

УДК 539.211:539.12.04

©1993

ИЗУЧЕНИЕ РАСПЫЛЕНИЯ ФОСФИДА, АРСЕНИДА И АНТИМОНИДА ГАЛЛИЯ ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ ИОНАМИ Ag^+ С ЭНЕРГИЕЙ 2–8 КЭВ

Н.А.Берт, И.П.Сошников

Проведены экспериментальные исследования распыления фосфида, арсенида и антимонида ионами Ag^+ с энергией 2–8 кэВ. Путем сравнительного анализа экспериментальных и расчетных энергетических зависимостей коэффициента распыления определены приведенные энергии поверхностной связи изучаемых материалов. Показано, что угловые зависимости коэффициента распыления в области углов бомбардировки $\theta < \theta_{max}$ хорошо описываются моделью Ямамура.

1. Ионная бомбардировка широко используется как в аналитических методах контроля, так и при технологической обработке полупроводниковых материалов и структур, многие из которых изготавливаются на основе соединений A^3B^5 . Распыление этих материалов ионным пучком по сравнению с моноэлементными мишенями имеет ряд особенностей, в частности преимущественное распыление [1–6].

В то же время экспериментальные данные по распылению соединений A^3B^5 весьма ограничены. Если для GaAs поведение коэффициента распыления при бомбардировке Ag^+ -ионами исследовано в широком диапазоне энергий от 0.2 до 35 кэВ [7–12], то для GaSb изученная область энергий находится в пределах от 0.4 до 2.5 кэВ [13], а для GaP опубликованные данные по зависимости выхода распыления от энергии частиц отсутствуют. Влияние угла падения ионного пучка изучено лишь для арсенида галлия при распылении ионами Ag^+ с энергией $E = 5$ кэВ [12].

Таким образом, имеющихся данных по распылению соединений A^3B^5 недостаточно как для корректного выбора условий ионной обработки, так и для систематического анализа процессов, связанных с ионной бомбардировкой этих материалов.

Поэтому целью этой работы являлось экспериментальное исследование влияния энергии в области от 2 до 8 кэВ и угла падения Ag^+ -ионов на коэффициенты распыления галлийсодержащих соединений A^3B^5 : GaP, GaAs и GaSb.

2. В качестве мишеней для распыления использовались полированные пластины фосфида, арсенида и антимонида галлия с ориентацией поверхности (001). Толщина пластин составляла 300–450 мкм. Для работы из пластин выкальвались образцы площадью 20–30 мм². Ионная бомбардировка мишеней проводилась на установке «Balzers» IEU-100, которая обеспечивала ионный пучок диаметром около 3 мм с энергией от 1 до

9 кэВ и плотностью тока в центре 5–400 мкА/см², а также на специально созданной на базе ВУП-5 установке ионной бомбардировки с источником дуоплазматронного типа, который позволял получать пучок диаметром 5–15 мм с энергией от 0.7 до 10 кэВ при плотности ионного тока в центре до 500 мкА/см². Плотность ионного тока контролировалась с помощью цилиндра Фарадея, который имел апертурную диафрагму с диаметром входного отверстия 150–300 мкм. Отметим, что созданная пушка позволяла получать режим, в котором при изменении ускоряющего напряжения от 1.5 до 8.5 кэВ плотность тока в ионном пучке изменялась в пределах 20–30%.

Процедура определения коэффициента распыления Y аналогична описанной в работе [12] — по высоте ступеньки, образующейся на поверхности образца при ионной бомбардировке в результате маскирования его части. Измерение высоты ступеньки проводилось, как правило, на поперечном срезе с помощью электронного микроскопа «Philips» EM-420 в сканирующем режиме с регистрацией обратно рассеянных электронов и/или вторичной электронной эмиссии. Кроме того, в некоторых случаях выполнялись контрольные измерения высоты ступеньки на интерференционном микроскопе МИИ-4 и профилометре ДЕКТАК-3030. Исследования поверхностной топографии облученных образцов также проводились на электронном микроскопе.

3. При ионной бомбардировке до флюенса $\Phi \sim 10^{18} \div 10^{19}$ ион/см² поверхность мишеней оставалась гладкой, за исключением отдельных участков, где происходило образование круглых лунок, в которых часто находились один или группа конусов. Примеры типичного поверхностного рельефа представлены на рис. 1. Подобную топографию поверхности GaAs наблюдали Бхаттачария и др. [11] при облучении различными ионами с энергией $E \sim 30$ кэВ. Появление на поверхности облучаемых образцов такого рельефа связывается с наличием локальных неоднородностей случайного характера. Возможные механизмы его образования рассмотрены в работах Картера [14].

