

# SPEKTROSKOPIJA TANKIH PLASTI Z RUTHERFORDOVIM POVRATNIM SIPANJEM (RBS)

P. Panjan, Ž. Šmit, A. Cvelbar, A. Batagelj, M. Budnar, P. Pelicon, B. Navinšek, G. Dražič, M. Remškar, A. Zalar\* in B. Praček\*, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 61111 Ljubljana, \* Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 61000 Ljubljana

## Thin film analysis by Rutherford backscattering spectrometry (RBS)

### ABSTRACT

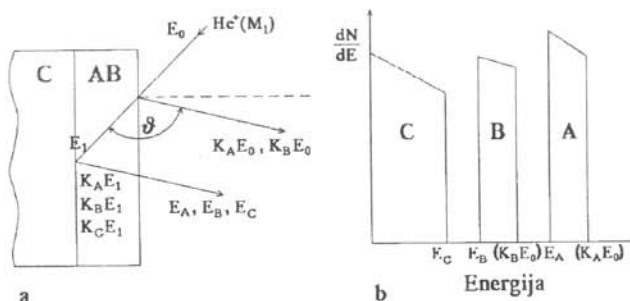
The general physical principles of Rutherford backscattering spectrometry as an almost classical non-destructive technique for thin film analysis are discussed. Since a few years, RBS applications have greatly increased. This technique have been used also on the Jožef Stefan Institute since three years. In this article some examples of RBS spectra obtained on various thin film structures are presented. Cross sectional transmission electron micrographs and depth profiles obtained by Auger electron spectroscopy of the same samples are shown.

### POVZETEK

V prispevku so opisani osnovni fizikalni principi spektrometrije z Rutherfordovim povratnim sipanjem ionov. Metoda RBS je klasičen postopek nedestruktivne analize tankih plasti. V zadnjih nekaj letih se je uporaba te spektroskopije zelo povečala. Od leta 1990 jo uporabljamo tudi na Institutu Jožef Stefan. V prispevku so predstavljeni nekateri primeri RBS spektrov, ki smo jih dobili na različnih tankoplastnih strukturah. RBS meritve smo dopolnili z elektronsko mikroskopskimi posnetki in AES globinskimi profili istih vzorcev.

## 1 Uvod

Metoda RBS je že več kot tri desetletja najpogosteje uporabljena tehnika za nedestruktivno analizo tankih plasti. Bistvo metode je obstreljevanje površine vzorca z visokoenergijskimi (nekaj 100 keV do nekaj MeV) lahкими ioni ( $H^+$ ,  $He^+$ ) in merjenje energije tistih vpadlih ionov, ki se sipajo za velik kot (tj. povratno) na jedrih atomov tarče (slika 1) /1-4/. Proces povratnega sipanja je prožen (elastičen) trk med vpadlim ionom in jedrom atoma tarče.



Slika 1. (a) Rutherfordovo povratno sipanje ionov z energijo  $E_0$  na tarči, ki je sestavljena iz dvokomponentne tanke plasti AB in podlage iz atomov C. (b) Shema oblike Rutherfordovega spektra; v spektru so označena energijska območja, ki ustrezajo atomom vrste A in B iz plasti in atomom C iz podlage [4].

Trk je prožen, če je energija vpadlega iona veliko večja od vezavne energije elektronov v atomu in če je hkrati manjša od energije, pri kateri se začnejo pojavljati jedrske reakcije in resonance. Energijo iona po sipanju lahko izračunamo, če upoštevamo zakona o ohranitvi gibalne količine in kinetične energije:

$$E_1 = \left\{ \frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \vartheta} + M_1 \cos \vartheta}{M_1 + M_2} \right\} E_0 = K E_0$$

