

УДК 539.107.6:539.12.04

АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПУЧКОВ УСКОРЕННЫХ ИОНОВ

Кумахов М. А., Ташлыков И. С.

В работе рассмотрены возможности получения из энергетических спектров частиц, обратно рассеянных от мишеней, информации о структуре и качестве мишени, ее элементном составе. Обычно такого рода исследования выполняются с применением коллимированных моноатомных и моноэнергетических пучков ионов. Учитывая ряд особенностей взаимодействия с твердыми телами ускоренных до различных энергий ионов, мы ограничимся анализом результатов исследований, выполненных с использованием ионов водорода и гелия в области энергий от нескольких сот кэВ до 2–2,5 МэВ. Это позволяет изучить приповерхностные слои толщиной от нескольких ангстрем до нескольких микро.

В отечественной и зарубежной литературе опубликован ряд работ [1–4], в которых нашли отражение основные принципы метода, поэтому кратко остановимся лишь на тех из них, изложение которых необходимо для понимания приводимых ниже примеров.

Исторически метод обратного рассеяния (ОР) в сочетании с каналированием ионов получил общее признание прежде всего как диагностический метод для микроанализа кремниевых структур. Научные исследования в этом направлении развивались на протяжении последних двадцати лет, однако всего лишь в последнее десятилетие этот метод стал активно использоваться в технологии [5–7].

В настоящее время метод широко применяется в следующих научных направлениях: исследование поверхности (элементный анализ, пробеги примесей, распыление и напыление, адсорбция); физика и технология ионной имплантации (профили повреждения, профили внедренной примеси, определение позиций дефекта и имплантированного атома в элементарной ячейке); изучение диффузионных процессов в материалах; изучение эпитаксиальных и аморфных слоев, тонких пленок; анализ типов дефектов и решение целого ряда других прикладных задач; исследование фундаментальных явлений и процессов.

Приведенные примеры анализа наиболее популярных полупроводников, а также некоторых переходных металлов, перспективных для создания резистивных и изолирующих элементов в микроэлектронике и используемых в электрохимии, иллюстрируют сущность метода, его возможности и ограничения.

Применение протонов и ${}^4\text{He}^+$ для исследования методом обратного рассеяния

Некоторые типичные результаты применения метода ОР для микроанализа получены с использованием в основном ионов ${}^4\text{He}^+$ и ${}^1\text{H}^+$ и детекторов с энергетическим разрешением не хуже 15 кэВ, а это значит, что при стандартной геометрии опытов (угол рассеяния $150\text{--}170^\circ$) разрешается слой на глубине 10–30 нм. Вместе с тем заметим, что в настоящее время имеются охлаждаемые детекторы с энергетическим разрешением в

несколько кэВ. Кроме того, недавно развитая методика снятия спектров ОР под углами, близкими к $\pi/2$, позволяет получать результаты с разрешением по глубине в несколько нанометров [8] даже со стандартными детекторами. Разработанная методика поэтапного анализа определенной энергетической области спектров ОР мелкими ступенями с применением прецизионных электростатических анализаторов [9] в сочетании с оптимальной геометрией опытов обеспечивает разрешение слоев на глубине менее нанометра.

Шкала масс и глубин

Кратко остановимся на основах метода ОР, схема которого представлена на рис. 1.

Пучок ускоренных частиц с массой M_1 , порядковым номером Z_1 , и энергией E_0 направляется на поверхность контролируемого объекта, частично отражается от поверхности, а частично проходит вглубь, рассеиваясь

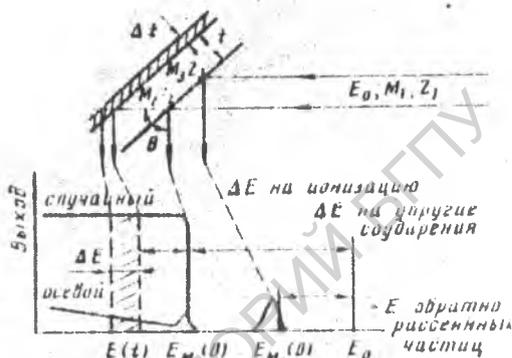


Рис. 1. Схема проведения эксперимента по методу обратного рассеяния с каналированием ионов

ваясь затем на атомах кристаллической решетки. Рассеянные частицы с определенной энергией могут выходить из кристалла в различных направлениях, в одном из которых, например под углом θ к направлению первоначального движения ускоренных частиц, они детектируются. На рис. 1 показаны типичные спектры по энергиям ОР частиц: от неориентированного объекта («случайный» спектр) и от мишени, ориентированной одной из главных кристаллографических осей или плоскостей вдоль направления дучка анализирующих частиц («осевой» спектр; этот спектр снимается только для монокристаллов). Шкала энергий ОР частиц однозначно связана со шкалой глубин с началом в точке $E_{M_1}(0)$ поверхности кристалла. Разница энергий ΔE анализируемых в детекторе частиц, рассеянных от поверхности и с глубины t , складывается из энергетических потерь анализирующих ионов при прохождении через слой толщиной Δt в прямом и обратном направлении и разницы между упругими потерями при столкновении с атомами на поверхности и границе слоя. Имеется прямая связь между толщиной слоя и полной шириной ΔE сигнала. Для не очень больших толщин пленок ($\leq 0,5$ мкм) справедливо выражение

$$\Delta E = [\xi] t, \quad (1)$$

где $[\xi]$ — параметр, учитывающий потери энергии при обратном рассеянии, который зависит от K_M (кинематический фактор упругого рассеяния ионов

на атомах мишени) и от энергетических потерь на единицу пути dE/dt :

$$[\bar{s}] = K_M \frac{dE}{dt} \Big|_{\text{лет}} + \frac{1}{|\cos \theta|} \frac{dE}{dt} \Big|_{\text{лет}} \quad (2)$$

Величина dE/dt в общем виде выражается в единицах тормозного сечения рассеяния:

$$\epsilon = \frac{1}{N} \frac{dE}{dt} \quad (3)$$

где N — число атомов мишени в 1 см^3 .

Значения ϵ для всех элементов в области энергий 400 кэВ — 2 МэВ табулированы в работе [10]. При анализе толстых мишеней необходимо принимать во внимание изменение сечения упругих процессов взаимодействия, тормозного сечения рассеяния и некоторых других параметров в зависимости от глубины. Достаточно полная, на наш взгляд, информация об этих зависимостях представлена в работе [4].

