

Kap. 4 - Dopad těžkých částic na povrch

E. Tomková

[1],[2],[4],[5]

rozptyl primárních iontů a neutrálních částic
iontově - elektronová sekundární emise
sekundární emise iontů a neutrálních částic (iont-iontová sekundární emise)
iontové spektroskopie

Dopad iontů nebo neutrálních atomů (molekul)

na povrch pevné látky vyvolá obdobné odezvy, jaké jsou pozorovány při dopadu elektronů: pozorujeme

- 1) odraz iontů nebo neutrálních částic (může při něm nastat i neutralizace nebo naopak ionizace dopadajících částic)
- 2) emisi elektronů
- 3) emisi elektromagnetického záření - rentgenového nebo ionoluminiscenčního ve viditelné oblasti
- 4) ohřev látky
- 5) emisi ionizovaných a neutrálních částic látky (včetně povrchových nečistot), která se projeví v mnohem větší míře než při dopadu elektronů
- 6) vychylování částic látky z jejich rovnovážné polohy
- 7) zabudování dopadajících částic do látky.

Odlišnosti v jevech, pozorovaných při dopadu těžkých částic a při dopadu elektronů, jsou způsobeny zejména níže popsány rozdíly mezi těžkými částicemi a elektrony:

1) Hmotnost iontů (neutrálních částic) je srovnatelná s hmotností atomů (molekul) látky. I při pružných srážkách, kdy dochází pouze k přenosu kinetické energie, se mění nejen směr pohybu, ale i energie primárních částic. Kinetická energie, předaná částici látky, může být přítom dostatečná k tomu, aby byla částice „vražena“ z rovnovážné polohy.

2) I dopadající částice mají vnitřní strukturu. Při nepružné srážce může dojít ke změnám v elektronové struktuře jak u částic povrchu, tak u dopadajícího iontu nebo neutrální částice (další ionizace, neutralizace, excitace, přechod do základního stavu).

3) Dopadající částice jsou chemicky odlišné od částic látky. Pokud jim po interakcích v látce nezůstane dostatek energie na to, aby látku opustily, zůstanou v ní jako „nečistota“ a jejich přítomnost ovlivní vlastnosti látky.

Všechny pozorované jevy mohou být využity *prakticky* (k odstraňování povrchových nečistot, stanovení hloubkových profilů, rozprašování nebo naopak k iontové implantaci; luminiscence vybuzená ionty dopadajícími na stínítko může být použita k potvrzení přítomnosti iontového svazku, případně určení velikosti jeho průřezu) nebo k analýze povrchů (rozptyl iontů - LEIS, RBS, emise iontů nebo neutrálních částic - SIMS, SNMS, emise elektronů - iontově-elektronová SE, INS). Mohou být ovšem i jevy *nežádoucími* (vznik defektů v látce, rozprašování povrchu, naprašování látky na konstrukční prvky v aparatuře - např. kovový nálet na izolačních částech systému, vznik nežádoucího toku elektronů nebo elektromagnetického záření atd.).

Protože na rozdíl od neutrálních částic jsou energie i trajektorie iontů snadno ovladatelné elektrickým (případně magnetickým) polem, je jejich použití mnohem častější. Proto bude v dalším - nebude-li řečeno jinak - uvažován jen dopad iontů.

Zdroje iontů:

- plazma
- nárazová ionizace
- ionizace v silném poli
- vypařování v silném poli

Nejčastěji jsou používány první dva mechanismy.

Mechanismy vzniku některých pozorovaných jevů a jejich aplikace.

Sledované jevy:

- iontově - elektronová sekundární emise
- sekundární emise iontů a neutrálních částic (iont-iontová sekundární emise)
- rozptyl primárních iontů
- implantace

Jevy jsou produktem pružných nebo nepružných interakcí dopadajících částic s jednotlivými atomy nebo molekulami (iontovými zbytky) látky, se skupinami atomů, s elektrony. Interakce jsou doprovázeny deexcitačními procesy - vznikem Augerových elektronů nebo elektromagnetickým zářením.

U pružných srážek rozlišujeme tři režimy podle toho, s jakou intenzitou interakce probíhají:

1) jednoduché vyrážení - jde o interakci primární částice o malé počáteční energii (menší než ~ 1 keV) s jednou částicí látky, která už dále nepředává energii svému okolí.

2) lineární kaskáda - bývá vybuzena primárními částicemi o počáteční energii \sim keV - \sim MeV. Částice látky (iont, elektron) má po srážce dostatek energie, aby vybudila další částici. Hustota interakcí je ale tak nízká, že produkty jednotlivých srážek spolu neinteragují.

3) vybuzená oblast (spike) - energie i hustota primárních částic jsou tak velké, že dojde lokálně ke vzniku značného počtu excitovaných částic různého typu, které spolu dále interagují. Přitom stoupne v příslušné oblasti teplota natolik, že může být pozorována i termoelektronová emise.

Teorie jevů, založených na pružných srážkách, je možno vypracovat jen pro prvé dva režimy, režim vybuzené oblasti je zcela nepřehledný.

Při popisu jednotlivých mechanismů přiřadíme částicím vstupujícím do látky kinetickou energii E_{ip} , hmotnost M_i a náboj $|q|=n.e$ (n je násobnost ionizace, např. pro Si^{++} je $n=2$).

Iontově - elektronová sekundární emise

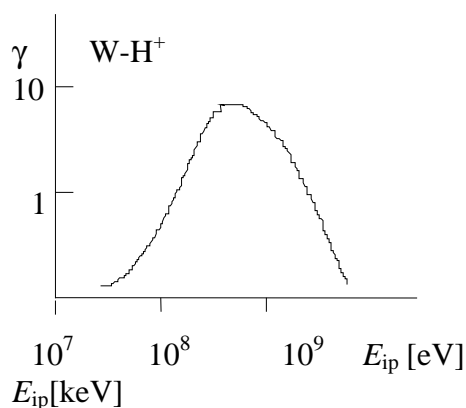
Iontově - elektronová sekundární emise je obvykle fenomenologicky popisována koeficientem sekundární emise

$$\gamma = I_e/I_i$$

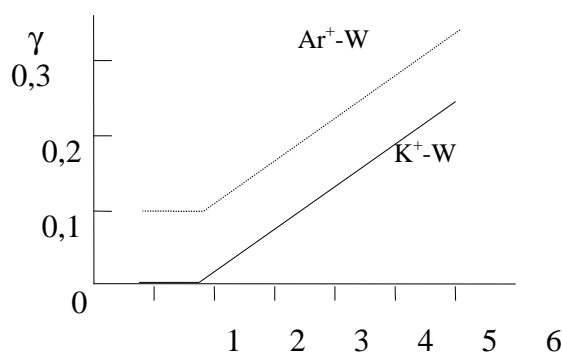
kde I_e značí proud elektronů, I_i proud iontů.

