10;11;12

Распыление полупроводниковых мишеней Al_xGa_{1-x}As Ar⁺ ионами с энергией 2–14 кэВ

© Н.А. Берт, И.П. Сошников

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 7 марта 1996 г.)

Проведены исследования распыления полупроводниковых твердых растворов Al_xGa_{1-x}As Ar⁺ ионами с энергией 2–14 кэВ, в результате которых определены зависимости выхода распыления от энергии и угла падения ионов, а также характер поверхностного рельефа, образующегося при распылении. Проведенное сопоставление с теорией показало, что наилучшее согласие теории и эксперимента достигается при использовании формулы Хаффа–Свитковски в сочетании с сечением торможения Юдина. Показано, что полученные значения поверхностной энергии связи отличаются от энергий атомизации на величину, примерно равную энергии аморфизации.

Введение

Совершенствование методов ионного распыления в аналитических исследованиях и технологической обработке полупроводниковых структур и приборов невыполнимо без детальных экспериментальных количественных данных о процессах, инициируемых ионной бомбардировкой. Кроме того, исследования распыления A^3B^5 материалов ионной бомбардировкой представляют фундаментальный интерес, поскольку на примере этих изовалентных материалов можно изучать особенности и закономерности распыления многокомпонентных полупроводников.

Опубликованные экспериментальные данные неравноценно отражают закономерности распыления различных А³В⁵ материалов. Бинарные соединения GaAs и InP исследованы относительно полно: изучены зависимости коэффициентов распыления от угла падения, энергии и сорта ионов [1-9], характер топографического рельефа поверхности [1,2,4,5], образующегося при ионной бомбардировке, определены изменения состава поверхности [10-13], обусловленные эффектами преимущественного распыления. В то же время распыление твердых растворов Al_xGa_{1-x}As остается малоисследованным. Данные работ [14–16], где измерена зависимость коэффициента распыления от состава мишени ионами Ar⁺ и Xe⁺ с энергией *E* = 2кэВ при угле падения $\Theta = 60^{\circ}$, явно недостаточны как для содержательного анализа изучаемого явления, так и для практического использования.

Целью настоящей работы является исследование основных закономерностей распыления полупроводниковых твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$ при облучении Ar^+ ионами в диапазоне энергий от 2 до 15 кэВ.

Экспериментальная часть

Исследуемые образцы-мишени вырезались из пластин, имеющих слоистую структуру типа: твердый раствор/подложка(Al_xGa_{1-x}As/GaAs). Предварительно с помощью электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа и электронной микроскопии проводился контроль образцов, в ходе которого было определено, что толщина слоя $Al_xGa_{1-x}As$ была не менее 4 мкм, а состав в пределах образца по площади отличался от номинального меньше чем на 1% и имел градиент по толщине не более $dx/dz \leqslant 0.02\%$ /мкм. После предварительного теста образцы облучались ионами Ar+ в режиме, выбранном в соответствии с программой эксперимента, на установке ионного травления 1EU-100 (Balzers) или специально созданном модуле ионного распыления, который конструктивно состоит из источника ионов дуоплазматронного типа [17] и держателя образцов. Ионные источники распылительных установок рассчитаны на ускоряющее напряжение от 1 до 10 кВ при плотности ионного тока порядка $i \sim 10-500 \,\mathrm{mkA/cm^2}$. Кроме того, примененная в распылительном модуле конструкция столика позволяла смещать потенциал мишени, не нарушая режим работы ионной пушки и соответственно изменять энергию ионов до E = 15 кэВ.

Выход распыления Y определялся методом измерения толщины распыленного слоя — по высоте ступеньки h, которая образуется на поверхности образца при ионной бомбардировке при маскировании его части. Подробное описание методики определения коэффициента распыления дано в предыдущих работах [1,2].

Исследования поверхностей топографии облученных образцов проводились методами растровой электронной микроскопии.