Используя данный подход, несложно оценить, какому глубинному разрешению будет отвечать энергетическое разрешение детектирующей системы при $\Delta E_d \sim 15$ кэВ. Для ионов He^+ с $E=1$ МэВ в кремнии при $\theta=160^\circ$ разрешение по глубине составит ~ 25 нм. Энергетический разброс, возникающий вследствие многократного рассеяния анализирующих ионов, незначителен и им можно пренебречь. По оценкам авторов работы [11], для системы $\text{He}^+ - \text{Si}$

$$\Delta E_e^p \text{ (кэВ)} \approx t \text{ (А)} / 11. \quad (4)$$

Таким образом, при $t=100$ нм величина $\Delta E_e^p \approx 3$ кэВ $\ll \Delta E_d$.

При построении шкалы глубин при исследовании совершенных кристаллов следует обращать внимание на то, что в случае каналирования потери энергии анализирующих ионов из-за неупругого взаимодействия S_c могут существенно отличаться от нормальных, во-первых, [12], вследствие неодинаковой электронной плотности в случайном направлении и вдоль главных кристаллографических направлений кристалла и, во-вторых, из-за перераспределения потока анализирующих ионов при их движении вдоль осей и плоскостей [13]. В этом случае необходима соответствующая коррекция шкалы глубин.

При анализе имплантированных кристаллов ошибка в построении шкалы глубин, связанная с отличиями S_c в канале и при случайной ориентации кристалла, практически отсутствует. Это обусловлено усредняющим действием дефектов на S_c .

Если в контролируемом объекте на глубине t имеется поврежденный (или размером Δt , то в результате увеличивающегося рассеяния анализирующих ионов на дефектах на осевом спектре это проявляется в виде «приподнятия», начинающегося в точке $E(t)$, величина, размеры (ΔE) и глубинное распределение которого определяются концентрацией и типом дефектов, их пространственным распределением (рис. 1).

О наличии в поверхностном слое кристалла примесей, введенных, например, диффузией, имплантацией или каким-либо другим способом, свидетельствует появление на спектрах дополнительного пика с началом в точке $E_M(0)$, если $M_3 > M_2$ (рис. 1), или расположения пика на самих спектрах (осевом и случайном), если $M_3 < M_2$. Это обусловлено тем, что

$$E_M = K_M E_0. \quad (5)$$

При прочих равных условиях кинематический фактор увеличивается с ростом массы элементов, поэтому даже в стандартных условиях метод позволяет разрешать в мишенях примесные атомы соседних элементов и даже их изотопы для масс до 40 ат. ед. масс.

Таким образом, применение метода ОР позволяет определять наличие элементов и их распределение по глубине мишени, поэтому обратное рас-

сейчас можно справедливо считать микроскопной, различающей элементы и глубину их залегания.

В качестве примера на рис. 2 и 3 представлены спектры ОР некоторых металлических пленок на поверхности кремния и пленки бериллия, подготовленной для напыления. Линиями и стрелками на этих рисунках отмечены значения энергии, соответствующие положению сигналов от следов примесей, имеющихся на пленке бериллия (рис. 2), или от слоев элементов, напыленных на кремниевые пластины (рис. 3). Спектры ОР на рис. 2 и 3 демонстрируют возможности надежного разрешения элементов, отли-

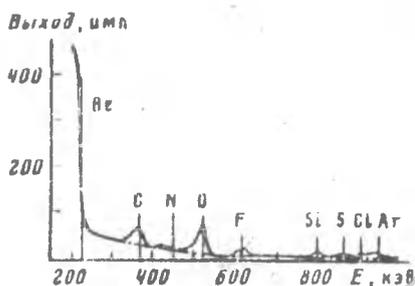


Рис. 2

Рис. 2. Энергетический спектр ионов ${}^4\text{He}^+$ (1,4 МэВ), обратно рассеянных от пленки бериллия

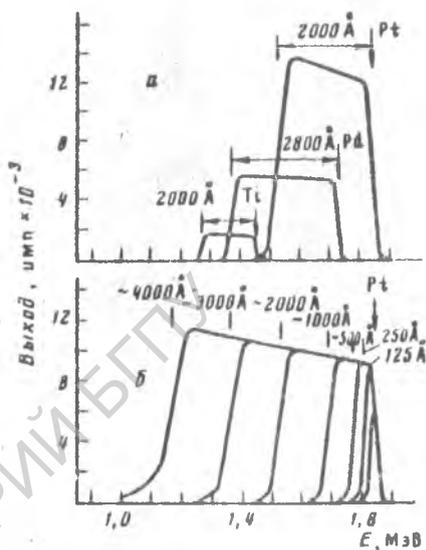


Рис. 3

Рис. 3. Энергетические спектры ионов ${}^4\text{He}^+$ (2,0 МэВ), обратно рассеянных от пленок: а — палладия толщиной 2800 Å, титана и платины толщиной 2000 Å; б — платины толщиной 125–4000 Å, напыленных на кремниевые подложки (для простоты сигнал от кремния не показан) [14]

чающихся по массам: Pt ($M=195$), Pd ($M=106$), Ti ($M=48$), O ($M=16$), N ($M=14$), C ($M=12$) и др.

Таким образом, по экспериментальным значениям энергетической толщины слоя или пленки можно в явном виде получить значения их толщины в линейных размерностях. При этом получаемая с помощью метода ОР информация о толщине пленки имеет объективный характер, поскольку значение толщины пленки получается, исходя из предположения, что ее плотность соответствует плотности монолитного материала. Следовательно, метод позволяет оценивать эффективную толщину пленок и избегать ошибок и неопределенностей, связанных с такими свойствами пленок, как рыхлость, неоднородность и т. д.

Анализ состава

Очень часто в экспериментах полезно иметь информацию о содержании некоторого элемента в слое, т. е. $N_{\text{пр}}$. Эту информацию позволяет получить интегрирование площади $A_{\text{пр}}$ под пиком на спектрах ОР [3]:

$$A_{\text{пр}} = n_{\text{с}} \Omega (\sigma) N_{\text{пр}} t, \quad (6)$$

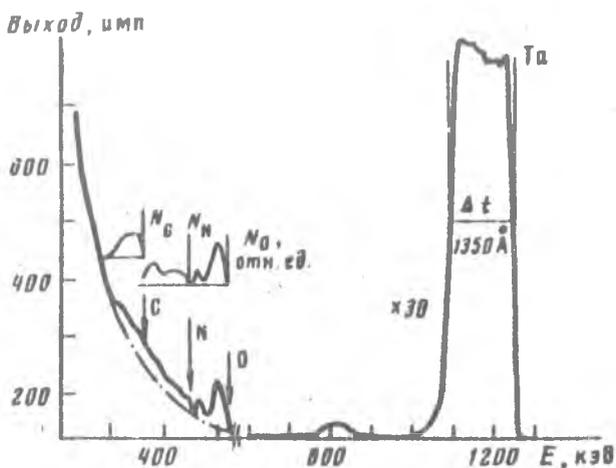


Рис. 4. Энергетический спектр ионов ${}^4\text{He}^+$ (1,4 МэВ), обратно рассеянных от пленки тантала толщиной 1350 Å, нанесенной на бериллий