Koeficient γ obecně závisí na primární energii iontu E_{i0} , hmotě iontu, náboji iontu, jeho elektronové struktuře (ionizačním potenciálu), na složení látky, krystalické struktuře a čistotě jejího povrchu. Hodnoty γ jsou největší pro látky s vysokým koeficientem elektron-elektronové sekundární emise σ . Závislosti γ na parametrech primárního svazku a exponovaného povrchu jsou rovněž obdobné.

Závislost na primární energii opět vykazuje maximum, v případě iontů se toto maximum nachází u vysokých hodnot E_{i0} , $10^8 - 10^9$ eV (obr.4.1 - nepřesně překreslen obr.108 z [1], str.166). Závislost na teplotě je velmi slabá.



obr.4.1



obr.4.2

U polykrystalických materiálů nezávisí γ pro malé energie na úhlu dopadu, pro velké energie s růstem úhlu monotónně roste. U monokrystalických povrchů je tato monotónní závislost doplněna maximy a minimy vyvolanými kanálováním, tj. snadnějším postupem primárních iontů podél hustě obsazených krystalických rovin.

U čistých materiálů není koeficient γ závislý na znaménku náboje iontu, u materiálů znečištěných má větší hodnotu pro ionty záporné, které mají ve svém obalu slabě vázané elektrony, které mohou být při srážce uvolněny.

Úhlové rozdělení emitovaných elektronů je kosinové, u monokrystalů opět doplněné strukturou odpovídající pohybu podél různých krystalických rovin. .

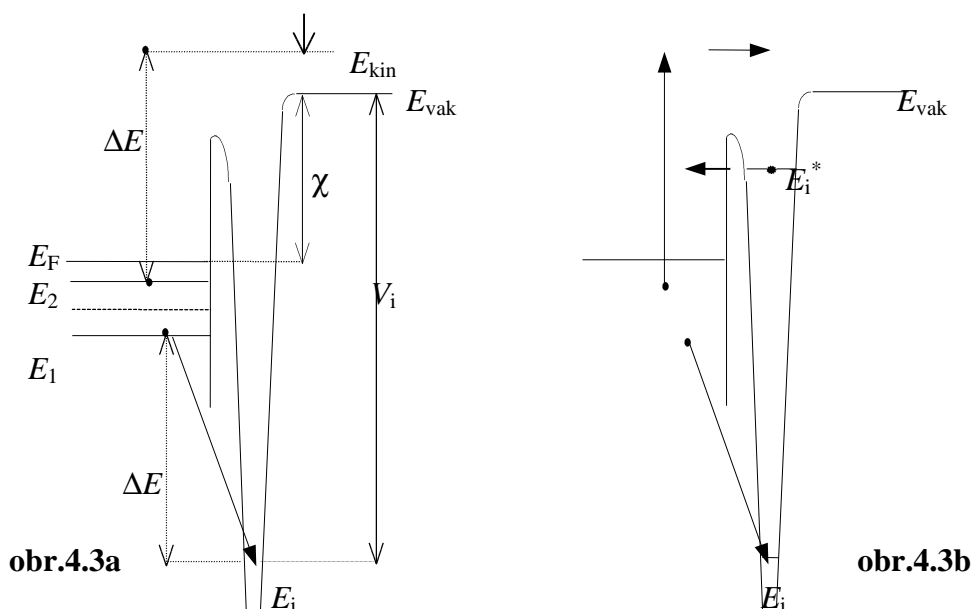
Energetické rozdělení elektronů je maxwellovské, s energiemi od nuly do 20 - 30 eV, se střední energií několika eV.

Obr.4.2 (nepřesně překreslen obr.107 z [1], str.166) znázorňuje závislost koeficientu γ na energii primárních iontů pro čisté materiály. Ukazuje dva odlišné efekty, které jsou popisovány dvěma různými (níže uvedenými) mechanismy emise. Protože toky elektronů odpovídající oběma typům emisí jsou nezávislé, je výsledný emisní tok jejich součtem a koeficient γ může být vyjádřen jako součet dvou koeficientů: $\gamma = \gamma_K + \gamma_P$.

1) Na příkladu dopadu iontů K^+ na povrch W je demonstrována existence prahu sekundární emise; k emisi elektronů je třeba, aby dopadající iont měl alespoň určitou minimální kinetickou energii. Emise tohoto typu se nazývá kinetická a je charakterizována koeficientem γ_K . Předpokládá se, že hlavním mechanismem zodpovědným za její vznik je následující proces: nárazem iontu je vybuzen elektron z některé nižší hladiny (nižšího pásu), v deexcitačním procesu je díra zaplněna elektronem vodivostního pásu, který předá uvolněnou energii dalšímu vodivostnímu elektronu. Takto získaná energie stačí k tomu, aby elektron

látku opustil, případně vytvořil další - terciární - elektrony schopné emise. U sloučenin, slitin a znečištěných povrchů není práh kinetické emise pozorován.

2) Některé kombinace materiálů ($\text{Ar}^+ - \text{W}$ na obr.4.2) vykazují nenulovou emisi i pod prahem kinetické emise, a to až do zanedbatelně nízkých hodnot kinetické energie primárních částic. Pro vysvětlení tohoto typu emise se používá představa o jiném mechanismu, ve které je hlavním činitelem struktura elektronového obalu dopadající částice a její relace k elektronové struktuře látky. Emise se nazývá potenciálová a je charakterizována koeficientem γ_p . Vysvětlení mechanismu potenciálové emise ilustruje obr.4.3.



Iont, na jehož hladině E_i chybí elektron, může být neutralizován elektronem z hladiny E_1 vodivostního pásu látky. Přitom se uvolní energie $\Delta E = E_1 - E_i$, která je předána jinému vodivostnímu elektronu, z hladiny E_2 . Tento elektron může být emitován. Jeho kinetickou energii E_{kin} můžeme určit z energetické bilance:

$$E_1 - E_i = E_F - E_2 + \chi + E_{kin} \quad (4.1)$$

$$\text{tj.} \quad E_{kin} = E_1 + E_2 - 2E_F + V_i - 2\chi \quad (V_i = E_{vak} - E_i) \quad (4.2)$$

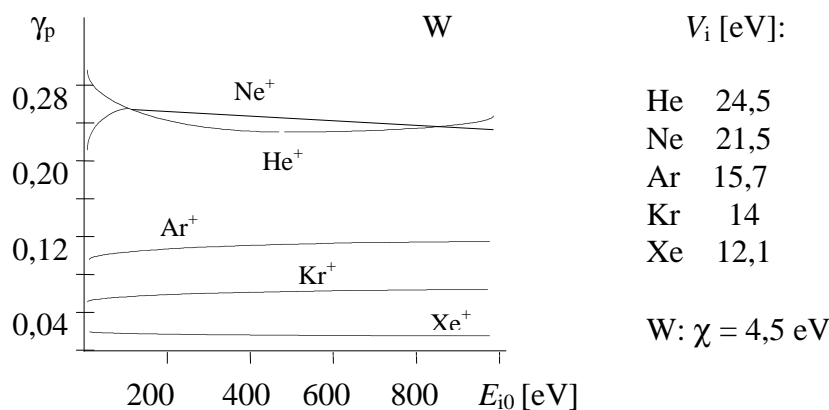
Ze vztahu (4.2) (a z obr.4.6) je zřejmé, že výslednou kinetickou energii určuje kombinace hladin E_1, E_2 bez ohledu na to, ze které hladiny pochází deexcitační elektron a ze které elektron emitovaný.

