



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

# KALIBRACE METODY SIMS POMOCÍ IMPLANTAČNÍCH PROFILŮ

CALIBRATION OF SIMS METHOD BY IMPLANTATION PROFILES

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

MARCEL JANÁK

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PETR BÁBOR, Ph.D.

BRNO 2019



# Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	<b>Marcel Janák</b>
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce:	<b>Ing. Petr Bábor, Ph.D.</b>
Akademický rok:	2018/19

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

## **Kalibrace metody SIMS pomocí implantačních profilů**

### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů (SIMS) je analytická metoda hojně používaná v elektrotechnickém průmyslu kvůli její vysoké citlivosti. Umožňuje měření hloubkových profilů dopantů v polovodičích nebo i 3D profilování různých struktur. Výzkumná infrastruktura CEITEC disponuje zařízením TOF–SIMS5 od firmy IONTOF, které tyto analýzy umožňuje.

Při analýze vzorků z polovodičového průmyslu je důležitá možnost provádět kvantitativní analýzu koncentrací dopantů v různých polovodičích (Si, GaN, AlGaIn, SiC, ...). Standardní kalibrace metody SIMS se provádí pomocí vzorků obsahujících definované množství sledovaných prvků. Kalibrační vzorky jsou připravovány pomocí implantace ionty sledovaných prvků s energiemi v řádu stovek keV. V rámci této práce budou připraveny tyto vzorky a s jejich využitím bude provedena kalibrace zařízení SIMS. Následně bude provedeno ověření kalibrace na průmyslových vzorcích.

### **Cíle bakalářské práce:**

1. Provedte rešerši metody SIMS s důrazem na kalibraci přístrojů.
2. Provedte kalibraci přístroje TOF–SIMS5 a popište použitý postup.
3. Ověřte kalibraci na průmyslových vzorcích.

### **Seznam doporučené literatury:**

BALIGA, B., J. Fundamentals of Power Semiconductor Devices, Springer, 2008.

HEIDE, P. Secondary ion mass spectrometry an introduction to principles and practices, John Wiley & Sons, Inc. 2014.

CUI, Z. Nanofabrication, Principles, Capabilities and Limits, Springer, 2008.

REIMER, L. Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis, Springer, 1998.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2018/19

V Brně, dne

L. S.

---

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.  
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty

## **Abstrakt**

Táto bakalárska práca je zameraná na kvantitatívnu analýzu zastúpenia dopantov (C, H, Mg, O) v tranzistoroch AlGa<sub>N</sub> HEMT, vyrábaných metódou MOCVD, pomocou zariadenia TOF.SIMS 5 s céziovým a kyslíkovým odprašovaním. Dôvodom vývoja RSF metódy kvantifikácie merania SIMS sú ťažko predvídateľné javy preferenčného odprašovania a maticového efektu. Kalibračné vzorky, pripravené metódou iónovej implantácie do homogénnych a periodických štruktúr III-nitridov AlN a GaN, reprodukuje simuláciou v programe ión-atómovej interakcie TRIM. Súčasťou práce je taktiež kvantifikácia matrice (AlGa<sub>N</sub>).

## **Summary**

This bachelor thesis is concerned with a quantitative analysis of the dopant (C, H, Mg, O) distribution in MOCVD-grown AlGa<sub>N</sub> HEMTs by TOF.SIMS 5 instrument with cesium and oxygen sputtering. The main reason for the development of RSF SIMS measurement quantification method is a hardly predictable phenomenon of preferential sputtering and matrix effect. Calibration samples, prepared by ion implantation technique into homogeneous and periodic III-nitride AlN, GaN structures, are reproduced by an ion-atom interaction program TRIM. A part of this work is likewise a quantification of AlGa<sub>N</sub> matrix.

## **Klíčové slová**

Kvantitatívna analýza, dopant, AlGa<sub>N</sub> HEMT, MOCVD, TOF.SIMS 5, céziové odprašovanie, kyslíkové odprašovanie, RSF metóda, preferenčné odprašovanie, maticový efekt, iónová implantácia, III-nitridy, TRIM

## **Keywords**

Quantitative analysis, dopant, AlGa<sub>N</sub> HEMT, MOCVD, TOF.SIMS 5, cesium sputtering, oxygen sputtering, RSF method, preferential sputtering, matrix effect, ion implantation, III Nitrides, TRIM

JANÁK, M. *Kalibrace metody SIMS pomocí implantačních profilů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2019. 47 s. Vedoucí Ing. Petr Bábor, Ph.D.



**Prehlásenie**

Prehlasujem, že som bakalársku prácu *Kalibrace metody SIMS pomocí implantačních profilů* vypracoval samostatne pod vedením Ing. Petra Bábora, Ph.D., s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov uvedených v zozname literatúry.

Marcel Janák





### **Podakovanie**

Ďakujem Ing. Petrovi Báborovi, Ph.D. za odborné a prívetivé vedenie bakalárskej práce. Taktiež ďakujem Ing. Michalovi Potočkovi, Ph.D. za pomoc pri práci s prístrojom SIMS. Ing. Petrovi Kostelníkovi, Ph.D. ďakujem za prípravu kalibračných vzoriek. V neposlednej rade ďakujem svojej rodine za podporu pri štúdiu.

Marcel Janák

Analýza vzorků byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CEITEC Nano (ID LM2015041, MŠMT, 2016–2019) , CEITEC Vysoké učení technické v Brně. Analyzované vzorky boli dodané firmou ON SEMICONDUCTOR.



# Obsah

Úvod	1
<b>1 TOF-SIMS</b>	<b>3</b>
1.1 Konštrukcia zariadenia TOF.SIMS 5	3
1.1.1 Iónové delá	4
1.1.2 Analyzátor	6
1.1.3 Vákuum	8
1.2 Meranie	9
1.2.1 Hĺbkové profilovanie	9
1.2.2 RSF metóda	10
<b>2 Ión-atómová interakcia</b>	<b>13</b>
2.1 Brzdná sila	13
2.1.1 Brzdná sila jadier	13
2.1.2 Brzdná sila elektrónov	15
2.2 Odprašovanie materiálu a ionizácia	16
2.3 TRIM	18
<b>3 AlGaN HEMT</b>	<b>21</b>
3.1 III-nitridy	21
3.1.1 Dopanty	22
3.2 HEMT	22
3.3 MOCVD	23
<b>4 Kvantifikácia merania SIMS</b>	<b>25</b>
4.1 Metóda kvantifikácie vzoriek $Al_xGa_{1-x}N$	25
4.1.1 Periodická štruktúra kalibračných vzoriek	25
4.1.2 Homogénna štruktúra kalibračných vzoriek	26
4.2 Kalibračné vzorky	27
4.3 Vzorky so zvýšeným výťažkom kladných sekundárnych iónov	29
4.3.1 Gárium nitrid	29
4.3.2 Kvantifikácia matrice	31
4.3.3 Aluminium gárium nitrid	32
4.4 Vzorky so zvýšeným výťažkom záporných sekundárnych iónov	33
4.4.1 Gárium nitrid	33
4.4.2 Kvantifikácia matrice	37
4.4.3 Aluminium gárium nitrid	38
<b>Záver</b>	<b>43</b>
<b>Literatúra</b>	<b>45</b>
<b>Zoznam použitých skratiek</b>	<b>47</b>



# Úvod

Mikroelektronický priemysel súčasnosti kladie vysoké požiadavky na vývoj vysokovýkonných tranzistorov s vysokou spínacou frekvenciou a nízkou hladinou šumu. V prípade tradične používaných tranzistorov MOSFET je možné dosiahnuť požadovaných vlastností skracovaním dĺžky kanálu prípadne vhodným rozmiestnením dopantov v oblasti kanálu. Pravidelné zmenšovanie rozmerov kanálu dosahuje v súčasnej dobe svojich limitných hodnôt, tzv. 7 nanometrový nodus určený Moorovým zákonom [1]. Vzhľadom na kladené požiadavky sú tranzistory HEMT vhodnou náhradou tranzistorov MOSFET. Vďaka pásovej štruktúre, mriežkovým parametrom a polarizácií mriežky patria III-nitridy  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  medzi materiály vhodné na konštrukciu tranzistorov HEMT.

Analýza chemického zloženia epitaxnej štruktúry AlGaN HEMT je kľúčová z hľadiska určovania fyzikálnych vlastností tranzistorov, a zároveň slúži ako kontrolná metóda procesu nanofabrikácie. Najrozšírenejšími metódami v oblasti hĺbkového profilovania nanoštruktúr sú metódy SIMS, XPS, AES. Výber metódy na konkrétnu aplikáciu sa riadi predovšetkým požiadavkami na rýchlosť analýzy, citlivosť metódy, hĺbkové a laterálne rozlíšenie [2]. Potreba kvantitatívnej analýzy rozloženia dopantov a nečistôt v štruktúrach HEMT vyžaduje výber vysoko citlivej metódy na nízke koncentrácie – SIMS. V prípade hĺbkového profilovania tenkých vrstiev prístrojom TOF.SIMS 5 sme schopní dosiahnuť hĺbkového rozlíšenia jednotiek nanometrov.

Výstupom hĺbkového profilovania metódou SIMS je časová závislosť počtu detekovaných častíc – intenzita signálu prvku. Hĺbkovú závislosť koncentrácie získame kvantifikáciou hĺbkovej osi pomocou koeficientu odprašovania a kvantifikáciou koncentrácie pomocou faktoru  $RSF$ .  $RSF$  metóda kvantifikácie koncentrácie dopantov v polovodičových súčiastkách vyžaduje meranie pomerne veľkého množstva kalibračných vzoriek pripravených metódou iónovej implantácie [3]. Významným krokom v procese kvantifikácie intenzity signálu dopantov merania SIMS je určenie zloženia matrice.

V prvej kapitole je vysvetlený princíp merania na zariadení TOF.SIMS 5 a popísaný proces kvantifikácie koncentrácie pomocou metódy  $RSF$ . Druhá kapitola je zameraná na fyzikálny princíp a simuláciu interakcie energetických iónov s povrchom a objemom pevného terča. Tretia kapitola poskytuje informácie o materiáloch a procese výroby kalibračných vzoriek, ktoré sú primárne určené na konštrukciu tranzistorov AlGaN HEMT. V štvrtej kapitole je popísaná navrhovaná metóda kvantifikácie merania SIMS a sú odprezentované výsledné kalibračné krivky pre skúmané vzorky. Správnosť kalibrácie je overená na priemyselných vzorkách.



# 1. TOF-SIMS

Hmotnostná spektrometria sekundárnych iónov SIMS<sup>1</sup> patrí v súčasnej dobe k najrozvinutejším metódam analýzy chemického zloženia pevných látok [4]. Odprašovaním materiálu z povrchu skúmanej vzorky generujeme prúd sekundárnych iónov, ktorý analyzujeme pomocou hmotnostného filtra. Takýmto spôsobom možno získať informáciu o chemickom zložení celého objemu látky. Hlavnými výhodami tohto prístupu sú možnosť detekcie nízkych koncentrácií prvkov, izotopov, molekúl a klastrov ( $\sim 1$  ppb<sup>2</sup>) s vysokým laterálnym rozlíšením ( $< 100$  nm) a vysokým hĺbkovým rozlíšením ( $< 1$  nm) [5]. Najväčšou nevýhodou metódy SIMS je náročnosť kvantifikácie zaznamenaného signálu [6]. Pod pojmom kvantifikácia signálu rozumieme prepočet medzi počtom detekovaných iónov daného prvku a koncentráciou daného prvku v objeme látky. Predmetom tejto práce je práve kvantifikácia signálu dopantov s pomerne nízkymi koncentraciami vo vzorkách náročných na hĺbkové rozlíšenie. Všetky merania sú realizované na zariadení SIMS s hmotnostným filtrom analyzujúcim dobu letu častíc, tzv. TOF-SIMS<sup>3</sup>. Vypracovaný prístup kvantifikácie je možné modifikovať taktiež na iné typy zariadení SIMS. Konkrétne prevedenie kalibrácie je však úzko viazané na konkrétny typ zariadenia SIMS. Maximálna presnosť kvantifikácie je dosiahnutá realizáciou kalibračných meraní a meraní vzoriek na rovnakom zariadení. Dôvodom sú odchylky v geometrickom usporiadaní zariadení a rôzne stupne opotrebovania jednotlivých súčastí. Nami používaný prístroj TOF-SIMS.5 dodaný firmou IONTOF je umiestnený v laboratóriách CEITEC VUT. [7]

Významná časť informácií v tejto kapitole pochádza z [5].

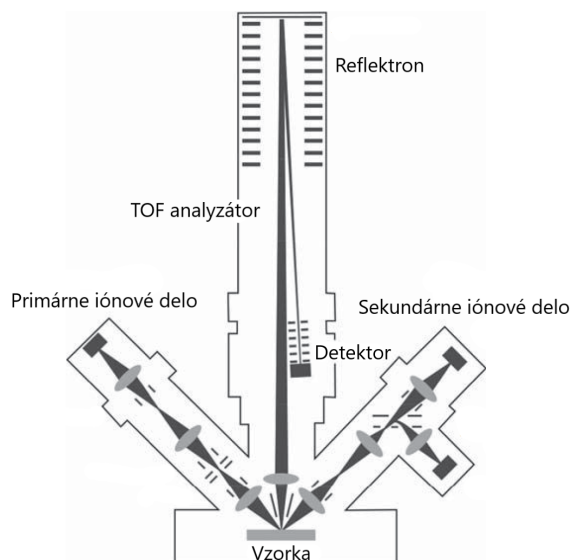
## 1.1. Konštrukcia zariadenia TOF.SIMS 5

Analýza chemického zloženia látky prístrojom TOF.SIMS 5 je cyklický proces, pozostávajúci z opakovania vopred preddefinovanej procedúry v rôznych hĺbkach vzorky. Chronologický vývoj jedného cyklu je nasledovný: Pulz primárnych iónov generovaný primárnym iónovým delom dopadajúci na povrch vzorky spôsobí odprašenie materiálu. Ionizovaná časť odprašeného materiálu je extrahovaná z oblasti nad povrchom vzorky a formovaná do zväzku sekundárnych iónov. Sekundárne ióny prelietavajú analyzátorom TOF s reflektrom a sú roztriedené na základe pomeru hmotnosti  $m$  a náboja  $q$ . Roztriedený súbor iónov dopadá na detektor, ktorý vyhodnotí počet dopadajúcich iónov so špecifickým pomerom  $m/q$ . Cyklus je v prípade hĺbkového profilovania ukončený odprašením niekoľkých vrstiev materiálu sekundárnym iónovým delom s cieľom opakovania analýzy v inej hĺbke vzorky. Schéma zariadenia TOF.SIMS 5 je zobrazená na Obr. (1.1). Keďže ide o deštrukčný proces, opakovanie merania na rovnakom mieste vzorky nie je možné. Existuje pritom viacero módov operácie zariadenia TOF.SIMS 5 líšiacich sa predovšetkým laterálnym rozlíšením, hĺbkovým rozlíšením, hmotnostným rozlíšením, rýchlosťou analýzy a taktiež schopnosťou detekcie určitého prvku [8]. Pochopenie fungovania jednotlivých súčastí zariadenia je preto kľúčové pri nastavovaní parametrov analýzy poskytujúcej nami požadované informácie.

<sup>1</sup>Secondary Ion Mass Spectrometry

<sup>2</sup>parts per billion

<sup>3</sup>Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry



Obr. 1.1: Schematické usporiadanie zariadenia TOF.SIMS 5. Prevzaté a upravené z [5].

### 1.1.1. Iónové delá

Iónové delo pozostáva zo zdroja iónov a tubusu s elektrostatickými šošovkami zabezpečujúcimi filtráciu, trasovanie a fokusáciu iónového zväzku na povrch vzorky. Zariadenie TOF.SIMS 5 inštalované v laboratóriu CEITEC VUT je vybavené pomerne veľkým počtom iónových del. Výber vhodného dela na analýzu závisí predovšetkým od typu analyzovaného materiálu. Bežne používaným delom primárnych iónov je klastrové bizmutové delo. Analýzu molekulárneho zloženia organických látok vykonávame klastrovým argónovým delom. Odprašovanie materiálu medzi jednotlivými cyklami analýzy pri hĺbkovom profilovaní je realizované kyslíkovým alebo céziovým delom. V dôsledku procesu odprašovania materiálu je často na povrchu nevodivých vzoriek indukovaný náboj. Výsledné elektrické pole významným spôsobom ovplyvňuje ďalší proces odprašovania. Nabíjanie povrchu vzorky je možné efektívne redukovať ostreľovaním povrchu prúdom elektrónov zo samostatného elektrónového dela. Zariadenie TOF.SIMS 5 disponuje taktiež fokusovaným zväzkom iónov gália FIB<sup>4</sup> využívaným najmä na vytváranie rezov vzoriek.

#### Primárne iónové delo

Vzorky AlGaN ako aj väčšina ostatných anorganických látok analyzovaných v zariadení TOF.SIMS 5 sú ostreľované klastrami  $\text{Bi}_n^+$  s energiou 30 keV generovanými v iónovom zdroji typu LMIG<sup>5</sup>.

Zliatina bizmutu a mangánu zahrievaná v rezervoári iónového zdroja na teplotu topenia kapilárne steká po volfrámovej ihle, na ktorej je privedené vysoké kladné napätie. V oblasti špičky je umiestnená extrakčná elektróda vytrhávajúca klastre bizmutu z kvapky formovanej na špičke ihly. Takýto typ zdroja klasifikujeme ako zdroj s ionizáciou polom – tzv. FI<sup>6</sup> zdroj. Bočná emisia iónov je eliminovaná supresorom. Zväzok primárnych iónov formovaný takouto konfiguráciou iónového zdroja je možné fokusovať do bodu s relatívne malým priemerom zabezpečujúcim vysoké laterálne rozlíšenie ( $< 80\text{nm}$  pre zaria-

<sup>4</sup>Focused Ion Beam

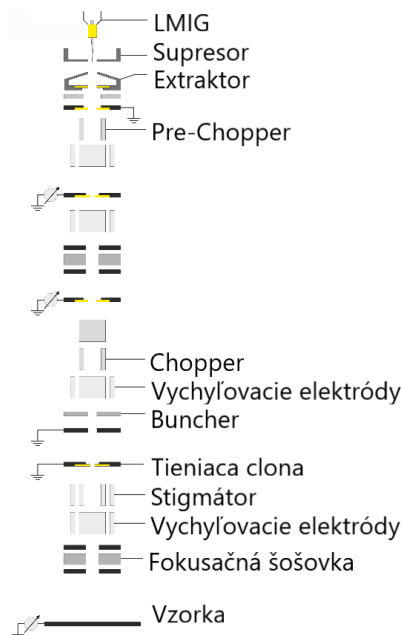
<sup>5</sup>Liquid Metal Ion Gun

<sup>6</sup>Field Ionization



denie TOF.SIMS 5 [9]). Ďalšími výhodami tohto zdroja sú minimálny vplyv na chemické zloženie ostreľovanej látky a minimálny vplyv na ionizáciu odprášeného materiálu [5].

