

ИОНОПУЧКОВАЯ ДИАГНОСТИКА ПЛАНАРНЫХ СТРУКТУР НАНОФОТОНИКИ И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

© 2015 г. М.С. АФАНАСЬЕВ, В.К. ЕГОРОВ*, Е.В. ЕГОРОВ*

Институт радиотехники и электроники РАН, г. Москва,

*Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов, г. Черноголовка

e-mail: egorov@iptm.ru

Планарные пленочные гетероструктуры являются в настоящее время наиболее распространенными объектами нанопотонной и нанозлектронной технологий. Среди таких объектов встречаются так называемые квантовые ямы, которые формируются целым комплексом последовательно залегаемых наноразмерных слоев с различающимся элементным составом, и простейшие однослойные покрытия. Исследуемые гетероструктуры могут представлять собой поликристаллические или аморфные последовательно нанесенные слои, но могут оказываться эпитаксиальными объектами. Помимо интереса к составу, структуре и толщине собственно слоев гетероструктур, представляется немаловажным и знание ширины и качества межслоевых границ, а также наличие-отсутствие их взаимного диффузного проникновения. Из опыта эксплуатации технологического оборудования специалисты обычно достаточно четко представляют, какой тип гетероструктуры и распределение элементного состава в ней можно ожидать. Однако предполагаемая технологическая карта всегда нуждается в объективном независимом подтверждении. Для планарных наногетероструктур наиболее эффективным методом объективного неразрушающего контроля распределения элементов по глубине мишени и наличия-отсутствия эпитаксиальности является ионопучковая диагностика [1].

Взаимодействие ионных пучков средних энергий ($E=1-2$ МэВ) с веществом сопровождается целым комплексом физических явлений [2]. Взаимодействие потоков заряженных частиц с электронной подсистемой конденсированных мишеней приводит к их относительно равномерному торможению и возбуждению этой подсистемы. Прямое столкновение с ядрами атомов, составляющих исследуемую мишень, напротив, приводит к резкому изменению энергии и направления распространения налетающих ионов, а в некоторых случаях к их исчезновению, сопровождаемому возникновением частиц другого типа. Весь комплекс этих явлений может быть использован для неразрушающего количественного контроля элементного состава и структурных особенностей твердотельных планарных гетероструктур толщиной от нескольких нанометров до нескольких микрометров [3]. Ионопучковое возбуждение электронной подсистемы сопровождается выходом оптического, ультрафиолетового и рентгеновского излучения. Регистрация оптической составляющей спектра выхода позволяет изучать некоторые особенности зонной структуры материала [4]. Рентгеновская составляющая спектра предоставляет сведения об элементном составе материала [5]. При этом следует признать, что рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) при ионном возбуждении (как и в условиях других типов возбуждения) является высокочувствительной, но лишь качественной элементной диагностикой [6]. Это связано, с одной стороны, с необходимостью учета матричных эффектов [7], а с другой – следует иметь в виду, что глубина выхода характеристического рентгеновского излучения определяется его энергией (или длиной волны). Поэтому каждая регистрируемая рентгеновская линия будет соответство-

вать толщине поверхностного слоя, определяемой коэффициентом поглощения этой линии.

Взаимодействие ионных потоков с ядрами атомов, составляющих исследуемую мишень, является более определенным. Оно может быть точно аппроксимировано теоретически на основе модели кулоновского взаимодействия точечных зарядов. На основе этой аппроксимации создан базовый метод ионопучковой диагностики материалов: спектроскопия обратного резерфордского рассеяния ионов (POP) [8]. Главной особенностью этого метода является его абсолютность, т.е. метод не нуждается в наличии эталонов. В качестве нормировочного фактора в методе POP используется знание полного числа ионов рассеянных мишенью в сеансе измерений. Пример POP диагностики элементарной пленочной структуры приведен на рис. 1, а. Результаты выполненной аппроксимации визуально представлены справа (рис. 1, б). На врезке показана геометрия выполненных измерений с использованием пучка ионов гелия $E_0=0.970$ МэВ.

