

doi:

О.О. ЄФРЕМОВ, В.Г. ЛИТОВЧЕНКО, В.П. МЕЛЬНИК, О.С. ОБЕРЕМОК,
В.Г. ПОПОВ, Б.М. РОМАНЮКІнститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 03028; e-mail: romb@isp.kiev.ua)**МЕХАНІЗМИ МОДИФІКАЦІЇ
ПРОФІЛІВ РОЗПОДІЛУ ДОМІШОК
ПРИ МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНОМУ
АНАЛІЗІ БАГАТОШАРОВИХ НАНОСТРУКТУР**

УДК 538.9

Проведено теоретичний аналіз механізмів, які призводять до просторового перерозподілу компонентів твердотільної мішені під дією іонного бомбардування. Виконано моделювання впливу іонно-променевого перемішування (ion-beat mixing), форми кратера розпилення та шорсткості поверхні на результати мас-спектрометричних вимірювань залежно від енергії розпилюючих іонів. Показано, що в діапазоні енергій іонів 200–400 eV вплив згаданих факторів є мінімальним для розпилення багатошарових нанорозмірних періодичних структур Mo/Si, виготовлених методом магнетронного наплення шарів молибдену і кремнію. Експериментальні дослідження профілів розподілу домішок і порівняння їх з результатами моделювання дозволило встановити оптимальні режими мас-спектрометричного аналізу, досягти роздільної здатності по глибині краще 1 нм та отримати профілі розподілу домішок, максимально наближені до реальних.

Ключові слова: моделювання, іонне розпилення, багатошарові структури, профілі розподілу, мас-спектрометрія.

1. Вступ

Мас-спектрометричні методи широко використовуються для елементного аналізу твердотільних структур та матеріалів [1, 2]. Завдяки великій елементній чутливості (до $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$) і порога детектування по товщині в кілька моношарів [3], часопротітна та класична вторинно-іонна (ЧП-ВІМС та ВІМС) мас-спектрометрії разом з мас-спектрометрією нейтральних частинок (МСВН) залишаються лідерами елементного аналізу поверхні та об'єму в напівпровідниковій промисловості. Крім того, вказані методи дозволяють проводити пошаровий аналіз багатошарових різнофа-

зних структур з нанометровою роздільною здатністю по глибині зразка.

Аналіз поверхневого шару та його видалення при пошаровому аналізі зазвичай здійснюється шляхом іонного розпорощення. При цьому, крім безпосереднього розпорощення поверхневих шарів мішені, відбувається проникнення первинних іонів у глибину останньої. Це призводить до створення великої кількості дефектів та змін у просторовому розподілі компонентів в мішені (іонно-променеве перемішування) ще до початку безпосереднього мас-спектрометричного аналізу відповідного шару [4].

Крім перемішування, можна відзначити такі основні механізми трансформації мішеней, які впливають на результати мас-спектрометричного аналізу: формування статистичного нанорельєфу

© О.О. ЄФРЕМОВ, В.Г. ЛИТОВЧЕНКО,
В.П. МЕЛЬНИК, О.С. ОБЕРЕМОК, В.Г. ПОПОВ,
Б.М. РОМАНЮК, 2015

в процесі розпилення (шорсткість поверхні) [5], формування макрократера, поверхня якого з плином часу розпилення стає неплоскою, “ефект кратера” [6], переважне розпорошення однієї з компонент мішені [7].

Врахування і мінімізація впливу цих факторів дозволяє отримати інформацію про елементний склад та профілі розподілу домішок, які максимально наближені до реальних. Це вкрай важливо при проведенні кількісних досліджень на поверхні [8, 9], в тонких поверхневих плівках [10], прихованих шарах [11], періодичних структурах і надгратках [12, 13], а також при дослідженні таких фізичних ефектів, як дифузія, сегрегація і преципітація домішок, утворення та розклад нових фаз у твердому тілі [14–16].

У випадку аналізу багатошарових наноструктур, коли товщина кожного з шарів становить десятки нанометрів і менше, визначення розподілу елементного складу зразка за глибиною (профілювання) залишається надзвичайно складною діагностичною задачею. Пошаровий аналіз ще більш ускладнюється за наявності у шарів певної (часто заздалегідь невідомої) текстури, що породжує додаткову нанощорсткість міжфазних границь, а також при утворенні інтерметалічних сполук та/або оксидів на межах поділу фаз та на поверхні зразка.

У даній роботі показано, що всебічний аналіз впливу ефектів іонно-променевого перемішування, “ефекту кратера” та розвитку поверхневого рельєфу дозволяє оптимізувати режими мас-спектрометричних досліджень, значно покращити роздільну здатність методу по глибині та отримати профілі розподілу домішок, максимально наближені до реальних.

2. Теоретичний аналіз факторів спотворення профілів розподілу домішок

2.1. Процеси іонно-променевого перемішування

Високоенергетичний первинний іон, проникаючи всередину твердого тіла, втрачає свою енергію через низку первинних зіткнень, породжуючи каскад вторинних швидких атомів віддачі самої матриці. Останні, в свою чергу, формують наступні покоління все більш повільних частинок, до їх повної зупинки. У результаті такого каскадного розміну енергії, в околі траєкторії первинного іона створю-

ється неоднорідна область, насичена атомами, зміщеними в різних напрямках зі своїх первісних положень [17]. В цьому випадку можна говорити про перемішування атомів, зумовленого бінарними зіткненнями. Вертикальна складова таких атомних зміщень зумовлює розмиття міжфазних границь при пошаровому аналізі.

