

12;15

## **Новое ограничение разрешения по глубине при послойном элементном анализе методом времяпролетной вторично-ионной масс-спектрометрии: влияние зондирующего ионного пучка**

© М.Н. Дроздов<sup>1</sup>, Ю.Н. Дроздов<sup>1</sup>, А.В. Новиков<sup>1,2</sup>, П.А. Юнин<sup>1,2</sup>, Д.В. Юрасов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

E-mail: drm@ipm.sci-nnov.ru

Поступило в Редакцию 30 августа 2017 г.

Получены новые данные о влиянии зондирующего пучка ионов висмута на разрешение по глубине при послойном анализе методом вторично-ионной масс-спектрометрии на установке TOF.SIMS-5, использующей принцип двух ионных пучков. Показано, что существующий критерий неразрушающего характера зондирующего пучка, лежащий в основе этого принципа, является недостаточным, установлены дополнительные процессы, которые необходимо учитывать для формулировки более точного критерия. Предложен режим послойного анализа, позволяющий повысить разрешение по глубине при низкой энергии распыляющих ионов.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.08.45961.17020

Установки вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) с времяпролетным масс-анализатором первоначально создавались для статического режима анализа поверхности. В этих установках зондирующий ионный пучок работает в импульсном режиме и имеет очень низкую величину тока около 1 pA, при этом в одном зондирующем импульсе содержится не более одной тысячи ионов. Такое значение тока обеспечивает выполнение основного критерия статического режима ВИМС: за время анализа порядка 10 min зондирующие ионы не должны дважды попадать в одну и ту же точку (или, точнее, вероятность этого процесса

должна быть мала). При этом каждый зондирующий ион попадает в область, не нарушенную предыдущими воздействиями, и можно говорить о неразрушающем характере зондирующего ионного пучка. С начала 2000-х годов в установках ВИМС с времяпролетным масс-анализатором был реализован и динамический режим послойного анализа, что стало возможным благодаря использованию принципа двух ионных пучков — зондирующего и распыляющего, работающих поочередно в импульсном режиме [1]. Для неразрушающего воздействия зондирующего пучка в этом режиме был сформулирован дополнительный критерий для скоростей распыления двух пучков: скорость распыления распыляющего пучка ( $S_{Sp}$ ) должна значительно (в 100–150 раз) превосходить скорость распыления зондирующего пучка ( $S_{Pr}$ ) [2]. Перечисленные требования были реализованы в установках TOF.SIMS-4(5) фирмы IONTOF. В настоящее время для описания процессов послойного анализа и основных артефактов ионного распыления на установках TOF.SIMS используются физические модели, развитые ранее для установок ВИМС с одним первичным ионным пучком — с квадрупольным и магнитосекторным масс-анализаторами. И в частности, предполагается, что основные искажения в измеряемый профиль вносятся распыляющим пучком с высокой плотностью тока. Например, в работе [3] для всех типов установок ВИМС в качестве основного условия анализа для достижения сверхвысокого разрешения по глубине указывается снижение энергии распыляющих ионов  $E_{Sp}$  ниже 1 keV, что позволяет минимизировать процессы атомного перемешивания в каскаде столкновений. Тем не менее в ходе длительных исследований на установке TOF.SIMS-5 мы практически никогда не наблюдали заметного улучшения разрешения по глубине при снижении энергии распыляющих ионов цезия или кислорода  $E_{Sp} < 1$  keV. Обычно величина разрешения по глубине  $\Delta Z$  снижалась при уменьшении  $E_{Sp}$  от 2 до 1 keV, однако при дальнейшем снижении  $E_{Sp}$  до 0.5 keV величина  $\Delta Z$  возрастала либо в лучшем случае не изменялась. При этом критерий работы [2] для скоростей распыления был выполнен, отношение  $r = S_{Sp}/S_{Pr}$  превышало 150–300. Такое anomальное поведение  $\Delta Z(E_{Sp})$  не может быть объяснено в рамках существующих представлений об основных артефактах ионного распыления. Также это не может быть связано и с низким качеством тестовых структур в наших исследованиях, ранее при анализе подобных структур методом электронной оже-спектроскопии мы всегда наблюдали заметное улучшение разрешения по глубине при снижении

энергии распыляющих ионов от 1 до 0.6 keV [4–6]. На наш взгляд, причиной наблюдаемого аномального поведения  $\Delta Z(E_{Sp})$  являются дополнительные артефакты процесса послойного анализа, связанные с зондирующим ионным пучком, несмотря на выполнение существующих критериев. Цель настоящей работы состоит в изучении влияния зондирующего пучка ионов висмута на разрешение по глубине при послойном анализе на установке TOF.SIMS-5. Отметим, что достижение предельного разрешения по глубине остается одной из актуальных проблем послойного анализа методом ВИМС [7–9].

