

08

Распыление поверхности мишени ионами Cs⁺: стационарная концентрация имплантированного цезия и эмиссия кластеров CsM⁺

© Ю. Кудрявцев,¹ R. Asomoza,¹ M. Mansurova,² L.A. Perez,² В.М. Король³

¹ Секция твердотельной электроники Центра исследований и передового обучения, Национального политехнического института, 07360 Мехико, Мексика

² Физический институт, Независимый национальный университет, А.Р. 20–364, 01000 Мехико, Мексика

³ Научно-исследовательский институт физики, Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: yuriyuk@cinvestav.mx

(Поступило в Редакцию 28 мая 2012 г.)

Проведено экспериментальное исследование изменения работы выхода поверхности полупроводников Si и GaAs при облучении ионами цезия. Рассмотрен механизм образования кластерных ионов CsM⁺ (где M — анализируемый элемент). Рассчитаны потенциалы ионизации некоторых молекул CsM и предложена простая экспериментальная методика по определению поверхностной концентрации цезия, имплантированного в приповерхностную область различных материалов в процессе их распыления ионами цезия. Методика основана на использовании предварительно имплантированного в анализируемый образец калия как „внутреннего стандарта“.

Введение

Ионное распыление поверхности мишени широко используется в аналитике для послойного анализа полупроводниковых приборов и структур и составляет основу метода масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ). По своей физической природе ионное облучение материала — комплексный процесс, в числе прочего приводящий к изменению состава облучаемой поверхности: тонкий приповерхностный слой мишени после облучения представляет собой некую „смесь“ атомов мишени и имплантированных первичных ионов [1]. Этот факт широко используется в современной МСВИ: распыление анализируемых материалов осуществляется „электрически активными“ ионами кислорода и цезия. В первом случае имплантация кислорода приводит к формированию тонкого слоя оксида на поверхности [2,3], что приводит к увеличению ее работы выхода. Как следствие, на 2–3 порядка увеличивается вторично-ионная эмиссия (ВИЭ) положительных ионов. Во втором случае имплантированные ионы цезия формируют поверхностные электрические диполи, электрическое поле которых значительно понижает работу выхода поверхности. При этом ВИЭ отрицательных ионов возрастает на 2–3 порядка [4,5]. В основе описываемых эффектов лежит экспоненциальная зависимость эмиссии вторичных положительных и отрицательных ионов от работы выхода эмитирующей поверхности [3]:

$$P^+ \propto \exp[-(I_p - \Phi^*)/\varepsilon_p], \quad (1a)$$

$$P^- \propto \exp[-(\Phi^* - A_e)/\varepsilon_n], \quad (1b)$$

где Φ^* — работа выхода мишени, находящейся под ионным облучением, I_p и A_e — потенциал ионизации

и сродство к электрону эмитируемого атома, ε_i — параметр, характеризующий режим ионного распыления (в некоторых моделях образования ионов этот коэффициент определяется „мгновенной температурой“ в каскаде столкновений [6]).

Однако, несмотря на практическое значение описанного эффекта, остается до сих пор неизвестной точная концентрация ионов, имплантированных в приповерхностный слой мишени в процессе ионного травления. Существующие экспериментальные данные по составу облученной поверхности, полученные разными методами анализа поверхности, такими как: электронная оже-спектроскопия (ЭОС), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), обратное (резерфордское) рассеяние ионов (ОРИ) и другими методами, дают противоречивые результаты. Например, в случае распыления кремния ионами цезия (наиболее изученная проблема) в литературе приводятся данные по приповерхностной концентрации цезия от 3.4 до 80 at.% в случае распыления ионами цезия с энергией от 1 до 10 keV и углами падения первичных ионов от 20 до 60° относительно нормали [7–17]. Состав поверхности определяет процесс образования вторичных ионов при распылении, поэтому очевидно, что такой разброс экспериментальных данных не позволяет исследовать процесс ВИЭ, а также использовать существующие модели ВИЭ для количественного анализа методом МСВИ.

В настоящей работе авторы критически рассмотрели существующие экспериментальные данные по составу и работе выхода поверхности травления, предложили и обосновали новую модель образования кластеров CsM⁺ в процессе распыления поверхности мишени ионами цезия и разработали сравнительно простой ме-

тод экспериментального измерения концентрации цезия на облученной поверхности, причем непосредственно в процессе ионного распыления мишени.

Методика эксперимента

Экспериментальная часть работы проводилась с использованием масс-спектрометра *ims-6f*, САМЕСА, Франция. Распыление поверхности образцов осуществлялось ионами цезия с энергией 5 keV и углом падения ионов 45° относительно нормали к поверхности. Хорошо сфокусированный пучок ионов разворачивался в растр размером 250 × 250 μm. Вторичные ионы, эмитированные из центральной части растра, диаметром примерно в 60 μm, фокусировались системой электростатических линз на вход масс-анализатора с двойной фокусировкой, где они анализировались по энергиям в сферическом 90° энергоанализаторе, и по массам в 90° магнитном секторном анализаторе. Ток вторичных ионов регистрировался при помощи электронного умножителя, работающего в режиме счета отдельных импульсов или при помощи цилиндра Фарадея в зависимости от величины тока.

В настоящей работе использовалась методика определения изменения работы выхода мишени, облучаемой ионами цезия, предложенная в работах [18,19]: измерялся сдвиг энергоспектров ионов цезия, эмитирующих с поверхности мишени, как функция дозы облучения поверхности этими ионами. Энергия вторичных ионов, регистрируемых масс-спектрометром, складывается из собственной энергии эмиссии вторичных ионов и ускоряющего потенциала на мишени (+5 kV в нашем случае). При этом собственная энергия ионов определяется от уровня Ферми эмитирующей поверхности, так что повышение или понижение работы выхода мишени приводит к сдвигу в положении энергоспектра, фиксируемого относительно работы выхода заземленной металлической щели энергоанализатора. Энергоспектры вторичных ионов измеряются путем подачи смещающего потенциала (±30 V) к ускоряющему напряжению при практически полностью закрытой щели энергоанализатора. Полосу пропускания энергоанализатора в наших экспериментах мы оценили на уровне 2 eV, шаг сканирования для смещающего потенциала составлял 0.5 eV. Последняя величина определяла по сути разрешение экспериментальных энергоспектров. Для ограничения углового распределения вторичных ионов ионами, эмитируемыми близ нормали к поверхности, авторы использовали контрастную апертуру диаметром 40 μm. Нулевую энергию в энергораспределении вторичных ионов определяли линейной экстраполяцией низкоэнергетичной части энергоспектра к оси *OX* [18,19].