При розпиленні поверхні низькоенергетичними первинними іонами існує певна характерна порогова енергія, нижче якої бінарні зіткнення поступаються місцем груповим багаточастковим зіткненням. У таблиці наведено характерну порогову енергію E_{th}^{lr} для ряду первинних іонів і каскадних атомів віддачі, нижче якої відбувається цей перехід [18].

Порогові енергії, наведені в таблиці, не залежать від матеріалу мішені, що пов'язано з вибором потенціалу для багаточасткової взаємодії. Вплив мішені закладено в значення порогових енергій компонентів мішені, які і визначають характер взаємодії кожного каскаду зіткнень.

З таблиці випливає, що при енергії первинного іона в кілька сотень еВ для більшості первинних атомів віддачі їх подальші зіткнення будуть носити вже багаточастковий характер. В цій області енергій взаємодії первинного іона з атомом мішені не кожне зіткнення призведе до зміщення атома. Ще до безпосереднього наближення іона до поверхні точковий вплив на певний вузол починає демпфуватися його найближчими сусідами. Далекодійні сили та деформація зв'язків призводять до того, що ціла група найближчих до даного вузла атомів починає рухатися більш-менш синхронно. В результаті, передана енергія перерозподіляється всередині деякого локального блока матеріалу без атомних зсувів. Як зазначалося в [18], за наявності регулярних атомних площин така колективна взаємодія призводить до відбиття падаючої частинки назад. Якщо ж в околі вибивання атома знаходяться вакансії, атоми частково ізолюються від своїх сусідів, що послаблює колективний характер взаємодії, і середовище перестає вести себе як су-

Характерні порогові енергії E_{th}^{lr} для ряду первинних іонів і каскадних атомів віддачі

Елемент	^{28}Si	^{16}O	^{96}Mo	^{40}Ar	^{84}Kr
E_{th}^{lr} , eV	40,95	23,40	140,41	58,50	122,86

цільний відбивач. Поява вакантних місць дозволяє також здійснити стрибок з початкового положення без суттєвої деформації, перебудови оточення і опору середовища.

На прикладі іонно-ковалентних матеріалів з великою енергією зв'язку також було показано, що далекодієві потенціали сприяють зростанню впливу м'яких підпорогових зіткнень з великим прицілним параметром без зміщення атомів. На відміну від попереднього випадку, підпорогова енергія E_{th}^{sub} тут пропорційна енергії зміщення атома з вузла E_d . При цьому втрати енергії рухомої частинки суттєво зменшуються і накопичуються в коливальній системі [19].

Для розрахунку іонно-променевого перемішування при низьких енергіях ми застосували феноменологічний підхід, за якого форма рівнянь та коефіцієнти швидкостей враховують особливості, виявлені раніше методом молекулярної динаміки: 1) колективний характер взаємодій швидкої частинки з речовиною і, 2) вплив регулярності розташування атомів на результат кожного окремого зіткнення, включаючи ефект відбиття шаром атомів. Приймаємо, що навіть жорстко вибитий атом не перейде в сусідній шар (буде відбитий назад), якщо там немає вакантних місць. Це автоматично враховує низку супутніх ефектів, таких як мала ймовірність розсіювання вперед та переважна локалізація вакансій у верхньому моношарі. Розглядаємо мішень у вигляді сукупності атомних шарів. Основними параметрами моделі є ймовірності переходу окремих атомів $w_{j \rightarrow j+1} = d_j$ вперед (вглиб твердого тіла, вниз) і назад (назовні, вгору) $w_{j \rightarrow j-1} = u_j$ для кожного атомного шару під номером j , залученого в перемішування.

Позначимо через $N_{at} = \Omega^{-1}$ і $N_S = N_{at}\lambda$ об'ємну і поверхневу концентрації атомів у вихідній матриці, де λ – міжплощинна відстань, Ω – атомний об'єм. Поточна поверхнева концентрація j -го моношару N_S^j може бути представлена через ступінь заповнення $n_j(t)$ у вигляді:

$$N_S^j = n_j(t)N_S. \quad (1)$$

Рівняння балансу для кінетики відносних концентрацій атомів n_j у шарі та частки вакансій $V_j = 1 - n_j$ мають вигляд

$$\frac{d}{dt}n_1 = -(u_1 + V_2d_1)n_1 + n_2u_2V_1 - f_1n_1, \quad (2)$$

$$\frac{d}{dt}n_j = -(V_{j-1}u_j + V_{j+1}d_j)n_j + (n_{j+1}u_{j+1} + n_{j-1}d_{j-1})V_j - f_jn_j. \quad (3)$$

Тут перший доданок описує переміщення атомів з даного шару на вакантні місця в сусідніх шарах, другий – прихід атомів з сусідніх шарів на вакансії даного шару, і третій задає генерацію не скомпенсованих вакансій при гальмуванні первинного іона. Ця величина залежить від кількості жорстких зіткнень f_j , що припадають на одиницю довжини шляху первинного іона і також пропорційна кількості вузлових атомів.

За рахунок розпилення в вакуум перший верхній моношар постійно втрачає атоми і збагачується рухомими вакансіями. Останні заповнюються атомами, що приходять з другого і більш глибоких шарів. Таким чином вакансії частково проникають всередину матриці.

Характерний час видалення одного моношару Δt визначається швидкістю розпилення V_S і дорівнює $\Delta t = \lambda/V_S$, де $\lambda \approx \sqrt[3]{\Omega}$, а сам процес розпилення враховується зміною нумерації шарів $n_1 \leftarrow n_2 \leftarrow n_3 \dots n_j \leftarrow n_{j+1}$, яка проводиться при переході в вакуум чергової порції з N_S атомів першого шару.

