

05;06;10;11

Распыление A^3B^5 материалов (GaP, GaAs, GaSb, InP и InSb) при бомбардировке ионами N_2^+ с энергией 2–14 keV

© И.П. Сошников, Н.А. Берт

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: ipsosh@beam.ioffe.rssi.ru

(Поступило в Редакцию 11 марта 1998 г. В окончательной редакции 13 сентября 1999 г.)

Проведены исследования основных закономерностей и особенностей распыления при бомбардировке ионами N_2^+ материалов A^3B^5 (GaP, GaAs, GaSb, InP и InSb). В результате проведенных экспериментов определены зависимости выхода распыления исследуемых материалов от энергии и угла падения ионов, а также изучены типы поверхностного рельефа, образующегося при травлении мишеней. Показано, что энергетические зависимости выхода распыления для материалов GaP, GaAs и InP удовлетворительно описываются в рамках формулы Хаффа–Свитковски для двухкомпонентных материалов с приближением Юдина для однокомпонентных мишеней. Для GaSb и InSb распыление протекает в режиме рекристаллизации поверхностных слоев и выход распыления согласуется с расчетом с применением модели Ондерлиндена. Из сравнения экспериментальных и расчетных зависимостей определены значения поверхностных энергий связи.

Процессы, связанные с облучением ионами азота материалов A^3B^5 (GaP, GaAs, GaSb, InP и InSb), в частности ионное распыление, привлекают значительное внимание многих исследователей [1], что объясняется перспективами их использования в различных технологиях. Особое внимание при этом уделяется изучению модификации свойств и структуры облученных мишеней, а также синтеза новых материалов [1–4]. В то же время зависимости выхода распыления материалов A^3B^5 от угла падения и энергии ионов азота, характер поверхностного рельефа, которые имеют большое значение как для понимания особенностей протекающих процессов, так и для ряда прикладных задач (например, подготовка образцов просвечивающей микроскопии, формирование топологического рисунка) остаются малоисследованными [5].

В этой работе представлены результаты исследований зависимости выхода распыления GaP, GaAs, InP, GaSb и InSb от энергии (E) в диапазоне 2–14 keV и угла падения ионов N_2^+ , а также характера поверхностного рельефа, образующегося в результате распыления.

В эксперименте использовались монокристаллические образцы площадью $S \sim 0.3–1.5 \text{ cm}^2$, которые вырезали из стандартных пластин фосфида, арсенида, антимонида галлия, фосфида индия с ориентацией поверхности (100) и антимонида индия с ориентацией поверхности (111). После обезжиривания и удаления дефектного слоя образцы помещали под монохроматичный пучок ионов N_2^+ с энергий от 1 до 15 keV при плотности потока $j \sim 100–250 \text{ mkA/cm}^2$ и облучали до флуенсов $\Phi \sim 10^{18}–10^{19} \text{ ion/cm}^2$. Отметим, что установка ионного распыления, на которой проводились все эксперименты по распылению, в отличие от описанной ранее [6,7] была дополнена на выходе ионного источника фильтром Вина, что позволило исключить попадание на поверхность других частиц (N^+ , O_2^+). Температура

контрольных образцов, которая измерялась термопарой сразу после отключения ионного пучка, обычно находилась в пределах 50–70°C.

Выход распыления Y определялся методом измерения толщины распыленного слоя [7–9]. Для измерения толщины распыленного слоя часть образца при облучении маскировалась. После экспонирования маска удалялась и с помощью электронной и интерференционной оптической микроскопии определяли высоту ступеньки h , образующейся на границе маскированной и облученной областей поверхности. Связь толщины распыленного слоя h и коэффициента распыления Y дается выражением

$$Y = \frac{2\rho N_A}{eM} \cdot \frac{h}{\tau \cdot j \cos \Theta}, \quad (1)$$

где j — плотность ионного тока, измеряемая с помощью цилиндра Фарадея; τ — время экспозиции образца под пучком; Θ — угол падения ионов, отсчитываемый от нормали к поверхности мишени; ρ — плотность материала образца; M — молярная масса мишени; N_A — число Авогадро; e — элементарный заряд.