Energija povratno sipanih ionov ( $E_1$ ) je torej odvisna od njihove mase ( $M_1$ ) in energije ( $E_0$ ), mase atomov tarče ( $M_2$ ) in sipalnega kota ( $\vartheta$ ). Če je tarča sestavljena iz različnih atomov, potem je razmerje med energijo sipanih in energijo vpadnih ionov (kinematski faktor K) za različne vrste atomov različno, kar nam omogoča kvalitativno masno analizo tarče. V energijskem spektru povratno sipanih ionov se signal, ki ustreza različnim vrstam atomov, pojavi pri različnih energijah. Zaželeno je, da je ta energijska razlika čim večja. To je možno, če izberemo čim večjo energijo in čim večjo maso vpadnih ionov (pri tem pa mora razmerje  $M_1/M_2$  ostati manjše od 1, sicer povratnega sipanja ni!) in če postavimo detektor tako, da je sipalni kot čim bližje kotu  $180^\circ$ . Samo za primerjavo: če uporabimo helijevime ione, je masna ločljivost štirikrat večja od tiste, ki jo dosežemo s protoni. Ker je kinematski faktor za  $He^+$  ione manjši kot za protone so tudi širine vrhov v spektru za  $He^+$  ione štirikrat širše od tistih, ki jih dobimo s protoni.

Tudi globinsko ločljivost izboljšamo, če za analizo uporabimo težje ione. Najboljša ločljivost, ki jo lahko dosežemo, je več kot 10 nm, kar pa je v primerjavi z drugimi metodami (npr. AES globinska analiza) bistveno slabše, zato metode RBS ne moremo uporabiti za analizo večplastnih struktur, ki vključujejo plasti z debelino okrog 10 nm ali manj.

Pri obravnavi povratnega sipanja ionov moramo upoštevati tudi, da se le-to zgodi na različnih globinah vzorca. Informacijo o globini, na kateri je prišlo do jedrskega trka dobimo, če upoštevamo energijske izgube vpadlega iona zaradi sipanja na elektronih in ionizacije na njihovi poti do mesta, kjer je prišlo do povratnega sipanja, in na njihovi poti nazaj. Račun pokaže, da je izguba na enoto opravljene poti iona skozi snov sorazmerna z atomsko gostoto snovi (N). Specifična izguba energije je odvisna tudi od mase vpadlih ionov in je npr. za He ione štirikrat večja kot za protone.

Energijski spekter povratno sipanih ionov nam torej da informacijo o sestavi tarče in o debelinah posameznih plasti. Največja debelina plasti, ki jo še lahko analiziramo, je odvisna od mase ionov in njihove energije in je največ nekaj  $\mu\text{m}$ .

Verjetnost za proces povratnega sipanja ionov je zelo majhna. Večina vpadlih delcev se namreč vgradi v material (implantacija). Diferencialni presek za sipanje ionov podaja znamenita Rutherfordova formula, ki pove da je presek za sipanje sorazmeren:

- kvadratu vrstnega števila vpadlih ionov
- kvadratu vrstnega števila atomov tarče in
- obratno sorazmeren kvadratu energije vpadlih ionov.

Občutljivost metode RBS je torej velika za težke atome in majhna za lahke.

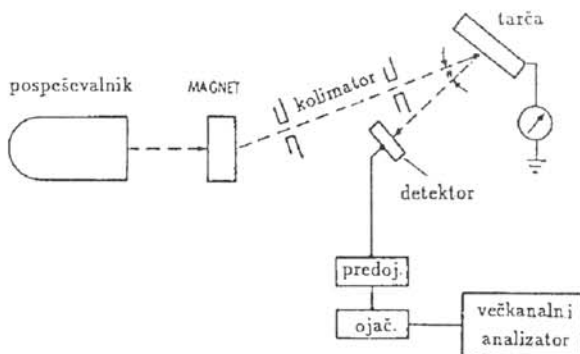
Ugotovljamo, da lahko z metodo RBS določamo absolutno razmerje različnih elementov brez uporabe standardov. Za simulacijo izmerjenega RBS spektra je poleg podatkov, ki se nanašajo na samo postavitev merilnega sistema in ki so seveda stalni (energija, vrsta in vpadni kot ionov glede na tarčo, kot med normalo na tarčo in smerjo detektorja), potreben še podatek o vrsti ionov in prostorninski gostoti atomov tarče  $N$  ( $\text{at./cm}^3$ ) (v primeru tankih plasti pa površinska gostota atomov tarče  $S$  ( $\text{at./cm}^2$ );  $S = N \cdot d$ , kjer je  $d$  debelina plasti).