Для розрахунку коефіцієнтів рівнянь d_j та u_j було використано експериментальні залежності швидкості розпилення від енергії первинних іонів [17] $V_S(E)$. Швидкість розпилення залежить від щільності потоку J , атомної концентрації домішки і коефіцієнта розпилення S (кількість розпоросених атомів на кількість первинних іонів):

$$V_S = J\Omega S. \quad (4)$$

Швидкість розпилення задає масштаб коефіцієнтів $\{u_j\} = u_1u_2 \dots u_j$. Легко показати, що

$$u_1 = \frac{V_S}{\lambda} = \frac{1}{\Delta t} = \frac{J}{N_S}S. \quad (5)$$

Просторова густина втрат енергії первинного іона визначає сукупність коефіцієнтів $\{d_j\}$, які пропорційні інтенсивності стрибків атомів вперед при одиничному заповненні даного j -го шару і при повній вакантності шару $j + 1$ і можуть бути представлені в вигляді:

$$d_j = k\xi\beta J \frac{E_j}{2E_d}, \quad (6)$$

де $\xi < 1$ – поправка на м'якість зіткнень ($\xi \approx 0,8$), E_j – енергія, з якою іон входить в j -шар (E_1 – енергія первинного іона), E_d – енергія зміщення атома з вузла, коефіцієнт $\beta = 1/4-1/2$ характеризує частку атомів, вибитих вперед, k має розмірність площі.

Аналогічна оцінка, з іншим коефіцієнтом справедлива і для констант швидкостей $\{u_j\}$:

$$u_j = k\xi(1 - \beta)J \frac{E_j}{2E_d}. \quad (7)$$

Знаючи ймовірності переходів атомів у нижню та верхню атомні площини твердого тіла, ми зможемо оцінити величину іонно-променевого перемішування в залежності від енергії іонного розпилення. Це дозволить визначити оптимальну енергію розпилення з найменшим впливом ефекту перемішування на профілі розподілу домішок по глибині. На рис. 1 показано нормовані (для енергії іонів 0,5 кеВ) залежності параметра M , що характеризує ступінь перемішування глибоких шарів кремнію, вуглецю, золота та молібдену від енергії розпилення іонами аргону. Цей параметр розрахований як кількість атомів віддачі на один розпилений атом мішені. Як видно з рисунка, характер цієї залежності принципово відмінний для різних мішеней.

Так, для золота найменший ефект перемішування спостерігається для малих енергій, тоді як для вуглецю при цих енергіях перемішування максимальне. Отже, для зменшення ефекту іонно-променевого перемішування при профілюванні багатокомпонентних та/або багатошарових структур необхідно вибрати таку енергію розпорошення, при якій параметр M буде мінімальним для більшості актуальних для дослідження домішок. Для кремнію та молібдену мінімальне значення параметра M спостерігається в області енергій 220–300 еВ, відповідно. Тому, нами було проведено маспектроскопічний аналіз періодичних Mo/Si структур з використанням енергій розпорошуючих іонів аргону в діапазоні 200–450 еВ.

2.2. Вплив статистичного нанорельєфу

У першому наближенні, розпилення окремих сусідніх атомів відбувається незалежно один від одного. В результаті виникають сусідні нанорозмірні западини і виступи, які еволюціонують незалежно

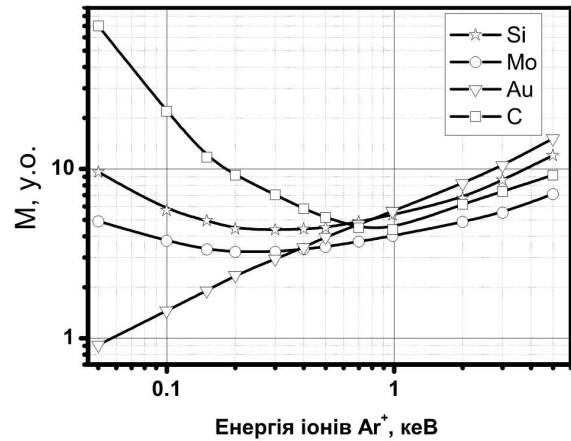


Рис. 1. Розраховані залежності зміни величини перемішування різного типу атомних шарів в залежності від енергії бомбардування іонами аргону

один від одного. Найпростіша стохастична теорія цього ефекту показує [21], що характерна амплітуда нанорельєфу h_m повинна плавно зростати з часом за законом \sqrt{t} , а функція розподілу рельєфу по висоті $\varphi(h, t)$ описується гаусіаном. Однак є ціла низка факторів, що протидіють необмеженому росту нанощорсткості. Це дифузія уздовж поверхні зі змінною кривизною, а також перезапиллення, коли речовина, розпорошена з бокового схилу висупів рельєфу, частково осідає в його западинах. Обидва механізми призводять до того, що в першу чергу згладжуються високочастотні гармоніки, при збереженні деякого стаціонарного низькочастотного рельєфу. Якщо в момент часу розпилення функція розподілу рельєфу по висоті задана як $\varphi(h, t)$, то реєстрований профіль $\Pi(t)$ деякого компонента буде мати вигляд

$$\Pi(t) = \int_{-h_m}^{+h_m} \varphi(h, t) F(z+h) dh. \quad (8)$$

Тут $z(t) = \int_0^t v_s(\tau) d\tau$ – середня глибина, яку досягає розпилювана поверхня до даного моменту часу, $F(x)$ – істинний розподіл компонента по глибині, v_s – миттєва швидкість розпилення, $\pm h_m$ – максимальна амплітуда рельєфу в певний момент часу.