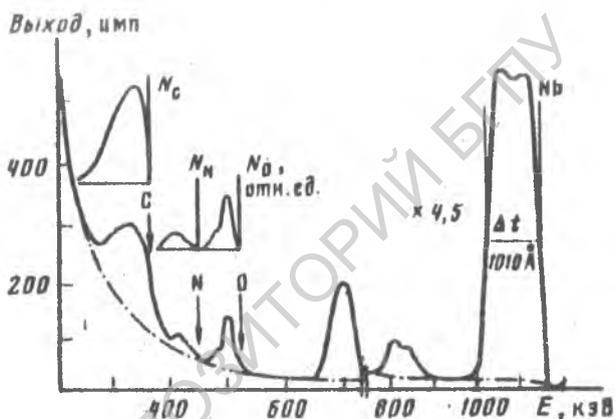


Рис. 5. Энергетический спектр ионов ${}^4\text{He}^+$ (1,4 МэВ), обратно рассеянных от пленки ниобия толщиной 1010 Å, нанесенной на бериллий

n_s — число анализирующих частиц, σ — дифференциальное сечение рассеяния, задаваемое Резерфордской формулой, Ω — противолежащий угол детектора, N_{np} — концентрация примеси, l — толщина слоя.

Для определения абсолютных значений $N_{np}l$ необходимы калибровка геометрии и детектора и интегрирование натекания тока анализирующих частиц. При этом достижима точность $\sim 1-3\%$. Выполненные таким образом расчеты состава примесей в приготовленных для дальнейших операций пленках Ве (рис. 2) показали, что в ней содержится до $3,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ кислорода и до $4,9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ углерода.

Для достаточно толстых мишеней высота плато сигнала на спектрах ОР хорошо разрешима. Значение высоты выхода H_M в канале определяется числом центров рассеяния в слое матрицы и толщиной слоя $\Delta t'$, которая связана с энергетической шириной канала анализатора δE (δE обычно составляет 2–6 кэВ) соотношением

$$\delta E = [\bar{\epsilon}] \Delta t'. \quad (7)$$

Таким образом,

$$H_M = n_s \Omega(\sigma) N_M \Delta t' \quad (8)$$

или

$$N_M = n_M \Omega(\sigma) N_M \frac{\delta E}{[\bar{s}]}. \quad (9)$$

Это очень полезный результат, так как позволяет косвенно без прецизионных измерений получать содержание элементов в слое:

$$N_{\text{прт}} = \frac{A(\sigma_M)}{N_M(\sigma_{\text{пр}})} N_M \frac{\delta E}{[\bar{s}]_M}. \quad (10)$$

Такой элементный анализ наиболее эффективен для тех случаев, когда примесь тяжелее матрицы. Чувствительность метода при этом достигает 0,01–0,1 моноатомного слоя [14]. Так, из анализа спектров ОР от пленок

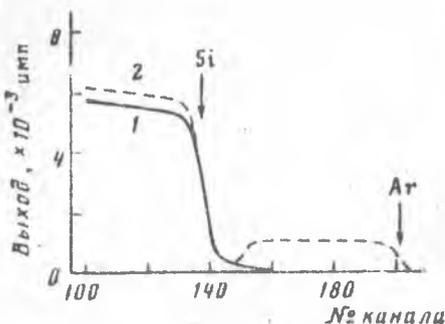


Рис. 6

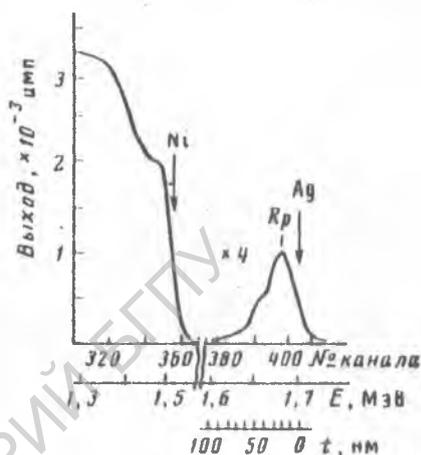


Рис. 7

Рис. 6. Энергетические спектры ионов $^4\text{He}^+$ (1,6 МэВ), обратно рассеянных от массивного стехиометрического нитрида кремния (1) и напыленного в атмосфере азота методом ионно-плазменного распыления (2) [15]. $\theta_{\text{л.и.}} = 165^\circ$; 2,75 кВ/кв.см

Рис. 7. Энергетический спектр ионов $^4\text{He}^+$ (2,0 МэВ), обратно рассеянных от никеля, покрытого пленкой NiO и имплантированного ионами серебра (энергия 50 кэВ, поток $9,4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$)

Ta и Nb (рис. 4 и 5), полученных нами с применением ускоренных до 1,4 МэВ ионов $^4\text{He}^+$ [15], следует, что в этих пленках содержится основные «загрязняющие» элементы: кислород, азот и углерод, а также аргон (пик в области 800–900 кэВ). Если азот и углерод распределены в пленке Ta практически равномерно до глубины 100 и 70 нм соответственно (отношение их концентраций к концентрации атомов тантала равно 0,1), то кислород концентрируется преимущественно в приповерхностном слое толщиной до 30 нм. В пленке ниобия содержится значительное количество углерода (в среднем свыше 32% по отношению к N_{Nb}), много меньше кислорода (до 5%) и практически отсутствует азот. Весьма любопытно распределение аргона, который использовался при ионно-плазменном напылении пленок [15]. Например, максимум концентрации пика аргона расположен по границе между подложкой и пленкой, а не равномерно по пленке, как наблюдали в работе [16] при напылении нитрида кремния на кремний методом ионно-плазменного распыления (рис. 6).

