

11;12

## Оптимальные режимы ионной имплантации и отжига для стимулирования вторичной отрицательной ионной эмиссии

© З.А. Исаханов, З.Э. Мухтаров, Б.Е. Умирзаков, М.К. Рузибаева

Институт электроники им. У.А. Арифова АН Республики Узбекистан,  
Ташкент, Узбекистан  
e-mail: isakhanov@aie.uz

(Поступило в Редакцию 26 июля 2010 г.)

Определены тип, энергия, доза ионов и температура прогрева, которые позволяют обеспечить стабильную минимальную работу выхода поверхности в течение одного цикла эксперимента (не менее 2–3 min). Вторичные ионные масс-спектрограммы снимались с использованием ионов  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ba}^+$  и  $\text{Ar}^+$ . В качестве объектов исследования использованы образцы  $\text{Cu}$ ,  $\text{Al}$  и  $\text{Mo}$ . Установлены оптимальные режимы ионной имплантации и температура активации, обеспечивающие стабильную минимальную работу выхода поверхности исследуемых образцов. Образцы, имплантированные ионами  $\text{Ba}^+$ , выдерживают более высокие температурные и токовые нагрузки, чем образцы, имплантированные ионами  $\text{Cs}^+$ . Однако в случае  $\text{Cs}^+$  работа выхода уменьшается больше (до 1.9 eV). Показано, что при  $e\varphi \leq 1.85\text{--}1.9\text{ eV}$  практически не наблюдается выход нейтральных распыленных частиц с поверхности.

### Введение

В настоящее время вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС) является наиболее чувствительным методом изучения элементного и химического состава поверхности и приповерхностных слоев материалов различной природы. Для существенного увеличения чувствительности прибора в основном применяется два метода [1–3]:

1 — ионизация интегрально-распыленных частиц с поверхности при ионной бомбардировке;

2 — осаждение на поверхность материалов электроотрицательных (для стимулирования вторичной положительной ионной эмиссии, ВПИЭ) или электроположительных (для стимулирования вторичной отрицательной ионной эмиссии, ВОИЭ) или электроположительных (для стимулирования вторичной отрицательной ионной эмиссии, ВОИЭ) элементов.

Первый метод требует включения в экспериментальный прибор дополнительных сложных узлов, при этом не всегда имеется возможность одинаково ионизовать атомы различных элементов и соединений. Вторым методом не получил такого широкого применения, так как при использовании стимулирования как ВПИЭ, так и ВОИЭ, возникла проблема стабильного сохранения степени покрытия поверхности атомами-активаторами на время многократного снятия полного спектра, что необходимо для проведения количественного анализа. При реализации метода ВИМС поверхность мишени бомбардируется пучком ионов, и адсорбированный слой распыляется и слетает с поверхности.

Ранее [4] нами был предложен новый метод стимулирования ВОИЭ предварительной имплантации ионов щелочных металлов в поверхностный слой твердого тела с последующим его нагревом. Сущность предлагаемого метода заключается в следующем. Исследуемый об-

разец заранее имплантируется ионами цезия с энергией в диапазоне 15–20 keV до накопления в поверхностном слое атомов цезия до дозы  $10^{18}\text{--}10^{19}\text{ cm}^{-3}$ , затем образец нагревается при постепенном повышении температуры. Уровень температуры устанавливается таким, чтобы интенсивность пика отрицательно заряженного атома элемента с малым электронным сродством (например, алюминия,  $\text{Al} = 0.52$ ) становилась максимальной. При этом считается, что на поверхности исследуемого образца появляется возобновляемое покрытие из числа имплантированных атомов, обеспечивающее минимальную работу выхода поверхности. После этого проводилось исследование элементного состава поверхности методом ВИМС. Однако в этих работах не были установлены оптимальные режимы имплантации и отжига.

Данная работа посвящена определению типа, энергии, дозы ионов и температуры прогрева, которые позволяют обеспечить стабильную минимальную работу выхода поверхности в течение проведения одного цикла эксперимента (не менее 2–3 min). В качестве легирующих ионов были выбраны  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Ba}^+$ . ВИМС снимались с использованием этих ионов и ионов  $\text{Ar}^+$ . В качестве объектов исследования использованы образцы  $\text{Cu}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Si}$  и  $\text{Mo}$ . Основные эксперименты проводились для образцов молибдена, имплантированных ионами  $\text{Ba}^+$  и  $\text{Cs}^+$ . Использование молибдена позволило многократно повторить эксперименты, очищая его поверхности высокотемпературным нагревом. Методика эксперимента и экспериментальные приборы подробно описаны в [4].