У рамках найпростішої стохастичної теорії функція $\varphi(h, t)$ описується гаусовим розподілом. Зрозуміло, що розмиття профілю на міжфазних границях задається величиною $\pm h_m$. На рис. 2 пока-

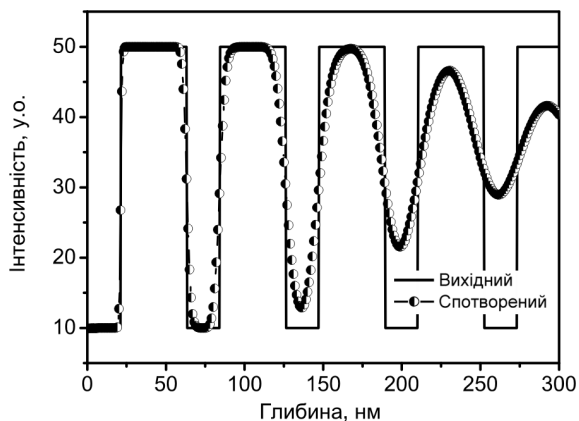


Рис. 2. Спотворення вихідного профілю при розпиленні багатшарової мішені внаслідок розвитку статистичного рельєфу

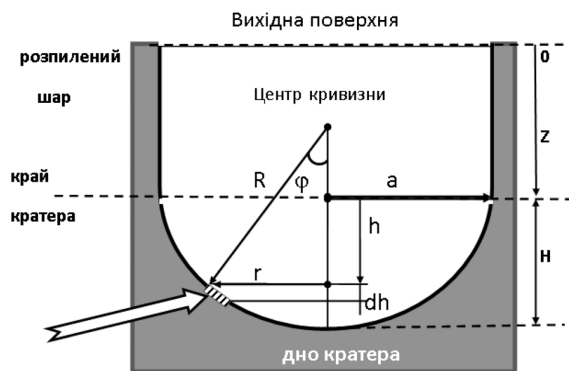


Рис. 3. Поперечний перетин зразка при утворенні кратера. Стрілка вказує на елементарну ділянку дна кратера

зано дані по спотворенню вихідного профілю при розпиленні багатшарової мішені внаслідок розвитку статистичного рельєфу, амплітуда якого наростає пропорційно \sqrt{t} . Видно, що відбувається синусоїдальне розмиття прямокутних імпульсів концентрації з поступовим загасанням амплітуди.

Низькоенергетичне іонне бомбардування (<400 eV) має певну специфіку в процесах формування поверхневого рельєфу. Тут спостерігається низка нових ефектів, зумовлених переважно поверхневою локалізацією радіаційних вакансій. Останні не лише активно розчиняють виступи рельєфу, але й призводять до його згладжування [22] внаслідок іонно-стимульованої поверхневої дифузії. Разом з тим було показано [23], що при використанні розпилюючих іонів з енергіями менше 100–150 eV різко зростає шорсткість по-

верхні. Отже, для досягнення високої роздільної здатності по глибині варто використовувати вищі енергії іонів.

2.3. Ефект кратера

В процесі іонного розпилення мішені утворюється кратер, дно якого може бути не плоским, тобто набувати ввігнутої або випуклої форми, кривизна якої зазвичай поступово зростає зі збільшенням часу розпилення. При цьому внесок у вимірюваний сигнал дають ділянки поверхні кратера, склад яких відповідає різній глибині вихідного зразка. Таким чином, вимірюваний профіль розподілу домішки по глибині залежить від форми дна кратера та його зміни з часом. У простому випадку дно кратера можна представити у вигляді перевернутого (увігнутого) сферичного сегмента з радіусом основи a (область збору аналізованих частинок) і максимальною глибиною H і радіусом кривизни дна R (рис. 3).

Тоді для площі основи і площі дна кратера маємо відповідно

$$S_{\text{cr}} = \pi a^2$$

і

$$S = S(R, H) = 2\pi RH = \pi(H^2 + a^2) = S_{\text{cr}}(1 + \varepsilon^2). \quad (9)$$

Кривизна дна кратера $K = 1/R$ визначається співвідношенням

$$K = \frac{2H}{H^2 + a^2} = \frac{1}{a} \frac{2\varepsilon}{1 + \varepsilon^2}, \quad (10)$$

де величина $\varepsilon = H/a$ є мірою відхилення дна від площини: для плоского випадку $\varepsilon = 0$, а для напівсферичного кратера $\varepsilon = 1$. Оцінимо вплив такого кратера на форму вимірюваного профілю. Нехай у ході розпилення верхній край кратера досягає рівня z вихідного зразка (рис. 3). У цей момент в детектований сигнал дають свої внески всі ділянки поверхні, розташовані нижче цього рівня, аж до глибини $z + H$. Позначимо площу елементарної ділянки, що знаходиться на деякій проміжній глибині $z + h$ ($0 \leq h \leq H$), через $dS(h)$. Цій глибині відповідає кут $\varphi = \varphi(h)$ між нормаллю до площини зразка та локальною нормаллю до поверхні кратера. Величина $\cos \varphi = (R - H + h)/R$ визначає частку потоку вторинних частинок, що потрапляють у систему збору. Величина $\frac{dS(h)}{S(R, H)}$ відіграє

роль функції розподілу для ділянок різного складу, що дають одночасний внесок у вимірюваний сигнал. З урахуванням цього вираз для результуючого профілю набуває вигляду

$$\Pi(z) = \int_0^S \frac{dS(h)}{S(R, H)} F(z+h) \cos \varphi(h). \quad (11)$$

Тут інтегрування береться по всій площі дна кратера, який моделюється у вигляді сферичного сегмента. Елементарна ділянка dS (рис. 2) відповідає кільцю на поверхні сфери, яке лежить на глибині h , з шириною $Rd\varphi$ і радіусом, відповідно, $r = R \sin \varphi$:

$$dS(h) = 2\pi R^2 \sin \varphi d\varphi, \quad (12)$$

$$\Pi(z) = \frac{R}{H} \int_0^\Phi F(z+h(\varphi)) \sin \varphi \cos \varphi d\varphi, \quad (13)$$

$$h(\varphi) = H - R(1 - \cos \varphi), \quad \Phi = \arcsin(a/R). \quad (14)$$

У загальному випадку довільного вихідного профілю зручніше користуватися чисельним знаходженням інтеграла в правій частині (13).