Maximální hodnoty kinetické energie bude dosaženo, jestliže budou oba elektrony zúčastněné v procesu pocházet z Fermiovy hladiny; pak bude

$$E_{kin \max} = V_i - 2\chi \quad (4.3)$$

Je zřejmé, že se potenciálová emise může objevit jen u takové kombinace povrch - iont, pro kterou platí $V_i \geq 2\chi$. Nemůže být tedy pozorována, je-li povrch ostřelován ionty elektropozitivních prvků. Závislost koeficientu γ_p na velikosti ionizačního potenciálu primárních částic ilustruje obr.4.4 ([1], obr. 105, str.164, překresleno schematicky bez experimentálních bodů).

Ionty, které dopadají na zkoumaný povrch, mají energii alespoň několik eV, není tedy nepotřebnost kinetické energie zcela ověřena. Věrohodnost popsaných úvah o potenciálové emisi je lépe demonstrována při experimentech s excitovanými metastabilními částicemi, které mají elektron na hladině E_i^* (viz obr.4.3b). Dopadají na povrch z okolní atmosféry pouze

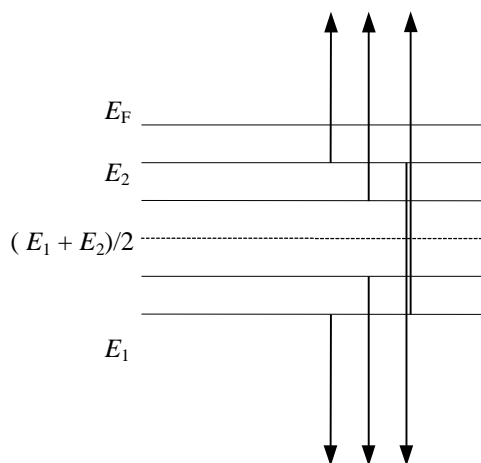


obr.4.4

s tepelnou rychlostí několika desítek meV (pro pokojovou teplotu je tepelná energie cca 25 meV). Pokud se hladina E_i^* nachází nad Fermiovou hladinou látky, tuneluje excitovaný elektron do látky a na povrchu se vytvoří iont. Proces pak dále pokračuje jako v předchozím případě. Vhodnými primárními částicemi jsou např. atomy He a Ar.



obr.4.5

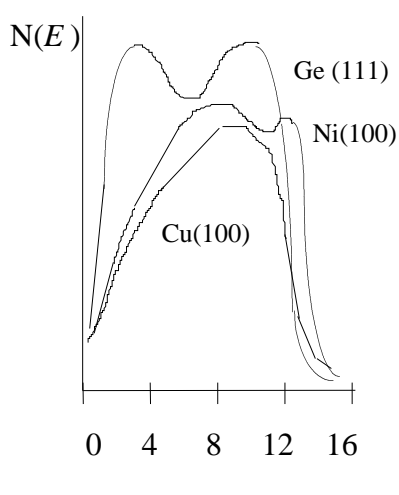


obr.4.6

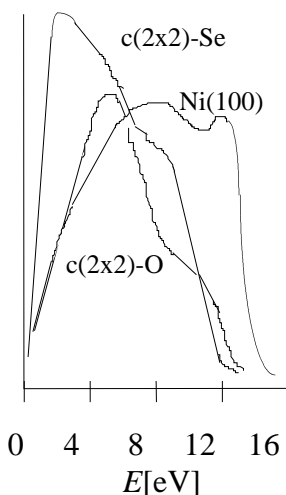
Protože energetické rozdělení elektronů (schematicky na obr.4.5) vzniklých potenciálovou emisí odráží jak povrchovou bariéru ($V_i - 2\chi$), tak obsazení hladin vodivostního pásu (E_1, E_2), používá se k analýze elektronové struktury povrchů, a to pod názvem iontová neutralizační spektroskopie (INS, **I**on **N**eutralisation **S**pectroscopy).

Práh energetického rozdělení elektronů, tj. největší kinetická energie, odpovídá situaci, kdy oba zúčastněné elektrony látky pocházejí z hladiny E_F . U nižších kinetických energií není kombinace zúčastněných hladin jednoznačná. Z obr. obr.4.6 je zřejmé, že stejnou kinetickou

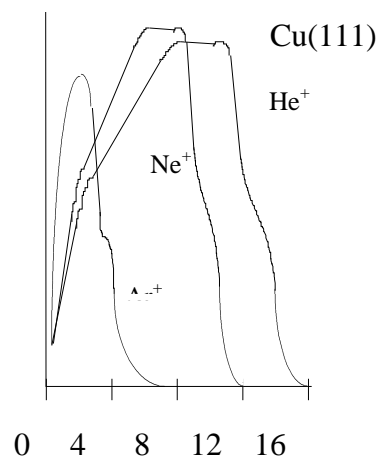
energii jako elektrony z kombinace hladin E_1 , E_2 budou mít i všechny elektrony, které odpovídají hladinám rozloženým symetricky kolem $(E_1 + E_2)/2$. Informace o vlastnostech povrchu je tedy získávána ve značně zakódované podobě. Tvar energetického rozdělení je však značně citlivý ke stavu povrchu. Proto se metoda INS používá nejčastěji ke sledování změn tohoto stavu, vyvolaných např. adsorpcí (na obr.4.7b adsorpce Se a O na Ni(100)), při níž se mění jak povrchová bariéra (χ), tak obsazení stavů valenčního pásu. Na spektrech INS je ovšem možné pozorovat i rozdíly mezi čistými povrchy jednotlivých prvků (obr.4.7a). Silně se projeví i druh bombardujících částic (obr.4.8). Obrázky 4.7a,b jsou přibližně překresleny z ([4], str.260, obr. 4.4a,b), obrázek 4.8 z ([4], str.274, obr.4.10).



obr.4.7a



obr.4.7b



obr.4.8

Iont - iontová sekundární emise

Odprašování, rozprašování - fyzikální (pružné srážky), chemické (nepružné srážky, chemické reakce). Aplikace - čištění povrchu, hloubkové profily, naprašování vrstev. Analýza povrchů - SIMS, SNMS. Statický, dynamický SIMS (přednáší se ve fyzice vakua).

