

06;15

Новый подход к анализу фазового состава углеродсодержащих материалов методом времяпролетной вторично-ионной масс-спектрометрии

© М.Н. Дроздов¹, Ю.Н. Дроздов¹, А.И. Охалкин¹, С.А. Краев¹, М.А. Лобаев²

¹ Институт физики микроструктур РАН,
Нижний Новгород, Россия

² Институт прикладной физики РАН,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: drm@ipm.sci-nnov.ru

Поступило в Редакцию 11 октября 2018 г.

Исследуются новые возможности метода вторично-ионной масс-спектрометрии для анализа фазового состава углеродсодержащих материалов. Установлено отличие масс-спектров трех различных фаз углерода: алмаза, алмазоподобного углерода (DLC) и графита. Предложен простой алгоритм количественного определения концентрации различных фаз в двухфазных системах алмаз–графит и DLC–графит, основанный на измерении отношений интенсивностей кластерных вторичных ионов C_8/C_5 и CsC_8/CsC_4 . Показано формирование неоднородных распределений разных фаз углерода по глубине в структурах алмаза после процесса лазерной резки и в DLC после термического отжига.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.02.47225.17557

Появление нового поколения установок вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) с времяпролетным масс-анализатором и двумя ионными пушками с отдельными функциями зондирования и распыления существенно расширило информативность этого метода. Наиболее принципиальной является новая возможность послойного молекулярного анализа, объединившего статический и динамический режимы ВИМС [1]. Такой анализ становится все более востребованным для изучения полупроводниковых и диэлектрических органических материалов и биологических объектов [2–4]. Наряду с анализом молекулярных структур в работах [5,6] изучалась возможность фазового анализа методом ВИМС углеродсодержащих материалов, таких как алмаз, алмазоподобный углерод (DLC) и графит. Были найдены отличия в масс-спектрах алмаза и графита, алмаз и DLC практически не различались. Однако эти работы десятилетней давности не получили дальнейшего развития, и реальный подход для фазового анализа углеродсодержащих материалов не был сформирован. Основная причина заключается в проблеме поиска характерных линий в масс-спектрах вторичных ионов или их серий, которые позволили бы надежно отличать разные фазы углерода и проводить не только качественный, но и количественный анализ многофазных материалов. Эта задача не была решена в полной мере. Отметим, что для молекулярных материалов проблемы выбора характерных линий не возникает. Используются линии масс-спектра, соответствующие молекулярному составу и фрагментам молекул, возникающим при распылении и зондировании ионными пучками.

В последнее время большой научный и практический интерес вызывают исследования в области алмазной по-

лупроводниковой электроники [7], где требуется сочетание фазового анализа и высокого разрешения по глубине для определения состава алмазных структур и высокой чувствительности для анализа примесного состава. Для решения этих задач метод ВИМС мог бы дополнить возможности традиционных методов анализа химического и фазового состава: рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рамановской спектроскопии. В настоящей работе предложен новый подход к анализу фазового состава методом ВИМС, некоторые возможности этого подхода демонстрируются на нескольких практических примерах.

Исследования методом ВИМС проводились на установке TOF.SIMS-5 с времяпролетным масс-анализатором и двумя ионными пушками для зондирования и распыления, работающими в импульсном режиме. Зондирование проводилось кластерными вторичными ионами Bi_3^+ с энергией 25 keV и током пучка 0.5 pA. Для распыления использовались ионы Cs^+ с энергией 1 keV и током пучка 80 nA. Регистрировались отрицательные вторичные ионы.

