

# Послойный элементный анализ твердотельных структур методом ВИМС: физические основы и современные тенденции

Вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС, SIMS)  
+ электронная Оже-спектроскопия  
- Одни из наиболее локальных по глубине методов  
анализа поверхности  $L_{\text{инф}} \sim 0.5\text{-}3\text{ нм}$

# Содержание

1. Историческая справка
2. Ионное распыление твердых тел
3. ВИМС- возможности и назначение
  - количественный анализ
  - послойный анализ (ВИМС & Оже)
  - современные установки ВИМС
4. Новое в принципе работы TOF.SIMS-5
5. Некоторые результаты в ИФМ РАН
6. 3D Atom Probe Tomography & SIMS

# Историческая справка

- 1853 г. W.R. Grove *Phil.Mag.1853* – катодное распыление
- 1910 г. J.J.Thomson *"Rays of positive electricity". Phil. Mag. 20(1910)*  
(эмиссия ионов при распылении)
- (1925г. P.Auger – эмиссия резонансных электронов из металлов: Оже-электроны)
- 1949г. Первый прототип ВИМС, R. F. K. Herzog, F. Viehboeck, *"Ion source for mass spectrography". Phys. Rev. 76(1949) Austria.*
- 1960-е - проект NASA – ВИМС - анализ лунного грунта (США)  
- магнито-секторный масс-анализатор (CAMECA)  
- квадрупольный масс-анализатор  
- время-пролетный масс-анализатор (IONTOF)
- 1970-е Расцвет ВИМС и Оже-спектроскопии

# Распыление твердых тел ионной бомбардировкой

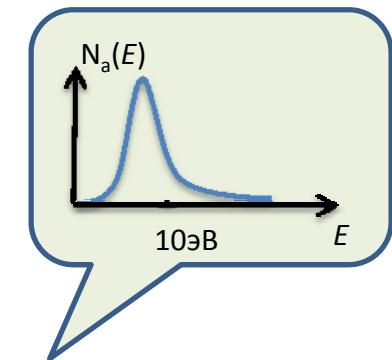
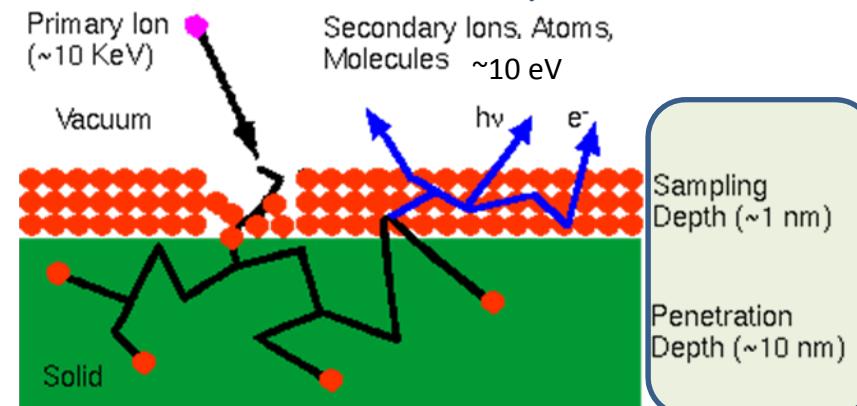
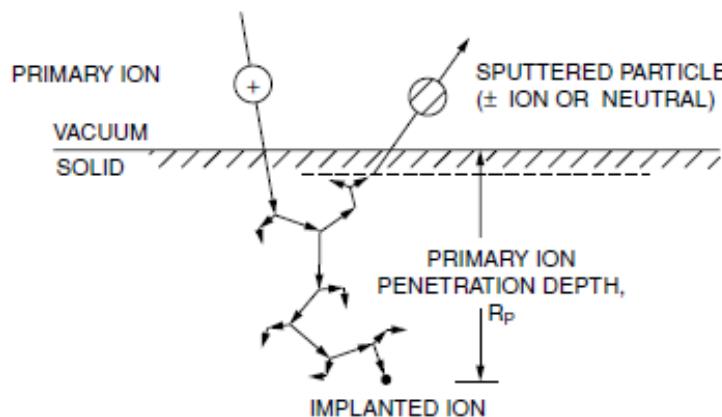
Механизмы распыления:

*физическое распыление ( $E_I \gg U_S, U_D$ )*

*химическое распыление (плазменно-химическое)*

*тепловое распыление (электроны, фотоны)*

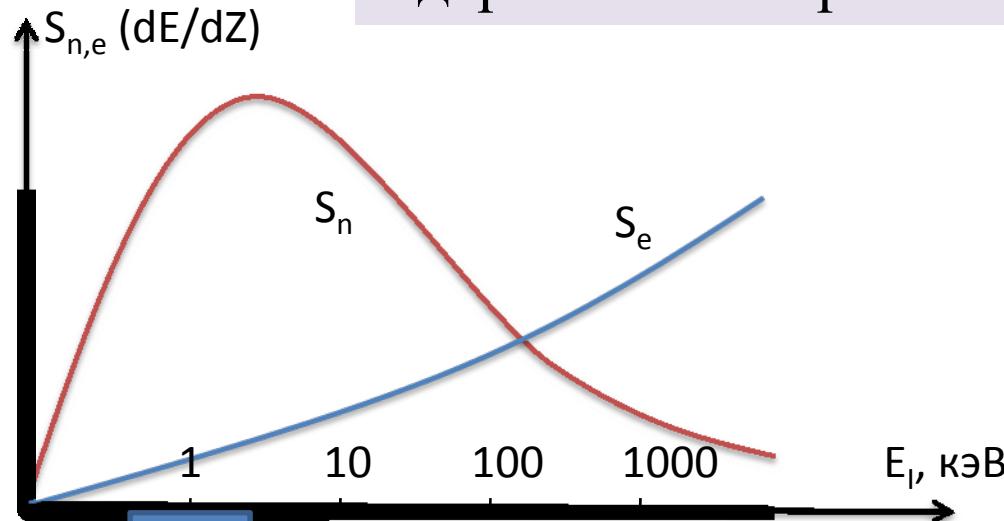
Физическое распыление.  
Каскад столкновений ( $E_I \sim 1-20$  кэВ)



# Режимы физического распыления

1. Первичное прямое распыление ( $E_I \sim 100$  эВ)
2. Линейные изотропные каскады  $N_{\text{смеш}} \ll N_0$  (3-10 кэВ)
3. Тепловые пики  $N_{\text{смеш}} \sim N_0$ , Тяжелые ионы (10 кэВ),  
перекрытие каскадов для одного иона, эффективная Т

## Ядерное и электронное торможение



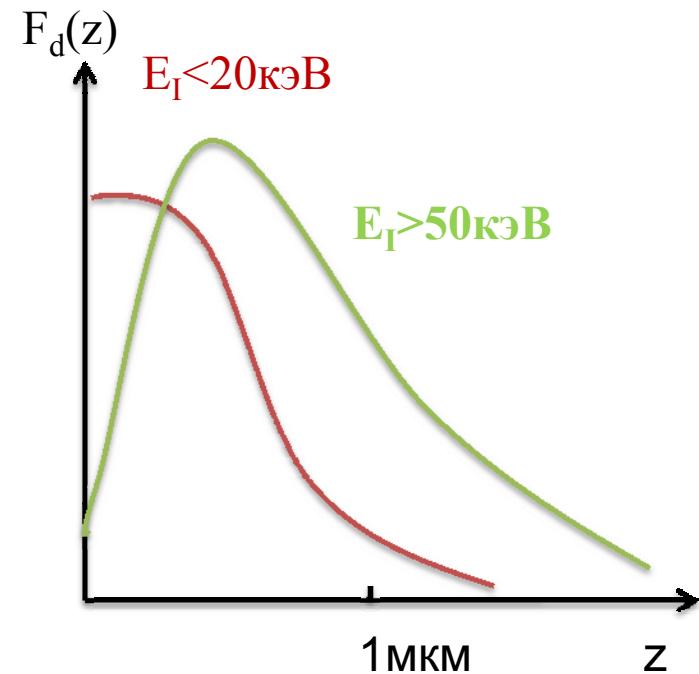
Auger,  
ISS

SIMS,  
SNMS

Имплантация

RBS (HEIS)

Выделенная энергия-  $F_d(z)$



# Немного про теорию распыления

## Аналитические решения

1960-е Зигмунд (Линейные изотропные каскады)

$$V(r) = Z_1 Z_2 e^2 / r * k_s / s^*(a/r)^{s-1}$$

$$d\sigma(E, T) = C_m E^{-m} T^{1-m} dT, m=1/s$$

Т- Атомы отдачи

$E_d$ - энергия смещения атома

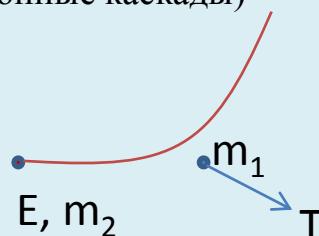
$U_s$ - энергия поверхностной связи

$$0 < T < T_{max}, 0 < m(E) < 1$$

$m=0$  – «бильярдные шары»

$m=1$  – резерфордовское рассеяние

Кинетическое уравнение Больцмана



## Численные методы

TRIM, MARLOWE, MD,

Монте-Карло

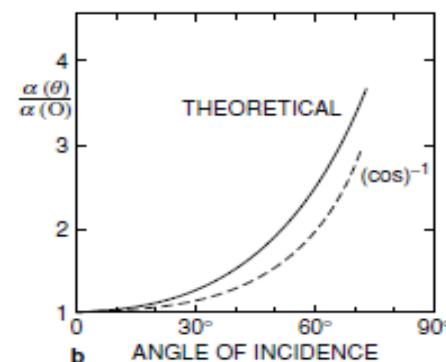
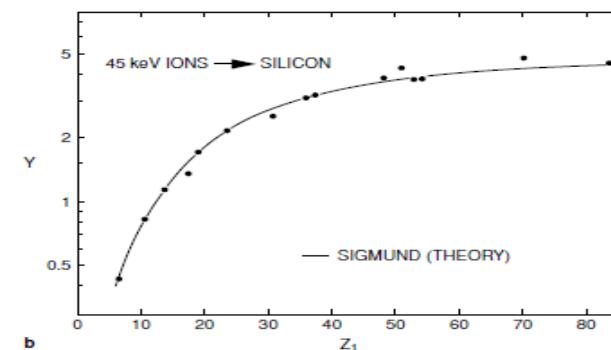
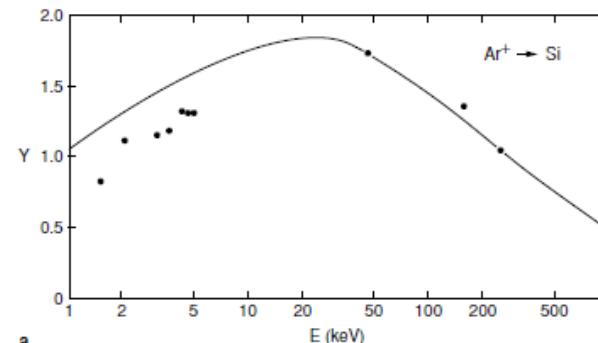
## Цель расчетов