Nastavením parametrov iónovej optiky v tubuse primárneho dela definujeme parametre zväzku primárnych iónov, čím zásadným spôsobom ovplyvňujeme laterálne a hmotnostné rozlíšenie analýzy.



Obr. 1.2: Schematické usporiadanie EI a SI zdroja. Prevzaté a upravené z [5].

Za extrakčnou elektródou iónového zdroja sa nachádza séria elektrostatických šošoviek formujúcich a následne centrujúcich zväzkov na osu tubusu. Keďže analyzátor doby letu častíc vyžaduje odprašovanie skúmanej látky v pulznom režime, je nutné rozdeliť vycentrovaný zväzok na balíky iónov. Z hľadiska hmotnostného rozlíšenia je vhodné, aby ióny v rámci jedného balíka dopadali na povrch skúmanej vzorky v minimálnom časovom intervale. Intenzita balíku, tzn. počet iónov v balíku, musí postačovať na odprašenie dostatočného množstva skúmanej látky. Pulzácia zväzku a zmenšenie časového intervalu dopadu iónov na povrch vzorky je realizovaná hmotnostným filtrom. Prvý pulzný systém hmotnostného filtra (pre-chopper) vytvorí balík iónov s relatívne malým rozptylom energií ( $\sim 5$  eV [5]) avšak s významným rozptylom hmotností. Ióny s nižšími hmotnosťami sa nachádzajú v dôsledku vyšších rýchlostí na čele balíka a nťahujú tak veľkosť balíka v pozdĺžnom smere. Druhý pulzný systém hmotnostného filtra (chopper) eliminuje toto nťahovanie vybratím časti balíka s požadovanou hmotnosťou. Z dôvodu ďalšieho zvýšenia hmotnostného rozlíšenia pri zachovaní požadovanej intenzity pulzu je možné pulz stlačiť v pozdĺžnom smere. Ióny na čele pulzu sú elektrickým poľom spomalené, naopak ióny na chvoste pulzu sú urýchlené. Laterálne rozlíšenie analýzy sa aplikáciou tejto procedúry (bunching) zhorší. Tubus bizmutového dela je taktiež vybavený vychyľovacími elektródami s príslušnou tieniacou clonou zabráňujúcou dopadaniu iónov na povrch vzorky v čase iných krokov procedúry analýzy. Na konci tubusu sa nachádza stigmátor eliminujúci astigmatizmus zväzku spôsobený okrem iného napätím na extraktore analyzátor; vychyľovacie elektródy zabezpečujúce rastrovanie po povrchu vzorky a elektrostatická šošovka na fokusáciu zväzku. Osa tubusu primárneho iónového dela je vyklonená o  $45^\circ$  od osi tubusu analyzátor. Schematické usporiadanie primárneho dela je zobrazené na Obr. (1.2).

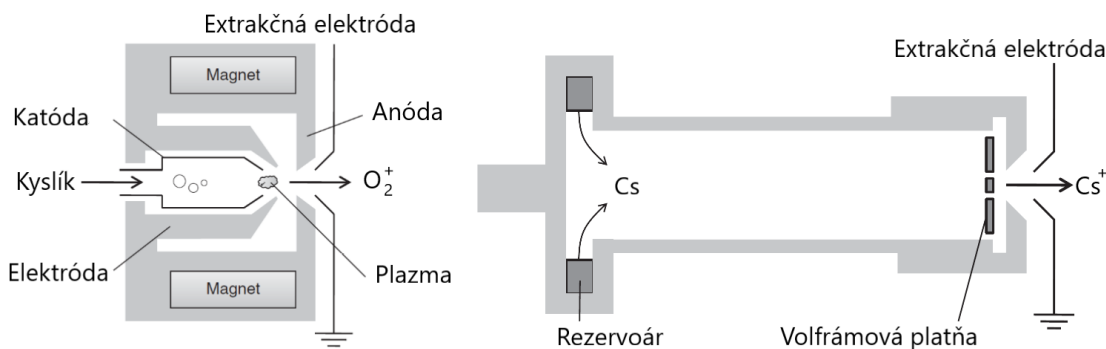
## Sekundárne iónové delo

Odprašovaním materiálu z povrchu vzorky 2 keV iónmi  $O_2^+$  z kyslíkového dela alebo iónmi  $Cs^+$  z céziového dela odkrývame vrstvy v objeme materiálu pre analýzu bizmutovým delom. Nízka energia iónov minimalizuje premiešavanie materiálu, zatiaľ čo vysoká prúdová hustota oboch zdrojov zabezpečí odprašenie dostatočného množstva materiálu. Prítomnosť naimplantovaných iónov  $O_2^+$  resp.  $Cs^+$  v objeme materiálu ako artefakt odprašovania zvyšuje výťažok kladných resp. záporných iónov vybraných prvkov. Týmto spôsobom zvyšujeme citlivosť analýzy na tieto prvky [10].

Generácia kyslíkových iónov  $O_2^+$  je realizovaná iónovým zdrojom duoplazmatronového typu, viď Obr. (1.3). Princíp činnosti duoplazmatronového zdroja spočíva v ionizácii nízkokoncentrovaného plynu kyslíka v oblasti vákuovej komory zdroja elektrónmi emitovanými zo žeravenej katódy – tzv. EI<sup>7</sup> zdroj. Z dôvodu zvýšenia pravdepodobnosti zrážok elektrónov s atómami kyslíka je v oblasti komory vytvorené magnetické pole predlžujúce trajektórie elektrónov. Požadované ióny sú následne extrahované zo vzniknutej kyslíkovej plazmy a príslušnou iónovou optikou formované do iónového zväzku.

Zdroj céziových iónov  $Cs^+$  patrí do skupiny zdrojov s povrchovou ionizáciou – tzv. SI<sup>8</sup> zdroje. Schéma SI zdroja je zobrazená na Obr. (1.3). Ionizácia pár atómov cézia prebieha na žeravenej volfrámovej platni (~ 1100 °C) umiestnenej vo vákuovej komore iónového zdroja. Pary cézia sú uvádzané do priestoru komory zahrievaním rezervoáru s chromátom cézia na teplotu ~ 400 °C. Vzniknuté ióny sú ďalej extrahované a fokusované do iónového zväzku. [5]

Keďže odprašovanie v rámci jednej analýzy prebieha výhradne za použitia jedného typu iónov, oba iónové zdroje využívajú rovnaký tubus. Voľba sekundárneho zdroja iónov ovplyvňuje polaritu napätia na iónovej optike analyzátora. Osa tubusu sekundárneho iónového dela je vyklonená o 45° od osi tubusu analyzátora.



Obr. 1.3: Schematické usporiadanie EI a SI zdroja. Prevzaté a upravené z [5].

### 1.1.2. Analyzátor

Každé zariadenie SIMS je vybavené jedným typom hmotnostného analyzátoru, ktorý vo významnej miere definuje možnosti zariadenia. V prípade zariadenia TOF.SIMS 5 ide o analyzátor doby letu častíc TOF s reflektrom. Hlavnou výhodou analyzátoru TOF je v porovnaní s kvadrupólovým analyzátorom a analyzátorom s magnetickým sektorom detekcia akéhokoľvek vopred preddefinovaného rozsahu pomerov  $m/q$ . Ďalšími kvalitami sú

<sup>7</sup>Electron Ionization

<sup>8</sup>Surface Ionization

vysoká priepustnosť analyzátoru, ktorá minimalizuje degradáciu citlivosti analýzy a vysoké hmotnostné rozlíšenie. V prípade hĺbkového profilovania dosahujú zariadenia SIMS vybavené analyzátorom s magnetickým sektorom nižších detekčných limitov. Dôvodom vyšších detekčných limitov zariadenia TOF-SIMS je pomerne nízky počet častíc podliehajúcich analýze, keďže tieto častice sú generované pulzne pracujúcim primárnym delom. Väčšina materiálu je pritom odprášená sekundárnym delom a to výhradne z dôvodu odkrývania hlbších vrstiev. Preto sú zariadenia TOF-SIMS určené primárne na povrchovú analýzu (detekčný limit  $10^7$  atóm.cm<sup>-2</sup> pre zariadenie TOF.SIMS 5 [9]), čo však nevyklučuje ich použitie na hĺbkové profilovanie (detekčný limit  $10^{15}$  atóm.cm<sup>-3</sup> pre zariadenie TOF.SIMS 5 [9]). Za ďalšiu nevýhodu zariadenia SIMS s analyzátorom TOF možno považovať veľký objem generovaných dát. [5]

Sekundárne ióny sú vťahované do priestoru analyzátoru extrakčnou elektródou umiestnenou nad povrchom vzorky. Pred vstupom do driftovej trubice analyzátoru je pulz sekundárnych iónov urýchlený a sfokusovaný sériou elektrostatických šošoviek na oblasť detektora.

Pre rýchlosť  $v$  sekundárneho iónu s hmotnosťou  $m$  a nábojom  $q$  urýchleného napätím  $\Delta U$  platí vzťah:

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot q \cdot \Delta U}{m}}. \quad (1.1)$$

Je zrejmé, že ióny s nižšou hodnotou pomeru  $m/q$  získajú vyššiu rýchlosť, pričom na detektor dopadajú ako prvé. Väčšina sekundárnych iónov je pritom jeden-krát ionizovaná. Zvyšovaním napätia na extrakčnej elektróde zvyšujeme hmotnostné rozlíšenie analýzy. Týmto spôsobom však taktiež zvyšujeme chromatickú vadu primárneho zväzku, keďže extraktor sa nachádza v tesnej blízkosti tubusu primárneho zväzku.

Doba letu  $t$  sekundárneho iónu v driftovej trubici analyzátoru TOF s dĺžkou  $D$  je:

$$t = D \cdot \left( \frac{2 \cdot q \cdot \Delta U}{m} \right)^{-1/2}. \quad (1.2)$$

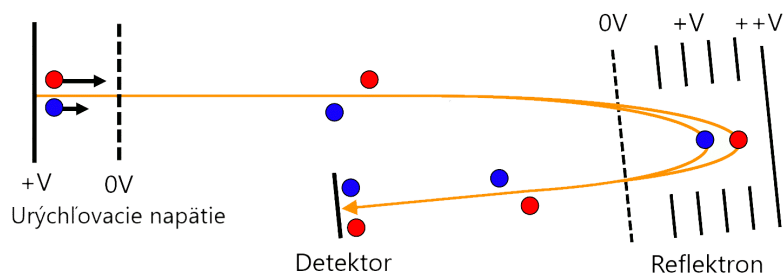
Tento prístup výpočtu doby letu častice predpokladá rovnaké počiatočné rýchlosti všetkých sekundárnych iónov nad povrchom vzorky. V reálnom experimente je nutné použiť energiový filter, ktorý zabezpečí, že ióny s rovnakým pomerom  $m/q$  avšak s rôznymi počiatočnými rýchlosťami dopadnú na detektor v čo najmenšom časovom intervale. Zariadenie TOF.SIMS 5 je z tohto dôvodu vybavené energiovým filtrom reflektónového typu. Reflektón je elektrostatické zrkadlo pozostávajúce zo série elektród rovnakej polarít, ako je náboj sekundárnych iónov. Elektrostatické zrkadlo je umiestnené v driftovej trubici analyzátoru, pričom ióny s rovnakým pomerom  $m/q$  avšak rôznou veľkosťou kinetickej energie prenikajú do rôznych hĺbok zrkadla a tým pádom urazia trajektórie rôznych dĺžok. Takýmto spôsobom je zabezpečená takmer identická doba letu sekundárnych iónov rovnakého typu, viď Obr. (1.4).

Po výstupe z driftovej trubice sú roztriedené sekundárne ióny urýchlené a trasované na dopadovú plochu mikrokanálového detektoru MCP<sup>9</sup>, ktorý prevedie signál iónov na prúd elektrónov. Ten je prostredníctvom scintilátora a príslušnej elektroniky prevedený na počítačom spracovateľný digitálny signál. Analyzátor s detektorom zariadenia TOF.SIMS 5 je zobrazený na Obr. (1.5).

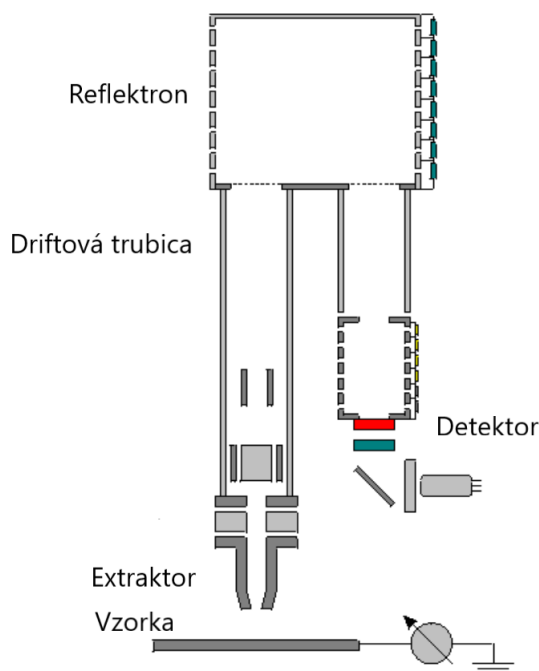
---

<sup>9</sup>Micro-Channel Plate

## 1.1. KONŠTRUKCIA ZARIADENIA TOF.SIMS 5



Obr. 1.4: Princíp práce reflektromu. Častice s rovnakým pomerom  $m/q$  získajú v dôsledku rôznych počiatočných rýchlostí rôznu kinetickú energiu. Častica s vyššou kinetickou energiou (červená) preniká hlbšie do oblasti elektrostatického zrkadla – reflektromu. Na detektor dopadajú obe častice v minimálnom časovom intervale. Prevzaté a upravené z [11].



Obr. 1.5: Schematické usporiadanie analyzátoru zariadenia TOF.SIMS 5. Prevzaté a upravené z [8].

### 1.1.3. Vákuum

Zariadenie TOF.SIMS 5 pozostáva z viacerých súčastí, ktoré vyžadujú na správny chod rôzne stupne vákuua. V oblasti iónových zdrojov s vysokým rozdielom napätí na elektródach udržiavame vákuové podmienky ( $\sim 10^{-3}$  Pa) najmä z dôvodu minimalizácie elektrickej vodivosti zvyškovej atmosféry. UHV<sup>10</sup> podmienky v analyzátoe doby letu častíc zabezpečujú strednú voľnú dráhu častíc prevyšujúcu dĺžku driftovej trubice analyzátoru. Minimalizácia kontaminácie povrchu vzorky v priebehu analýzy a dodržanie vhodnej dĺžky strednej voľnej dráhy častíc je zabezpečené HV<sup>11</sup> až UHV ( $\sim 10^{-7}$  Pa) podmienkami v oblasti hlavnej vákuovej komory. Rôzne stupne vákuua v rôznych častiach zariadenia sú dosiahnuté technikou diferenciálneho čerpania. Hlavnými vákuovými pumpami systému sú magnetická turbomolekulárna výveva a bezolejová diaphragmová pumpa, prídavnou

<sup>10</sup>Ultra-High Vacuum

<sup>11</sup>High Vacuum

pumpou je titánová sublimačná výveva na dosiahnutie UHV podmienok. Vákuový systém zariadenia TOF.SIMS 5 ďalej obsahuje zakladáciu vákuovú komoru, napúšťacie ventily, regulačné ventily, senzory a vákuové mierky. [12] [9]

## 1.2. Meranie

Všeobecným výstupom merania metódy SIMS je informácia o chemickom zložení látky. Konkrétny obsah poskytovanej informácie závisí na výbave zariadenia SIMS ale aj na používateľovi definujúcom parametre analýzy. V základnom delení rozlišujeme tzv. *statický SIMS* a *dynamický SIMS*. Informácia o chemickom zložení, ktorú poskytuje statický SIMS, pochádza z povrchových atomárnych vrstiev, informácia, ktorú poskytuje dynamický SIMS, pochádza z rôznych hĺbok skúmanej vzorky. Analýza môže byť zameraná na detekciu kladných resp. záporných iónov molekúl alebo atomov látky. Výstupnými dátovými formátmi pre statický SIMS sú hmotnostné spektrum a priestorové rozloženie detekovaných častíc. Výstupom pre dynamický SIMS sú okrem hmotnostného spektra a priestorového rozloženia častíc taktiež hĺbkový profil a 3D model skúmaného objemu. Používateľ na základe vlastných požiadaviek ďalej rozhoduje o hmotnostnom, laterálnom, hĺbkovom rozlíšení analýzy a taktiež o rýchlosti analýzy. Vzorky možno skúmať metódou zhora-nadol prípadne analýzou steny krátera vytvoreného metódou FIB.

### 1.2.1. Hĺbkové profilovanie

Kvantitatívna informácia o rozložení dopantov v objeme polovodičových súčiastok – hĺbkový profil – je výstupom merania vzoriek v dynamickom móde SIMS. Zariadenie TOF.SIMS 5 je schopné dosiahnuť hĺbkové rozlíšenie  $< 1$  nm [9]. Výsledok hĺbkového profilovania je často negatívne ovplyvnený sériou javov, ktoré možno efektívne redukovať či už počas navrhovania experimentu alebo počas vyhodnocovania dát [13].

Premiešavanie materiálu v dôsledku ostreľovania povrchu energetickými iónmi patrí medzi javy, ktoré možno minimalizovať, ale nie celkom odstrániť. Rozhrania vrstiev sa v dôsledku premiešavania materiálu javia širšie, v prípade periodickej štruktúry s vrstvami hrubými jednotky nanometrov dochádza k zdanlivému zániku periodickej štruktúry. Premiešavanie redukuje zmenou energie dopadajúcich iónov alebo zmenou uhla dopadu iónov. Týmto spôsobom zabezpečíme prenikanie iónov do menších hĺbok materiálu. Pri návrhu experimentu možno úplne eliminovať tzv. *kráterový efekt*. Aby generácia sekundárnych iónov prebiehala výhradne z dna krátera a nie z jeho stien, umiestnime oblasť analýzy do centrálnej oblasti odprašovania.