Для измерения калибровочных масс-спектров использовались различные тестовые структуры. Структура А — образцы монокристаллического алмаза, включающие как подложки S03 и S05 ориентации (100) размером $3.5 \times 3.5 \times 0.5$ mm из Па типа НРНТ-алмаза (НРНТ — high pressure high temperature) фирмы ООО „Инреал“, „Новые алмазные технологии“ (Сестрорецк) [8], так и эти же подложки с выращенными на них эпитаксиальными слоями CVD-алмаза (CVD — chemical vapor deposition) [9]. Структура В — слой DLC, выращенный методом плазмохимического осаждения на подложку Si, структура С — образец пиролитического графита. От-

Комплексные ионы, соответствующие наиболее сильным линиям масс-спектра тестовых структур A, B, C

N	Ион	N	Ион
1	C ₅	8	C ₁₂
2	C ₆	9	CsC ₂
3	C ₇	10	CsC ₄
4	C ₈	11	CsC ₆
5	C ₉	12	CsC ₈
6	C ₁₀	13	CsC ₁₀
7	C ₁₁	14	CsC ₁₂

метим, что алмаз и графит представляют собой две различные кристаллические фазы, при этом в алмазе доминируют sp^3 -связи углерода, в графите — sp^2 . DLC представляет собой смешанное состояние sp^3 - и sp^2 -связей. Кроме того, из-за большого содержания атомов водорода в DLC присутствует большое количество связей C–H.

С использованием полученных калибровок анализировались две структуры. Структура D представляла собой две подложки S03 и S05 после отделения CVD-слоев от подложек с помощью лазерной резки. Лазерная резка выполнялась параллельно поверхности подложек и кристаллографическому направлению [001] с локализацией оптического излучения в струе воды под высоким давлением [8]. В этом процессе резки происходит графитизация алмаза под действием лазерного излучения и удаление слоя графита жидкостным травлением. Структура E — тонкий слой DLC на подложке Si после быстрого термического отжига в диапазоне температур от 300 до 900°C.

На рис. 1, а приведены интенсивности наиболее сильных линий масс-спектра тестовых структур A, B, C, полученные в идентичных условиях. Комплексные ионы, соответствующие этим линиям, пронумерованы $N = 1-14$ и приведены в таблице.

Регистрируются две серии линий масс-спектра с наибольшей интенсивностью: C_n ($N = 1-8$) и CsC_m ($N = 9-14$). Из-за большой интенсивности линий C_1-C_4 детектор при их измерении оказывается насыщенным, поэтому они здесь не приводятся. В серии линий CsC_m приведены интенсивности только линий с четным значением m , линии с нечетным значением m значительно слабее. Интенсивность линий масс-спектра для алмаза значительно превосходит интенсивности для DLC и графита, поэтому прямое сопоставление этих линий непоказательно. На рис. 1, б приведены в линейном масштабе нормированные значения интенсивностей линий масс-спектра. Серия линий C_n нормировалась на интенсивность C_5 , серия CsC_m — на интенсивность CsC_4 . Рис. 1, б показывает, что в серии линий C_n наблюдается сильное отличие интенсивности линий алмаза от интенсивностей DLC и графита. Отличия DLC от графита незначительны. В то же время для серии CsC_m

видны сильные различия между всеми структурами, в том числе между DLC и графитом. Отметим, что в работах [5,6] серия CsC_m не регистрировалась.

Рис. 1, а и б демонстрируют сильные различия масс-спектров трех тестовых структур, дальнейшая задача состоит в определении алгоритма качественного и по возможности количественного анализа фазового состава многофазных структур. В работах [5,6] в качестве такого алгоритма использовался наклон зависимостей $C_n(n)$, определяемый из аппроксимации экспериментальных данных монотонно спадающей зависимостью. Однако рис. 1, а и б показывают немонокотонные зависимости $C_n(n)$ и $CsC_m(m)$, поэтому при использовании усредненного наклона явно будет теряться информация о масс-спектрах. Обратим внимание на две характерные линии в масс-спектре на рис. 1, б: C_8/C_5 ($N = 4$) и CsC_8/CsC_4 ($N = 12$). Величина C_8/C_5 больше единицы для алмаза и меньше единицы для DLC и графита.