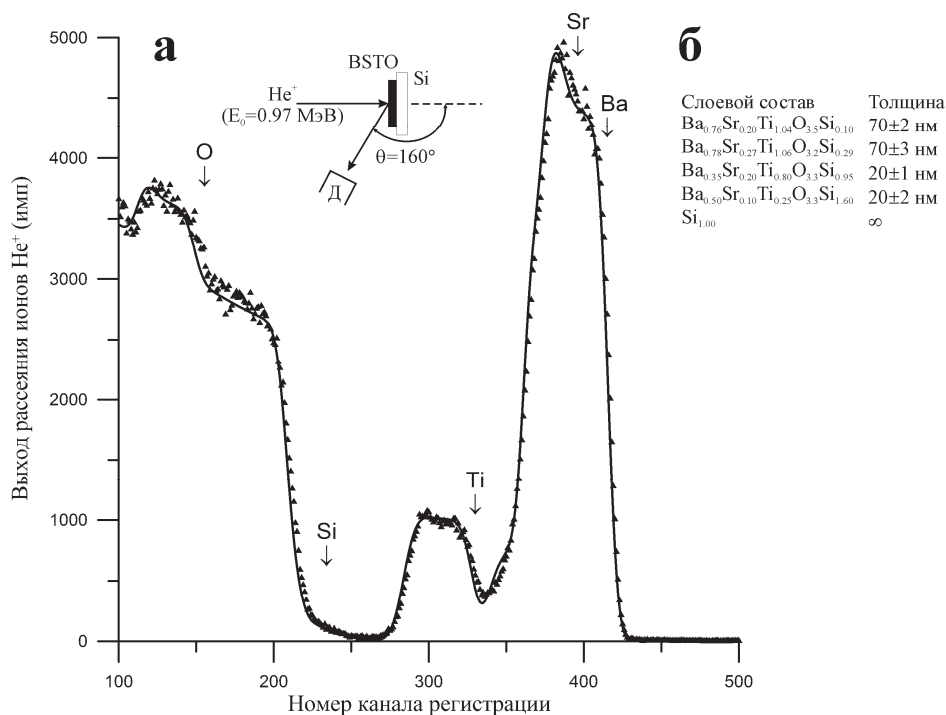


Рис. 1. Теоретический и экспериментальный спектры POP He^+ ($E_0=0.97$ МэВ) пленки титаната бария-стронция на кремниевой подложке. Справа представлена модель элементного концентрационного профиля по толщине пленки, наиболее адекватно соответствующая эксперименту. Стрелками указаны значения энергии рассеянных ионов гелия, соответствующих атомам, находящимся на поверхности покрытия. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал. На врезке показана геометрия измерений.

Представленный спектр состоит из широкой интенсивной линии, широкой линии с невысокой интенсивностью, спектральной ступени с широким пиком на гребне этой ступени. Поскольку изначально было известно, что образец представляет собой пленку барий-стронций титанатового оксида на кремниевой подложке, качественная интерпретация спектра не представляла большого труда. Интенсивная линия спектра соответствует рассеянию на ядрах тяжелых элементов (Ba, Sr), малоинтенсивная линия отражает факт присутствия в пленке атомов титана, ступенька связана с рассеянием на ядрах атомов подложки (Si), а линия, наблюдаемая на гребне ступеньки, указывает на наличие в образце значительного количества атомов кислорода. Стрелками показаны энергии, соответствующие рассеянию на ядрах атомов, индексы которых фигурируют над стрелками, при условии расположения их на поверхности мишени.

Далее, в качестве первого аппроксимационного шага была выбрана простейшая модель $Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ti_{1.0}O_3/Si$. Подгонка теоретической модели к экспериментально полученному спектру осуществлялась с помощью интерактивной компьютерной программы RUMP [9]. Выполненные расчеты показали, что простейшая модель не позволяет аппроксимировать спектр POP, полученный в эксперименте. Постепенное усложнение модели позволило получить аппроксимацию, удовлетворяющую минимуму невязки между экспериментальным и теоретическим спектрами [10]. Теоретическая модель распределения элементов по глубине исследованной мишени, соответствующая наилучшей спектральной подгонке, показана на рис. 1, б.

Принципиально POP аппроксимация может быть подвергнута самоконтролю. Дело в том, что регистрацию экспериментальных спектров обратного рассеяния ионов можно осуществлять под разными углами. В качестве примера такого самоконтроля на рис. 2 представлены спектры POP ионов He^+ ($E_0=1.5$ МэВ) для мишени Nb/Si. Спектры были зарегистрированы на аналитическом комплексе Сокол-3 в параллельном режиме для углов рассеяния $\theta_1=167^\circ$ и $\theta_2=125^\circ$. Выполненная подгонка показала, что одна и та же модель прекрасно аппроксимирует оба экспериментальных спектра. Конечно для данной мишени подобный аппроксимационный подход представляется явно излишним, хотя его использование позволило получить более точное значение для толщины ниобиевой пленки $t=135.2\pm 0.7$ нм, что существенно лучше среднего разрешения по глубине.