Отметим, что изменение угла падения ионов осуществлялось наклоном образца вокруг кристаллографической оси (110) (см. рис. 1).

Исследования поверхностной морфологии образцов проводились методами растровой электронной микроскопии [10]. Результаты измерений угловых зависимостей выхода распыления исследуемых материалов представлены на рис. 2, а. Для комбинаций мишень–ион GaP ← N_2^+ , GaAs ← N_2^+ и InP ← N_2^+ полученные зависимости имеют вид, характерный для распыления аморфных мишеней, с одним максимумом в области 65–75° от нормали к поверхности. В области углов $\Theta \leq 75^\circ$ полученные зависимости выхода распыления хорошо аппроксимируются кривыми, рассчитанными по

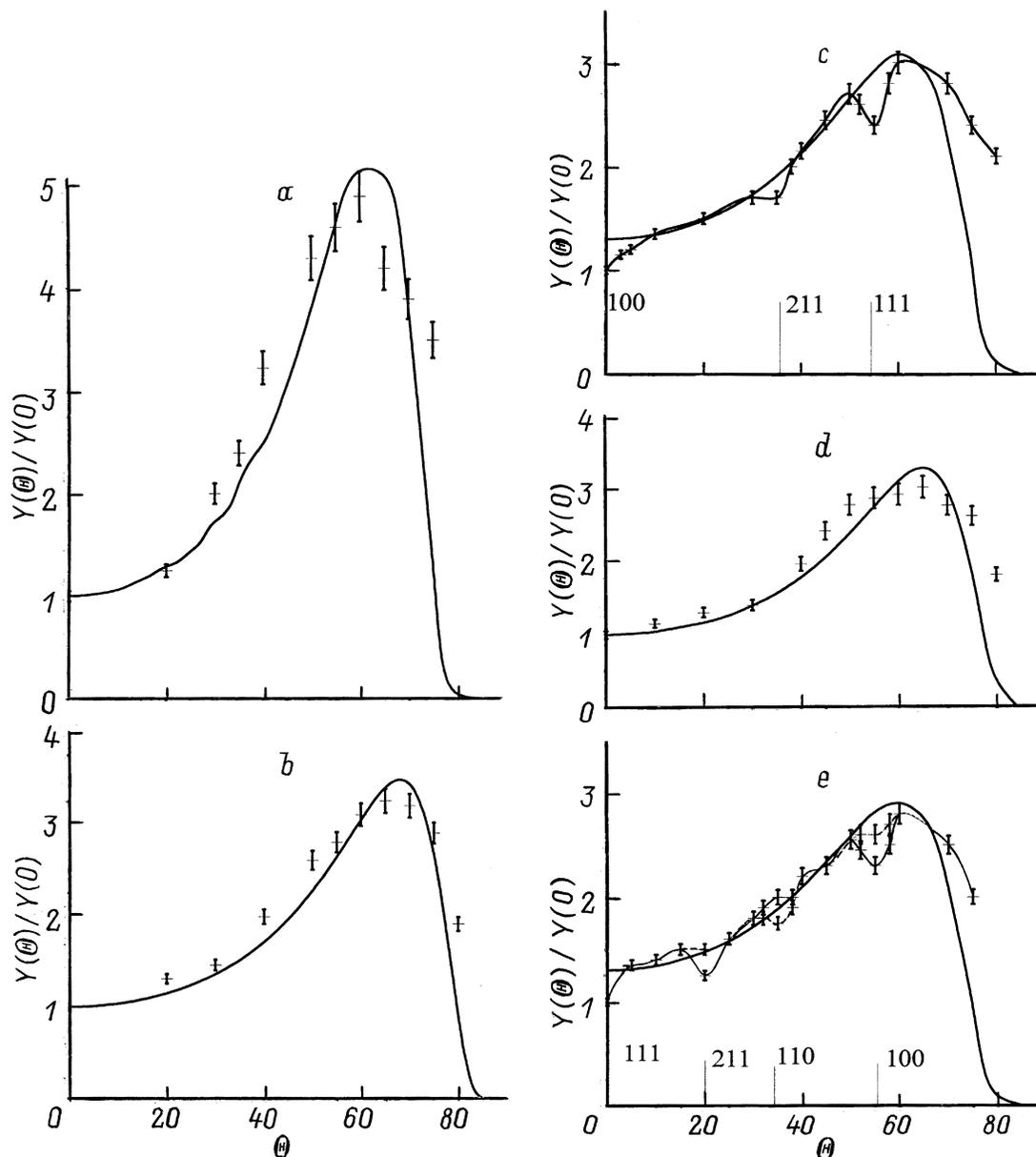


Рис. 1. Угловые зависимости выхода распыления при бомбардировке молекулярными ионами азота с энергией 5 keV. *a* — фосфид галлия, *b* — арсенид галлия, *c* — антимонид галлия, *d* — фосфид индия, *e* — антимонид индия.

формуле Ямамуры [11]

$$Y(\Theta)/Y(0) = \cos^{-f} \Theta \exp[g(1 - \cos^{-1} \Theta)], \quad (2)$$

где f и g — параметры, определяемые из выражений

$$f = (1 - \cos \Theta_{\max})^{-1}, \quad g = p(1 - \cos \Theta_{\max})^{-1},$$

Θ_{\max} — угол максимального выхода распыления; p — показатель степени в аппроксимации $Y \sim \cos^p \Theta$ в области, прилегающей к поверхностной нормали.

Значения, полученные в результате сопоставления теории и эксперимента, приведены в табл. 1.