Метод обратного рассеяния удобен также для исследования стехиометрии состава многокомпонентных пленок. Рассмотрим полученный нами спектр ОР ионов $^4\text{He}^+$ от слоя NiO, выращенного термическим окислением на Ni-подложке (рис. 7). Отношение $N_{\text{Ni}}^{\text{NiO}}/N_{\text{O}}^{\text{NiO}}$ можно определять непосредственно по высоте сигналов от атомов никеля в окисной пленке и в

подложке. В соответствии с равенством (9)

$$H_{Ni}^{NiO} \sim \frac{N_{Ni}^{NiO}}{[\bar{e}]_{Ni}^{NiO}}, \quad (11)$$

тогда

$$\frac{H_{Ni}^{NiO}}{H_{Ni}^{Ni}} = \frac{[e]_{Ni}}{[e]_{NiO}} \left(\frac{N_{Ni}^{NiO}}{N_{Ni}^{Ni}} \right). \quad (12)$$

По данным соотношения атомов Ni и O в пленке и сравнивая получаемые данные с экспериментом, определяют фактический ее состав. В данном эксперименте установлено, что на поверхности термоокисленного никеля выросла пленка стехиометрического состава толщиной ~40 нм. Более того, по изменению сигнала от атомов никеля в окисленном образце следует, что кислород распространяется до глубины ~150 нм с характерным профилем ϵ да относительной концентрации от 1 до 0. Этот факт позволяет уверенно судить о процессах и механизме окисления никеля, происходящих в результате преимущественной диффузии атомов кислорода через окисный слой к межфазной границе окисел-металл, а не атомов никеля к поверхности окисла.

Другой пример использования метода ОР для анализа распределения элементов представлен на рис. 7, на котором показан энергетический спектр ионов He^+ с начальной энергией 2 МэВ, обратно рассеянных от образца никеля с пленкой NiO, имплантированным ионами Ag^+ с энергией 50 кэВ. Пробег и область распределения Ag в NiO находили непосредственно по спектрам. Экспериментально определенная проекция пробега R_p составляет 20 нм.

На рис. 8 показаны результаты исследования низкотемпературной диффузии кремния через пленки золота и серебра, напыленные на кремний в вакууме. По величине и смещению сигнала от кремния и атомов напыленных пленок можно судить о количестве диффундирующих компонент и их распределении по глубине.

Исследование кинетики процессов и фазовых превращений

Особенно эффективно обратное рассеяние может быть использовано для изучения кинетики физико-химических процессов и фазовых превращений в тонкопленочных структурах. Метод уже использован для анализа кинетики образования силицидов, анодного окисления, а также многих реакций, включающих миграцию Si в тонких пленках.

На рис. 9 показаны спектры ОР от кристалла Si, покрытого пленкой Pd толщиной 3000 Å. Образование соединений в этой системе контролируется процессами миграции атомов кремния в металлическую пленку, что

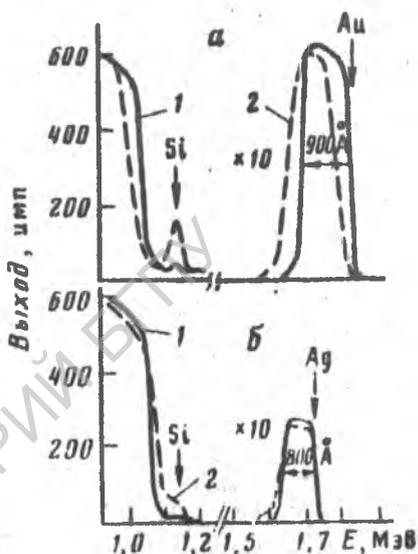


Рис. 8. Энергетические спектры ионов He^+ (2 МэВ), обратно рассеянных от случайно ориентированных кристаллов кремния с напыленными в вакууме пленками золота толщиной 900 Å (а) и серебра толщиной 800 Å (б) — 1, после отжига в течение 10 мин при 200 и 400° для золота и серебра соответственно — 2 [17]

находит отражение в изменении спектров в областях II и III. Состав силицида может быть определен из соотношения высот сигналов H_{Si} и H_{Pd} в соответствии с уравнениями (9) и (12). По отношениям $\Delta E_{Pd}/\Delta E_{Si}=1,4$, $H_{Pd}/H_{Si}=19,8$ и $(\sigma_{Pd})/(\sigma_{Si})=11,2$ можно заключить, что силицид соответствует составу Pd₂Si (с точностью до 3%).

При термообработке увеличивается толщина слоя Pd₂Si и происходит изменение его состава.

На рис. 10 показано, как перераспределяется платина, имплантированная в кремний с энергии 180 кэВ интегральным потоком $5 \cdot 10^{15}$ ион/см², при лазерном и термическом отжигах [19]. В результате лазерного отжи-

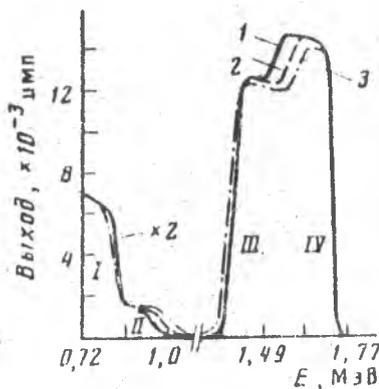


Рис. 9

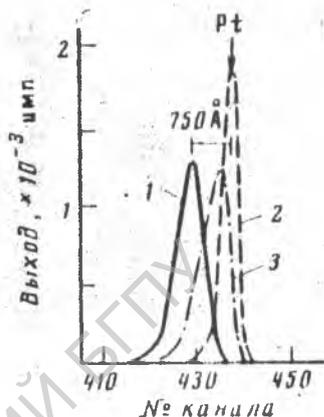


Рис. 10

Рис. 9. Энергетические спектры ионов He^+ (2 МэВ), обратно рассеянных от пленки палладия на кремнии толщиной 3000 Å после отжига при 275° в течение 5 мин — 1, 10 мин — 2, 15 мин — 3 [18]

Рис. 10. Распределение платины, имплантированной в кремний (энергия 180 кэВ, поток $\Phi=5 \cdot 10^{15}$ см⁻²) — 1; после лазерного отжига длительностью 110 нс с частотой 11,6 кГц и мощностью до 100 МВт/см² — 2; после отжига при 1000° в атмосфере аргона в течение 30 мин — 3 [19] (получено по спектрам обратного рассеяния ионов He^+ с энергией 2,0 МэВ)

га в импульсном режиме (продолжительность импульса 110 нс, частота 11,6 кГц, мощность 50–100 МВт/см²) платина полностью выходит на поверхность рекристаллизованного слоя кремния. При термическом отжиге в атмосфере аргона при 1000° в течение 30 мин платина только начинает появляться на поверхности кремния.

При изучении анодного окисления пленки Si₃N₄ на Si с применением метода ОР установлено, что образование окисного слоя происходит поверх слоя нитрида, причем атомы азота замещаются кислородом [20]. Нам изучено, в частности, окисление поверхности никелевого анода, имплантированного ионами серебра. В результате электролиза воды при пропускании электрического тока через 30% ный раствор KOH на аноде выделяется кислород, который окисляет рабочую поверхность. На рис. 11 показаны энергетические спектры ОР ионов He⁺ от имплантированного и окисленного образцов. В результате испытаний по методике, изложенной в работе [21], на поверхности имплантированного анода образуется окисный слой Ni₂O₃, толщиной ~45 нм, что отражено на спектре ОР (рис. 11) ступенькой в области каналов 329–360. При этом изменения в распределении внедренного серебра обусловлены не процессами миграции атомов Ag в объем материала, а миграцией атомов Ni на поверхность.