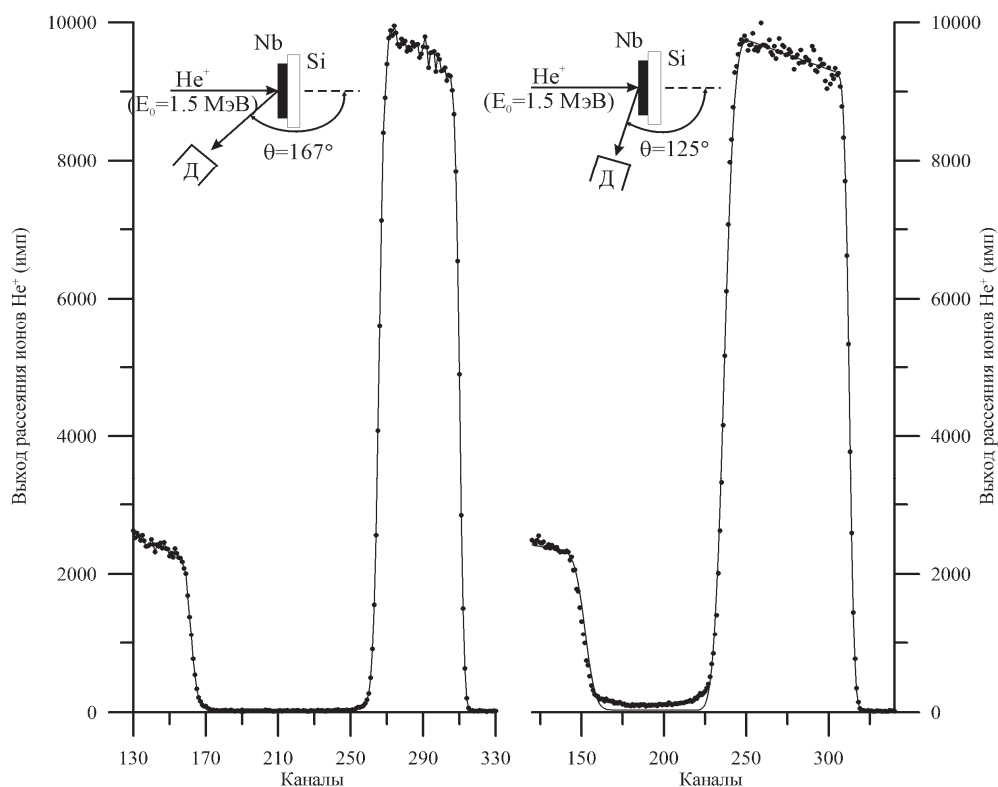


Рис. 2. Экспериментальные и теоретические спектры POP ионов $^4He^+$ ($E_0=1.5$ МэВ) для мишени Nb/Si, полученные при углах рассеяния 167 и 125 градуса, толщина пленки Nb 135.2 ± 0.7 нм. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал.

Резерфордовские измерения при перпендикулярном падении ионного пучка на поверхность мишени характеризуются средним разрешением по глубине около 10 нм. Эта величина определяется в основном энергетическим разрешением детекторов, регистрирующих рассеянные ионы. Полученное значение точности определения толщины в случае ниобиевой пленки является формальным значением, соответствующим минимуму невязки с учетом двух спектров POP. На самом деле надо признать, что ре-

альная точность определения несколько хуже, на уровне 1.5-2 нм. В то же время необходимо заметить, что в случае высококачественной поверхности изучаемой мишени с уровнем шероховатости 1-2 нм возможно существенное улучшение среднего экспериментального разрешения по глубине до 2-3 нм путем выполнения измерений под скользящими углами падения ионного пучка на ее поверхности [11].

Резерфордовское обратное рассеяние чувствительно к плотности материалов. На рис. 3 показаны экспериментальные спектры РОР ионов H^+ ($E_0=1.557$ МэВ) для образцов двух модификаций углерода – пластинок алмаза ($\rho=3.51$ г/см³) и стеклоглуглерода ($\rho=2.21$ г/см³). Изменение плотности фиксируется по значению интенсивности выхода рассеяния. В то же время необходимо отметить, что природа рассеяния ионов водорода на различных мишенях, особенно содержащих легкие элементы, существенно отличается от рассеяния ионов гелия для энергетического интервала $E_0 < 2$ МэВ. Дело в том, что ионы гелия в этом энергетическом интервале взаимодействуют с ядрами изотопов всех элементов в соответствии с законом Кулона. А вот взаимодействие ионов водорода оказывается отличным от закона Кулона, причем для разных изотопов имеют место свои индивидуальные отличия. Например, на рис. 4 показаны теоретически рассчитанные и экспериментально полученные сечения рассеяния потока ионов водорода на ядрах мишени, состоящих из атомов изотопа $^{12}C^6$ от энергии этих ионов [12]. Этот фактор необходимо иметь в виду при аппроксимации спектров рассеяния потоков ионов водорода при наличии в мишени атомов, для которых характерен нерезерфордовский вклад в сечение рассеяния. Наличие эффекта нерезерфордовского рассеяния, с одной стороны, создает дополнительные трудности, поскольку демонстрирует энергетическую зависимость, а с другой – позволяет в отдельных случаях существенно снизить пределы обнаружения элементов, для которых данный эффект характерен. Этот факт представляется достаточно важным, поскольку метод РОР характеризуется пределами обнаружения примесей лишь на уровне 0.1% ат.