В случае $\text{GaSb} \leftarrow \text{N}_2^+$ и $\text{InSb} \leftarrow \text{N}_2^+$ на кривых $Y = f(\Theta)$ наблюдаются отклонения, минимумы ко-

торых находятся в области углов падения ионов, соответствующих низкоиндексным кристаллографическим направлениям [100], [211] и [111]. Такой тип угловых зависимостей свидетельствует о монокристаллическом состоянии распыляемой поверхности, т.е. температура рекристаллизации систем $\text{GaSb} \leftarrow \text{N}_2^+$ и $\text{InSb} \leftarrow \text{N}_2^+$ ниже минимальной контрольной $T = 50^\circ\text{C}$. Сопоставление характеров распыления в случае бомбардировки ионами аргона [5,7,9,12] и молекулярного азота показывает, что температура рекристаллизации антимонидов галлия и индия при переходе к легким ионам снижается. Этот результат находится в соответствии с существующими представлениями о зависимости критической температуры от массы падающих частиц [13].

По-видимому, следствием различного типа распыления являются наблюдающиеся особенности в характере поверхностной топографии. На поверхности GaP, GaAs и InP при бомбардировке образуются отдельные конусы, характерные для распыления аморфных полупроводниковых мишеней. Пример такого рельефа поверхности приведен на рис. 2, *a*. Плотность и размеры конусов при распылении ионами N_2^+ оказываются существенно меньше, чем в случае ионов инертных газов аргона или ксенона [5,7,8,14–18]. В то же время многогранные пирамидки, образующиеся на поверхности антимолидов галлия и индия, характерны для распыления монокристаллических мишеней [19]. Кроме того, необходимо