Рассмотрим критерии неразрушающего воздействия зондирующих ионов более детально. Отношение скоростей распыления двух пучков является хорошо контролируемым параметром, который может быть определен экспериментально. В то же время критерий статического режима ВИМС однозначно определен только в отсутствие дополнительного распыления поверхности. В этом случае область взаимодействия одного зондирующего иона с поверхностью определяется сечением столкновений и, как правило, не превышает 0.5–1 nm. Однако наряду с этим зондирующие ионы с высокой энергией проникают в анализируемый образец на глубину порядка проективной длины пробега  $R_p$  [10], составляющей 15–20 nm для ионов висмута с энергией 25 keV в кремнии. Это проникновение сопровождается развитием каскада столкновений, в котором участвует большое число атомов структуры, и происходит уширение поперечного размера области взаимодействия до масштаба порядка  $R_p$ . При высокой энергии падающих ионов максимум выделенной в каскаде энергии смещен от поверхности в глубину структуры [10], поэтому от каждого зондирующего иона вблизи поверхности формируется область дефектов, имеющая характерную грибовидную форму, для которой максимальный размер поперечного сечения значительно (в  $10^2$ – $10^3$  раз) превышает этот размер на поверхности. Даже если за время анализа полная площадь областей взаимодействия отдельных ионов на поверхности составляет 1% от площади раstra зондирующего пучка, на глубине проективного пробега области взаимодействия начнут перекрываться, и вся эта область окажется нарушенной. При послойном анализе на глубину, превышающую 15–20 nm, критерий статического режима может быть нарушен независимо от выполнения критерия для соотношения скоростей распыления. Перечисленные явления будут приводить к результирующему ухудшению разрешения по глубине при послойном анализе на установках TOF.SIMS, поскольку дополнительно

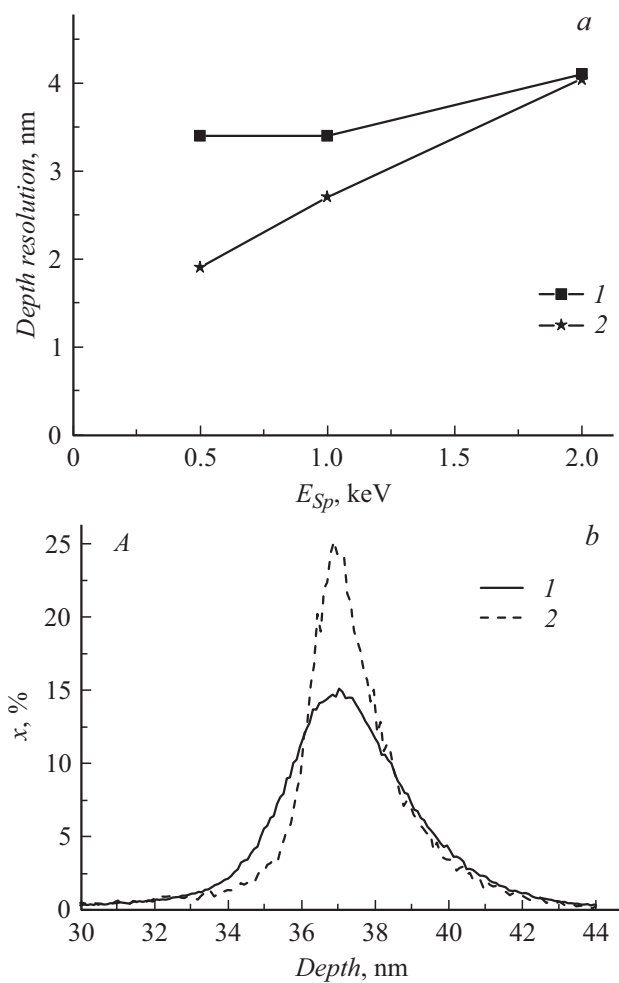
к артефактам распыляющих ионов добавятся артефакты зондирующего пучка. Далее приведено прямое доказательство этих качественных рассуждений.