Rozptyl primárních iontů

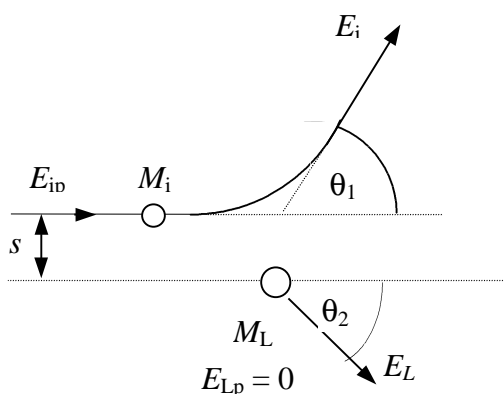
Běžné teorie rozptylu iontů jsou založeny na představě rázu pružných koulí, tj. jsou uvažovány jako pružné srážky mezi dopadajícími ionty o hmotnosti M_i a jednotlivými atomy látky o hmotnosti M_L . Na základě zákonů klasické mechaniky je možno určit relaci mezi přenosem energie a úhlem rozptylu:

$$E_i = E_{ip} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{M_L}{M_i}\right)^2} \cdot \left[\cos q_1 \pm \left(\frac{M_L^2}{M_i^2} - \sin^2 q_1 \right)^{1/2} \right]^2 \quad (4.4)$$

Znaménko + odpovídá případu $M_L > M_i$, obě znaménka (\pm) případu $M_L < M_i$.

Atom látky, který byl původně v klidu ($E_{lp} = 0$), získá energii

$$E_L = E_{ip} \cdot \frac{4M_i M_L}{(M_i + M_L)^2} \cos^2 q_2 \quad (4.5)$$



obr.4.9

Přenesená energie je maximální při čelné srážce, kdy

$$q_2 = 0 \quad \text{a} \quad E_{L \max} = \frac{4M_i M_L}{(M_i + M_L)^2} \quad (4.6)$$

Srážka je znázorněna na obr. 4.9.

Energetická a impulsová bilance srážky je dána hmotnostmi a počátečními energiemi obou částic a dráhami jejich středů - jader (srážkový parametr s). U iontů těžších než rozptylující částice může nabývat pouze hodnoty z intervalu $\langle 0, \pi/2 \rangle$, lehčí ionty ($M_i < M_L$) vykazují rozptyl do celého úhlu $\langle 0, \pi \rangle$. Úhel rozptylu pružných koulí závisí dále na jejich velikosti, v našem případě na velikosti účinného průřezu. Při jeho stanovení se vychází z coulombovského působení mezi interagujícími částicemi, popsaného elektrostatickým potenciálem $V(\frac{r}{a})$; $\frac{r}{a}$ představuje polohový vektor iontu vůči částici M_L . U velmi rychlých iontů ($E_{ip} \sim \text{MeV}$) se uplatní jen coulombovský potenciál jader a $V = Z_i Z_L e^2 / r$ (Z_i a Z_L jsou atomová čísla částic), u iontů pomalejších je nutno brát v úvahu i vliv elektronového obalu a uvažovat stíněný potenciál vyjádřený např. ve tvaru

$$V = \frac{Z_i Z_L e^2}{r} \cdot \Phi\left(\frac{r}{a}\right) \quad (4.7)$$

kde a je charakteristická konstanta, jejíž hodnota je dána kombinací Z_i, Z_L .

Pro stínící funkci $\Phi(r/a)$ je používána řada vyjádření. Např. v [4],[5] je uvedeno několik typů stínících funkcí:

$$\text{Molierova} \quad \Phi\left(\frac{r}{a}\right) = 0,35y + 0,55y^4 + 0,1y^{20} \quad (4.8)$$

kde $y = \exp\left\{-\frac{0,3r}{a}\right\}$ a pro konstantu a je používán Firsovův vztah [4]

$$a = 0,855 \cdot a_B \cdot \left(Z_i^{1/2} + Z_L^{1/2} \right)^{-1/3} \quad (4.9)$$

$a_B = 0,53 \text{ \AA}$ značí Bohrov poloměr.

Užívá se také modifikovaný *Firsovovův* výraz [5]

$$a = 0,468C \left(Z_i^{2/3} + Z_L^{2/3} \right)^{-1/2} \quad (4.10)$$

C je fitovací konstanta, $0,6 \leq C \leq 0,8$.

Jiným vyjádřením pro stíněný potenciál je *Bornův - Mayerův* výraz

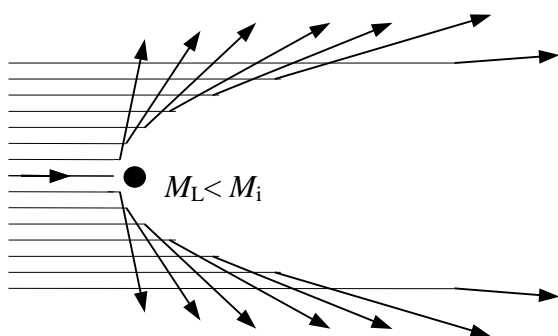
$$V(r) = A \exp\{-br\} \quad (4.11)$$

Hodnoty konstant A, b jsou pro pomalé ionty tabelovány.

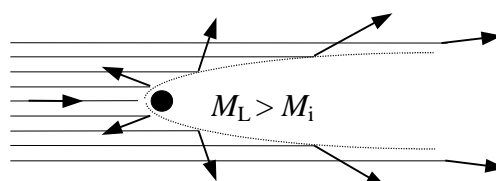
Znalost potenciálu $V(r)$ dovoluje určit trajektorie částic a tedy i vztah mezi jejich energií a úhlem rozptylu. Obecné řešení v soustavě hmotného středu má tvar

$$q = p - \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{s dr}{r^2 \left(1 - \frac{s^2}{r^2} + \frac{V(r)}{E} \right)^{1/2}} \quad (4.12)$$

Účinný průřez rozptylujících částic závisí na počáteční energii iontů - u pomalých iontů je podstatně větší než u iontů rychlých. To je způsobeno skutečností, že vzdálenost, na



obr.4.10a



obr.4.10b

kteří začíná být změna energie iontu v silovém poli rozptylující částice srovnatelná s jeho počáteční energií, je větší u pomalejších částic. Proto je značný rozdíl mezi schopností rychlých a pomalých iontů pronikat do látky. Dopad pomalých iontů je tedy proces povrchový, zatím co ionty rychlé mohou mít poměrně velkou hloubku průniku (implantace se obvykle provádí až do hloubek desetin μm).

Obecně je hloubka průniku popsána brzdícím srážkovým průměrem (stopping cross section)

$$e = \frac{1}{n} \cdot \frac{dE}{dx} \quad (4.13)$$

n je koncentrace rozptylujících částic. Pro danou kombinaci iont - látka je

$$e(E) = 4p a Z_i Z_L e^2 \frac{M_i}{M_i + M_L} s_n \quad (4.14)$$

kde $s_n \equiv s_n(V(r))$ je univerzální funkce energie, která závisí na zvoleném tvaru potenciálu (na stínění).