Оскільки повільні первинні іони більш чутливі до планарної неоднорідності електричного поля навколо зразка та до аберацій іонної оптики, це (при інших однакових умовах) повинно призводити до більш вираженого ефекту кратера, ніж у випадку вищих енергій первинних іонів. На рис. 4 показано спотворення вихідного профілю при розпиленні багат шарової мішені внаслідок розвитку кратера, глибина якого зростає пропорційно \sqrt{t} , оскільки $\sqrt{d} = \sqrt{V_S \times t}$. Видно, що відбувається характерне пилкоподібне спотворення прямокутних імпульсів концентрації, яке відрізняється від статистичного рельєфу (рис. 2). При цьому відбувається поступове збільшення мінімального значення концентрації домішки для більш глибоких шарів. Таким чином, проблема усунення ефекту кратера залишається найважливішою при пошаровому аналізі нанорозмірних шаруватих структур.

2.4. Переважне розпилення певних компонентів

На поверхнях та міжфазних границях шаруватих структур можливе утворення інтерметалоїдів

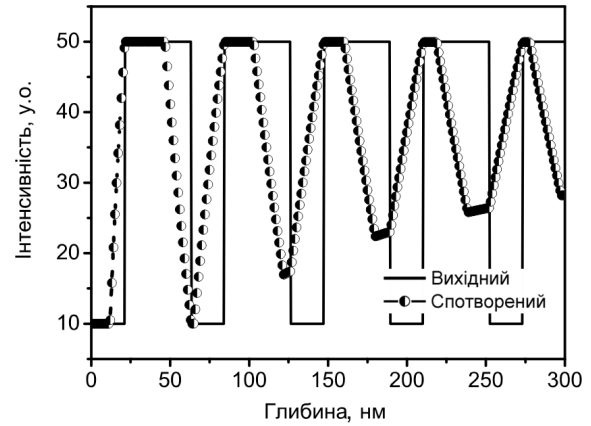


Рис. 4. Спотворення вихідного профілю при розпиленні багат шарової мішені внаслідок ефекту кратера

та оксидів складних сполук. Покажемо, що метод аналізу вторинних нейтралів дозволяє адекватно аналізувати склад таких областей, незважаючи на можливий ефект селективного розпилення. Розглянемо об'ємну фазу складу AB_n . При розпиленні поверхні, потоки атомів кожного сорту $J_{A,B}$ можна виразити через поверхневі концентрації N_S та парціальні коефіцієнти розпилення $k_{A,B}$ у вигляді

$$J_A = k_A N_S^A, \\ J_B = k_B N_S^B.$$

Хай спочатку стехіометрія поверхні відповідає об'ємній $N_S^B/N_S^A = n$. Селективність розпилення означає, що один з компонентів (наприклад, B) може емітуватися більш інтенсивно, ніж інший, тобто $k_B > k_A$. В початковий момент часу потік атомів сорту B буде більшим і концентрація на поверхні зменшиться до нового стаціонарного значення $\langle N_S^B \rangle$, яке в k_B/k_A раз менше вихідного. Стаціонарний потік компонента B буде тепер визначатися співвідношенням

$$J_B = k_B \langle N_S^B \rangle = k_B N_S^B \frac{k_A}{k_B} = k_A N_S^B.$$

Таким чином, співвідношення потоків у стаціонарному режимі $J_B/J_A = N_S^B/N_S^A$ відповідає співвідношенню об'ємних концентрацій, що є очевидним виходячи з закону збереження речовини: "все що розпорошено – проаналізовано". Таким чином, для вторинних постіонізованих нейтральних частинок, селективність розпилення не впливає на сигнал, що реєструється. У цьому полягає принципова перевага даного методу перед оже-електронною

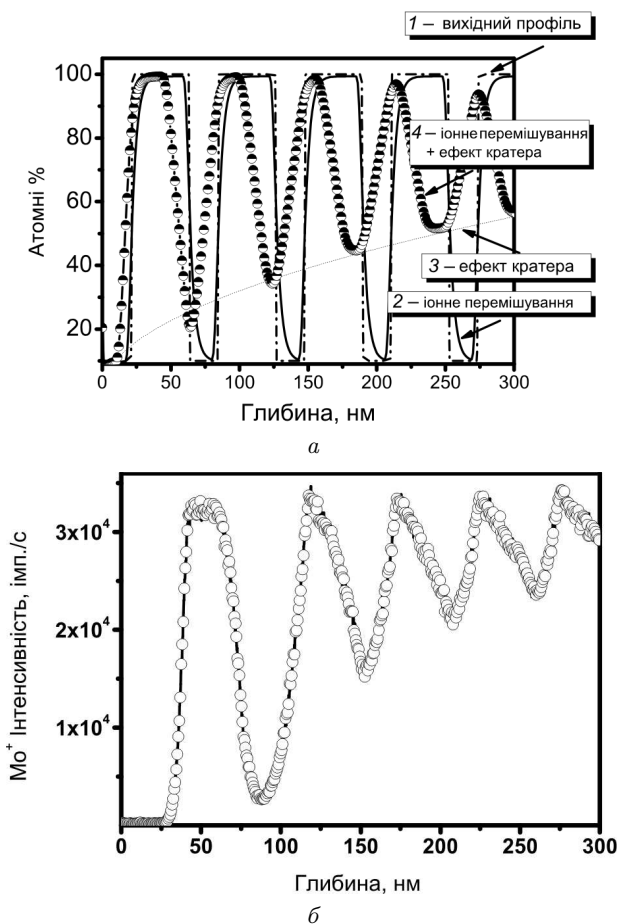


Рис. 5. Розрахований (а) та експериментальний (б) профілі розподілу Mo при розпиленні багат шарової мішені Mo-Si

спектроскопією і частково перед ВІМС. Для останньої імовірність іонізації вторинної частинки може залежати також і від найближчого оточення в матриці, яке в умовах селективності розпилення для об'єму і поверхні виявляється різним.