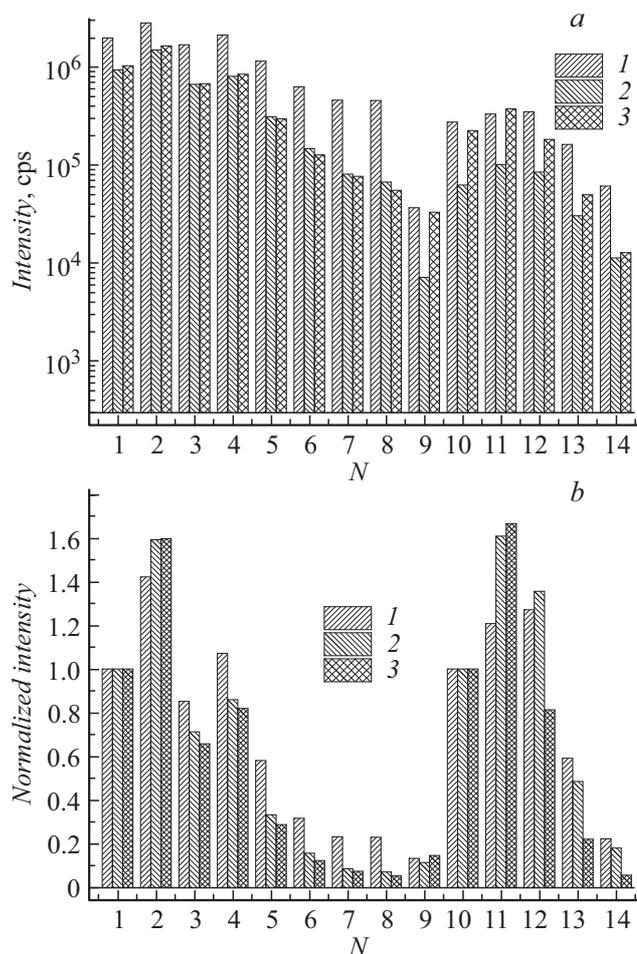


Рис. 1. а — интенсивности наиболее сильных линий масс-спектра тестовых структур. б — нормированные значения интенсивностей линий масс-спектра: серия линий C_n ($N = 1-8$) нормировалась на интенсивность C_5 , серия CsC_m ($N = 9-14$) — на интенсивность CsC_4 . 1 — алмаз, 2 — слой DLC, 3 — графит. N — номер комплексного иона (см. таблицу).

Величина C_8/C_5 больше единицы для алмаза и DLC и меньше единицы для графита. Поэтому использование только этих двух линий позволяет однозначно различить все три типа структур (алмаз, DLC и графит) между собой. Численные значения этих отношений могут быть использованы для количественного анализа состава многофазных структур, далее будут рассматриваться двухфазные системы. В настоящей работе имеются тестовые структуры только для крайних значений каждой из пар алмаз–графит, DLC–графит или алмаз–DLC. В качестве приближенной оценки концентрации отдельных фаз в двухфазных структурах используем линейную аппроксимацию между этими крайними значениями. Интенсивность выхода вторичных ионов связана с количеством атомов в определенном химическом состоянии в слое, поэтому концентрацию можно считать „молярной“. В соответствии с численными данными рис. 1, *b* для двухфазной системы алмаз–графит выражения для концентрации фазы алмаза и графита будут иметь вид

$$X_{diamond} = (C_8/C_5 - 0.88)/0.19,$$

$$X_{graphite} = 1 - X_{diamond}. \quad (1)$$

Для пары DLC–графит получим

$$X_{DLC} = (CsC_8/CsC_4 - 0.81)/0.6,$$

$$X_{graphite} = 1 - X_{DLC}. \quad (2)$$

Подобные выражения могут быть получены и для системы алмаз–DLC.