Имплантация стехиометрических доз ионов азота в пленки тантала приводит к образованию сложных соединений. Как следует из получен-

ных нами спектров обратного рассеяния (рис. 12), внедрение азота в пленку тантала сопровождается реаким возрастанием содержания углерода в приповерхностной области пленки. Кислород, по-видимому, вытесняется частично на поверхность, так как при больших дозах азота его содержание уменьшается. Сигнал от пленки значительно видоизменяется. Величина выхода со стороны поверхности уменьшается с ростом дозы внедряемых ионов, что, безусловно, связано с увеличением тормозной способности ϵ_2 имплантированного слоя за счет появления в нем большого количества азота и углерода. Толщина разрешаемого детектором слоя уменьшается, вследствие чего количество центров рассеяния (атомов металла в слое)

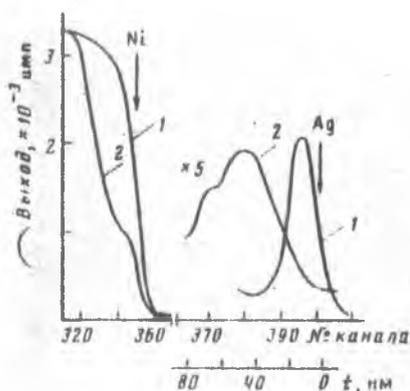


Рис. 11

Рис. 11. Энергетические спектры обратно рассеянных ионов ${}^4\text{He}^+$ (2 МэВ) от никеля, имплантированного ионами серебра (энергия 50 кэВ, поток $6,4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$) — 1; после анодного окисления — 2

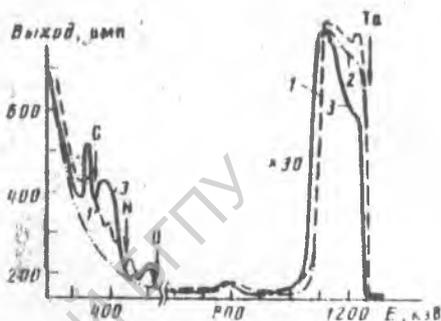


Рис. 12

Рис. 12. Энергетические спектры ионов ${}^4\text{He}^+$ (1,4 МэВ), обратно рассеянных от пленок тантала на бериллиевых подложках после имплантации ионов азота с энергией 30 кэВ и потоком (см^{-2}): 1 — $5 \cdot 10^{16}$, 2 — $1 \cdot 10^{17}$, 3 — $3 \cdot 10^{17}$ [1.]

снижается, что обуславливает уменьшение высоты пика на спектрах. Концентрация атомов металла, как показали расчеты, не изменяется. Анализ спектров позволяет говорить о том, что в результате имплантации азота в Ta образуется нитрокарбонидный слой толщиной несколько сот ангстрем, который состоит из слоя Ta_3N в области максимума концентрации азота и TaC в области максимума распределения углерода.

Подобные эксперименты по элементному анализу имплантированных ионами Ne^+ , N^+ и O^+ пленок Ta, Nb, Ti, V, Al, Ni и Cr позволили уточнить интерпретацию ранее выполненных экспериментов и правильно понять процессы с образованием новых фаз в металлах при введении в них высоких и сверхвысоких потоков ионов.

На рис. 13 представлены энергетические спектры ионов гелия, полученные нами при изучении распыления серебра ионами аргона. На образцы никеля наносили пленку серебра толщиной $\sim 37 \text{ нм}$. Облучение ионами аргона приводило к распылению поверхности, поэтому площадь сигнала от атомов серебра в области каналов 150–170 уменьшалась. Одновременно наблюдалось движение границы сигнала от никеля в область более высоких энергий (из-за уменьшения энергетических потерь анализирующих ионов при их прохождении через поверхностную пленку серебра). С другой стороны, в результате облучения происходило как бы перемещение атомов серебра с атомами никеля на границе подложки с пленкой. Об этом свидетельствовало значительно более высокое значение «выхода» от никеля с поверхности подложки, чем на глубине, а также наличие

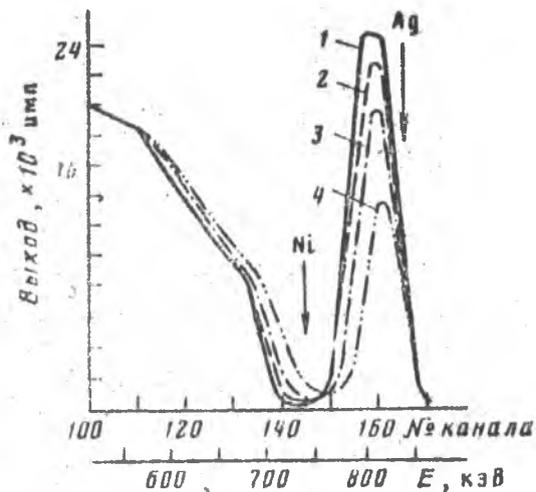
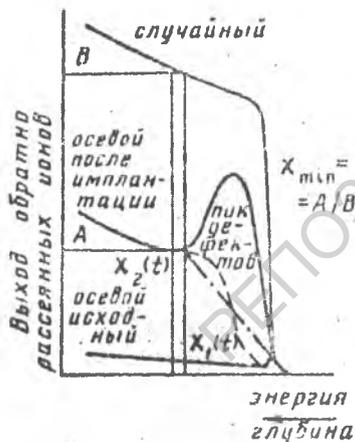


Рис. 13. Энергетические спектры ионов He^+ (1,0 МэВ), обратно рассеянных от структуры Ni - NiO (400 Å) - Ag (370 Å): 1 - после имплантации ионов аргона с энергией 90 кэВ и потоком (см^{-2}); 2 - $4 \cdot 10^{13}$, 3 - $8 \cdot 10^{13}$, 4 - $1,5 \cdot 10^{14}$

«хвоста» в распределении серебра при высоких дозах ионов Ag^+ . Таким образом, наряду с распылением можно исследовать эффективность имплантации методом атомов отдачи.



Анализ дефектов

Используя явления каналирования и деканалирования, оказалось возможным применить метод ОР для исследования дефектной структуры кристаллов, возникающей в результате воздействия, например, облучения, имплантации, отжига и др.

