

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. R.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:

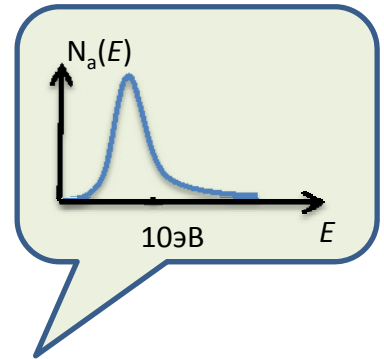
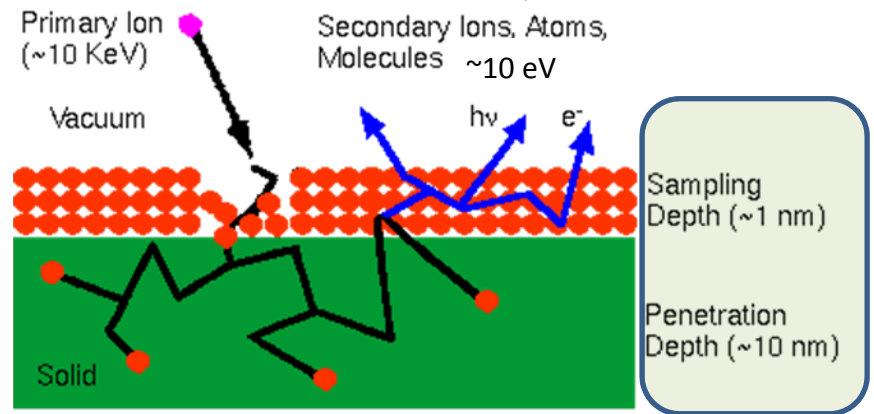
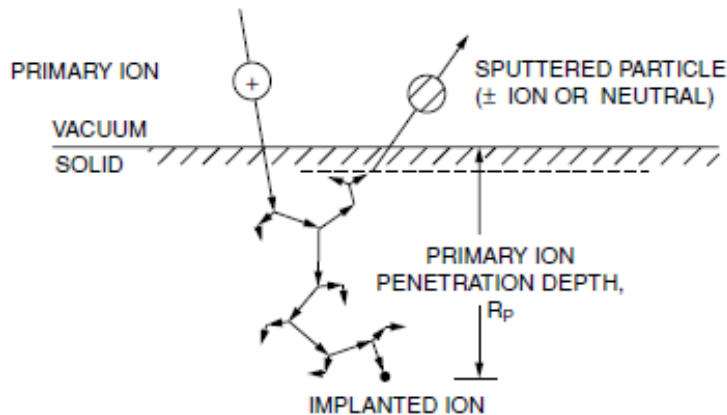
физическое распыление ($E_I \gg U_s, U_D$)

химическое распыление (плазменно-химическое)

тепловое распыление (электроны, фотоны)

Физическое распыление.

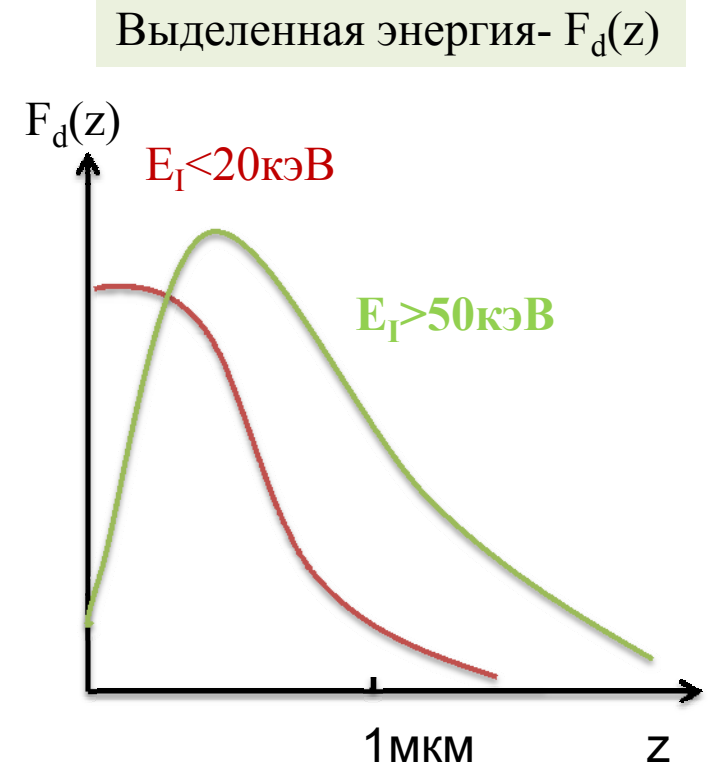
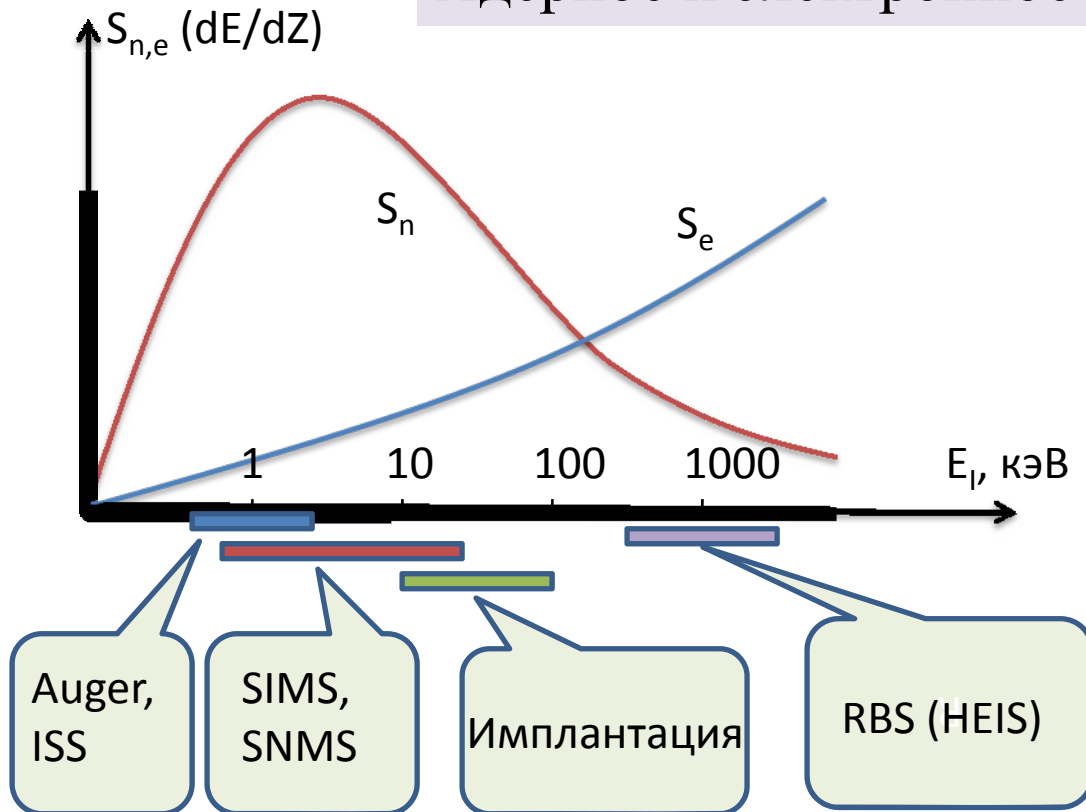
Каскад столкновений ($E_I \sim 1\text{-}20$ кэВ)



Режимы физического распыления

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

Ядерное и электронное торможение



Немного про теорию распыления

Аналитические решения

1960-е Зигмунд (Линейные изотропные каскады)

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

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

T- Атомы отдачи

E_d - энергия смещения атома

U_s - энергия поверхностной связи

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

$m=0$ – «бильярдные шары»

$m=1$ – Резерфордское рассеяние

Кинетическое уравнение Больцмана



Численные методы

TRIM, MARLOWE, MD,

Монте-Карло

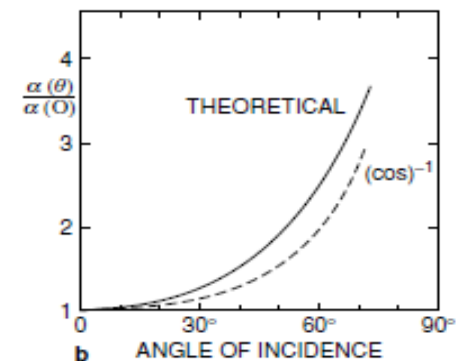
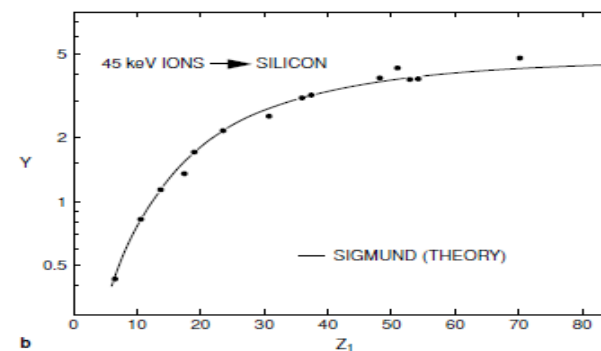
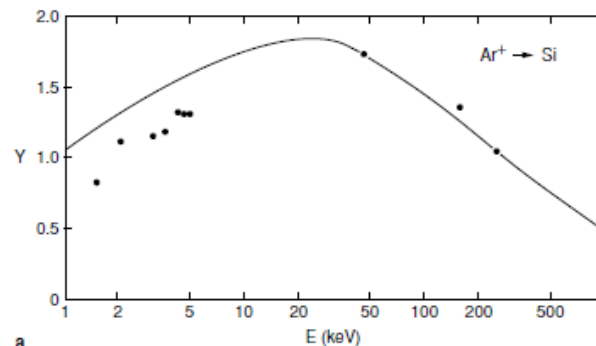
Цель расчетов