Экспериментальные образцы Si и GaAs вырезались из стандартных полированных пластин. Имплантация ионов щелочных металлов Na и K проводилась на некоммерческом имплантаторе в Институте физики Юж-

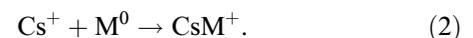
ного федерального университета, г. Ростов-на-Дону. Энергия ионов варьировалась от 45 до 70 keV, доза имплантации от 10¹⁵ до 3 · 10¹⁵ ion/cm².

Результаты экспериментов и их обсуждение

Предлагаемая в настоящей работе методика измерения имплантированного цезия основана на сравнительном анализе эмиссии распыленных ионов Cs₂⁺ и Cs Alk⁺, где Alk — щелочной металл (K или Na), предварительно имплантированный в мишень. Поэтому прежде чем обсуждать экспериментальные данные, необходимо детально рассмотреть механизм образования кластерных ионов CsM⁺ в процессе распыления мишени ионами цезия.

Модель образования кластерных ионов CsM⁺

В литературе широко обсуждается „статистическая“ модель образования кластерных ионов CsM⁺ как результат рекомбинации над эмитируемой поверхностью независимо распыленных атомов M и ионов цезия [20,21]:



Такое рассмотрение объясняет, по мнению цитируемых авторов, практически полное отсутствие матричного эффекта (сильная зависимость вероятности эмиссии вторичных ионов от химического состава поверхности) при анализе в первую очередь полупроводниковых соединений III-V методом ВИМС [22]. Однако, по нашему мнению, указанная модель внутренне противоречива и не объясняет большое количество имеющихся экспериментальных данных. В частности, эта модель не объясняет, как образуются кластеры Cs₂⁺ из двух распыленных положительных ионов цезия (в модели коэффициент ВИЭ цезия принимается близким к единице). Кроме того, довольно большое количество экспериментальных данных, полученных в последние годы, подтверждают наличие достаточно сильного матричного эффекта при анализе ряда мишеней, например, Si, SiGe, SiC, SiO [23–26], а модель (2) не предлагает никаких объяснений тому факту, что матричный эффект появляется для одних мишеней и практически отсутствует для других. С точки зрения рекомбинации независимо распыленных атомов, очень сложно объяснить наблюдаемый экспериментально выход трехатомных кластеров Cs₂F⁺ на три порядка, превышающих выход двухатомных кластеров CsF⁺ [27]. Ведь, согласно Герхарду [28], выход распыления димеров должен быть на 1.5–2 порядка выше, нежели выход тримеров. Все это дало нам основание предложить альтернативную модель образования кластеров CsM⁺ при распылении поверхности ионами цезия.

Предложенная в работе [29] модель основана на данных компьютерного моделирования двумя наиболее распространенными методами: Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики (МД) [30]. Оба метода предсказывают, что большинство распыленных двухатомных кластеров образуются на расстоянии менее 6 Å от поверхности, при этом метод МД предсказывает образование димеров преимущественно из независимо распыленных атомов, а метод МК — что оба механизма: прямая эмиссия и рекомбинация, дают сравнимый вклад. Из этого следует, что могут рекомбинировать только атомы, бывшие ближайшими „соседями“ на эмитируемой поверхности. То есть можем сделать вывод, что рекомбинируют изначально сильно взаимодействующие атомы. Поскольку ионизация распыленных частиц происходит на расстоянии, меньшем 6 Å, можем рассматривать ионизацию отлетающих „пар“ атомов как ионизацию квазимолекулы. При этом механизм ионизации образующихся димеров будет тот же, что и для распыленных атомов (см. уравнение (1)). Возникает резонный вопрос: почему же отсутствует матричный эффект при анализе некоторых материалов с помощью кластерных ионов CsM? В нашей работе [29] было ошибочно предположено, что вероятность ионизации всех кластеров CsM близка к единице. На самом деле, как было показано в [31] на примере CsAg⁺, вероятность ионизации кластеров CsM в основном меньше единицы. Поэтому необходимо искать другое объяснение экспериментальным данным по эмиссии кластеров CsM⁺.

Для этого авторы обратились к другой модели образования кластеров при ионном распылении материала. Мы предположили, что подавляющее большинство кластеров CsM образуется в результате так называемой прямой эмиссии (ПЭ) [32]: эмиссии двухатомных кластеров как целого. Незначительное количество кластеров, образованных в результате рекомбинации двух независимо распыленных частиц, можно рассматривать как частный случай ПЭ из-за указанной выше особенности такой рекомбинации, происходящей слишком близко к поверхности, когда о зарядовом состоянии формируемого кластера, да и о „независимой“ друг от друга эмиссии распыленных атомов говорить не приходится. Другими словами, рекомбинацию части атомов заменяем рассмотрением эмиссии квазимолекул, образующихся на поверхности в процессе развития каскадов столкновений, инициированных первичным ионом.

Для математического описания процесса эмиссии заряженных кластеров CsM⁺ использовали следующее соотношение:

$$I_{CsM}^+ = I_0 Y_{CsM} \beta_{CsM}^+ Tr_{CsM}. \quad (3)$$

Здесь Y_{CsM} — вероятность одновременной эмиссии двух атомов в результате распыления в виде молекулы, а β_{CsM} — вероятность ионизации кластеров CsM, описы-

Таблица 1.

M	Потенциал ионизации CsM, eV		M	Потенциал ионизации CsM, eV	
	расчет	эксперимент [42]		расчет	эксперимент [42]
Li	3.70	—	O	7.28	—
Na	3.68	4.05	Mg	3.84	—
K	3.46	—	Al	4.28	—
Cs	3.30	3.2	Si	5.24	—
F	8.4	8.8	Zn	3.86	—
Cl	7.76	7.84	Ga	4.07	—
I	6.72	7.9	As	5.61	—
C	5.93	—	Cd	3.82	—
N	6.26	—	—	—	—

ваемая так же, как и ионизация распыленных атомов (1):

$$\beta_{CsM}^+ \propto \exp \left[-\frac{I_p(CsM) - \Phi^*}{\epsilon_p} \right]. \quad (4)$$

Здесь $I_p(CsM)$ — потенциал ионизации (ПИ) кластера CsM, Φ^* — работа выхода поверхности мишени, бомбардируемой ионами цезия. К сожалению, значение потенциала ионизации молекул, содержащих атом цезия, удалось найти в литературе лишь для 5 димеров (см. табл. 1). Отсутствие данных по потенциалам ионизации цезийсодержащих димеров, по-видимому, и является главной причиной, почему модель ПЭ не рассматривается другими исследователями.

Величина работы выхода поверхности мишени, находящейся под ионным облучением, также не определена однозначно; теоретически она зависит от большого числа факторов, детали этой зависимости все еще обсуждаются. В литературе приводятся довольно противоречивые данные по экспериментально определенной работе выхода и по ее теоретическим значениям [5,13,15,18,19]. С учетом вышеизложенного решение поставленной задачи авторы начали с исследования работы выхода поверхности мишени, находящейся под облучением ионами цезия.