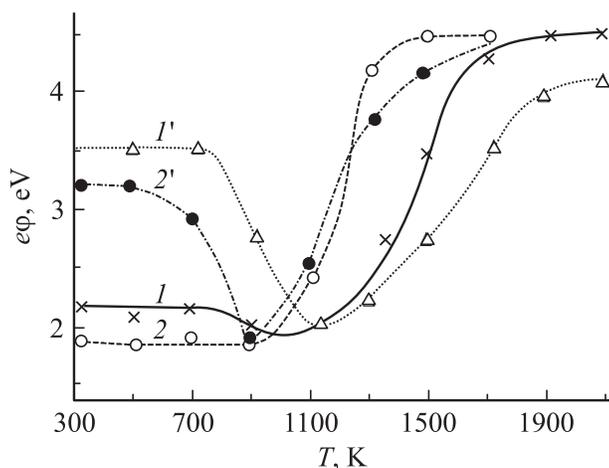
### Результаты экспериментальных исследований

Известно, что в процессе бомбардировки твердых тел ионами наряду с внедрением последних

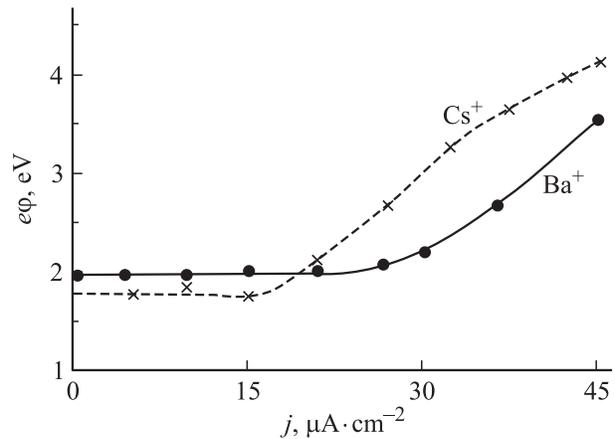
в приповерхностные слои образца наблюдается частичная адсорбция их на поверхности. При низких энергиях ( $E_0 = 0.5\text{--}1\text{ keV}$ ) и высоких дозах ионов ( $D \geq 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ ) поверхность Мо покрывается пленкой атомов легирующих элементов толщиной  $d = 0.5\text{--}1$  монослой, и работа выхода уменьшается до минимума. С ростом энергии ионов поверхностная концентрация активных элементов уменьшается, следовательно, изменение  $e\phi$  меньше. В этом случае, проводя постимплантационный отжиг, можно уменьшить  $e\phi$  до минимума.

На рис. 1 приведены зависимости работы выхода  $e\phi$  от температуры нагрева для образцов Мо, легированных ионами  $\text{Ba}^+$  и  $\text{Cs}^+$  с разными энергиями при дозе насыщения  $D \sim 6 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ . Прогрев при каждой температуре продолжается в течение 30 min. Измерения проводились после остывания мишени. Видно, что изменение  $e\phi$  ионно-легированного Мо при термообработке зависит от энергии бомбардирующих ионов.

При низких энергиях ионов значение  $e\phi$  до  $T \approx 700\text{--}800\text{ K}$  практически не меняется. Дальнейшее увеличение температуры для Мо, легированного ионами  $\text{Cs}^+$ , приводило к быстрому росту  $e\phi$  до  $3.5\text{--}4\text{ eV}$ , а для Мо, легированного ионами  $\text{Ba}^+$ , кривая  $e\phi(T)$  проходит через небольшой минимум в области  $T = 900\text{--}1000\text{ K}$ . По-видимому, в случае  $\text{Ba}^+$  на поверхности образуется пленка толщиной, превышающей  $d = 0.5\text{--}1$  монослоя. После прогрева при  $T = 900\text{--}1000\text{ K}$  из-за частичного испарения Ва с поверхности толщина пленки уменьшается до оптимальной. В интервале  $T = 1100\text{--}1600\text{ K}$  работа выхода возрастает от  $\sim 2$  до  $\sim 4\text{ eV}$ . При высоких энергиях ионов кривые  $e\phi(T)$  проходят через минимум: в случае  $\text{Cs}^+$  при  $T = 850\text{--}900\text{ K}$ , а в случае  $\text{Ba}^+$  — при  $1000\text{--}1100\text{ K}$ .