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

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

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

Коэффициент распыления (Y)



Еще немного про распыление

Динамика процессов

1ps

Каскад $E \gg E_d$

10ps

«Рекристаллизация» $E > E_d$

100ps

Завершение тепловых
всплесков $E \leq E_d$

ns - s

Термодинамические процессы
диффузии и сегрегации $E > kT$

0

t

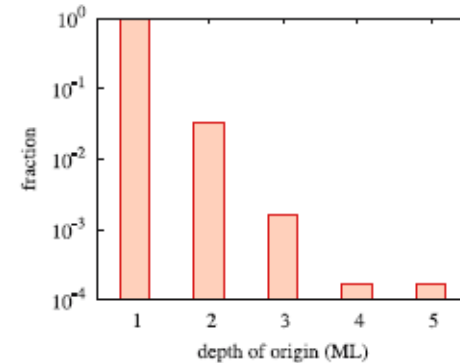


Fig. 1. Distribution of depth of origin of Cu atoms sputtered from a Cu (100) surface. Molecular dynamics data from [30]

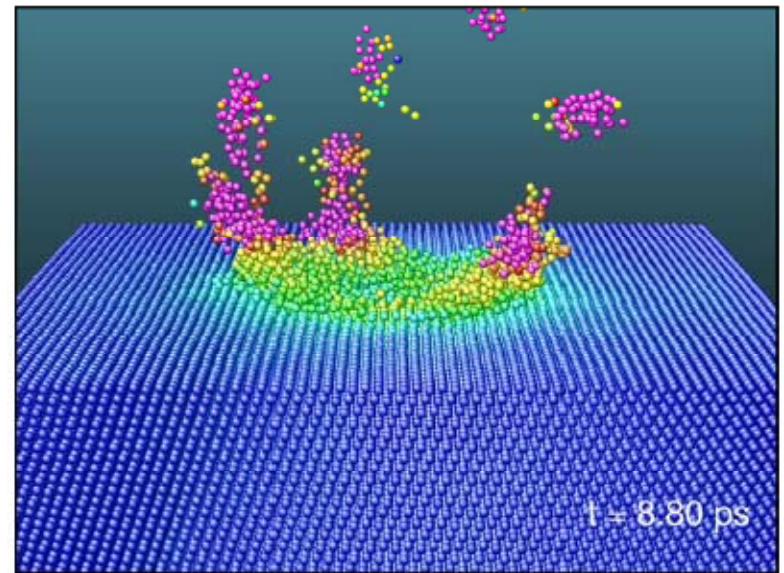
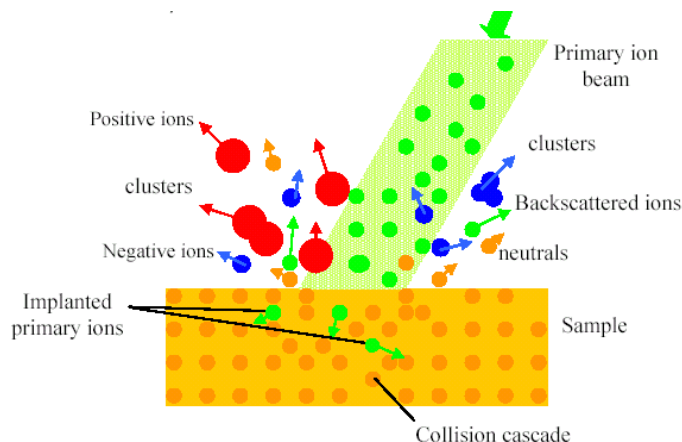


Fig. 6. Perspective view of a Au crystal 8.8ps after perpendicular impact of a Au_4 cluster with 16 keV total energy on its (111) surface. Color denotes local 'temperature'; the green zone corresponds to the melting temperature, the red zone has reached double this temperature. Data taken from [145]

ВИМС - общие представления



Возможности ВИМС

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

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

I_{α} - Регистрируемый сигнал

I_0 - Зондирующий пучок

T - Коэффициент пропускания
масс-анализатора

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

Y - Коэффициент распыления

L_{escape} - Глубина выхода

N_{α} - Концентрация элемента

Важное требование

Вакуум – лучше $(1-5) \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$

10^{-6} mbar – длины пробегов

\gg размеров, но адсорбция из
остаточной атмосферы 1 ML/сек

ВИМС: количественный анализ (легирование в полупроводниках $N < 1 \text{ ат.}\%$)

Фактор относительной чувствительности

$$C_E = RSF_E \cdot \frac{I_E C_M}{I_M}$$

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

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

RSF Ranges (atom/cc)																								He							
H																															
E23																															
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne								
E24	E27																	E24	E22		E22	E21									
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar								
E25																		E25	E22	E23	E21	E21									
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr														
E25	E27	E26	E25	E25	E24		E25	E24	E23	E23		E26	E23	E23	E21	E21															
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe														
	E27	E26	E25	E24	E25		E24	E24	E24	E23		E26	E23	E23	E21	E21															
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn														
	E26	E26	E26	E26	6.5 E24	E27	E23	E22	E22	E22		E26	E25	E23																	
Fr	Ra	Ac																													
																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
																		E25					E25				E27	E26		E26	E26
																		Th	Pa	U											
																		E25		E25											

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

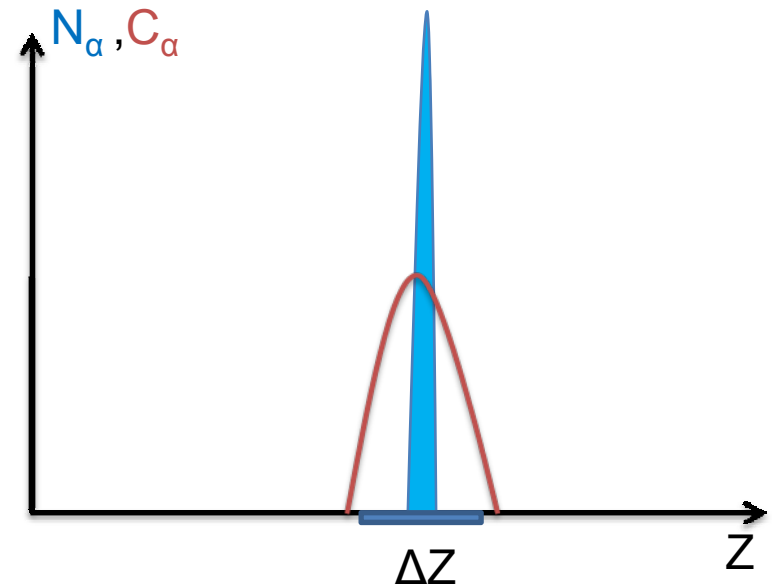
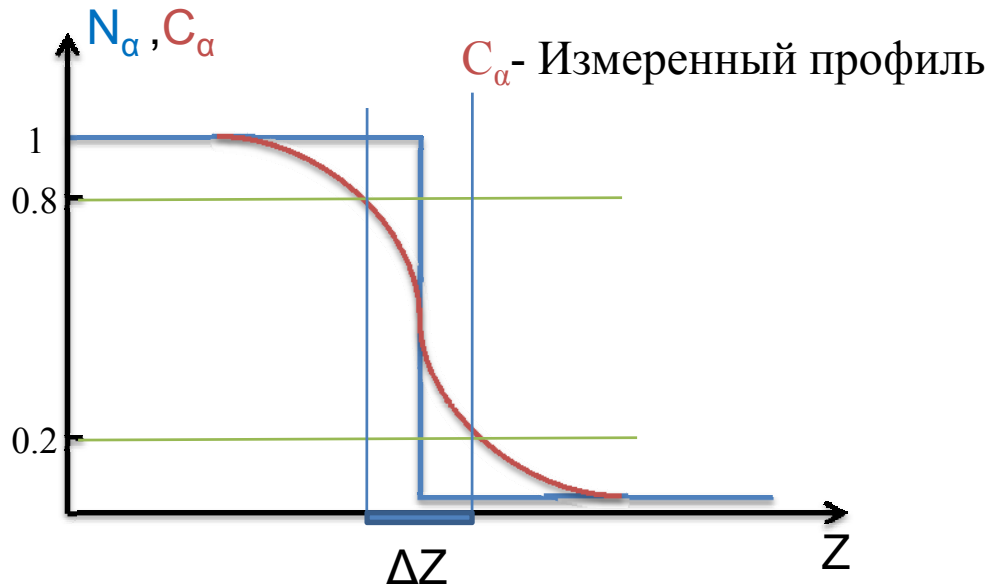
отрицательных ионов

ВИМС: количественный анализ (продолжение)

[illegible]

CAMECA IMS-3F
Матрица Si
Распыление O_2^+
Анализ
положительных
ионов

Послойный анализ: разрешение по глубине ΔZ



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

- L_{INF} - Информационная глубина (0.5 – 1 нм)
- L_{MIX} - Глубина атомного перемешивания (от угла падения, энергии, типа ионов)
- L_{SR} - Поверхностная шероховатость ($\sim z^{1/2}$ угол падения, «вращение Залара»)
- L_{INSTR} - Инструментальная погрешность (наклон дна кратера, $\sim z$)
- L_{MATRIX} - Матричные эффекты (металлы)