Численные коэффициенты в выражениях (1) и (2) зависят от параметров распыляющего ионного пучка C_8 : энергии и скорости распыления. Для разных режимов анализа, используемых далее, они определялись отдельно. В качестве практического примера использования нового подхода на рис. 2, *a* приведены профили интенсивности нескольких вторичных ионов по глубине структуры *D* — алмазной подложки после процесса лазерной резки. После резки на поверхности алмаза оставался слой графита. Он удалялся при кипячении алмаза в смеси дихромата калия, концентрированной серной кислоты и воды в течение 30 min. Очищенная поверхность была устойчива к этому процессу, что характерно для алмаза. Однако рис. 2, *a* показывает, что отношения интенсивностей линий C_8/C_5 и CsC_8/CsC_4 вблизи поверхности меньше единицы, что не соответствует алмазу. Величина этих отношений становится больше единицы только на глубине около 150 nm. Стационарное значение этих отношений, соответствующее алмазу, достигается на глубине около 250 nm. До этой же глубины наблюдается и повышенное значение концентрации атомов водорода, что свидетельствует о диффузии водорода в область алмаза в процессе лазерной резки. Подобная диффузия других примесей, в частности кислорода, не наблюдается. Отметим, что профиль интенсивности элементарных вторичных ионов углерода ^{13}C имеет практически постоянное значение и не показывает каких-либо

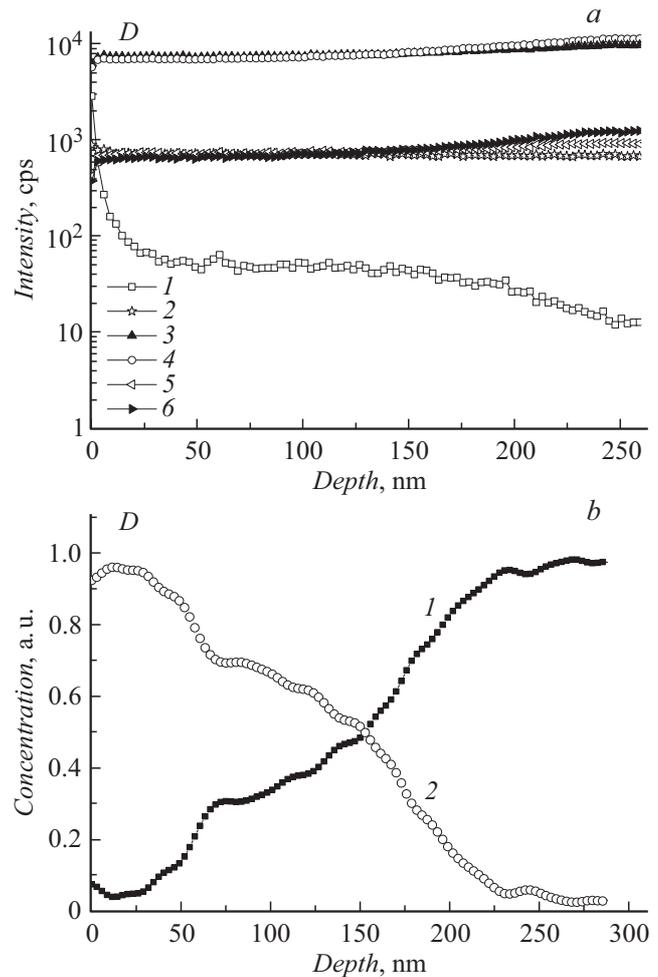


Рис. 2. *a* — профили интенсивности вторичных ионов по глубине структуры *D* — алмазной подложки после процесса лазерной резки: 1 — H, 2 — ^{13}C , 3 — C₅, 4 — C₈, 5 — CsC₄, 6 — CsC₈. *b* — профили концентрации алмаза (1) и графита (2) в структуре *D*.

особенностей приповерхностной области. На рис. 2, *b* приведены профили концентрации алмаза и графита в структуре *D*, полученные из рис. 2, *a* с использованием выражений (1). Для снижения шумов проводилось дополнительное сглаживание исходных профилей. Рис. 2, *b* показывает изменение концентрации фазы графита от 0.95 на поверхности до уровня шумового сигнала ~ 0.02 на глубине ниже 250 nm. Область толщиной 250 nm можно представить как алмаз с большой примесью графита. Проводимость этой области будет отличаться от объемной. К изменению проводимости может приводить и повышенное содержание атомов водорода в этой области.