Определение работы выхода мишени, находящейся под ионным облучением

Для режима измерения, близкого к используемому в настоящей работе, а именно распыление мишени ионами цезия с энергией 5.5 keV и углом падения 42° относительно нормали работа выхода кремния понижается на 1.3 eV относительно исходной [18]. Так как в настоящей работе энергия пучка ионов цезия была на 0.5 keV меньше, а угол падения ионов составлял 45°, авторы повторили измерения работы выхода для мишеней кремния и арсенида галлия, используя аналогичную методику, заключающуюся в измерении сдвига энергораспределения вторичных ионов [18,19] (см. предыдущий

раздел). Мы изучали сдвиги энергораспределения вторичных ионов цезия в зависимости от дозы облучения ионами цезия анализируемой поверхности с момента начала распыления и до дозы, при которой прекращалось смещение энергоспектра по шкале энергий. Каждое измерение занимало примерно 25 с; всего измерялось порядка 30 энергоспектров для каждой мишени.

Результаты изменения работы выхода мишени кремния и арсенида галлия в процессе облучения ионами цезия приведены на рис. 1 как функция дозы облучения. На вставках на обоих рисунках приведены исходные энергоспектры. Нулевой сдвиг для работы выхода определялся по максимальному значению (по шкале энергий) работы выхода. Из приведенных данных видно, что максимальное значение изменения работы выхода составляет $\Delta\Phi = 1.51$ и 0.58 eV для кремния и арсенида галлия соответственно. Полученный сдвиг работы выхода для кремния незначительно превышает величину,

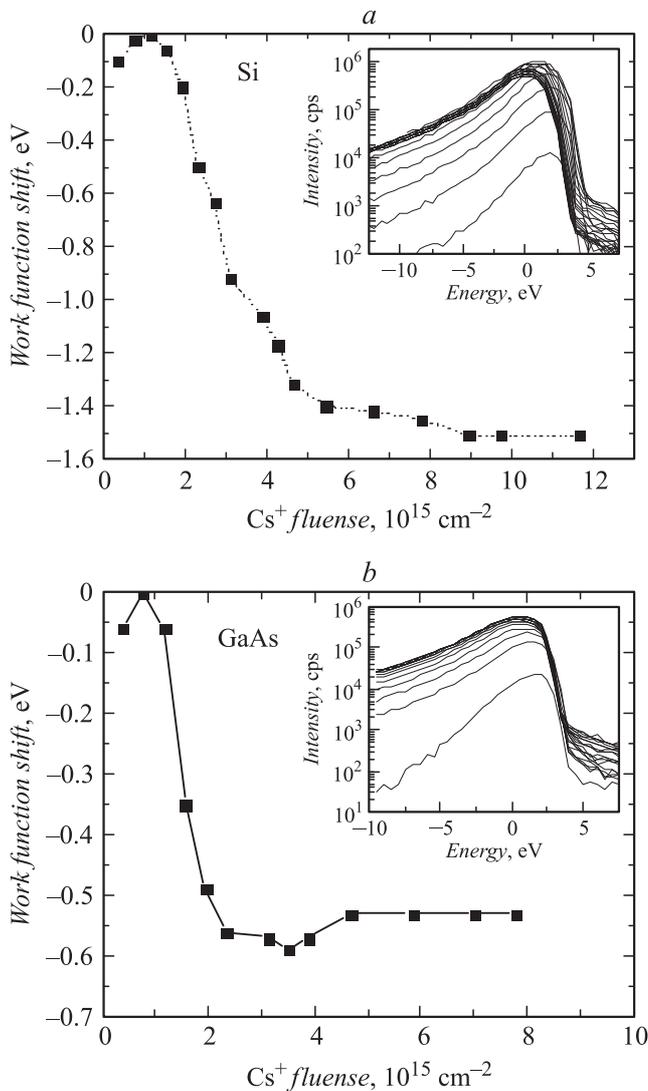


Рис. 1. Изменение работы выхода поверхности как функция дозы облучения ионами цезия мишени кремния (a) и арсенида галлия (b). Вставки показывают исходные энергоспектры.

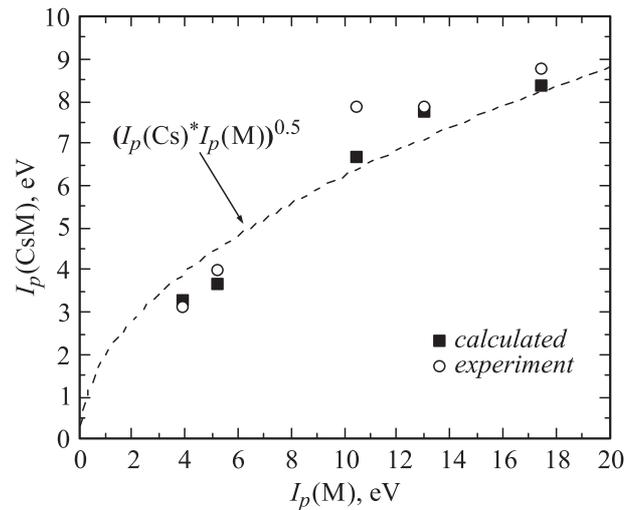


Рис. 2. Сравнение расчетных значений потенциала ионизации ряда кластеров CsM с имеющимися экспериментальными данными. Потенциалы ионизации кластеров CsM приведены как функция потенциалов ионизации соответствующих элементов (M).

полученную Гназе [18], что объясняется некоторым различием в режиме распыления. Сравнение сдвига работы выхода с существующими моделями расчета этого сдвига выходит за рамки данного исследования.

Далее авторы использовали полученные результаты для описания процесса распыления кластерных ионов CsM^+ , для чего работу выхода мишеней, находящихся под облучением ионами цезия, оценили для полупроводниковых мишеней как потенциалы ионизации этих полупроводников с учетом сдвига зон, вызванного имплантацией ионов цезия:

$$\Phi^*(\text{Si}) = 4.05(A_{\text{Si}}) + 1.1(E_g) - 1.51(\Delta\Phi) = 3.64 \text{ eV},$$

$$\Phi^*(\text{GaAs}) = 4.07(A_{\text{GaAs}}) + 1.42(E_g) - 0.53(\Delta\Phi) = 4.96 \text{ eV}$$

для поверхности кремния и арсенида галлия соответственно. Здесь A_i — средство к электрону, E_g — ширина запрещенной зоны соответствующих полупроводников [33] (см. также рис. 2). Именно эти значения работы выхода авторы использовали в формуле (4) и сравнивали с потенциалами ионизации распыленных частиц. На основании последнего оценивали вероятность ионизации вторичных частиц.