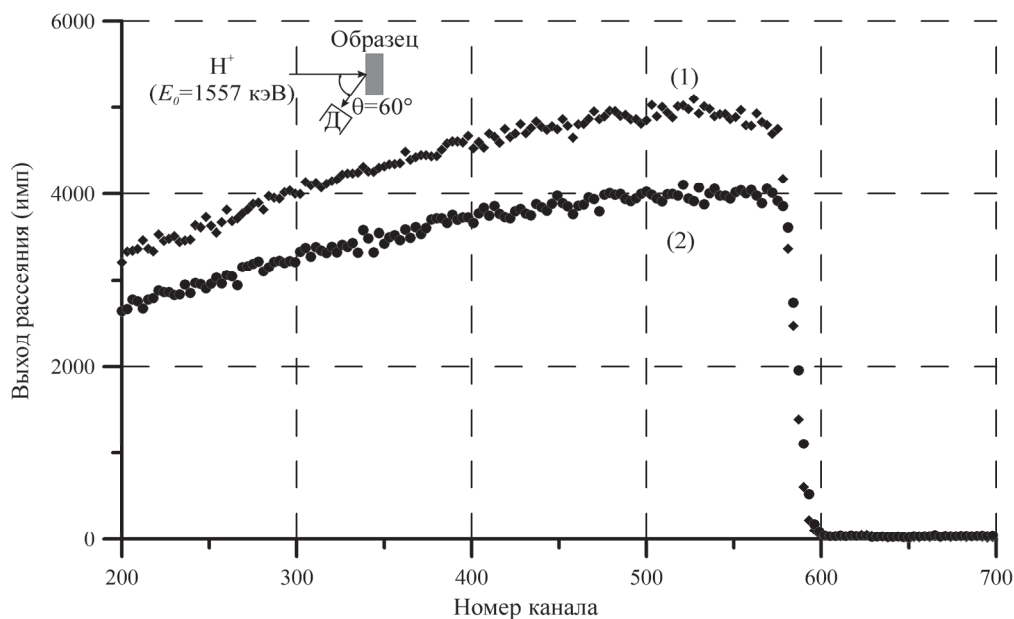


Рис. 3. Экспериментальные спектры РОР H^+ ($E_0=1.55$ МэВ) зарегистрированные для алмазной пластины (1) и пластины стеклоглуглерода (2). Показан каждый третий канал, энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал.

Очень полезной, хотя и достаточно трудоемкой возможностью ионнопучкового анализа материалов представляется наличие эффекта каналирования ионных высокоэнергетических пучков в структурах совершенных кристаллов [13]. Каналирование ионов может осуществляться вдоль кристаллографических плоскостей и осей кристаллов. Например, осевое каналирование происходит, когда направление распростране-

ния ионного пучка совпадает с одной из кристаллографических осей кристалла. Небольшая часть ионного потока испытывает рассеяние на ядрах кристалла, расположенных на поверхности. Остальная часть попадет в области межатомной пониженной электронной плотности и затормозится в глубине кристалла, практически не испытав лобового столкновения с ядрами атомов мишени. В результате спектры резерфордовского обратного рассеяния, зарегистрированные в условиях каналирования и случайной ориентации кристаллической решетки относительно направления распространения ионов, будут кардинально различаться. Такое же различие будет наблюдаться не только в случае изучения монокристаллов, но и при тестировании действительно эпитаксиальных структур. На рис. 5 показаны спектры РОР ионов He^+ ($E_0=0.93$ МэВ), полученные в условиях каналирования ионов вдоль оси $[100]$ и для случайной ориентации эпитаксиальной мишени $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_1\text{O}_3/\text{MgO}$. Спектр каналирования ионов показывает синхатное уменьшение интенсивности для ионов, претерпевших рассеяние, как на ядрах атомов пленки, так на ядрах атомов окиси магния, составляющих монокристаллическую подложку. В данном случае проседание спектра РОР оказалось существенно меньшим, чем ожидалось для идеальной эпитаксиальной структуры. Этот результат говорит о низком структурном совершенстве кристаллической подложки, и, как следствие этого, низком структурном совершенстве эпитаксиально выросшей перовскитовой пленки. Каналирование ионов является эффективным методом исследования особенностей кристаллической структуры монокристаллов и эпитаксиальных гетероструктур, позволяющим не только определять положение примесных атомов в кристаллической решетке, но и анализировать типы кристаллических дефектов [14].