Odprašovanie veľkých oblastí môže spôsobiť šikmosť dna krátera. Informácie pochádzajúce z rôznych hĺbok vzorky sa pritom javia akoby pochádzali z rovnakej hĺbky. Laterálne zmeny v rýchlosti odprašovania sú spôsobené nadmerným vychyľovaním primárneho zväzku alebo výraznými zmenami v chemickom zložení vzorky.

Dlho trvajúce analýzy sú ovplyvnené zmenami emisného prúdu iónového zdroja. Prúd primárnych iónov sa mení, čoho dôsledkom je zmena prúdu sekundárnych iónov (viď vzťah (2.9)). Matricový efekt spôsobený zdrsňovaním povrchu možno efektívne redukovať rotáciou vzorky v priebehu analýzy [9].

Po vykreslení 3D modelu rozloženia jednotlivých prvkov v skúmanom objeme možno rozoznať miesta s vysokou koncentráciou daného prvku. V niektorých prípadoch ide o ob-

## 1.2. MERANIE

jekty, ktoré nereprezentujú vzorku ako celok, ale sú produktom porúch v nanofabrikácií. V takom prípade je na mieste zváženie opakovania analýzy na inom mieste vzorky prípadne vynechanie danej oblasti z procesu vyhodnocovania dát.

Pod pojmom kvantifikácia hĺbkovej osi rozumieme prepočet medzi dobou odprašovania a hĺbkou krátera. Pri vzorkách so známou maticou je kvantifikácia hĺbky realizovaná pomocou *koeficientu odprašovania*. Každý materiál má vlastný koeficient odprašovania vyjadrujúci hĺbku krátera s danými rozmermi odprašeného za jednotku času. V prípade viacvrstvových vzoriek neznámeho zloženia kvantifikujeme hĺbku pomocou zmien signálu charakteristických prvkov na rozhraniach so známou polohou. Hĺbku homogénnych vzoriek kvantifikujeme meraním na hĺbkovom profilometre. Kvantifikácia koncentrácie, tzn. prepočet medzi počtom detekovaných častíc a koncentráciou, je predmetom tejto práce. Základom pre vývoj metódy kvantifikácie koncentrácie dopantov v polovodičových súčiastkách je tzv. *RSF<sup>12</sup> metóda*.

### 1.2.2. RSF metóda

RSF metóda kvantifikácie koncentrácie dopantov v polovodičových súčiastkách je komparatívna metóda, kedy na základe výsledkov merania kalibračných štandardov určujeme koncentráciu dopantov vo vzorkách. Koncentrácia dopantu  $C_D$  v skúmanej vzorke je funkciou intenzity signálu maticového prvku  $I_M$ , intenzity signálu dopantu  $I_D$ , koncentrácie maticového prvku  $C_M$  a koeficientu *RSF* určeného na základe meraní kalibračných štandardov [5]:

$$C_D = RSF \cdot \frac{I_D \cdot C_M}{I_M}. \quad (1.3)$$

Podmienky analýzy kalibračných štandardov sa musia zhodovať s podmienkami analýzy skúmaných vzoriek. Pod pojmom podmienky analýzy rozumieme bežné nastavenia zariadenia SIMS. Pre dosiahnutie maximálnej presnosti kvantifikácie koncentrácie sú kalibračné štandardy merané priamo pred meraním skúmaných vzoriek. Tento prístup je v mnohých prípadoch finančne a časovo náročný.

Existujú dva prístupy výpočtu koeficientu RSF. Nároky na kalibračné štandardy sú v mnohých oblastiach rovnaké pre oba prístupy. Každý kalibračný štandard sa vzťahuje na jeden typ matrice, ktorý musí byť zhodný s maticou meranej vzorky. Koncentrácia dopantu v kalibračnom štandarde ako aj koncentrácia dopantu v skúmanej vzorke nesmie presahovať 1% celkovej koncentrácie matrice (pozn. nemusia byť rovnaké). Pre jeden typ matrice platí [3]:

$$\frac{I_D}{I_M \cdot C_D} = konst., \text{ pre } 0.01 \cdot C_M \gtrsim C_D. \quad (1.4)$$

Na intervale koncentrácií dopantov prevyšujúcich 1% celkovej koncentrácie matrice vzťah (1.4) neplatí z dôvodu významného ovplyvňovania intenzity signálu maticového prvku dopantom. Koncentrácia dopantov v bežných polovodičových súčiastkách túto podmienku spĺňa.

---

<sup>12</sup>Relative Sensitivity Factor

**Prvý prístup:**

Prvý prístup výpočtu koeficientu  $RSF$  vychádza zo vzťahov (1.3), (1.4):

$$RSF = \frac{C_D \cdot I_M}{I_D \cdot C_M} = konst., \text{ pre } 0.01 \cdot C_M \gtrsim C_D \wedge C_M = konst. \quad (1.5)$$

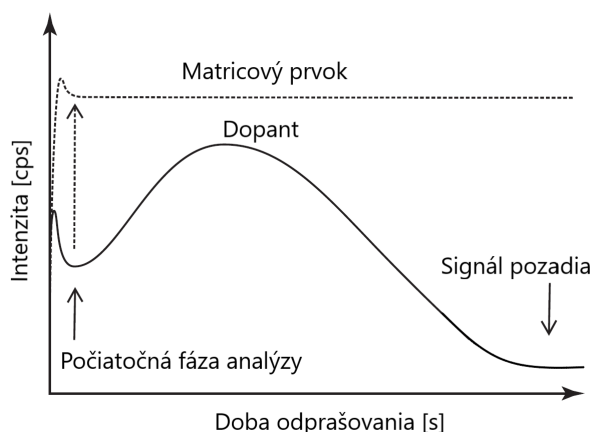
Pre úplnosť treba zdôrazniť, že veličiny figurujúce vo výpočte (1.5) sa vzťahujú na kalibračný štandard.

**Druhý prístup:**

Druhý prístup výpočtu koeficientu  $RSF$  vychádza z meraní kalibračných štandardov pripravených metódou iónovej implantácie do homogénnej matrice. Koeficient  $RSF$  je v tomto prípade funkciou implantačnej dávky  $\delta$ , intenzity signálu matricového prvku  $I_M$ , počtu cyklov analýzy  $C$ , doby odprašovania  $t$ , hĺbky krátera  $d$  a intenzity signálu dopantu  $I_D$  upravenej o intenzitu signál pozadia  $I_{DB}$  [5]:

$$RSF = \frac{\delta \cdot I_M \cdot C \cdot t}{d \sum I_D - d \sum I_{DB} \cdot C}. \quad (1.6)$$

Intenzita signálu pozadia predstavuje signál dopantu prítomného z procesu nanofabrikácie matrice. Z dôvodu závislosti koeficientu  $RSF$  na implantačnej dávke je nutné minimalizovať odrážanie dopantu od povrchu kalibračného štandardu pri procese iónovej implantácie. Implantácia dopantu do veľkej hĺbky je taktiež nežiadúca, keďže významná časť implantovaného prvku sa stráca v oblasti veľmi nízkych koncentrácií, ktoré nie je možné detekovať. Pri vyhodnocovaní hĺbkového profilu kalibračného štandardu odprašovaného predovšetkým kyslíkom treba vylúčiť počiatočnú fázu vysokých intenzít signálu spôsobených saturáciou povrchu kyslíkom a ustáľovaním podmienok analýzy, viď Obr. (1.6) [5]. V praktických výpočtoch je vzťah (1.6) súčasťou zabudovaných funkcií programov určených na spracovanie dát merania SIMS, napr. SurfaceLab 6 od spoločnosti IONTOF.



Obr. 1.6: Hĺbkový profil správne pripraveného kalibračného štandardu metódou iónovej implantácie. Počiatočný nárast intenzity signálu je spôsobený saturáciou povrchu iónmi kyslíka. Konštantná intenzita signálu matricového prvku svedčí o homogénnosti matrice. Konštantná intenzita signálu dopantu na konci implantačného profilu predstavuje signál pozadia. Prevzaté a upravené z [5].





## 2. Ión-atómová interakcia

Vývoj matematického modelu popisujúceho interakcie medzi atómami pevného terča a dopadajúcimi iónmi, tzv. ión-atómová interakcia, kopíruje vývoj fyziky dvadsiateho storočia. Rutherfordov model (1911) založený na zákonoch newtonovskej mechaniky a elektrostatiky je s postupným rozvojom modernej fyziky vylepšovaný o poznatky z kvantovej mechaniky a nukleárnej fyziky [14]. S rozvojom výpočtovej techniky v osemdesiatych rokoch dochádza k implementácii dosiahnutých znalostí do počítačových simulácií zobrazujúcich ión-atómové interakcie v celom objeme látky. Najrozšírenejším softvérom v oblasti analýzy povrchov a problematiky iónovej implantácie je program SRIM<sup>1</sup>.

Zrážky primárnych iónov s atómami terča vyvolávajú komplexné zrážkové kaskády v objeme terča. Atómy s dostatočnou kinetickou energiou a vhodným smerom pohybu sú odprášené z povrchu terča. Ionizovaná časť odprášených atómov, tzv. sekundárne ióny, nesú informáciu o chemickom zložení terča. Pri vyhodnocovaní signálu sekundárnych iónov je nevyhnutné zohľadniť vysokú závislosť ionizácie daného prvku od aktuálnej štruktúry a chemického zloženia skúmaného povrchu, tzv. matricový efekt [15].

Kvantifikácia metódy SIMS pomocou implantačných profilov vyžaduje analýzu pomerne veľkého počtu kalibračných vzoriek s vysokými požiadavkami na hĺbkové rozlíšenie a citlivosť merania. Pomocou simulácie prenikania iónov látkou v programe SRIM je možné zredukovať počet kalibračných vzoriek a zároveň získať približnú predstavu o premiešavaní látky pri odprašovaní iónovým delom. Znalosť fyziky ión-atómovej interakcie je preto základom pre vytvorenie vhodného modelu kvantifikácie metódy SIMS s minimálnymi finančnými nákladmi.

### 2.1. Brzdná sila

Energetický ión dopadajúci na povrch pevnej látky je spomaľovaný v dôsledku interakcie s atómami terča. Rozlišujeme pružný rozptyl iónov na jadrách atómov a nepružné zrážky s elektrónmi terča. Celková zmena energie iónu  $dE$  na infinitezimálnej vzdialenosti  $dx$  v objeme terča  $(dE/dx)$  – *brzdná sila* – je určená ako súčet brzdných síl jadier  $(dE/dx)_j$  a brzdných síl elektrónov  $(dE/dx)_e$  [16]:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right) = \left(\frac{dE}{dx}\right)_j + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e. \quad (2.1)$$

Pre vyššie energie iónov ( $\sim 100$  keV/amu) prevládajú nepružné zrážky s elektrónmi, naopak pre nižšie energie iónov ( $\sim 1$  keV/amu) prevládajú pružné zrážky s jadrami atómov. V prípade ľahkých iónov prelietavajúcich terčom z ťažkých atómov prevládajú nepružné zrážky pre všetky energie iónov. [17]

#### 2.1.1. Brzdná sila jadier

Zrážky iónov s atómami terča aproximujeme binárnymi kolíziami nabitých častíc [14]. Pohybujúci sa ión s počiatočnou rýchlosťou  $\vec{v}_0$ , hmotnosťou  $m_1$ , nábojom  $Z_1$  a polohovým

<sup>1</sup>The Stopping and Range of Ions in Matter

## 2.1. BRZDNÁ SILA

vektorom  $\vec{r}_1$  je pružne rozptylený na statickom jadre atómu terča s hmotnosťou  $m_2$ , nábojom  $Z_2$  a polohovým vektorom  $\vec{r}_2$ . Zrážka je charakterizovaná impaktným parametrom  $p$  vyjadrujúcim minimálnu vzdialenosť preletu častíc v prípade zanedbania vzájomnej interakcie. Výpočtom rozptylového uhlu, diferenciálneho účinného prierezu rozptylu a energie, ktorú častica v zrážke stratí, možno určiť trajektórie častíc, brzdnú silu jadier a rozhodnúť o vzniku porúch kryštálovej štruktúry.

Matematický model popisujúci binárne kolízie nabitých častíc vychádza z riešenia tzv. *problému dvoch telies* [18] [19] [14]. Obtiažnosť problému možno efektívne zredukovať použitím Lagrangeovho formalizmu. Potenciálna energia systému  $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  závisí na absolútnej hodnote vzdialenosti častíc  $r = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$ . Interakcia častíc má charakter elektrostatickej odpudivej zrážky. Tienenie jadra nábojom elektrónového obalu vyjadruje tieniaca funkcia  $\Phi(r)$ . Všeobecný tvar medziatómového potenciálu má tvar [20]:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \cdot \Phi(r), \quad (2.2)$$

kde  $e$  je veľkosť elementárneho náboja<sup>2</sup>. V praktických výpočtoch využívame napr. Bohrov alebo Thomas–Fermiho potenciál [14].

Voľbou zobecnených súradníc – poloha hmotného stredu  $\vec{R}$  a relatívna poloha atómov  $\vec{r}$  – má Lagrangeova funkcia systému dvoch nabitých častíc tvar [19]:

$$L = \frac{m_1 + m_2}{2} \dot{\vec{R}}^2 + \frac{\mu}{2} \dot{\vec{r}}^2 - V(\vec{r}), \quad (2.3)$$

kde  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  je redukovaná hmotnosť sústavy. Z tvaru Lagrangeovej funkcie je zrejmé, že pohyb hmotného stredu sústavy a relatívny pohyb častíc sú vzájomne nezávislé. Riešením Eulerovej-Lagrangeovej pohybovej rovnice pre pohyb hmotného stredu zistíme, že pohyb hmotného stredu je rovnomerný priamočiary [18]. Lagrangeova funkcia relatívneho pohybu častíc má tvar Lagrangiánu pohybu častice v centrálnom silovom poli.

Problém dvoch telies sa takýmto spôsobom zredukoval na riešenie pohybu fiktívnej častice s hmotnosťou redukovanej hmotnosti systému  $\mu$  v centrálnom silovom poli určenom potenciálom oboch častíc. Z homogenity priestoru, invariance Lagrangiánu voči pootočeniu okolo ľubovoľnej osi prechádzajúcej centrom sily a faktu, že Lagrangián explicitne nezávisí na čase, vyplýva zákon zachovania celkovej hybnosti, zákon zachovania celkového momentu hybnosti voči centru poľa a zákon zachovania celkovej energie systému. Pre rozptylový uhol  $\varphi$  v centrálnej súradnicovej sústave (2.4) a energiu  $T$  odovzdanú atómu terča (2.5) platí [14]:

$$\varphi = \pi - 2 \int_{r_{\min.}}^{\infty} \frac{p dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{V(r)}{\frac{1}{2}\mu v_0^2} - \frac{p^2}{r^2}}}, \quad (2.4)$$

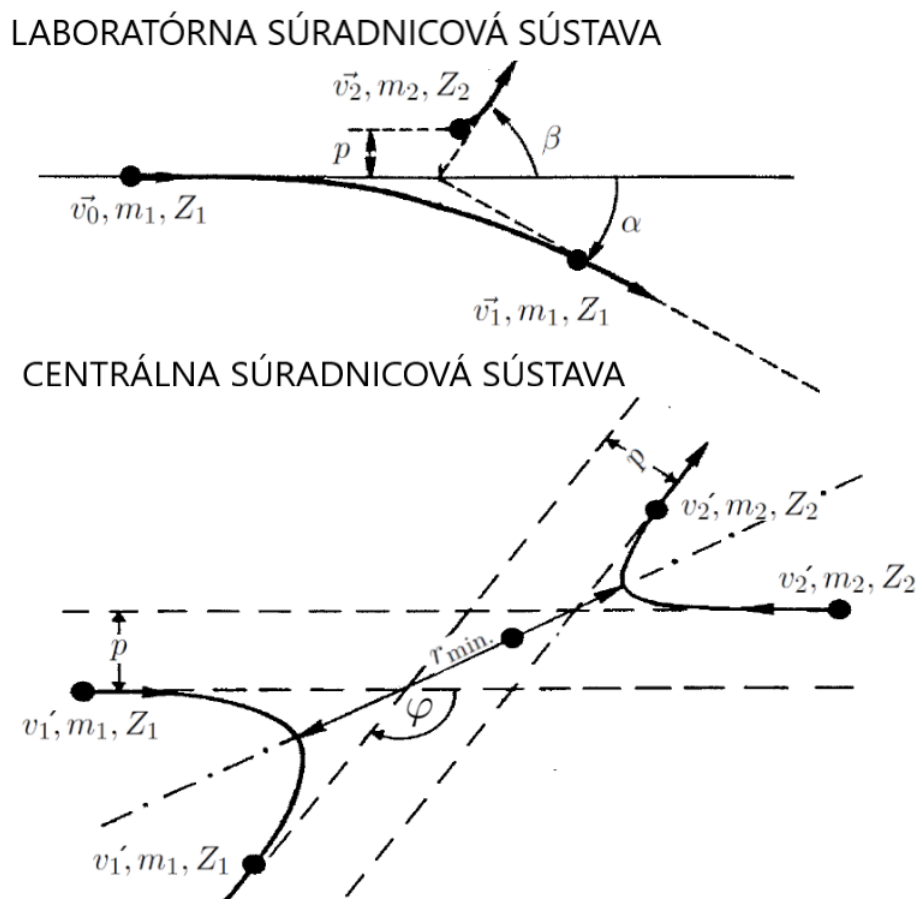
$$T = \frac{4 \left(\frac{1}{2}\mu v_0^2\right) \mu}{m_2} \sin^2 \frac{\varphi}{2}. \quad (2.5)$$

$r$  vyjadruje vzdialenosť častíc,  $r_{\min.}$  je najmenšia vzdialenosť častíc. Transformačné vzťahy na prechod z centrálnej súradnicovej sústavy do laboratórnej sústavy, viď Obr. (2.1), pre výpočet rozptylových uhlov sú [14]:

$$\alpha = \tan^{-1} \frac{m_2 \sin \varphi}{m_1 + m_2 \cos \varphi}, \quad \beta = \frac{\pi - \varphi}{2}. \quad (2.6)$$

---

<sup>2</sup> $e = 1.602176634 \cdot 10^{-19}$  C



Obr. 2.1: Priebeh pružnej zrážky dvoch nabitých častíc v laboratórnej a centrálnej súradnicovej sústave. Častica 1 má hmotnosť  $m_1$ , náboj  $Z_1$ , počiatočnú rýchlosť v laboratórnej súradnicovej sústave  $\vec{v}_0$ , finálnu rýchlosť v laboratórnej súradnicovej sústave  $\vec{v}_1$ . Častica 1 je v laboratórnej súradnicovej sústave vychýlená o uhol  $\alpha$ . Častica 2 má hmotnosť  $m_2$ , náboj  $Z_2$ , nulovú počiatočnú rýchlosť v laboratórnej súradnicovej sústave, finálnu rýchlosť v laboratórnej súradnicovej sústave  $\vec{v}_2$ . Častica 2 je v laboratórnej súradnicovej sústave vychýlená o uhol  $\beta$ . Častica 1 má v centrálnej súradnicovej sústave konštantnú veľkosť rýchlosti  $v'_1$ , častica 2 má v centrálnej súradnicovej sústave konštantnú veľkosť rýchlosti  $v'_2$ . Rozptylový uhol v centrálnej súradnicovej sústave je  $\varphi$ . Impaktný parameter zrážky  $p$  a minimálna vzdialenosť častíc  $r_{min}$ . Prevzaté a upravené z [14].