Хорошо известно, что при ионной бомбардировке полупроводниковых мишеней приповерхностная область аморфизуется уже при флюенсах $\Phi \sim 10^{15}$ ион/см². Однако если температура образца при облучении выше некоторой T_c , то поверхностный слой рекристаллизуется и тогда в распылении наблюдаются ориентационные эффекты. Для фосфида и арсенида галлия критические температуры определены как 145 [2,15] и 125° С [2,8,15], что приблизительно соответствует температурам отжига дефектов вакансионного типа [16]. Температура рекристаллизации антимонида галлия не измерена, однако температура отжига дефектов вакансионного типа в этом материале составляет около 90° С [16] и следует ожидать, что температура рекристаллизации GaSb заметно ниже, чем для GaP и GaAs. Так как в этой работе контроль температуры образцов под ионным пучком не проводился, что связано с техническими особенностями используемой аппаратуры, то были поставлены дополнительные эксперименты по изучению картин эжекции с целью проверки кристаллического состояния поверхности. Контрольные эксперименты по изучению картин эжекции, полученных при распылении образцов с ориентацией поверхности (100), показали, что эжекция распыляемых частиц имеет диффузный характер, присущий бесструктурным мишеням. Таким образом, в наших

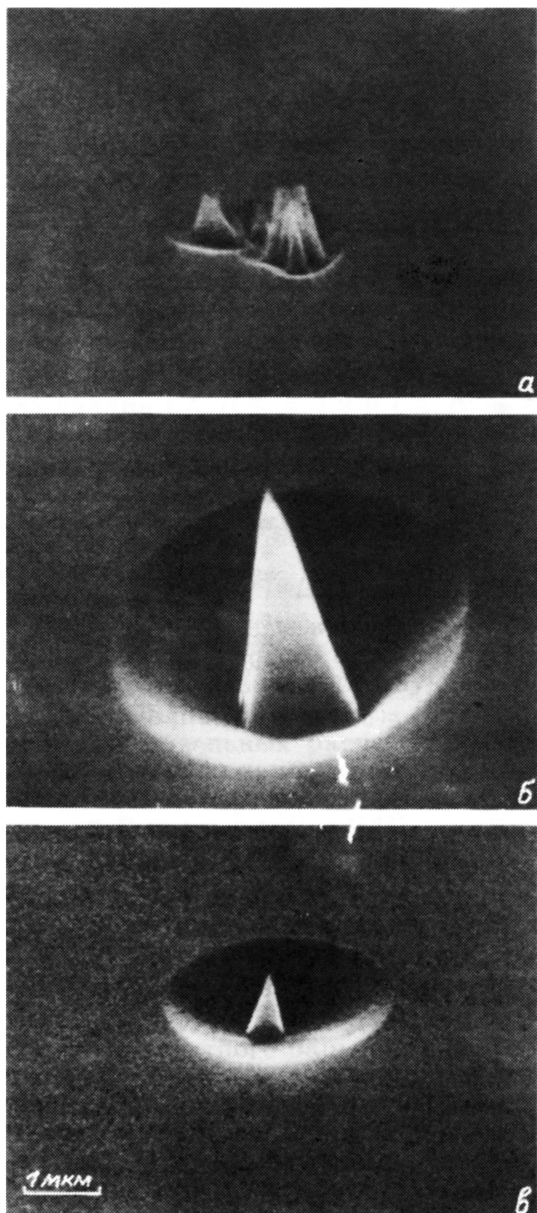


Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхностного рельефа, образующегося при бомбардировке Ag^+ -ионами фосфида галлия (а), арсенида галлия (б), антимонида галлия (в).