1. Распределение ионов
2. Смещения атомов мишени
3. Коэффициент распыления

$$S_n \sim E^{1-2m}, R_p(E) \sim E^{2m}$$

$$N_{\text{смеш}} \sim (E - E_e) / E_d$$

## Коэффициент распыления ( $Y$ )



# Еще немного про распыление

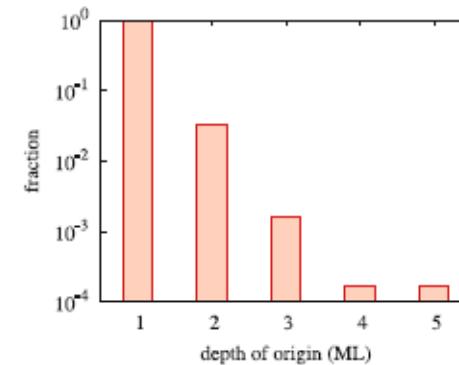
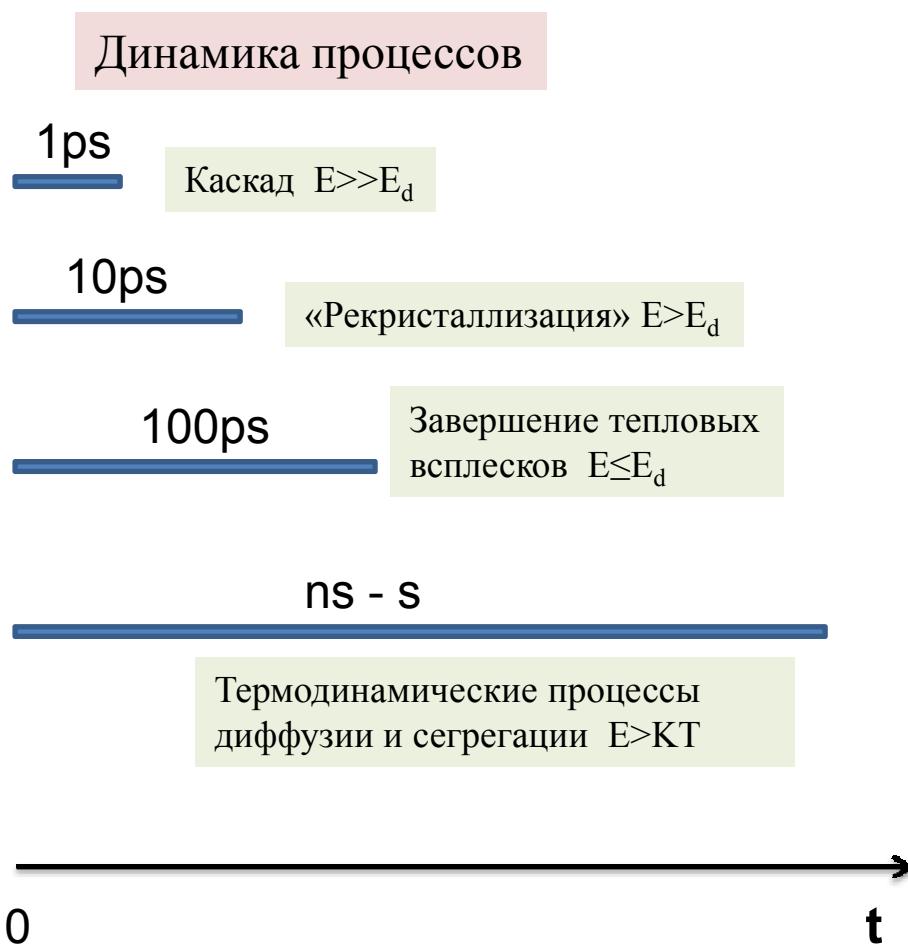


Fig. 1. Distribution of depth of origin of Cu atoms sputtered from a Cu (100) surface. Molecular dynamics data from [30]

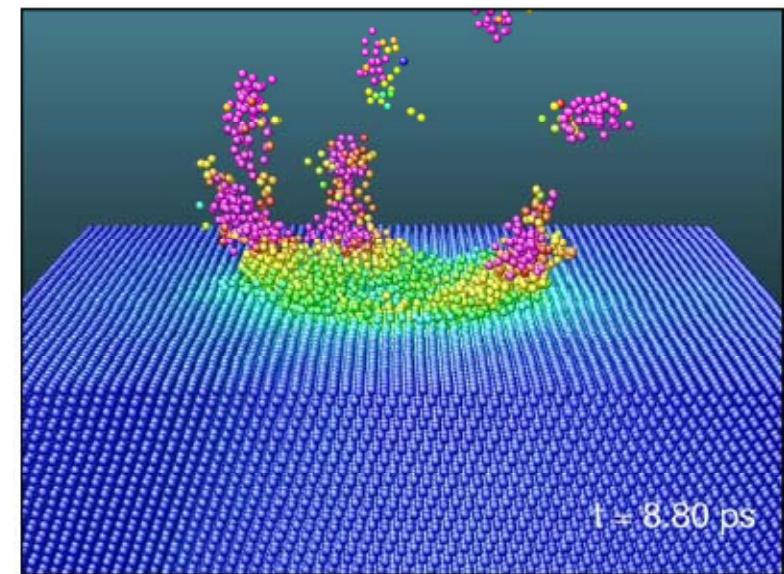
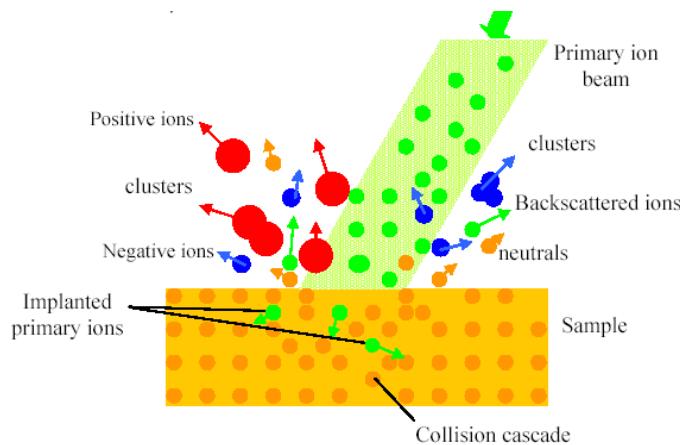


Fig. 6. Perspective view of a Au crystal 8.8 ps after perpendicular impact of a  $\text{Au}_4$  cluster with 16 keV total energy on its (111) surface. Color denotes local 'temperature'; the green zone corresponds to the melting temperature, the red zone has reached double this temperature. Data taken from [145]

# ВИМС - общие представления



## Возможности ВИМС

- Качественный анализ (чувствительность  $N_\alpha > 10^{14} - 10^{16}$  ат/см<sup>3</sup>)
- Послойный анализ (разрешение по глубине 1 - 15 нм)
- Изображение поверхности (латеральное разрешение 0.1 – 50 мкм)
- Количественный анализ (эталоны, проблемы матричных эффектов)

$$I_\alpha = I_0 T K_i Y L_{\text{escape}} N_\alpha$$

$I_\alpha$  - Регистрируемый сигнал

$I_0$  - Зондирующий пучок

$T$  - Коэффициент пропускания масс-анализатора

$K_i$  - Коэффициент ионизации  
(90%-99.999% нейтральных атомов)

$Y$  - Коэффициент распыления

$L_{\text{escape}}$  - Глубина выхода

$N_\alpha$  - Концентрация элемента

## Важное требование

Вакуум – лучше  $(1-5)10^{-10}$  мбар

$10^{-6}$  мбар – длины пробегов

>> размеров, но адсорбция из остаточной атмосферы 1ML/сек

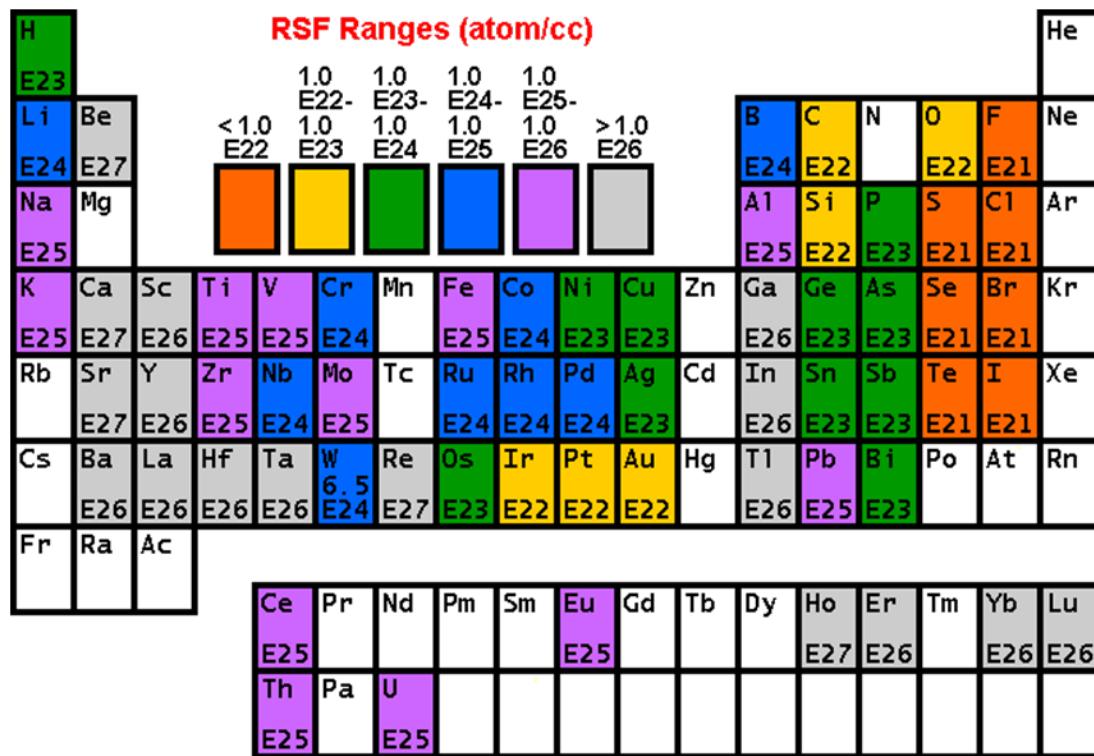
# ВИМС: количественный анализ (легирование в полупроводниках N<1 ат.%)

Фактор относительной чувствительности

$$C_E = RSF_E \cdot \frac{I_{E,M}}{I_M}$$

$I_{E,M}$  - интенсивность ВИМС для элемента  $E$  и элемента матрицы

$C_{E,M}$  - концентрация элемента  $E$  и элемента матрицы



Первые ВИМС –  $Ar^+$

Сейчас доминируют ионы  $Cs^+$  и  $O_2^+$ . Они создают химически активный имплантированный слой . Повышается коэффициент эмиссии отрицательных и положительных вторичных ионов.