Metodo RBS smo pričeli uporabljati na Institutu Jožef Stefan pred nekaj leti. Naprava je postavljena v Odseku za jedrsko fiziko in omogoča analizo vzorcev s protoni in helijevimi ioni. Energije le-teh so lahko med 0.8 in 1.5 MeV. Namen prispevka je seznaniti strokovnjake s področja tankih plasti in površin na možnosti Rutherfordove spektroskopije. Zato bomo v prispevku predstavili nekaj značilnih primerov uporabe omenjene metode.

## 2 Eksperimentalni del

Rutherfordov spektrometer je sestavljen iz (slika 2) /4/:

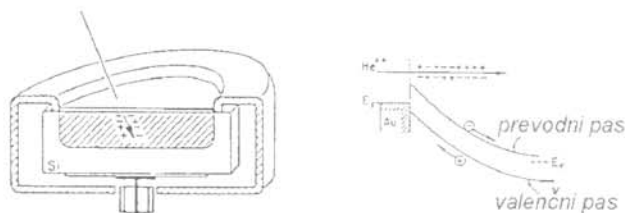
- izvira visokoenergijskih ionov
- vakuumske posode s tarčami
- detektorja ionov
- elektronskega in računalniškega sistema za zajemanje podatkov



Slika 2. Shema eksperimentalnega sistema za merjenje Rutherfordovih spektrov [4].

Izvir protonov ( $\text{H}^+$ ) in helijevih ionov ( $\text{He}^+$ ) je v našem primeru Van de Graaffov pospeševalnik. Ioni iz RF ionskega izvira potujejo najprej skozi sistem pospeševalnih elektrod in ionskih leč ter nazadnje skozi magnetno polje, s katerim izberemo ione s točno določeno energijo (n.p. 1.2 MeV) in maso ( $\text{H}^+$ ,  $\text{He}^+$ ). Energijo ionov lahko določimo do 5 keV natančno, to je 0.2%. Z dvema zaslonkama omejimo presek ionskega curka na približno  $3 \times 3$  mm. Divergenca curka je  $< 0.3^\circ$ .

Komora s tarčami in detektorjem je sestavni del vakuumskega sistema pospeševalnika. Kot med normalo na tarčo in smerjo vpadnega curka je  $40^\circ$ . Uporabili smo silicijev polprevodniški detektor s površinsko zaporno plastjo (to je tanka plast polprevodnika tipa p na debelem polprevodniku tipa n, ter Al in Au kontaktni elektrodi na površini n oz. p polprevodnika) (slika 3). Visokoenergijski ioni na poti skozi zaporno plast detektorja povzročijo nastanek parov elektron-vrzel. Merimo tok skozi diodo v zaporni smeri. Število sunkov je odvisno od števila vpadlih ionov, velikost sunka pa je odvisna od energije vpadlega iona. Ločljivost detektorja pri energiji ionov 1 MeV je 19 keV. Pulz iz detektorja vodimo preko predojačevalnika in ojačevalnika v večkanalni analizator.