Схематически такой эксперимент изображен на рис. 14. Для частиц, направленных на кристалл под углом, не превышающим критического угла для аксиального каналирования Миндхарда ψ_c [5], будет наблюдаться явление каналирования.

Рис. 14. Спектры обратно рассеянных ионов, используемые для анализа и построения профиля дефектов

В этом случае выход осевых спектров мал. Причем из осевых спектров ОР исходных кристаллов можно извлечь информацию о совершенстве их поверхности. В кристаллах высокого качества пэ-за рассеяния только от атомов, расположенных непосредственно на поверхности, отношение «выхода» в осевом спектре к «выходу» в случайном спектре (χ_{min}) составляет 0,02--0,03. Площадь под пиком дефектов и высота пика на спектрах ОР облученных кристаллов может качественно, а при математической обработке и количественно указывать на степень дефектности.

Классической работой по обработке спектров ОР с целью получения профилей дефектов можно считать статью Бёга [22]. Увеличение выхода осевого спектра поврежденного кристалла вызвано увеличением центров рассеяния для анализирующих ионов. Этими центрами являются дефек-

ты, т. е. в простейшем случае — атомы, выбитые из узлов кристаллической решетки. Причем дефекты в кристалле приводят к увеличению выхода в результате взаимодействия с анализирующими ионами по двум механизмам: однократное рассеяние анализирующих ионов на дефекте в направлении детектирования и единичное или многократное взаимодействие, при котором рассеянный анализирующий ион попадает в детектор.

Аналитически это выражается соотношением

$$Y_s(t) = Y_n(t) \left[\chi_n(t) \frac{N - N'(t)}{N} + \frac{N'(t)}{N} \right], \quad (13)$$

где $Y_s(t)$ — осевой выход поврежденного кристалла, $Y_n(t)$ — выход случайного спектра, $N'(t)$ — концентрация дефектов, $\chi_n(t)$ — беспорядочная фракция пучка, обозначенная пунктирной или штриховой линией на рис. 14,

$$\chi_n(t) = \chi_i(t) + F(t), \quad (14)$$

$\chi_i(t)$ — нормированный осевой выход совершенного кристалла, $F(t)$ — функция деканализации.

Пронормировав выражение (13) на выход случайного спектра и проведя необходимые преобразования, можно получить

$$\chi_s(t) = \chi_n(t) + [1 - \chi_n(t)] \frac{N'(t)}{N} \quad (15)$$

Таким образом, чтобы определить концентрацию дефектов на различных глубинах, необходимо знать экспериментальные значения $Y_s(t)$, $Y_n(t)$, $\chi_i(t)$, рассчитать функцию деканализации $F(t)$ и перевести шкалу энергий в шкалу глубин. Для процессов однократного рассеяния

$$F(t) = [1 - \chi_i(t)] \{1 - \exp[-\alpha(t)]\}, \quad (16)$$

где

$$\alpha(t) = \frac{\pi \psi_n^4 (d')^2}{4 \psi_n^2} \int_0^t N'(t') dt', \quad (17)$$

d' — расстояние между атомами в цепочке зондируемого направления. Для процессов многократного рассеяния в детектор

$$F(t) = [1 - \chi_i(t)] \exp \left[-\frac{\psi_n^2}{\Omega^2(t)} \right], \quad (18)$$

где

$$\Omega^2(t) = \frac{2\pi Z_1^2 Z_2^2 e^4}{E^2} \lg(1,29e) \int_0^t N'(t') dt', \quad (19)$$

e — редуцированная энергия [5].

Для кратного рассеяния

$$F(t) = [1 - \chi_i(t)] P(t), \quad (20)$$

где $P(t)$ — вероятность того, что анализирующий ион в каналируемом пучке будет на глубине t деканализован, т. е. попадет в случайную часть пучка.

В настоящее время наилучшие результаты получают при расчете профилей методом итераций с применением машинных расчетов или аналитически. При этом в качестве функции деканализации берется функция распределения вероятности деканализации на тепловых колебаниях атомов решетки [23]. Нами также предложен метод расчета профилей распределения дефектов, залегающих на глубинах, с которых анализи-

рующие ионы попадают в детектор в результате многократного рассеяния [24]. Получаемые результаты при обработке экспериментальных данных с применением последнего метода имеют хорошее согласие с теоретическими оценками [25].

При исследовании поврежденности кристаллов в обычной геометрии эксперимента (рис. 1) метод ОР позволяет чувствовать уровни повреждения до менее 5%. Однако в экспериментах с двойным согласованием, когда направления движений как анализирующих, так и рассеянных в детектор ионов совпадают с основными кристаллографическими направлениями, чувствительность к уровню повреждения оказывается на порядок выше, чем в обычных экспериментах. При этом для обеспечения необходимой статистики на такой же фактор должна быть увеличена доза анализирующих ионов.

В последние годы значительно расширилось понимание влияния дефектов разных типов на деканалирование ионов, что позволяет применять метод ОР в сочетании с каналированием на качественно более высоком уровне для изучения природы повреждений как в имплантированных полупроводниках, так и в металлах.

Вклад в осевой выход от деканалирования анализирующих ионов определяется величиной сечения рассеяния на дефектах деканалирующего типа σ_d :

$$\chi_N = \chi_1 + (1 - \chi_1) [1 - \exp(-\sigma_d N_d)], \quad (21)$$

где N_d — полное число дефектов в слое от поверхности до глубины l .

Для простоты рассмотрим частный случай, когда пик дефектов на осевых спектрах ОР мал или отсутствует совсем, что является типичным при исследовании имплантированных металлов. Тогда $\chi_1 \approx \chi_N$ и из равенства (21) получим

$$\frac{1 - \chi_1}{1 - \chi_2} = \exp(-\sigma_d N_d). \quad (22)$$

Сечению рассеяния σ_d зависит от природы дефектов и может иметь совершенно различную функциональную зависимость от параметров каналирования, например энергии анализирующих ионов, поэтому если на один и тот же кристалл (содержащий постоянное N_d) направлять анализирующие ионы разных энергий и следить за изменением соответствующего выхода, то можно экспериментально получить зависимость сечения рассеяния дефектов от энергии.

С другой стороны известно, что деканалирование дислокации увеличивается пропорционально энергии ионов, деканалирование дефектами упаковки и порами почти не зависит от энергии, а деканалирование междоузельными атомами уменьшается с энергией.

Таким путем качественно определяется природа радиационных нарушений в имплантированных структурах. Более того, используя выражение (22), можно построить количественный профиль для деканалирующих дефектов определенного типа. Например, в работах [26, 27] данная методика применена для определения плотности дислокаций и их распределения в ионно-имплантированных кристаллах Al и Si.