R.G.Wilson: 1995

CAMECA IMS-3F

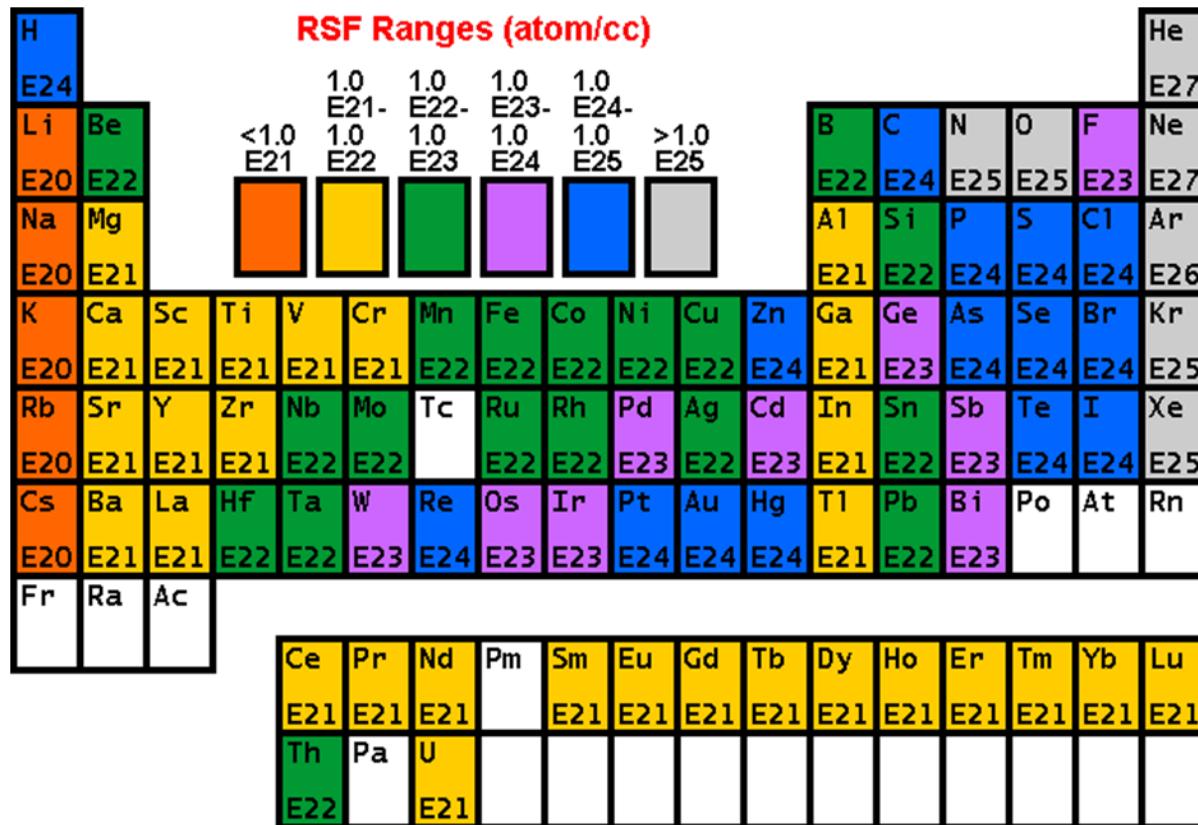
Матрица  $Si$

Распыление  $Cs^+$

Анализ

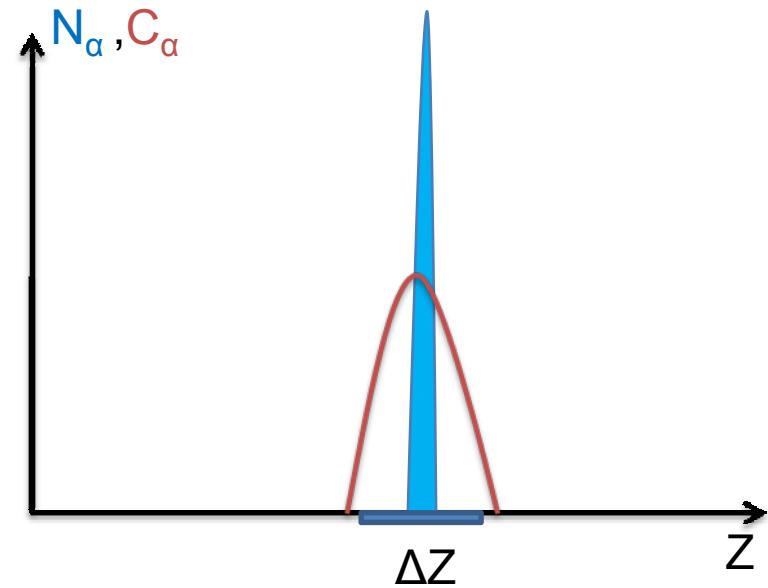
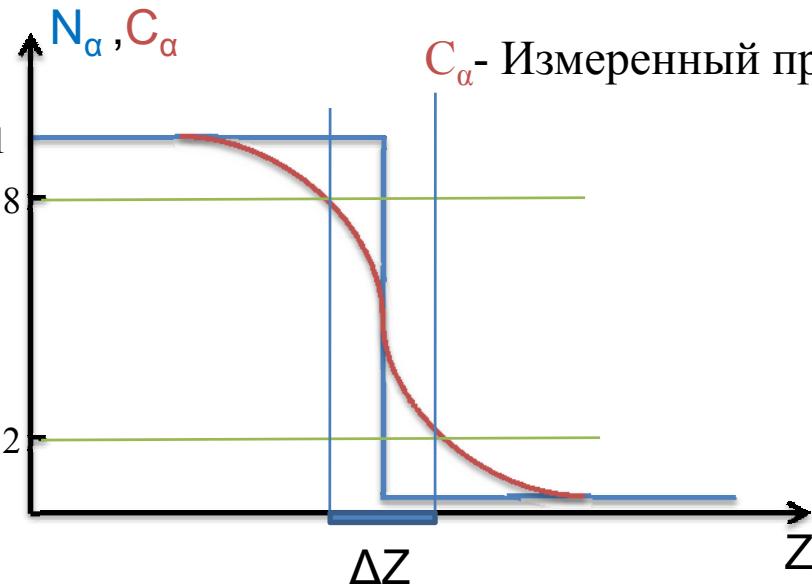
отрицательных ионов

# ВИМС: количественный анализ (продолжение)



*CAMECA IMS-3F*  
*Матрица Si*  
*Распыление O<sub>2</sub><sup>+</sup>*  
*Анализ*  
*положительных*  
*ионов*

# Послойный анализ: разрешение по глубине $\Delta Z$



$$\Delta Z \sim (L_{\text{INF}}^2 + L_{\text{MIX}}^2 + L_{\text{SR}}^2 + L_{\text{INSTR}}^2 + L_{\text{MATRIX}}^2)^{1/2}$$

$L_{\text{INF}}$  - Информационная глубина ( $0.5 - 1 \text{ нм}$ )

$L_{\text{MIX}}$  - Глубина атомного перемешивания (от угла падения, энергии, типа ионов)

$L_{\text{SR}}$  - Поверхностная шероховатость ( $\sim z^{1/2}$  угол падения, «вращение Залара»)

$L_{\text{INSTR}}$  - Инструментальная погрешность (наклон дна кратера,  $\sim z$ )

$L_{\text{MATRIX}}$  - Матричные эффекты (металлы)

# Послойный анализ: функция разрешения по глубине

$$C_\alpha(z) = \int g(z-z_1) N_\alpha(z_1) dz_1$$

1980-е: модели  $g(z)$ , обратные задачи  
(спекулятивный характер)

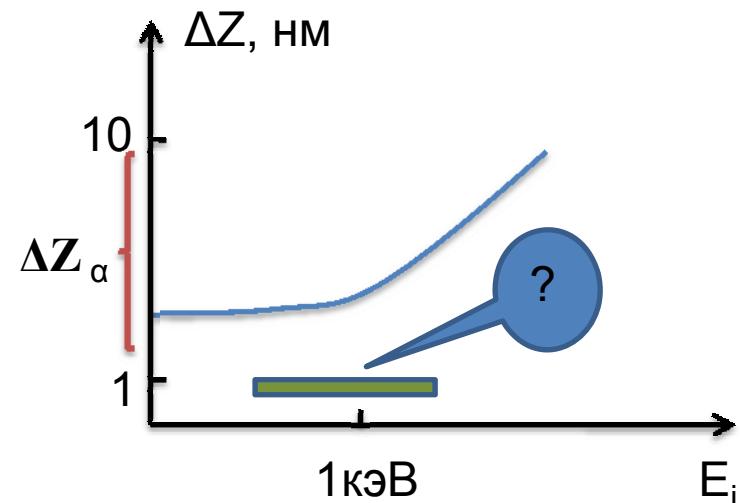
1990-е: Хоффман – прямые задачи,  
MRI – модель, AlGaAs/GaAs  
(ИФМ- SiGe/Si, Al(In)GaAs/GaAs)

atomic mixing:  $g(w) = \exp(-(z - z_0 + w)/w)$

information depth:  $g(\lambda) = \exp(-(z - z_0)/\lambda)$

surface roughness:  $g(\sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(z - z_0)^2}{2\sigma^2}\right]$

Андерсен, 1979  
(Модель для изотропных  
линейных каскадов)  
 $\Delta Z \sim (U_s/E_d * E/S_n)^{1/2}$

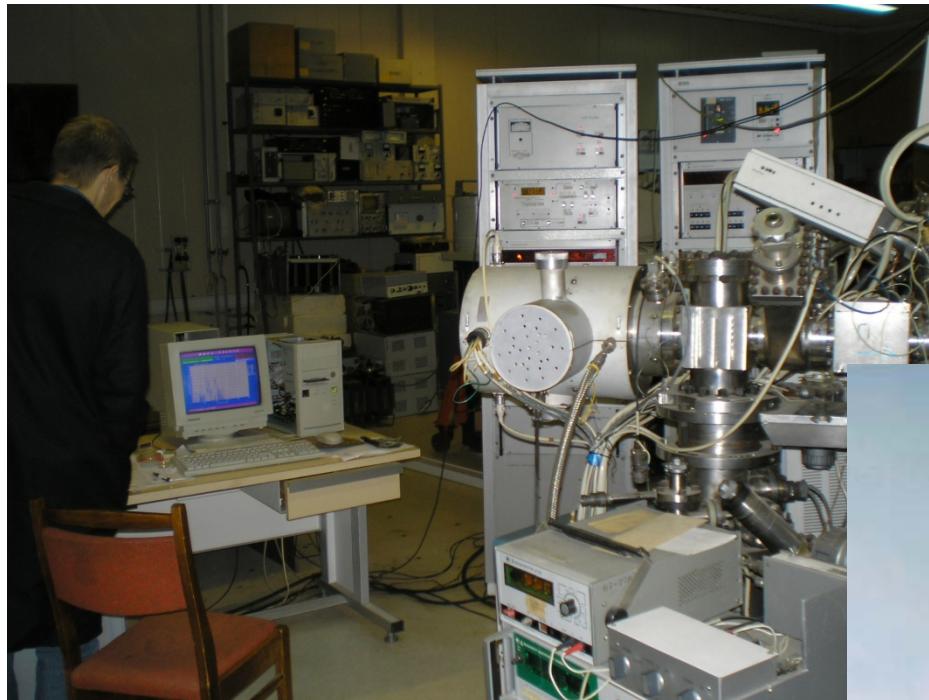


Конец 1990-х: вновь попытки решения  
обратных задач для послойного анализа  
(снова безрезультатно)