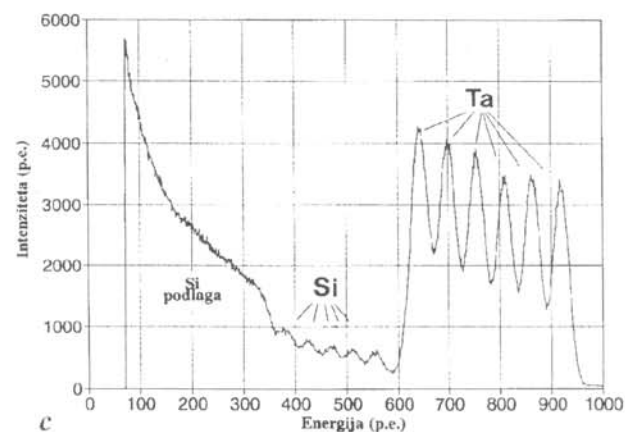
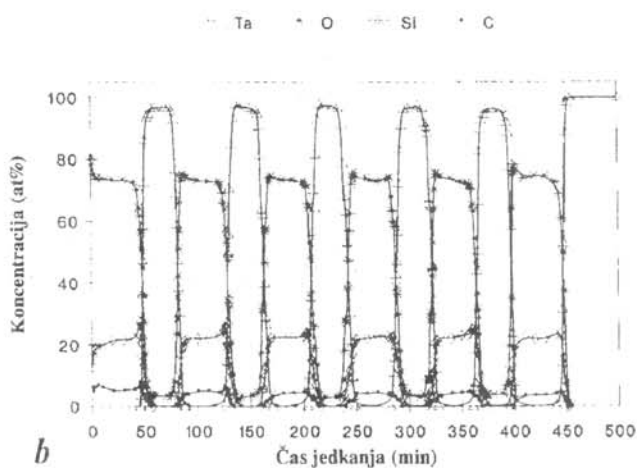
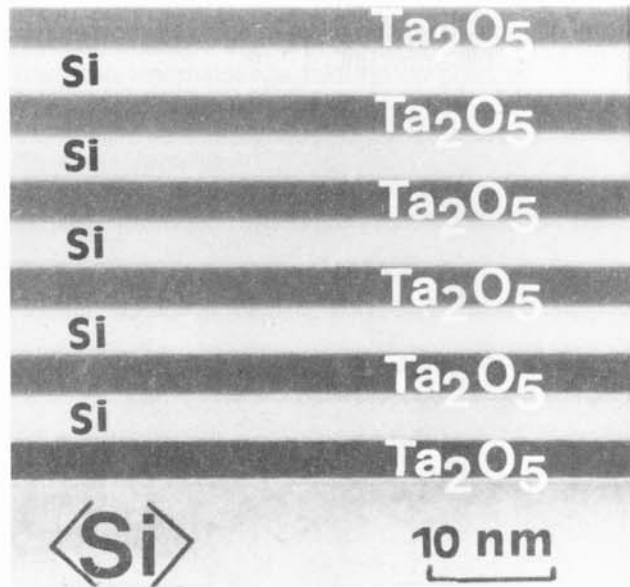
Slika 3. Shema detektorja s površinsko zaporno plastjo [2].

Za simulacijo izmerjenih spektrov smo uporabili računalniški program GISA 7.1 (avtor programa je Jaakko Saarilahti, Semiconductor Laboratory, VTT, Technical Research Centre of Finland, Espoo).