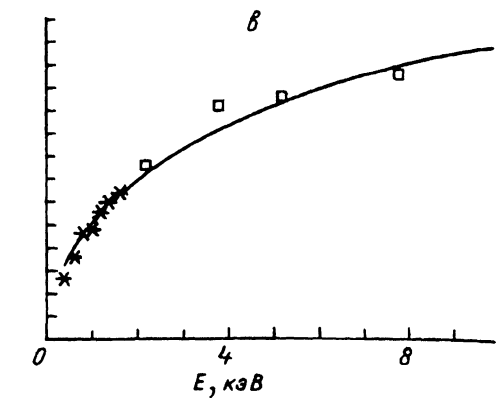
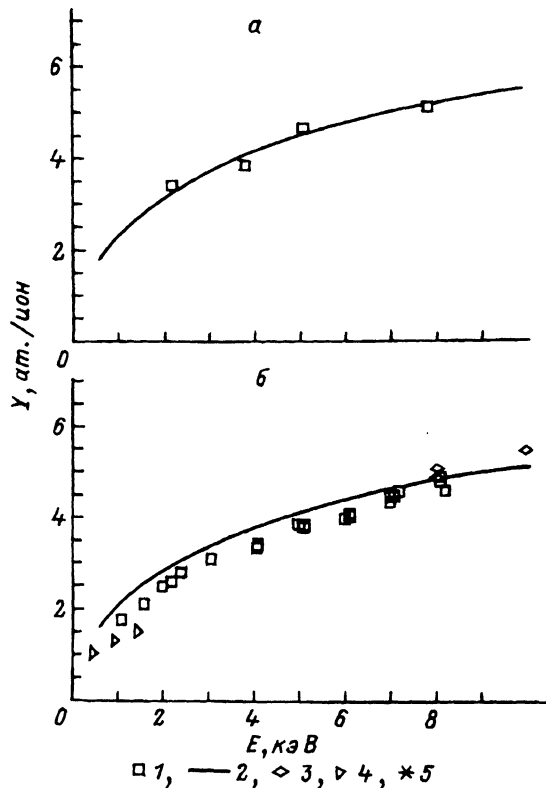


Рис. 2. Зависимость полного коэффициента распыления Y от энергии ионов Ag^+ при нормальном падении для фосфида галлия (а), арсенида галлия (б), антимонида галлия (в).

1 — эксперимент, 2 — расчет по модели Хаффа-Свитковски с использованием сечения ядерного торможения Юдина [20], 3 — [9], 4 — [8], 5 — [13].

экспериментах температура облучаемых образцов была ниже T_c и, следовательно, при расчетах теоретических зависимостей коэффициентов распыления справедливо использование теории Зигмунда [17].

Результаты измерения полного выхода распыления GaP, GaAs и GaSb в зависимости от энергии Ag^+ -ионов представлены на рис. 2. Коэффициенты распыления в изучаемом диапазоне монотонно возрастают с увеличением энергии. Такой характер поведения согласуется с предсказываемым теорией Зигмунда, согласно которой максимальное значение коэффициента распыления изучаемых материалов достигается при энергиях $E = 20 \div 40$ кэВ.

Сравнение экспериментальных данных с кривыми зависимостей коэффициентов распыления, рассчитанными в рамках приближения монокристаллической мишени с усредненными атомными параметрами, показало, что в случае фосфида и антимонида галлия имеет место принципиальное несовпадение этих модельных расчетов и эксперимента. Поэтому для описания энергетических зависимостей коэффициентов распыления использовалось приближение Хаффа и Свитковски, которые в работе [18] получили выражение

$$Y = \sum_i (C_i^s / U_{0i}) [C_A^s(U_0)_A(Y)_A + C_B^s(U_0)_B(Y)_B], \quad (i = A, B), \quad (1)$$

где C_i^s — доля атомов i -го сорта в приповерхностном слое; U_{0i} — поверхностный потенциальный барьер для атомов i -го сорта в сложном материале; $(U_0)_i$ — поверхностный потенциальный барьер в одноэлементном материале, состоящем из атомов i -го сорта; $(Y)_i$ — коэффициент распыления моноэлементной мишени, состоящей из атомов i -го сорта.

Введем величину U_0 так, что

$$(1/U_0) = (C_A^s/U_{0A}) + (C_B^s/U_{0B}). \quad (2)$$

Величина U_0 в нашем случае имеет физический смысл приведенной энергии потенциального поверхностного барьера. Используя (2), получим

$$Y = (1/U_0)[C_A^s(U_0)_A(Y)_A + C_B^s(U_0)_B(Y)_B]. \quad (3)$$

Выражение (3) применялось для расчета теоретической зависимости полного коэффициента распыления от энергии бомбардирующих ионов. В расчетах использовались следующие значения отношений поверхностных концентраций: для арсенида галлия $C_{Ga}^s/C_{As}^s = 1.4$ [2⁻⁶], для фосфида и антимонида галлия $C_{Ga}^s/C_P^s = 1.9$ и $C_{Ga}^s/C_{Sb}^s = 1.0$ соответственно. Эти значения из-за отсутствия достоверных экспериментальных данных получены с помощью известных соотношений Петерсона-Ширна [19] и Зигмунда [1]