**Рис. 1.** Изменение работы выхода поверхности от температуры нагрева для Мо, имплантированного ионами  $\text{Ba}^+$  ( $1, 1'$ ) и  $\text{Cs}^+$  ( $2, 2'$ ), при  $D = 6 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-2}$  с разными энергиями:  $1, 2$  —  $E_0 = 0.5$ ;  $1', 2'$  —  $5\text{ keV}$ .



**Рис. 2.** Зависимость  $e\phi$  от плотности тока ионов  $\text{Ar}^+$  для Мо, имплантированного ионами  $\text{Ba}^+$  и  $\text{Cs}^+$  с  $E_0 = 5\text{ keV}$ . В процессе бомбардировки образец стимулировался прогревом при  $T = 1100\text{ K}$  для  $\text{Ba}^+$ ; при  $90\text{ K}$  для  $\text{Cs}^+$ . Время бомбардировки для каждой плотности тока 15 min.

Следующим шагом наших исследований было исследование изменения значений  $e\phi$  постоянно нагретой ионно-легирующей мишени при бомбардировке ионами  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Ba}^+$  с разной плотностью тока. В качестве примера на рис. 2 приведена зависимость  $e\phi$  от плотности тока ионов  $\text{Ar}^+$  для нагретой мишени Мо, легированной ионами  $\text{Ba}^+$  и  $\text{Cs}^+$  с  $E_0 = 5\text{ keV}$ . Энергия ионов  $\text{Ar}^+$  была равна  $6.7\text{ keV}$  (масс-спектры обычно снимались при  $E_0 = 6.7\text{ keV}$ ). Видно, что значение  $e\phi$  в случае имплантации  $\text{Cs}^+$  начинает увеличиваться с  $j \approx 15\text{--}20\text{ μA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , в случае имплантации  $\text{Ba}^+$  — с  $j \approx 25\text{--}30\text{ μA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Таким образом, образцы, имплантированные ионами  $\text{Ba}^+$ , выдерживают относительно высокие температурные и токовые нагрузки, а образцы, имплантированные ионами  $\text{Cs}^+$ , обладают сравнительно низкой работой выхода.

Наши дальнейшие исследования показали, что при низких энергиях и высоких дозах ионов, хотя  $e\phi$  образцов резко уменьшается и они выдерживают значительные токовые и температурные нагрузки, их поверхностная область сильно обогащается атомами легирующей примеси (до  $30\text{--}40\text{ at.}\%$ ). Это существенно влияет на состав и структурные свойства поверхностных слоев, а в некоторых случаях может привести к образованию химических соединений (например, в случае кремния). Влияние внедренных атомов имплантированных элементов будет несущественным, если их концентрация меньше чем  $\leq 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ . В частности, такой уровень концентрации атомов Ва и Мо достигается при  $E_0 = 10\text{--}15\text{ keV}$  и  $D \approx 10^{16}\text{ cm}^{-2}$  после прогрева при  $T \approx 100\text{ K}$ . Прогрев также приводит к полной кристаллизации разупорядоченного в процессе ионной имплантации поверхностного слоя. Известно [4], что уменьшение  $e\phi$  приводит к резкому увеличению концентрации отрицательных ионов и уменьшению концентрации нейтральных частиц.

Изменение  $e\phi$  и интенсивности пика Mo в высоком вакууме и атмосфере кислорода при термическом активировании Mo, имплантированного ионами  $Ba^+$  с  $E_0 = 10 \text{ keV}$

Температура активации T, К	В высоком вакууме $P = 10^{-6} \text{ Pa}$					В атмосфере O, с давл. $P = 10^{-4} \text{ Pa}$				
	300	700	800	900	1000	800	900	1000	1200	1300
Работа выхода $e\phi$ , eV	4.1	3.2	2.0	2.0	2.1	3.0	2.05	1.85	1.8	2.0
Интенсивность $I_{Mo}$ , а.у.	12	18	120	125	100	20	80	140	140	95

В [4] показано, что при уменьшении работы выхода Mo до  $\sim 1.9 \text{ eV}$  интенсивность пика подложки имеет наибольшее значение, а эмиссия нейтральных частиц практически отсутствует. Это и позволяет использовать масс-спектрометрию для количественного анализа.

Отметим, что увеличение энергий ионов до 20–25 keV приводило к увеличению интенсивности распыления поверхности и увеличению температуры нагрева до 1000–1100 K для ионов  $Cs^+$ , 1300–1400 K для ионов  $Ba^+$ . При этом максимальное уменьшение  $e\phi$  не наблюдалось. Нами установлено, что оптимальная энергия ионов предварительного легирования лежит в пределах 10–15 keV. Наибольшее уменьшение работы выхода нами наблюдалось при прогреве ионно-имплантированного образца в атмосфере кислорода.