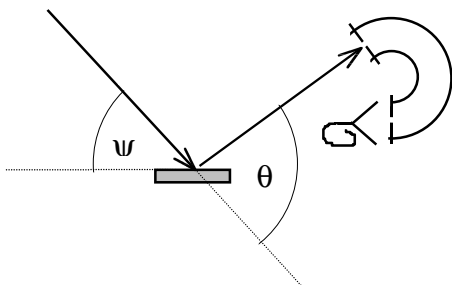
Trajektorie rozptýlených iontů jsou schematicky znázorněny na obr.4.10. Obr.4.10a zachycuje případ pomalého iontu s velkým účinným průřezem, jehož hmotnost je větší než hmotnost rozptylujícího atomu, $M_i > M_L$, takže jeho trajektorie se mohou odchýlit od původního směru maximálně o úhel $\pi/2$. Obr. 10b se týká rychlého iontu s malým účinným průřezem a hmotností $M_i < M_L$, tj. s možností zpětného odrazu. V obou případech je vidět, že za rozptylující částicí existuje kuželový prostor, do něhož ionty příslušných parametrů, dopadající v příslušném směru, nemohou proniknout. V případě velkého účinného průřezu (pomalý iont, široký kužel stínění) je prakticky odstíněna už druhá atomární vrstva.

Rozptylu iontů se využívá k analýze povrchů prostřednictvím iontových spektroskopií. Jak z důvodů experimentálních, tak z hlediska výsledků a jejich interpretace se provádí rozlišení mezi rozptylem pomalých (LEIS, řádově keV) a rychlých (HEIS \equiv RBS, řádově MeV) iontů. V obou případech je pro spektroskopii klíčovou formulí vztah (4.4)

$$E_i = E_{ip} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{M_L}{M_i}\right)^2} \cdot \left[\cos q_1 \pm \left(\frac{M_L^2}{M_i^2} - \sin^2 q_1 \right)^{1/2} \right]^2$$

Analyzované vzorky jsou ostřelovány ionty inertních plynů, protože tyto ionty nevyvolávají na zkoumaném povrchu chemické reakce.

1) **Rozptyl pomalých iontů:** $E_{ip} \sim 0.5 - 3$ keV, spektroskopie LEIS \equiv ISS (Low Energy Ion Spectroscopy, Ion Scattering Spectroscopy)



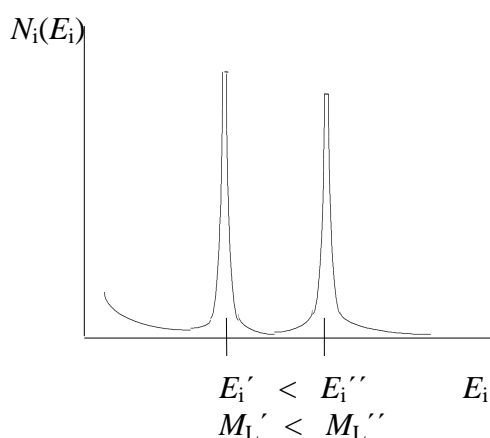
obr.4.11

Iontům o těchto energiích odpovídá velký účinný průřez rozptylu, takže metoda je velmi citlivá k povrchové vrstvě, ionty prakticky neproniknou do látky.

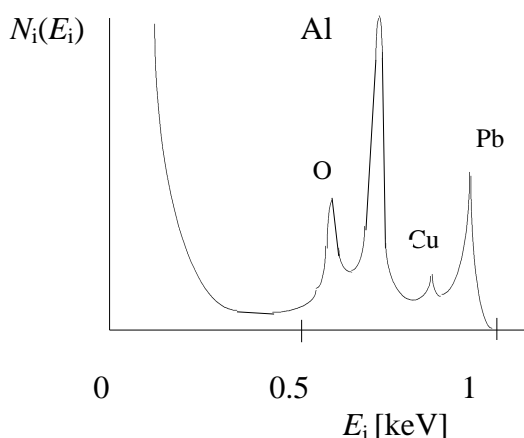
Experimentální uspořádání je následující: ionty o počáteční energii E_{ip} dopadají na vzorek pod úhlem ψ , jsou analyzovány elektrostatickým nebo magnetickým analyzátozem umístěným tak, aby do něj vstupovaly pouze ionty rozptýlené do úhlu θ (obr.4.11). Podle vztahu (4.4) je pro daný iont a daný rozptylující atom M_L ke každému úhlu rozptylu θ jednoznačně přiřazena energie odraženého iontu E_i . Často jsou používány lehké ionty (He^+ , Ne^+) a úhel rozptylu $\theta = \pi/2$. Vztah (4.4) - a tedy i výpočet M_L - se pak značně zjednoduší, získá tvar

$$E_i = E_{ip} \frac{M_L - M_i}{M_L + M_i} \quad (4.15)$$

Výsledkem měření je energetické spektrum iontů, kde každému typu atomů povrchové



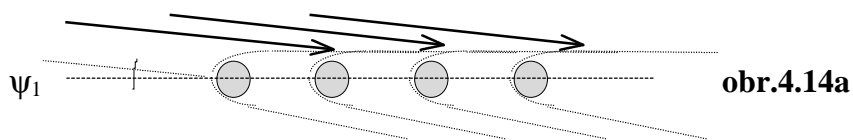
obr.4.12



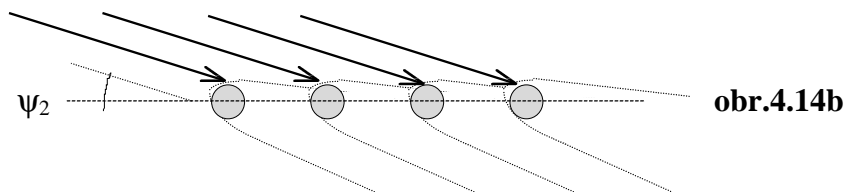
obr.4.13

vrstvy odpovídá pík o určité energii (schematicky na obr.4.12). Na obr.4.13 je spektrum neočištěného povrchu slitiny kovů Al, Cu, Pb (nepřesně překresleno z [4], obr.4.16, str.283). Kvantitativní analýza je obtížná vzhledem k efektům stínění a vzhledem k poměrně vysoké pravděpodobnosti neutralizace rozptýlených iontů.