Исследования проводились на установке TOFSIMS-5 с зондирующим пучком ионов  $\text{Bi}$ , ток пучка составлял 1 пА, длительность импульса 1 ns. В стандартном режиме установки энергия ионов  $\text{Bi}$  составляла 25 keV, дополнительно использовался пробный режим пушки ионов  $\text{Bi}$  с энергией 15 keV.

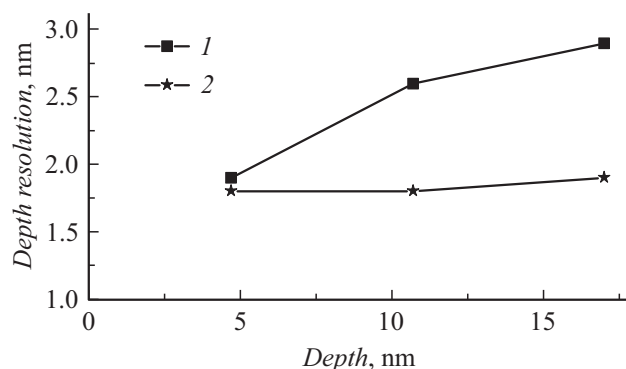
Распыление проводилось ионами цезия с энергией от 0.5 до 2 keV, ток в пучке составлял от 40 до 150 пА. Анализировались две тестовые гетероструктуры GeSi/Si: *A* и *B*, детально охарактеризованные ранее в работах [11,12] методами рентгеновской дифрактометрии, рефлектометрии и ВИМС. Структура *A* включала один дельта-слой Ge толщиной 2 монослоя в матрице Si, на глубине около 35 nm от поверхности. Она позволяла исследовать разрешение по глубине и его зависимость от энергии распыляющих ионов. Эта структура подобна тестовой структуре из работы [2]. Структура *B* состояла из трех дельта-слоев Ge толщиной 2 монослоя каждый, разделенных областями Si толщиной 6 nm, верхний слой Ge удален от поверхности на 5 nm. Эта структура позволяла исследовать особенности послойного анализа вблизи поверхности на характерном масштабе проективной длины ионов  $\text{Bi}$ . Концентрация германия  $x$  определялась с использованием количественной калибровки для отношения вторичных ионов  $^{74}\text{Ge}/^{30}\text{Si}$  [12].

На рис. 1, *a* показана зависимость разрешения по глубине от энергии распыляющих ионов цезия. Величина разрешения по глубине  $\Delta Z$  определялась как „ширина на полувысоте“ от максимума в распределении германия (FWHM). Рис. 1, *a* показывает, что при  $E_{pr} = 25$  keV величина  $\Delta Z$  уменьшается при снижении энергии распыляющих ионов цезия от 2 до 1 keV и затем немного возрастает при дальнейшем снижении энергии до 0.5 keV. Использование энергии ионов  $\text{Bi}$  15 keV заметно улучшает разрешение по глубине даже при энергии распыляющих ионов 1 keV и еще в большей степени при 0.5 keV. Важно также отметить, что при  $E_{pr} = 15$  keV наблюдается существенное снижение величины  $\Delta Z$  при снижении энергии распыляющих ионов цезия от 1 до 0.5 keV, что не достигалось при 25 keV. Профили концентрации германия  $x$  при энергии ионов цезия 0.5 keV и двух энергиях ионов  $\text{Bi}$  приведены на рис. 1, *b*.

На рис. 2 представлена зависимость величины  $\Delta Z$  от глубины анализа при  $E_{sp} = 0.5$  keV и двух энергиях зондирующего пучка для