Результаты и обсуждение

В ходе исследований облученных ионами Ar⁺ с энергией $E = 5 ext{ куB}$ до доз $\Phi \sim 10^{18} - 10^{19}$ ион/см² образцов на поверхности мишеней наблюдались локальные особенности рельефа типа "конус в лунке" (рис. 1) с характерными размерами порядка 0.1–5 мкм и плотностью до $10^3 ext{ см}^{-2}$. Наибольшая плотность таких особенностей наблюдается на образцах GaAs и с увеличением содержания алюминия уменьшается. Образование такого типа



Рис. 1. Электронно-микроскопическая фотография поверхности образца GaAs.

морфологии поверхности неоднократно наблюдалось на различных аморфизованных материалах [1–3,5] и обычно связывается с наличием случайных локальных неоднородностей на поверхности мишени [18,19].

Хорошо известно, что в зависимости от температуры мишени при ионной бомбардировке может изменяться состояние облучаемой поверхности: при $T < T_c$ приповерхностный слой аморфизуется, а при $T > T_c$ процесс аморфизации подавляется отжигом дефектов. Для арсенида галлия температура рекристаллизации равна $T_c = 125^{\circ}$ С [4]. Учитывая принцип корреляции температур кристаллизации и отжига дефектов вакансионного типа [7,20] для A^3B^5 материалов, можно ожидать, что температура рекристаллизации в твердых растворах AlGaAs не ниже 125° С.

Так как в контрольных экспериментах температура образцов не превышала $T = 75^{\circ}$ С, то следует ожидать, что поверхностный слой аморфизован. Результаты тестовых экспериментов по определению состояния поверхности (отсутствие ориентационных эффектов в картинах эжекции "пятна Венера") и совпадение коэффициентов распыления образцов с кристаллографической ориентацией поверхности (100) и (111) подтверждают предположение об аморфизации поверхности мишеней при выбранных условиях эксперимента. Таким образом, при анализе результатов эксперимента применима модель Зигмунда для распыления аморфных тел [21,22].

Результаты измерений угловых зависимостей коэффициента распыления $Y_n(\Theta)$ представлены на рис. 2. Такие кривые типичны для распыления аморфных мишеней, а именно без тонкой структуры и с одним максимумом в области $\Theta = 65-75^{\circ}$, что подтверждает вывод об аморфизации поверхности мишеней при ионной бомбардировке. Сравнение экспериментальных данных с асимптотикой $Y \sim 1/\cos^h \Theta$ показывает, что показатель степени зависит от состава мишени и изменяется от h = 2.2 при x = 0 до h = 1.25 при x = 0.8. Кроме того, изменение состава мишени приводит к смещению положения максимума от $\Theta_{\text{max}} = 65^{\circ}$ при x = 0 до $\Theta = 72^{\circ}$ при x = 0.8. Такой характер изменений кривых угловой зависимости коэффициента распыления, по-видимому, связан с уменьшением эффективности отражения падающих частиц и увеличением пробега ионов в мишенях, солержащих легкий элемент.

При сопоставлении экспериментальных данных с результатами расчета по формуле Ямамуры [23]

$$Y \sim t^f \exp[g(t-1)],\tag{1}$$

где $t = 1/\cos\Theta$, $g = f/\cos\Theta_{\max}$, $f = h/(1 - 1/\cos\Theta_{\max})$, наблюдается хорошее совпадение в области $\Theta < \Theta_{\max}$. Однако в интервале скользящих углов $(\Theta > \Theta_{\max})$ результаты эксперимента отличаются от результатов модели Ямамуры, что может быть связано как с влиянием микрорельефа поверхности, так и недостаточной корректностью применения модели в этой области.



Рис. 2. Зависимость коэффициента распыления от угла падения Ar⁺ ионов с энергией E = 5 кэВ. Экспериментальные данные: I - GaAs, $2 - \text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$, $3 - \text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$; $7 - \text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$, $8 - \text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{As}$; расчет: $4 - f \sim 1/\cos\Theta$, $5 - f \sim 1/\cos^2\Theta$, 6 - GaAs по теории Ямамура.