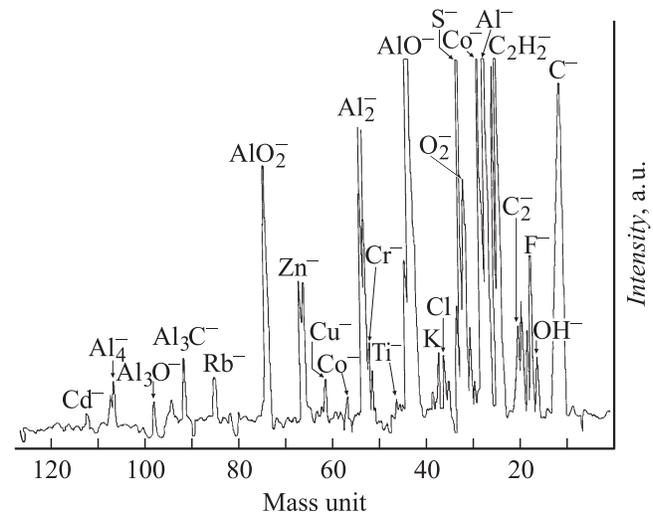
В таблице приведены изменения работы выхода и интенсивности пика Mo, полученные после прогрева в различных условиях легирования Mo, имплантированного ионами  $Ba^+$  с  $E_0 = 10 \text{ keV}$  при  $D \approx 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Измерения проводились после остывания мишени. Из таблицы видно, что с уменьшением  $e\phi$  интенсивность максимумов масс-спектрограмм Mo резко увеличивается. При  $e\phi \approx 1.85\text{--}1.9 \text{ eV}$  интенсивность этого максимума достигает наибольшего значения:  $I_{Mo} \approx 140$ . Дальнейшее уменьшение  $e\phi$  не приводит к изменению  $I_{Mo}$ . прогрев в атмосфере кислорода Mo, имплантированного ионами  $Cs^+$ , приводил к уменьшению  $e\phi$  до 1.65–1.7 eV. Образцы, активированные в атмосфере кислорода, выдерживали значительные токовые нагрузки (до  $j \approx 40\text{--}50 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). При  $j \leq 40\text{--}50 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  в случае  $Ba^+$ , активированного в атмосфере кислорода,  $e\phi$  практически не изменилась в течение 10–12 min без температурной поддержки. Но и в этом случае наибольшее увеличение  $I_{Mo}$  наблюдалось при  $e\phi \approx 1.8 \text{ keV}$ . Исходя из этого можно предполагать, что при  $e\phi \approx 1.8\text{--}1.9 \text{ eV}$  распыленные частицы практически не выходят в виде нейтральных атомов. Последнее условие для Mo, имплантированного ионами  $Cs^+$ , выполняется при активировании как в высоком вакууме, так и в атмосфере кислорода, а в случае ионов  $Ba^+$  — только при активировании в атмосфере кислорода.

На рис. 3 представлен оригинальный масс-спектр, полученный при бомбардировке промышленного образца алюминия пучком ионов  $Cs^+$  с энергией 6.7 keV. Образец алюминия предварительно имплантировался ионами  $Cs^+$  с  $E_0 = 15 \text{ keV}$  при  $D = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , и спектрограмма была снята при  $T = 900 \text{ K}$ . При этом работа выхода

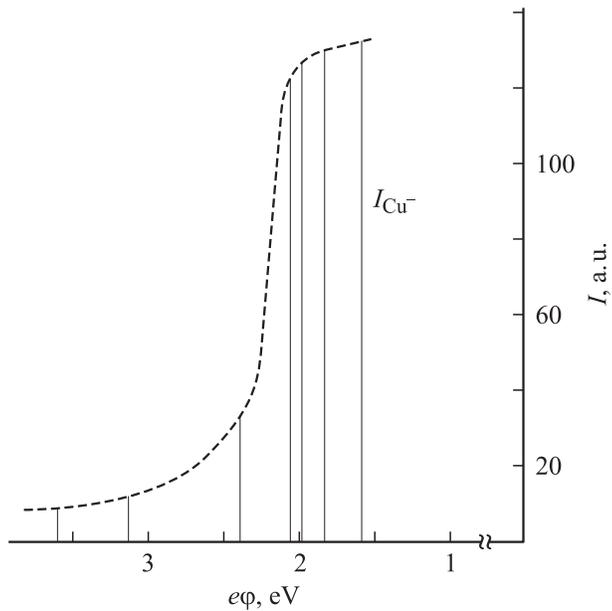
поверхности уменьшалась до 1.9 eV и за время снятия масс-спектрограммы практически не менялась. Видно, что в масс-спектрограмме наряду с интенсивными пиками Al содержится ряд пиков, обусловленных наличием различных примесных атомов и молекул. Отметим, что пики примесных атомов, концентрация которых меньше чем 0.1 at.% (например,  $Cd^-$ ,  $Ti^-$ ), в спектре неактивированного Al практически не обнаруживались.