## 3 Rezultati in diskusija

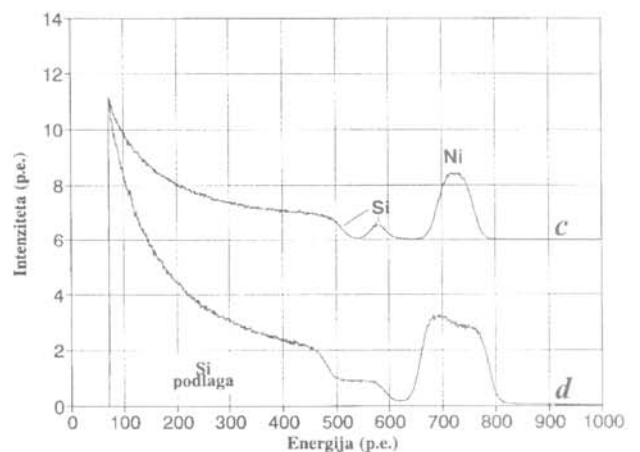
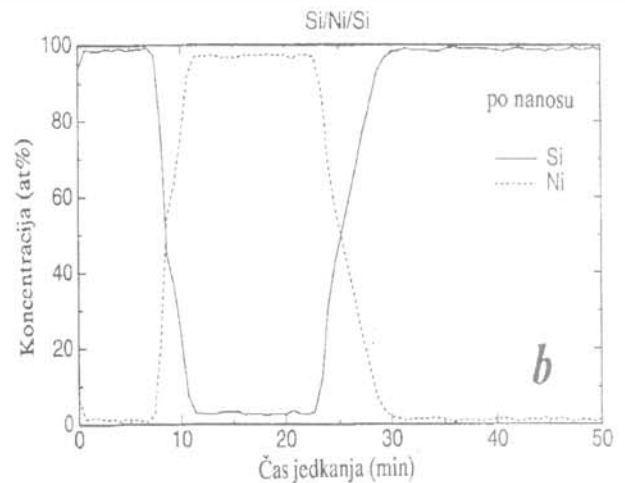
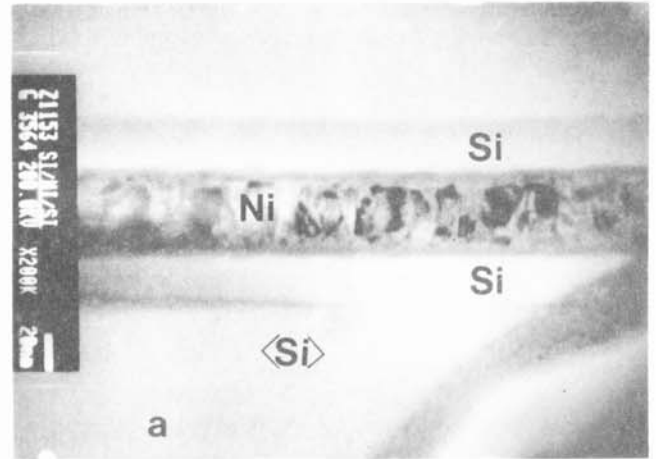
Z naprševanjem v napravi Sputron smo na silicijevi rezini pripravili večplastno strukturo  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Si}$ , v kateri sledi izmenično šest plasti  $\text{Ta}_2\text{O}_3$  (debelina posamičnih plasti je  $d = 30$  nm) in 5 plasti Si ( $d = 32$  nm). Slika 4a kaže posnetek prereza te strukture, ki smo ga naredili s presevnim elektronskim mikroskopom, slika 4b pa Augerjev globinski profil. RBS spekter te strukture, ki smo ga posneli s  $\text{He}^+$  ioni z energijo 1.2 MeV, pa je prikazan na sliki 4c. Ker so kinematični faktorji za Ta, Si in O zelo različni, se vrhovi v spektru, ki ustrežajo omenjenim elementom, nahajajo pri zelo različnih energijah. Tudi debelina posameznih plasti je v tem primeru takšna, da prekrivanja Ta in Si vrhov ni. Ker je kinematični faktor za kisik najmanjši, najdemo njegove vrhove pri najnižjih energijah, kjer so naloženi na signal, ki ustreza Si podlagi. Kisikovi vrhovi so zelo šibki in zato v spektru

teško prepoznavni. Širina vrhov je premosorazmerna produktu volumnske gostote atomov N (št. at./cm<sup>3</sup>) v izbrani plasti in debeline plasti d. Če poznamo gostoto plasti, lahko določimo njeno debelino in obratno.



Slika 4. Posnetek prereza večplastne strukture Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Si, ki smo ga naredili s presevnim elektronskim mikroskopom (a), AES globinski profil (b) in RBS spekter izmerjen s helijevimi ioni z energijo 1.2 MeV (c)

