

KARAKTERIZACIJA TANKIH PLASTI IN POVRŠIN S HITRIMI IONI

CHARACTERIZATION OF THIN FILMS AND SURFACES WITH ION-BEAM ANALYTICAL TECHNIQUES

Primož Pelicon, Miloš Budnar, Benjamin Zorko, Alenka Razpet

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

Prejem rokopisa - received: 1999-12-20; sprejem za objavo - accepted for publication: 2000-02-15

Predstavljamo uporabo analitskih tehnik s hitrimi ioni pri analizi tankih plasti in površin. Z metodo Rutherfordovega sipanja (RBS) smo določali dušikove globinske koncentracijske profile v tankih plasteh TaN_x . S spektroskopijo elastično odrinjenih ionov (ERDA) smo izmerili koncentracijske globinske profile vodika v kemijsko obdelanih površinah $LiNbO_4$. Opisujemo lastnosti in potek gradnje spektrometra za ERDA z merjenjem časa preleta, s katerim bomo določali globinske koncentracijske profile lahkih elementov.

Ključne besede: ionski pospeševalnik, tanke plasti, spektroskopija z Rutherfordovim povratnim sipanjem, spektrometrija elastično odrinjenih ionov

The optimization of Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) and Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA) at the tandem facility of J. Stefan Institute is reported. RBS was applied to determine nitrogen depth concentration profiles in the TaN_x thin layers. Hydrogen depth concentration profiles were measured in the chemically treated surfaces of lithium niobate by means of ERDA. The construction of the mass-resolved Time-Of-Flight ERDA telescope for depth concentration profiling of light elements is reviewed.

Key words: ion accelerator, thin layers, Rutherford Backscattering Spectroscopy, Elastic Recoil Detection Analysis

1 UVOD

Spektroskopija z Rutherfordovim povratnim sipanjem (Rutherford Backscattering Spectroscopy, RBS) je uveljavljena metoda za analizo tankoplastnih struktur in površin. S spektroskopijo elastično odrinjenih ionov (Elastic Recoil Detection Analysis, ERDA) je mogoče izmeriti globinske koncentracijske profile vodika. Oba tipa meritev uspešno izvajamo v Mikroanalitskem centru Instituta "Jožef Stefan". Kot izvir hitrih ionov uporabljamo nov ionski pospeševalnik, ki uspešno obratuje od leta 1997. V tem sestavku opisujemo aplikativne raziskave, ki smo jih opravili z žarkom prečnega premera 1 mm na merilnih postajah za ERDA in RBS spektroskopijo. Do spomladi leta 2000 bo končana konstrukcija žarkovne cevi in eksperimentalne postaje za raziskave z ionskim mikrožarkom. Na njej bo mogoče izvajati tudi spektrometriji RBS in ERDA. Ionski žarek bo imel prečno dimenzijo okoli 1 μm , kar bo omogočalo uporabo vseh omenjenih spektroskopij z lateralno ločljivostjo do 1 μm .

2 MERITVE KONCENTRACIJSKIH GLOBINSKIH PROFILOV V TANKIH PLASTEH TaN_x Z METODO RBS

Dušik v tanki plasti TaN_x se v spektru Rutherfordovega povratnega sipanja kaže pretežno kot oslabitev tantalovega signala. Dušikov signal je šibek in je v

nizkoenergijskem delu spektra, kjer se prekriva s signalom s podlage. Dušikov koncentracijski profil zato določimo iz jakosti tantalovega signala, za to pa potrebujemo točen podatek o številu vpadnih ionov na tarčo¹. Navadno je to mogoče določiti iz jakosti signala s podlage z znano sestavo. Točnost metode je omejena zaradi možnega prispevka lahkih elementov v tanki plasti, prispevkov večkratnega sipanja v nizkoenergijskem delu spektra in možnega kanalaranja vpadnih ionov med kristalnimi ravninami podlage. Da bi se izognili velikim napakam, ki nastanejo zaradi vseh omenjenih prispevkov, smo na eksperimentalni postaji omogočili natančno merjenje ionskega toka, ki pade na tarčo, in s tem omogočili natančno normiranje izmerjenih spektrov RBS.