3. Методика експерименту та об'єкт досліджень

Багат шарові періодичні покриття були виготовлені методом послідовного магнетронного напилення шарів молибдену і кремнію. Струми магнетронів і тиск аргону в камері підтримувалися постійними, що забезпечувало сталість швидкостей осадження шарів. Швидкість осадження для молибдену була постійною при виготовленні всіх БПП і дорівнювала $\sim 0,312$ нм/с; швидкість осадження

кремнію змінювалася в межах 0,35–0,45 нм/с залежно від струму магнетронного розряду. Багат шарові покриття осаджували на підкладки з кремнію з шорсткістю поверхні 0,3–0,5 нм. В ролі мішеней використовувалися пластини молибдену і кремнію чистотою 99,5 і 99,99%, відповідно.

МСВН вимірювання розподілу домішок по глибині багат шарових Mo/Si структур були виконані на приладі INA-3 (Laybold-Heraeus) в режимі височастотного (ВЧ) розпилення низькоенергетичними іонами Ar⁺ (енергія $E_{Ar^+} = 200-450$ eV) з плазми низького тиску ($3,26 \cdot 10^{-2}$ мБар). Формування іонів здійснювалося прискорюючою напругою у вигляді прямокутних імпульсів негативної полярності з частотою 50 кГц і шпаруватістю 0,6, прикладеною до зразка. Область розпилення обмежувалася танталовими діафрагмами з внутрішніми діаметрами від 1,5 до 3 мм. Форма і глибина кратера оцінювалися за допомогою контактного профілометра DEKTAK 3030.

4. Зіставлення теоретичних та експериментальних результатів

На рис. 5 наведено теоретичний (а) та експериментальний (б) профілі розподілу молибдену в багат шаровій Mo/Si структурі. Розрахунок показує, що при розпиленні першого шару багат шарової періодичної структури спостерігається спотворення прямокутної форми розподілу концентрації Mo, характерне для іонно-променевого перемішування. За подальшого розпилення відбувається пилкоподібне спотворення профілю внаслідок комбінованої дії іонно-променевого перемішування та впливу ефекту кратера. При цьому також відбувається поступове підняття мінімального значення розмаху концентрації. Порівняння теоретично розрахованих профілів розподілу Mo (рис. 5, а) та експериментальних результатів МСВН аналізу (рис. 5, б) демонструє досить гарне узгодження.

На рис. 6 показано профілі розподілу Si при розпиленні Mo/Si структури іонами Ar в досліджуваному низькоенергетичному діапазоні. Для всіх профілів спостерігається характерне зростання інтенсивності сигналів у процесі розпилення з одночасним зростанням мінімального значення інтенсивності в місцях розташування шарів молибдену (рис. 7). Така поведінка профілів, як показали теоретичні розрахунки, пов'язана з впливом ефекту кратера на процес розпилення.

Як показало моделювання (рис. 5, а), починаючи з деякого моменту часу t_0 глибина квазісферичного кратера H від часу розпилення починає описуватися законом у вигляді $H = \alpha' \sqrt{t - t_0}$ чи $H = \alpha \sqrt{d - d_0}$, де d – товщина шару, розпоршеного до моменту часу t . В результаті мінімуми реєстрованого профілю шаруватої системи відстежують зазначену кореневу залежність. Коефіцієнт α природно назвати інтенсивністю кратероутворення. При цьому крива у вигляді $I = a \sqrt{d - d_0}$ слугує нижньою направляючою профілю інтенсивності виходу вторинних частинок, а коефіцієнт a пропорційний α . Використовуючи цю апроксимацію за експериментальними даними рис. 6 і 7 було розраховано емпіричний коефіцієнт кратероутворення $\alpha_{\text{емп}} = a/I_1$, де I_1 – величина виходу вторинних частинок у першому неспотвореному кратером максимумі профілю.

Основна причина виникнення “ефекту кратера” при іонному розпиленні поверхні пов’язана з латеральною неоднорідністю іонного пучка. Якби неоднорідність пучка не змінювалась з часом, то глибина кратера наростала б лінійно з деякою середньою швидкістю. Той факт, що ефект кратера проявляється на профілях розподілу періодичної структури як функція \sqrt{t} (рис. 4) може свідчити про вплив статистично незалежних процесів, які відбуваються внаслідок іонного бомбардування. Спостережувана залежність вказує, що пучок флюктує за густиною. Ті ділянки, які тільки-но розпилювались більш інтенсивно (наприклад, центральна частина, або ж периферія зразка) в наступні моменти часу опиняються під меншою експозицією, і навпаки. В результаті ділянки, які розташовані ближче до вихідної (до початку розпилення) поверхні постійно міняються місцями з тими, що знаходяться глибше. Такий характер поведінки фізичних систем, коли їх еволюція зумовлена випадковими переходами між близько розташованими станами, широко поширений в природі, зокрема при збудженні атомів у низькотемпературній плазмі, іонному перемішуванні в твердому тілі, формуванні статистичного нанорельєфу при розпиленні поверхні та ін.