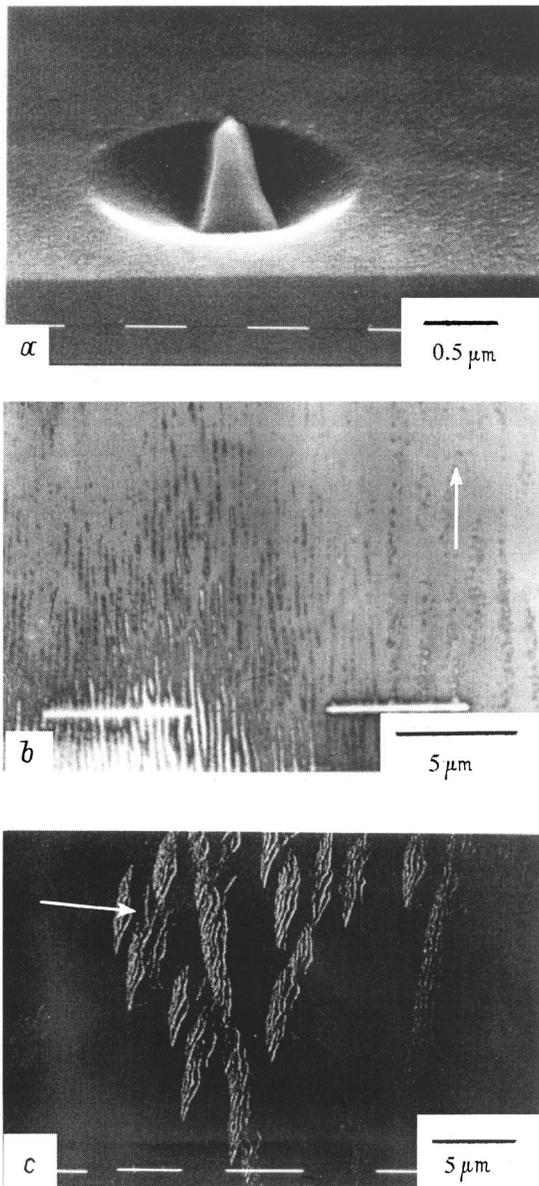


Рис. 2. Поверхностный рельеф мишеней GaAs (*a, b*) и InSb (*c*), облученных ионами N_2^+ . $E = 5 \text{ keV}$, $\Phi \sim 0.5 \cdot 10^{19} \text{ ион/см}^2$ под углами $\Theta = 0, 75$ и 40° соответственно. Стрелками (*b, c*) отмечены проекции направления падения ионов.

Таблица 1. Параметры угловых зависимостей выхода распыления материалов A^3B^5 при бомбардировке ионами N_2^+ с энергией $E = 5 \text{ keV}$

Материал	p	$\Theta_{\text{max}}, ^\circ$	f	g
GaP	3.9	63	7.2	3.32
GaAs	2.2	67	3.72	1.42
InP	1.9	65	3.29	1.39

отметить, что при распылении антимолида галлия под углами $\Theta \sim 40 \pm 3^\circ$ наблюдается образование рельефа фасеточного типа (рис. 2, *c*) с характерным направлением, перпендикулярным проекции ионного луча. В [20] для комбинаций ион–мишень GaP $\leftarrow N_2^+$ наблюдалось образование подобной особой морфологии при облучении под углами около $40 \pm 3^\circ$.

Результаты измерений выхода распыления в зависимости от энергии падающих частиц для исследуемых систем представлены на рис. 3. Для арсенида галлия и фосфидов галлия и индия выход распыления в диапазоне энергий ионов N_2^+ от 2 до 14 keV является монотонно возрастающей зависимостью. Такой характер энергетических зависимостей выхода распыления согласуется с предсказываемым теорией также для GaP, GaAs и InP и описывается с помощью формулы Хаффа–Свитковски [21]

$$Y = U_s^{-1} [C_a^s(U_s)_a(Y)_a + C_b^s(U_s)_b(Y)_b], \quad (3)$$

где Y — полный выход распыления; U_s — усредненная величина поверхностной энергии связи; C_a^s, C_b^s — поверхностные атомные концентрации; $(U_s)_a, (U_s)_b$ и $(Y)_a, (Y)_b$ — поверхностные энергии связи и выход распыления однокомпонентных материалов a и b . Произведение $(U_s)_i(Y)_i$ рассчитывалось с помощью приближения Юдина [22]

$$Y = \frac{2Y_{\text{max}}(E/E_{\text{max}})^{1/2}}{1 + E/E_{\text{max}}}, \quad (4)$$

где E_{max} — энергия бомбардирующих частиц, при которой достигается максимальное значение выхода распыления Y_{max} ; величины E_{max} и Y_{max} определяются в соответствии с формулами

$$E_{\text{max}} = 0.3E_{\text{tf}} = \frac{0.3Z_1Z_2(1 + M_i/M_t)}{6.92 \cdot 10^6 a}, \quad (5)$$

$$Y_{\text{max}} = \Lambda(Z_1, Z_2) \frac{n\pi a^2 E_{\text{tf}}}{U_s}, \quad (6)$$