Послойный анализ: функция разрешения по глубине

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

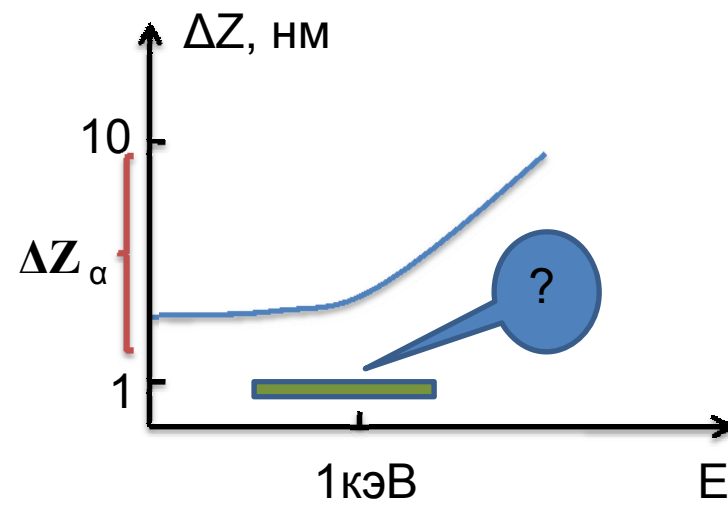
1980-е: модели $g(z)$, обратные задачи
(спекулятивный характер)

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

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

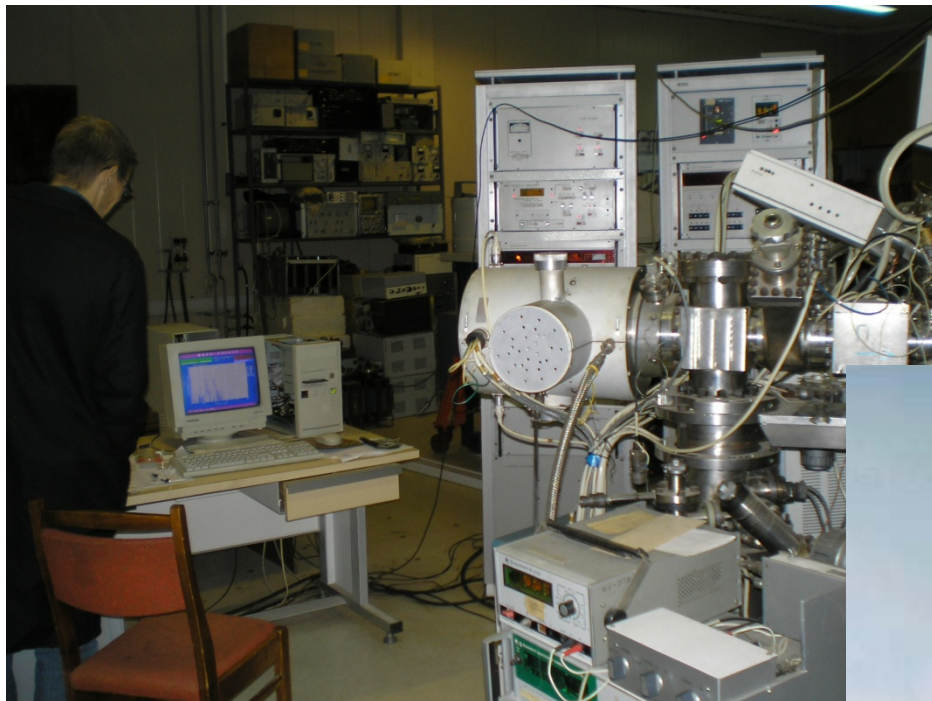
Андерсен, 1979
(Модель для изотропных
линейных каскадов)
 $\Delta Z \sim (U_s/E_d * E/S_n)^{1/2}$



Развитие техники ВИМС&Оже

<i>До 2000-х годов</i>	
<p>ВИМС</p> <p>$E_i \sim 10 \text{ кэВ}$</p> <p>$\Delta Z > 5-10 \text{ нм}$</p>	<p>Оже - спектроскопия</p> <p>$E_i > 0.5 \text{ кэВ}$ (раздельный анализ и распыление)</p> <p>$\Delta Z \sim 1-3 \text{ нм}$</p>
<i>2000-2005гг (Стимул Si:B, имплантация $\sim 1 \text{ кэВ}$)</i>	
<p>Лабораторные ВИМС</p> <p>$E_i \sim 1 \text{ кэВ}$</p>	<p>Сканирующие Оже-микроскопы</p>
<i>После 2005г.</i>	
<p>Промышленные ВИМС</p> <p>$E > 0.2 \text{ кэВ}$</p> <p>CAMECA IMS-7F</p> <p>ATOMICA 4560</p> <p>TOF.SIMS-5</p> <p>$\Delta Z \sim 1-3 \text{ нм}$</p> <p>$L_{\text{инф}}^{\text{ВИМС}} < L_{\text{инф}}^{\text{Оже}}$</p> <p>Тяжелые кластерные ионы</p> <p>$\text{SF}_6, \text{NO}_2, \text{C}_{60}, \text{Au}_K, \text{Bi}_K$</p>	<p>Остаются преимущества:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Химические сдвиги - Слабое влияние матричных эффектов при количественном анализе

TOF.SIMS-5 & «Шиповник-1»

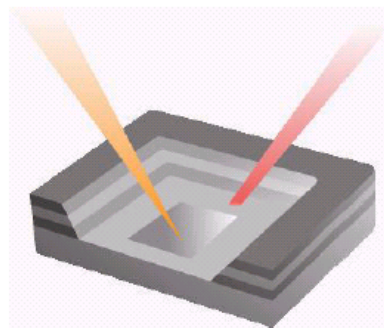


TOF.SIMS-5: сочетание статического и динамического режимов ВИМС

Depth Profiling

Dual Beam Principle

- Sputter rate of analysis beam:
< 0.1 nm/min.
- Dual beam profiling
 - additional low energy sputter gun
 - interlaced mod for high data rates
 - O₂, Cs, Ar
 - Xe-Cs co-sputtering



“Dual beam Principle” 1994г.

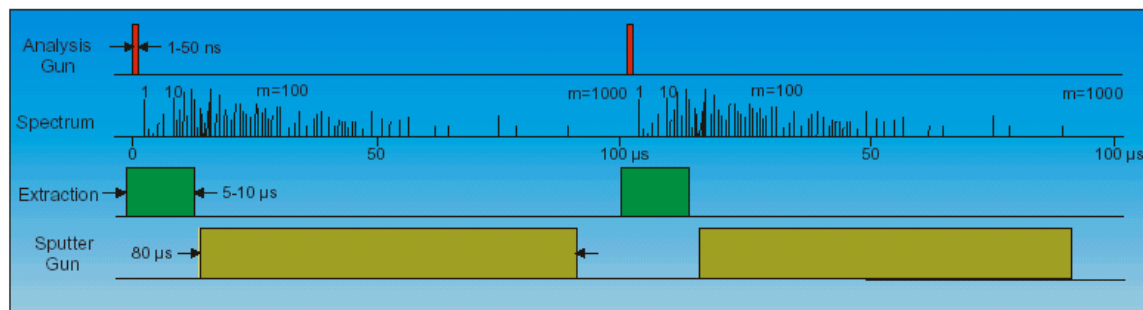
Анализирующий пучок:

Bi, 25кэВ, 1пА,
Импульс Bi < 1нс (до 50 кГц)
(статический ВИМС,
неразрушающий метод)

Послойный анализ:

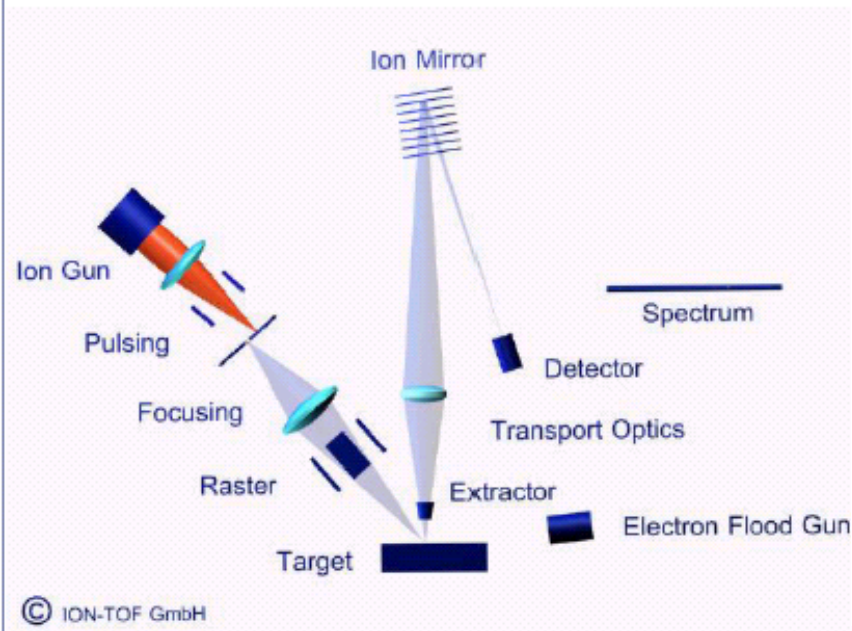
Распыляющие пучки O₂, Cs
0.25 - 2 кэВ, 100-и нА