Заметим, что отмеченное выше свойство метода ОР является особенно полезным при изучении высоких плотностей дефектов, где использование других методов, например трансмиссионной электронной микроскопии, может быть затруднено при проведении количественного анализа.

Локализация атомов примеси и дефектов в элементарной ячейке

Рассмотрим еще один весьма важный аспект применения метода обратного рассеяния в физических исследованиях: локализацию в элементарной ячейке атома примеси или дефекта. Достаточно подробно пробле-

ма локализации в кристаллической решетке обсуждена в обзоре [28], поэтому мы ограничимся принципиальными моментами и наиболее важными деталями этой проблемы.

Как следует из схемы, приведенной на рис. 15, при зондировании кристалла пучком ускоренных ионов вдоль основных кристаллографических осей и плоскостей, анализируя изменение выхода обратно рассеянных частиц, можно, в принципе, различать местоположение примесного атома или дефекта — находится он в узле или в междуузлии.

Если примесные атомы находятся в замещающем состоянии или внутри области r_{min} (выделенные участки вдоль осей на рис. 15), где $r_{min} = (u_{\perp}^2 + a^2)^{1/2}$ (здесь u_{\perp} — амплитуда тепловых колебаний атома в направлении, перпендикулярном рассматриваемой плоскости; a — параметр экранирования), то величина Y_n/Y_n , которая есть отношение числа регистрируемых частиц при каналировании к числу регистрируемых частиц при случайном ориентировании кристалла, составляет несколько процентов.

Примесные атомы могут занимать тетраэдрические междуузлия, например, в Si или Ge. Тогда вдоль осей (111) и (100) эти междуузельные положения затенены атомами основного материала (рис. 15), а вдоль оси (110) они находятся вне области r_{min} , поэтому считают, что в последнем случае не должно быть уменьшения выхода регистрируемых частиц при каналировании, т. е. $Y_n/Y_n \approx 1$. Такой результат был обусловлен предположением об однородности потока ионов по его сечению в канале, т. е. о сохранении его таким же, как при входе в канал на поверхности. В целом ряде экспериментов, выполненных до начала 70-х годов, подобным образом была определена доля атомов примеси, находящихся в междуузлиях.

Однако интерпретация этих экспериментов оказалась некорректной. Как было показано теоретически [13] и подтверждено экспериментально [14], имеет место существенное перераспределение потока анализирующих ионов по сечению канала при прохождении их вдоль осевых или плоскостных каналов. На рис. 16 схематически показано пространственное распределение потока анализирующих ионов по сечению канала (110) в железе при различных начальных условиях. Кроме того, было показано, что поток ионов вблизи поверхности осциллирует относительно положения статистического равновесия (рис. 17). Учет перераспределения потока анализирующих ионов по сечению канала и по зондируемой глубине позволил не только корректно подойти к интерпретации экспериментов, но и дал возможность определить точное местоположение примесного атома (дефекта), находящегося в междуузельном положении определенного типа.

В экспериментах [30] изучение обратного рассеяния протонов с $E = 700$ кэВ от кристаллов ниобия в сочетании с анализом α -частиц реакции $O^{16}(\rho, \alpha)N^{13}$ позволило определить положение кислорода в кристаллической решетке при его концентрации 0,1–0,2 ат.%. Для определения позиций, занимаемых кислородом, проводили угловое сканирование в окрестности осей (111), (100) и плоскостей (100), (110) и (122). Полученные результаты свидетельствуют о том, что кислород размещается в октаэдри-



Рис. 15. Плоскость кремния (110), зондируемая вдоль осей (110) и (111). Темный кружок соответствует положению замещения, крест — тетраэдрическому междуузельному положению и треугольник — другому междуузельному положению

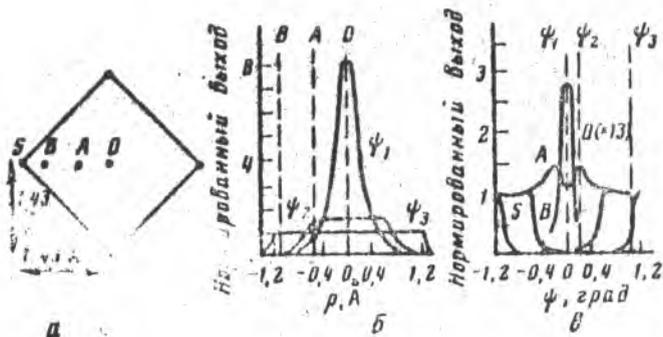


Рис. 16. Расчетное пространственное и угловое распределение потоков $^{14}\text{N}^+$ (3,5 МэВ), направленных вдоль оси (100) кристалла железа. а - сечение осевого (100) канала в $\text{O}1\text{K}$ -решотке железа с выделенными четырьмя различными положениями O, A, B и S, темные кружки соответствуют рядам атомов железа. б - пространственное распределение потока $^{14}\text{N}^+$ вдоль линии SOS' для трех различных углов падения относительно оси канала; $\psi_1=0$, ψ_2 - критический угол канализирования ($\psi_1 < \psi_2 < \psi_3$). в - угловое распределение, рассчитанное для четырех положений O, A, B и S [28]

ческих, а не в регулярных междоузлиях, как это предполагали ранее [34].

Локализация радиационных дефектов в кремнии, имплантированном донами бора с энергией 150 кэВ при 77 и 300 К, выполнена Г. Зоммером [32]. В его работе проанализирован выход обратно рассеянных потоков

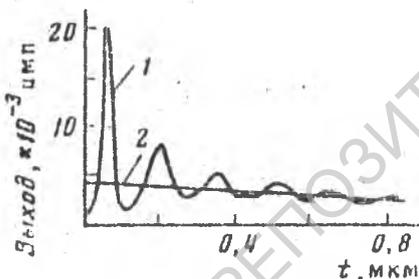


Рис. 17. Глубинное распределение относительного потока протонов (700 кэВ) в кремнии в центре канала (110) при отсутствии статистического равновесия (1) и в предположении статистического равновесия (2) [13]

вались дефекты типа изолированных междоузельных атомов.

При обсуждении вопроса локализации следует иметь в виду, что метод обратного рассеяния позволяет надежно исследовать местоположение атомов примеси, атомный вес которых больше атомного веса а матрицы. При локализации легких примесей необходимо избавить низкоэнергетическую часть спектра от фона частиц, рассеянных с мов кристалла, что в ряде случаев реально при уточнении исследуемых кристаллов. Следует заметить, что в некоторых случаях предпочтительнее использовать метод ядерных реакций, характеристическое излучение или все три метода в разумном сочетании.