Vakuumsko posodo, v kateri potekajo meritve, smo električno izolirali od vseh drugih komponent. Ker njene kovinske stene popolnoma obdajajo vzorec, tvori Faradayeva čaša z velikim izkoristkom. Verjetnost, da iz posode uidejo nabiti delci, je zelo majhna. Posoda je ozemljena preko tokovnega integratorja. Izmerjen naboj na tokovnem integratorju ustreza naboju hitrih ionov, ki med meritvijo zadenejo merjenec.

Metodo smo preizkusili z meritvami koncentracijskih profilov dušika v tankih plasteh TaN_x , ki so jih izdelali in analizirali na Univerzi v Albanyju, ZDA. Vzorci tankih plasti so izdelali z naparevanjem v vakuumu na silicijevo podlago. Njihove debeline so bile ocenjene na nekaj sto nm. Debelina silicijevega oksida na površini podlage pred naparevanjem ni bila znana. Količina primesi v

plasteh TaN_x je nižja od detekcijske meje spektroskopije RBS, ki jo ocenjujemo na 0,2 at. %.

Za analizo smo uporabili žarek helijevih ionov He^+ z energijo 1,8 MeV in prečno dimenzijo 1 mm. Usmerili smo ga pravokotno na tarčo. Spektre povratno sipanih ionov smo merili s silicijevim detektorjem pri sipalnem kotu 160° . Ionski tok na tarči je bil 5 nA. Vse spektre smo izmerili z enakim zbranim nabojem na tokovnem integratorju. Za določitev produkta med številom vpadnih ionov in prostorskim kotom detektorja smo izmerili spektre na monoelementnih tarčah tantala in molibdena.

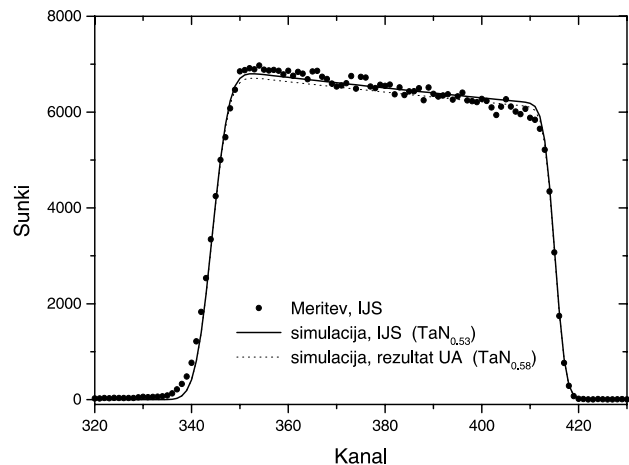
Spektre smo analizirali s simulacijskim programom SIMNRA². Energijska ločljivost meritev je bila 15 keV. Primerjavo rezultatov z Univerze v Albanyju in Instituta "Jožef Stefan" prikazuje **tabela 1**. **Slika 1** prikazuje grafično primerjavo rezultatov analize vzorca 2146 16E iz obeh laboratorijev. Pri tistih vzorcih, kjer se je koncentracija dušika spreminjala z globino, smo primerjali izmerjene koncentracije na površini. Izmerjeni spekter vzorca 2304 BC in globinski koncentracijski profil dušika v njem prikazujeta **sliki 2 in 3**. Simulacija signala s podlage je omogočila tudi določitev debeline plasti SiO_2 na siliciju, ki je bila pri vseh vzorcih $6,5 \times 10^{18}$ atomov/cm², napaka določitve pa 3×10^{17} atomov/cm².

Rezultati analiz so pokazali, da je z metodo RBS s tokovno normalizacijo možno natančno analizirati tanke plasti TaN_x . Z eno meritvijo določimo globinske elementne koncentracijske profile v tanki plasti in njeno debelino. Podobno natančnost je možno doseči tudi pri nitridnih plasteh drugih tipov in na oksidnih plasteh tipa MO_x , kjer M pomeni poljuben element z vrstnim številom, večjim od 10.