Brzdná sila jadier je priamo úmerná atómovej hustote terča  $N$  a priemernej hodnote energie, ktorú častica v zrážke stratí [14]:

$$(dE/dx)_j = N \cdot \int_0^\infty T d\sigma. \quad (2.7)$$

Veľičina  $d\sigma = 2\pi p dp$  vyjadruje diferenciálny účinný prierez rozptylu.

### 2.1.2. Brzdná sila elektrónov

Interakcia iónu s elektrónmi spôsobuje excitácie voľných elektrónov terča, excitácie atómov terča, ionizácie atómov terča, zmeny náboja primárneho iónu, zmeny rozloženia elektrónov v objeme terča. Najčastejším aproximátnym prístupom výpočtu brzdnéj sily elektrónov

## 2.2. ODPRAŠOVANIE MATERIÁLU A IONIZÁCIA

je tzv. aproximácia lokálnej hustoty elektrónov. Elektrónová hustota  $\rho(\vec{r})$  v bode s polohovým vektorom  $\vec{r}$  je určená vlnovými funkciami elektrónov terča  $\psi(\vec{r})$  [20]:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.8)$$

kde  $n$  je celkový počet elektrónov terča. Komplexný problém interakcie iónu s elektrónmi terča je prevedený na výpočet brzdnnej sily pôsobiacej na ión pohybujúci sa v homogénnom plyne voľných elektrónov.

Nepružné zrážky s elektrónmi nemajú vplyv na trajektóriu iónov.

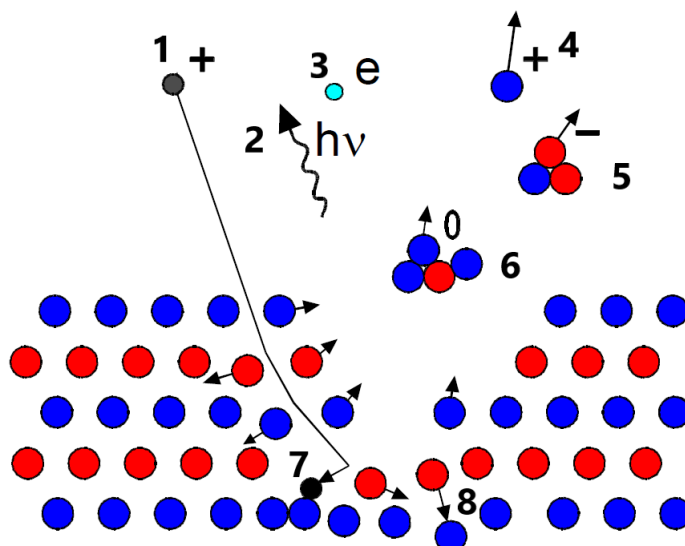
## 2.2. Odprašovanie materiálu a ionizácia

Proces odstraňovania materiálu z oblasti povrchu pevného terča v dôsledku ostreľovania zväzkom energetických iónov nazývame iónové odprašovanie. Absolútny počet odprášených častíc na dopadajúci primárny ión vyjadruje veličina *výťažok odprašovania*  $Y$ . Časť odprášeného materiálu je ionizovaná. Pravdepodobnosť ionizácie odprášeného materiálu označme  $P^\pm$ . Absolútny počet ionizovaných častíc na dopadajúci primárny ión vyjadruje veličina *iónový výťažok*. Na základe znalosti prúdu primárnych iónov  $I_p$ , prúdu sekundárnych iónov  $I_A$  prvku  $A$ , výťažku odprašovania  $Y_A$  prvku  $A$ , pravdepodobnosti ionizácie  $P_A^\pm$  prvku  $A$  a priepustnosti analyzátora  $f$  (analyzátor TOF  $f \sim 1$ ) je možné určiť koncentráciu  $C_A$  prvku  $A$  v matrici [3]:

$$C_A = \frac{I_A}{I_p \cdot Y_A \cdot P_A^\pm \cdot f}. \quad (2.9)$$

V praktických výpočtoch má vzťah (2.9) minimálne uplatnenie na priamy výpočet koncentrácie. Zatiaľ čo prúd primárnych iónov  $I_p$  a prúd sekundárnych iónov  $I_A$  prvku  $A$  meriame s pomerne vysokou presnosťou, koeficient odprašovania  $Y_A$  prvku  $A$  a pravdepodobnosť ionizácie  $P_A^\pm$  prvku  $A$  patria medzi veličiny, ktorých meranie nie je v súčasných zariadeniach SIMS možné. Koeficient odprašovania je ovplyvnený javom *preferenčného odprašovania*, pravdepodobnosť ionizácie je ovplyvnená štruktúrou a chemickým zložením povrchu – tzv. *matricový efekt*. Matricový efekt je hlavným dôvodom potreby vývoja metódy kvantifikácie výsledkov merania SIMS.

Bežne používanými iónmi na analýzu chemického zloženia povrchov sú  $O^-$ ,  $O_2^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ga^+$ ,  $Bi_n^+$ . V prípade analýzy molekulárneho zloženia organických látok sú používané klasické ióny  $C_{60}^+$ ,  $Ar_n^+$ . Odprašovanie materiálu je realizované iónmi urýchľovanými na energiu 0.1 – 50 keV [5]. Pružné zrážky iónov s jadrami atómov v oblasti povrchu terča vyvolávajú vznik zrážkových kaskád, ktorých produktom sú majoritne poruchy kryštálovej štruktúry, minoritne odprašovanie materiálu. Povrch terča opúšťajú atómy s vhodným smerom pohybu a dostatočnou energiou na prekonanie väzobnej energie. Emitovaný materiál tvoria okrem atómov klastre, molekuly, ióny, elektróny a elektromagnetické žiarenie, viď Obr. (2.2). Ióny primárneho zväzku sú implantované do objemu terča, prípadne odrazené od povrchu terča. Ióny s vyššou energiou vytvárajú zrážkové kaskády vo väčších hĺbkach, kde spôsobujú premiešavanie materiálu. Nevhodnou voľbou energie a druhu primárnych iónov znižujeme v dôsledku nízkeho výťažku odprašovania citlivosť analýzy,



Obr. 2.2: Výsledkom dopadu energetického iónu (1) na povrch vzorky je vznik elektromagnetického žiarenia (2), vyrazenie elektrónu (3), vyrazenie iónu (4), vyrazenie ionizovanej molekuly/klastra (5), vyrazenie neutrálneho atómu/mokuly/klastra (6). Dopadajúci ión je buď odrazený alebo implantovaný do objemu terča (7). V materiály vznikajú majoritne poruchy kryštálovej štruktúry (8). Prevzaté a upravené z [21].

prípadne v dôsledku premiešavania materiálu hĺbkové rozlíšenie analýzy. V prípade molekulárnej analýzy môže dôjsť k narúšaniu štruktúry molekúl.

Formácia sekundárnych iónov závisí na vlastnostiach odprášeného materiálu, štruktúre a chemickom zložení povrchu ale taktiež na druhu primárnych iónov, ktoré môžu významným spôsobom modifikovať chemické vlastnosti terča. Najvýznamnejší vplyv na výťažok záporných iónov má elektrónová afinita  $EA$  odprášeného materiálu, v prípade výťažku kladných iónov ide o ionizačný potenciál  $I$  odprášeného materiálu. Vplyv chemického zloženia povrchu je reprezentovaný výstupnou prácou  $\phi$ , tzn. minimálnou energiou potrebnou na vyrazenie elektrónu z povrchu terča. Pre výťažok kladných sekundárnych iónov  $Y(A^+)$  resp. výťažok záporných sekundárnych iónov  $Y(A^-)$  prvku  $A$  platia vzťahy [5]:

$$Y(A^+) \propto \exp(\phi - I), \quad (2.10)$$

$$Y(A^-) \propto \exp(EA - \phi). \quad (2.11)$$

Ostrelovanie povrchu iónmi kyslíka  $O_2^+$  s vysokou elektrónovou afinitou zvýši výstupnú prácu  $\phi$  povrchu, pričom výsledkom je zvýšenie formácie kladných sekundárnych iónov. Na druhej strane odprašovanie materiálu iónmi cézia  $Cs^+$  znižuje povrchovú potenciálovú bariéru pre sekundárne elektróny, výstupná práca povrchu  $\phi$  terča sa znižuje, výsledkom čoho je zvýšená formácia záporných sekundárnych iónov, viď Obr. (2.3). Zvýšením počtu sekundárnych iónov modifikáciou povrchu iónmi kyslíka alebo cézia zvyšujeme citlivosť analýzy na vybrané prvky.

## 2.3. TRIM

Zvýšený výťažok kladných iónov  
 Ostreľovanie  $O_2^+$

Zvýšený výťažok záporných iónov  
 Ostreľovanie  $Cs^+$

H																	He																												
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne																								
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar																								
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Ac																																											
<table border="1" style="border-collapse: collapse; text-align: center; width: 100%; font-size: 0.7em; margin-top: 10px;"> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																

Obr. 2.3: Prvky označené žltou farbou majú zvýšený výťažok kladných iónov pri ostreľovaní kyslíkom  $O_2^+$ ; prvky označené zelenou farbou majú zvýšený výťažok záporných iónov pri ostreľovaní céziom  $Cs^+$ . Prevzaté a upravené z [10].

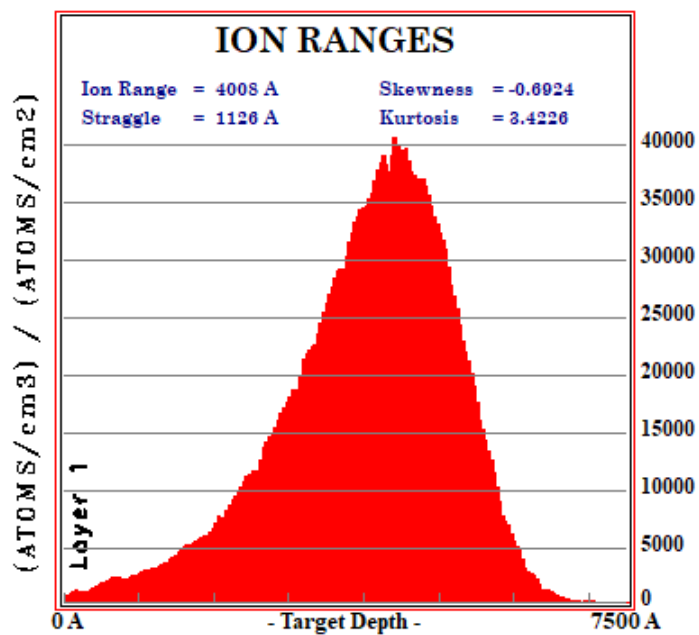
## 2.3. TRIM

Monte Carlo simulácia prenikania energetických iónov amorfným terčom TRIM<sup>3</sup> je súčasťou počítačového softvéru SRIM vyvíjaného od osemdesiatych rokov dvadsiateho storočia J.F.Zieglerom a J.P.Biersackom. Úspešnosť tohto programu spočíva v minimalizácii časovo náročných simulácií ión-atómových interakcií vlastnými analytickými vzťahmi pre popis zrážok častíc a výpočet medziatomárných potenciálov. Pohyb atómov medzi zrážkami je aproximovaný pohybom voľných častíc. [14]

Jedným z výstupov simulácie TRIM je hĺbkový profil implantovaného prvku v objeme terča. Uživatelské rozhranie programu umožňuje používateľovi voľbu dopadajúcich iónov z celého rozsahu bežne sa vyskytujúcich prvkov periodickej tabuľky. Zmenou hmotnosti iónu špecifikujeme izotop prvku. Voľbou energie dopadajúcich iónov (10 eV/amu – 2 GeV/amu) a uhla dopadu meraného od kolmice k povrchu ( $0^\circ - 89.9^\circ$ ) sme schopní autenticky simulovať bežné podmienky iónovej implantácie resp. podmienky ostreľovania terča iónmi z iónového dela. Terč môže pozostávať až z 51 rôznych hrubých vrstiev. Zloženie jednotlivých vrstiev mení používateľ pridávaním prvkov z periodickej tabuľky alebo pridaním konkrétneho materiálu zo vstavaného katalógu. Na základe zloženia vrstvy a hustoty vrstvy, ktorú je možné meniť, vypočíta program veľkosť brzdnjej sily. Osvojenie si práce s programom TRIM je v rámci vývoja metódy kvantifikácie výsledkov merania SIMS veľmi dôležité. Simulácia implantačných profilov kalibračných vzoriek nám poskytne informáciu o hĺbkovom profile koncentrácie implantovaných prvkov. Hĺbkový profil koncentrácie implantovaného prvku je následne porovnávaný s intenzitou signálu tohto prvku, ktorú získame meraním na zariadení SIMS. Z tohto dôvodu je dôležitá maximálna podobnosť simulácie s realitou.

Vodorovná osa grafu hĺbkového profilu implantovaného prvku, ktorý je výstupom programu TRIM, predstavuje hĺbku terča v angstromoch [Å], vertikálna osa je vynášaná v jednotkách [(atoms/cm<sup>3</sup>) / (atoms/cm<sup>2</sup>)], viď Obr. (2.4). Po vynásobení vertikálnej osi implantačnou dávkou v jednotkách [(atoms/cm<sup>2</sup>)] získavame závislosť koncentrácie  $C$  implantovaného prvku na hĺbke  $z$  terča.

<sup>3</sup>The Transport of Ions in Matter



Obr. 2.4: Jeden z výstupov programu TRIM – simulácia implantačného profilu v homogénnej matrici. Pre výpočet koncentrácie implantovaného prvku je nutné vynásobiť vertikálnu osu implantačnou dávkou v jednotkách [(atoms/cm<sup>2</sup>)].





## 3. AlGaN HEMT

Od výroby prvého tranzistoru W. Shockleym, J. Bardenom a W. Brattainom v roku 1947 uplynulo vyše sedemdesiat rokov [22]. Trend exponenciálneho rastu počtu tranzistorov tvoriacich integrované obvody v dvojročných intervaloch je dôsledkom inovatívneho prístupu v konštrukcii a materiálovom zložení polovodičových súčiastok. V roku 1985 boli uvedené prvé komerčne dostupné tranzistory s vysokou elektrónovou mobilitou HEMT<sup>1</sup>, v roku 1993 bola vyrobená prvá galium nitridová LED<sup>2</sup> dióda. V súčasnej dobe nahrádzajú tranzistory HEMT veľmi rozšírené tranzistory MOSFET<sup>3</sup>. Úspech tranzistorov HEMT vyplýva z miniatúrnych rozmerov kanála a vysokých spínacích rýchlostí. Medzi novo používané materiály na konštrukciu tranzistorov HEMT patria zlúčeniny III-nitridov. Obzvlášť užitočnými sa javia piezoelektrické vlastnosti gálium nitridu spôsobujúce nárast koncentrácie nosičov náboja v oblasti kanála. Dopovaním jednotlivých vrstiev štruktúry prvkami C a Mg meníme vlastnosti tranzistora ako je napríklad zmena z normálne zopnutého tranzistora na normálne zatvorený tranzistor. Najväčšou nevýhodou je pomerne malý počet substrátov vhodných na rast danej štruktúry. Samotný proces výroby je realizovaný metódou chemického naparovania MOCVD<sup>4</sup>. Dopovanie štruktúry býva často realizované iónovou implantáciou. Metóda kvantifikácie merania metódy SIMS je zameraná práve na kvantifikáciu signálu dopantov v štruktúrach AlGaN HEMT.

### 3.1. III-nitridy

Všetky informácie v tejto sekcii sú obsiahnuté v publikácii [23].

Do skupiny III-nitridov patria zlúčeniny aluminium nitrid (AlN), gálium nitrid (GaN), indium nitrid (InN), ich ternárne a kvartérne zlúčeniny. Objektom záujmu tejto práce sú vzorky vyrobené z ternárnej zlúčeniny aluminium gálium nitrid  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  s rôznym pomerom obsahov hliníku a gália, kde  $x \in \langle 0, 1 \rangle$ . Vďaka fyzikálnym vlastnostiam nachádzajú III-nitridy uplatnenie v optoelektronických súčiastkách, výrobe LED a HEMT.

Zlúčeniny III-nitridov sa vyskytujú prevažne v termodynamicky stabilnej hexagonálnej wurtzitovej štruktúre. Vykazujú vysokú teplotnú kapacitu, vysokú teplotnú vodivosť a vysokú mechanickú odolnosť. Uplatnenie v optoelektronickom priemysle vyplýva z širokého rozsahu pásov zakázaných energii –  $\sim 0.7$  eV pre InN;  $\sim 3.4$  eV pre GaN;  $\sim 6.1$  eV pre AlN – zasahujúceho z IR oblasti až do hlbkej UV oblasti, viď Obr. (3.1). V porovnaní s kremíkom, široko rozšíreným v počiatkoch mikroelektronického priemyslu, majú III-nitridy výhodu priameho prechodu cez pás zakázaných energii. Piezoelektronické vlastnosti zabezpečujú vytvorenie hustého dvojdimenzionálneho elektrónového plynu – 2DEG<sup>5</sup> – v heteroštruktúrach.