$$Y_A/Y_B = C_A^v/C_B^v, \quad (4)$$

$$Y_A/Y_B = C_A^s/C_B^s (M_B/M_A)^{2m} (U_{0B}/U_{0A})^{1-2m}, \quad (5)$$

где C_i^v , M_i ($i = A, B$) — объемные концентрации и массы атомов; m — параметр экранировки кулоновского потенциала. В качестве оценочных значений для U_{0A} и U_{0B} брались соответствующие величины энергий для моноэлементных материалов $(U_0)_A$ и $(U_0)_B$ [20].

При сопоставлении модельных расчетов с экспериментом учитывались свойства используемых приближений: а) использование сечения ядерного торможения ЛШШ приводит к правильному результату в области энергий ионов $E \sim (0.1 - 0.5)E_{TF}$ [2,17], где E_{TF} — энергия Томаса-Ферми (в данном случае эта область энергий от 10 до 50 кэВ); б) для приближения Бирзака (см., например, [21]) характерно, что получаемые результаты, как правило, лучше описывают эксперимент в области низких энергий ($E \leq 2.5$ кэВ); в) наилучшим образом учитывают свойства мишеней и соответственно согласуются с экспериментом полуэмпирические приближения Юдина [22] и Матсунами-Ямамура [23]. Величина приведенной энергии поверхностного барьера U_0 при этом рассматривалась в качестве варьируемого параметра для согласования расчетной кривой с экспериментальными данными.

Теоретические зависимости коэффициента распыления, рассчитанные в приближении Юдина [22] и обеспечивающие наилучшее согласие с экспериментом во всем исследованном диапазоне энергий, представлены на рис. 2. В таблице приведены значения приведенных энергий потенциального барьера U_0 , при использовании которых достигалось согласование экспериментальных и расчетных зависимостей в различных приближениях. Там же для сопоставления представлены энергии атомизации и аморфизации исследуемых материалов. Из этой таблицы видно, что полученные значения U_0 для разных приближений совпадают в пределах

Соединение	Энергия атомизации $D_0, \text{эВ}$ [24]	Энергия аморфизации $U_{\text{ам}}, \text{эВ}$ [25]	Приведенная энергия поверхностной связи $U_0, \text{эВ}$ (версия)			
			ЛШШ [17]	ЗБЛ [21]	Юдин [22]	Ямамура [23]
GaP	3.56	0.61	2.25	2.22	2.25	2.25
GaAs	3.28	0.48	2.8	3.2	2.75	2.9
GaSb	3.02	0.26	2.8	2.8	2.6	2.8

точности эксперимента. Исключение составляет случай приближения Бирзака для арсенида галлия. Кроме того, в версии Юдина оказывается заниженным значение приведенной энергии U_0 для антимонида галлия. Для арсенида и антимонида галлия полученные значения приведенных энергий связи отличаются от энергий атомизации [24] на величину, примерно равную энергии аморфизации [25]. Для фосфида галлия значения приведенной энергии поверхностной связи оказываются приблизительно совпадающими с аналогичной величиной для моноэлементного галлия [20].

На рис. 3 представлены экспериментальные данные по относительным коэффициентам распыления изучаемых материалов в зависимости от угла падения Ag^+ -ионов при энергии $E = 5 \text{ кэВ}$. Такого типа зависи-