Но для оценки вероятности ионизации кластеров CsM с использованием уравнения (4) нам прежде необходимо определить значение потенциалов ионизации для молекул CsM.

Расчет потенциалов ионизации димеров CsM

В качестве следующего этапа авторы рассчитали теоретически потенциалы ионизации для некоторых

молекул CsM , интересных с точки зрения проблем, решаемых в настоящей работе. Расчеты проводились методом компьютерного моделирования на основе теории функционала плотности (ТФП); использовалась некоммерческая программа SIESTA [34]. Наиболее стабильная конфигурация молекул CsM определялась с помощью процедуры сопряженного градиента, используя силы взаимодействия, рассчитанные в рамках ТФП в приближении обобщенного градиента и функционала обменной корреляции [35] вместе со стандартными нормально сходящимися релятивистскими псевдопотенциалами [36] в их полностью нелокальной форме. Эти псевдопотенциалы генерировались на основе соответствующей электронной конфигурации (валентных электронов) рассматриваемых элементов. Также использовали в нашем рассмотрении двухэкспонентный поляризованный базисный набор с пороговой энергией 300 Ry для определения пространственной решетки численного интегрирования [37]. В процессе моделирования рассматривалась релаксация свободных димеров вплоть до момента, когда силы Хеллмана–Фейнмана опускались ниже 1 meV/\AA . Теоретическая энергия ионизации (ТЭИ) в адиабатическом приближении определялась как разница полной энергии нейтральных молекул CsM в их основном состоянии и энергии в CsM^+ , рассчитанной при тех же межатомных расстояниях, что и в нейтральной невозбужденной молекуле.

В итоге были посчитаны ТЭИ щелочных металлов (Li, Na, K, Cs), галогенов (F, Cl, I) и некоторых других элементов (C, N, O, Mg, Al, Si, Zn, Ga, As, Cd); полученные значения ТЭИ приведены в табл. 1. Там же приведены экспериментальные ПИ некоторых цезийсодержащих молекул.

Полученные результаты позволяют сделать ряд интересных заключений и предположений. В первую очередь мы сравнили данные расчетов с существующими экспериментальными данными и обнаружили очень хорошее соответствие между ними (см. рис. 2), что говорит в пользу правильности сделанных расчетов. Далее следует отметить весьма низкие ПИ цезийсодержащих димеров в сравнении с ПИ соответствующих атомов. Особенно важно отметить в свете последующих рассмотрений, что кластеры Cs_2 и CsK имеют расчетные потенциалы ионизации меньшие, чем даже атом Cs! Этот важный факт имеет интересное косвенное подтверждение, на котором мы хотели бы остановиться дополнительно. Дело в том что рядом авторов отмечалась обратная корреляция между потенциалом ионизации элементов и их поляризуемостью, а именно более поляризуемые элементы имеют меньший ПИ [38,39]. Причем эта зависимость отмечается не только для атомов, но и для молекул [40,41]. На наш взгляд резонно предположить, что и для цезийсодержащих кластеров вправе ожидать аналогичной закономерности. Поляризуемость молекул CsK и Cs_2 составляет 89 и 104 \AA^3 [42] соответственно, что значительно превышает поляризуемость атома цезия

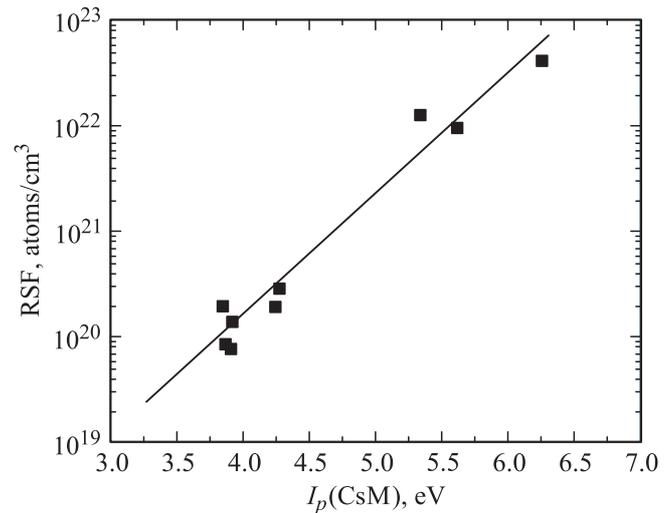


Рис. 3. Факторы относительной чувствительности кластеров CsM , распыленных из GaN цезиевым пучком, как функция потенциала ионизации этих кластеров (см. данные в табл. 1).

(59.6 \AA^3). С учетом этого рассчитанные ПИ для Cs_2 и CsK выглядят вполне разумными.

Согласно уравнениям (1a) и (4), вероятность ионизации вторичной частицы экспоненциально зависит от потенциала ионизации этой частицы. Авторы проверили эту зависимость с использованием экспериментальных данных, полученных ранее в работе [29]. На рис. 3 приведены факторы относительной чувствительности (ФОЧ) для ряда элементов: C, O, N, Mg, Al, Ga, As и Cd, имплантированных в GaN, измеренных в виде кластеров CsM^+ , в зависимости от потенциала ионизации этих димеров, рассчитанных в настоящей работе. Так как ФОЧ элемента определяется, как вторичный поток соответствующих ионов, нормированный на ионный ток матричного элемента, он обратно пропорционален вероятности ионизации рассматриваемой вторичной частицы. Приведенные на рис. 3 данные ФОЧ экспоненциально зависят от потенциала ионизации димеров, что выступает в пользу предложенной нами модели прямой эмиссии кластеров CsM^+ , а также подтверждает правильность наших расчетов ПИ для молекул CsM .

Для окончательного подтверждения прямой эмиссии кластеров CsM в процессе распыления мишени цезиевым пучком необходимо найти логичное объяснение слабо выраженному матричному эффекту, наблюдаемому при регистрации кластеров CsM^+ при анализе ряда мишеней. Для этого снова вернемся к данным расчета ПИ (см. табл. 1). Из приведенных данных видно, что если ПИ атомов варьирует от 3.89 (Cs) до 17.5 eV (F), то потенциал ионизации соответствующих димеров варьирует всего лишь от 3.3 ($CsCs$) до 8.47 eV (CsF). Далее для химически однотипных элементов, например щелочных металлов, наблюдаются весьма близкие значения потенциалов ионизации соответствующих кластеров. Все это дает нам основание заключить, что матричный

эффект в случае анализа кластеров CsM всего лишь сильно занижен (по сравнению с атомами) из-за малого разброса вероятности ионизации этих кластеров, в том числе при их распылении из разных мишеней.