Журнал технической физики, 1997, том 67, № 6



Puc. 3. Зависимость коэффициента распыления от энергии Ar^+ ионов при нормальном падении. 1 — данные [6], 3 — данные [3] для GaAs; экспериментальные данные: 2 — GaAs, 5 — $Al_{0.4}Ga_{0.6}As$, 7 — $Al_{0.8}Ga_{0.2}As$, 9 — $Al_{0.2}Ga_{0.8}As$, 11 — $Al_{0.6}Ga_{0.4}As$; расчет по формуле (5) с использованием модели Юдина: 4 — GaAs, 6 — $Al_{0.4}Ga_{0.6}As$, 8 — $Al_{0.8}Ga_{0.2}As$, 10 — $Al_{0.2}Ga_{0.8}As$, 12 — $Al_{0.6}Ga_{0.4}As$;



Рис. 4. Зависимость коэффициента распыления Ar^+ ионами при нормальном падении от состава мишеней: *E*, кэВ: 1 - 25, 2 - 5, 3 - 7.5, 4 - 14.

На рис. 3 и 4 представлены результаты измерений коэффициента распыления при нормальном падении Ar⁺ ионов в зависимости от энергии и состава мишени. Сопоставление полученных зависимостей выхода распыления от состава с результатами работ [14,16] показывает, что кривые, полученные в различных вакуумных условиях, имеют подобный характер, а именно изменение содержания алюминия приводит к изменению выхода распыления только в области $x \leq 0.3$. Выход распыления мишеней с содержанием алюминия более 0.3 слабо зависит от состава. Так как в работах [14,15] эксперименты проводились при остаточном давлении в области образца не хуже 10^{-8} Тор, которое позволяет исключить окисление наиболее активного компонента

алюминия, то согласие результатов настоящей работы и литературных данных свидетельствует об отсутствии или очень слабом окислении в выбранном диапазоне вакуумных условий.

Для описания распыления многокомпонентных материалов Зигмунд [22] получил формулу

$$Y = \sum C_i(\Lambda_i) F_D(E, \Theta, 0), \qquad (2)$$

где Y — полный коэффицифент распыления; C_i — концентрация атомов мишени сорта i; Λ_i — "материальная" константа для атомов сорта i; $F_D(E, \Theta, 0)$ — функция распределения поглощенной энергии.

Проведя ряд преобразований аналогично [2,22,24], получаем следующее выражение:

$$Y = (1/U_0) \sum_i [C_i^s \alpha_i S_i], \qquad (3)$$

где S_i — сечение ядерного торможения атомов *i*-типа; U_0 — приведенная энергия поверхностной связи; α_i — безразмерный параметр, зависящий от соотношения масс $M_i/M_{\rm ion}$ и угла падения ионов; C_i^s — поверхностная концентрация атомов *i*.

Заметим, что формула (4) подобна формуле Хаффа-Свитковски для бинарных соединений [24]. Значения поверхностных концентраций определялись из решения

Таблица 1. Области применимости приближений сечений торможения

Модель	Ссылка	Рабочая область		
ЛШШ Бирзак Юдин Мацунами	[24] [25] [26] [27]	$egin{aligned} E \geqslant 0.1 E_{TF} \ E \sim 1 ext{k} ext{b} ext{B} \ E = 0.1 {-}40 ext{k} ext{b} ext{B} \ E = 0.1 {-}40 ext{k} ext{b} ext{B} \end{aligned}$		

