

11;12

Ионное распыление многокомпонентных мишеней: изменение состава поверхности и эмиссия кластеров

© Ю. Кудрявцев

Отделение твердотельной электроники Центра исследований и передового обучения Национального политехнического института, 07360 Мехико, Мексика
e-mail: yuriyk@cinvestav.mx

(Поступило в Редакцию 4 апреля 2011 г.)

Исследован эффект преимущественного распыления компонентов, наблюдаемый при облучении многокомпонентных мишеней ионами средних энергий. Для описания преимущественного распыления предложен новый термин — „выход распыления поверхности“, определяемый как среднее число атомов i -й компоненты, распыленных непосредственно из верхнего моноатомного слоя поверхности в расчете на один первичный ион. Показано, что выход распыления димера пропорционален поверхностной концентрации компоненты, образующей этот димер, что дает возможность по составу потока распыления оценивать степень преимущественного распыления и определять состав поверхности травления.

Многокомпонентные мишени составляют подавляющее большинство анализируемого материала. Строго говоря, ионного распыления однокомпонентных мишеней не существует, так как ионное облучение приводит в числе прочего к имплантации первичных ионов и формированию тонкого приповерхностного слоя сложного состава, представляющего собой смесь атомов мишени и внедренных ионов. При этом концентрация последних может достигать десятков процентов. Несмотря на сказанное, теоретическая база ионного распыления многокомпонентных мишеней довольно скудна; во многих случаях эксперименты используют эмпирические или полуэмпирические модели для описания наблюдаемых эффектов при распылении таких мишеней.

Ионное распыление мишени в первую очередь характеризуется *полным выходом распыления* (Y_{tot}), определяемым как *среднее число распыленных частиц в расчете на один первичный ион*. Для многокомпонентных мишеней также вводится понятие *парциальный выход распыления* (Y_i), который определяется как *среднее число i -й компоненты, эмитирующей в расчете на один первичный ион*. Полный и парциальный выходы распыления связаны между собой очевидными соотношениями

$$Y_i = Y_{\text{tot}} C_i^v, \quad (1a)$$

$$Y_{\text{tot}} = \sum_i Y_i, \quad (1б)$$

где C_i^v — относительная объемная концентрация i -й компоненты (очевидно, что $\sum_i C_i^v = 1$). Здесь следует отметить, что уравнения (1a), (1б) и последующие применимы для так называемого стационарного режима распыления.

Во многих случаях ионное распыление многокомпонентных мишеней сопровождается преимущественным распылением какой-либо компоненты, что приводит к обогащению поверхности трудно распыляемой компонентой. При этом состав распыленного потока в режиме

стационарного распыления соответствует объемному составу мишени. Преимущественная эмиссия более легкой и слабее связанной с поверхностью компоненты приводит к формированию тонкого приповерхностного слоя с измененным по сравнению со стехиометрией составом [1–3]. Во многих работах, посвященных преимущественному распылению, используется термин — *выход распыления компоненты* (Y_i^c), определяемый как [1] *парциальный выход распыления i -й компоненты в процессе ионного распыления, нормированный на равновесную поверхностную концентрацию этой компоненты* (C_i^s)

$$Y_i^c = \frac{Y_i}{C_i^s}. \quad (2)$$

Очевидно, что при этом $\sum_i C_i^s = 1$. Именно выход распыления компоненты используется многими исследователями для оценки степени обеднения (обогащения) поверхности той или иной компонентой в процессе ионного травления. Тем не менее определение выхода распыления компоненты, приведенное выше, некорректно. Точнее будет сказать, что такое определение не имеет физического смысла. Последнее утверждение легко доказать.

Для этого нам необходимо объединить уравнения (1a) и (2) в одно, получаем следующее соотношение:

$$Y_i^c = Y_{\text{tot}} \frac{C_i^v}{C_i^s}. \quad (3)$$

Затем полученное уравнение применим для случая, когда преимущественным распылением можно пренебречь (заметим, что это довольно часто встречающийся на практике результат). В этом случае концентрации интересующей нас компоненты на поверхности и в объеме примерно равны и получаем из уравнения (3) абсурдный результат $Y_i^c \approx Y_{\text{tot}}$.

