

Ionbombázás Hatásainak Vizsgálata Auger Elektron Spektroszkópiai Mélységi Feltérképezéssel

Bevezetés. A gyorsított ionok kölcsönhatása szilárd anyagokkal már több mint száz éve felkeltette az érdeklődést, ez volt a katódporlasztás jelensége. Mára mindennapivá vált a különböző ion – szilárdtest kölcsönhatásokon alapuló új és újabb technikák alkalmazása az iparban és a tudományban. A munkám során a kölcsönhatáskor lezajló folyamatok közül két főbb folyamat kísérleti tanulmányozását választottam ki.

Ezek közül az első az ionbombázásos anyageltávolítás – vagyis az ionporlasztás. Az ionporlasztás természetének vizsgálatánál az úgynevezett porlasztási hozamot, amely tekinthető az adott anyag fizikai paraméterének, használják jellemzésre. Példaként említem meg, hogy ennek a paraméternek az ismerete igen fontos ahhoz, hogy olyan szerkezetek élettartamát melyek alkotóelemei ionbombázásnak vannak kitéve megjósolhassuk. Ilyenek a reaktorok belső alkatrészei, a műholdak ionhajtóművei, gyorsítók stb.. A kialakult anyagvizsgálati módszereknél is szükséges e paraméter értékének és viselkedésének ismerete. Például a Transzmissziós Elektronmikroszkópia (TEM) ionporlasztásos mintakészítésnél és felület érzékeny spektroszkópiákkal kombinált mélységi feltérképezésnél (mélységi profilírozás).

A porlasztás analitikus elméletének megértésében jelentős szerepe volt P. Sigmund munkájának 1969-ben amihez igen gyorsan csatlakoztak különböző numerikus közelítések. A kísérleti eredmények irodalmát feltárva láthatjuk, hogy mostanra több könyvnyi porlasztási hozam adat gyűlt össze gyakorlatilag az utóbbi

⁵⁴ Kóti s László, Magyar Tudományos Akadémia TTK Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet, Budapest

négy évtized alatt. Ugyanakkor fontos megjegyezni, hogy az adatok nagy többsége általában merőleges ionsugár beesésre és a reaktorokban jelenlévő ion – anyag párosításokra vonatkozik (H, D, ^4He → C, Be, B). Kevésbé találkozunk kísérleti adatokkal más ionsugár beesési szögekre, például sűrűlódó ionbeesésre és a kisebb ionenergiájú tartományban néhány 100 eV és néhány keV között, és

így a porlasztási hozam viselkedése ilyen körülmények között mérsékelten ismert. Ez utóbbi kísérleti körülményeket viszont gyakran alkalmazzák kísérleti anyagvizsgálati módszerek, de ugyanúgy előfordulnak a modern technológiákban is.

Amint azt már említettem az ionporlasztási hozam meghatározására és az ionbombázás modellezésére léteznek különféle előrejelző (illesztő) és szimulációs módszerek is. Ezek folyamatosan fejlődnek és céljuk, hogy egyre pontosabb eredményeket adjanak egyre tágabb ionbombázási feltételek mellett. Ilyen közismert szimulációk: SRIM, TRIDYN és az Eckstein féle illesztés, stb. Mivel ezek erős, nem minden esetet jól modellező, közelítéseket alkalmaznak ezért egyes esetekben kísérleti ellenőrzésük elengedhetetlen.

A fentiekben összefoglaltak alapján munkám első felében az ionporlasztási hozam kísérleti meghatározást tűztem ki célul. A kísérleti meghatározásnál célom volt, hogy olyan módszert alkalmazzak, amely lehetőséget ad a porlasztás közben fellépő, a porlasztási hozam meghatározását ellehetetlenítő, mellékjelenségek visszaszorítására. Az irodalomból jól ismert módszerek ugyanis nem mindig adnak lehetőséget e mellékhatások együttes kiküszöbölésére.