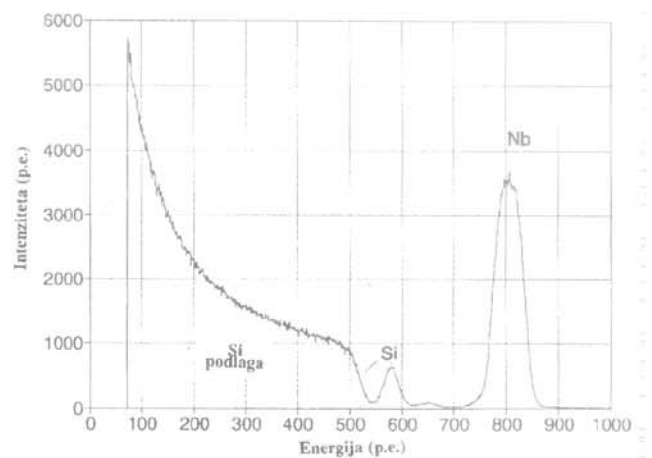
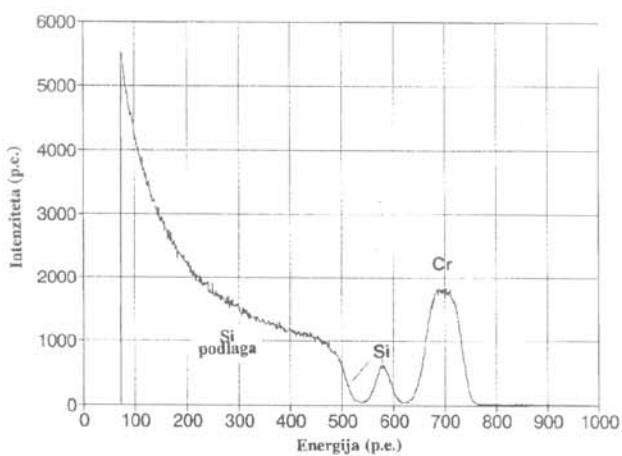
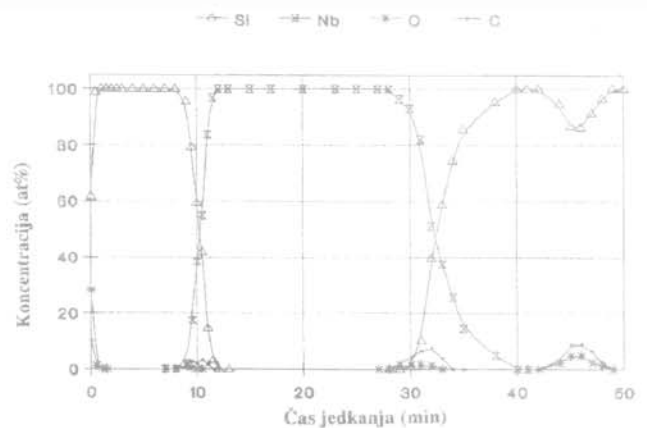
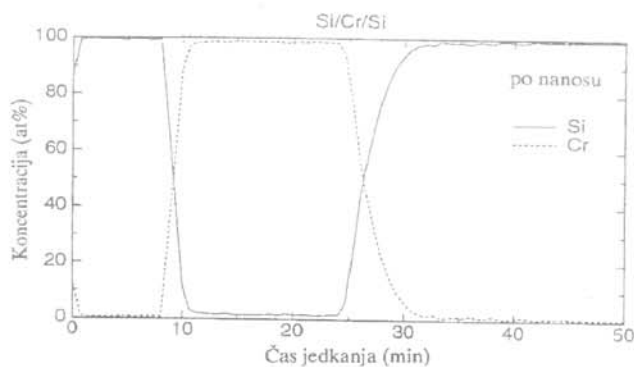
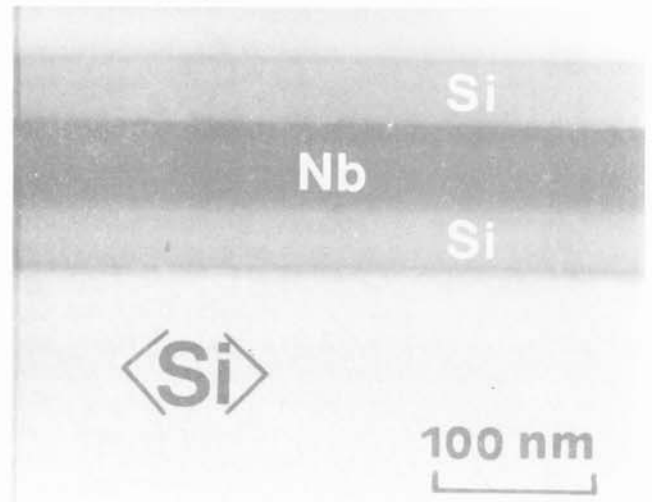
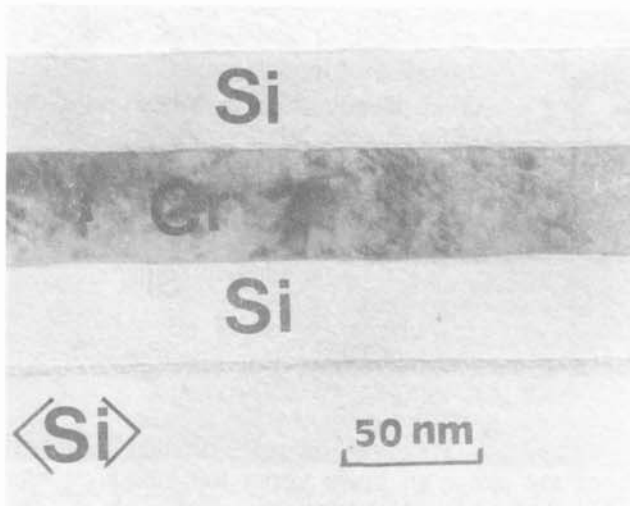
Naslednji primer je struktura Si/Ni/Si-⟨Si⟩ (40nm/50nm/40nm) (slika 5a). RBS spekter te strukture po nanosu je prikazan na sliki b. V spektru vidimo dva vrhova: močnejši, ki se nahaja pri višji energiji, pripada niklju, manjši pa silicijevi tanki plasti, ki se