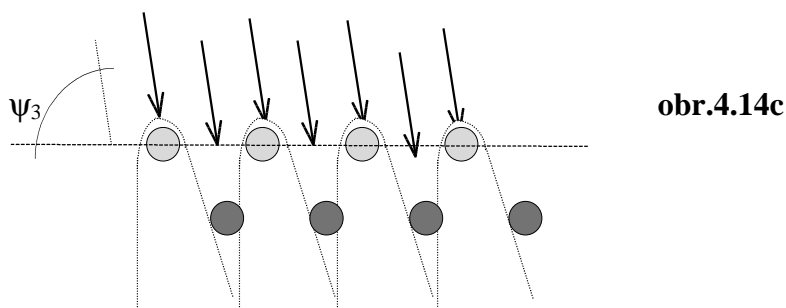
U monokrystalických povrchů je spektrum ovlivněno i strukturou: v závislosti na úhlu dopadu iontů se může projevit vzájemné stínění povrchových atomů. Na obr.4.14 je znázorněna situace pro tři velikosti úhlu dopadu: a) ionty dopadají téměř rovnoběžně s povrchem (úhel ψ_1), atomy jsou odstíněny; b) ionty dopadají pod kritickým úhlem (ψ_2), rozptyl může být pozorován; c) atomy povrchu se chovají jako vzájemně nezávislá rozptylová centra (úhel ψ_3). Známe-li velikost stínícího kužele, můžeme z velikosti kritického úhlu určit vzdálenosti atomů na povrchu. Na obr.4.15 je spektrum TiC (111) (povrchové atomy jsou Ti) získané rozptylem iontů He^+ o počáteční energii 1 keV do úhlu $\theta = 163^\circ$ (nepřesně překresleno z [5], str.294, obr.8.16). Jako kritický byl stanoven úhel $\psi_c = 13.5^\circ$ (z inflexního bodu počáteční části spektra) a vzdálenost povrchových atomů 5,3 Å.



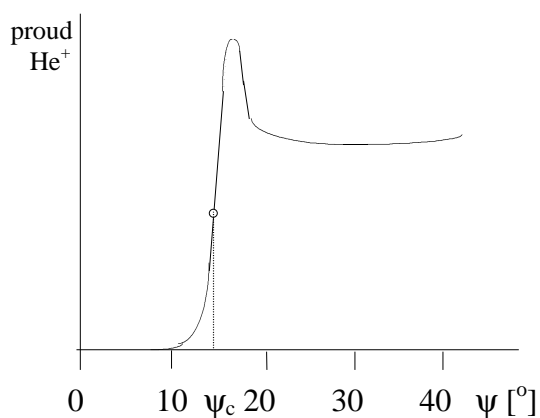
obr.4.14a



obr.4.14b



obr.4.14c



obr.4.15

2) **Rozptyl rychlých iontů:** $E_{ip} \sim$ stovky keV - jednotky MeV, spektroskopie HEIS \equiv RBS (**H**igh **E**nergy **I**on **S**pectroscopy, **R**utherford **B**ack-**S**cattering).

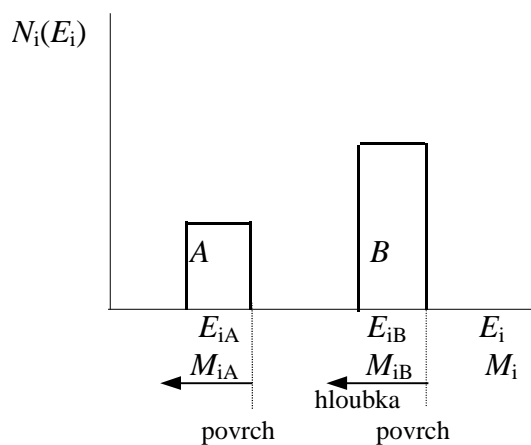
Existuje řada odlišností mezi experimentální aparaturou pro metodu RBS a aparaturou pro LEIS; aparatura RBS musí být přizpůsobena vysokému napětí, častěji se sleduje i rozptyl do velkého úhlu blízkému 180° . K detekci iontů jsou používány polovodičové detektory (např. Si s povrchovou bariérou), které současně slouží i k

analýze iontů podle energií. Pod dopadem iontů v nich totiž vznikají volné nosiče, jejichž počet je úměrný energii iontu. Výsledný signál je registrován multikanálovým analyzátozem.

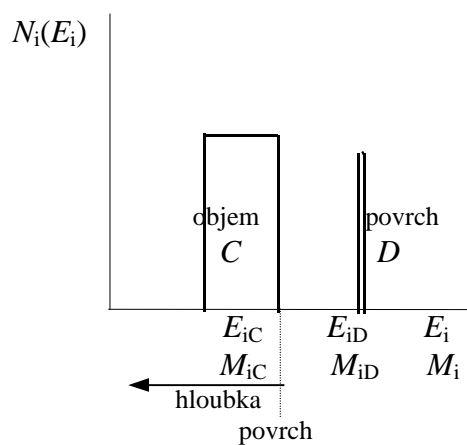
Kvantitativní analýza je jednodušší než v předchozím případě zejména proto, že zřídka dochází k neutralizaci iontu a že kužely stínění jsou poměrně úzké ve srovnání se vzdálenostmi jednotlivých atomů. To současně znamená, že průnik iontů do látky je poměrně velký (při implantaci obvyklými ionty dopantů jako jsou kyslík, dusík, As, B atd. činí řádově desetiny μm).

Výpočet energie iontů rozptýlených do určitého úhlu pružnou srážkou s atomem určité hmotnosti se opět provádí pomocí vztahu (4.4), veličiny v něm vystupující představují hodnoty energií těsně před srážkou (E_{ip}) a těsně po ní (E_i). Protože se však v případě rychlých iontů jedná o ionty procházející látkou, musíme brát v úvahu, že každý iont postupně ztrácí energii nepružným buzením elektronů (volných i vázaných k atomovým zbytkům). Energie, s níž iont vstupuje do srážky, bude tedy záviset na hloubce, ve které se srážka odehrává. Ke stejným ztrátám bude docházet i u rozptýleného iontu. Výsledkem je, že energetické rozdělení odražených iontů může pro jeden prvek obsahovat energie od maximálních, získaných rozptylem na povrchové vrstvě, až po nejmenší energie, odpovídající tomu, že k uvažované pružné srážce došlo v hloubce určené doběhem iontu nebo tloušťkou analyzované vrstvy.

Výše popsané nepružné ztráty energie jsou dány účinným průřezem brzdění ε (vztah (4.13)). Ukazuje se, že tato veličina má v širokém rozmezí energií konstantní hodnotu. Tato skutečnost je významná, protože umožňuje, abychom lineárně přiřadili pokles energie odražených iontů a hloubku jejich původu; škálu energií na energetickém rozdělení iontů