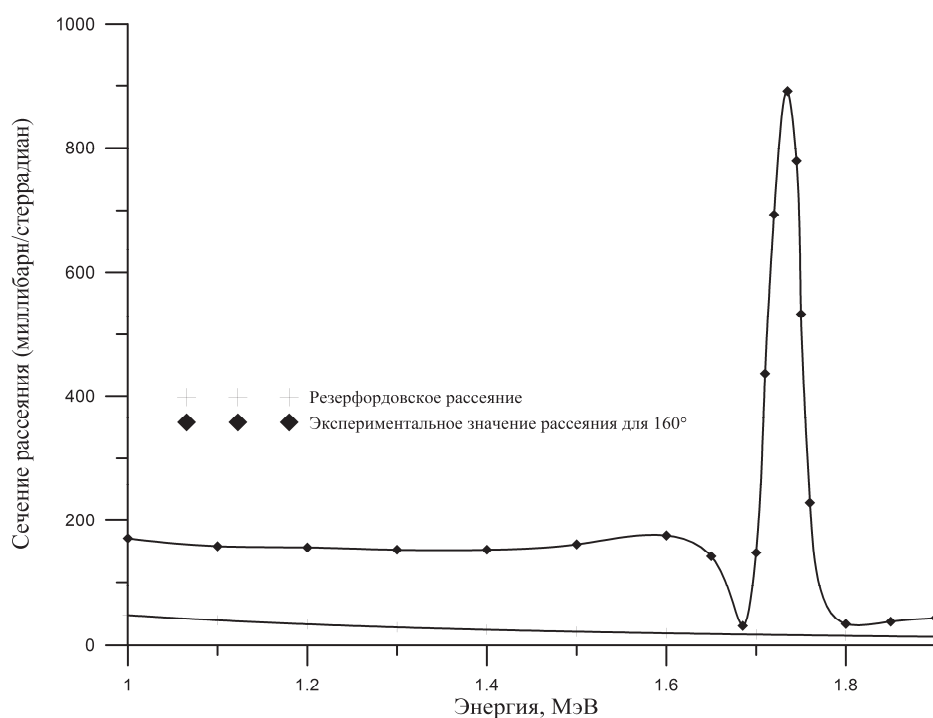


Рис. 4. Экспериментально зарегистрированные и расчетные энергетические зависимости сечения рассеяния потока ионов водорода на углеродной мишени. Расчетные данные соответствуют рассеянию на чисто кулоновском потенциале [12].

При взаимодействии энергетического иона с ядрами атомов мишени первоначальная энергия иона перераспределяется между рассеянным ионом и атомом, ядро которого являлось рассеивателем. Чем легче рассеивающий атом, тем большую часть энергии он отбирает от налетающего иона. Экспериментальные исследования показали, что имеется возможность анализировать энергетический спектр рассеянных ионов, но и атомов, на ядрах которых они рассеялись. Анализ таких спектров привел к появлению метода спектрометрии ядер отдачи [15]. Метод ядер отдачи наиболее эффекти-

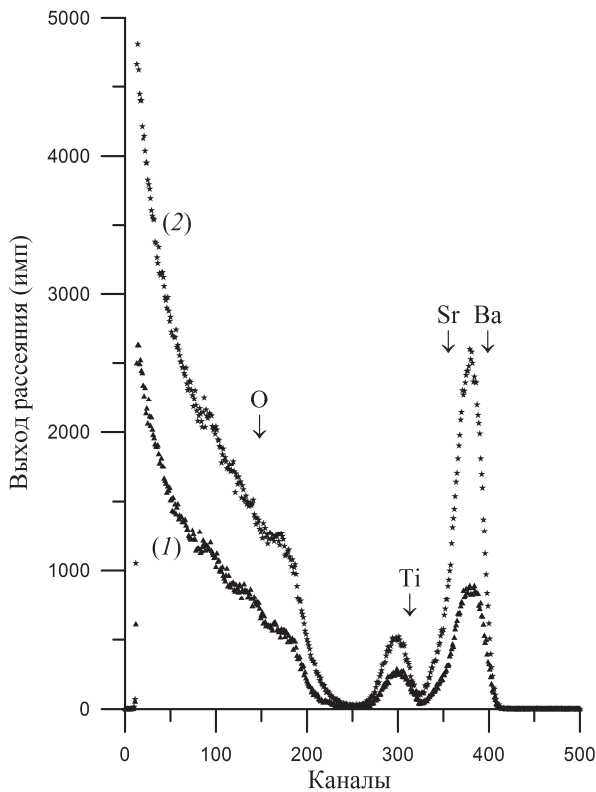


Рис. 5. Спектры ROP ионов He^+ ($E_0=0.93$ МэВ) для угла рассеяния 160° , полученные в условиях осевого каналирования ионного потока вдоль кристаллографического направления $[100]$ (1) и при случайном положении мишени (2) $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_3/\text{MgO}$. Стрелками указаны энергии, соответствующие значениям энергии рассеяния на ядрах атомов Ba, Sr, Ti и O, находящихся на поверхности мишени. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал.