Аналог Оже-спектроскопии



TOF.SIMS-5: принцип работы

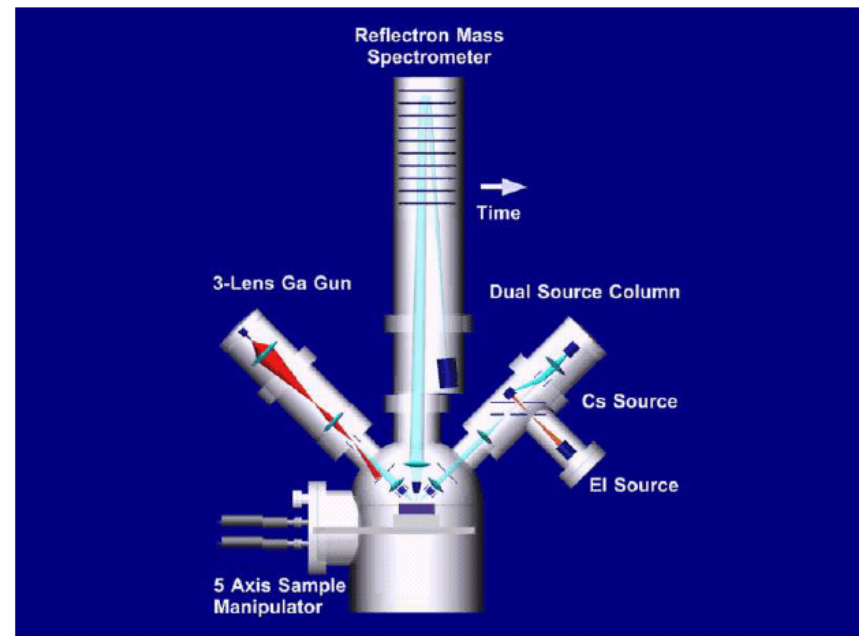
TOF-SIMS Schematics



Instrument

— How does it Look Inside —

IONTOF



TOF.SIMS-5: принцип работы

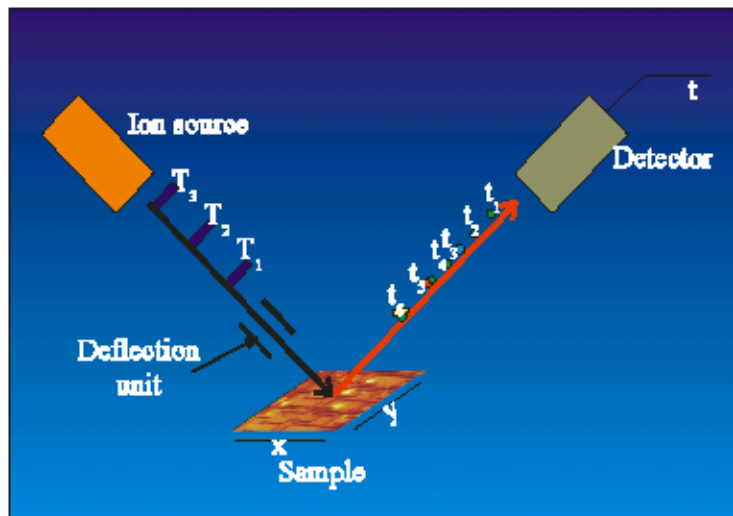
TOF-SIMS Features

IONTOF

Retrospective Analysis

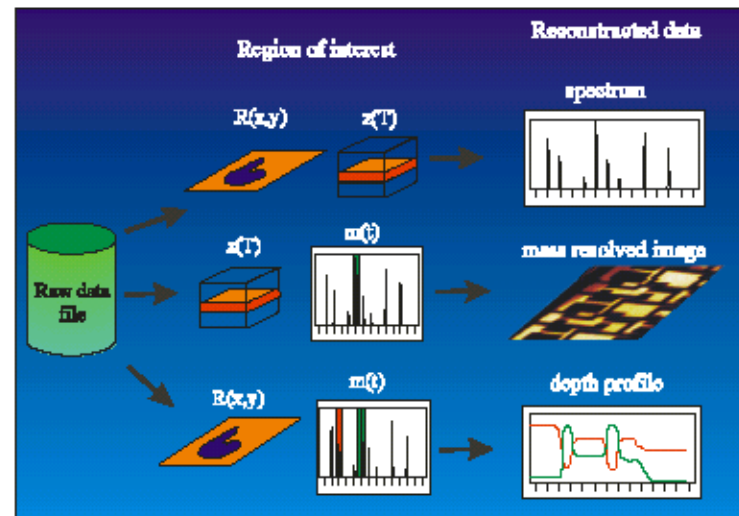
Acquisition of Raw Data

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



Retrospective Analysis

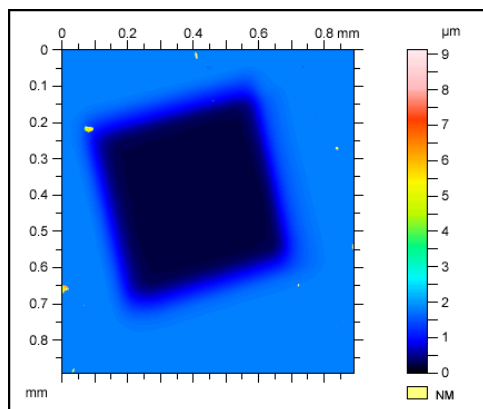
4D raw data file with (x,y,z,m) for each SI detected allows to reconstruct spectra, profiles and images



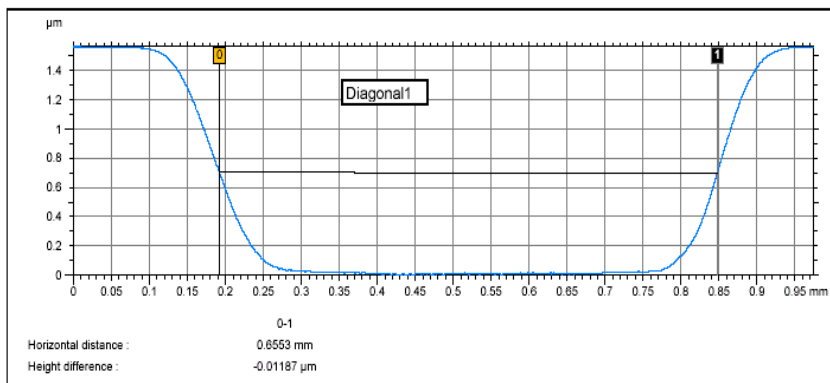
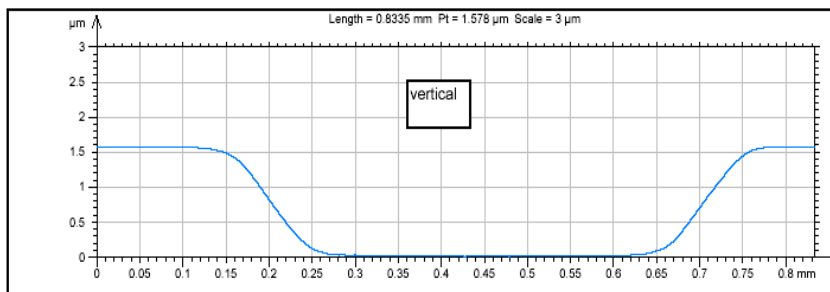
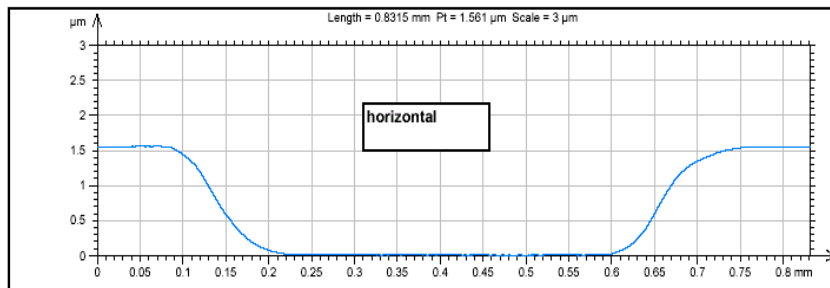
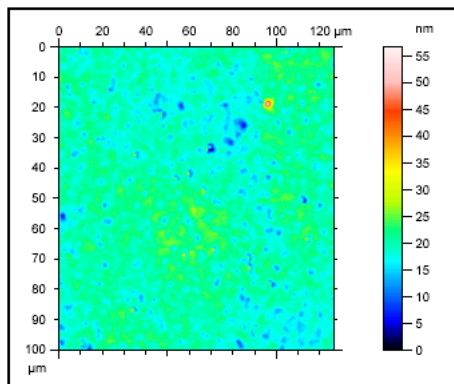
Talysurf: анализ формы и дна кратера TOF.SIMS-5