Чтобы разрешить указанную проблему, мы ввели новое понятие для характеристики преимущественного распыления. Назовем его „выход распыления поверхности“ и определим по аналогии с парциальным выходом распыления как *среднее число частиц i , распыленных из верхнего моноатомного слоя мишени, в расчете на один первичный ион*

$$Y_i^s = Y_{\text{tot}} C_i^s. \quad (4)$$

Поверхностная концентрация C_i^s в этом уравнении соответствует концентрации интересующего нас компонента i в самом верхнем моноатомном слое, из которого и происходит на самом деле эмиссия подавляющего большинства вторичных атомов. Здесь следует напомнить, что, согласно существующей модели распыления, вероятность эмиссии атома из глубины мишени экспоненциально падает с ростом глубины, так что более 80% всех распыленных частиц, покидающих мишень, вылетают из первых двух моноатомных слоев [4].

Для введенного выше выхода распыления поверхности в случае стационарного режима распыления могут быть записаны некоторые очевидные соотношения

$$Y_{\text{tot}} = \sum_i Y_i^s, \quad (5a)$$

$$\frac{Y_i^s}{Y_j^s} = \frac{C_i^s}{C_j^s}, \quad (5б)$$

$$Y_i^s = Y_i \frac{C_i^s}{C_i^v}. \quad (5в)$$

Последнее соотношение указывает на степень изменения выхода распыления поверхности в результате преимущественного распыления одной из компонент, например компоненты j . В этом случае поверхность обогащается (по сравнению с объемом) второй компонентой (i), что приводит к увеличению выхода распыления поверхности этой компоненты в C_i^s/C_i^v раз.

Здесь же стоит отметить, что вновь введенная характеристика преимущественного распыления не обладает недостатком *выхода распыления компоненты*, определяемого уравнением (3), и правильно описывает выход компоненты i в случае пренебрежимо малого эффекта преимущественного распыления. В этом случае из уравнения (5в) получаем $Y_i^s \approx Y_i$.

В качестве следующего важного момента рассмотрим, как введение нового определения для выхода распыления компоненты скажется на количественных оценках преимущественного распыления, проводимых с использованием уравнений, полученных ранее. Например, хорошо известное уравнение Андерсена–Зигмунда [5] может быть использовано как в оригинальной записи, связывающей парциальные выходы распыления компонент с их поверхностной концентрацией, так и переписано для выходов распыления поверхности компонент как

функции их объемной концентрации

$$\begin{aligned} \frac{Y_i^s}{Y_j^s} &= \frac{C_i^s}{C_j^s} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{2m} \left(\frac{U_j}{U_i} \right)^{1-2m} \rightarrow \\ &\rightarrow \frac{Y_i^s}{Y_j^s} = \frac{C_i^v}{C_j^v} \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{2m} \left(\frac{U_i}{U_j} \right)^{1-2m}. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь M_i и U_i представляют собой массу и энергию связи с поверхностью соответственно, m — параметр зависящий от энергии первичных ионов. Аналогичные преобразования могут быть сделаны и для других соотношений, используемых для оценки преимущественного распыления.

Но не только это было причиной введения нового понятия. Одно из основных достоинств определения выхода распыления поверхности — это то, что его можно сделать экспериментально. В работе [6] было предположено, что поток вторичных частиц, распыленный из многокомпонентной мишени, должен нести в себе информацию о преимущественном распылении какой-либо из компонент. Ниже мы покажем, как эту информацию можно получать практически.