Таблица 2. Энергии поверхностной связи U₀, полученные методом подгонки

Мишень	Энергия	Энергия	Энергия связи U0, эВ				
	атомизации D, эВ	аморфизации U _m , эВ	ЛШШ	Бирзак	Юдин	Мацунами	
GaAs	3.28	0.5	2.75	3.2	2.8	2.75	
Al _{0.2} Ga _{0.8} As	3.4	0.6	2.7	3.0	2.9	2.9	
Al _{0.4} Ga _{0.6} As	3.5	0.7	2.7	3.0	2.8	2.8	
Al _{0.6} Ga _{0.4} As	3.6	0.8	2.7	2.9	2.8	2.8	
$Al_{0.8}Ga_{0.2}As$	3.7	0.9	2.7	2.9	2.7	2.7	

системы уравнений

$$Y = ax^{2} + bx + c,$$

$$Y_{Al}/Y_{Ga} = C_{Al}^{v}/C_{Ga}^{v},$$

$$(Y_{Al} + Y_{Ga})/Y_{As} = (C_{Al}^{v} + C_{Ga}^{v})/C_{As}^{v},$$

$$C_{Al}^{s}|_{x=0} = 0, \quad (C_{Al}^{s}/C_{As}^{s})|_{x=1} = 1.5,$$

$$C_{Ga}^{s}|_{x=1} = 0, \quad (C_{Ga}^{s}/C_{As}^{s})|_{x=0} = 1.4.$$
(4)

2 . . .

Величина соотношения поверхностных концентраций элементов для GaAs в этой системе уравнений была взята из литературы [7–10], а в случае AlAs рассчитывалась по формуле Петтерсона–Ширна–Зигмунда [22,25]

$$C_A^s/C_B^s = C_A^v/C_B^v(U_{0B} - U_{0A})(S_B/S_A),$$
(5)

где C_i^v (*i* = *A*, *B*) объемные концентрации атомов.

В качестве оценочных значений для U_{0A} и U_{0B} брались соответствующие величины энергий для моноэлементных материалов $(U_0)_A$ и $(U_0)_B$ [26].

Значения приведенных энергий поверхностной связи U_0 , входящих в выражение (4), определялись методом подгонки. При расчетах учитывались свойства используемых модельных приближений сечения ядерного торможения [26–29] (табл. 1). Анализ полученных значений энергий связи U_0 , которые представлены в табл. 2, показывает, что они отличаются от энергий атомизации на величину, близкую энергии аморфизации (теплоты плавления) [31,32]. Этот результат, по-видимому, обусловлен влиянием процессов аморфизации на распыление изучаемых материалов.

Выводы

При изменении состава мишеней $Al_xGa_{1-x}As$ от x = 0до x = 0.8 наблюдается изменение параметров угловой зависимости: а) показатель степени косинуса уменьшается от h = 2.2 до h = 1.25; б) положение точки максимума смещается от $\Theta = 66$ до 73°. Эти изменения, по-видимому, связаны со снижением эффективности торможения частиц в каскадах столкновений и увеличением пробега ионов в мишенях с большим содержанием легкого элемента (алюминия).

В диапазоне углов $\Theta \leqslant \Theta_{\max}$ для описания угловых зависимостей хорошо подходит модель Ямамуры. Для

области скользящих углов $\Theta > \Theta_{\max}$ эта теория не дает удовлетворительных результатов.

Для описания энергетической зависимости коэффициента распыления мишеней $Al_xGa_{1-x}As$ можно использовать аналог формулы Хаффа–Свитковски для многокомпонентных материалов (формула (3) в тексте).

Полученные значения приведенных энергий поверхностной связи отличаются от энергий атомизации на величину, примерно равную энергии аморфизации.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность И.А. Ельяшевичу за предоставленные для исследований образцы и С.Г. Конникову за поддержку работы.