В качестве второго примера проведен анализ модификации фазового состава пленок DLC (структура *E*) после термического отжига при температурах 300, 500, 700 и 900°C. До температуры 500°C изменения профилей не наблюдалось. На рис. 3, *a* приведен профиль кон-

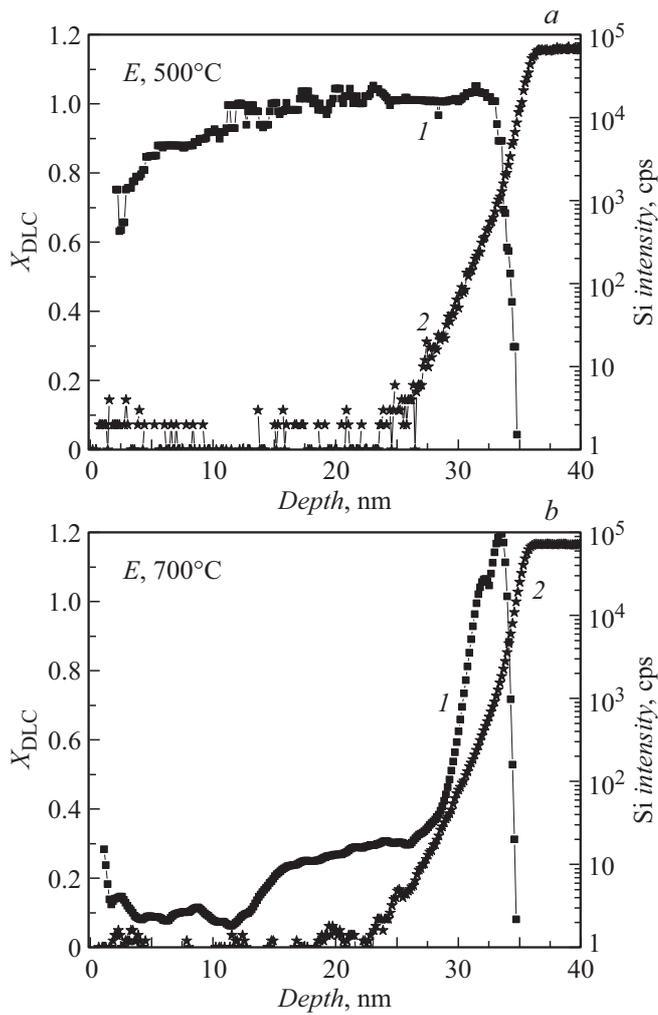


Рис. 3. Профили концентрации X_{DLC} в структуре *E* после отжига при 500 (а) и 700°C (b). На правой оси показана интенсивность вторичных ионов подложки Si. 1 — X_{DLC} , 2 — Si.

центрации DLC после отжига при 500°C. $X_{DLC} \sim 1$, за исключением приповерхностной области, где повышено содержание примесей. После отжига при $T = 700^\circ\text{C}$ фазовый состав пленки существенно изменился (рис. 3, b). Концентрация DLC существенно снизилась, ее профиль оказывается неоднородным. Вблизи поверхности X_{DLC} составляет ~ 0.1 , затем возрастает до 0.2. Вблизи подложки наблюдается резкое возрастание X_{DLC} до единицы в тонком слое толщиной около 3 nm. Непосредственно у подложки концентрация X_{DLC} , определенная по выражениям (2), превышает единицу. По-видимому, вблизи подложки при нагреве может возникать новая фаза карбида кремния SiC наряду с DLC и графитом. При этом выражение (2) в этой области будет неприменимо. Кроме того, в карбиде кремния углерод находится в состоянии sp^3 -гибридизации, что также обуславливает особенности профиля X_{DLC} . Дальнейший нагрев до 900°C слабо изменяет фазовый состав пленки.