Таким образом, авторы определили работу выхода мишени, находящейся под облучением ионами цезия, рассчитали потенциалы ионизации интересующих кластеров CsM и подтвердили экспериментально гипотезу о прямой эмиссии этих кластеров. Для окончательного определения схемы эксперимента по измерению концентрации цезия на поверхности распыляемой ионами мишени рассмотрим энергетические диаграммы кремния и арсенида галлия с учетом изгиба зон, определенного по изменению работы выхода и вызванного имплантацией ионов цезия (рис. 4). На рисунке указаны основные характеристики рассматриваемых полупроводников: потенциал ионизации, ширина запрещенной зоны, сродство к электрону [33], а также потенциалы ионизации для вторичных атомов Cs и кластеров: CsK, CsNa, Cs₂, CsSi, CsGa и CsAs. Сравнение этих потенциалов ионизации с потенциалом ионизации соответствующей мишени (заменяющим в данном случае работу выхода) позволяет нам на основе предложенной модели иони-

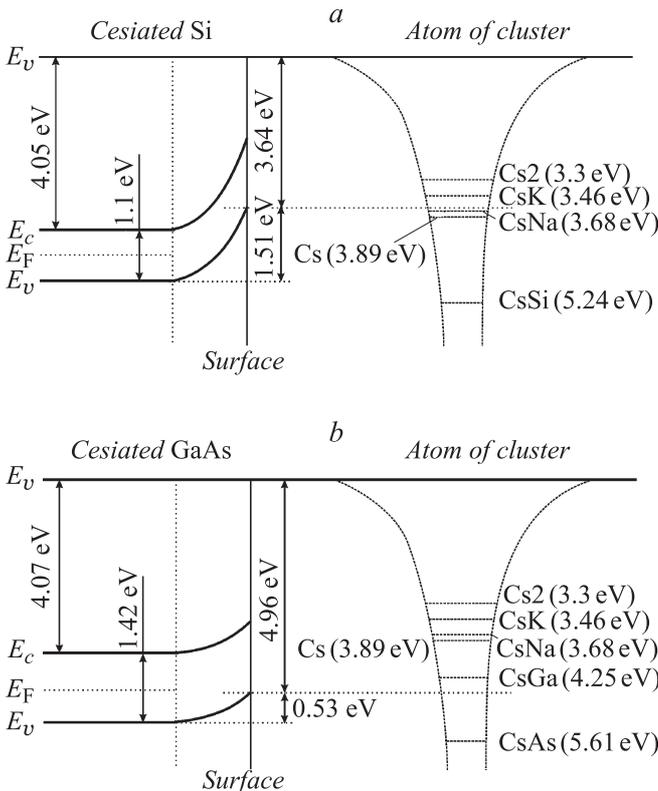


Рис. 4. Энергетические диаграммы мишеней Si (a) и GaAs (b), находящихся под облучением ионами цезия. На диаграммах указаны сродство к электрону, потенциалы ионизации и ширина запрещенной зоны для исходных полупроводников, а также изгиб зон (изменение работы выхода) для поверхности, обогащенной цезием. Справа схематически показаны потенциал ионизации для вторичных частиц (кластеров Cs и CsM).

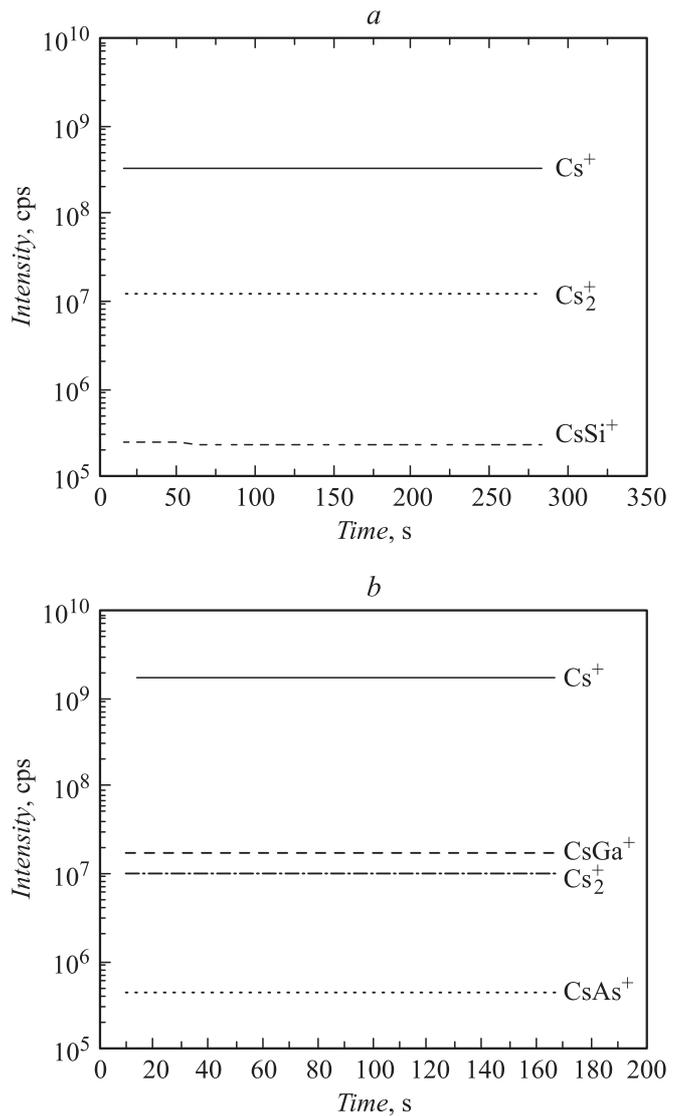


Рис. 5. Интенсивности вторичных ионов цезия и некоторых кластеров CsM⁺, распыленных из кремния (a) и арсенида галлия (b) в стационарном режиме распыления.

зации (формула (4)) однозначно интерпретировать экспериментальные результаты по эмиссии перечисленных кластеров из мишеней Si и GaAs. Рис. 5 демонстрирует токи эмиссии вторичных ионов Cs⁺ и кластеров CsM⁺, где M — матричный элемент для указанных мишеней. Вероятность ионизации достигает единицы для вторичных частиц, чей потенциал ионизации ниже потенциала ионизации мишени. Для арсенида галлия это атомы Cs и кластеры: CsK, CsNa, CsGa и Cs₂, тогда как для кластера CsAs вероятность ионизации меньше единицы (для нашего исследования точное значение этой вероятности ионизации не принципиально). В случае кремния только ПИ для кластеров CsK и Cs₂ оказываются ниже потенциала ионизации распыляемого кремния, а значит, только для них можем ожидать стопроцентную ионизацию. Остальные распыленные частицы: кластеры CsSi,

CsNa и атомы Cs имеют вероятность ионизации меньше единицы. На приведенных на рис. 5 экспериментальных профилях это выражается в практически одинаковых интенсивностях Cs₂⁺ для обеих мишеней (вероятность ионизации равна единице) при значительной разнице в интенсивностях Cs⁺: для GaAs интенсивность Cs⁺ в 5 раз выше чем для Si. То есть если предположить, что вероятность ионизации вторичных атомов Cs при распылении из GaAs составляет единицу, то для Si только 0.2.