Список литературы

- Берт Н.А., Погребицкий К.Ю., Сошников И.П., Юрьев Ю.Н. // ЖТФ. 1992. Т. 62. Вып. 4. С. 162–170. Sov. Phys. Tech. Phys. 1992. Vol. 37(4). P. 449–454.
- [2] Берт Н.А., Сошников И.П. // ФТТ. 1993. Т. 35. Вып. 9. С. 2501–2508.
- [3] Farren J., Scaife W.J. // Talanta. 1968. Vol. 15. N 11. P. 1217– 1226.
- [4] Bhattacharya S.R., Ghose D., Basu D. // Indian J. Pure and Appl. Phys. 1987. Vol. 25. N 9. P. 328–330.
- [5] Bhattacharya S.R., Ghose D., Basu D. // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. 1990. Vol. B47. P. 253–256.
- [6] Chen W.-X., Walpita L.M., Sun C.C., Chang W.S.C. // J. Vac. Sci. Technol. 1986. Vol. B4. N 3. P. 701–705.
- [7] Linders J., Niedrig H., Sebald T. et al. // Nucl. Instr. and Meth. B. 1986. Vol. 13. N 1–3. P. 374–376.
- [8] Wada O. // J. Phys. D. 1984. Vol. 17. P. 2429.
- [9] Tubo H, Namba S., Yuba Y. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1983.
 Vol. 22. N 7. P. 1206–1210.
- [10] Singer I.L., Murday J.S., Cooper L.R. // Surf. Sci. 1981. Vol. 108. N 1. P. 7–24.
- [11] Valeri S., di Bona A., Nava E. // Vuoto: Sci. e. Technol. Vol. XX. N 1. 1990. P. 77–79.
- [12] Holloway P.H. // Appl. Surf. Sci. 1986. Vol. 26. N 4. P. 550– 560.
- [13] Kang H.J., Kang T.W., Lee J.J. et al. // J. Vac. Sci. Technol. 1989. Vol. A7(6). P. 3251–3255.
- [14] Downey S.W., Emerson A.B., Kopf R.F. // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. 1992. B. Vol. 62. P. 456–462.
- [15] Kinoshita H., Isida T., Kaminishi K. // Appl. Phys. Lett. 1986. Vol. 49. N 4. P. 204–206.

- [16] Arthur J.R., LePore J.J. // J. Vac. Sci. Technol. 1977. Vol. 14. P. 979–984.
- [17] Барченко В.Т., Соколовский А. // Известия ЛЭТИ. 1982. Вып. 303. С. 42–47.
- [18] Carter G., Nobes M.J. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1986. Vol. 407. N 1833. P. 405–433.
- [19] Беграмбеков Л.Б. // Итоги науки и техники. Сер. Пучки заряженных частиц и твердое тело. М.: ВИНИТИ РАН, 1993. Вып. 7. С. 4–53.
- [20] Ланг Д. // Точечные дефекты в твердых телах. М.: Мир, 1978.
- [21] Sigmund P. // Phys. Rev. 1969. Vol. 184. N 2. P. 384-416.
- [22] Sigmund P., Lam N.Q. // Mat.-Fys. Medd. K. Dan. Vid. Selsk. 1993. Vol. 43. P. 255.
- [23] Yamamura Y. // Rad. Eff. 1984. Vol. 80. N 1-2. P. 57-72.
- [24] Haff P.K., Switkowski Z.E. // Appl. Phys. Lett. 1976. Vol. 29.
 P. 549–551.
- [25] Patterson W.L., Shirn G.A. // J. Vac. Sci. Technol. 1967. Vol. 4. P. 343–355.
- [26] Konaya K., Hujou K., Koga K. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1973. Vol. 12. N 9. P. 1297–1306.
- [27] Lindhard J., Nielsen V., Scharfi M. // Klg. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-Fys. Medd. 1968. Vol. 36. N 10.
- [28] Biersack J.P. // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Rev. B. 1987. Vol. 27. P. 21–36.
- [29] Юдин В.В. // Электронная техника. Сер. Полупроводниковые приборы. 1984. Вып. 6(172). С. 3–16.
- [30] Matsunami N., Yamamura Y., Itoh N. et al. // Rad. Eff. Lett. 1982. Vol. 68. N 3. P. 83–87.
- [31] Термодинамические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1971. Вып. 5.
- [32] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ / Под ред. Новоселовой. М.: Наука, 1978.