Часові флуктуації первинного іонного пучка в процесах розпилення багатшарових зразків спостерігаються експериментально. Вони пов’язані як з нестабільністю робочих параметрів обладнання (відповідно до паспорта нашої установки: <3%),

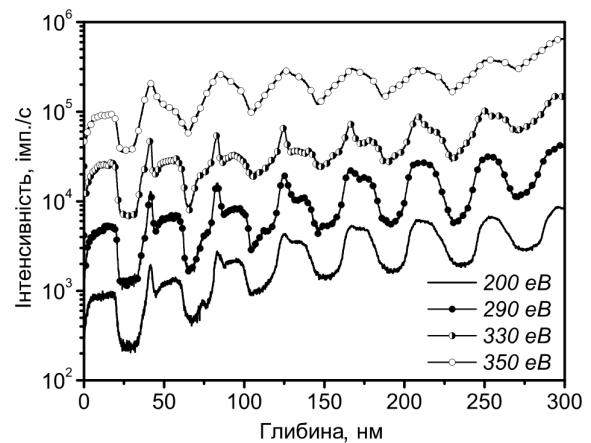


Рис. 6. Профілі розподілу домішки Si в Mo/Si багатшаровій структурі при різних енергіях первинних іонів

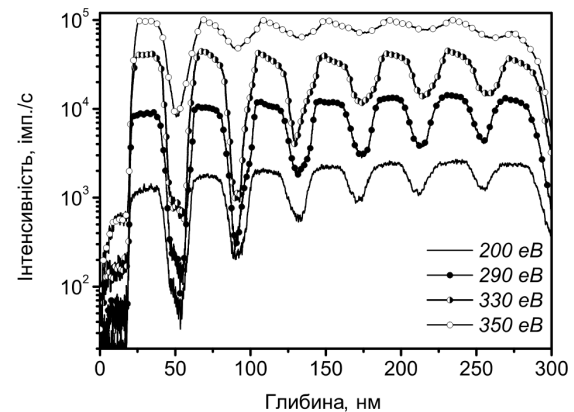


Рис. 7. Профілі розподілу домішки Mo в Mo/Si багатшаровій структурі при різних енергіях первинних іонів

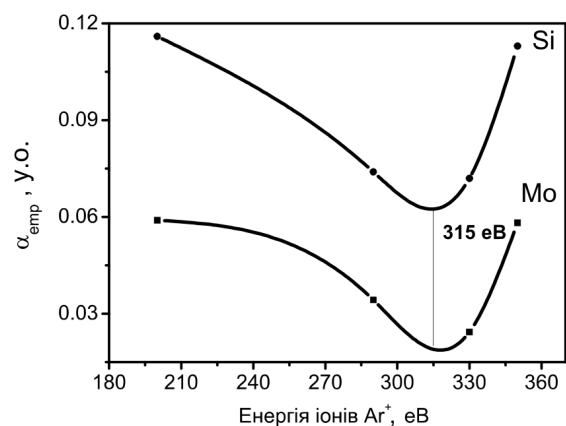


Рис. 8. Залежність емпіричного коефіцієнта кратероутворення від енергії бомбардування

так і з специфікою іонного розпорошення різних матеріалів (діелектричних, металічних та ін.). Зокрема, перехід від металічних шарів до напівпровідникових або діелектричних може призводити до розфокусування іонного променя або/і зміни густини потоку іонів.

Нормування дозволяє порівнювати кратероутворення на різних зразках при різних умовах розпилення, спираючись лише на виміряні профілі. На рис. 8 показана залежність розрахованого таким чином емпіричного коефіцієнта кратероутворення від енергії бомбардування в діапазоні від 200 до 350 еВ. Розрахунок проводився як з профілів кремнію (рис. 6), так і молібдену (рис. 7) і дав близькі результати. Обробка експериментальних залежностей дозволила виявити прихований мінімум на обох залежностях у діапазоні 314–319 еВ. Саме в цьому діапазоні енергій первинних іонів необхідно очікувати мінімального впливу ефекту кратера на профілі розподілу домішок у періодичних шаруватих структурах.

Наведені результати свідчать про те, що при низькоенергетичному розпиленні іонами аргону багат шарової Mo/Si структури є певний енергетичний інтервал (290–310 еВ), для якого ефект кратера буде найменшим.

5. Висновки

Розвинуто статистичну теорію та проведено детальний аналіз механізмів спотворення профілів розподілу домішок при низькоенергетичному МСВН аналізі багат шарових нанорозмірних періодичних покриттів. Проведено розрахунки впливу іонно-променевого перемішування, форми кратера розпилення та шорсткості поверхні на результати мас-спектрометричних вимірювань залежно від енергії розпилюючих іонів. Розраховано оптимальний діапазон енергії розпилюючих іонів (290–310 еВ), який дозволяє проводити вимірювання профілів розподілу домішок у періодичних структурах з мінімальним впливом факторів спотворення.

Для порівняння теоретичних розрахунків з проведеними експериментальними результатами було проведено дослідження багат шарових нанорозмірних періодичних структур, виготовлених методом послідовного магнетронного напилення шарів молібдену і кремнію при розпиленні іонами ар-

гону в діапазоні енергій 200–400 еВ. Розроблені математичні моделі добре описують реальні процеси взаємодії низькоенергетичних іонів та дозволяють розрахувати профілі розподілу домішок в багат шарових періодичних покриттях, виділити та мінімізувати основні фактори, які приводять до спотворення профілів.

Дану роботу було виконано за підтримки Державної цільової науково-технічної Програми “Нанотехнології та наноматеріали” на 2010–2014 роки” (проект 3.5.1.28) та спільного наукового проекту НАН України та Російського Фонду фундаментальних досліджень 2014 року (№ 76-02-14 (У)).