Инструментальные погрешности, шероховатость

Кратер



Дно кратера



E682
InGaAs/GaAs

O_2^+ , 2кэВ
растр
500*500мкм

1. Глубина
травления Z
1.5 мкм

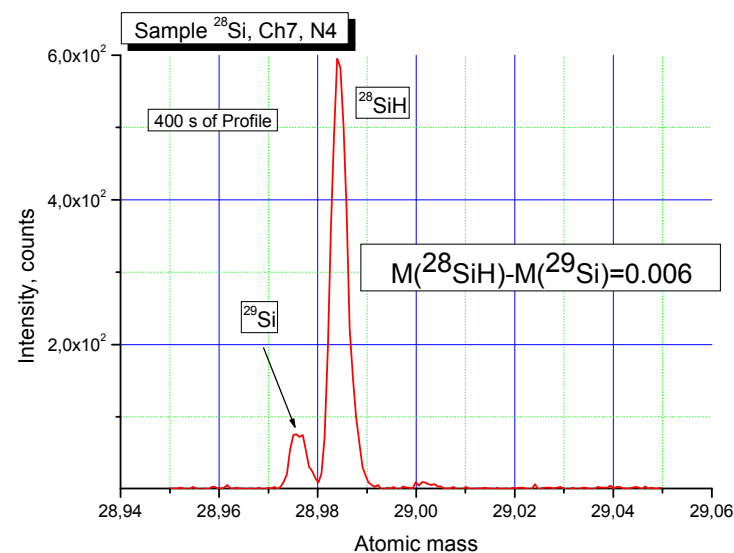
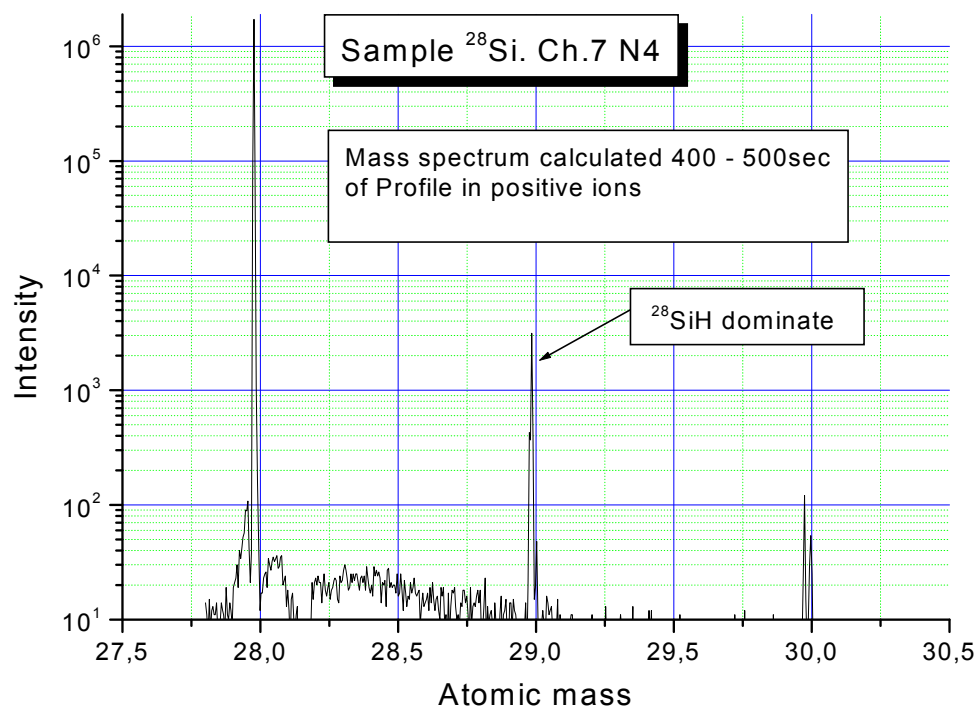
2. Наклон
дна < 1% Z

3. $S_q = 2.3 \text{ nm}$

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

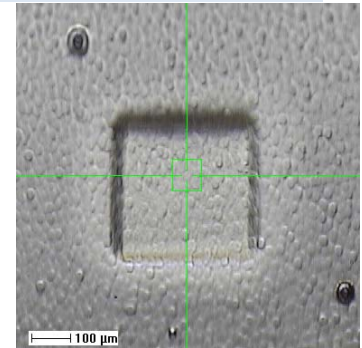
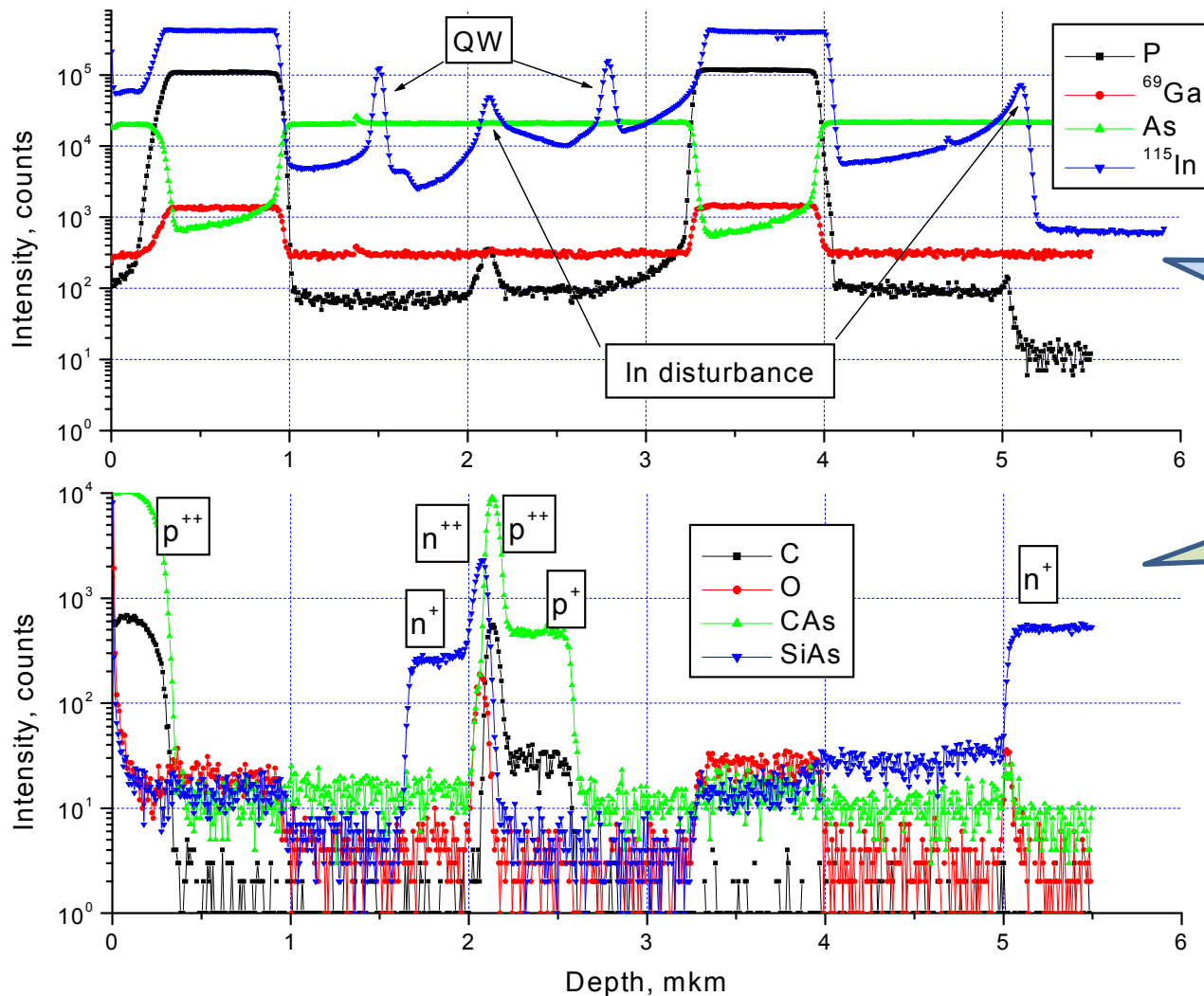
Проблема- перекрытие линий ^{28}SiH и ^{29}Si