ядром атома, что приводит к изменению атомного номера атома. При этом ядро оказывается в возбужденном состоянии и избавляется от избытка энергии выбросом гамма квантов или заряженных частиц. Явления такого типа принято называть ядерными реакциями, причем они разделены на две группы: пороговые и резонансные. В рассматриваемом нами энергетическом интервале пороговые реакции характерны лишь для взаимодействия ядер с потоками ионов дейтерия и трития, что выходит за рамки данного доклада. Резонансные ядерные реакции характерны для взаимодействия пучков ионов водорода (протонов) с целым рядом ядер различных изотопов. На диагностике распределения того или ионного изотопа анализируются диффузионные и имплантационные профили распределения элементов по глубине мишени

вен для неdestructивного тестирования содержания атомов водорода по толщине мишени. Метод применим для диагностики поверхностных слоев мишени толщиной 1-2 мкм с разрешением порядка 50 нм. Основной проблемой метода является отделение содержания поверхностного водорода от его концентрации в объеме мишени. Тестирование на содержание водорода в различных типах гетероструктур представляется весьма важным, поскольку даже небольшие его концентрации могут существенно влиять на свойства полупроводниковых структур. Подобные соображения небезосновательны, поскольку в работе [16] было обнаружено наличие водорода с концентрацией около 4% ат. в структуре монокристалла SrTiO_3 .

Спектрометрия обратного рассеяния ионов и метод ядер отдачи основаны на упругом взаимодействии потоков высокоэнергетических ионных пучков с ядрами атомов исследуемой мишени. Однако существуют каналы и неупругого взаимодействия, которые представляют собой ядерные реакции. Если иону удастся преодолеть кулоновский барьер, он захватывается

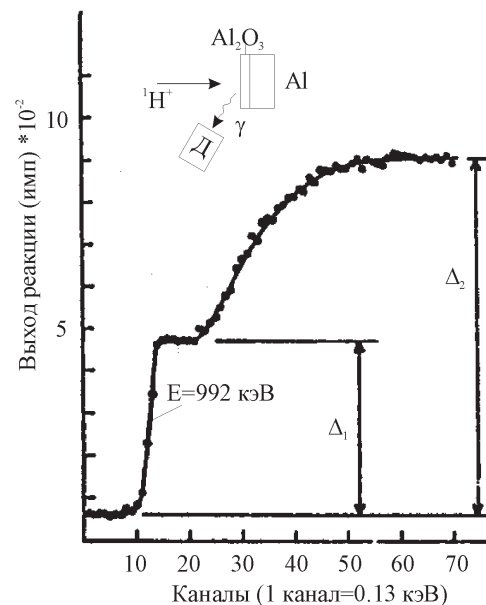


Рис. 6. Экспериментально зафиксированная зависимость выхода гамма-квантов с энергией 1.77 МэВ резонансной ядерной реакции $^{27}\text{Al}(p;\gamma)^{28}\text{Si}$ с энергией резонанса $E_0=992$ кэВ от энергии потока протонов для мишени $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ [17]. Толщина окисной пленки составила 48 нм. Энергетическая цена канала 0.13 кэВ.

[3], причем разрешение по глубине в данном случае будет определяться энергетической шириной ядерного резонанса. Один из наиболее узких резонансов соответствует ядерной реакции $Al^{27}(p;\gamma)Si^{28}$. Резонанс имеет место при энергии пучка ионов водорода $E_0=992$ кэВ при ширине 50 эВ. Ядерная реакция сопровождается выходом гамма квантов с энергиями 10.78 МэВ, 7.93 МэВ и 1.77 МэВ. Регистрируя выход радиации этих гамма-линий в зависимости от энергии исходного пучка протонов, можно зафиксировать распределение атомов Al, который в природе представлен единственным изотопом Al^{27} , по толщине мишени. Пример подобных измерений представлен на рис. 6 [17]. На нем показана функция выхода гамма линии $E_\gamma=1.77$ МэВ для указанного резонанса от энергии пучка ионов водорода для алюминиевой мишени с поверхностной окисной пленкой толщиной 48 нм. Разрешение по глубине для поверхности мишени составляет 5 нм. Однако это разрешение резко ухудшается по мере углубления пучка ионов в мишень, поскольку при этом возрастает энергетический разброс в пучке. Если интерфейс мишени характеризуется резким подъемом выхода гамма излучения, то внутренний интерфейс характеризуется существенным уширением, хотя данные РОР измерений не фиксируют такого уширения. Следует также заметить, что метод ядерных реакций не является абсолютным и опирается на нормировку методом обратного Резерфордского рассеяния, хотя он характеризуется в сравнении с РОР более низкими пределами обнаружения. Однако наибольшей чувствительностью из всех ионнопучковых методов элементной диагностики материалов обладает рентгенофлуоресцентный анализ при ионном возбуждении (PIXE).