# Развитие техники ВИМС&Оже

<i>До 2000-х годов</i>	
ВИМС $E_i \sim 10 \text{ кэВ}$ $\Delta Z > 5-10 \text{ нм}$	Оже - спектроскопия $E_i > 0.5 \text{ кэВ}$ (раздельный анализ и распыление) $\Delta Z \sim 1-3 \text{ нм}$
<i>2000-2005 гг (Стимул Si:B, имплантация ~1 кэВ)</i>	
Лабораторные ВИМС $E_i \sim 1 \text{ кэВ}$	Сканирующие Оже-микроскопы
<i>После 2005 г.</i>	
Промышленные ВИМС $E > 0.2 \text{ кэВ}$ CAMECA IMS-7F ATOMICA 4560 TOF.SIMS-5 $\Delta Z \sim 1-3 \text{ нм}$ $L_{\text{инф}}^{\text{ВИМС}} < L_{\text{инф}}^{\text{Оже}}$ Тяжелые кластерные ионы $\text{SF}_6, \text{NO}_2, \text{C}_{60}, \text{Au}_K, \text{Bi}_K$	Остаются преимущества: -Химические сдвиги - Слабое влияние матричных эффектов при количественном анализе

# TOF.SIMS-5 & «Шиповник-1»

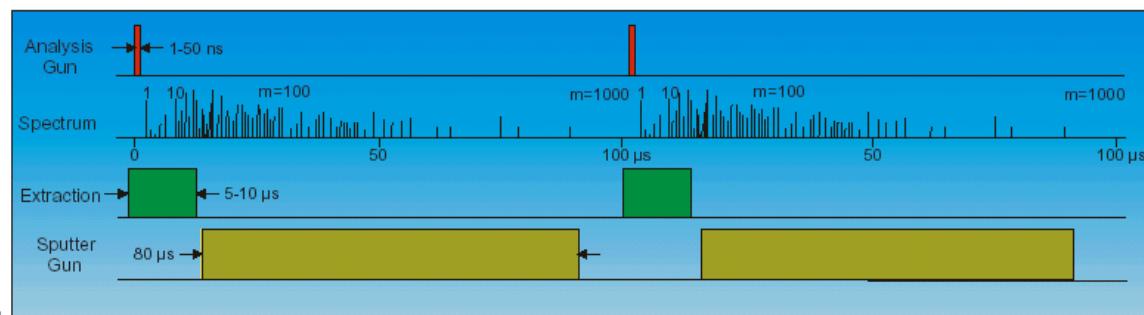
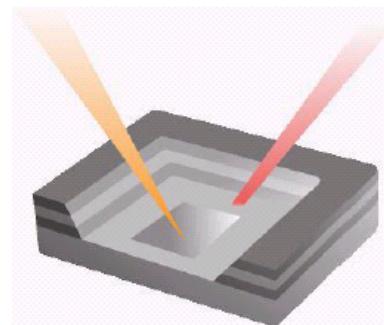


# TOF.SIMS-5: сочетание статического и динамического режимов ВИМС

## Depth Profiling Dual Beam Principle

- Sputter rate of analysis beam:  
 $< 0.1 \text{ nm/min.}$
- Dual beam profiling
  - additional low energy sputter gun
  - interlaced mod for high data rates
  - $\text{O}_2$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\text{Ar}$
  - $\text{Xe-Cs}$  co-sputtering

ionTOF



“Dual beam Principle” 1994г.

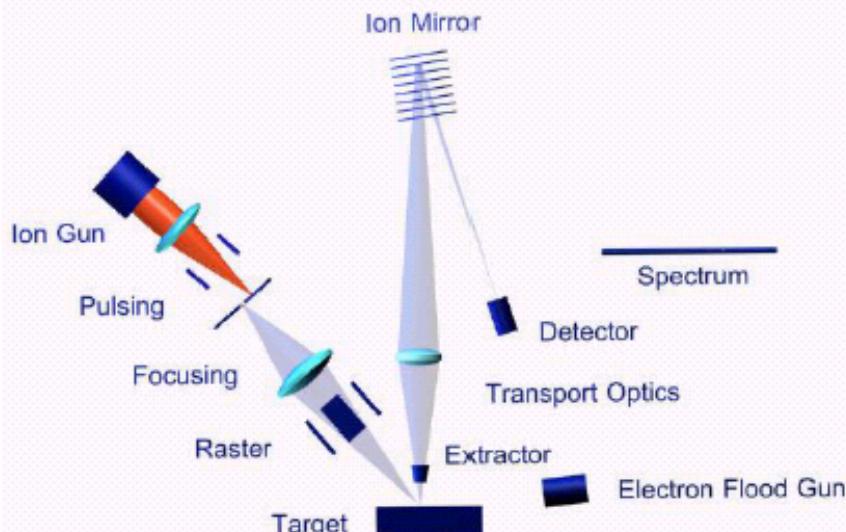
Анализирующий пучок:  
 $\text{Bi}$ , 25кэВ, 1пА,  
Импульс  $\text{Bi} < 1\text{нс}$  (до 50 кГц)  
(статический ВИМС,  
неразрушающий метод)

Послойный анализ:  
Распыляющие пучки  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cs}$   
0.25 - 2 кэВ, 100-и нА

Аналог Оже-спектроскопии

# TOF.SIMS-5: принцип работы

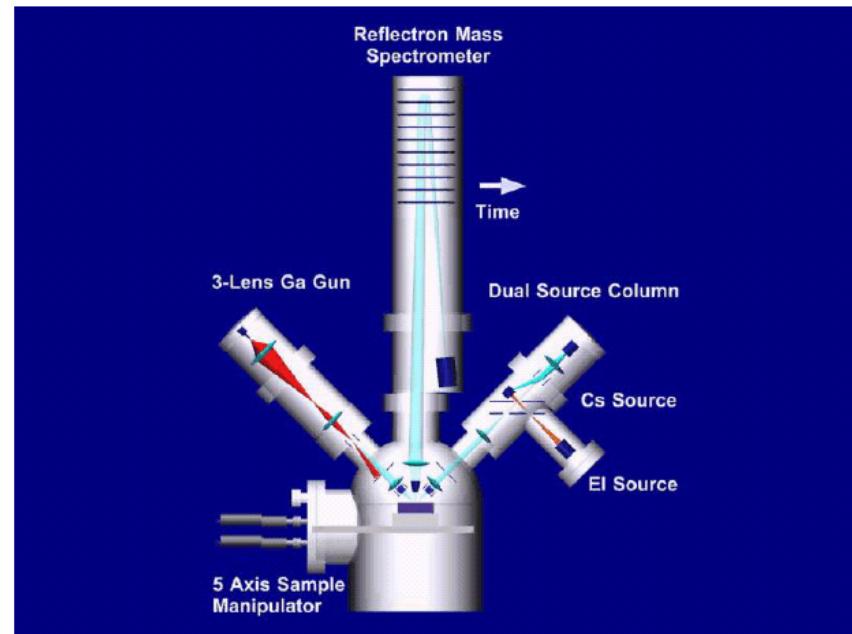
## TOF-SIMS Schematics



© ION-TOF GmbH

## Instrument

— How does it Look Inside



IONTOF

# TOF.SIMS-5: принцип работы

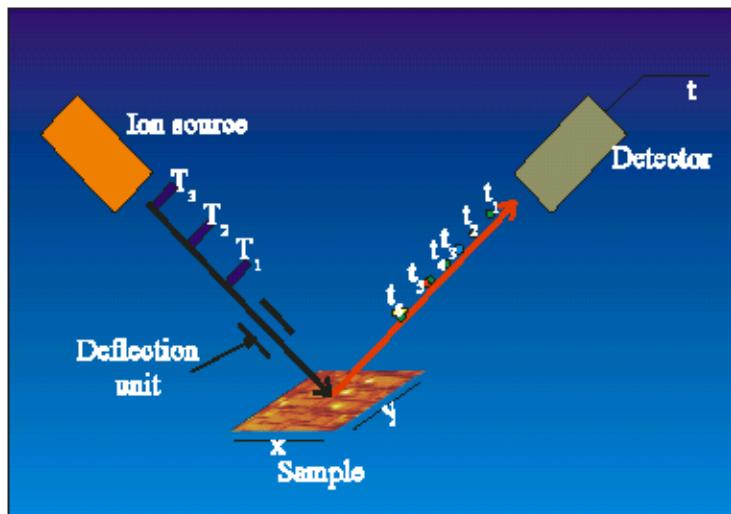
## TOF-SIMS Features

### Retrospective Analysis

ionTOF

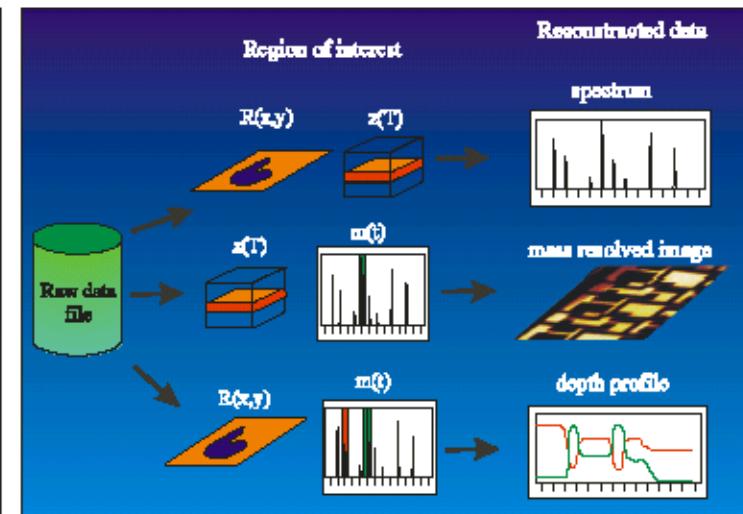
#### Acquisition of Raw Data

Storage: time-of-flight ( $t$ ), position ( $x,y$ ) and measurement time ( $T$ ) for each SI