A másik ionbombázás indukált folyamat, amit vizsgáltam a két szilárd anyag határán zajló atomi keveredés, vagy röviden ionkeverés. Ilyen anyaghatárok mindig vannak vékonyrétegekben és fontos szerepük van egyes vékonyréteg eszközök (optikai, félvezető, mechanikai) működésében, de ugyanakkor viselkedésük vizsgálata információt adhat az ionbombázás hatására lezajló termodinamikai és atomi folyamatokról is. Az ionbombázással a réteghatár átmenetek szélességét, az ott keletkező szilárd fázisokat befolyásolhatjuk. Ennek megfelelően ionbombázással az igényeknek megfelelően módosíthatjuk az átmenet szélességét ugyanakkor ionimplantációnál, ionbombázásos vágásnál károsító folyamatok is lehetnek.

Az általánosan alkalmazott Ga^+ ionbombázás roncsoló hatásainak vizsgálatával sok munka foglalkozik, de egy-két kivétellel nem találtam összefoglaló és kvantitatív leírásokat, pedig az Ga^+ ionbombázáson alapuló Fókuszált Ionsugár technika (FIB) alkalmazása igen elterjedt, talán a legtöbbet használt TEM mintakészítési módszer. Ezt a hiányt pótolva határoztam el a Ga^+ ionbombázás okozta roncsolódás vizsgálatát az általában vett ionkeveredés és a TEM mintakészítés szempontjából. Az előbbi feladatban, egy jól definiált réteghatár kiszélesedését vizsgáltam, míg az utóbbiban, kísérletileg megvizsgáltam a 20 keV Ga^+ , Ar^+ és CF_4^+ ionbombázás indukált roncsolódás mértékét.

A munkám céljával tűztem ki azt is, hogy megvizsgáljam az általánosan ismert ionbombázást modellező szimulációk alkalmazhatóságát a dolgozatban tárgyalt kísérleti körülmények mellett. A szimulációk alkalmazásának nagy előnye lenne ugyanis a hosszadalmas és drága kísérletekkel szemben. Feltételeztem, hogy a kísérletek és szimulációk eredményének összehasonlítása segíti a lejátsszódó fizikai jelenségek megismerését és hozzájárulhat a szimulációk fejlesztéséhez is.

Alkalmazott módszerek. Kísérleti módszerek. A kísérletekhez az Auger Elektron Spektroszkópiai (AES) Mélységi Feltérképezés módszert alkalmaztam. Előnye a nagy mélységfelbontás és a felületi összetétel változásainak kvantitatív meghatározása. Az AES csak a vizsgált anyag legfelső 1 – 2 atomsornyi vastag (az Auger elektronok rugalmatlan szabad úthossza) rétegről ad információt. Ezt a módszert ionporlasztással ötvözve lehetőségünk van a vizsgált anyag mélységbeli elemzésére. Nagyon fontos, hogy minden esetben az eredeti mélységbeli anyageloszlásra vagyunk kíváncsiak. Jó mélységi felbontást és a vizsgált anyag eredeti anyageloszlását csak megfelelő ionbombázási körülmények alkalmazásával kaphatunk. Megfelelő ionbombázási körülmény az, amikor kontrollálhatóak az ionbombázás hatásai. Visszaszorítható kell legyen az ionbombázás indukált roncsolódás és a felületi durvulás, mivel ez a két hatás lehetetlenné teszi a módszer alkalmazását. Szerencsére köszönhetően a több évtizedes fejlesztéseknek, melyeket Anton Zalar, Barna Árpád és Menyhárd Miklós vezettek be, lehetőség van ezek nagymértékű visszaszorítására. Megmutatták, hogy az ionbombázás közbeni mintaforgatás, a sűrűlódó ionbombázás és kis ionenergia energia (≤ 1 keV) alkalmazása nagymértékben csökkentik az említett káros jelenségek valószínűségét. Így lehetőség nyílt akár az 1 nm mélységi felbontás elérésére is.