Отметим, что в работе [10] проводился анализ процессов отжига слоев DLC методом рамановской спектроскопии. Был установлен такой же температурный диапазон резкой трансформации DLC в графит. Этим методом были определены интегральные характеристики слоев, предполагалась однородная трансформация слоя DLC по глубине. Рис. 3, b показывает, что это далеко не так. В работе [10] предполагалась существенная роль примеси атомов водорода в разрушении sp^3 -связей в DLC при отжиге, обусловленная десорбцией водорода из пленки, ростом числа оборванных связей и количества sp^2 -связей. Для проверки этой гипотезы в настоящей работе проведено измерение интегральной концентрации атомов водорода в слое и ее изменения при отжиге. При повышении температуры отжига действительно происходит уменьшение концентрации атомов водорода, что свидетельствует о десорбции водорода из слоя DLC. Однако это изменение невелико: после отжига при 900°C концентрация водорода падает в 2.5 раза по сравнению с таковой для исходной пленки. Маловероятно, что такое изменение может кардинально перестроить связи атомов углерода в пленке и трансформацию от DLC к графиту.

Таким образом, в работе показаны новые возможности метода ВИМС для анализа фазового состава углеродсодержащих материалов. Установлено отличие масс-спектров трех различных фаз углерода: алмаза, DLC и графита. Предложен простой алгоритм количественного определения концентрации различных фаз в двухфазных системах алмаз–графит и DLC–графит, основанный на измерении отношений интенсивностей кластерных вторичных ионов C_8/C_5 и CsC_8/CsC_4 . Показано формирование неоднородных распределений разных фаз углерода по глубине структур алмаза после процесса лазерной резки и DLC после термического отжига и установлены детали этих распределений с высоким разрешением по глубине, недоступным для традиционных методов количественного анализа. Ограничением описанного подхода для количественного анализа является использование линейного приближения калибровочных линий. С привлечением дополнительных тестовых структур развиваемый подход ВИМС может быть уточнен и, по-видимому, позволит непосредственно определять и соотношение количества атомов углерода в состояниях sp^3 и sp^2 по глубине анализируемой структуры. Полученные результаты могут быть использованы для решения широкого круга задач алмазной полупроводниковой электроники: формирование контактных и защитных слоев к алмазным структурам, а также в различных процессах обработки алмаза, включая нагрев, имплантацию или лазерную резку.

Авторы выражают благодарность А.В. Колядину (ООО „Инреал“, „Новые алмазные технологии“, Сестрорецк) за отделение эпитаксиальных слоев от НРНТ-подложек с помощью лазерной резки.

Работа поддерживалась РФФИ (проект №18-02-00565) в части развития методики ВИМС и РНФ

(проект № 17-19-01580) в части изготовления тестовых структур и отработки технологических методов обработки алмазов для задач алмазной электроники.

Список литературы

- [1] *Winograd N.* // Surf. Interface Anal. 2013. V. 45. N 1. P. 3–8.
- [2] *Niehuis E., Moellers R., Rading D., Bruener P.* // Surf. Interface Anal. 2014. V. 46. N S1. P. 70–73.
- [3] *Popczun N.J., Breuer L., Wucher A., Winograd N.* // Surf. Interface Anal. 2017. V. 49. N 10. P. 933–939.
- [4] *Chatterjee S., Singh B., Diwan A., Lee Z.R., Engelhard M.H., Terry J., Tolley H.D., Gallagher N.B., Linford M.R.* // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 433. P. 994–1017.
- [5] *Chiba K., Akamatsu T., Kawamura M.* // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 419. N 4-6. P. 506–510.
- [6] *Staryga E., Bąk G.W., Rogowski J., Knapik M., Rylski A., Fabisiak K.* // Diamond Relat. Mater. 2007. V. 16. N 4-7. P. 1312–1315.
- [7] CVD diamond for electronic devices and sensors / Ed. R.S. Sussmann. Wiley, 2009. 596 p.
- [8] www.ndtcompany.com
- [9] *Radishev D.B., Vikharev A.L., Gorbachev A.M., Muchnikov A.B., Yunin P.A., Amosov V.N., Rodionov N.B.* // EPJ Web of Conf. 2017. V. 149. P. 02029.
- [10] *Takabayashi S., Okamoto K., Nakatani T.* // Surf. Interface Anal. 2018. V. 50. N 4. P. 441–447.