#### Retrospective Analysis

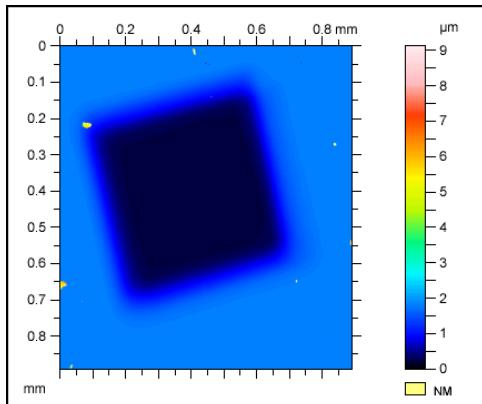
4D raw data file with  $(x,y,z,m)$  for each SI detected allows to reconstruct spectra, profiles and images



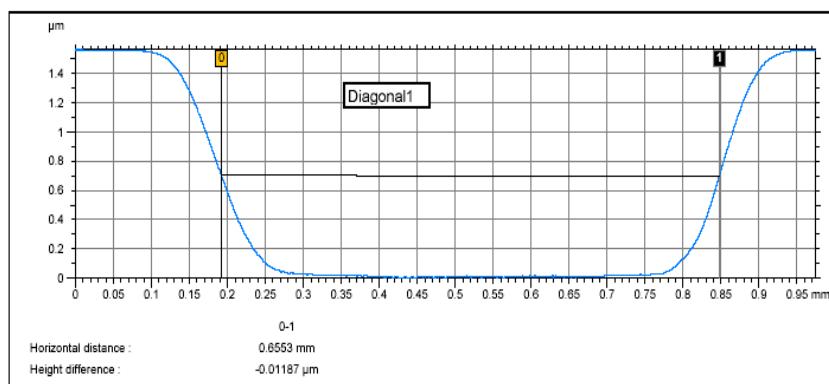
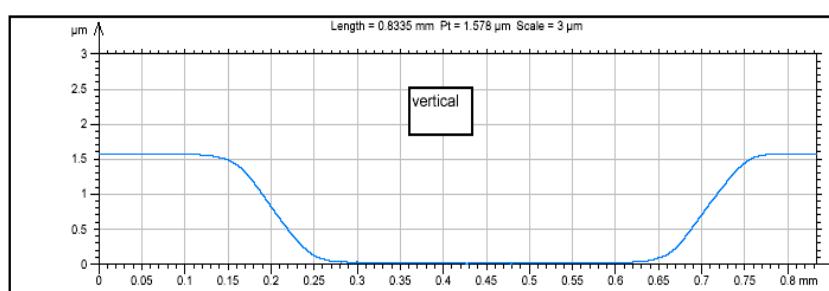
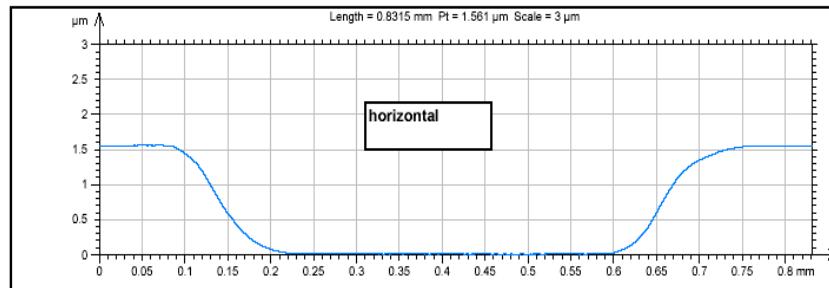
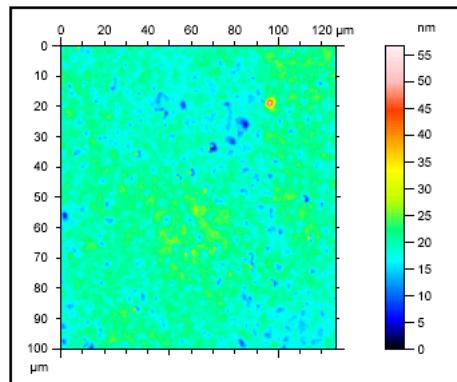
# Talysurf: анализ формы и дна кратера TOF.SIMS-5

## Инструментальные погрешности, шероховатость

### Кратер



### Дно кратера



E682  
InGaAs/GaAs

$O_2^+$ , 2кэВ  
растр  
500\*500мкм

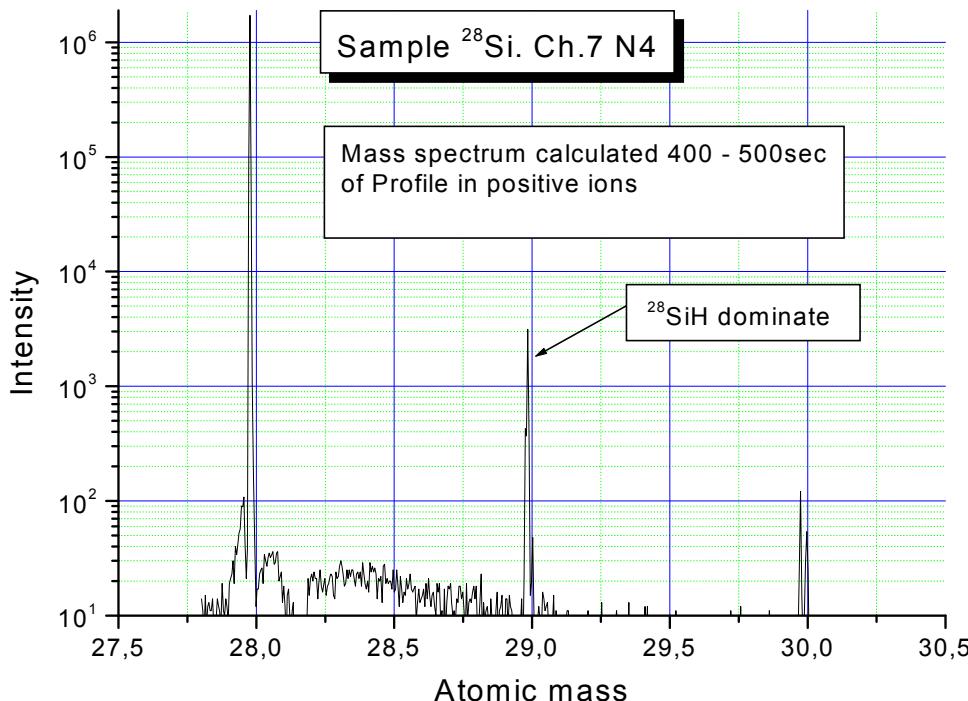
1. Глубина  
травления Z  
1.5 мкм

2. Наклон  
дна < 1% Z

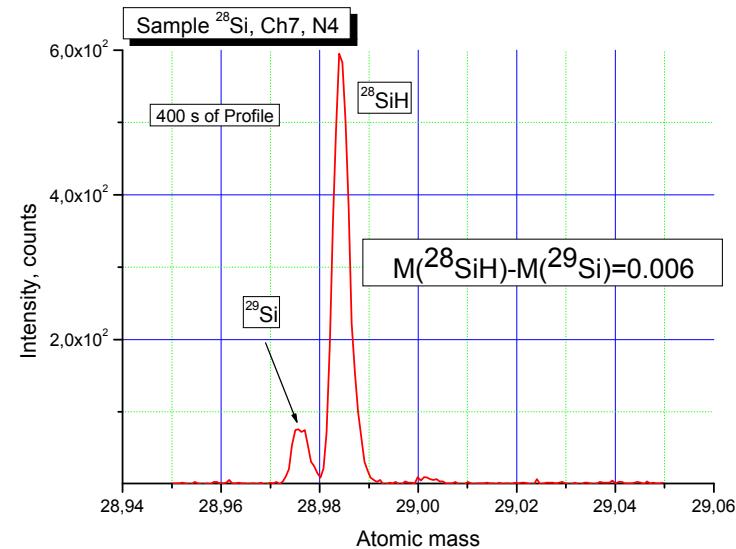
3.  $S_q = 2.3$ нм

# TOF.SIMS-5: анализ изотопного состава $^{28-30}\text{Si}$

Проблема- перекрытие линий  $^{28}\text{SiH}$  и  $^{29}\text{Si}$

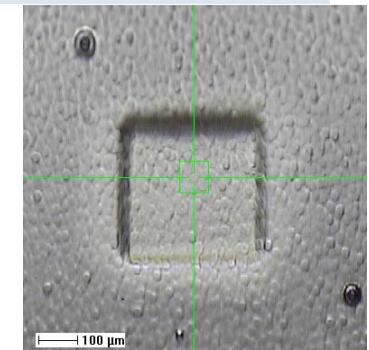
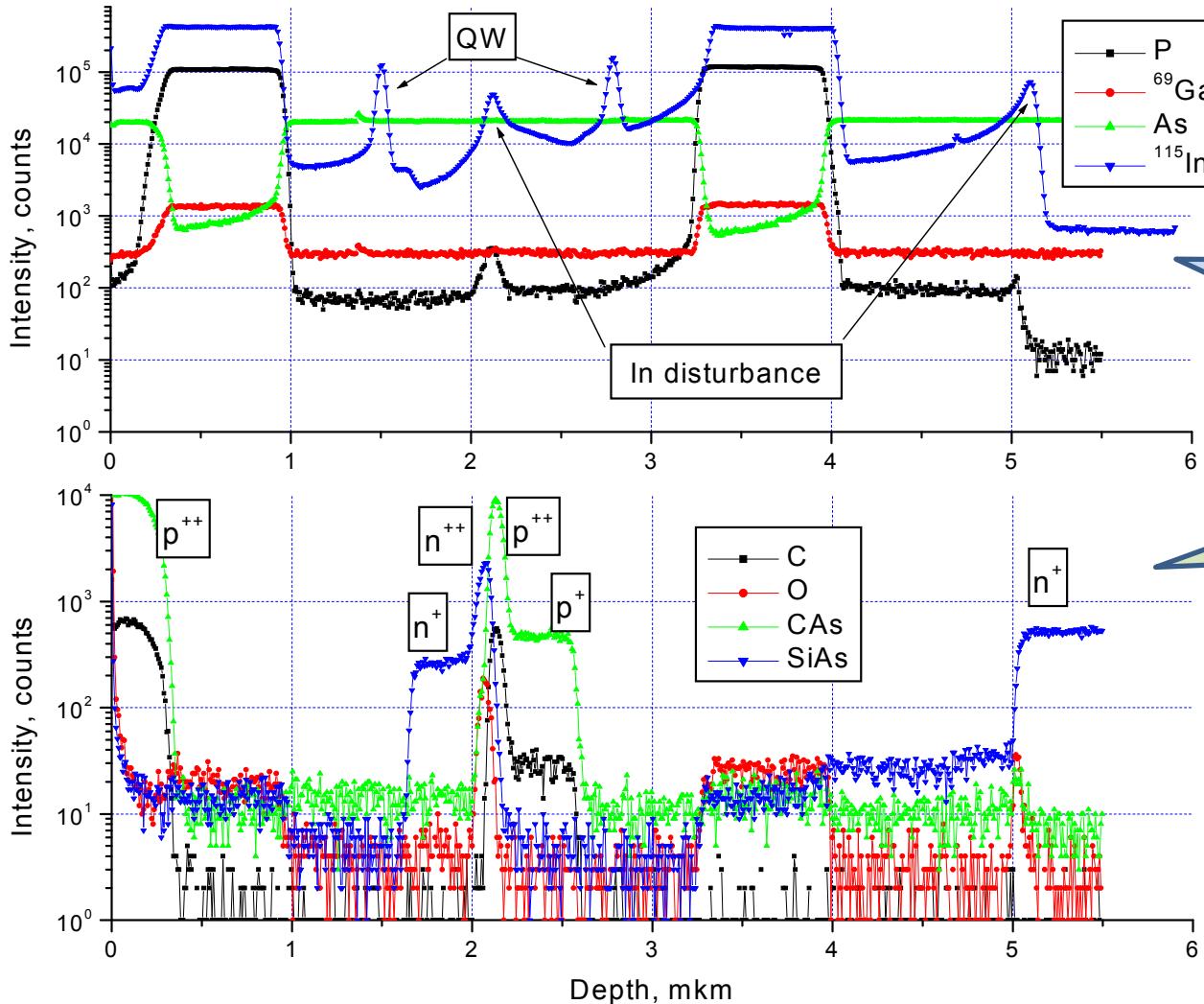