1. R.G. Wilson, F.A. Stevie, and C.W. Magee, *Secondary Ion Mass Spectrometry: A Practical Handbook for Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis* (John Wiley and Sons, New York, 1989).
2. <http://www.eag.com>.
3. J.C. Vickerman and D. Briggs, *ToF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry* (IM Publications, Chichester, UK, 2001).
4. I.P. Lisovskii, V.G. Litovchenko, V.B. Lozinskii, and V.P. Melnik, *Thin Solid Films* **247**, 264 (1994).
5. F. Ludwig, C.R. Eddy, O. Malis, and R.L. Headrick, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2770 (2002).
6. E. Stumpe, H. Oechsner, and H. Schoof, *Appl. Phys.* **20**, 55 (1979).
7. S. Berg and I.V. Katardjiev, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 1916 (1999).
8. К.О. Бутарев, И.П. Коваль, Ю.А. Лень, М.Г. Находкин, *Ж. Нано-електрон. фіз.* **5**(1), 01025 (2013).
9. O. Oberemok and P. Lytvyn, *Semicond. Phys. Quant. Electr. Optoelectr.* **5**, 101 (2002).
10. A. Goriachko, P.V. Melnik, A. Shchyrba, S.P. Kulyk, and M.G. Nakhodkin, *Surf. Sci.* **605**, 1771 (2011).
11. V. Melnik, A. Misiuk, V. Popov, O. Oberemok, B. Romanyuk, D. Gamov, and P. Formanek, *Ukr. J. Phys.* **32**, 34 (2007).
12. V. Melnik, D. Wolanski, E. Bugiel, A. Goryachko, S. Chernjavski, and D. Kruger, *Mater. Sci. Eng. B* **102**, 358 (2003).
13. Ю.П. Першин, В.А. Севрюкова, Е.Н. Зубарев, А.С. Оберемок, В.П. Мельник, Б.Н.Романюк, В.Г. Попов, П.М. Литвин, *Металлофизика и новейшие технологии* **35**(12), 1617 (2013).
14. D. Kruger, H. Ruker, B. Heinemann, V. Melnik, R. Kurps, and D. Bolze, *J. Vac. Sci. Technol. B* **22**, 455 (2004).
15. A. Romanyuk, P. Oelhafen, R. Kurps, and V. Melnik, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 013118 (2007).
16. D. Kruger, B. Romanyuk, V. Melnik, Ya. Olikh, and R. Kurps, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 1448 (2002).

17. *Распыление твердых тел ионной бомбардировкой*, под ред. Р. Бериша (Мир, Москва, 1984), с. 336.
18. Н.В. Костина, *Расcеяние металлических ионов поверхностью твердых тел в области низких энергий*, дисс. канд, ф.-м. наук: 01.04.04 (Пенза, 2003), с. 140.
19. А.А. Ефремов, *Исследование структурных особенностей кремний-кислородных пленок методом масс-спектрометрии вторичных ионов*, дисс. канд, ф.-м. наук: 01.04.07 (Киев, 1989), с. 225.
20. E. Chason, P. Bedrossian, K.M. Horn, J.Y. Tsao, and S.T. Picraux, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1793 (1990).
21. P. Bedrossian, J.E. Houston, J.Y. Tsao, E. Chason, and S.T. Picraux, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 124 (1991).
22. V. Poelsema, L.K. Verheij, and G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2500 (1984).
23. R. Čerapaitė-Trušinskienė, and A. Galdikas, *Medžiagotyra* **15**, 139 (2009).

Одержано 15.08.14

*А.А. Ефремов, В.Г. Литовченко, В.П. Мельник,
О.С. Оберемок, В.Г. Попов, Б.М. Романюк*

МЕХАНИЗМЫ МОДИФИКАЦИИ
ПРОФИЛЕЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ
ПРИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ
МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУР

Резюме

Проведен теоретический анализ механизмов, которые приводят к пространственному перераспределению компонентов твердотельной мишени под воздействием ионной бомбардировки. Выполнено моделирование влияния ионно-лучевого перемешивания (ion-beam mixing), формы кратера распыления и шероховатости поверхности на результаты масс-спектрометрических измерений в зависимости от

энергии распыляющих ионов. Показано, что в диапазоне энергий ионов 200–400 эВ влияние упомянутых факторов является минимальным для распыления многослойных наноразмерных периодических структур Mo/Si, изготовленных методом магнетронного напыления слоев молибдена и кремния. Экспериментальные исследования профилей распределения примесей и сравнение их с результатами моделирования позволило установить оптимальные режимы масс-спектрометрического анализа, достичь разрешения по глубине лучше 1 нм и получить профили распределения примесей, максимально приближенных к реальным.

*A.A. Efremov, V.G. Litovchenko, V.P. Melnik,
O.S. Oberemok, V.G. Popov, B.M. Romanyuk*

MECHANISMS OF DOPANT
DEPTH PROFILE MODIFICATION
DURING MASS SPECTROMETRIC
ANALYSIS OF MULTILAYER NANOSTRUCTURES

Summary

Mechanisms of the spatial redistribution of components in a solid target at its ion bombardment have been analyzed theoretically. The influence of the ion mixing, crater shape, and surface roughness on the results of mass spectrometric measurements is simulated as a function of the ion energy. All the above-mentioned factors are shown to have a minimal impact on the sputtering of nano-sized Mo/Si multilayer periodic structures in the ion energy interval of 200–400 eV. Experimental studies of the dopant depth profiles and their comparison with simulation results allowed us to establish the optimum conditions for the mass spectrometric analysis and to measure the real dopant depth profiles with a depth resolution better than 1 nm.