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



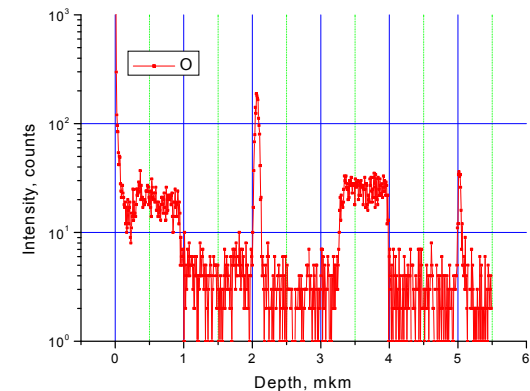
Послойный анализ: (In,P,Al)GaAs

Z4663, лазерная структура, Cs^+ , O_2^+ , 2кэВ

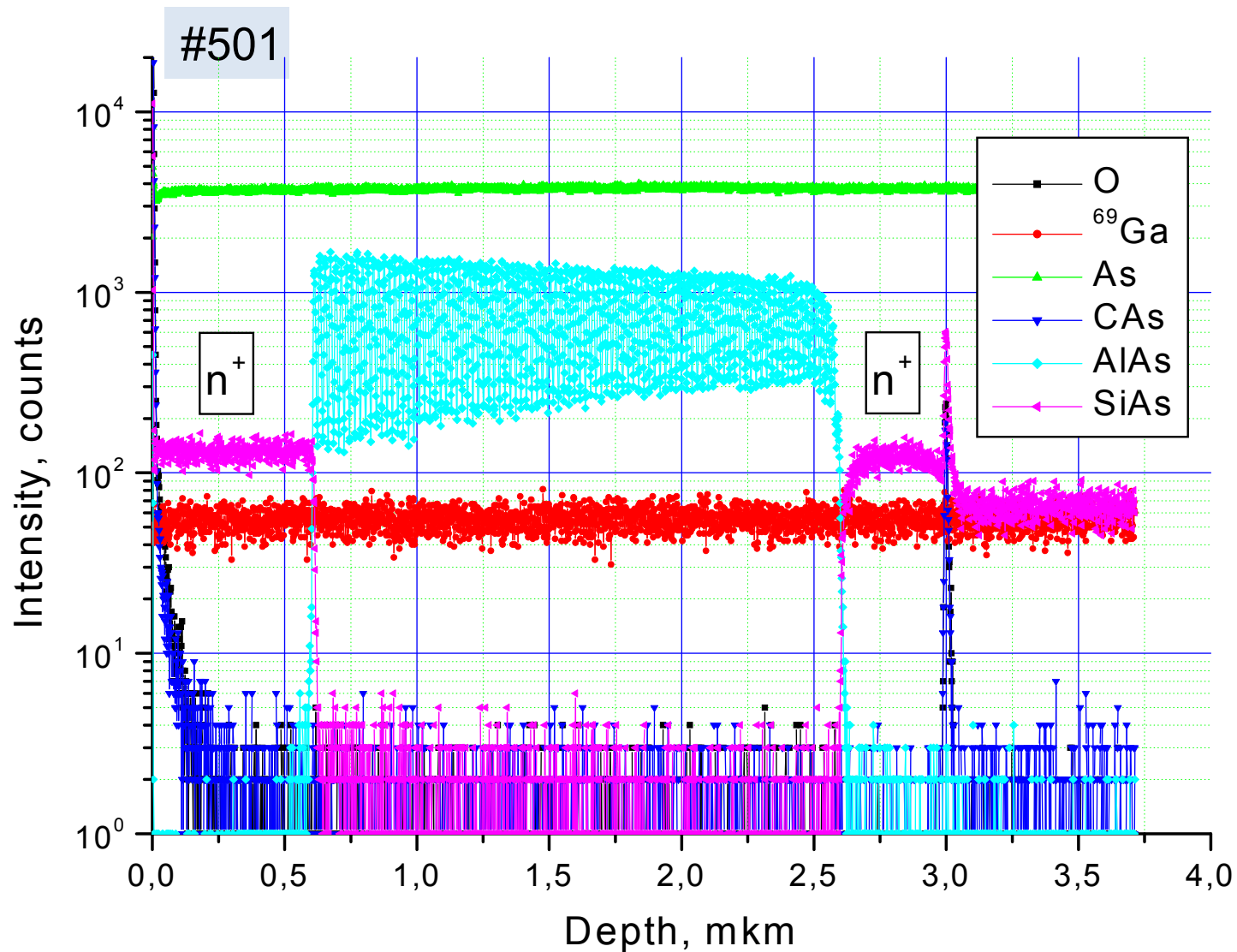


Основные
элементы

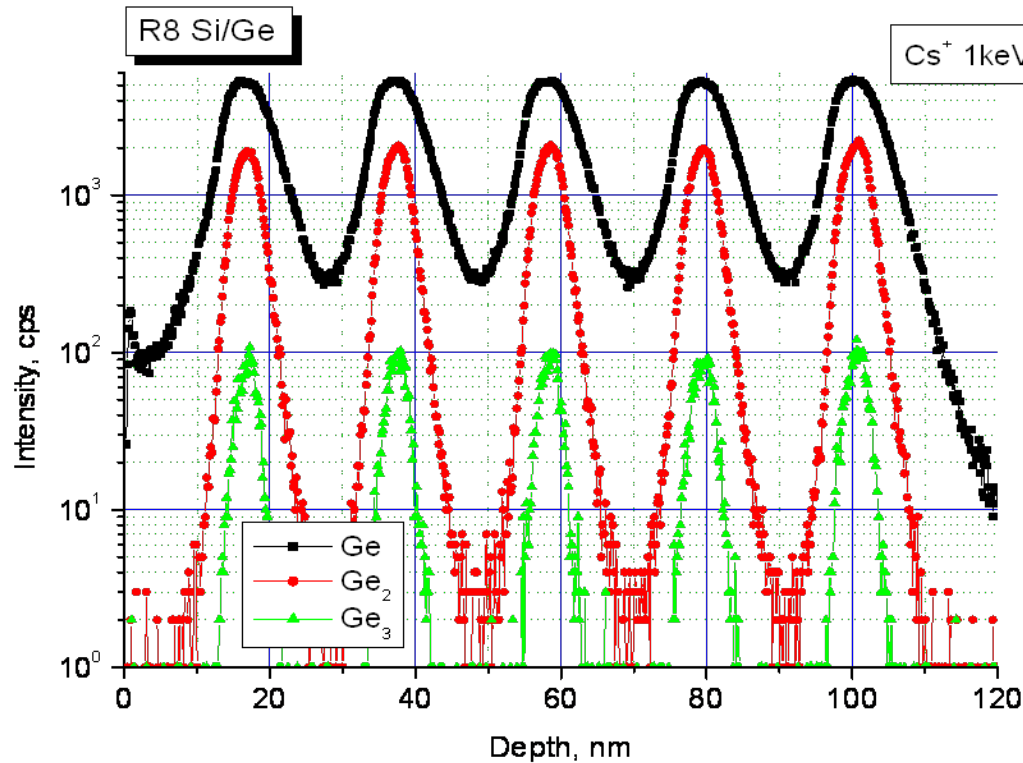
Легирование,
Примеси



Послойный анализ: AlGaAs («Блоховский генератор»)



Использование кластерных вторичных ионов – Ge_2^- , Ge_3^- для повышения разрешения по глубине в структурах GeSi/Si



Развитие шероховатости
($Z=1.2$ мкм)