Slika 5. Elektronsko mikroskopski posnetek prereza Si/Ni/Si tankoplastne strukture, ki smo jo napršili na silicijevo podlago (a), AES globinski profil (b) in RBS spektri istega vzorca po pripravi (c), in po pregretju na 310°C (d).

nahaja na površini vzorca, medtem ko je vrh spodnje silicijeve plasti priložen RBS signalu Si podlage, zato ga ne razločimo. Silicijeve rezine s to strukturo smo segreti v inertni atmosferi na 310°C in iz RBS spektrov poizkusili ugotoviti ali so pri tem nastali nikljevi silicidi in kakšno stehiometrično sestavo imajo. Na sliki 6c je prikazan RBS spekter te strukture po segretju na

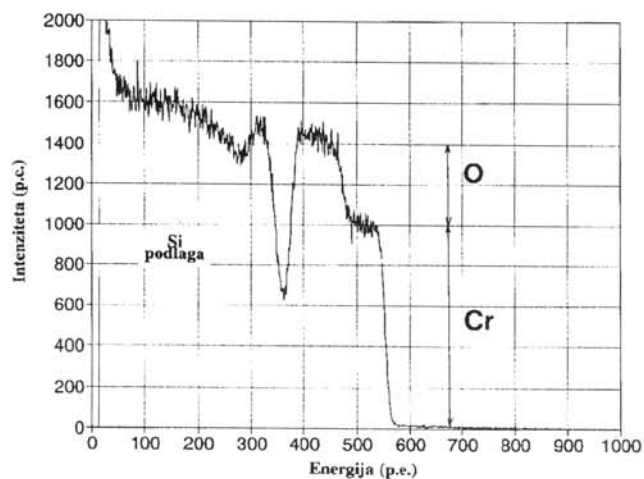
310°C. Tako v signalu niklja kot silicija se pojavi stopnica, ki ustreza plasti NiSi. Stopnica v nikljevem vrhu se pojavi zato, ker je v tej plasti gostota nikljevih atomov manjša kot v čistem niklju, medtem ko se stopnica v silicijevem vrhu pojavi zato, ker silicijevi atomi difundirajo v plast niklja in se torej geometrijsko premaknejo bliže površini.



Slika 6. Elektronsko mikroskopski posnetki prereza Si/Cr/Si (a) in Si/Nb/Si (b) tankoplastnih struktur, odgovarjajoča AES globinska profila (c, d) in RBS spektri istih struktur (e, f), ki smo jih izmerili s helijevimi ioni z energijo 1.2 MeV. Plasti smo napršili na silicijeve podlage.