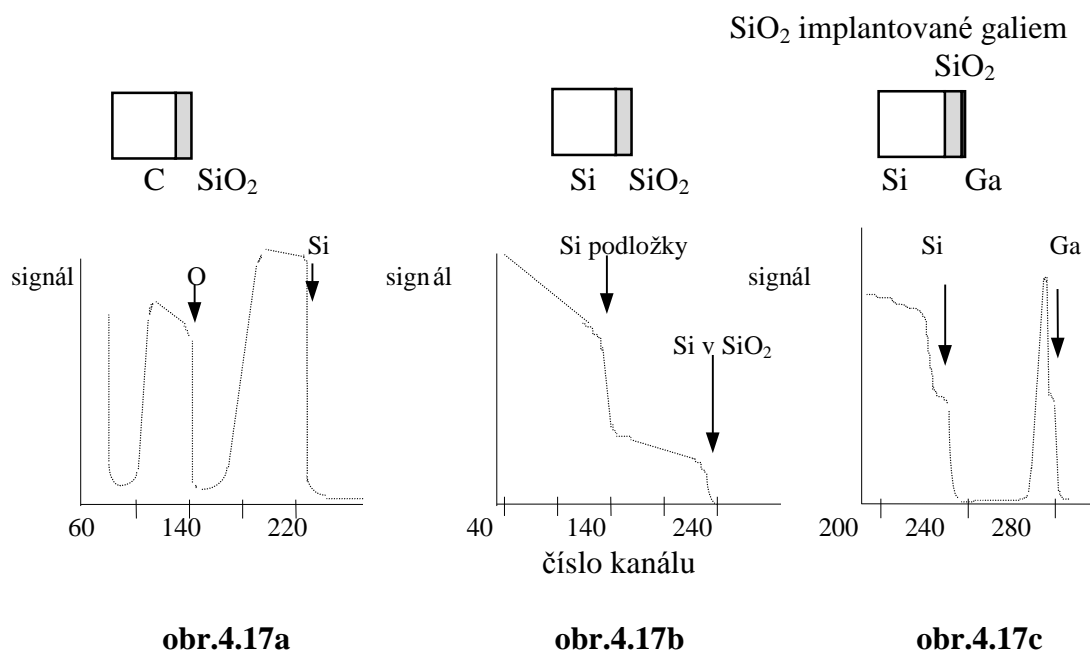
obr.4.16a



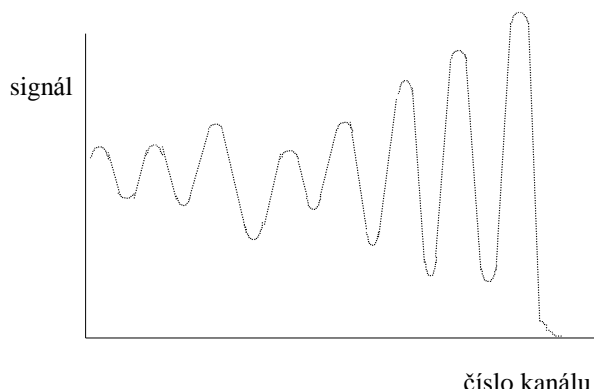
obr.4.16b

tak můžeme přeměnit na škálu souřadnice kolmé k povrchu (hloubkovou stupnici); hloubkové stupnice jednotlivých rozptylujících prvků se mohou lišit. Podle hrany rozdělení na straně vyšších energií pak přiřadíme hmotnost rozptylujících atomů (škálu prvků). Spektrum RBS pro látku, sestávající z různých prvků, je schematicky znázorněno na obr.4.16. Na obr.4.16a je spektrum látky skládající se z atomů A a B, pro které platí $M_{iA} < M_{iB}$. Obr.4.16b představuje spektrum látky z lehčích atomů C, pokryté povrchovou vrstvou těžších atomů D.

Metoda RBS byla původně vyvinuta pro potřeby jaderné fyziky - k analýze čistoty a tloušťky terčů. V současné době je její používání rozšířeno do všech oborů, vyžadujících analýzu povrchů a tenkých vrstev - silně se uplatňuje např. v elektronickém výzkumu a průmyslu. Příklady jejího použití jsou na následujících obrázcích (nepřesně překreslených z [4] a [5]). Na obr.4.17a je rozptylové spektrum He^+ iontů získané na vrstvě SiO_2 o tloušťce asi 5000Å, která byla nanášena na uhlíkové podložce. Energie iontů činila 2 MeV. Analyzován byl kysličník SiO_2 . Na obr.4.17b ([5] str.319, obr.9.12) je spektrum křemíkové podložky a vrstvy SiO_2 o tloušťce cca 2600Å, sledován je křemík v obou materiálech. Na obr.4.17c ([5] str.320, obr.9.13) je stejná struktura jako v předešlém případě, vrstva SiO_2 je implantovaná Ga ionty o poměrně nízké energii 20 keV (implantace s malou hloubkou). Na všech obrázcích ukazují šipky energii (číslo kanálu), odpovídající povrchu příslušné vrstvy.



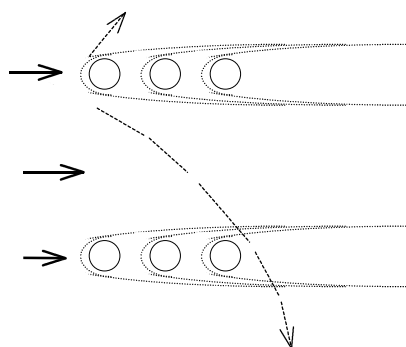
Na obr.4.18 ([4] str.306, obr.4.28) je spektrum (He^+ , 250 keV) vrstevnaté struktury Al - Au,



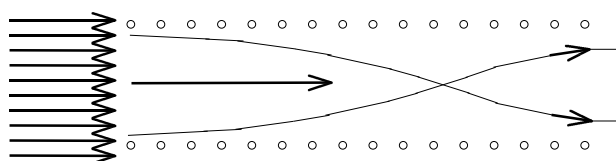
kde tloušťky hliníkových vrstev činily asi 100Å a vrstvy zlata asi 10Å. Sledovány byly atomy zlata.

U rychlých iontů je nezanedbatelným jevem kanálování (channelling), které nastává, jestliže ionty dopadají na monokrystalickou látku ve směru rovnoběžném s hustě obsazenými (nízkoindexovými) rovinami a představuje postup iontů mezi nimi do hloubky podstatně větší než v jiných směrech. Jen ionty, dopadající do těsné blízkosti povrchového atomu, se mohou odrazit do libovolného směru, ostatní jsou vedeny srážkami s velkým srážkovým parametrem, tj. s odrazem do malého úhlu, prostorem mezi uvažovanými rovinami. Situace je znázorněna na obr.4.19.

Kanálování je jevem, který silně ovlivní závislost výtěžku rozptylu iontů na úhlu dopadu. Dopad pod úhlem větším, než jaký může vyvolat kanálování, dává spektra takového typu, jaká

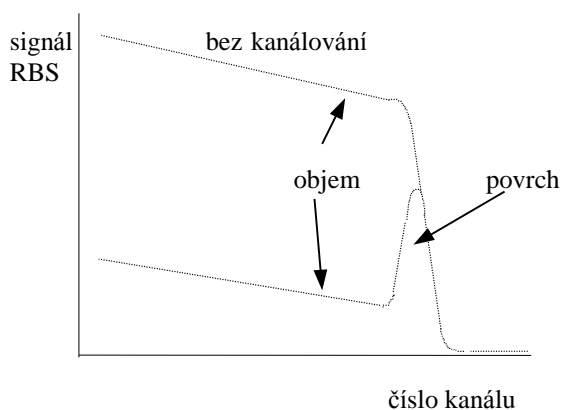


obr.4.19a



obr.4.19b

jsou znázorněna např. na obr.4.17. Dopad pod úhlem odpovídajícím kanálování velmi sníží pravděpodobnost výstupu rozptýlených iontů z látky a na spektru se objeví slabý signál z



obr.4.20

objemu, doprovázený zřetelnějším signálem z povrchové roviny (pík na obr.4.20). Příklad spekter vyvolaných dopadem iontů pod „náhodným“ úhlem ψ_n (random spectrum) a pod úhlem kanálování (aligned spectrum) je na obr. 20 ([5], str.324, obr.9.18].