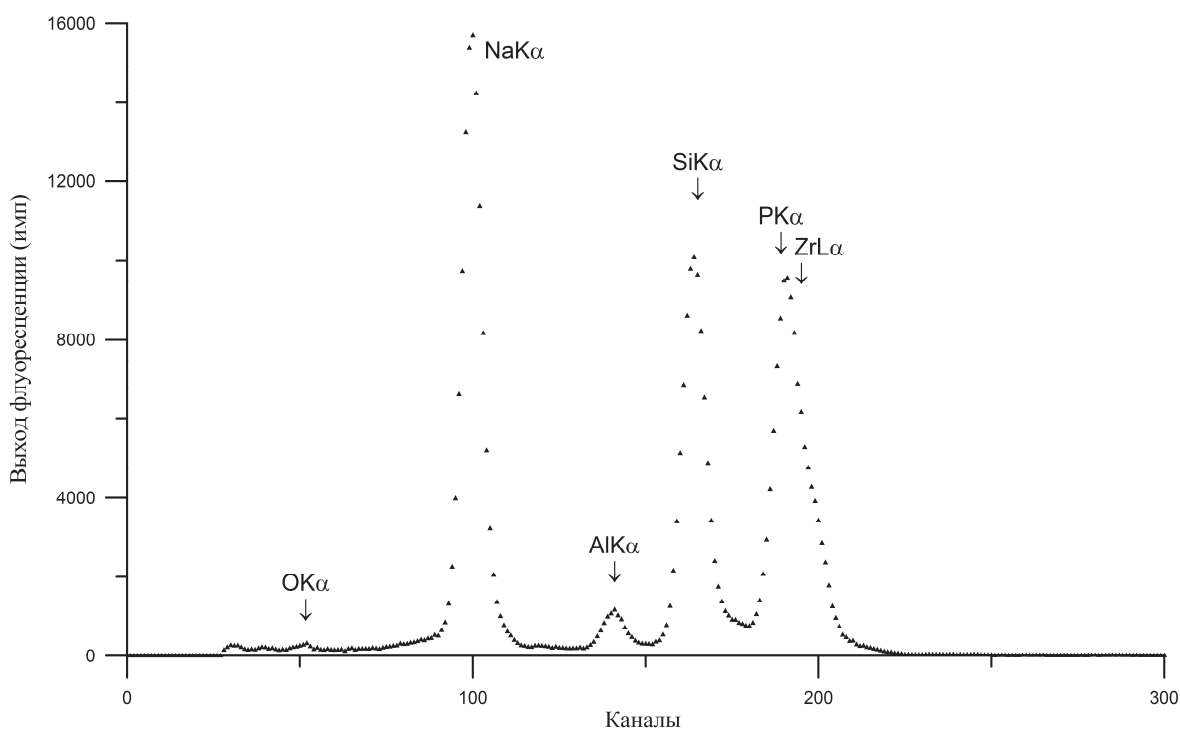


Рис. 7. Спектр выхода рентгенофлуоресценции для мишени $Na_3Zr_{1.3}Si_{1.9}P_{1.0}O_{12}C_2$, зарегистрированный в условиях возбуждения пучком ионов водорода ($E_0=1.18$ мэВ) для ее поверхностного слоя толщиной 3 нм. Формирование выхода флуоресценции, соответствующего поверхностному слою, осуществлялось с помощью волновода-резонатора с шириной щели 0.15 мкм. Энергетическая цена канала 10.2 эВ [20].

Как уже отмечалось выше, возбуждение рентгеновской характеристической флуоресценции связано с взаимодействием быстрых заряженных частиц с электронной подсистемой исследуемой мишени, причем для такой флуоресценции необходима ионизация атомов, составляющих эту мишень. Ионизация возникает в результате резкого изменения величины электромагнитного поля вблизи атомных оставов. Опыты с

возбуждением рентгенофлуоресценции потоками электронов показали, что для эффективной ионизации K и L электронных оболочек атомов достаточно энергии электронных пучков 10-20 кэВ [18]. Для достижения той же степени ионизации пучком протонов необходимо сравнить максимальные энергии, передаваемые атому для его ионизации электроном и ионом, что это соотношение оказывается в пределах двух порядков [11]. Эксперименты подтверждают сделанные оценки, и при этом оказывается, что эффективность возбуждения низкоэнергетической рентгенофлуоресценции много выше в сравнении с высокоэнергетической [19]. Понятно, что получение потоков электронов с энергией 10-20 кэВ много проще и менее затратно в сравнении с установками, генерирующие пучки протонов с энергией 1-2 МэВ. Однако у ионопучкового возбуждения рентгенофлуоресценции имеется очень важное преимущество в сравнении с электронным возбуждением. Дело в том, что электронное возбуждение характеризуется возникновением значительной фоновой составляющей, появляющейся за счет тормозного излучения электронов [1]. Низкая фоновая составляющая и высокое сечение возбуждения низкоэнергетической рентгенофлуоресценции позволяет успешно диагностировать многоэлементные мишени, в том числе содержащие легкие элементы. На рис. 7 показан рентгенофлуоресцентный спектр многоэлементной мишени состава $\text{Na}_3\text{Zr}_{1.3}\text{Si}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{P}_{1.0}\text{O}_{12}\text{C}_2$, полученный в результате возбуждения этой мишени пучком протонов с энергией $E_0=1.18$ МэВ. В отличие от стандартных условий измерений, в которых регистрируется интегральный выход рентгеновской флуоресценции, спектр, приведенный на рис. 7, отражает выход характеристической рентгеновской радиации из приповерхностного слоя мишени толщиной 3 нанометра [20]. В данном случае модификация метода РФА при ионном возбуждении была достигнута за счет использования волноводно-резонансной структуры, позволяющей формировать выход возбужденной ионным пучком рентгенофлуоресценции, ограниченной критическим углом полного внешнего отражения для материала мишени. Подобный подход может быть крайне полезен для элементного высокочувствительного анализа сверхтонких поверхностных слоев планарных гетероструктур, содержащих легкие элементы.