Таким образом, нейтральные частицы, распыляемые с поверхности под действием ионного пучка, эффективно заряжаются в отрицательные ионы и соответственно наблюдается стимулирование ВОИЭ, что позволяет не только обнаруживать примесные атомы в малых концентрациях, но и проводить количественный анализ.

На рис. 4 приведена зависимость интенсивности пика  $Cu^-$  от работы выхода поверхности промышленного образца Cu. Видно, что резкое увеличение интенсивности пика  $Cu^-$  наблюдается при уменьшении  $e\phi$  от 2.5 до 1.9 eV, что объясняется интенсивной ионизацией нейтральных атомов Cu. При  $e\phi \leq 2 \text{ eV}$  интенсивность пика  $Cu^-$  практически не меняется. По-видимому, при  $e\phi \approx 2 \text{ eV}$  происходит полная ионизация нейтральных атомов Cu. Аналогичная зависимость наблюдается для других пиков Cu и примесных атомов. При этом об-



**Рис. 3.** Масс-спектрограмма отрицательных ионов, снятая при термической активации промышленного образца Al, предварительно имплантированного ионами  $Cs^+$  с энергией  $E_0 = 15 \text{ keV}$  при  $D = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Спектр снят при бомбардировке Al ионами  $Cs^+$  с  $E_0 = 6.7 \text{ keV}$ .



**Рис. 4.** Зависимости интенсивности  $I_{\text{Cu}^-}$  от  $e\phi$  для промышленного образца Cu. Спектры сняты при бомбардировке Cu ионами  $\text{Cs}^+$  с  $E_0 = 6.7 \text{ keV}$ .

наружено, что значение  $e\phi$ , при котором происходит полная ионизация, в определенной мере зависит от типа атомов. В частности, полная ионизация наблюдается при  $e\phi \approx 2.1 \text{ eV}$ , а в случае примесных атомов Fe полная ионизация не происходит вплоть до  $e\phi \approx 1.7 \text{ eV}$ .

## Заключение

1. Установлены оптимальные режимы ионной имплантации и температура активации, обеспечивающие стабильную минимальную работу выхода поверхности исследуемых образцов.

2. Установлено, что образцы, имплантированные ионами  $\text{Ba}^+$ , выдерживают более высокие температурные и токовые нагрузки, чем образцы, имплантированные ионами  $\text{Cs}^+$ . Однако в случае  $\text{Cs}^+$  работа выхода уменьшается больше (до  $1.9 \text{ eV}$ ).

3. Установлено, что температурная активация ионно-имплантированных образцов в атмосфере кислорода приводит к уменьшению  $e\phi$  до  $1.6\text{--}1.8 \text{ eV}$ . Работа выхода этих образцов при ионной бомбардировке с  $j \approx 10\text{--}15 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  практически не изменяется в течение  $8\text{--}10 \text{ min}$ . Это позволяет снимать спектры ВИМС активированных образцов без температурной поддержки.

4. Показано, что при  $e\phi \leq 1.85\text{--}1.9 \text{ eV}$  практически не наблюдается выход нейтральных распыленных частиц с поверхности. При нагреве Mo, Cu и Al степень покрытия поверхности адсорбированными атомами цезия из-за диффузии их из числа заранее имплантированных атомов цезия такова, что она сильно снижает работу выхода и нейтральные частицы, распыляемые с поверхности

под действием ионного пучка, эффективно заряжаются в отрицательные ионы и соответственно наблюдается стимулирование ВОИЭ.

Работа выполнена при поддержке гранта Академии наук республики Узбекистан по фундаментальным исследованиям ФА-Ф2-Ф102.

## Список литературы

- [1] Распыление твердых тел ионной бомбардировкой / Под ред. Р. Бериша. М.: Мир, 1984. 336 с.
- [2] Абдуллаева М.К., Аюханов А.Х. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1971. Т. 3. С. 404.
- [3] Черетин В.Т. Ионный зонд. Киев: Наук. думка, 1981. 328 с.
- [4] Алиев А.А., Исаханов З.А., Мухтаров З.Э., Рузибаева М.К. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 1. С. 110.