Tabela 1: Primerjava rezultatov meritev, opravljenih na istih vzorcih na Univerzi v Albanyju (UA) in na Institutu "Jožef Stefan" (IJS). V obeh primerih je bila analiza opravljena s tokovno normalizirano spektrometrijo Rutherfordovega povratnega sipanja

Table 1: The comparison of the results: nitrogen concentration parameter x of the TaN_x film and film thickness obtained by current-normalized RBS at University of Albany (UA) and by current-normalized RBS at Jožef Stefan Institute (IJS)

Primerjava rezultatov na tankih plasteh TaN_x				
Oznaka	x		Debelina tanke plasti [10 ¹⁵ at/cm ²]	
	(UA)	(IJS)	(UA)	(IJS)
2061 OE	0,07	0,07	1170	1200
2579 OC	0,02	0	1470	1460
2146 16E	0,58	0,53	1670	1640
2587 16C	0,39	0,40	1930	1850
2105 18E	0,85	0,75	1750	1720
2587 18C	0,71	0,61	2100	2000
1964 20E	1,07	0,92	1750	1670
2429 20C	0,91	0,85	2100	2000
814 22E	1,5	1,63	800	760
1198 22C	1,5	1,44	1050	1000
1960 BE	0,83	0,85	1700	1640
2304 BC	0,86	0,82	2200	2010



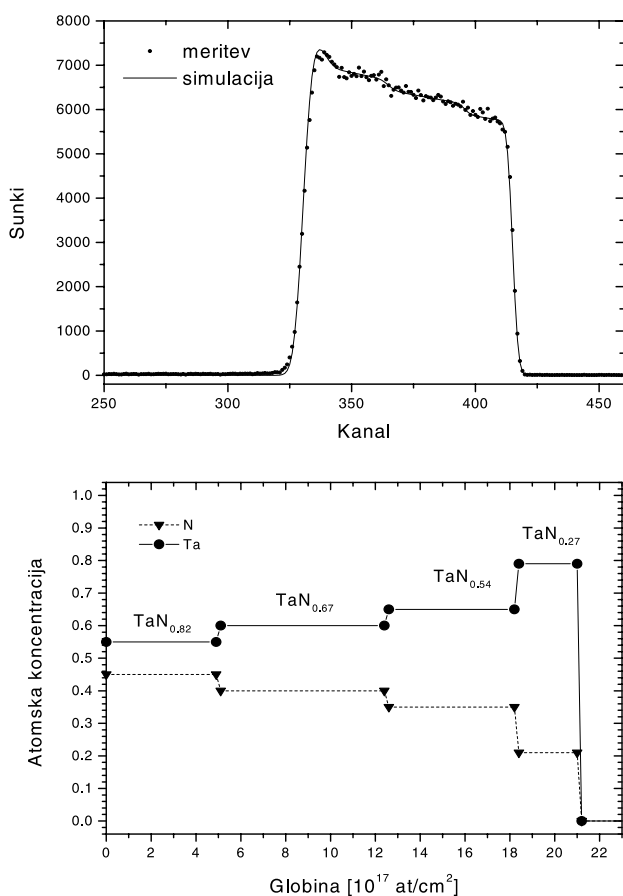
Slika 1: Primerjava izmerjenega spektra RBS na IJS na vzorcu 2146 16E z numerično simulacijo kode SIMNRA²: neprekinjena črta - simulacija izmerjenega spektra na IJS, prekinjena črta - simulacija rezultata UA

Figure 1: The comparison of the measured spectrum (IJSI) from the sample labeled 2146 16E with the numerical simulations by SIMNRA². Full line: simulation of the measurement at IJS, dotted line: simulation with sample parameters obtained at UA