Iontová implantace.

Ionty, které v látce ztratí svou energii, zůstávají v ní zabudovány a vytvářejí příměsí. Tento jev slouží jako jedna z významných možností dotace polovodičových materiálů pro elektronické účely. Metoda na něm založená nese název *iontová implantace*. Ionty jsou do látky vpravovány ostřelováním terčíku monochromatickým svazkem iontů o vysoké energii.

Parametry implantace jsou: energie iontů E_p (nejčastěji 20 - 300 keV, používá se až několik MeV), iontový proud I (μA - mA) a implantační dávka Q ($Q = \int I dt$). Svazek je možno rastrovat po povrchu terčíku. Energií je ovládána hloubka průniku iontů R_p (až desetiny μm), dotační dávka určuje výslednou koncentraci příměsí. Volbou těchto parametrů a jejich případnou změnou během implantačního procesu je možno vytvořit dotační profil požadovaného tvaru.

Při vytváření dotačního profilu je ovšem nutno brát v úvahu, že průvodním jevem iontové implantace je vznik četných defektů v monokrystalické struktuře základního materiálu. Po implantaci musí následovat „vyhojení“ poruch (obvykle zahřátím materiálu), přičemž se dotační profil poněkud pozmění.

Hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů.

(SIMS, Secondary Ion Mass Spectroscopy)

[5] Walls J.M., editor: Methods of Surface Analysis, Cambridge University Press, Cambridge 1989

Bylo přednášeno mimo přednášku F 332.

Aplikován dopad primárních iontů o energii 100eV - 10 keV a hustotě proudu v rozmezí nA/cm^2 - mA/cm^2 . Analyzovány jsou sekundární částice - ionty (SIMS) nebo řídkěji neutrální částice (SNMS).

Zdroje primárních částic:

- 1) iontové dělo - inertní plyny (často Ar), někdy i kyslík
- 2) duoplazmatron - dtto
- 3) ionizace kapalných kovů - prvky kapalné při mírně zvýšené teplotě (Ga, Cs)
- 4) svazek neutrálních atomů - v metodě FABMS (FABSIMS).

FABMS - **F**ast **A**tom **B**ombardment **M**ass **S**pectroscopy (**F**ast **a**Atom **B**eam **S**IMS): svazek rychlých iontů (500 eV - 2000 eV) o proudu 10 nA/cm^2 - 1 pA/cm^2 prochází komůrkou s inertním plynem o tlaku cca 10^{-4} mbar, neutralizuje se (cca 10%) záchytem elektronů náhodně se pohybujících atomů inertního plynu. Přitom atomy svazku prakticky neztrácejí svoji původní kinetickou energii. Výhoda použití neutrálního svazku spočívá v tom, že nenabíjí vzorek ani v případě, že je tvořen materiálem o velmi nízké vodivosti.

Při použití iontového primárního svazku je nabíjení špatně vodivého vzorku často kompenzováno tím, že na vzorek současně dopadá i svazek pomalých elektronů.

Výtěžek S sekundárních částic činí asi 1 - 10, přičemž počet neutrálních částic převyšuje počet iontů cca o tři řády. Výtěžek závisí na parametrech primárního svazku.

- 1) Roste s primární energií částic
- 2) roste s proudovou hustotou svazku
- 3) roste hmotností primárních částic

4) je maximální při úhlu dopadu (měřeno od normály k povrchu) 60 - 70°. Na energii také závisí velikost exponované plošky (je důležité zejména při rastrování, kde může mít lineární rozměr cca 300 μm - 500 \AA).

Proud sekundárních částic I_s^M je možno vyjádřit vztahem

$$I_s^M = I_p S R^+ \Theta_M h$$

kde I_p označuje proud primárních částic, R^+ je pravděpodobnost, že sekundární částice bude v iontovém stavu, Θ_M značí pokrytí povrchu zkoumanými atomy (molekulami) a h je transmise systému.

Pomocí uvedeného vztahu můžeme posoudit přibližnou životnost monovrstvy zkoumané látky během analýzy:

V monovrstvě je cca 10^{15} atomů/ cm^2 , i_p uvedeme v počtu částic/ s/cm^2 ; maximální životnost t_m bude

$$t_m = \frac{10^{15}}{S i_p}.$$

Např. pro $I_p = 1 \text{ nA}/\text{cm}^2$, tj. 10^{10} částic/ s/cm^2 a $S=1$ bude životnost monovrstvy $t_m=10^5$ s.

Z uvedeného jsou zřejmé požadavky na velikost primárních proudů při jednotlivých modifikacích metody SIMS (SSIMS, DSIMS).

SSIMS (Statický SIMS): velmi malé primární proudové hustoty cca 5 nA/cm^2 , stav povrchu se analýzou prakticky neovlivňuje

DSIMS (dynamický SIMS): primární proudy o několí řádů větší, materiál povrchu se postupně odbombardovává.

K registraci sekundárních částic je obvykle používán hmotnostní spektrometr - kvadrupólový nebo „time of flight“ (TOF), v případě metody SNMS s předběžnou ionizací.

Závislost proudu sekundárních iontů na parametrech vzorku:

1) kladné ionty - $I_{s+}^M \approx e^{-K_+ V_i}$

záporné ionty - $I_{s-}^M \approx e^{-K-S}$

K_+ , K , jsou konstanty, V_i ionizační potenciál, S elektronová afinita atomu.

2) I_{s+}^M je silně zvětšený přítomností kyslíku nebo jiných elektronegativních prvků.

3) energetické rozdělení iontů má maximum v oblasti 5 - 10 eV a chvost až do několika stovek eV.

Použití metody:

Povrchová analýza (SSIMS), sleduje se chemické složení (čistota) povrchu včetně chemické struktury (produktem nejsou jen jednotlivé atomy, ale i klastry).

Hloubkové profily (DSIMS), během odbombardování materiálu vzorku je možno sledovat výskyt jednotlivých prvků (klastřů).

Mikroskopie (použití rastrování).

Ke kvantitativní analýze se používají různé modely, stanovující pravděpodobnost vzniku ionizovaných (neutrálních) sekundárních částic. Jsou odlišné pro různé typy látek - kovy, izolátory a iontové materiály.

Příklady: [5] str. 189, 219, 241, 249, 250