Вспомним прежде всего, что в состав потока распыления входят не только атомные частицы, но и кластеры: двух-, трех- и более атомные образования. Эмиссия двухатомных кластеров, или димеров, хорошо описывается в рамках так называемой статистической модели (СМ) образования кластеров [7]. В рамках этой модели димеры формируются непосредственно над эмитирующей поверхностью в процессе рекомбинации двух атомов, эмитирующих независимо друг от друга в результате развития в приповерхностном слое мишени каскада столкновений, спровоцированных первичным ионом. Выход димеров в результате рекомбинации был рассчитан Герхардом в работе [7]: он оказался пропорционален квадрату выхода распыления (Y)

$$Y_{i_2} \approx kY^2. \quad (7)$$

Здесь k — коэффициент, зависящий от размеров каскада столкновения, генерируемого первичным ионом. Герхард рассматривал только монокомпонентные мишени, так что его соотношения для многокомпонентных мишеней должны быть модифицированы. Детальный анализ вывода уравнения (7) в работе [7] позволил нам заключить [6], что Герхардом рассматриваются только атомы, эмитирующие из верхнего моноатомного слоя. Это, в частности, очевидно из статистического подсчета возможных „соседей“ эмитирующего атома, расположенных в пределах круга с радиусом f вокруг этого атома, которые могут эмитировать примерно в то же время и с приблизительно такой же энергией и образовать в итоге кластер (вывод уравнения 2.10 в работе [7]). Для монокомпонентной мишени это не приводит к ошибке из-за очевидного соотношения $Y_{\text{tot}} = Y_i = Y_i^s$. Однако в случае многокомпонентных мишеней выход

распыления Y в уравнении (7) должен быть заменен на среднее число частиц данного сорта, распыленных из верхнего моноатомного слоя, т. е. на выход распыления поверхности, введенный в настоящей работе. Как уже упоминалось выше, вероятность эмиссии вторичных атомов экспоненциально падает с ростом „глубины“ залегания атома, поэтому вкладом атомов из более глубоких слоев в выход распыления поверхности можно в первом приближении пренебречь. Здесь стоит отметить еще один важный момент, позволяющий делать такое упрощение. Дело в том, что наиболее вероятная энергия распыленного атома зависит от глубины его выхода, так что более энергичные атомы вылетают с большей глубины и наоборот, как подробно рассмотрел Зигмунд в своей работе [5]. Более энергичный атом имеет гораздо меньшую вероятность рекомбинировать с другим атомом и сформировать димер, чем „медленный“. Это очевидно из сравнения энергоспектров распыленных атомов и димеров: для последних энергоспектр гораздо уже, с более круто спадающим „хвостом“ и с меньшим значением наиболее вероятной энергии эмиссии [8].

Таким образом, получаем, что в уравнении Герхарда в случае многокомпонентных мишеней выход распыления димера пропорционален квадрату выхода распыления поверхности. То есть последний может быть определен экспериментально путем измерения выхода соответствующего димера i_2 . При этом коэффициент k в уравнении (7) определяется, как и ранее, по размеру каскада столкновений. Тогда из уравнения (7) имеем $Y_{i_2} \approx k Y_{\text{tot}}^2 C_i^{s^2}$. Отсюда находим, что отношение выходов двух димеров разных компонент i_2 и j_2 пропорционально отношению их поверхностных концентраций в квадрате

$$\frac{Y_{i_2}}{Y_{j_2}} \approx \left(\frac{C_i^s}{C_j^s} \right)^2. \quad (8)$$

Полученное выражение имеет простое физическое объяснение. Рекомбинация двух независимо распыленных атомов происходит на очень маленьком расстоянии от поверхности ($< 6 \text{ \AA}$), было показано на основе компьютерного моделирования по методу молекулярной динамики и с помощью метода Монте-Карло [8]. А это означает, что рекомбинировать могут только те атомы, которые изначально находились на эмитирующей поверхности очень близко друг к другу. Удаленные друг от друга атомы могут „встретиться“ в процессе эмиссии, только если их углы вылета сильно отличаются. Но такие атомы не смогут рекомбинировать, так как их импульсы тоже будут сильно отличаться и энергии их притяжения будет недостаточно для преодоления этой разности импульсов и образования молекулы. Поэтому в случае многокомпонентных мишеней появляется сильная зависимость вероятности образования димеров от поверхностной концентрации компоненты: уменьшение поверхностной концентрации компоненты i приводит к увеличению среднего расстояния между двумя поверхностными атомами этой компоненты, а это, в свою

очередь, ведет к уменьшению вероятности образования димера из этих атомов, и наоборот.