3 MERITVE VODIKOVIH KONCENTRACIJSKIH GLOBINSKIH PROFILOV Z METODO ERDA V OPTIČNIH PLASTEH LITLJEVEGA NIOBATA

Metoda elastično odrinjenih ionov (Elastic Recoil Detection Analysis, ERDA) je poleg spektroskopije sekundarnih ionov (Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS) in spektroskopije z jedrsko reakcijo (Nuclear Reaction Analysis, NRA) primerna za analizo vodikovih koncentracijskih profilov v površinskih plasteh. ERDA je absolutna merska metoda, saj pri analizi ne potrebujemo umeritvenih standardov. Pri metodi SIMS potrebujejo standarde za določitev hitrosti odstreljevanja površine. Meritve z metodo NRA trajajo dlje kot z metodo ERDA, poleg tega pa je med meritvijo treba v korakih spreminjati energijo ionskega žarka. Če potrebujemo analizo do globin okoli 500 nm, je metoda ERDA najprimernejša za merjenje vodikovih koncentracijskih profilov.

Spektrometer ERDA na tandetrskem pospeševalniku IJS je opremljen z dvoosnim vakuumskim goniometrom in dvema premičnima silicijevima detektorjema. Žarek usmerimo na tarčo pod vpadnim kotom 75° . Spekter izbitih ionov merimo pod kotom 24° glede na smer vpadnega žarka. V smeri naprej sipane helijeve ione zaustavimo s 6 μm debelo aluminijasto folijo, ki prepusti izbite vodikove ione. Za meritev izberemo helijev ionski žarek z energijo med 1,4 in 3 MeV. Pri tem uporabimo ionski tok okoli 10 nA. Prečni premer žarka je 1 mm. Naboj hitrih ionov, ki zadenejo tarčo, določimo z drugim detektorjem, ki meri spekter Rutherfordovo sipanih ionov (RBS). S tako postavljen



Sliki 2 in 3: Izmerjeni spekter RBS na vzorcu 2304 BC, simulacija spektra s kodo SIMNRA² in dobljeni koncentracijski profili v tanki plasti TaN_x

Figures 2 and 3: Measured RBS spectrum at the sample labeled 2304 BC, simulation by SIMNRA² code and resulting depth concentration profiles in the film

meritvijo dosegamo detekcijsko koncentracijsko mejo 0,1 at.%. Globinski doseg metode je 0,5 μm, globinska ločljivost pa okoli 30 nm. Spektre analiziramo s programsko kodo RBX³.

Z metodo ERDA smo določali globinske koncentracijske profile vodika v kemijsko obdelanih površinah kristalov litijevega niobata. Litijev niobat (LiNiO₃) je material z neobičajno visokim lomnim količnikom (>2.1) in dobro optično prozornostjo. Ti dve lastnosti omogočata njegovo uporabo pri izdelovanju optičnih vodnikov. Lomni količnik v površinskih plasteh je mogoče spreminjati z vnosom vodika. To je mogoče izvesti z jedkanjem v adipinski kislino (CH₂)₄-(COOH)₂ (ang. adipic acid). Za uspešno obdelavo površin je treba poznati povezavo med procesom jedkanja, sestavo površine po jedkanju in končnimi optičnimi lastnostmi. Naš končni cilj je bil pojasniti vpliv kristalografske orientacije površine na proces vnosa vodika med jedkanjem. Optične plasti z rezi površin v t. i. smereh X in Z so pripravili na Institutu za kemijsko tehnologijo v Pragi. Pri tem so vzorce jedkali z adipinsko kislino in jih pregrevali. Med jedkanjem poteka na površini kristala

proces protonske izmenjave, pri katerem protoni zamenjajo litijeve ione. Vpliv procesa na litijeve koncentracijske profile so izmerili z nevtronskim globinskim profiliranjem z reakcijo ⁶Li(n,α)³H, ⁴ ki je pokazalo velike razlike med hitrostjo zamenjave v obeh kristalografskih orientacijah površine.