где E_{tf} — энергия Томаса–Ферми; a — радиус экранирования потенциала взаимодействия; Λ — материальная

константа определяемая по формуле

$$\Lambda(Z_1, Z_2) = \Lambda(Z_2) - 4.65 \cdot 10^{-12}(Z_1 - 18), \quad (7)$$

$$\Lambda(Z_2) = 1.3 \cdot 10^{-10} Z_2^{1/2} \times \left[1 + 0.25 \sin \left(2\pi \frac{Z_2 + Z + Z_0/4}{Z_0} \right) \right], \quad (8)$$

$Z_0 = 8$ и $Z = 0$ при $Z_2 \leq 18$ и $Z_0 = 18$, $Z = 2$ при $Z_0 > 18$.

Поверхностные концентрации C_a^s , C_b^s оценивались из известного уравнения Петерсона–Ширна–Зигмунда [23,24]

$$\frac{C_a^s}{C_a^v} = \frac{C_a^v(U_s)_b}{C_a^v(U_s)_a} \left[\frac{M_b}{M_a} \right]^{1-2m}, \quad (9)$$

где C_i^v , M_i — ($i = a, b$) — объемные концентрации и массы атомов мишени; m — параметр экранировки кулоновского потенциала.

В качестве оценочных значений для поверхностных энергий связи атомов мишени $(U_s)_a$, $(U_s)_b$ брались соответствующие величины энергий для многоэлементных материалов $(U_s)_a$, $(U_s)_b$ [25,26]. Средняя энергия поверхностного барьера определялась как подгоночный параметр U_s . Полученные в результате сравнения эксперимента и теории значения U_s представлены в табл. 2.

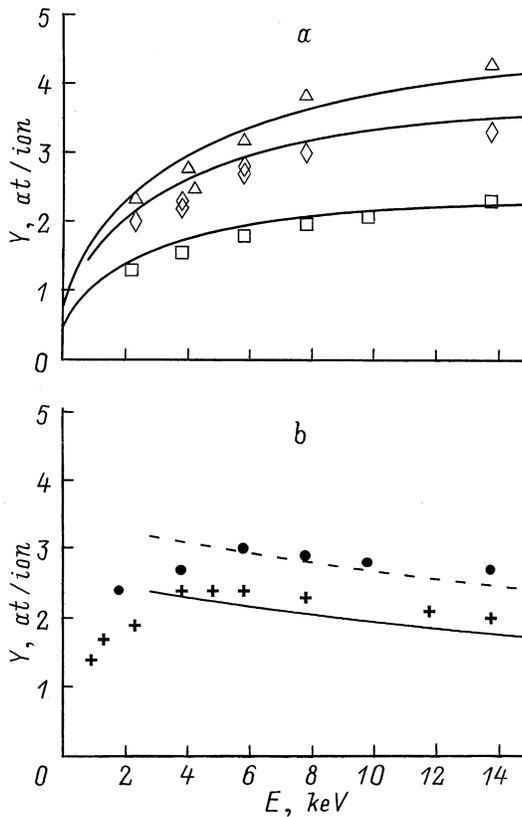


Рис. 3. Энергетические зависимости выхода распыления при бомбардировке ионами N_2^+ . \square — GaP, \diamond — GaAs, \triangle — InP, $+$ — GaSb, \bullet — InSb.

Таблица 2. Энергия атомизации U_a , аморфизации U_{am} порога распыления U_{th} и поверхностной связи U_0

Материал	U_a , eV	U_0 , eV N_2^+	U_0 , eV Ar^+	U_{am} , eV	U_{th} , eV (теория)
GaP	3.56	4.2	2.2	0.6	~ 25
GaAs	3.28	3.4	2.8	0.5	~ 25
GaSb	3.02	2.4	2.65	0.39	~ 20
InP	3.29	3.4	2.8	0.45	~ 30
InSb	2.75	2.1	2.5	0.25	~ 25

Сравнение полученных величин показывает, что усредненные энергии поверхностной связи в случае GaAs и InP примерно равны энергиям атомизации и больше, чем определенные ранее по распылению ионами аргона [8]. Для фосфида галлия экспериментальная величина поверхностного барьера превышает энергию атомизации этого материала и близка к значению энергии атомизации кристаллов GaN ($U_s = 4.4$ eV). Наблюдающееся различие в величинах энергий для GaP, GaAs и InP, по-видимому, связано с образованием на поверхности мишени слоя, содержащего соединения A^3-N , которые имеют более прочные связи, чем изначальный материал образцов.