Tudnunk kell azonban, hogy nyers kísérleti eredményeként csak a mért atomi koncentráció – porlasztási idő profilokat kapjuk. Minden esetben meg kell vizsgálni, hogy mennyire tér el a mért és valós atomi koncentráció eloszlás és a porlasztási időt át kell alakítanunk mélységgé. A valós atomi koncentráció eloszlás visszafejtésére Menyhárd Miklós „trial and error” módszerét alkalmaztam. A porlasztási idő – mélységgé való transzformációjára a munkám során kifejlesztett algoritmust alkalmaztam. Mivel az

átalakításhoz szükség van a porlasztási hozam adatokra, ezért ugyanezen algoritmus fordított alkalmazásával meg tudtam határozni a vizsgált anyagok relatív porlasztási hozamát is.

Az ionbombázás indukált roncsolódást legszemléletesebb vizsgálni vékonyréteges rendszerek alkalmazásával. Ebben az esetben ugyanis az atomosan vékony réteghatárokon jól érzékelhetőek az ionindukált atomi mozgások. Mivel a fent leírt módszer nagy mélységi felbontást tesz lehetővé ezért a 20 és 30 keV ionbombázás roncsoló hatását is ezzel a módszerrel vizsgáltam.

Az anyagokat vékonyréteg (-rétegrendszer) formájában vizsgáltam. Minden esetben szükség volt a vizsgált vékonyréteg rendszer kezdeti szerkezetének vizsgálatára. A porlasztási hozamok meghatározásánál a valós rétegvastagságok meghatározása igen fontos. Erre a feladatra legalkalmasabbnak az osztályunkon lévő Philips CM20 200kV (0.27 nm pontfelbontás, 0.14 nm rácsfelbontás), illetve egy JEOL3010 300kV (0.17 nm pontfelbontás, 0.14 nm rácsfelbontás) gyorsító feszültségű Transzmissziós elektronmikroszkópokat (TEM) találtam. A minták és a felvételek elkészítésében kollégáim segítettek.

Kiegészítésként egyes indokolt esetekben szükség volt megvizsgálni az ionbombázás által esetlegesen létrehozott felületi morfológiát (érdességet). Mivel nanométeres nagyságrendű felületi durvaság volt várható, ezért erre a vizsgálatra az Atomi erőmikroszkóp (AFM) volt a legalkalmasabb. A módszer nagy előnye, hogy szinte atomi felbontással érzékeli a felületi egyenetlenségeket és képi megjelenítést is ad.

A felület durvaságát az AFM-el mért felületi vonalprofillal és a vonalprofilból meghatározott négyzetes középmagasság (RMS) értékekkel jellemeztem.

Szimulációk. A munkám keretén belül két ionbombázás által okozott hatást vizsgáltam: a porlasztást és az atomi keveredést réteges szerkezeteken. A vizsgált folyamatok előrejelzésére két általánosan ismert BCA (páros ütközések közelítés) közelítésre épülő Monte Carlo szimulációs programot (kódot) alkalmaztam. A porlasztási hozam számítógépes meghatározására a J. F. Ziegler, M. D. Ziegler és J. P. Biersack által fejlesztett SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) programot használtam. Az ionindukált atomi keveredés leírására viszont a W. Möller és W. Eckstein által kifejlesztett dinamikus változó összetételű céltárgyra alkalmazható TRIDYN nevű kódot alkalmaztam.

Eredmények

1. Kifejlesztettem egy algoritmust, amellyel az Auger elektron spektroszkópiai mélységi feltérképezéssel kapott eredményekből meg lehet határozni az anyagok relatív porlasztási hozamát. A kifejlesztett algoritmus alkalmazásával meghatároztam C/Ni [s1, s4], Si/Cr [s2, s3], Au/Si [s4], C/Ta [s4-s6] relatív porlasztási hozamokat súrlódó ionsugár beesési szögtartományban, amiket összehasonlítottam az általánosan ismert TRIM.SP kódú szimuláció által számolt értékekkel. Ebből megállapítottam, hogy az alkalmazott kísérleti paraméterek mellett ez a szimuláció nem alkalmazható a porlasztási hozamok előrejelzésére. Következésképpen, a munkában alkalmazott kísérleti körülményekhez hasonló feltételek mellett javasolt a TRIM.SP szimuláció legalább szűrőpróba szerű kísérleti ellenőrzése.