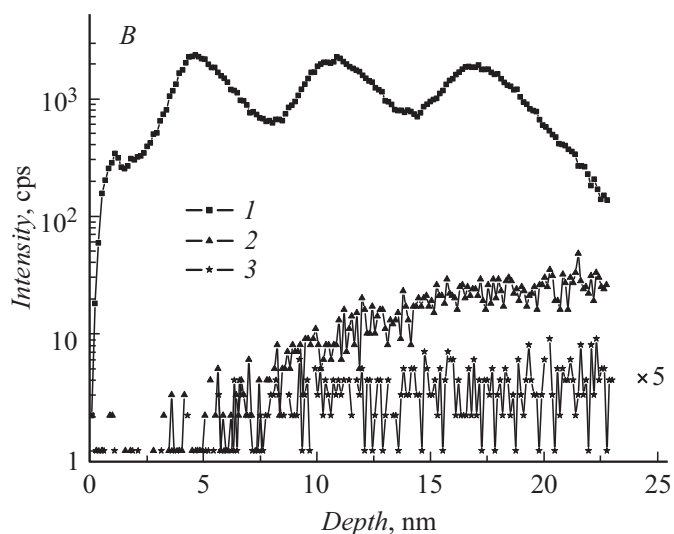
**Рис. 1.** *a* — зависимость разрешения по глубине от энергии распыляющих ионов цезия. Энергия зондирующих ионов висмута составляла 25 (1) и 15 keV (2). *b* — профили концентрации германия в структуре А при энергии ионов цезия 0.5 keV и энергиях ионов Bi 25 (1) и 15 keV (2).



**Рис. 2.** Зависимость разрешения по глубине от глубины анализа при энергии ионов цезия 0.5 keV и энергиях ионов Bi 25 (1) и 15 keV (2).

структуры *B*. На глубине 5 nm наблюдаются близкие значения  $\Delta Z$  при  $E_{Pr} = 25$  и 15 keV. Однако при увеличении глубины анализа разрешение по глубине при энергии  $E_{Pr} = 25$  keV быстро ухудшается, в то время как при 15 keV  $\Delta Z$  практически не изменяется.

Показанные на рис. 1 и 2 различия при  $E_{Pr} = 25$  и 15 keV однозначно доказывают сильное влияние артефактов зондирующего ионного пучка на результаты послойного анализа. Для выявления механизма этого влияния исследовалось появление атомов Bi в области зондирования. На рис. 3 вместе с профилем вторичных ионов Ge приведен профиль регистрируемых вторичных ионов BiSi в структуре *B* (приводится профиль кластерных вторичных ионов BiSi, поскольку их интенсивность в 10 раз превышает интенсивность элементарных ионов Bi). На поверхности ионы BiSi отсутствуют, их интенсивность находится на уровне шумов. При  $E_{Pr} = 25$  keV интенсивность ионов BiSi быстро возрастает с глубиной: она регистрируется на глубине 5 nm и выходит на насыщение на глубине 15–17 nm. Появление линии вторичных ионов висмута в регистрируемом масс-спектре свидетельствует о том, что начиная с глубины анализа 5 nm зондирующие ионы попадают в область, где атомы Bi уже присутствуют. Это доказывает нарушение критерия статического режима ВИМС при послойном анализе. При  $E_{Pr} = 15$  keV интенсивность ионов BiSi существенно слабее, насыщение



**Рис. 3.** Профили интенсивности вторичных ионов: 1 — Ge, 2 — BiSi при энергии зондирующих ионов 25 keV, 3 — BiSi при энергии зондирующих ионов 15 keV. Энергия распыляющих ионов цезия 0.5 keV.

наблюдается на глубине около 10 nm. Полученные значения глубины 10 и 15 nm соответствуют рассчитанной в программе TRIM длине проективного пробега ионов Bi с энергиями 15 и 25 keV в кремнии, падающих на поверхность под углом  $45^\circ$ .

Таким образом, рис. 2 и 3 показывают, что при  $E_{Pr} = 25$  keV уже на глубине 5 nm возникают нарушения профиля концентрации  $x$  и одновременно в масс-спектре вторичных ионов появляется линия вторичных ионов висмута. Оба эти явления нарастают с глубиной анализа до 15–20 nm. Эти результаты подтверждают нашу гипотезу о разрушающем характере ионов Bi, приведенную выше.