В целом ионопучковая диагностика элементного состава и эпитаксиальных свойств различных гетероструктур, ориентированных на решение задач планарной нанофотоники и наноэлектроники, является полезным инструментом, позволяющим количественно и недеструктивно выявлять их особенности, которые недоступны для тестирования другими методами.

Авторы благодарят за внимание и помощь в работе к.ф.м.н. С.А. Афанасьева.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты №15-08-02618 и 13-07-00782).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фелдман А., Майер Д.* Основы анализа поверхности и тонких пленок. – М.: Мир, 1989. 342 стр.
2. *Schmidt B., Wetzig K.* Ion beams in material processing and analysis. – Wien: Springer, 2013. 418 p.
3. *Bird J.R., Williams J.S.* Ion beams for material analysis. – Sidney: Academic Press, 1989. 721 p.
4. *Поп С.С., Белых С.Ф., Дробнич В.Г., Ферлигер В.Х.* Ионно-фотонная эмиссия металлов. – Ташкент: Фан, 1989. 200 стр.
5. *Коляда В.М., Зайченко А.Н., Дмитриенко Р.В.* Рентгеноспектральный анализ с ионным возбуждением. – М.: Атомиздат, 1978. 247 стр.
6. Particle induced X-ray emission spectrometry (PIXE) / Eds. by *Johanson S.A.E., Campbell J.L., Malquist K.G.* – New York: Wiley, 1995. 451 p.
7. *Ревенко А.Г.* Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. – Новосибирск: В.О. Наука, 1994. 264 стр.

8. *Петров Н.Н., Аброян И.А.* Диагностика поверхности с помощью ионных пучков. – Ленинград: изд. ЛГУ, 1977. 160 стр.
9. *Doolittle L.R.* Algorithm for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra // NIM. -1985, B9, p. 344-351.
10. *Егоров В.К., Охулков А.В.* Оценка степени достоверности концентрационного элементного профиля, полученного на основе РОР измерений // «ФВЗЧК-22» / Материалы 22 совещания по физике взаимодействия заряженных части с кристаллами, 27-29 мая 1993 г. Москва. –М.: изд. МГУ, 1993, с. 167-169.
11. *Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Ташлыков И.С.* Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками. –Минск: изд. Университетское, 1987. 256 стр.
12. *Rauhala E.* Proton elastic scattering cross section of carbon, nitrogen and silicon for backscattering analysis in the energy range 0.7-2.5 MeV. // NIM.– 1985, B12, p. 447-452.
13. *Feldman L.C., Mayer J.W., Picraux S.T.* Material analysis by ion channeling. –New York: Academic Press, 1982. 300 p.
14. High energy ion beam analysis of solids / Eds. by *Gotz G., Gartner K.* – Berlin: Academic-Verlag, 1988. 376 p.
15. *Tirira J., Serruys Y., Trocellier P.* Forward recoil spectrometry, application to hydrogen determination in solids. –New York: Plenum Press, 1996. 440 p.
16. *Егоров В.К., Егоров Е.В., Афанасьев М.С.* Ионопучковая диагностика тонкопленочных перовскитовых покрытий // «Высокие технологии в промышленности России» / Материалы 18 Международной научно-технической конференции, 6-8 сентября 2012 г. Москва. – М.: Техномаш, 2012, с. 188-198.
17. *Amsel G., Nadai J.P., D'artemare E. and al.* Microanalysis by the direct observation of nuclear reactions using a 2 MeV Van de Graaff // NIM. -1971, v92, p. 481-498.
18. *Руд С.* Электронно-зондовый микроанализ. – М.: Мир, 1970. 423 стр.
19. *Cahill T.A.* Proton microprobes and particles induced X-ray analytical system. // Ann. Rev. Nucl. Part. Sci. -1980, v30, p. 211-252.
20. *Egorov V.K., Egorov E.V., Afanas'ev M.S.* Ion beam excitation of TXRF yield / Material of 4th International Conference of X-ray Analysis, 8-12 June 2015 г. Ulaanbaator. – Ulaanbaator: National University Press, 2015, p. 14-17.