Таким образом, мы получили новый экспериментальный метод изучения преимущественного распыления поверхности непосредственно по составу распыленного потока. Сейчас, как правило, контролируемое ионное распыление проводится в одной высоковакуумной системе, а затем состав поверхности травления изучается в другой системе с помощью поверхностно-чувствительных методов типа электронной оже-спектроскопии, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия или методом рассеяния медленных ионов. Очевидно, что перенос образцов из одной системы в другую приводит к внесению трудно контролируемой ошибки за счет изменения состава (за счет адсорбции посторонних примесей) и структуры поверхности (за счет реконструкции поверхности после выключения ионного травления) в процессе переноса, даже если он осуществляется в вакууме. Предлагаемый в настоящей работе метод лишен указанных недостатков: анализ состава объема мишени и ее поверхности, измененной в процессе ионного травления, может быть проведен одновременно в масс-спектрометре вторичных нейтралей в результате одного измерения.

Здесь следует сделать одно важное замечание. Уравнение (8) нужно очень аккуратно использовать для сравнения с результатами эксперимента. Дело в том, что эмиссия вторичных частиц имеет сложное угловое распределение, особенно в случае распыления с энергиями первичных ионов ниже 1 keV . Угловое распределение для однокомпонентной мишени считается косинусоидальным, тогда как в случае распыления многокомпонентной мишени эмиссия каждой компоненты может сильно отличаться от закона косинуса. При этом более легкая компонента, как правило, вылетает ближе к нормали, а более тяжелая — под большим углом к нормали. Эмиссия же кластеров подчиняется еще более сложной зависимости. Для одноатомных мишеней в общем виде выход кластеров пропорционален $\cos^b(t)$, где b — параметр, зависящий от числа атомов в кластере, энергии первичных (и вторичных) ионов и от ряда других параметров [8]. Угловая же зависимость выхода кластеров из многокомпонентных мишеней еще плохо изучена. Сказанное необходимо учитывать при сравнении экспериментальных выходов кластера и атомов, потому что вторичный распыленный поток измеряется обычно под углами вылета близких к нормали, из-за существующей конфигурации узлов оптической системы масс-спектрометров.

В заключение следует отметить, что новое понятие, введенное в настоящей работе, названное „выход распыления поверхности“, правильно характеризует процесс преимущественного распыления многокомпонентных мишеней. Значение выхода распыления поверхности может быть найдено экспериментально для любой компоненты, любой мишени и в любом режиме распыления из выхода димеров данной компоненты.

Сравнение выхода димеров разных компонент дает ответ на вопрос о преимущественном распылении одной из них, что представляет собой новый экспериментальный метод изучения преимущественного распыления многокомпонентной мишени непосредственно по составу распыленного потока.

Работа выполнена в рамках проекта CONACYT (Мексика), грант № 79812.

Список литературы

- [1] *Betz G., Wehner G.K.* In „Sputtering by particle bombardment II“, edited by R. Behrisch, Springer-Verlag, Berlin, 1983. P. 89.
- [2] *Malherbe J.B.* // Critical Review in Solid State and Material Science. 1994. Vol. 19. P. 129–195.
- [3] *Sigmund P.* // Mat. Fiz. Medd. Dan. Vid. Selsk. 1993. P. 1.
- [4] *Wittmaack K.* In „Sputtering by particle bombardment III“, edited by R. Behrisch and K. Wittmaack, Springer-Verlag, Berlin, 1991. P. 161.
- [5] *Sigmund P.* In „Sputtering by particle bombardment I“, edited by R. Behrisch, Springer-Verlag, Berlin, 1981. P. 18.
- [6] *Кудрявцев Ю.* Эмиссия нейтралей из полупроводниковых соединений $A_{III}B_V$ при распылении ионами низких энергий. Диссертация. Санкт-Петербургский государственный технический университет, С.-Петербург, 1998.
- [7] *Gerhard W.Z.* // Physik B. 1975. Vol. 22. P. 31–39.
- [8] *Yamamura Y.* Proceedings of the 9th Int. Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry / Ed. by A. Benninghoven et al., N.Y.: Wiley, 1994. P. 3.