Для методики определения поверхностной концентрации имплантированного цезия важнейшим из рассмотрения энергетических диаграмм и экспериментальных профилей является констатация факта, что вероятность ионизации распыленных кластеров CsK и Cs₂ достигает единицы для обеих рассматриваемых мишеней, т.е. можем принять в этом случае β_{CsK}⁺ ≡ β_{Cs₂⁺ ≈ 1. Тогда окончательная схема эксперимента по определению поверхностной концентрации цезия может быть выбрана следующим образом: в режиме облучения мишени ионами цезия и регистрации кластерных ионов CsM⁺ измеряется послойное распределение предварительно имплантированных ионов калия и определяется ФОЧ для вторичных кластеров CsK⁺.}

С точностью до коэффициента, определяемого разницей в вероятности вторичной эмиссии кластеров Cs₂ и CsK, этот фактор равен ФОЧ и для кластеров Cs₂⁺. То есть концентрация цезия в приповерхностном слое (имплантированного в процессе ионного распыления ионами цезия данной мишени) определяется количественно по процедуре, используемой для расчетов концентраций из ионных токов в стандартном анализе, методом ВИМС:

$$C_{Cs} = \text{ФОЧ}(Cs_2^+)I(Cs_2^+)/I(CsM_m^+), \quad (5)$$

где *I* — интенсивность цезийсодержащего кластера. ФОЧ(Cs₂⁺) приравнивался в нашей работе ФОЧ(CsK⁺) для кремниевой мишени, а в случае арсенида галлия использовались ФОЧ для CsK⁺ и для CsNa⁺ (см. ниже).

На рис. 6 приведен экспериментальный профиль распределения калия, имплантированного в кремний, а также концентрация цезия, имплантированного в мишень в процессе ионного распыления, определенная вышеописанным способом.

Концентрация цезия была найдена примерно равной 18 at.%. Мы сравнили это значение с другими данными, полученными альтернативными способами для близких режимов распыления (см. табл. 2). Наблюдается заметное рассогласование с рядом данных. Во Введении авторы уже останавливались на этой проблеме и отмечали большой разброс данных, публикуемых в печати, для концентрации имплантированного в процессе ионного распыления цезия. Мы полагаем, что этот разброс связан с переносом образца после ионного травления из одной высоковакуумной системы в другую. Такой перенос приводит к труднопрогнозируемым изменениям состава поверхности анализируемой мишени

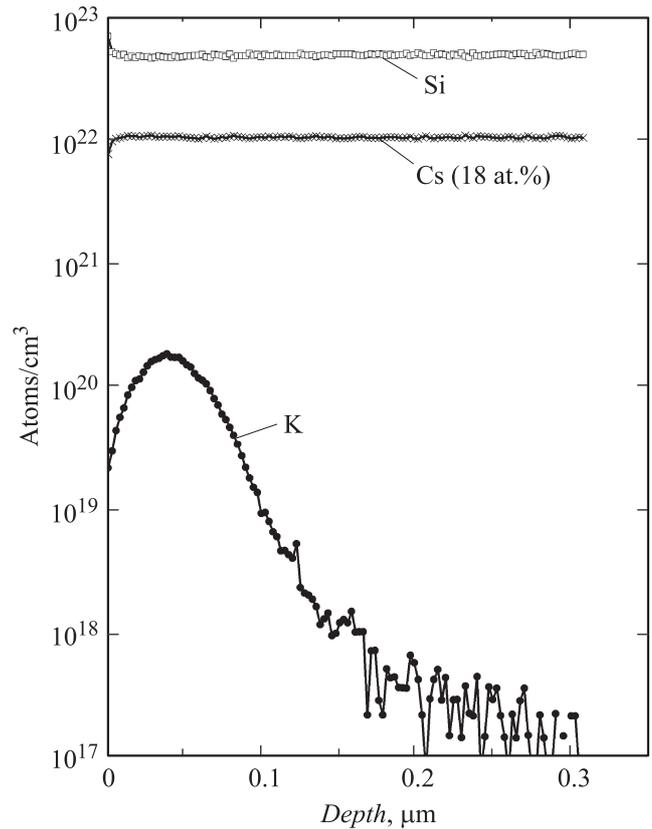


Рис. 6. Профиль распределения калия, имплантированного в кремний, измеренного как CsK⁺, в сравнении с уровнем концентрации цезия, имплантированного в процессе распыления цезиевым пучком и измеренного как Cs₂⁺ (см. подробности в тексте).

за счет адсорбции молекул газов. Как было показано в работах [8,15], даже перенос в условиях вакуума с остаточным давлением 10⁻⁸ Торр приводит к тому, что на поверхности адсорбируется достаточно большое количество кислорода и углерода. Слой(и) адсорбированных атомов приводят к значительным погрешностям в определении концентрации цезия на поверхности травления. Это происходит за счет того, что используемые методы анализируют лишь тонкий приповерхностный слой опре-

Таблица 2.

	Концентрация цезия, %	
	Si	GaAs
C _{Cs} ⁵ , формула (6)	17.0	7.8
C _{Cs} ⁵ , эксперимент	18.0	5.6–5.8
Литература	3.4 [10], 5.6 [12], 9 [11], 10 [8], 50 [17], 80 [9]	
Энергия поверхностной связи цезия, U _{Cs} , eV	2.31	1.33
Выход распыления мишени, Y, at/ion	3.0	8.6

деленной толщины: менее 1 nm в случае ОЭС [8]. Адсорбированный же кислород образует с кремнием оксидную пленку (углерод-карбидную), тем самым как бы занижая концентрации цезия в анализируемом слое (например, результаты, приведенные в работе [8]). На изучаемой поверхности после выключения ионного пучка возможны также реконструкция поверхности и приповерхностная диффузия, стимулированные в том числе осаждением кислорода и углерода.

В случае использования РФЭС [7–10] ошибка в определении концентрации цезия может быть вызвана сравнительно большой глубиной вылета фотоэлектронов: порядка 10 nm, определяющей глубину анализируемого слоя. Толщина имплантированного (цезием) слоя оценивается меньшей величиной: порядка 5 nm. Соответственно РФЭС также занижает концентрацию цезия в процессе измерения. Предлагаемый в настоящей работе метод лишен перечисленных выше недостатков и дает более правильное значение концентрации цезия.