Sliki 6e in 6f prikazujeta RBS spekter podobnih struktur, vendar s to razliko, da smo nikelj nadomestili s kromom oz. niobijem. Elektronsko mikroskopska posnetka prerezov omenjenih struktur sta prikazana na slikah 6a in 6b, AES globinska profila /5/ pa na slikah 6c in 6d. Debeline silicijevih plasti so v vseh primerih približno enake (~35-40 nm). Zaradi različnih vrednosti kinematskega faktorja so položaji vrhov Ni, Cr in Nb v RBS spektru različni.

Na sliki 7 pa vidimo RBS spekter 1.2  $\mu\text{m}$  debele tanke plasti  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ki smo ga posneli s protoni. Ker je plast debela, se vrhova kroma in kisika delno prekrivata (levo od stopnice). Iz razmerja intenzitet signalov kroma in kisika lahko določimo stehiometrijsko sestavo plasti. Za analizo s helijevimi ioni je ta plast predebela.



Slika 7. RBS spekter 1.2  $\mu\text{m}$  debele tanke plasti  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ki smo jo napršili na silicijevo podlago, izmerjen s protoni z energijo 1.2 MeV.

#### 4 Sklep

Možnosti uporabe metode RBS so zelo široke. Uporabljamo jo lahko ne samo za analizo tankih plasti in večplastnih struktur, pač pa tudi za študij difuzije in implantacije v mikroelektroniki in metalurgiji, za študij oksidacije ter korozije itd. Metoda je nedestruktivna, čeprav pride v nekaterih primerih do znatnih radiacijskih poškodb (npr. GaAs). Analiza s to metodo je

relativno hitra, saj traja praviloma manj kot 30 minut. Njena največja prednost je kvantitativna narava dobljenih podatkov. Debelino plasti lahko na ta način določimo brez uporabe standardov. Hkrati nam metoda omogoča masno in globinsko analizo vzorca. To pomeni, da lahko iz spektra ugotovimo npr. količino nečistoč v plasti in kakšna je njihova porazdelitev skozi plast. Debelina vzorca, ki ga lahko analiziramo je 1-2  $\mu\text{m}$ , globinska ločljivost 10 do 30 nm (He ioni, 1 MeV) in energijska ločljivost 15 keV. Glavni oz. značilni parametri metode so zbrani v Tabeli I /1/.

#### Tabela I: Značilni parametri RBS spektrometrije /1/

Analizni curek:  $\text{H}^+$ ,  $\text{He}^+$ , drugi lahki ioni

Energija ionov: 1-3 MeV

Premer curka: ~0.5-1.0 mm (~2  $\mu\text{m}$  z mikrocurkom)

Tok curka: ~2-20 nA

Čas trajanja analize: ~5-30 min

Celoten naboj: ~1-40  $\mu\text{C}$  ( $6 \times 10^{12}$ -  $2.5 \times 10^{14}$  ionov)

Kot sipanja:  $170^\circ$

Energijski analizator: detektor s površinsko zaporno plastjo s 15-25 keV energijsko ločljivostjo

Globina analize: ~1-2  $\mu\text{m}$

Globinska ločljivost: 20-30 nm (3-4 nm, če je tarča nagnjena glede na vpadni curek ionov)

Masna ločljivost: izotopska ločljivost do ~40 ame

Občutljivost:  $10^{-2}$  -  $10^{-4}$  monoplasti za težke atome nečistoč oz. 0.1-0.01 monoplasti za lahke atome nečistoč.

Natančnost: navadno 3-5%

#### 5 Literatura

- /1/ W.A. Grant, Rutherford back-scattering spectrometry, v knjigi Methods of surface analysis (Techniques and Applications), Ed. J.M.Walls, Cambridge University Press, Cambridge (1989) 299-337
- /2/ L.C. Feldman in J.W. Mayer, Fundamentals of surface and thin film analysis, North-Holland, New York (1986)
- /3/ D. David, Surface Science Reports, Vol.16, N 7 (1992) 335-375
- /4/ Primož Pelicon, Spektrometrija tankih plasti z Rutherfordovim sipanjem, Diplomsko delo, Univerza v Ljubljani, FNT (1991)
- /5/ A. Zalar, S. Hofmann, F. Pimentel and P. Panjan, predavanje na 5. evropski konferenci ECASIA 93, Catania, Italija, 4-8. oktobra, 1993.