Výroba heteroepitaxných štruktúr z III-nitridov je sťažená kvôli mriežkovým parametrom a koeficientom teplotnej rozťažnosti týchto zlúčenín. Minimálna zhoda s parametrami bežne dostupných substrátov predražuje proces nanofabrikácie, viď Obr. (3.1). Najčastejšie používanými substrátmi na rast III-nitridov sú Si, SiC a zaфир. V prípade rastu väčších

<sup>1</sup>High-Electron-Mobility Transistor

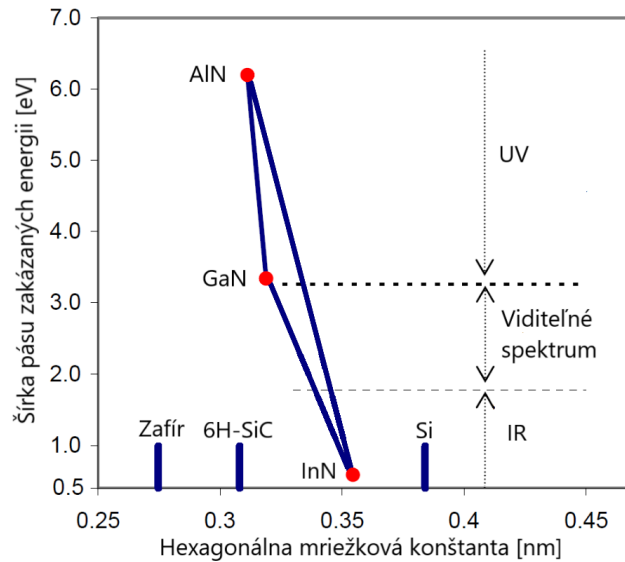
<sup>2</sup>Light-Emitting Diode

<sup>3</sup>Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor

<sup>4</sup>Metalorganic Chemical Vapour Deposition

<sup>5</sup>Two-Dimensional Electron Gas

### 3.2. HEMT



Obr. 3.1: Hexagonálna mriežková konštanta vs. šírka pásu zakázaných energií pre AlN, GaN, InN. Na osi mriežkového parametru sú zobrazené najčastejšie používané substráty pre rast III-nitridov: zafír, 6H-SiC, Si. Prevzaté a upravené z [3].

objemov je nutné použiť vyrovnávaciu vrstvu, tzv. *buffer layer*, zmiernujúcu vplyv týchto rozdielov.

#### 3.1.1. Dopanty

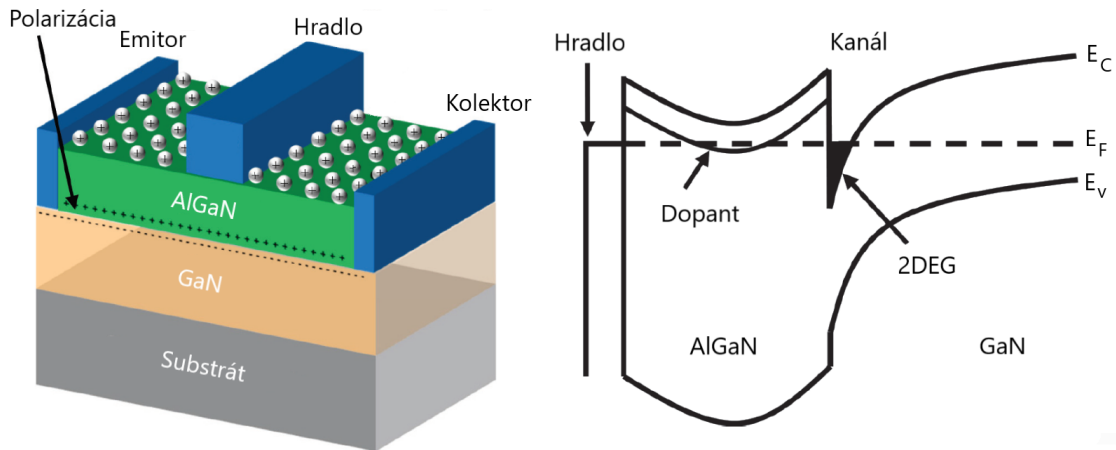
Všetky informácie v tejto sekcii boli čerpané z dizertačnej práce [3].

Významnú zmenu elektrických vlastností zlúčenín III-nitridov možno dosiahnuť dopovaním materiálu prvkami C a Mg. Dopovaním gálium nitridu GaN horčíkom Mg na koncentráciu ( $\sim 10^{18}$ ) atóm.cm<sup>-3</sup> vzniká GaN s vodivosťou typu p. Bežné koncentrácie uhlíku C nadopovaného vo vrstvách GaN sú ( $10^{16} \sim 10^{19}$ ) atóm.cm<sup>-3</sup>. V porovnaní s približnou hustotou aluminium gálium nitridu AlGaN ( $\sim 10^{23}$ ) atómov.cm<sup>-3</sup> je zrejme, že koncentrácia dopantov neprevyšuje 1% celkovej koncentrácie matrice a platí vzťah (1.4). Prítomnosť kyslíku O a vodíku H je často z dôvodu znižovania vodivosti v materiáloch III-nitridov nežiaduca. Do objemu materiálu sa dostávajú ako nežiaduce nečistoty počas procesu nanofabrikácie.

### 3.2. HEMT

Tranzistory s vysokou elektrónovou mobilitou HEMT vynikajú nízkou hladinou šumu a vysokou spínacou frekvenciou potrebnou vo vysokofrekvenčných technológiách ako sú napríklad telekomunikácie a vesmírna komunikácia.

Základnú štruktúru unipolárneho, polom riadeného tranzistora HEMT tvoria riadiaca elektróda – hradlo, zdrojová elektróda – emitor a odtoková elektróda – kolektor. Vodivý kanál medzi emitorom a kolektorom vzniká v dôsledku heteroprechodu dvoch vrstiev s rôznou šírkou pásov zakázaných energií. V prípade AlGaIn HEMT je heteroprechod tvorený dopovaným aluminium gálium nitridom a nedopovaným gálium nitridom. V dôsledku pásovej štruktúry oboch materiálov sa v nedopovanej oblasti rozhrania vytvorí



Obr. 3.2: Základná štruktúra tranzistoru HEMT: hradlo, emitor, kolektor. Heteroprechod AlGaN/GaN s grafom pásovej štruktúry a vyznačením fermiho hladiny  $E_F$ , vrchnej hladiny valenčného pásu  $E_V$ , spodnej hladiny vodivostného pásu  $E_C$ . Na rozhraní AlGaN/GaN vzniká vodivostný kanál s 2DEG. Prevzaté a upravené z [24].

hustý, dvojdimenzionálny elektrónový plyn, tzv. 2DEG. Elektróny uväznené v potenciálovej jame na rozhraní vykazujú po priložení napätia na zdrojovú a odtokovú elektródu vysokú mobilitu, keďže nechodajú k rozptylu na nečistotách vzniknutých dopovaním vrstvy AlGaN. Vzhľadom na piezoelektrické vlastnosti III-nitridov nie je dopovanie tejto vrstvy nutné. Napätím medzi hradlom a emitorom riadime napätie medzi emitorom a kolektorom. Štruktúra tranzistoru HEMT s príslušným grafom pásovej štruktúry je zobrazená na Obr. (3.2). [24]

### 3.3. MOCVD

Metóda chemickej depozície z plynnej fázy MOCVD je najvýznamnejšou technológiou výroby heteroepitaxných štruktúr AlGaN HEMT súčasnosti. Hlavnými požiadavkami kladebnými na výrobu sú čistota materiálu, dodržanie ostrosti tenkých rozhraní a jednotvárnosť deponovaných vrstiev [25].

Proces chemickej depozície začína reakciou zmesi plynov  $N_2$  a  $H_2$  s parami zlúčenín prvkov, ktoré deponujeme. V prípade depozície gálium nitridu je častým zdrojom gália zlúčenina  $Ga(CH_3)_3$  [26] [27]. Zmes pár je zahrievaná a vedená do oblasti reakčnej komory so substrátom. Chemická reakcia popisujúca vznik gálium nitridu GaN z gáliových pár je nasledovná [27]:



V reakčnej komore s chladenými stenami a vyhrievaným povrchom substrátu dochádza k laminárnemu prúdeniu pár, pričom gradienty teplôt a tlakov v komore sú pomerne vysoké. Teplota povrchu substrátu, pri ktorej dochádza k nukleácii gálium nitridu, závisí od zloženia substrátu a zloženia okolitých pár. Bežné teploty kondenzácie pár gália sú okolo  $\sim 500^\circ C$ . Rotáciou držiakov so substrátmi možno dosiahnuť vyšších kvalít deponovaných povrchov [27]. Plyny  $N_2$  a  $H_2$  sú zdrojom nečistôt v nadeponovaných štruktúrach. Nadbytočné pary sú odvádzané z priestorov reakčnej komory.



## 4. Kvantifikácia merania SIMS

Česká pobočka firmy ON SEMICONDUCTOR požiadala v rámci projektu – charakterizácia AlGa<sub>x</sub>N/GaN epitaxných vrstiev štruktúr HEMT vyrábaných technológiou MOCVD – laboratórium CEITEC VUT o spoluprácu pri kvantitatívnej analýze objemového rozloženia dopantov v tranzistoroch HEMT. Zariadenie TOF.SIMS 5 umiestnené v laboratóriách CEITEC VUT je vhodným prístrojom na vykonávanie podobných meraní. Cieľom tejto práce je vývoj metódy kvantifikácie výsledkov merania súčiastok AlGa<sub>x</sub>N HEMT na zariadení TOF.SIMS 5. Finančnú a časovú náročnosť problému zredukujeme minimalizáciou počtu kalibračných vzoriek. Nástrojmi potrebnými na kvantifikáciu merania sú: kalibračné vzorky dodané firmou ON SEMICONDUCTOR, iónový implantátor (spolupráca s Uppsalskou univerzitou, Švédsko), zariadenie TOF.SIMS 5 s príslušným softvérom na spracovanie dát merania SurfaceLab, voľne dostupný softvér simulujúci ión-atómové interakcie SRIM, softvér na výsledné spracovanie dát – OriginLab, Python.

### 4.1. Metóda kvantifikácie vzoriek Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N

Proces kvantifikácie chemického zloženia vzoriek AlGa<sub>x</sub>N HEMT meraných na zariadení TOF.SIMS 5 pozostáva z dvoch krokov:

1. Generácia kalibračných dát pomocou kalibračných vzoriek.
2. Aplikácia kalibračných dát na konkrétne meranie tranzistorov HEMT.

Keďže vzorky AlGa<sub>x</sub>N HEMT vykazujú vrstvovú štruktúru so známymi rozmermi, kvantifikáciu hĺbkovej osi vykonáme na základe zmien signálu charakteristických prvkov na rozhraniach.

V sekcii 1.2.2 boli objasnené dva prístupy kvantifikácie koncentrácie dopantov, oba spadajúce do tzv. *RSF metódy*. Hlavný rozdiel medzi oboma prístupmi je v spôsobe prípravy a štruktúre kalibračných vzoriek.

#### 4.1.1. Periodická štruktúra kalibračných vzoriek

Kvantifikácia koncentrácie vzoriek s neznámym zložením matrice jednotlivých vrstiev vyžaduje celkovo dve sady kalibračných kriviek určených na:

1. Kvantifikáciu signálu maticových prvkov gália Ga a hliníku Al.
2. Kvantifikáciu signálu dopantov s koncentráciou nižšou ako 1% celkovej koncentrácie matrice: uhlík C, vodík H, horčík Mg, kyslík O.

Konkrétny vzťah pre výpočet koncentrácie  $C_D$  dopantov inšpirovaný „prvým prístupom“ v sekcii 1.2.2 je:

$$C_D = \frac{RSF \cdot I_D}{I_{Ga}} \cdot \frac{(I_{Ga} + I_{Al})}{I_{Ga} \cdot (1 - x)}, \quad (4.1)$$

kde  $I_D$  predstavuje intenzitu signálu dopantu;  $I_{Al}$ ,  $I_{Ga}$  predstavuje intenzitu signálu maticových prvkov hliníku a gália;  $x$  predstavuje stechiometrický koeficient matrice Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N.

#### 4.1. METÓDA KVANTIFIKÁCIE VZORIEK $Al_xGa_{1-x}N$

Hodnota koeficientu  $RSF$  vzťahujúceho sa ku konkrétnej matici, konkrétnemu dopantu a konkrétnym podmienkam analýzy je určená experimentálne na základe merania kalibračných vzoriek. Člen  $\frac{(I_{Ga}+I_{Al})}{I_{Ga} \cdot (1-x)}$  zohľadňuje zmeny koncentrácie matricových prvkov v dôsledku procesu premiešavania materiálu.

Kvantifikáciou signálu matricových prvkov získame informáciu o relatívnej koncentrácii prvkov matrice, tzn. stechiometrický koeficient  $x$  matrice  $Al_xGa_{1-x}N$ . Platí, že stechiometrický koeficient  $x$  je funkciou pomeru intenzít signálov matricových prvkov  $I_{Al}/I_{Ga}$  hliníku a gália. V dôsledku matricového efektu je každej matici priradená iná, špecifická hodnota pomeru intenzít matricových prvkov. V prípade linearizácie tejto závislosti (viď 4.3.2, 4.4.2) je možné získať kalibračnú krivku pre zloženie matrice na základe merania jednej kalibračnej vzorky s  $x \in (0, 1)$ .

Koeficient  $RSF$  figurujúci vo vzťahu (4.1) je v dôsledku matricového efektu funkciou zloženia matrice, tzn. platí  $RSF(x)$ . Závislosť  $RSF(x)$  je druhou kalibračnou krivkou, ktorú potrebujeme v procese kvantifikácie koncentrácie dopantov. Kalibračnú krivku  $RSF(x)$  určíme na základe merania kalibračných vzoriek a upraveného vzťahu (4.1):

$$RSF = \frac{C_D \cdot I_{Ga}}{I_D} \cdot (1 - x) \cdot \frac{I_{Ga}}{(I_{Ga} + I_{Al})}. \quad (4.2)$$

Intenzita signálu dopantu  $I_D$  a intenzita signálov matricových prvkov  $I_{Al}$ ,  $I_{Ga}$  sú výstupom merania kalibračných vzoriek. Stechiometrický koeficient  $x$  charakterizujúci zloženie matrice určíme na základe kalibračných kriviek pre kvantifikáciu matrice. Koncentráciu dopantu v kalibračnej vzorke  $C_D$  určíme na základe simulácie TRIM. Člen  $\frac{C_D \cdot I_{Ga}}{I_D}$  figurujúci vo vzťahu (4.2) je pre koncentrácie dopantu neprevyšujúce 1% celkovej koncentrácie matrice konštantný (viď vzťah (1.4)). Takýto prístup vyžaduje analýzu viacerých kalibračných vzoriek s rôznym koeficientom  $x$ . Hlavným prínosom tejto práce je zostavenie závislosti  $RSF(x)$  na základe merania jednej vzorky vykazujúcej periodickú štruktúru.

Meranie periodickej štruktúry AlGa<sub>N</sub>/AlN s implantačným profilom dopantu v dynamickom móde SIMS spôsobuje premiešavanie materiálu na rozhraniach tenkých vrstiev. Takýmto spôsobom vytvárame oblasti s rôznymi hodnotami stechiometrického koeficientu  $x$  v rámci jednej vzorky, ktorá pôvodne obsahovala dve rôzne vrstvy. Premiešavanie materiálu na rozhraniach preto umožní redukciu počtu kalibračných vzoriek na minimum.

##### 4.1.2. Homogénna štruktúra kalibračných vzoriek

Kalibráciu koncentrácie dopantov vo vzorke so známym matricovým zložením – v našom prípade vzorky gálium nitridu GaN – je možné vykonať priamo v programe SurfaceLab od spoločnosti IONTOF určeného na spracovanie dát merania. Vstupnými parametrami programu (viď Obr. (4.1)) sú:

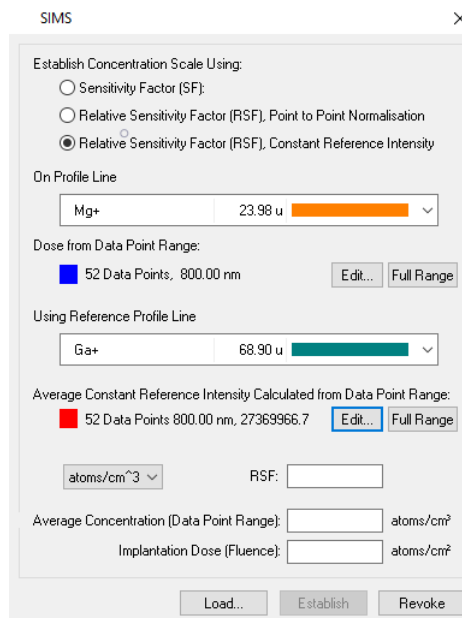
- Voľba hĺbkového profilu dopantu a hĺbkového intervalu, na ktorý sa kvantifikácia vzťahuje.
- Voľba referenčného hĺbkového profilu, tzn. hĺbkového profilu matricového prvku gália Ga.
- Hodnota koeficientu  $RSF$  vyplývajúca z voľby predchádzajúcich bodov.

Hodnotu koeficientu  $RSF$  určíme na základe merania kalibračnej vzorky gálium nitridu s implantačným profilom skúmaného dopantu. Výpočet koeficientu  $RSF$  v programe SurfaceLab (opäť Obr. (4.1)) vyžaduje:

- Voľbu implantačného profilu dopantu a hĺbkového intervalu, na ktorom sa tento profil nachádza
- Voľbu referenčného hĺbkového profilu, tzn. hĺbkového profilu matricového prvku gália
- Veľkosť implantačnej dávky, ktorá bola použitá pri výrobe kalibračnej vzorky

Popísaný postup kvantifikácie koncentrácie dopantov možno stotožniť s „druhým prístupom“ v sekcii 1.2.2.

Analýzou veľkého počtu homogénnych kalibračných vzoriek s rôznou hodnotou stechiometrického koeficientu  $x$  matrice  $Al_xGa_{1-x}N$  možno vytvoriť rovnakú kalibračnú krivku ako v prípade kalibračných vzoriek s periodickou štruktúrou. Tento prístup je finančne a časovo náročný.