Гетероструктура SiGe/Si

Исходная поверхность

$$S_Q = 0.75 \text{ нм}$$

Распыление ионами Cs^+

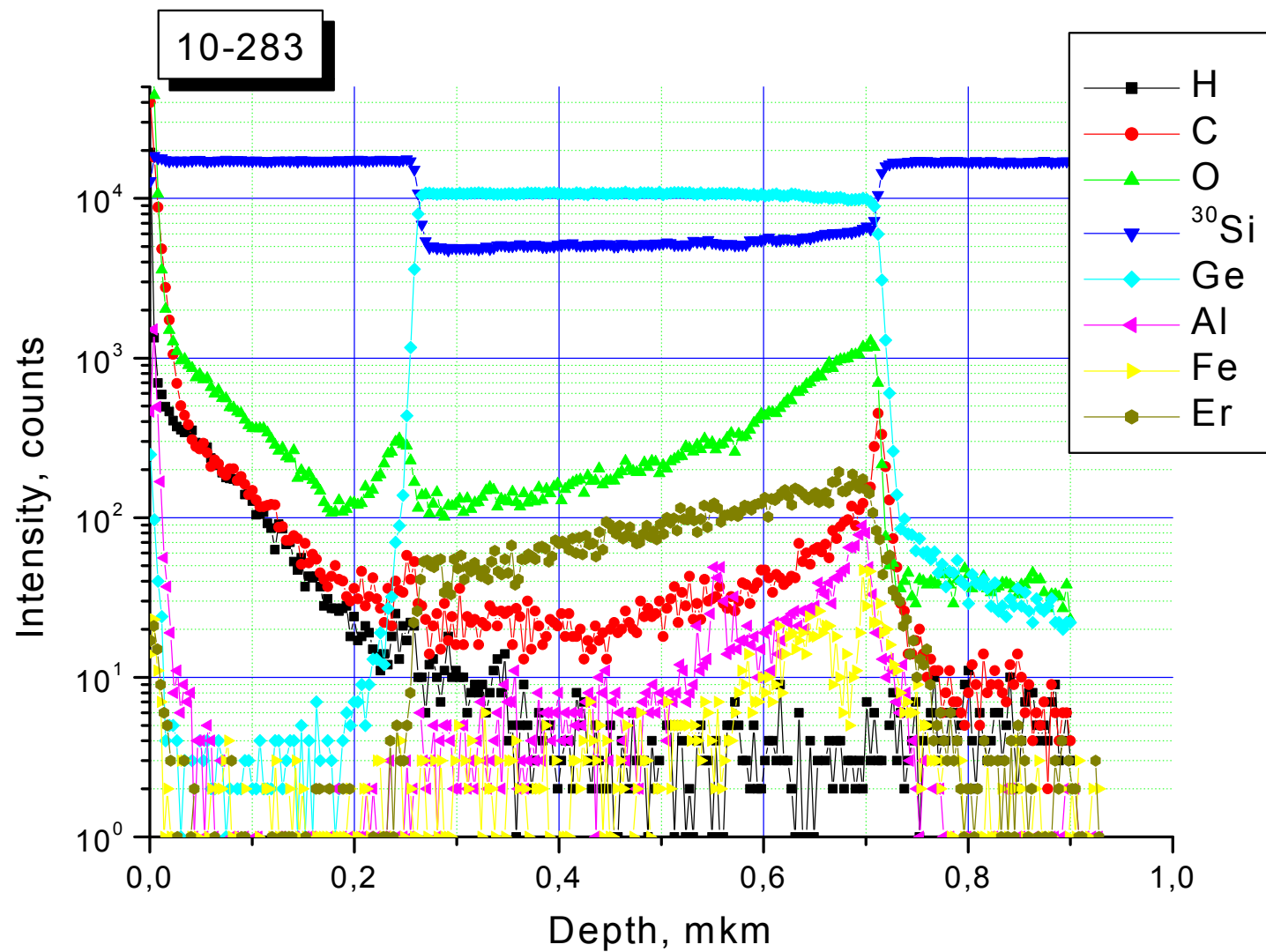
$$S_Q = 1.15 \text{ нм}$$

Распыление ионами O_2^+

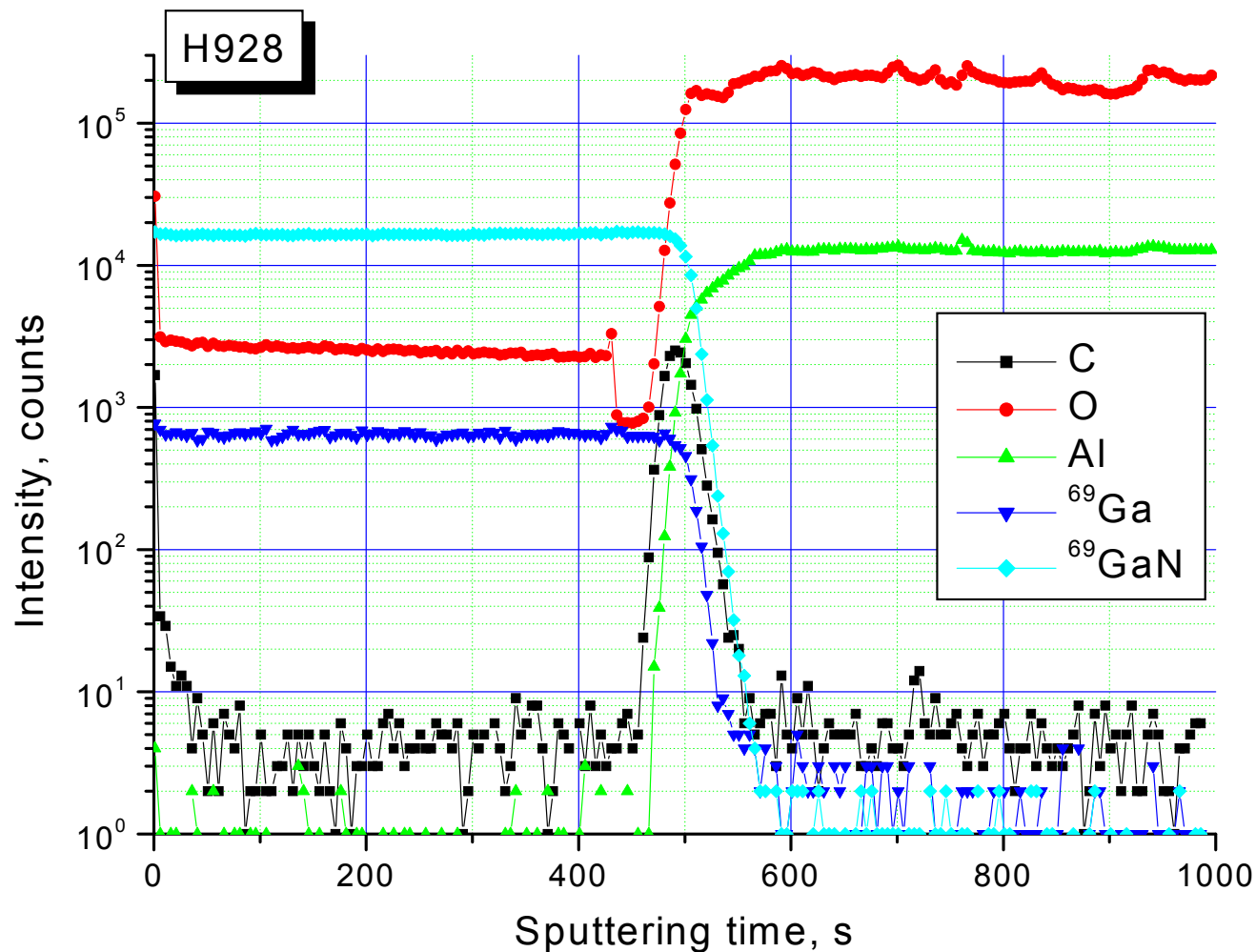
$$S_Q = 3.9 \text{ нм}$$

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

Послойный анализ: SiGe:Er



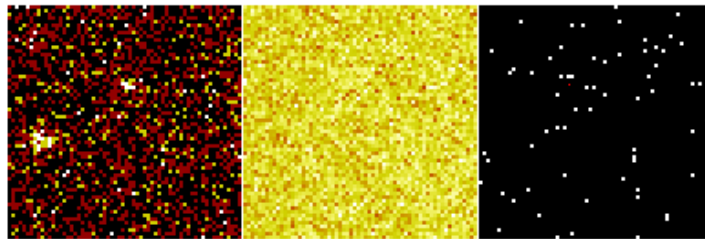
TOF.SIMS-5: Анализ структуры GaN/Al₂O₃



TOF.SIMS-5: изображения H928

Профиль, 1-400с

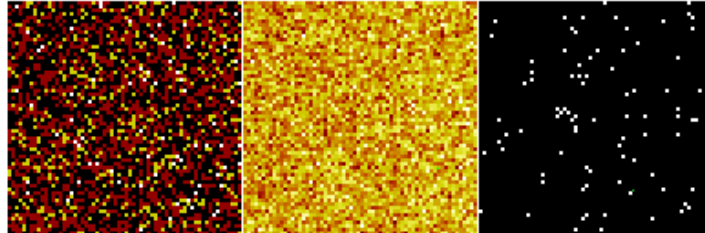
Field of view: 106.4 x 106.4 μm^2



C
tc:2100

O
tc:219567

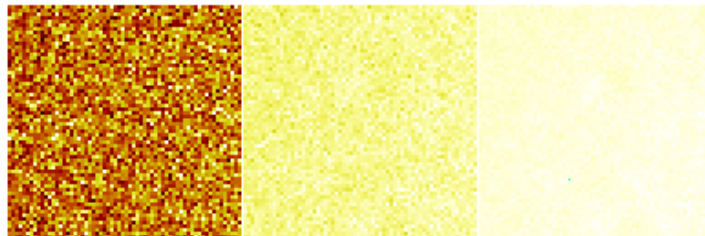
Al
tc:65



O₂
tc:2685

N₃
tc:94909

AlO
tc:87



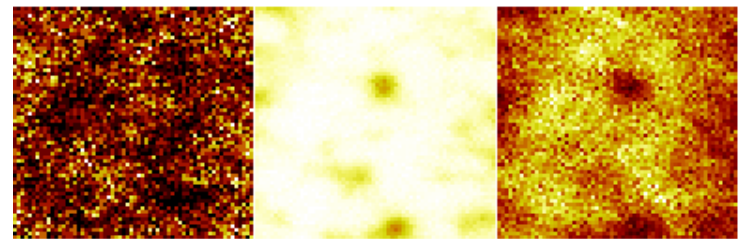
⁶⁹Ga
tc:52894

⁶⁹GaN
tc:1147700

total ion
tc:16040267

Профиль, 400-600с

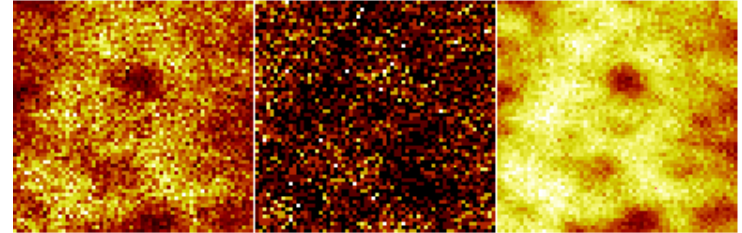
Field of view: 106.4 x 106.4 μm^2



C
tc:9946

O
tc:771772

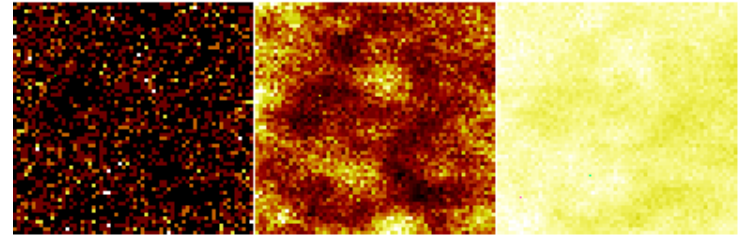
Al
tc:110201



O₂
tc:58840

N₃
tc:4139

AlO
tc:313453

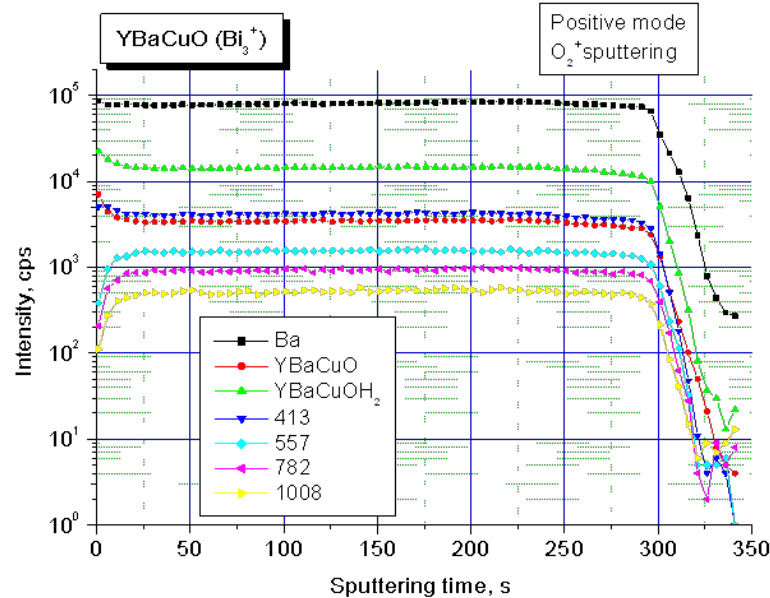
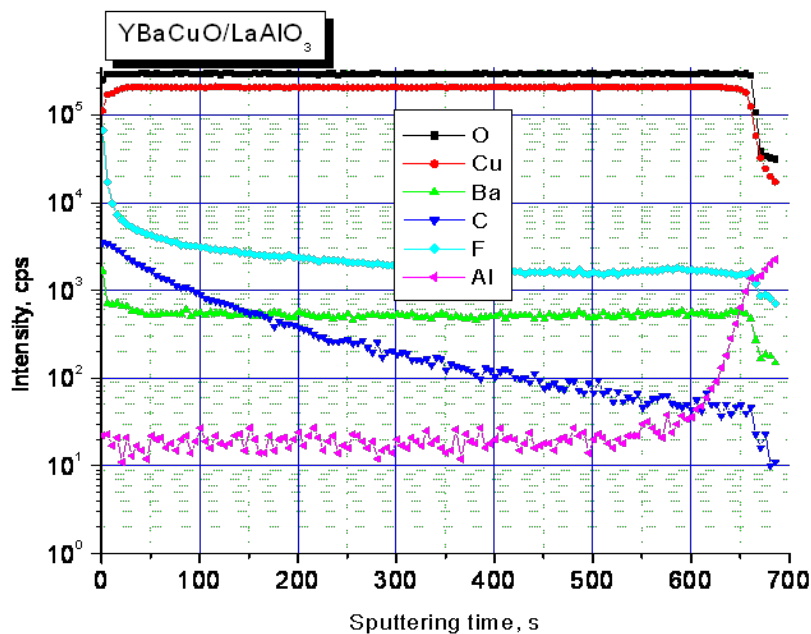