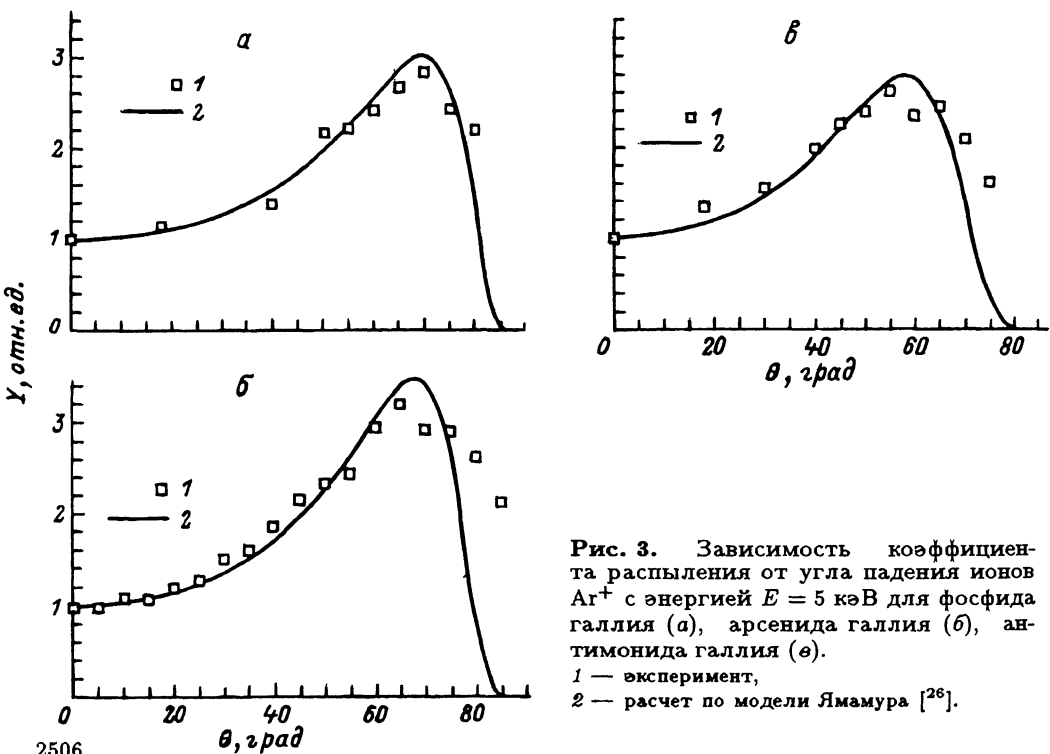


Рис. 3. Зависимость коэффициента распыления от угла падения ионов Ag^+ с энергией $E = 5 \text{ кэВ}$ для фосфида галлия (а), арсенида галлия (б), антимонида галлия (в).

1 — эксперимент,
2 — расчет по модели Ямамура [26].

мости с одним максимумом, который расположен в области $\theta = 55 \div 80^\circ$, характерны для распыления аморфных мишеней.

В диапазоне углов $\theta < 50^\circ$ зависимости относительных коэффициентов распыления хорошо аппроксимируются кривыми вида

$$Y_{\text{rel}} = 1 / \cos^h \theta, \quad (6)$$

где для GaP $h = 2.0$ и для GaAs $h = 2.1$ и для GaSb $h = 2.8$, что во всех случаях больше предсказываемого теорией Зигмунда значения $h = 1.67$ [17].

Для описания полной угловой зависимости использовалась параметрическая формула Ямамуры [26]

$$Y_{\text{rel}} = t^f \exp[g(t - 1)], \quad (7)$$

где $t = 1 / \cos \theta$; f и g — подгоночные параметры, которые можно выразить через показатель степени косинуса h и положение максимума θ_{max}

$$g = f / \cos \theta_{\text{max}},$$

$$f = h / (1 - 1 / \cos \theta_{\text{max}}). \quad (8)$$

Расчитанные по (7)–(8) кривые приведены на рис. 3. Сравнение экспериментальных данных с расчетными кривыми показывает, что имеется хорошее согласие в диапазоне углов $\theta < \theta_{\text{max}}$. На участке $\theta > \theta_{\text{max}}$ расчетные кривые дают заниженный результат по сравнению с экспериментом, что, по-видимому, связано с недооценкой влияния режима первичного выбивания в модели Ямамура.