Оборудование и приборы

Оборудование и приборы, необходимые для микроанализа с помощью ядро-физического метода исследования обратного резерфордского рассеяния, являются стандартными в ядерной физике и имеются во многих исследовательских лабораториях.

В первую очередь необходим ускоритель ионов для получения пучка моноэнергетических ионов. Как правило, используют ионы водорода, гелия или других легких элементов. Также необходимо электронное оборудование, включающее в простейшем варианте предусилитель, усилитель и многоканальный анализатор импульсов. Желательна мини-ЭВМ для оперативной обработки результатов. Провзаимодействовавшие с атомами мишени и вышедшие из нее частицы детектируются поверхностно-барьерным детектором. Однако возможно применение электростатического анализатора ионных пучков и магнитного спектрометра.

Самыми совершенными являются поверхностно-барьерные детекторы для анализа ионов с высокой чувствительностью к зарядовому составу и способностью одновременного измерения всех энергий.

Однако электростатический и электромагнитный анализаторы позволяют получить намного лучшее разрешение, чем поверхностно-барьерные детекторы за счет удлинения самого эксперимента.

В камере мишеней и ионопроводе должен поддерживаться вакуум не хуже 10^{-5} – 10^{-6} мм рт. ст., получаемый безмасляными насосами.

Ток ионов в пучке при падении на мишень обычно 2–50 нА. В общем случае это зависит от задач и от исследуемого объекта. Размеры пучка при его падении на образец составляют ~ 1 мм², хотя возможно применение пучков, имеющих диаметр в несколько микро.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров Н. Н., Аброян Н. А. Диагностика поверхности с помощью ионных пучков. Л.: Изд во ЛГУ, 1977.
2. Боровик А. С., Шипаров Э. Т. Использование обратного рассеяния и каналирования ионов для исследования кристаллов. Рук. деп. ВНИИТИ, № 2009-78.
3. Мейер Дж., Эрикссон Л., Дэвис Дж. Ионное легирование полупроводников. М.: Мир, 1973.
4. Ion beam handbook for material analysis / Eds Mayer J. W., Rimini E. N. Y.: Acad. Press, 1977.
5. Lindhard J. Kgl. Danske Videnskab. Selskab., Mat.-Fys., Medd., 1965, v. 34, № 12, p. 57.
6. Davies J. A., Denhartog J., Eriksson L., Mayer J. W. Canad. J. Phys., 1967, v. 45, p. 4053.
7. Picraux S. T., Davies J. A., Eriksson L., Johansson N. G. E., Mayer J. W. Phys. Rev., 1968, v. 180, № 3, p. 873.
8. Williams J. S. Nucl. Instr. and Meth., 1978, v. 149, p. 207.
9. Ortmann H., Kalbitzer S. Proc. of the 1st Conf. on IBMM, Budapest, 1979, p. 113.
10. Ziegler J. E., Chu W. K. Thin Sol. Films, 1973, v. 19, № 2, p. 281.
11. Matsumura H., Furukawa S. Rad. Eff., 1976, v. 27, p. 245.
12. Eisen F. H., Clark G. J., Böttiger J., Poate J. M. Rad. Eff., 1972, v. 13, p. 93.
13. Kumakhov M. A. Phys. Lett., 1970, v. 33A, p. 133.
14. Chu W. K., Mayer J. W., Nicolet M.-A., Buck T. M., Amsel G., Eisen F. Thin Sol. Films, 1973, v. 17, № 11, p. 83.
15. Комаров Ф. Ф., Лобозкий Д. Г., Тималиков Н. С. В кн.: Тр. IX Всес. совещания по физике взаимодействия заряженных частиц с монокристаллами. М.: Изд во МГУ, 1979, с. 234.
16. Mayer J. W., Rigo S., Amsel G. Appl. Phys. Lett., 1971, v. 19, № 2, p. 33.
17. Inouki A., Iuguffo E., Nicolet M.-A., Mayer J. W. Phys. Stat. Sol., 1971, v. 7, № 2, p. 401.
18. Border R. W., Mayer J. W. Appl. Phys. Lett., 1972, v. 20, p. 359.
19. Gullis A. G., Poate J. M., Celler G. K. Laser-Solid Interactions and Laser Processing - 1978. N. Y., 1979, p. 311.
20. Kamoshida M., Mayer J. W. J. Electrochem. Soc., 1972, v. 119, p. 1084.
21. Akano U., Davies J. A., Smeltzer W. W., Tashlykov F. S., Thompson D. A. Proc. of the 2nd IBMM Conf., Albany, USA, 1980.

22. *Hugh E. Canad J. Physics*, 1968, v. 46, p. 653.
23. *Kell E., Zettler B., Zinn W. Z. F. Naturforsch.*, 1968, v. 15b, p. 1031.
24. *Белошицкий В. В., Гуманский Г. А., Кумаров М. А., Ташлыкков И. С. Докл. АН СССР*, 1974, т. 217, № 6, с. 1277.
25. *Гуманский Г. А., Кумаров М. А., Ташлыкков И. С. Докл. АН СССР*, 1973, т. 47, № 6, с. 797.
26. *Picraux S. T., Rimini E., Foll G., Campiano S. U. Phys. Rev. B*, 1978, v. 18, № 5, p. 2078.
27. *Груева Б., Гегу Г. В. и др.: Тр. X Всес. совещ. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами*. М.: Изд-во МГУ, 1980, с. 312.
28. *Mazzoldi P. Material Characterisation Using Ion Beams/Eds Thomas J. P., Cachard A. Plenum Publ. Corp.*, 1978, p. 429.
29. *Alexander H. B., Dearney G., Morgan D. V., Poute J. M. Phys. Lett.*, 1970, v. 32A, № 5, p. 365.
30. *Матвеев И. И., Сажкин Н. А., Дикин Н. П. Письма ЖЭТФ*, 1974, т. 19, № 1, с. 31.
31. *Vliet D. V. Rad. Eff.*, 1971, v. 10, p. 137.
32. *Sommer G. Ph. D. Thesis*, 1976. Bonn, Friedrich Schiller University.

Поступила в редакцию
3 V.1982

ANALYSIS OF SOLID SURFACES BY BEAMS OF ACCELERATED IONS

Kumakhov M. A., Tashlykov I. S.

Some conceptions of backscattering spectroscopy have been presented. The Rutherford backscattering in combination with ion channelling was applied to make microanalysis and to study structural transformations, profiles, and types of defects in ion-implanted materials (semiconductors and metals). Consideration was given to the correct interpretation of experimental results on the location of impurity atoms or defects in an elementary cell of crystal lattice.