Разрешение по массам  
TOF.SIMS-5:  
 $M/\Delta M \approx 10000$



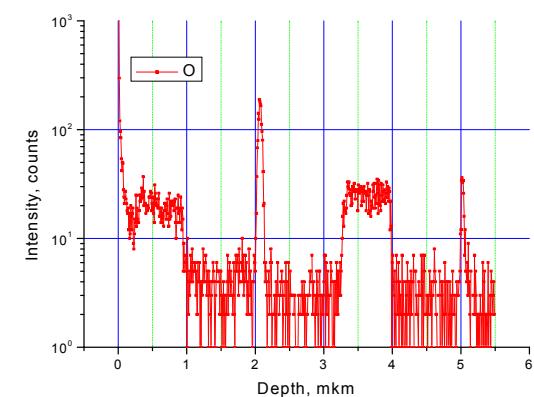
# Послойный анализ: (In,P,Al)GaAs

Z4663, лазерная структура,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ , 2кэВ

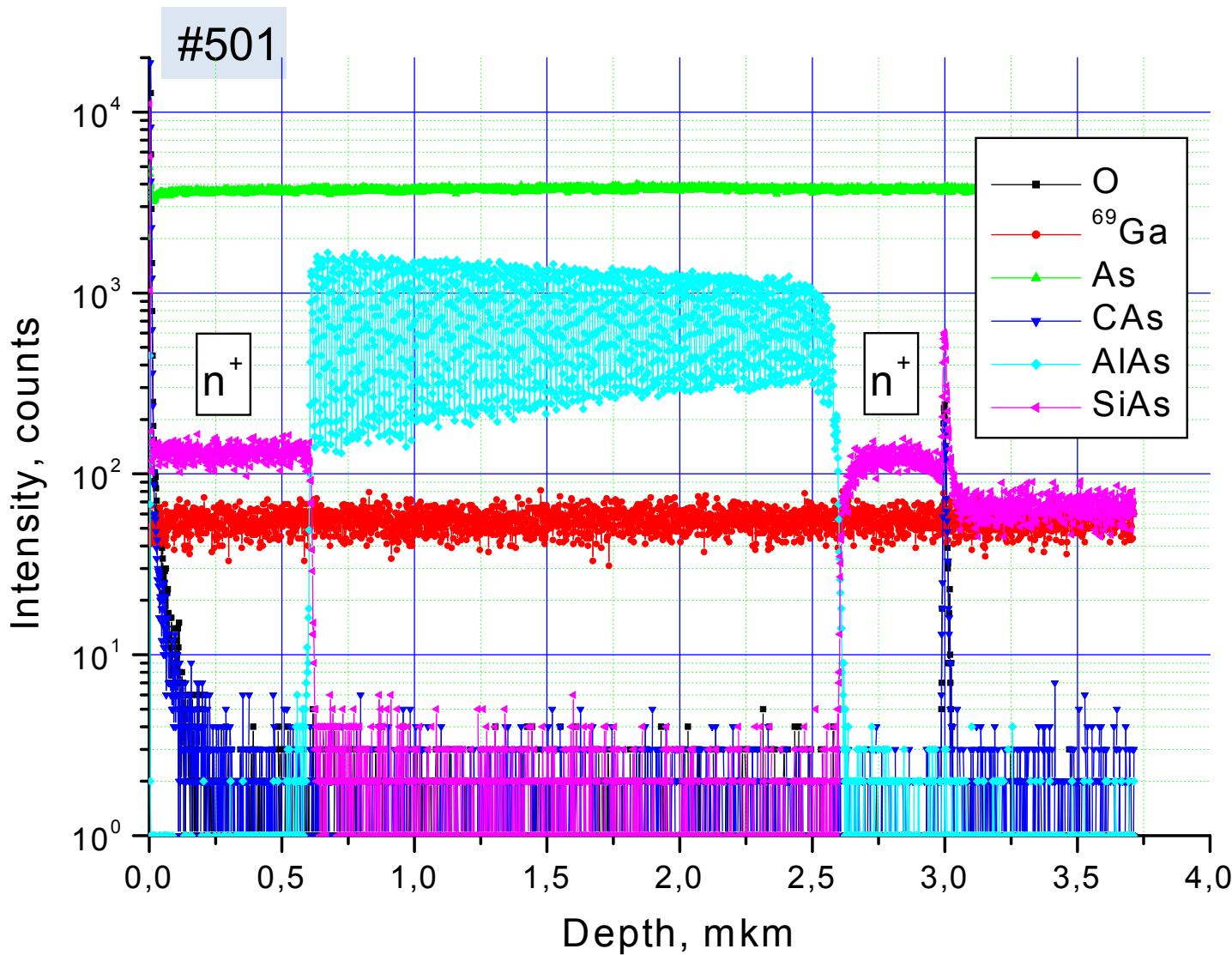


Основные  
элементы

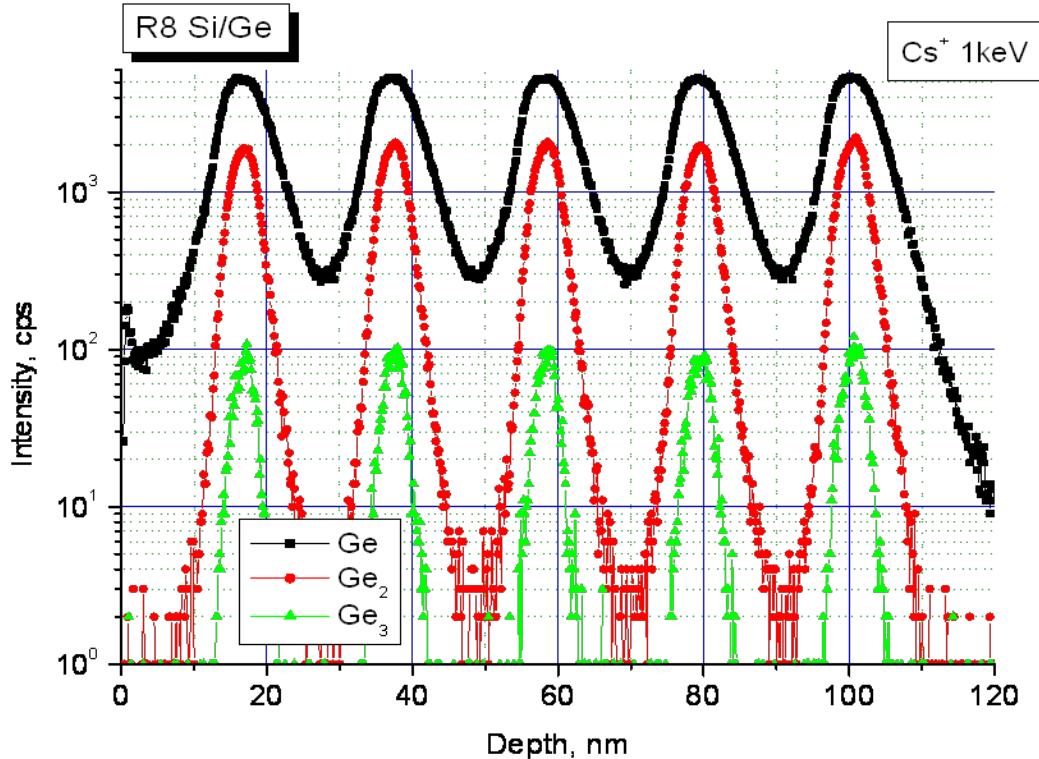
Легирование,  
Примеси



# Послойный анализ: AlGaAs («Блоховский генератор»)



# Использование кластерных вторичных ионов – $\text{Ge}_2^-$ , $\text{Ge}_3^-$ для повышения разрешения по глубине в структурах $\text{GeSi}/\text{Si}$



Развитие шероховатости  
( $Z=1.2$  мкм)