Da bi razumeli dogajanje med izmenjavo, je bilo treba izvedeti, kakšni so koncentracijski profili vodika. **Slika 4** prikazuje vodikove globinske profile kristalov LiNbO₃ v smeri rezov X in Z pred jedkanjem v adipinski kislino pri temperaturi 213°C in pregrevanju pri 350°C in po njem. Površine z rezi v smeri X so bolj dovzetne za proces protonske izmenjave kot tiste z rezi v smeri Z. V nadaljnjih meritvah⁵ smo preučili proces nasičenja protonske izmenjave, učinek pregrevanja in vpliv jedkanja v vodikovi plazmi (**Tabela 2**). Ugotovili smo, da protonska izmenjava na površini z rezom X hitreje doseže nasičenje kot na površini z rezom Z. Z daljšim jedkanjem dosežemo podobne končne koncentracije vodika na površinah obeh rezov. Ugotovljeno je bilo tudi, da pregrevanje poveča razliko med koncentracijami vodika v obeh rezih.

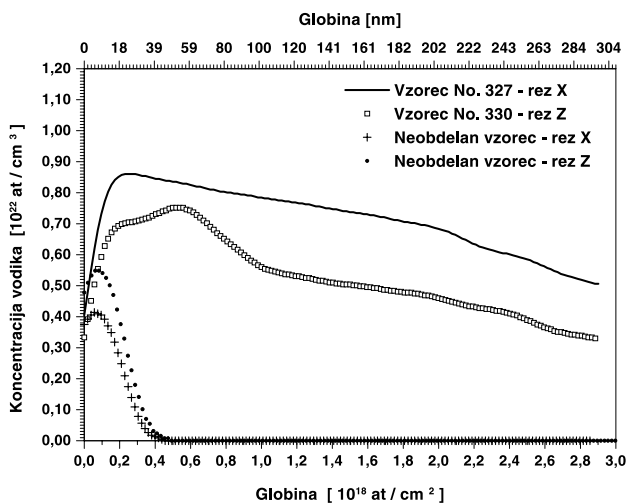
Tabela 2: Analizirane globine in povprečne koncentracije vodika pri različnih površinskih obdelavah vzorcev LiNbO₃

Table 2: Analyzing depth and average hydrogen concentrations at several various surface treatments of LiNbO₃ samples

Opis vzorca	Doseg analize (10 ¹⁸ at/cm ²)	Povprečna konc. H (10 ²¹ at/cm ³)
327X-cut, PE, A	2,1	8,67
330Z-cut, PE, A	4,9	6,10
X-cut, PE 1h 200°C, A 1,5h 350°C	2,0	7,84
Z-cut, PE 1h 200°C, A 1,5h 350°C	3,0	3,33
X-cut, PE 3h 200°C, A 1,5h 350°C	2,1	10,0
Z-cut, PE 3h 200°C, A 1,5h 350°C	2,0	9,09
X-cut, PE 1h 200°C, not annealed	2,4	22,2
Z-cut, PE 1h 200°C, not annealed	3,5	19,6
X-cut, PE 3h 200°C, not annealed	2,4	22,0
Z-cut, PE 3h 200°C, not annealed	2,5	21,5
Z-cut, PE 3h 213°C, not annealed	2,7	23,5
Z-cut, PE 3h 213°C, A 1,5h 350°C	2,0	11,5
Z-cut, PR 6h 213°C, not annealed	2,4	21,8
Z-cut, PE 6h 213°C, A 1,5h 350°C	2,6	10,5
X-cut, plasma, 153X	0,40	55,2
X-cut, plasma, 148X	0,24	19,9

4 KONSTRUKCIJA SPEKTROMETRA ZA MERJENJE SPEKTROV ODRINJENIH IONOV Z METODO ČASA PRELETA

Spektrometrije elastično odrinjenih ionov z masno ločljivostjo omogočajo sočasno merjenje globinskih koncentracijskih profilov lahkih elementov v površinskih plasteh. Med njimi je metoda z merjenjem časa preleta najbolj primerna za analize na tandemskih pospeševalnikih s terminalskimi napetostmi do 5 MeV⁶. V Mikro-



Slika 4: Globinski koncentracijski profili vodika v LiNbO_3 pred protonsko izmenjavo in po njej. Protonska izmenjava pri obeh vzorcih je potekala 1 uro v adipinski kislini z dodatkom 0,5 mol.% litijevega adiapata pri temperaturi 213°C . Oba vzorca sta bila po jedkanju pregrevana 1,5 ure pri temperaturi 350°C

Figure 4: The hydrogen concentration profiles in the lithium niobate samples before and after the proton exchange treatment. Both samples (labeled 320 and 327) were treated for 1 hour in buffered adipic acid (i.e. adipic acid containing 0.5 mol.% of lithium adipate) at 213°C and afterwards annealed for 1.5 hour at 350°C

analitskem centru Instituta "Jožef Stefan" gradimo spektrometer za merjenje časa preleta, ki bo uporabljal žarek klorovih ionov z energijami 10 MeV iz tandetranskega pospeševalnika.