В нашей предыдущей работе [43] было предложено соотношение для определения поверхностной концентрации ионов, имплантированных в мишень в процессе распыления поверхности этими ионами

$$C_i \approx \frac{\delta}{Y_i k_p + \delta}. \quad (6)$$

Здесь δ — коэффициент внедрения, который принимается обычно равным единице для мишеней, атомы которых легче первичных ионов, Y_i — выход распыления мишени, а

$$k_p \approx (M_i/M_{Cs})^{2m} (U_i/U_{Cs})^{1-2m}$$

— коэффициент, характеризующий преимущественное распыление, в данном случае ранее имплантированного цезия или атомов мишени с облучаемой поверхности [44]. В табл. 2 приводятся значения концентрации цезия, рассчитанные по формуле (6) с учетом экспериментально определенных значений выхода распыления: $Y = 3$ для кремния и $Y = 8.6$ для арсенида галлия. Последние приведены в табл. 2 вместе с энергией поверхностной связи элементов, рассчитанных по описанной в работе [45] методике. Хорошее согласие расчетных значений с полученными в настоящей работе экспериментальными величинами подтверждает сделанные в работе предположения.

Авторы провели аналогичный расчет с использованием имплантированного натрия и обнаружили значительное завышение расчетной концентрации цезия в этом случае. Как показано ранее, вероятность ионизации CsNa ниже единицы для кремния (потенциал ионизации выше работы выхода поверхности, см. рис. 4) и этот кластер не может быть использован как „внутренний стандарт“ для расчета концентрации цезия в кремнии.

В случае мишени GaAs для обоих кластеров CsNa и CsK мы ожидали стопроцентную ионизацию согласно рассчитанным потенциалам ионизации этих кластеров и

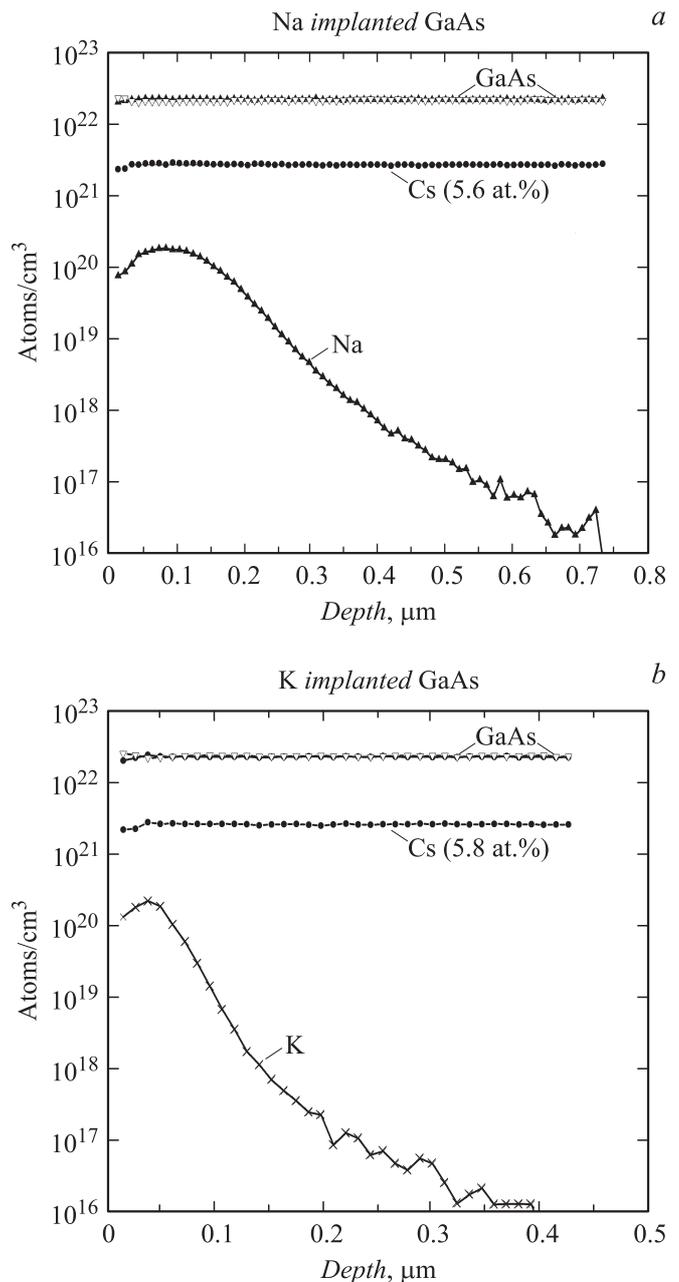


Рис. 7. Профили распределения натрия (a) и калия (b), имплантированных в GaAs в сравнении с уровнем концентрации цезия, имплантированного в процессе распыления цезиевым пучком и рассчитанного по разработанной в настоящей работе методике.

экспериментально определенной работе выхода мишени GaAs (рис. 4). На рис. 7 приведены профили распределения имплантированных в GaAs калия и натрия вместе с рассчитанной концентрацией имплантированного в процессе распыления цезия (табл. 2). Экспериментальные значения концентрации цезия, полученные с использованием CsK⁺ и CsNa⁺ как „внутренних стандартов“, практически совпадают: 5.8 и 5.6% соответственно. Расхождение объясняется разницей выхода указанных

кластеров, а также этих кластеров и кластера Cs₂. Расхождение экспериментальных концентраций с расчетными можно признать незначительным, особенно на фоне разброса экспериментальных данных, приводимых разными исследователями [7–17].

Заключение

Таким образом, авторы показали, что образование кластерных ионов CsM⁺ лучше описывается моделью прямой эмиссии кластеров CsM с их последующей ионизацией по тому же механизму, что и в случае распыленных атомов. Из полученных в настоящей работе теоретических значений потенциалов ионизаций ряда молекул CsM заключили, что вероятность ионизации распыленных молекул CsK и Cs₂ близка единице. Тогда, используя имплантированный K как „внутренний эталон“, можно определить концентрацию имплантированных в процессе распыления ионов Cs. Экспериментально определенные таким образом концентрации цезия на поверхности Si и GaAs показали хорошее соответствие с данными, рассчитанными на основе существующей модели.

Из сравнения расчетов потенциала ионизации и работы выхода мишеней GaAs и Si, полученных в настоящей работе, можно предложить логичное объяснение отсутствию матричного эффекта для соединений III-V, наблюдаемого экспериментально. Как видно из энергетических диаграмм, приведенных на рис. 4, близкую единице вероятность ионизации при анализе этих соединений можно ожидать для целого ряда молекул, как то CsGa, CsAl, CsMg, CsZn, CsCd (табл. 1), CsIn (потенциал ионизации не был посчитан). Выход этих кластеров из тройных и четверных растворов на базе элементов групп III-V (Al, Ga, In, P, As, Sb) не зависит от состава твердого раствора (см., например, [46]).