Так как в распылении антимионидов галлия и индия обнаруживаются кристаллические эффекты, то для анализа распыления этих материалов применялась теория Ондерлиндена [27,28], позволяющая учитывать влияние кристаллического состояния поверхности на процессы распыления,

$$Y_{uvw}(E) = \chi_{uvw}(E) \eta_{uvw} \hat{Y}(E), \quad (10)$$

где η_{uvw} — подгоночный параметр, для которого в [27] в случае низкоиндексных направлений [100], [110] и [111] найдены значения $\eta_{100} = \eta_{111} = 1.3$ и $\eta_{110} = 1.6$; χ_{uvw} — неканализованная доля пучка, которая без учета тепловых колебаний может быть определена по формуле [27,28]

$$\chi_{uvw} = \pi n t_{uvw} p_m^2 = \pi n t_{uvw}^3 \Psi_{uvw}^2 = \pi n t_{uvw}^{3/2} \sqrt{3a^2 Z_1 Z_2 e^2 / E} = \sqrt{E_{uvw}^c / E}, \quad (11)$$

где t_{uvw} — межатомное расстояние в направлении $[uvw]$; p_m — минимальный параметр удара для каналирования; Ψ_{uvw} — критический угол каналирования в направлении $[uvw]$; E_{uvw}^c — характеристическая энергия каналирования в направлении $[uvw]$, ниже которой каналирование не оказывает влияния на распыление; a — радиус экранирования потенциала; e — заряд электрона.

При расчетах зарядные числа определялись как $Z_1 = 14$, $Z_2 = (Z_a + Z_b)/2$, а поверхностные концентрации атомов равными объемным. В области энергий выше 3 keV рассматриваемое сочетание теорий дает результаты, удовлетворительно согласующиеся с экспериментом (рис. 3, b). Наилучшее согласие расчетов

и эксперимента достигается при $(U_s)_{\text{GaSb}} = 2.4 \text{ eV}$ и $(U_s)_{\text{InSb}} = 2.1 \text{ eV}$, что меньше значений, определенных при распылении ионами аргона [5,8]. Указанное расхождение, по-видимому, связано с зависимостью поверхностной энергии связи от кристаллографической ориентации поверхности мишени и/или влияния процессов образования летучих соединений на распыляемой поверхности.

Таким образом, в работе проведены экспериментальные исследования зависимостей выхода распыления материалов A^4B^5 от энергии и угла падения ионов N_2^+ , определены типы поверхностного рельефа, образующегося в результате распыления. Анализ экспериментальных данных показал, что для GaP, GaAs и InP модель Хаффа–Свитковски хорошо описывает энергетические зависимости выхода распыления при использовании приближения Юдина для распыления простых материалов.

Установлено, что распыление антимолидов индия и галлия при температурах $T > 50^\circ\text{C}$ происходит с рекристаллизацией поверхности. Показано, что в области энергий ионов N_2^+ выше 3 keV для описания зависимостей выхода распыления антимолидов галлия и индия можно применять модель Ондерлиндена.

Полученные в результате сопоставления теории и эксперимента значения поверхностных энергий связи для мишеней, распыляемых ионами N_2^+ в аморфном режиме, превосходят аналогичные величины, полученные в случае бомбардировки ионами инертных газов Ar^+ и Xe^+ , что, по-видимому, обусловлено образованием связей A^3-N с имплантированными атомами азота. В то же время значения поверхностных энергий связи, полученные для InSb и GaSb, распыляющихся при бомбардировке ионами N_2^+ в режиме отжига радиационных дефектов, наоборот, ниже, чем аналогичные величины, определенные из анализа распыления этих материалов ионами инертных газов Ar^+ и Xe^+ в режиме аморфизации поверхности.