Osnovni del spektrometra je teleskop za merjenje časa preleta. Opremljen je z dvema časovnima postajama, ki sprožita časovni pulz, ko ju preleti hitri ion. V časovni postaji je vstavljena tanka ogljikova opna. Ko jo ion preleti, izbije iz nje nekaj sekundarnih elektronov. S primerno oblikovanim električnim poljem jih usmerimo na detektor, ki sproži kratek električni sunek. Čas med sunkoma na obeh časovnih postajah je merilo za hitrost iona. Na koncu teleskopa izmerimo energijo izbitega iona s silicijevim detektorjem. Z obema izmerjenima parametroma ion uvrstimo v dvodimenzionalni histogram. Veje v histogramu predstavljajo signale posameznega elementa. Z ločeno projekcijo posameznih vej na energijsko os dobimo energijske spektre posameznih izbitih ionov, iz katerih izluščimo elementne koncentracijske profile v vzorcu.

Razlike v dolžini poti preleta so večje pri časovnih postajah z nagnjenimi opnami, zato gradimo časovne postaje s pravokotno postavljenimi opnami. Ločljivost metode najbolj omejuje energijska razmazanost zaradi prehoda skozi ogljikovi opni, zato bomo na drugi časovni postaji ogljikovo opno odstranili in uporabili izbite elektrone iz vrhnje plasti silicijevega detektorja⁷.

Predvidena masna ločljivost spektrometra bo boljša od ene atomske masne enote za elemente z vrstnim številom pod 16. Pričakovana globinska ločljivost metode je okoli 10 nm in njen globinski doseg 500 nm.

5 SKLEP

Spektrometrija z Rutherfordovim povratnim sipanjem (RBS) in spektrometrija elastično odprjenih ionov (ERDA) za analizo vodika sta uporabni metodi za globinsko koncentracijsko profiliranje tankih plasti in površin. Na tandetranskem pospeševalniku IJS sta obe metodi na voljo zunanjim uporabnikom iz institutov in industrije. Nov spektrometer z merjenjem časa preleta bo omogočal globinsko profiliranje lahkih elementov z izotopsko ločljivostjo.

ZAHVALA

Raziskave so bile opravljene v okviru projekta J1-8874, ki ga financira Ministrstvo za znanost in tehnologijo RS, in podprte od Mednarodne agencije za atomsko energijo s projekti SLO 10037 in CZR 10031. Za sodelovanje in pripravo vzorcev se zahvaljujemo W. A. Lanfordu z Univerze v Albanyju in J. Špirikovi-Hradilovi z Instituta za kemijsko tehnologijo v Pragi.

6 LITERATURA

- ¹ J. Tiria, Y. Serruys in P. Trocellier, *Forward Recoil Spectrometry*, Plenum, New York **1996**, 251
- ² M. Mayer, *SIMNRA User's Guide*, Technical Report IPP 9/113, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Nemčija, **1997**
- ³ E. Kotai et al., *Nucl. Instr. Meth. B* **85** (**1994**) 588
- ⁴ P. Kolarova-Nekvindova et al., *Nucl. Instr. and Meth. B* **141** (**1998**) 498
- ⁵ M. Budnar et al., *Nucl. Instr. Meth. B* **161-163** (**2000**) 568
- ⁶ S. Grigull et al., *Nucl. Instr. Meth. B* **132** (**1997**) 709
- ⁷ A. Razpet in sod., IBA-14 and ECAART-6 Abstracts, p. 76, Dresden 1999