Гетероструктура  $\text{SiGe}/\text{Si}$   
Исходная поверхность

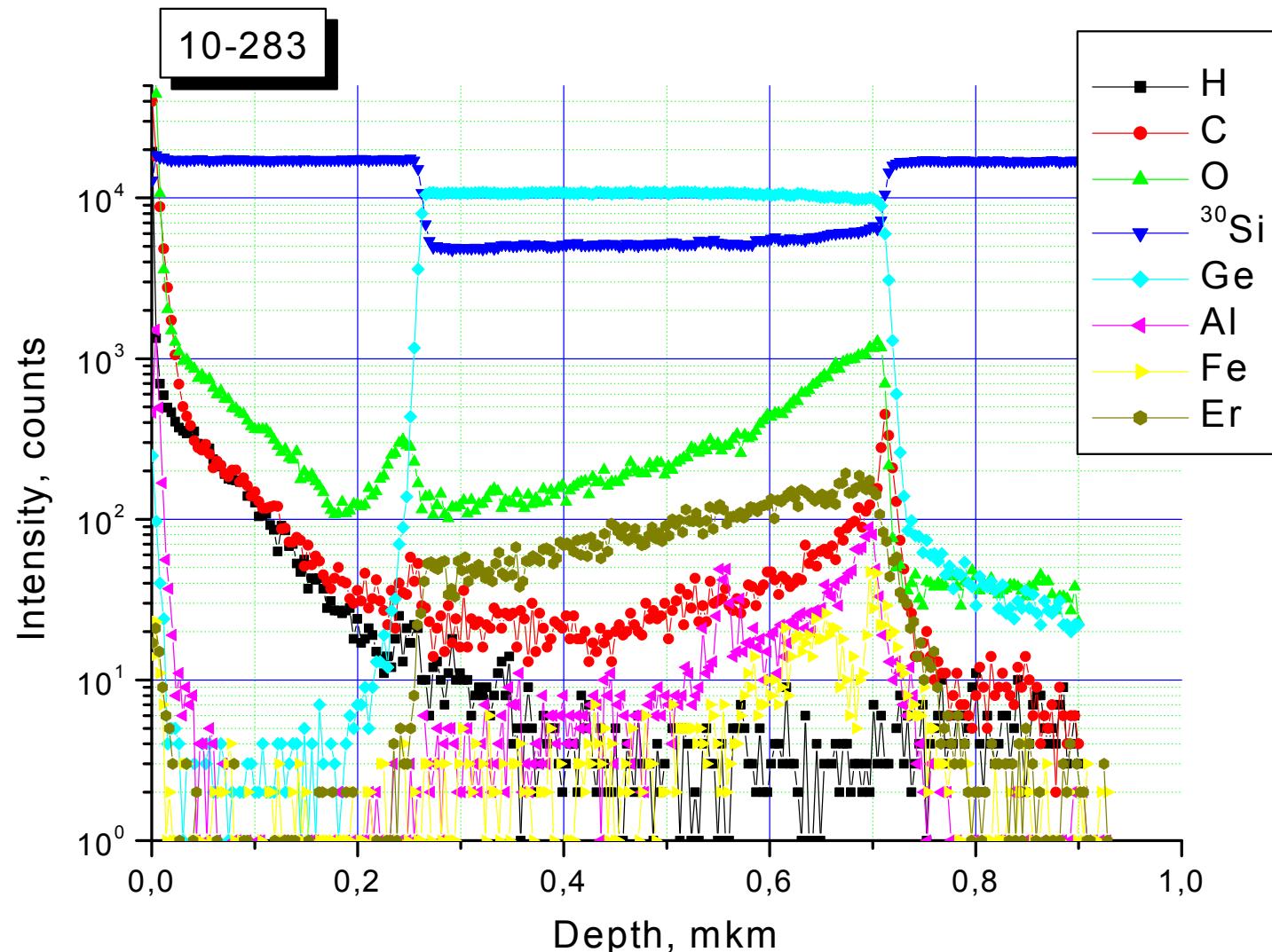
$$S_Q = 0.75\text{nm}$$

Распыление ионами  $\text{Cs}^+$   
 $S_Q = 1.15\text{nm}$

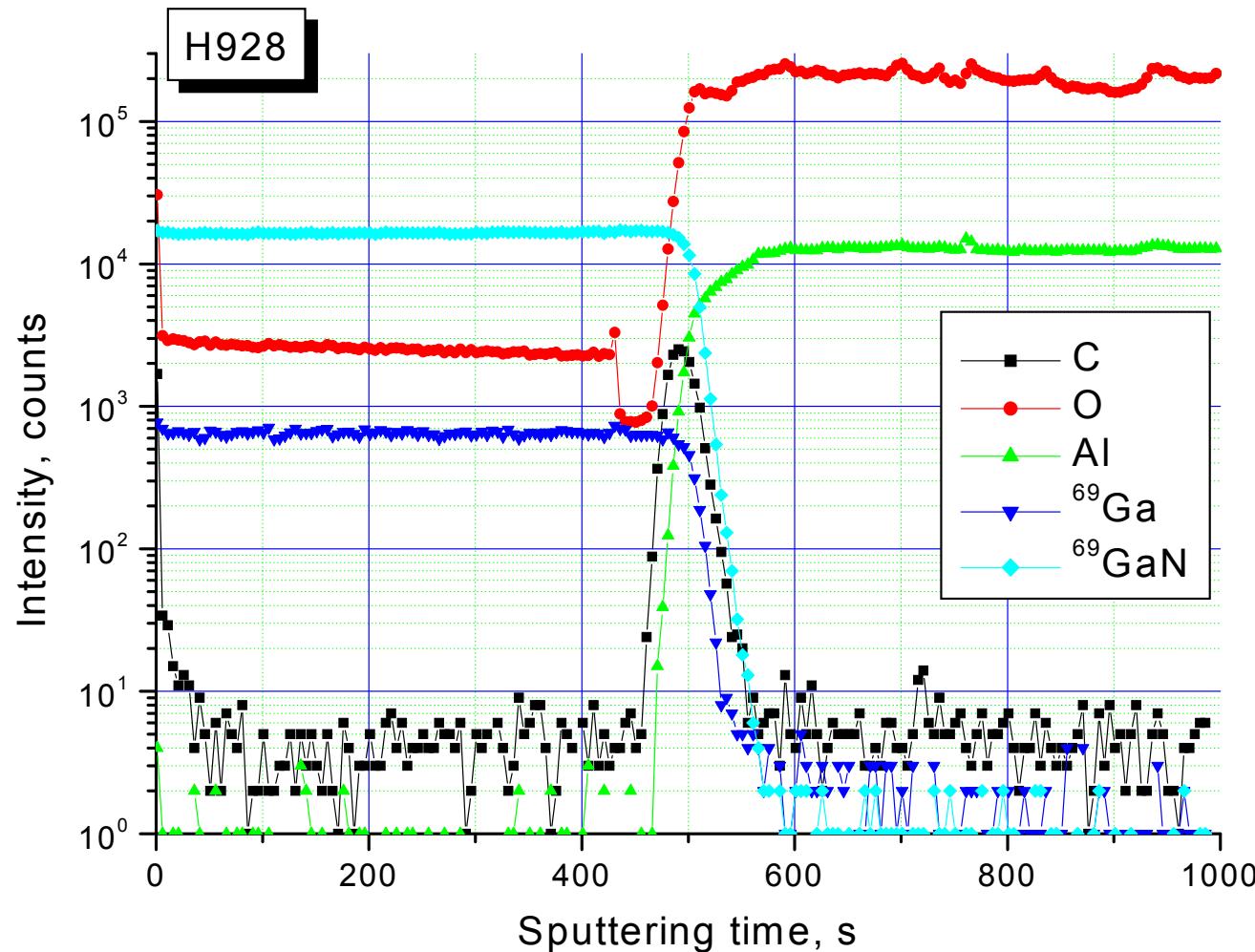
Распыление ионами  $\text{O}_2^+$   
 $S_Q = 3.9\text{nm}$

Наблюдаемое повышение разрешения по глубине с использованием вторичных кластерных ионов не может быть объяснено в рамках стандартной MRI модели Хофмана (Mixing – Roughness – Information depth).

# Послойный анализ: SiGe:Er



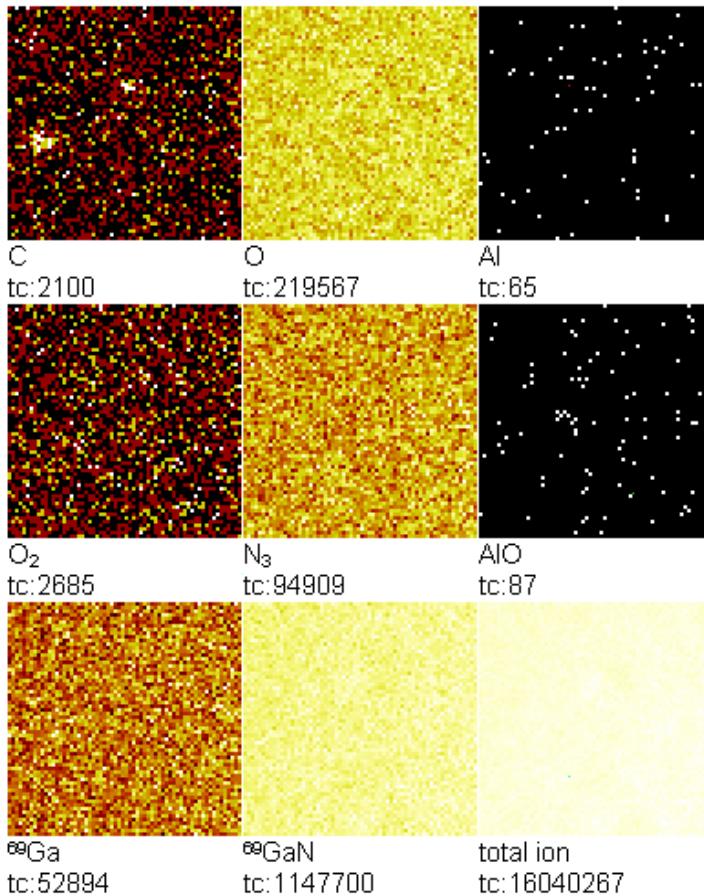
# TOF.SIMS-5: Анализ структуры GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