Obr. 4.1: Používateľské rozhranie softvéru SurfaceLab na kvantifikáciu koncentrácie hĺbkového profilu.

## 4.2. Kalibračné vzorky

Sadu kalibračných vzoriek dodaných firmou ON SEMICONDUCTOR možno rozdeliť do troch skupín:

- Kalibračné vzorky s homogénnou maticou  $Al_xGa_{1-x}N$ , kde  $x \in \{0; 0.065; 0.13; 0.26; 0.42; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9; 1\}$ , určené na vytvorenie kalibračných kriviek pre kvantifikáciu signálu matricových prvkov gália a hliníku
- Kalibračné vzorky s homogénnou maticou GaN, obsahujúce implantačné profily uhlíku C, vodíku H, horčíku Mg a kyslíku O, viď Tab. (4.1), Obr. (4.2).

## 4.2. KALIBRAČNÉ VZORKY

- Kalibračné vzorky s periodickou štruktúrou  $50\times$  ( $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N} / \text{AlN}$ ), obsahujúce implantačné profily uhlíku C, vodíku H, horčíku Mg a kyslíku O, viď Tab. (4.1), Obr. (4.2).

Tabuľka 4.1: Parametre iónovej implantácie pri výrobe kalibračných vzoriek. Implantačná dávka  $\delta$ , energia iónov  $E$ , uhol dopadu iónov meraný od normály k povrchu vzorky  $\phi$ .

MATRICA	DOPANT	$\delta$ [atóm.cm <sup>-3</sup> ]	E [keV]	$\phi$
GaN	C	4E14	150	7°
GaN	H	4E14	50	7°
GaN	Mg	2E14	200	7°
GaN	O	2E14	165	7°
$\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{AlN}$	C	4E14	150	7°
$\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{AlN}$	H	4E14	50	7°
$\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{AlN}$	Mg	2E14	200	7°
$\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{AlN}$	O	2E14	165	7°



Obr. 4.2: Štruktúra kalibračných vzoriek dodaných firmou ON SEMICONDUCTOR. Implantačné profily dopantov sú obsiahnuté vo vrchných vrstvách ( $\sim 500\text{nm}$ ) vzoriek. Z tohto dôvodu nazývame vzorku vľavo  $\text{AlGaN}/\text{GaN}$ , vzorku vpravo nazývame  $\text{GaN}$ .

Vzorky boli pripravené na kremíkovom substráte metódou chemického naparovania MOCVD. Vrstvy  $\text{LT}^1$  AlN a  $\text{HT}^2$  AlN majú funkciu vyrovnávacích vrstiev eliminujúcich rozdielne mriežkové parametre a rozdielne teplotné rozťažnosti medzi substrátom a zvyškom vzorky. Tenké vrstvy AlN v periodickej štruktúre  $\text{AlGaN}/\text{AlN}$  zabraňujú vzniku prasklín v objemných vrstvách aluminium gárium nitridu. Poruchy kryštálovej štruktúry zvyšujú odpor materiálu a zhoršujú tak vlastnosti tranzistorov HEMT.

Časť vzoriek vo forme šesťpalcových dosiek bola upravená na Uppsalskej univerzite procesom iónovej implantácie. Tvar a rozmery implantačného profilu sú určené zložením matrice terča, veľkosťou dopantov, energiou nalietaujúcich častíc a uhlom dopadu meraným od normály k povrchu. Bežným nástrojom na výpočet parametrov implantačného profilu je program „Stopping / Range Tables“, ktorý je súčasťou softvéru SRIM. Koncentráciu dopantov v objeme terča určuje veličina implantačná dávka.

<sup>1</sup>Low-Temperature

<sup>2</sup>High Temperature



Úprava hotových kalibračných vzoriek na založenie do prístroja TOF.SIMS 5 musí spĺňať požiadavky na prípravu vzoriek určených do UHV podmienok. Rozmery vzoriek určené držiakom vzoriek zariadenia upravujeme metódou lámania. Preferenčnú lomovú líniu na povrchu vzorky iniciujeme diamantovým hrotom. Pred založením držiaka do vákuových podmienok zariadenia očistíme povrch vzoriek prúdom stlačeného dusíka.

### 4.3. Kalibračné krivky pre vzorky so zvýšeným výťažkom kladných sekundárnych iónov

Maximálna presnosť kvantifikácie koncentrácie dopantov je dodržaná v prípade rovnakých podmienok analýzy kalibračných vzoriek a priemyselných vzoriek.

Hĺbkový profil vzorky je výstupom merania v dynamickom móde SIMS. Vzorky skúmame metódou zhora-nadol. Štruktúra vzoriek vyžaduje zvýšené nároky na hĺbkové rozlíšenie a citlivosť analýzy. Laterálne rozlíšenie analýzy nie je dôležité.

Na základe charakteristiky problému volíme parametre jednotlivých súčastí zariadenia TOF.SIMS 5. Z dôvodu analýzy anorganických látok necháme dopadať na povrch vzorky primárne ióny  $\text{Bi}^+$  s energiou 30 keV. Sekundárne delo analýzy volíme na základe Obr. (2.3). V prípade horčička Mg je maximálny iónový výťažok dosiahnutý pri použití kyslíkového sekundárneho zdroja. Polarita odprášených iónov je kladná. Optimálne hĺbkové rozlíšenie analýzy dosiahneme urýchľovaním iónov sekundárneho dela na energiu 2 keV. Kráterový efekt eliminujeme analyzovaním oblasti  $100 \times 100 \mu\text{m}$  v centre krátera s rozmermi  $250 \times 250 \mu\text{m}$ . Výťažok sekundárnych iónov horčička zvýšime napúšťaním kyslíka do oblasti hlavnej vákuovej komory. Nabíjanie nevodivých vzoriek ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  s  $x > 0.4$  [3]) je eliminované ostreľovaním povrchu vzorky elektrónmi zo samostatného elektrónového dela.

Po zostavení 3D modelu skúmaného objemu sme pomocou funkcie ROI<sup>3</sup> v softvère SurfaceLab vybrali oblasť vzorky bez výrazných zmien koncentrácie spôsobených prítomnosťou povrchových nečistôt prípadne objemových nečistôt spôsobených poruchami v nanofabrikácii. Z procesu vyhodnocovania dát sme vyradili počiatočnú fázu zvýšeného výťažku sekundárnych iónov spôsobenú saturáciou povrchu iónmi kyslíka. Vyhodnotenie implantačných profilov prebiehalo v oblasti, kedy intenzita signálu významne prevyšovala úroveň intenzity signálu pozadia.

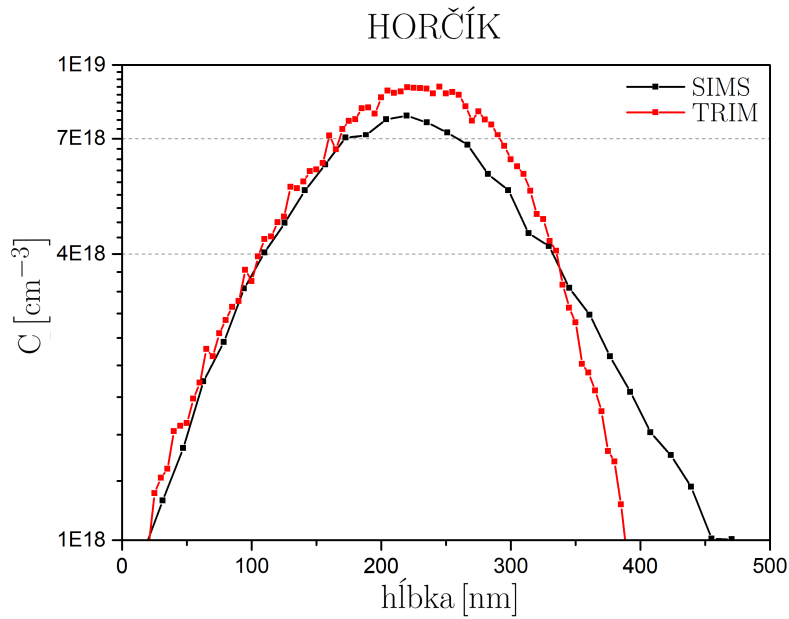
#### 4.3.1. Gárium nitrid

Analýzu kalibračnej vzorky gárium nitridu s implantačným profilom horčička sme vyhodnotili pomocou softvéru SurfaceLab a pomocou metódy popísanej v sekcii 4.1.2. Takýmto spôsobom sme určili koeficient  $RSF$  horčička v gárium nitride. Ako referenčný hĺbkový profil sme zvolili profil gália. Správnosť koeficientu  $RSF$  vypísaného v Tab. (4.2) sme overili porovnaním kvantifikácie koncentrácie horčičku v priemyselnej vzorke s meraním tej istej vzorky kvalifikovaným laboratóriom Evans Analytical Group (ďalej len EAG), viď Obr. (4.4). Na základe koeficientu  $RSF$  sme kvantifikovali taktiež koncentráciu dopantu v kalibračnej vzorke a výsledok porovnali so simuláciou implantačného profilu pomocou programu TRIM, viď Obr. (4.3). Týmto spôsobom sme potvrdili správnosť vý-

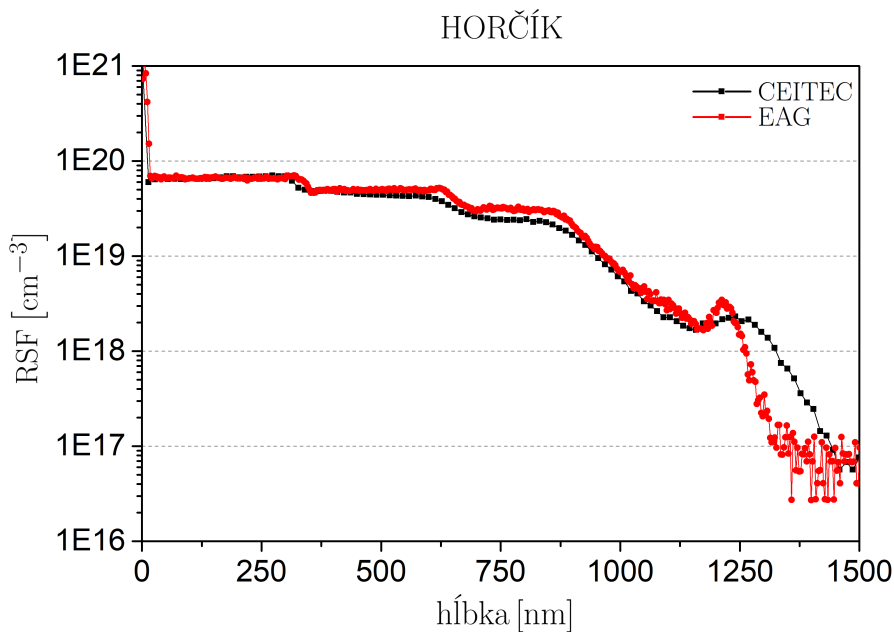
<sup>3</sup>Region-of-Interest

### 4.3. VZORKY SO ZVÝŠENÝM VÝŤAŽKOM Kladných sekundárných iónov

počtu  $RSF$  a taktiež správnosť simulácie TRIM, ktorá zohráva významnú úlohu v kvantifikácii koncentrácie pomocou kalibračných vzoriek s periodickou štruktúrou. Všetky údaje potrebné na inicializáciu simulácie TRIM sú obsiahnuté v Tab. (4.1).



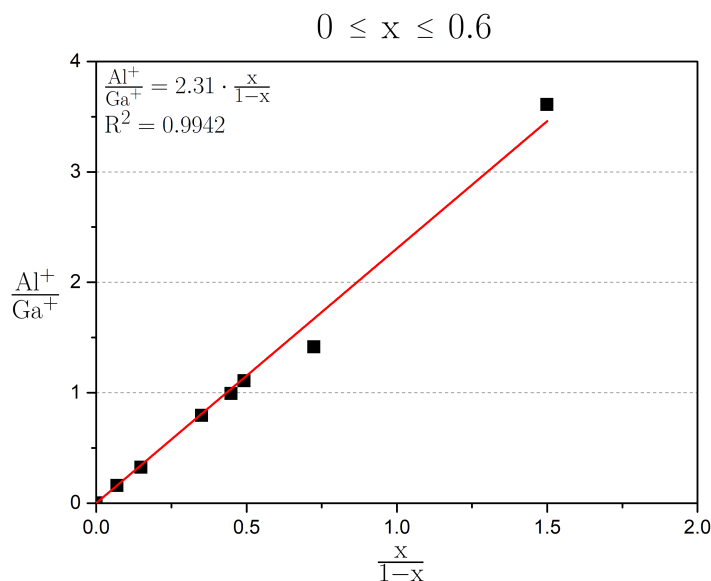
Obr. 4.3: Hĺbkový profil koncentrácie Mg v matrici GaN použitý ako kalibračná vzorka metódy SIMS. Meranie na zariadení SIMS (čierna) porovnané so simuláciou v programe TRIM (červená).



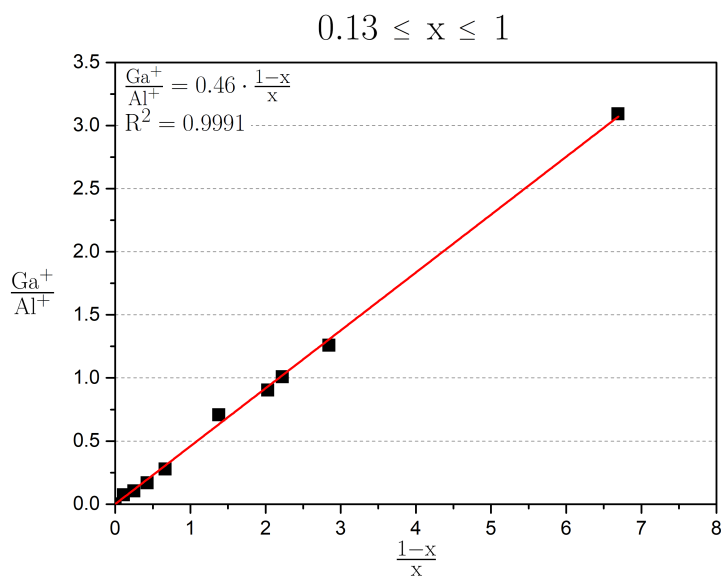
Obr. 4.4: Hĺbkový profil koncentrácie dopantu Mg meraný v laboratóriu CEITEC (čierna) vs. tá istá vzorka meraná v laboratóriu EAG (červená). Odlišnosť medzi meraním CEITEC a EAG v hĺbke väčšej ako 1200 nm je spôsobená iným zložením matrice ako je GaN, kedy použitý koeficient  $RSF$  neplatí.

### 4.3.2. Kvantifikácia matrice

Z dôvodu kvantifikácie signálu matricových prvkov bolo zmeraných 12 vzoriek  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  s rôznou hodnotou stechiometrického koeficientu  $x$ , kde  $x \in \{0; 0.065; 0.13; 0.26; 0.42; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9; 1\}$ . Podľa dizertačnej práce [3] bola overená lineárna závislosť pomeru intenzít signálov matricových prvkov  $\text{Al}^+/\text{Ga}^+$  na pomere  $x/(1-x)$  pre interval  $x \in \langle 0, 0.6 \rangle$ , viď Obr. (4.5); lineárna závislosť pomeru intenzít signálov matricových prvkov  $\text{Ga}^+/\text{Al}^+$  na pomere  $(1-x)/x$  pre interval  $x \in \langle 0.13, 1 \rangle$ , viď Obr. (4.6). Konštrukcia podobnej kalibračnej krivky je preto možná na základe merania jednej vzorky.



Obr. 4.5: Kalibračná krivka určená na kvantifikáciu signálu matricových prvkov  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  s  $x \in \langle 0, 0.6 \rangle$ . Pomer intenzít signálov matricových prvkov  $\text{Al}^+/\text{Ga}^+$  vs.  $x/(1-x)$ .

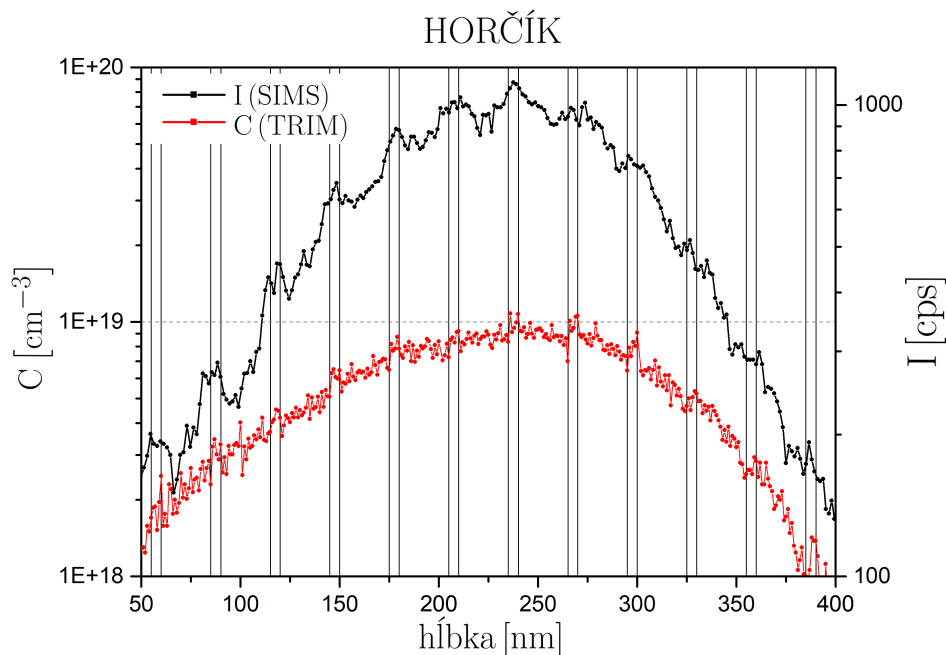


Obr. 4.6: Kalibračná krivka určená na kvantifikáciu signálu matricových prvkov  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  s  $x \in \langle 0.13, 1 \rangle$ . Pomer intenzít signálov matricových prvkov  $\text{Ga}^+/\text{Al}^+$  vs.  $(1-x)/x$ .