4. Таким образом, в работе определены экспериментальные зависимости коэффициентов распыления фосфида, арсенида и антимонида галлия от энергии ионов Ar^+ в диапазоне от 2 до 8 кэВ. Экспериментальные данные сопоставлены с рядом теоретических приближений. Полные коэффициенты распыления бинарных соединений A^3B^5 галлиевого ряда хорошо описываются в рамках модели Хаффа–Свитковски. Из сопоставления теории с экспериментом определены приведенные энергии поверхностной связи изучаемых материалов: $U_0 = 2.25$ для GaP, $U_0 = 2.75$ для GaAs и $U_0 = 2.8$ эВ для GaSb. Для арсенида и антимонида галлия приведенные энергии поверхностной связи отличаются от энергии атомизации на величину, равную энергии аморфизации материала. Для GaP приведенная энергия поверхностной связи совпадает с аналогичной величиной для чистого галлия. Определены экспериментальные зависимости коэффициентов распыления фосфида, арсенида и антимонида галлия от угла падения ионов Ar^+ . Сопоставление полученных экспериментальных зависимостей с рассчитанными по модели Ямамура показало хорошее совпадение в области углов $\theta < \theta_{\text{max}}$. При $\theta_{\text{max}} < \theta$ экспериментальные значения коэффициента распыления оказываются больше расчетных.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность В.В. Сазонову и В.Е. Улину за предоставленные для исследований пластины фосфида, арсенида и антимонида галлия и С.Г. Конникову за поддержку исследований.

Работа выполнена в рамках программ Российской академии наук «Разработка методов диагностики материалов и структур твердотельной электроники» и Министерства науки, высшей школы и технической политики «Твердофазные системы пониженной размерности» (раздел «Диагностика систем с пониженной размерностью») при частичной поддержке по программе помощи ученым-физикам стран бывшего Советского Союза Американским Физическим Обществом.

Список литературы

- [1] Зигмунд П. // Распыление твердых тел ионной бомбардировкой / Под ред. П. Бериша. М.: Мир, 1984. С. 89.
- [2] Singer I.L., Murday J.S., Cooper L.R. // Surf. Sci. 1981. V. 108. N 1. P. 7-24.
- [3] Valeri S. et al. // Vuoto: Sci. and Technol. 1990. V. 20. N 1. P. 77-79.
- [4] Holloway P.H. // Appl. Surf. Sci. 1986. V. 26. N 4. P. 550-560.
- [5] Kang H.J. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1989. V. 7. N 6. P. 3251-55.
- [6] Liau Z.L. et al. // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. P. 5295-5305.
- [7] Kawabe M., Konzaki N., Masuda K. et al. // Appl. Opt. 1978. V. 17. N 16. P. 2556-2561.
- [8] Chen W.-X., Walpita L.M., Sun C.C., Chang W.S.C. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1986. V. 4. N 3. P. 701-705.
- [9] Farren J., Scaife W.J. // Talanta. 1986. V. 15. N 11. P. 1217-1226.
- [10] Bhattacharya S.R., Ghose D., Basu D. // Indian J. Pure and Appl. Phys. 1987. V. 25. N 9. P. 328-330.
- [11] Bhattacharya S.R., Ghose D., Basu D. // Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. B. 1990. V. 47. P. 253-256.
- [12] Берг Н.А., Погребицкий К.Ю., Сошников И.П., Юрьев Ю.Н. // ЖТФ. 1992. Т. 62. № 4. С. 162-170.
- [13] Wolski et al. // Surf. Sci. 1964. V. 1. P. 110-118.
- [14] Carter G. et al. // Proc. Roy. Soc. London A. 1986. V. 407. N 1833. P. 405-433.
- [15] Пранявичус Л.Й. и др. // Литовский физ. сб. 1987. Т. 26. № 2. С. 190-195.
- [16] Ланг Д. // Точечные дефекты в твердых телах. М.: Мир, 1978.
- [17] Sigmund P. // Phys. Rev. 1969. V. 184. N 2. P. 383-416.
- [18] Haff P.K., Switkowski Z.E. // Appl. Phys. Lett. 1976. V. 29. P. 549-551.
- [19] Patterson W.L., Shirn G.A. // J. Vac. Sci. Technol. 1967. V. 4. P. 343-355.
- [20] Konaya K. et al. // Jpn. Appl. Phys. 1973. V. 12. N 9. P. 1297-1306.
- [21] Biersack J.P. // Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. B. 1987. V. 27. P. 21-36.
- [22] Юдин В.В. // Электронная техника. Сер. «Полупроводниковые приборы». 1984. В. 6(172). С. 3-16.
- [23] Matsunami, Yamamura Y. et al. // Radiat. Eff. Lett. 1982. V. 68. N 3. P. 83-87.
- [24] Термодинамические константы веществ / Под ред. В.П.Глушко. М.: Наука, 1971. В. 5.
- [25] Андреев В.М. и др. // Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов. М.: Сов. радио, 1975.
- [26] Yamamura Y. // Radiat. Eff. 1984. V. 80. N 1-2. P. 57-72.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
15 апреля 1993 г.