# TOF.SIMS-5: изображения H928

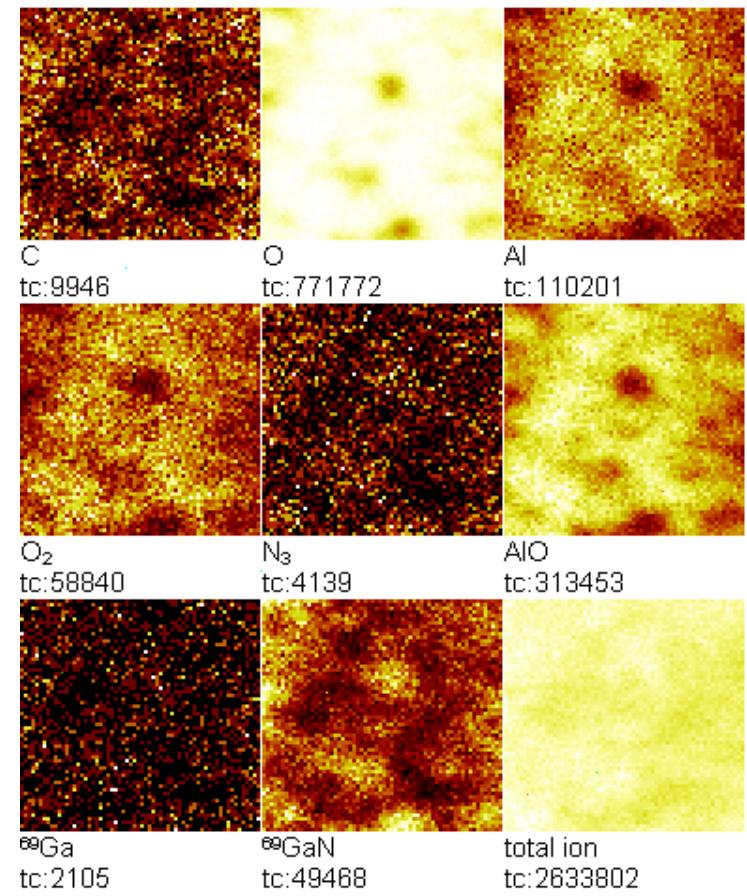
Профиль, 1-400с

Field of view:  $106.4 \times 106.4 \mu\text{m}^2$

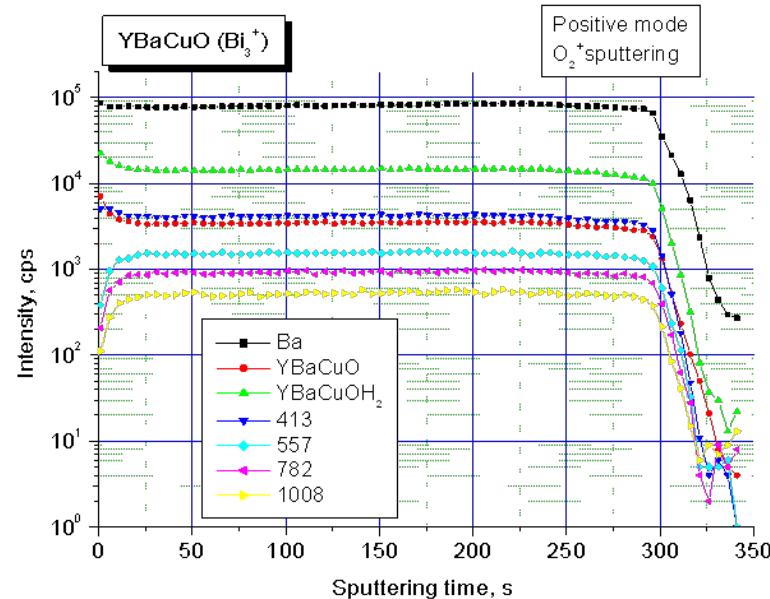
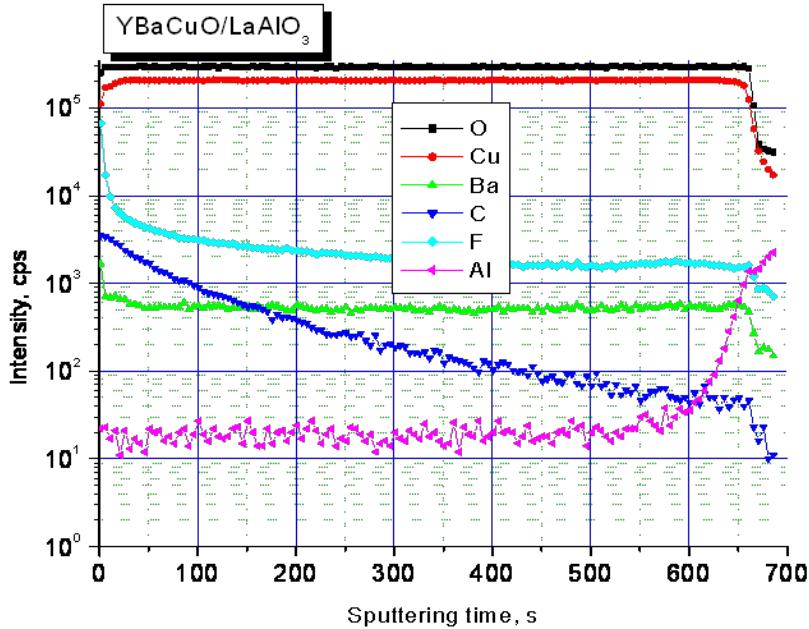


Профиль, 400-600с

Field of view:  $106.4 \times 106.4 \mu\text{m}^2$

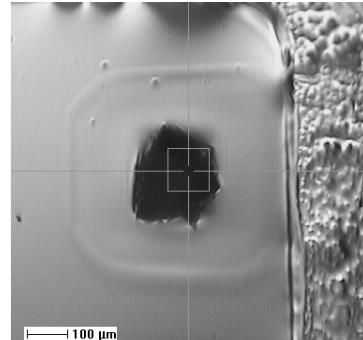
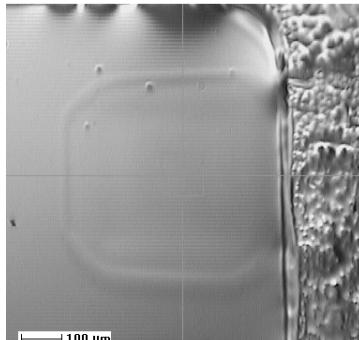


# TOF.SIMS-5: анализ пленок ВТСП с использованием кластерных ионов $\text{Bi}_3^+$

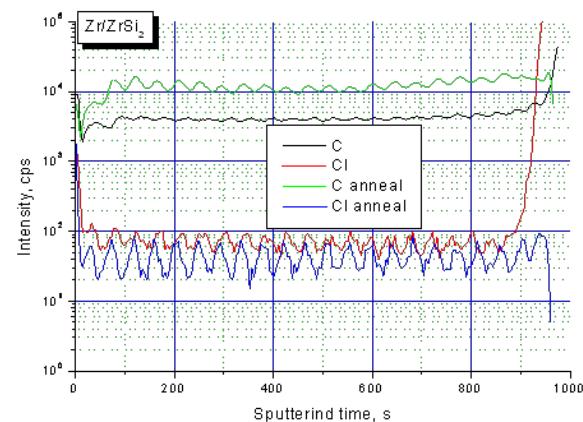
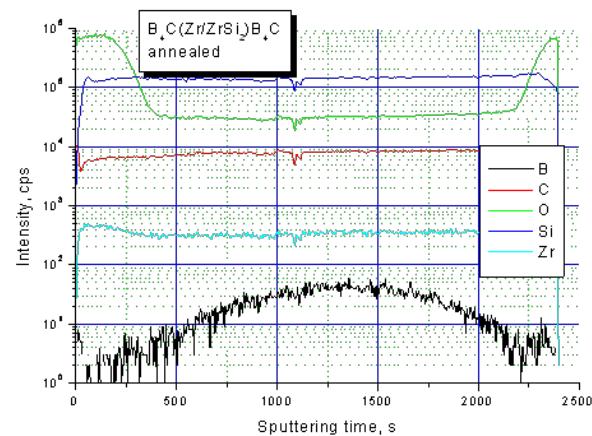
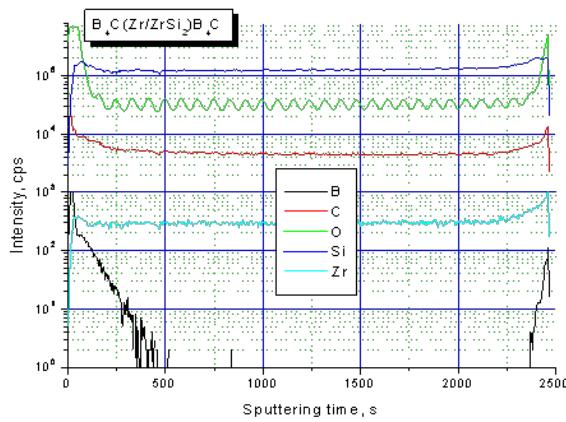
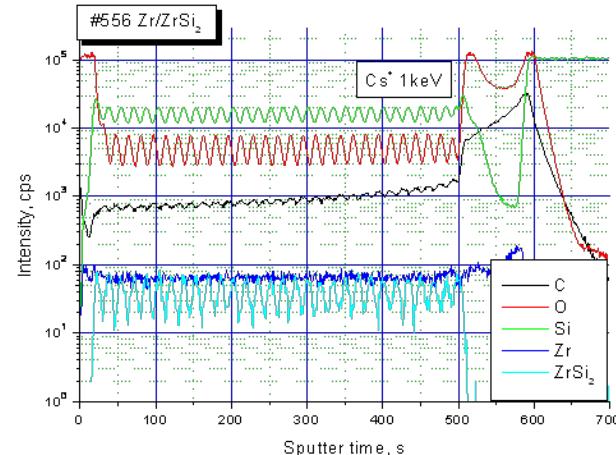


Наличие тяжелых комплексных ионов, близких к содержанию одной элементарной ячейки кристалла может послужить основой для локального анализа стехиометрического состава пленок ВТСП методом ВИМС.

# TOF.SIMS-5: Анализ распределения элементов в свободновисящих фильтрах ЭУФ Al/Si и Zr/ZrSi<sub>2</sub>



Кратеры распыления свободновисящей пленки Al/Si толщиной 0.2мкм



Данный объект анализа необычен для традиционных аналитических методов. ВИМС TOF.SIMS-5 оказывается достаточно информативным для изучения процессов формирования таких структур и их эволюции после отжига.

# Atom probe microscopy & TOF.SIMS ?

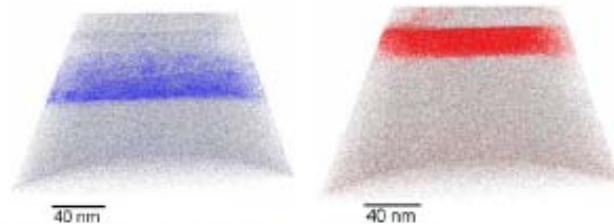
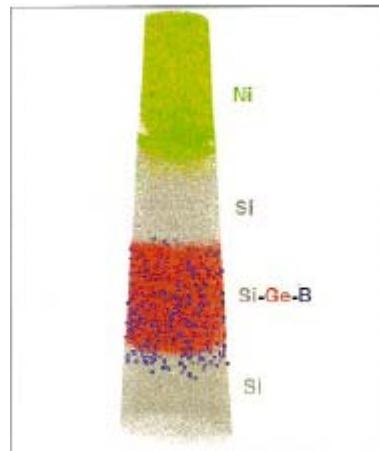
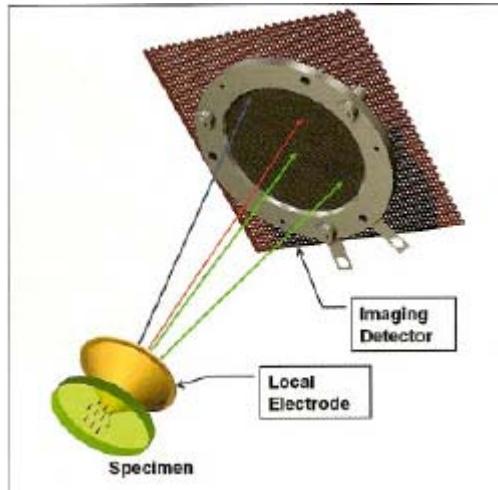


Figure 5. 3D atom map of a Si-SiGe-Si:B layer. Si atoms: grey dots. Visualizations of the B (left) and Ge atoms (right) are shown in separate maps for clarity.

3D atom probe tomography (APT)  
In a Si–SiGe–Si structure interface  
had a measured width of 0.47 nm at the Si–  
SiGe leading edge and 0.26 nm at the  
SiGe–Si trailing edge.

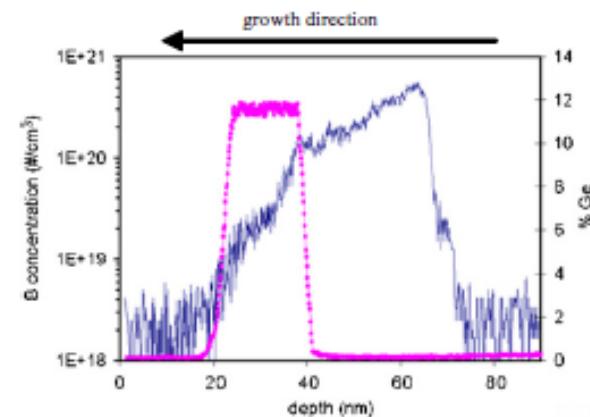


Figure 6. 1D composition profile for atom map in figure 5.