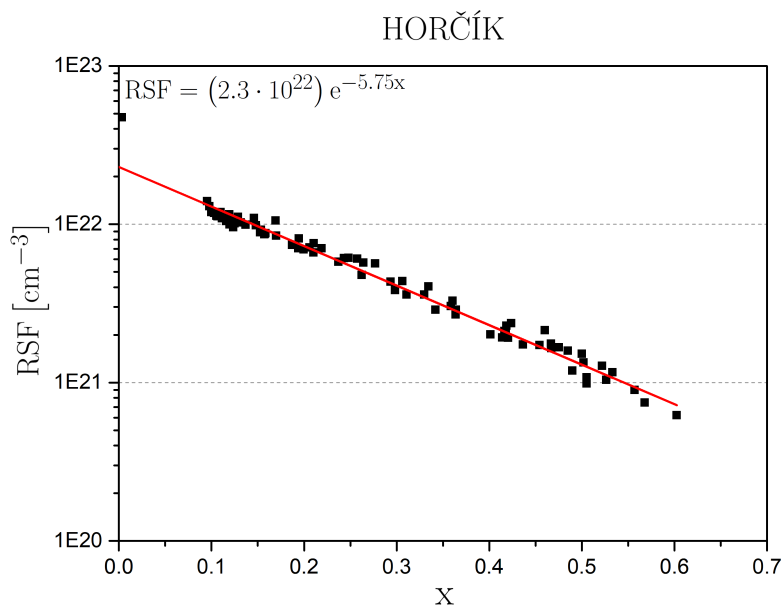
### 4.3.3. Aluminium gárium nitrid

Kalibračnú krivku  $RSF(x)$  pre horčík v matriciach  $Al_xGa_{1-x}N$  s rôznymi hodnotami stechiometrického koeficientu  $x$  vytvárame na základe merania periodickej štruktúry  $50\times (Al_{0.1}Ga_{0.9}N / AlN)$ . Metóda spracovania dát merania je popísaná v sekcii 4.1.1. Obdobným spôsobom spracujeme taktiež meranie homogénnej matrice gárium nitridu ( $x = 0$ ) s implantačným profilom horčíku a výslednú hodnotu  $RSF$  zobrazíme v spoločnom grafe. Z dôvodu prechodových javov chemického zloženia odprašovaného materiálu na počiatku analýzy a z dôvodu nedostatočnej intenzity signálu dopantu v okrajových oblastiach implantačného profilu vyhodnocujeme meranie na základe dát z oblasti cca. 100 nm v okolí maxima implantačného profilu.

Správnosť kalibračnej krivky  $RSF(x)$  je závislá na správnosti simulácie koncentrácie horčíku v kalibračnej vzorke pomocou programu TRIM, viď vzťah (4.2). V grafe pre hĺbkový profil koncentrácie horčíku na Obr. (4.7), simulovaný programom TRIM, pozorujeme vznik výrazných lokálnych maxím koncentrácie v tenkých vrstvách aluminium nitridu. Vznik lokálnych maxím v týchto vrstvách potvrdzuje taktiež výsledný hĺbkový profil merania SIMS vyneseny v spoločnom grafe s hĺbkovým profilom simulovanej koncentrácie. Exponenciálny priebeh závislosti  $RSF(x)$ , viď Obr. (4.8), je v dizertačnej práci [3] vysvetlený koreláciou s exponenciálnou závislosťou pravdepodobnosti ionizácie odprašených častíc na výstupnej práci povrchu, viď vzťah (2.10).



Obr. 4.7: Porovnanie hĺbkového profilu koncentrácie horčíku simulovaného v programe TRIM (červená) s hĺbkovým profilom intenzity signálu horčíku merania SIMS (čierna). V oblasti tenkých vrstiev AlN pozorujeme vznik lokálnych maxím koncentrácie resp. intenzity signálu horčíku.



Obr. 4.8: Exponenciálny priebeh závislosti koeficientu  $RSF$  pre horčík na stechiometric-kom koeficiente  $x$  matrice  $Al_xGa_{1-x}N$ .

#### 4.4. Kalibračné krivky pre vzorky so zvýšeným výťažkom záporných sekundárnych iónov

Princíp merania vzoriek obsahujúcich implantačné profily uhlíku C, vodíku H a kyslíku O zostáva rovnaký – objemová analýza chemického zloženia vzoriek v dynamickom móde SIMS metódou zhora-nadol. Najvýznamnejšou zmenou v podmienkach analýzy je voľba sekundárneho dela. Dôvodom je maximálny výťažok sekundárnych iónov H, C, O pri dopovaní analyzovaného povrchu iónmi cézia, viď Obr. (2.3). Polarita odprášených iónov je záporná. Ióny cézia sú urýchlené na energiu 2 keV. Parametre primárneho dela – ióny  $Bi^+$  s energiou 30 keV – zostávajú nezmenené. Rozmery krátera sú  $250 \times 250 \mu m$ , rozmery analyzovanej oblasti  $100 \times 100 \mu m$ . Nabíjanie vzoriek v dôsledku ostreľovania povrchu kladnými iónmi cézia  $Cs^+$  je eliminované elektrónovým delom.

Prechodový jav na počiatku analýzy je v prípade použitia céziového sekundárneho dela menej výrazný ako v prípade použitia kyslíkového sekundárneho dela. Napriek tomu treba počiatočnú fázu analýzy zohľadniť v procese vyhodnocovania dát. Analyzovanú oblasť upravíme pomocou funkcie ROI zabudovanej v softvéri SurfaceLab. Implantačný profil dopantov je ohraničený oblasťou signálu pozadia.

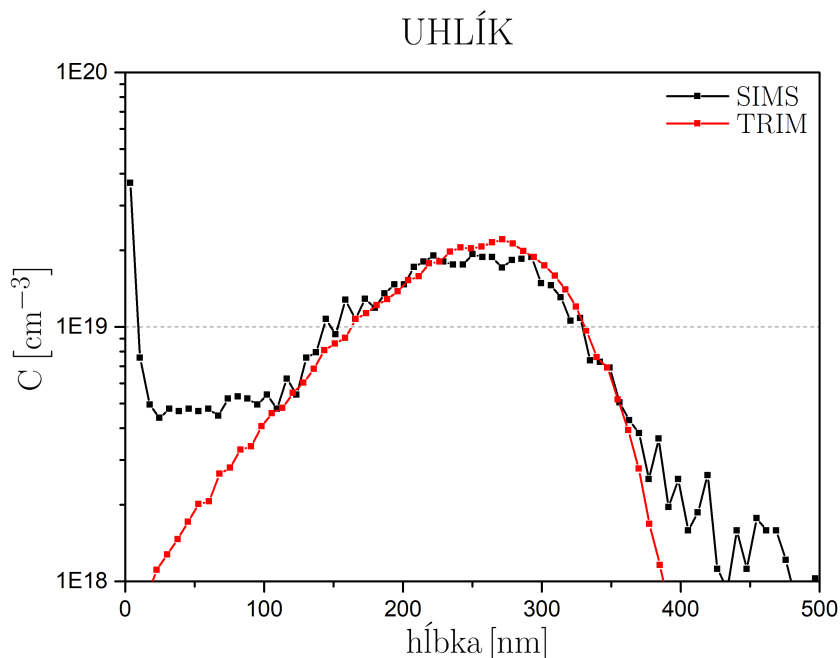
##### 4.4.1. Gárium nitrid

Kalibračné vzorky s homogénnou maticou gárium nitridu obsahujúcou implantačné profily prvkov uhlík, vodík a kyslík boli analyzované zariadením TOF.SIMS 5 s použitím céziového sekundárneho dela. Metóda vyhodnocovania dát je popísaná v sekcii 4.1.2. Výstupom softvéru SurfaceLab sú koeficienty  $RSF$  vypísané v Tab. (4.2). Správnosť metódy je overená porovnaním kvantifikácie koncentrácie uhlíku, vodíku a kyslíku v priemysel-

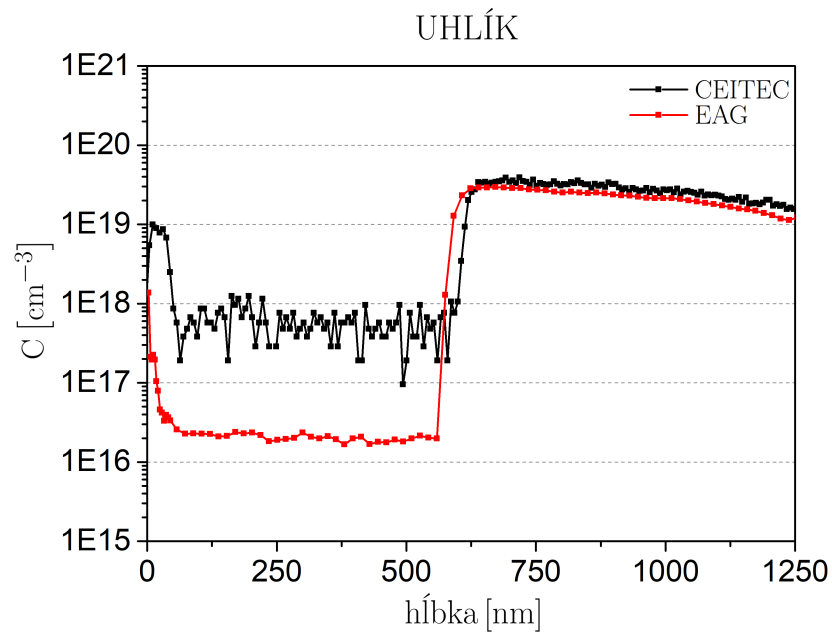
#### 4.4. VZORKY SO ZVÝŠENÝM VÝŤAŽKOM ZÁPORNÝCH SEKUNDÁRNYCH IÓNOV

ných vzorkách s meraním tej istej vzorky laboratóriom EAG. Profily vodíku (Obr. (4.12)) a uhlíku (Obr. (4.10)) merané v laboratóriu CEITEC VUT v rámci tejto práce sa zhodujú s meraním v laboratóriu EAG. V prípade kvantifikácie koncentrácie kyslíku (Obr. (4.14)) pozorujeme výraznejšiu odlišnosť medzi výslednými profilmi oboch laboratórií.

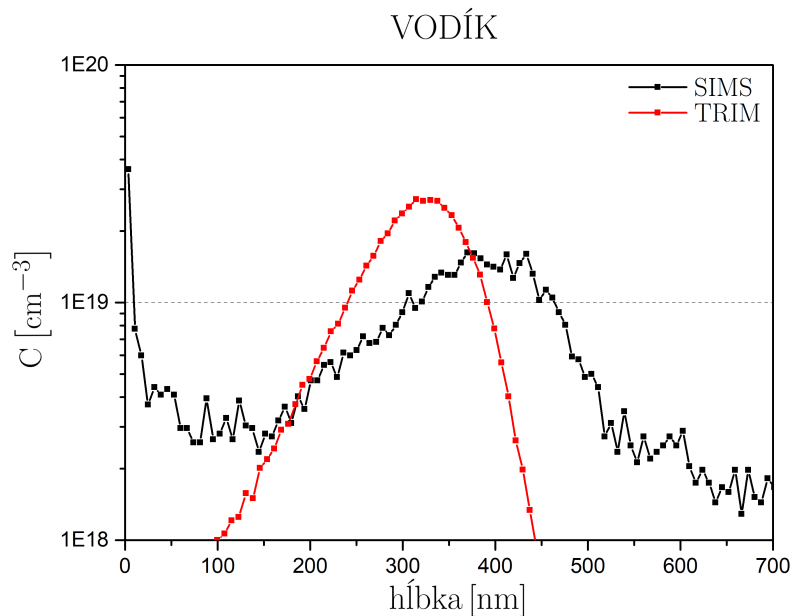
Porovnaním hĺbkových profilov koncentrácií dopantov v kalibračných vzorkách určených na základe simulácie TRIM s hĺbkovými profilmi koncentrácií vypočítanými na základe koeficientu  $RSF$  usudzujeme správnosť simulácie TRIM v prípade dopovania uhlíkom, viď Obr. (4.9). V prípade implantačného profilu kyslíka, viď Obr. (4.13), pozorujeme nesprávnu kvantifikáciu hĺbkovej osi. Dôvodom nesprávnej kalibrácie hĺbky je pravdepodobne nesprávne odhadnutie polohy najbližšieho rozhrania na základe signálu charakteristického prvku – uhlíka C. Implantačný profil vodíku má nižšiu hodnotu maxima koncentrácie ako predpokladá simulácia TRIM, viď Obr. (4.11). Poloha maxima je posunutá do väčšej hĺbky vzorky. Jedným z možných dôvodov odlišnosti medzi meraním a simuláciou je tzv. *efekt kanálikovania* iónov vodíka v objeme gálium nitridu pri procese iónovej implantácie. Zohľadnenie efektu kanálikovania je možné pomocou programu TRYDIN vychádzajúceho z programu TRIM.



Obr. 4.9: Hĺbkový profil koncentrácie uhlíku C v matrici GaN použitý ako kalibračná vzorka metódy SIMS. Meranie na zariadení SIMS (čierna) porovnané so simuláciou v programe TRIM (červená).

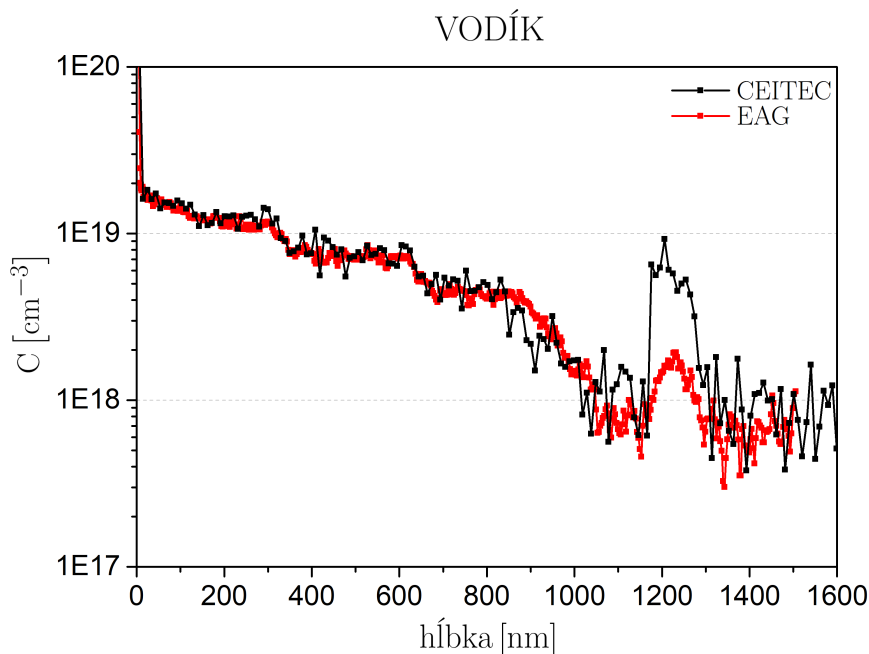


Obr. 4.10: Hĺbkový profil koncentrácie dopantu C meraný v laboratóriu CEITEC (čierna) vs. tá istá vzorka meraná v laboratóriu EAG (červená). Odlíšnosť medzi meraním CEITEC a EAG v hĺbke 0–650 nm je spôsobená nízkymi koncentraciami dopantu, ktoré zariadenie TOF-SIMS nie je schopné detekovať.

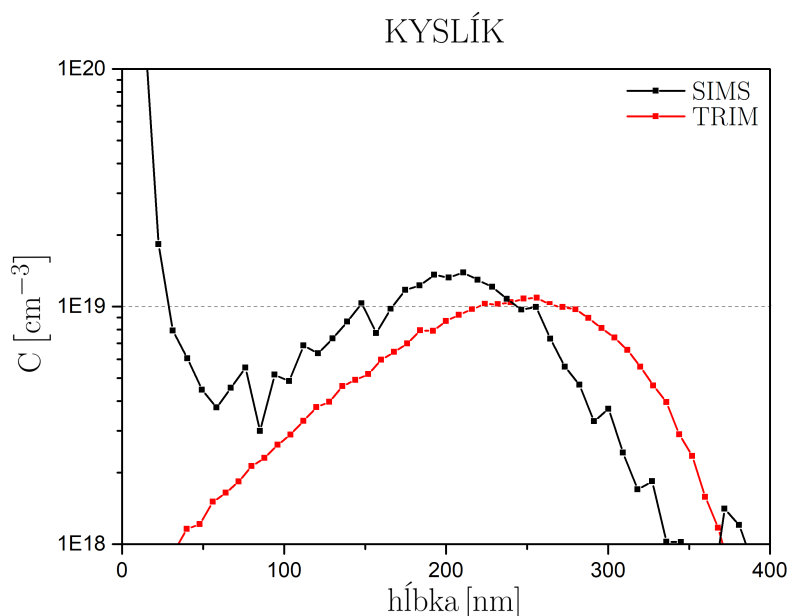


Obr. 4.11: Hĺbkový profil koncentrácie H v matici GaN použitý ako kalibračná vzorka metódy SIMS. Meranie na zariadení SIMS (čierna) porovnané so simuláciou v programe TRIM (červená). Jedným z možných dôvodov odlišnosti oboch profilov je efekt kanálikovania, ktorému zodpovedá vytvorenie druhého, menej výrazného maxima v hĺbke cca. 600 nm

#### 4.4. VZORKY SO ZVÝŠENÝM VÝŤAŽKOM ZÁPORNÝCH SEKUNDÁRNYCH IÓNOV

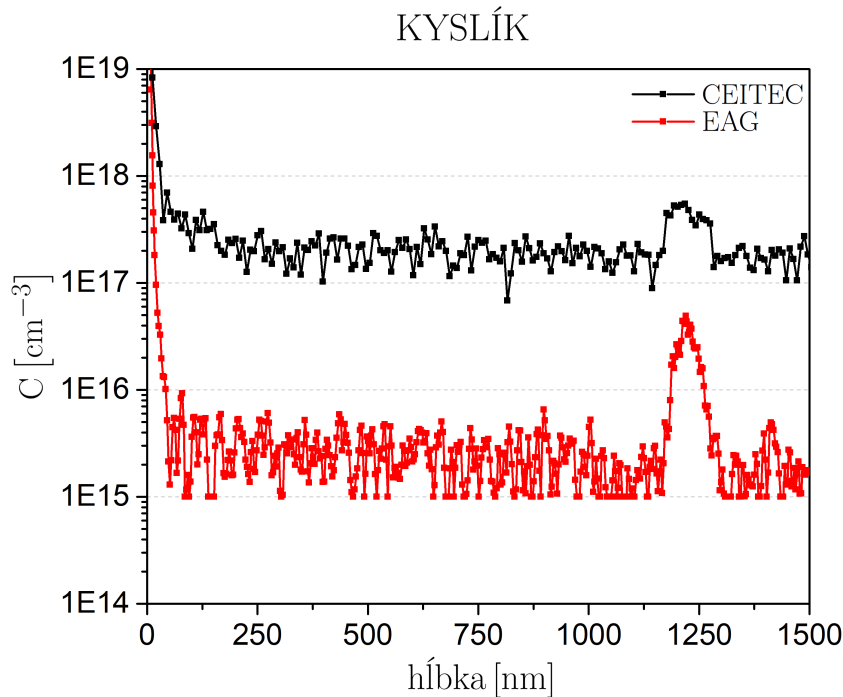


Obr. 4.12: Hĺbkový profil koncentrácie dopantu H meraný v laboratóriu CEITEC (čierna) vs. tá istá vzorka meraná v laboratóriu EAG (červená). Odlišnosť medzi meraním CEITEC a EAG v hĺbke cca. 1200 nm je spôsobená iným zložením matrice ako je GaN, kedy použitý koeficient  $RSF$  neplatí.