⁶⁹Ga
tc:2105

⁶⁹GaN
tc:49468

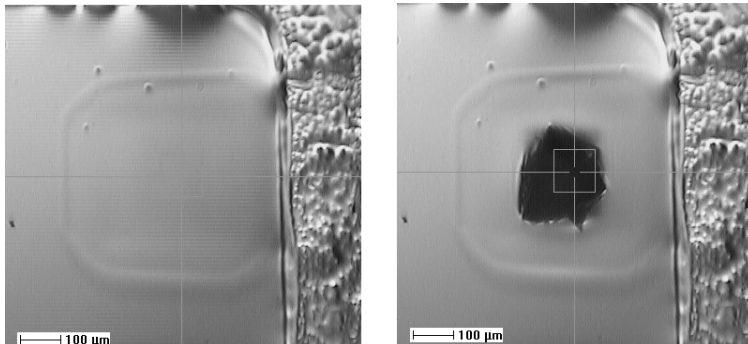
total ion
tc:2633802

TOF.SIMS-5: анализ пленок ВТСП с использованием кластерных ионов Bi_3^+

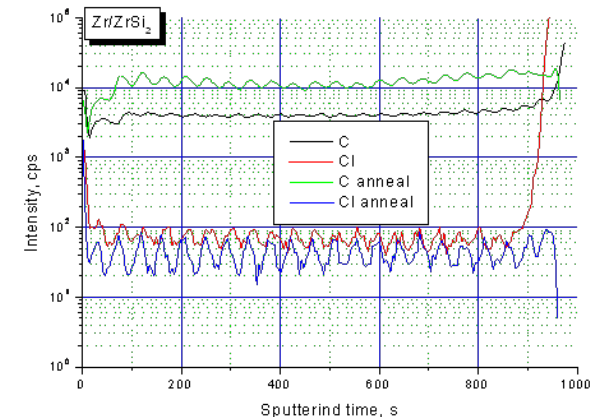
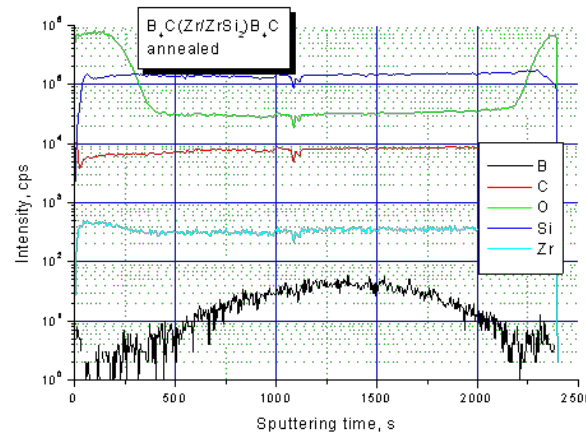
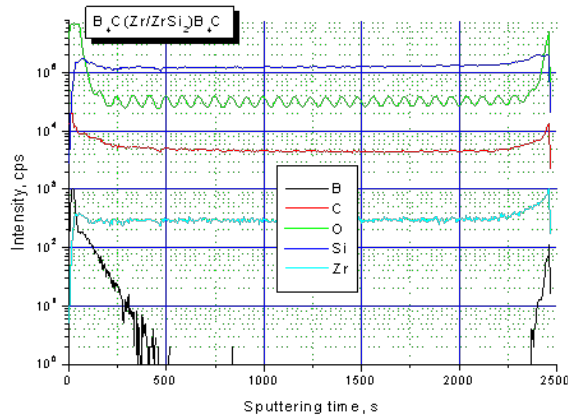
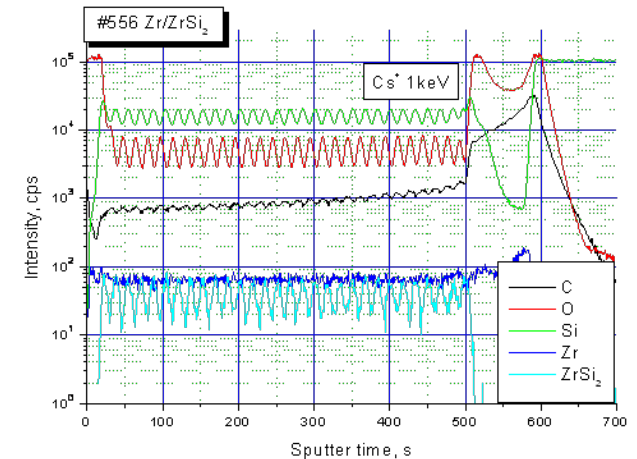


Наличие тяжелых комплексных ионов, близких к содержанию одной элементарной ячейки кристалла может послужить основой для локального анализа стехиометрического состава пленок ВТСП методом ВИМС.

TOF.SIMS-5: Анализ распределения элементов в свободновисящих фильтрах ЭУФ Al/Si и Zr/ZrSi₂



Кратеры распыления свободновисящей пленки Al/Si толщиной 0.2мкм



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

Atom probe microscopy & TOF.SIMS ?

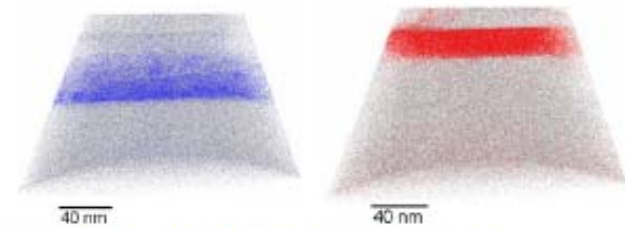
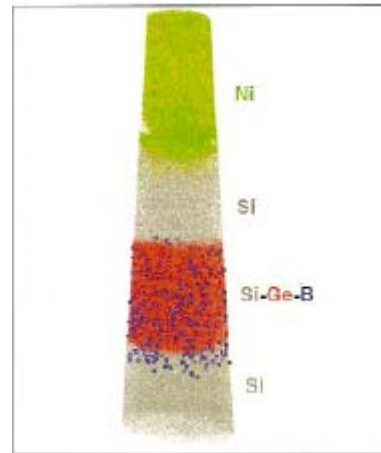
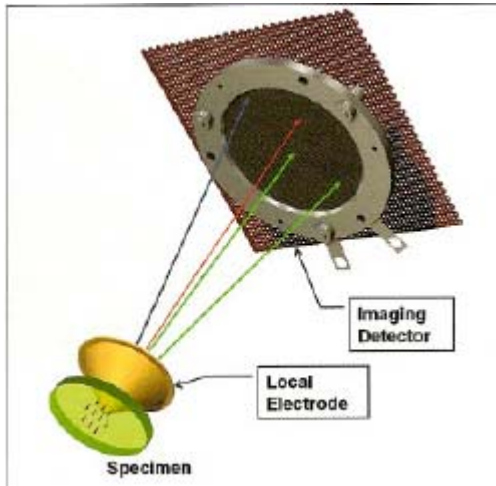


Figure 5. 3D atom map of a Si-SiGe-Si:B layer. Si atoms: grey dots. Visualizations of the B (left) and Ge atoms (right) are shown in separate maps for clarity.

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.

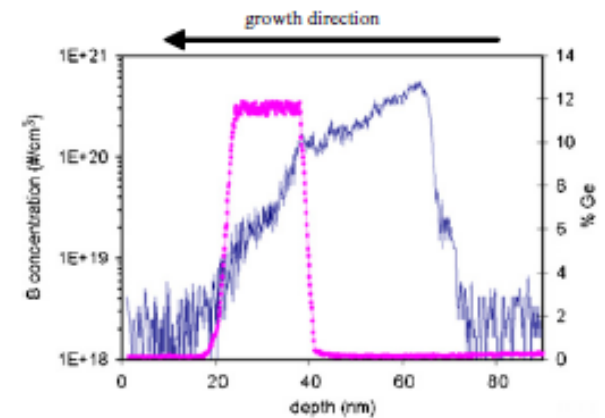


Figure 6. 1D composition profile for atom map in figure 5.