2. A 30 keV energiájú 5° beesési szögű fókuszált Ga^+ ionbombázás hatását vizsgáltam az iondózis függvényében $25 - 820 \text{ ion/nm}^2$ tartományban Si/Cr réteghatár átmenetre. Azt találtam, hogy a besugárzás egy erősen kevert, jól elkülöníthető réteget eredményez az első (felülethez legközelebbi) Si/Cr réteghatár helyén. A kevert réteg dózistól független éles határátmenettel csatlakozik a tiszta Cr réteghez. Tehát egy új típusú nem szokványos hibafüggvény szerű réteg kialakulást figyeltem meg. A kialakult kevert réteg és a tiszta Cr réteg közötti éles határátmenet létezését XTEM vizsgálatokkal is igazoltam. Az ismert ballisztikus modelleken alapuló dinamikus TRIDYN szimuláció nem írja le a tapasztalt keveredési mechanizmust [s7].

3. Meghatároztam a különböző ionfajták által okozott, a felülettől viszonylag távoli, réteghatár átmenet kiszélesedést a TEM minta kialakításának megfelelő ionbombázási paraméterek mellett, az eltávolított rétegvastagság függvényében. Megállapítottam, hogy a kevert réteg kiszélesedése Ga^+ ionok esetében volt a legnagyobb és CF_4^+ ionok besugárzása esetében a legkisebb. A Ga^+ ionbesugárzás 5° beesési szög mellett nagyobb kevert réteg vastagságot eredményezett, mint a 65° beesési szög alatt érkező ionbesugárzás. A TRIDYN szimulációval az Ar^+ ionbombázás hatásnak jellegét sikerült leírni, míg a Ga^+ ionbombázás hatását teljesen rosszul írta le a modell [s8].

Irodalom

[s1] A. Barna, M. Menyhard, L. Kotis, Gy. J. Kovacs, G. Radnoczi, A. Zalar and P. P^anjan: Unexpectedly high sputtering yield of carbon at grazing angle of incidence ion bombardment, Journal of Applied Physics 98, p. 24901, 2005

- [s2] L. Kotis, M. Menyhard, L. Toth A. Zalar, P. Panjan: Determination of relative sputtering yield of Cr/Si, Vacuum 82, p. 178, 2008
- [s3] L. Kotis, M. Menyhard, A. Zalar, P. Panjan: Angular dependence of relative sputtering yield of chromium to silicon, 11th Joint Vacuum Conference, poster session ref. P2, Prague, 2006
- [s4] L. Kotis, M. Menyhard, A. Zalar: Relative sputtering yield determination by means of Auger electron spectroscopy depth profiling, 12th Joint Vacuum Conference, 10th European Vacuum Conference, 7th Annual Meeting of the German Vacuum Soc., poster session ref. P31, Balatonalmádi, Hungary, 2008
- [s5] L. Kotis, M. Menyhard, A. Sulyok, G. Sáfrán, A. Zalar, P. Panjan: Determination of the relative sputtering yield of carbon to tantalum by means of Auger electron spectroscopy depth profiling, Surface and Interface Analysis 41, p. 799, 2009
- [s6] L. Zommer, A. Jablonski, L. Kotis, Gy. Safran, M. Menyhard: Simulation and measurement of AES depth profile; a case study for C/Ta/C system, Surface Science 604, p. 633, 2010
- [s7] A. Barna, L. Kotis, J. L. Labar, Z. Osvath, A. L. Toth, and M. Menyhard, A. Zalar and P. Panjan: Ion beam mixing by focused ion beam, Journal of Applied Physics 102, p. 053513, 2007
- [s8] A. Barna, S. Gurban, L. Kotis, A. L. Toth, M. Menyhard: Ion mixing at 20 keV: A comparison of the effects of Ga⁺, Ar⁺ and CF₄⁺ ion irradiation, Ultramicroscopy 109, p. 129, 2008