Список литературы

- [1] *Herbots N., Vancauwenberghe O., Hellman O.C.* et al. // Low Energy Surface Interactions / Ed Rabails J.W. Cambridge: John Wiley & Sons, 1993. С. 1–82.
- [2] *Herbots N., Vancauwengerghe O., Hellman O.C., Joo Y.C.* // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Research. B. 1991. Vol. 59/60. P. 326–327.
- [3] *DeLouise L.A.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1993. Vol. 11. P. 609–615.
- [4] *Katzshner W., Niggebrügge U., Löffler R., Schröter-Janssen H.* // Appl. Phys. Lett. 1986. Vol. 48. P. 230–234.
- [5] *Malherbe J.B.* // Appl. Surf. Sci. 1993. Vol. 70/71. P. 322–329.
- [6] *Барченко В.Т.* и др. // Изв. ЛЭТИ. Л.: ЛЭТИ, 1982. Т. 303. С. 42–56.
- [7] *Берт Н.А., Сошников И.П.* // ФТТ. 1993. Т. 35. Вып. 9. С. 2501–2508.
- [8] *Андерсен Х., Бай Х.* // Распыление твердых тел ионной бомбардировкой / Под ред. Р. Бериша. М.: Мир, 1984. Т. 1. С. 194–280.
- [9] *Берт Н.А., Погребницкий К.Ю., Сошников И.П., Юрьев Ю.Н.* // ЖТФ. 1992. Т. 62. Вып. 4. С. 162–170.
- [10] *Голдштейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П.* et al. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. М.: Мир, 1984. Т. 1, 2.
- [11] *Yamamura Y.* // Radiat. Eff. 1984. Т. 80. P. 57–65.
- [12] *Singer I.L.* et al. // Surf. Sci. 1981. Vol. 108. P. 7–15.
- [13] *Бетц Г., Венер Г.* Распыление твердых тел ионной бомбардировкой / Под ред. Р. Бериша. М.: Мир, 1986. Т. 2. С. 24–116.
- [14] *Bhattacharya S.R., Ghose D., Basu D.* // Nucl. Instrum. Meth in Phys. Research B. 1990. Vol. 47. P. 253–257.
- [15] *Wada O.* // J. Phys. D. 1984. Vol. 17. P. 2429–2433.
- [16] *Сошников И.П., Берт Н.А., Кудрявцев Ю.А., Лунев А.В.* // Поверхность. 1997. Вып. 3. С. 83–92.
- [17] *Soshnikov I.P., Bert N.A., Kudrjavitsev Yu.A., Lunev A.V.* // Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Research B. 1997. Vol. 127/128. P. 115–119.
- [18] *Comas J., Cooper C.B.* // J. Appl. Phys. 1967. Vol. 38. P. 2956–2959.
- [19] *Виттон Дж.Л.* // Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел / Под ред. Е.С. Машковой. М.: Мир, 1989. С. 161–212.
- [20] *Смирнов В.К., Бачурин В.И.* // Материалы одиннадцатого конф. "Взаимодействие ионов с поверхностью". 1993. Т. 2. С. 83–87.
- [21] *Haff P.K., Switkowski Z.E.* // Appl. Phys. Lett. 1976. Vol. 29. P. 549–556.
- [22] *Юдин В.В.* // Электронная техника. Сер. Полупроводниковые приборы. 1984. Вып. 6(172). С. 3–18.
- [23] *Patterson W.L., Shirn G.A.* // J. Vac. Sci. Technol. 1967. Vol. 4. P. 343–347.
- [24] *Зигмунд П.* // Распыление твердых тел ионной бомбардировкой / Под ред. Р. Бериша. М.: Мир, 1984. Т. 1. С. 89–146.
- [25] Термодинамические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1971.
- [26] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ / Под Ред. Е.В. Новоселовой. М.: Наука, 1978.
- [27] *Розендал Х.* // Распыление твердых тел ионной бомбардировкой / Под ред. Р. Бериша. М.: Мир, 1984. Т. 1. С. 281–335.
- [28] *Onderlinden D.* // Can. J. Phys. 1968. Vol. 46. P. 739–745.