С использованием структуры *B* было также исследовано, выполняются ли в наших измерениях критерии неразрушающего зондирующего пучка, принятые в практике ВИМС. Для этого в отсутствие распыляющего ионного пучка измерялась зависимость интенсивности вторичных ионов от времени при тех же параметрах зондирующего

пучка, что и при послойном анализе на рис. 3. Измерения проводились столько же времени, сколько занимал послойный анализ. Было получено, что в отсутствие распыляющего пучка за все время измерений, составляющее 800 s, интенсивность вторичных ионов BiSi осталась на уровне шумов, в итоговом интегральном масс-спектре линия BiSi не регистрируется. Это означает, что в отсутствие распыляющего ионного пучка критерий статического режима ВИМС выполняется. Скорость распыления зондирующих ионов висмута была определена в непрерывном режиме работы ионной пушки Vi при отключенном детекторе масс-анализатора. В этом режиме скорость распыления пучка ионов Vi возрастает примерно в  $10^4$  раз. Для отношения скоростей распыления  $S_{Sp}/S_{Pr}$  мы получили значения, равные 150 для энергии ионов цезия 0.5 keV и 500 для энергии 1 keV, что удовлетворяет критерию работы [2]. Отметим, что, согласно [2], при  $r = 150$  зондирующий пучок с энергией 25 keV приводит к незначительному возрастанию величины  $\Delta Z$ , не превышающему 10–15% относительно величины  $\Delta Z$  в случае энергии 15 keV. Мы получили значительно большее различие: около 100% при  $r = 150$  ( $E_{Sp} = 0.5$  keV) и 30% при  $r = 500$  ( $E_{Sp} = 1$  keV).

Таким образом, в работе впервые показано, что в стандартном режиме послойного анализа на установке TOF.SIMS-5 артефакты зондирующего пучка ионов Vi приводят к ухудшению разрешения по глубине уже при энергии распыляющих ионов цезия 1 keV, их влияние возрастает при дальнейшем снижении энергии ионов цезия. Основная причина связана с нарушением критерия статического режима ВИМС при послойном анализе. Влияние артефактов зондирующего ионного пучка на разрешение по глубине может быть уменьшено путем снижения их энергии до 15 keV от стандартного режима установки 25 keV. Однако это не решает полностью проблемы достижения сверхвысокого разрешения на установке TOF.SIMS-5. Кроме того, жидкометаллические ионные пушки имеют оптимальные параметры пучка только при высоком ускоряющем напряжении. Снижение этого напряжения ухудшает элементную чувствительность и фокусировку ионного пучка. Представляются необходимыми дальнейшие исследования по поиску режима послойного анализа на установках TOF.SIMS, устраняющего артефакты зондирующего пучка.

Работа поддерживалась РФФИ (проект № 15-02-02947). В работе использовано оборудование ЦКП ИФМ РАН.



## Список литературы

- [1] Surface analysis: the principal techniques / Eds J. C. Vickerman, I.S. Gilmore. 2nd ed. John Wiley & Sons, 2009. 686 p.
- [2] Grehl T, Möllers R, Niehuis E // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 203-204. P. 277–280.
- [3] Vandervorst W // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 255. P. 805–812.
- [4] Andreev S.S., Akhsakhalyan A.D., Drozdov M.N., Polushkin N.I., Salashchenko N.N. // Thin Solid Films. 1995. V. 263. P. 169–174.
- [5] Дроздов М.Н., Данильцев В.М., Дроздов Ю.Н., Мастеров Д.В., Хрыкин О.И., Шашкин В.И. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 18. С. 61–66.
- [6] Востоков Н.Н., Дроздов М.Н., Мастеров Д.В., Салащенко Н.Н., Прохоров К.А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2001. № 1. С. 43–47.
- [7] Бер Б.Я., Коварский А.П., Казанцев Д.Ю., Трушин Ю.В., Журкин Е.Е., Шмидт А.А., Бельх С.Ф. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 19. С. 80–86.
- [8] Hofmann S, Han Y.S., Wang J.Y. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 410. P. 354–362.
- [9] Мусеев К.Д., Неведомский В.Н., Kudriavtsev Yu., Escobosa-Echavarria A., Lopez-Lopez M. // ФТП. 2017. Т. 51. В. 9. С. 1189–1195.
- [10] *Sputtering by particle bombardment* // Eds R. Behrisch, W. Eckstein. Berlin: Springer, 2007. 509 p.
- [11] Yumin P.A., Drozdov Yu.N., Drozdov M.N., Yurasov D.V. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 307. P. 33–41.
- [12] Дроздов М.Н., Дроздов Ю.Н., Новиков А.В., Юнин П.А., Юрасов Д.В. // ФТП. 2014. Т. 48. В. 8. С. 1138–1146.