Közvetve kapcsolódó közlemények

- [1] P. Süle, M. Menyhard, L. Kotis, J. Labar, W. F. Egelhoff Jr.: *Asymmetric transient enhanced intermixing in Pt/Ti*, Journal of Applied Physics 101, p. 043502, 2007.
- [2] P. Süle, L. Kotis, L. Toth, M. Menyhard, W. F. Egelhoff Jr.: *Asymmetric intermixing in Co/Ti bilayer*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 266, p. 904, 2008.
- [3] L. Zommer, A. Jablonski, L. Kotis, M. Menyhard: *Monte Carlo calculation of backscattering factor for Ni-C multilayer system*, Journal of Physics D: Applied Physics 41, p. 155312, 2008.
- [4] A. Barna, L. Kotis, J. Lábár, Z. Osváth, A. L. Tóth, M. Menyhard, A. Zalar, P. Panjan, *Producing metastable nanophase with sharp interface by means of focused ion beam irradiation*, Journal of Applied Physics 105, p. 044305, 2009.
- [5] A. Barna, L. Kotis, J. Labar, A. Sulyok, A. L. Toth, M. Menyhard and Peter Panjan: *Growing imbedded Ni₃C-rich layer with sharp interfaces by means of ion beam mixing of C/Ni layers*, Journal of Physics D: Applied Physics 44, p. 125405, 2011.

Auger electron spectroscopy depth profiling study of ionbombardment effects

Kóti s L.

Research Centre for Natural Sciences of the Hungarian Academy of Sciences, Institute of Technical Physics and Materials Science, Budapest, Hungary

Summary: *The ion bombardment is commonly used technological process; well-known Monte Carlo simulations can be used for modeling it. The effects of the ion bombardments were studied using thin film systems. The Auger Electron Spectroscopy (AES) depth profiling was applied for investigations as a main experimental method. It was preferred because of the possibility of determine the atomic concentration distribution besides the high (~1nm) depth resolution which is the result of the high precision of the ion etching. The additional characterization of the investigated layer systems was performed by means of the Transmission Electron Microscopy (TEM) and the Atomic Force Microscopy (AFM).*

First I have developed a method for the experimental determination of the sputtering yield. Applying this method the relative sputtering yields were determined for the C/Ni, Si/Cr, C/Ta and Au/Si material pairs for the Ar⁺ projectiles at 1 keV energy in the angular range of 22^o – 88^o with respect to the surface normal. The measured angular dependence of the relative sputtering yields has been compared with that by the SRIM simulation; special attention was paid to the range of grazing ion incidence. The agreement was poor thus the application of the SRIM simulation is not recommended for these ion bombardment conditions.

The second part of my work was dedicated to the study of the ion bombardment induced atomic mixing at the 20 and 30 keV which is frequently used Focused Ion Beam (FIB) nano- and micro engineering. Several serious alteration of the sample was observed; the two extremes were layer growth and serious damage. These two types of effects have been studied on the previously characterized 3x(Si/Cr)/[Si substrate] system.

*Due to the AES depth profiling a CrSi rich layer grows, terminated by the two sharp interfaces, at the Cr/Si interface if the sample is subjected Ga⁺ ion bombardment (30 keV, 5^o, 2.5÷82*10¹⁵ ions/cm²). The*

layer growth was confirmed by means of the TEM investigation also. Obviously, the ballistic model, and thus the frequently used TRIDYN dynamic simulation is absolutely not able to describe this layer growth process. Most likely the ion bombardment induced crystal defects, the formed non-equilibrium state and the subsequent segregation are responsible for the process.

The ion bombardment in the investigated energy range is frequently used for the removing large amounts of materials, which as another extreme might result in undesirable damage. The destruction can be minimalized by reducing the ion energy, varying the angle of incidence and choosing appropriate ions type. Thus I have studied the effect of Ga^+ , Ar^+ és CF_4^+ ions at 20 keV energy and varying the angles of incidence at 5° , 65° és 75° . It has been determined that the Ga^+ irradiation at 5° caused highest the Ar^+ the CF_4^+ irradiation at 75° caused the lower and lowest damage of the layer system, respectively. Contrary to the previous investigations a large difference between the 5° and 65° Ga^+ irradiation induced damage has been observed. The difference between the Ga^+ and Ar^+ irradiation effect has been qualitatively explained by means of the differences in the penetration depths calculated by SRIM simulation, while the damage of Ar^+ could be characterized by TRIDYN simulation.