Настоящая работа выполнена частично при поддержке фонда SENER-CONACYT (México), грант № 152244 (группа из CINVESTAV) и фонда DGAPA-UNAM (México), грант № IN102511 (группа из UNAM).

Список литературы

- [1] Аброян И.А., Андронов А.Н., Титов А.И. Физические основы электронной и ионной технологии. М. Высшая школа, 1984. С. 119.
- [2] Benninghoven A., Rudenauer R.G., Werner H.W. Secondary Ion Mass Spectrometry. Basic Concepts, Instrumental Aspects, Application and Trends. John Wiley & Sons. 1987. P. 310.
- [3] Reuter W., Wittmaack K. // Appl. Surf. Sci. 1980. Vol. 5. P. 221.
- [4] Yu M.L. Sputtering by Particle Bombardment III / R. Behrisch (Ed.). Berlin: Springer Verlag, 1991. P. 91.
- [5] Villegas A., Kudriavtsev Yu., Godines A., Asomoza R. // Appl. Surf. Sci. Vol. 203–204. P. 94–97.
- [6] Kudriavtsev Yu., Asomoza R. // Nucl. Instrum. Method. B. 2008. Vol. 266. P. 3540–3544.
- [7] Wittmaack K., Blank P., Wach W. // Rad. Effects. 1978. Vol. 39. P. 81.
- [8] Menzel N., Wittmaack K. // Nucl. Instr. Meth. B. 1981. Vol. 191. P. 235.
- [9] Chelgran J.E., Katz W., Deline V.R., Evans C.A., Blattner R.J., Williams P. // J. Vac. Sci. Technol. 1979. Vol. 16. P. 324.
- [10] Van der Heide P.A.W. // Surf. Sci. 2000. Vol. 447. P. 62–72.
- [11] Mikami A., Okazawa T., Kido Y. // Jap. J. Appl. Phys. 2008. Vol. 47. N 4. P. 2234–2237.
- [12] Tomizuka H., Ayame A. // Appl. Surf. Sci. 1995. Vol. 89. P. 281–288.
- [13] Brison J., Houssiau L. // Nucl. Instr. Meth. B. 2007. Vol. 259. P. 984.
- [14] Brison J., Vitchev R.G., Houssiau L. // Nucl. Instr. Meth. B. 2008. Vol. 266. P. 5159.
- [15] Brison J., Guillot J., Douhard B., Vitchev R.G., Houssiau L. // Nucl. Instr. Meth. B. 2009. Vol. 267. P. 519–524.
- [16] Chen P., Janssens T., Vandervorst W. // Appl. Surf. Sci. 2006. Vol. 252. P. 7239.
- [17] Yoshikawa S., Morita H., Toujou F., Matsunaga T., Tsulamoto K. // Appl. Surf. Sci. 2003. Vol. 203–204. P. 252–255.
- [18] Gnaser H. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. P. 16456.
- [19] Gnaser H. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. P. 17141.
- [20] Gao Y. // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 64. P. 3760.
- [21] Gnaser H., Oechsner H. // Surf. Sci. Lett. 1994. Vol. 302. P. L289–L292.
- [22] Magee C.W., Harrington W.L., Botnick E.M. // Int. J. Mass Spectrometry and Ion Processes. 1990. Vol. 103. P. 45.
- [23] Prudon G., Gautier B., Dupuy J.C., Dubois C., Bonnear M., Delmas J., Vallard J.P., Bremond G., Brenier R. // Thin. Sol. Film. 1997. Vol. 294. P. 54–58.
- [24] Smith H.E., Tsao B.-H., Scofield J. // Mat. Sci. Forum. 2006. Vol. 527–529. P. 629–632.
- [25] Wittmaack K. Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS X / Ed. by A. Benninghoven, B. Hagenhoff, H.W. Werner. Chichester: Wiley, 1997. P. 39.
- [26] Gavelle M., Schied E., Cristiano F., Armand C., Hartmann J.-M., Campidelli Y., Halimaoui A., Fazzini P.-F., Marcelot O. // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 102. P. 074904.
- [27] Kudriavtseva O., Morales-Acevedo A., Kudriavtsev Yu., Gallardo S., Asomoza R., Mendoza-Perez R., Sadtre-Hernandez J., Contreras-Puente G. // Appl. Surf. Sci. 2008. Vol. 255. P. 1423–1426.
- [28] Gerhard W.Z. // Physik B. 1975. Vol. 22. P. 31–39.
- [29] Kudriavtsev Yu., Villegas A., Godines A., Asomoza R. // Appl. Surf. Sci. 2003. Vol. 206. P. 187–195.
- [30] Yamamura Y. Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS IX Proceedings of the 9th Int. Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry / Ed. by A. Benninghoven et al. 1994. P. 3.
- [31] Meyer S., Staudt C., Wucher A. // Appl. Surf. Sci. 2003. Vol. 203–204. P. 48–51.
- [32] Векслер В.И. Вторично-ионная эмиссия из металлов. М.: Наука, 1978. С. 240.
- [33] <http://www.ioffe.ru/index.php?row=14&subrow=0#> официальный сайт Санкт-Петербургского Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе.
- [34] Soler J.M. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. Vol. 14. P. 2745.
- [35] Perdew J.P. et al. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. P. 3865.

- [36] *Troullier N., Martins J.L.* // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 43. P. 1991.
- [37] *Kleinman L., Bylander D.M.* // Phys. Rev. Lett. 1982. Vol. 48. P. 1425.
- [38] *Dmitrieva I.K., Plindov G.I.* // Phys. Scripta. 1983. Vol. 27. P. 402–406.
- [39] *Fricke B.* // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 84. N 2. P. 862–866.
- [40] *Reed T.M.* // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 59. N 5. P. 428–432.
- [41] *Chandrakumar K.R.S., Ghanty T.K., Ghosh S.K.* // J. Phys. Chem. A. 2004. Vol. 108. P. 6661–6666.
- [42] Handbook of Chemistry and Physics, 61st edition / Editor R.C. Weast, Associate Editor M.J. Astle. CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, P. 1980–1981.
- [43] *Kudriavtsev Yu.* // Nucl. Instr. Meth. B. 2000. Vol. 160. P. 307–310.
- [44] *Sigmund P.* Sputtering by ion bombardment — theoretical concepts. Sputtering by particle bombardment I / Ed. by R. Behrisch. Berlin: Springer-Verlag, 1981. P. 18.
- [45] *Kudriavtsev Y., Villegas A., Godines A., Asomoza R.* // Appl. Surf. Sci. 2005. Vol. 239. P. 273–278.
- [46] *Kovarsky A.P., Kretser Yu.L., Kudriavtsev Yu.A., Stroganov D.N., Yagovkina M.A., Beierlein T., Strike S.* // MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 1998. Vol. 3. P. 10.