Obr. 4.13: Hĺbkový profil koncentrácie O v matrici GaN použitý ako kalibračná vzorka metódy SIMS. Meranie na zariadení SIMS (čierna) porovnané so simuláciou v programe TRIM (červená). Jedným z možných dôvodov odlišnosti oboch profilov je nesprávna kvantifikácia hĺbky.



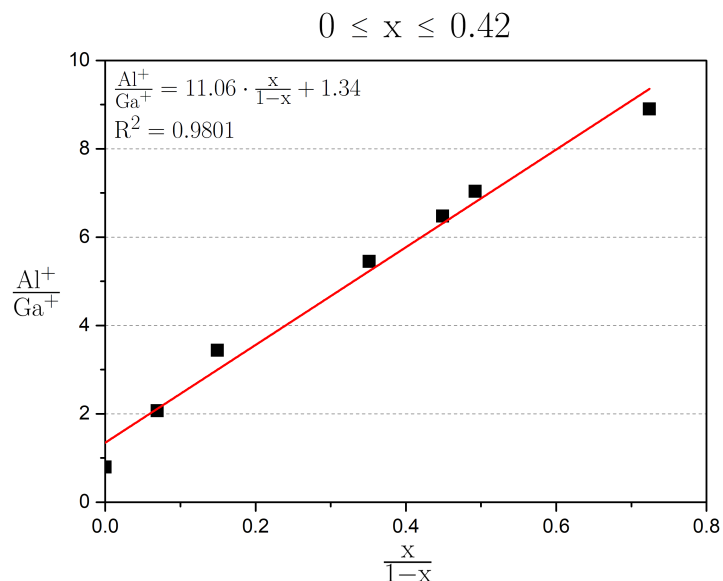


Obr. 4.14: Hĺbkový profil koncentrácie dopantu O meraný v laboratóriu CEITEC (čierna) vs. tá istá vzorka meraná v laboratóriu EAG (červená).

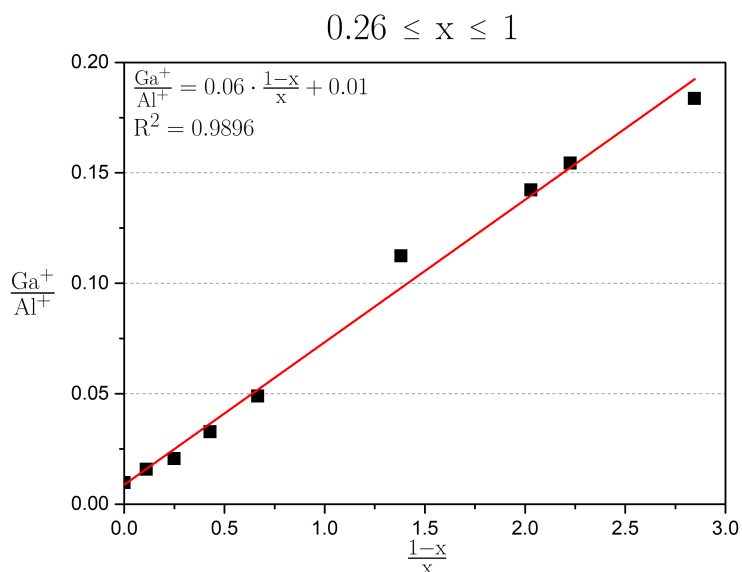
#### 4.4.2. Kvantifikácia matrice

Kvantifikácia signálu matricových prvkov je v prípade použitia céziového sekundárneho dela obdobná ako v prípade použitia kyslíkového sekundárneho dela. Z dôvodu vytvorenia kalibračných kriviek pre odprašovanie céziom opätovne odmeriame 12 vzoriek  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  s rôznou hodnotou stechiometrického koeficientu  $x$ , kde  $x \in \{0; 0.065; 0.13; 0.26; 0.42; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9; 1\}$ . Lineárna závislosť pomeru intenzít signálov matricových prvkov  $\text{Al}^+/\text{Ga}^+$  na pomere  $x/(1-x)$  platí pre interval  $x \in \langle 0, 0.42 \rangle$ , viď Obr. (4.15); lineárna závislosť pomeru intenzít signálov matricových prvkov  $\text{Ga}^+/\text{Al}^+$  na pomere  $(1-x)/x$  platí pre interval  $x \in \langle 0.26, 1 \rangle$ , viď Obr. (4.16).

#### 4.4. VZORKY SO ZVÝŠENÝM VÝŤAŽKOM ZÁPORNÝCH SEKUNDÁRNYCH IÓNOV



Obr. 4.15: Kalibračná krivka určená na kvantifikáciu signálu matricových prvkov  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  s  $x \in \langle 0, 0.42 \rangle$ . Pomer intenzít signálov matricových prvkov  $\text{Al}^+/\text{Ga}^+$  vs.  $x/(1-x)$ .



Obr. 4.16: Kalibračná krivka určená na kvantifikáciu signálu matricových prvkov  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  s  $x \in \langle 0.26, 1 \rangle$ . Pomer intenzít signálov matricových prvkov  $\text{Ga}^+/\text{Al}^+$  vs.  $(1-x)/x$ .

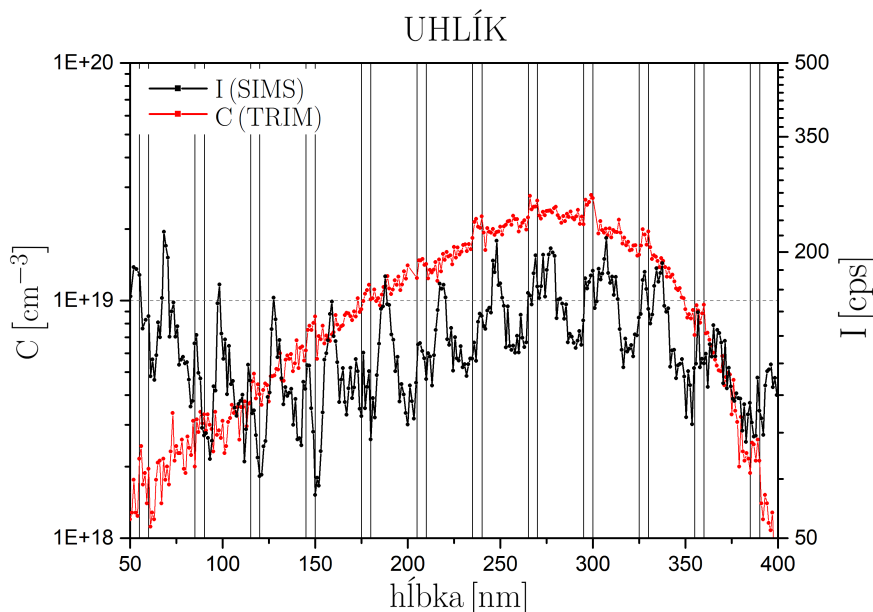
#### 4.4.3. Aluminium gárium nitrid

Kalibračné krivky  $RSF(x)$  pre uhlík, vodík a kyslík v matriciach  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  s rôznymi hodnotami stechiometrického koeficientu  $x$  vytvárame opäť na základe merania periodickej štruktúry  $50\times$  ( $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N} / \text{AlN}$ ). Metóda spracovania dát merania je popísaná v sekcii 4.1.1. Do výsledných grafov zakreslíme taktiež hodnoty  $RSF$  pre vzorky s homogén-

nymi maticami gárium nitridu ( $x = 0$ ) obsahujúcimi implantačné profily uhlíku, vodíku a kyslíku. Počiatočnú fázu analýzy vynecháme z procesu vyhodnocovania dát z dôvodu prechodových javov chemického zloženia odprašovaného materiálu. Implantačné profily vyhodnocujeme na základe dát z oblasti cca. 100 nm v okolí maxima implantačného profilu. Dôvodom je nízka intenzita signálu v okrajových oblastiach implantačného profilu.

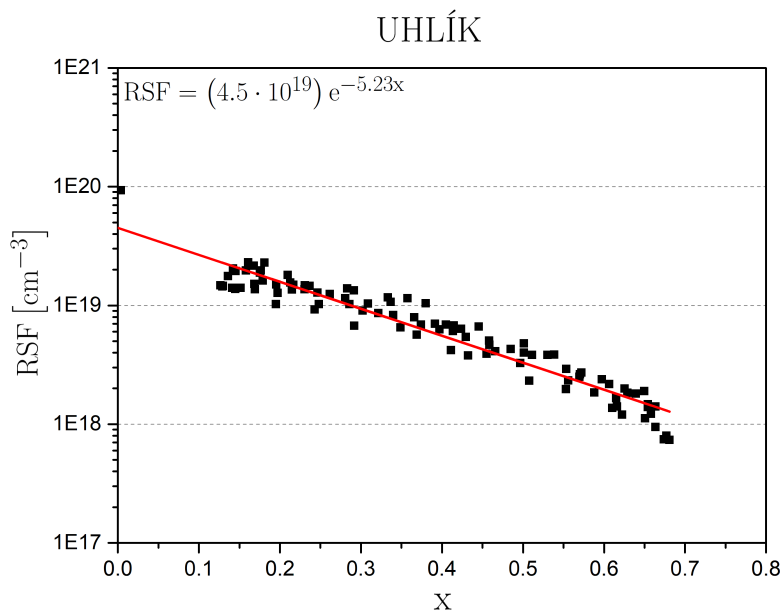
V grafoch pre hĺbkový profil intenzity signálu uhlíku resp. vodíku na Obr. (4.17) resp. (4.19), meraných prístrojom SIMS, pozorujeme vznik výrazných lokálnych maxim koncentrácie v tenkých vrstvách aluminium nitridu. Tieto maximá zasahujú do prilahlých vrstiev aluminium gárium nitridu, čo nezodpovedá simulácii TRIM. Dôvodom tejto odlišnosti môže byť jav premiešavania materiálu na rozhraniach. V prípade intenzity signálu kyslíka na Obr. (4.21) vznikajú lokálne maximá výhradne v tenkých vrstvách aluminium nitridu.

V grafoch kalibračných kriviek  $RSF(x)$  pre uhlík resp. vodík na Obr. (4.18) resp. (4.20) pozorujem, že hodnota koeficientu  $RSF$  určená na základe vzorky s homogénnou maticou gárium nitridu ( $x = 0$ ), patrí do závislosti určenej vzorkou s periodickou štruktúrou. V prípade kyslíku, viď Obr. (4.22), je odchylka od tejto závislosti významná. Exponenciálny priebeh závislosti  $RSF(x)$  je v dizertačnej práci [3] vysvetlený koreláciou s exponenciálnou závislosťou pravdepodobnosti ionizácie odprašených častíc na výstupnej práci povrchu, viď vzťah (2.11).

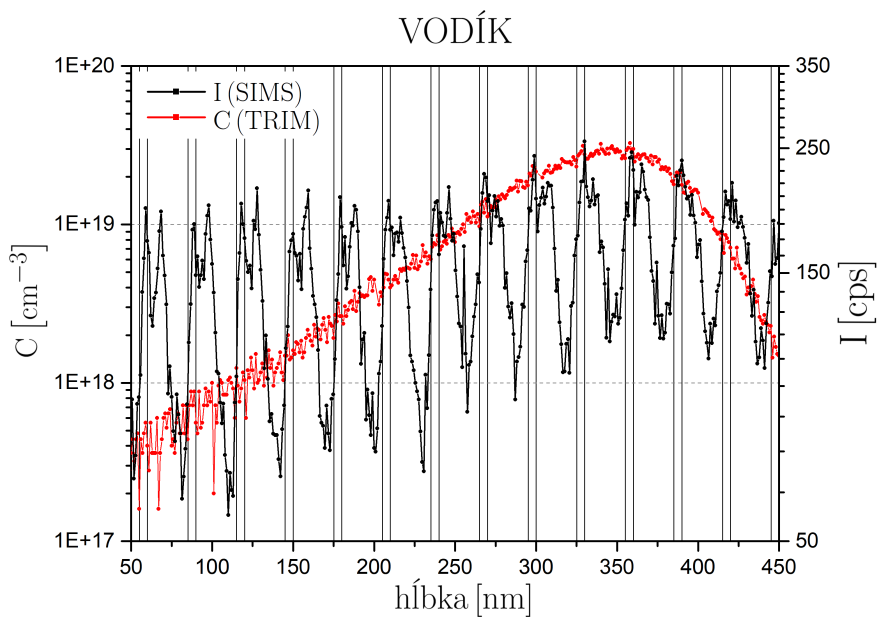


Obr. 4.17: Porovnanie hĺbkového profilu koncentrácie uhlíku simulovaného v programe TRIM (červená) s hĺbkovým profilom intenzity signálu uhlíku merania SIMS bez odčítania pozadia spôsobeného kontamináciou vzorky uhlíkom (čierna). V oblasti tenkých vrstiev AlN pozorujeme vznik výrazných lokálnych maxim koncentrácie resp. intenzity signálu uhlíku. V prípade merania SIMS zasahujú tieto maximá do prilahlých oblastí vrstiev AlGaN.

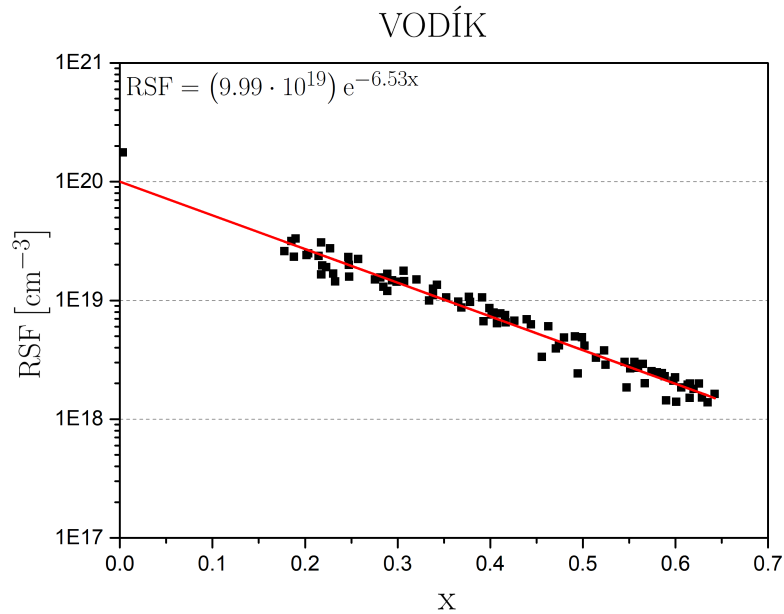
#### 4.4. VZORKY SO ZVÝŠENÝM VÝŤAŽKOM ZÁPORNÝCH SEKUNDÁRNYCH IÓNOV



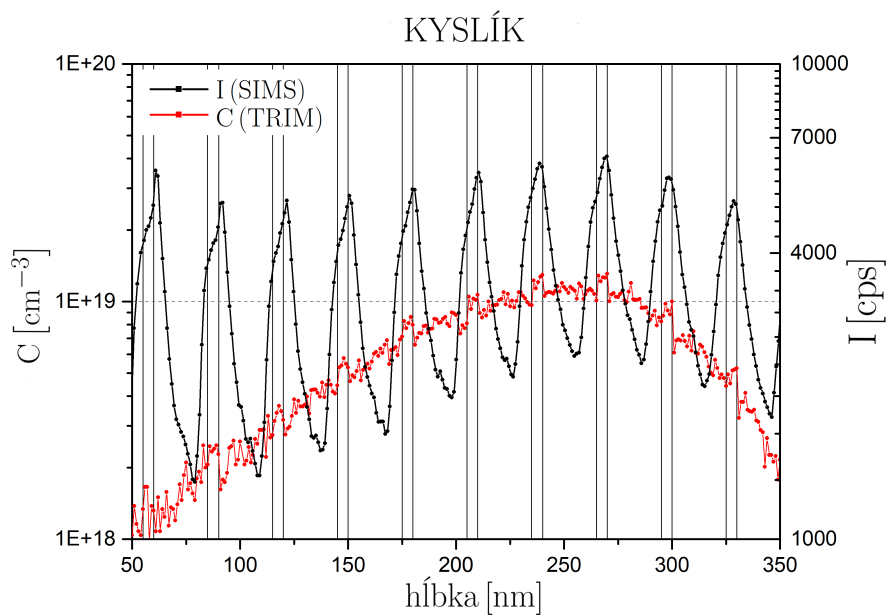
Obr. 4.18: Exponenciálny priebeh závislosti koeficientu  $RSF$  pre uhlík na stechiometrickom koeficiente  $x$  matrice  $Al_xGa_{1-x}N$ .



Obr. 4.19: Porovnanie hĺbkového profilu koncentrácie vodíku simulovaného v programe TRIM (červená) s hĺbkovým profilom intenzity signálu vodíku merania SIMS (čierna). V oblasti tenkých vrstiev AlN pozorujeme vznik výrazných lokálnych maxim koncentrácie resp. intenzity signálu vodíku. V prípade merania SIMS zasahujú tieto maximá do príľahlých oblastí vrstiev AlGaN.

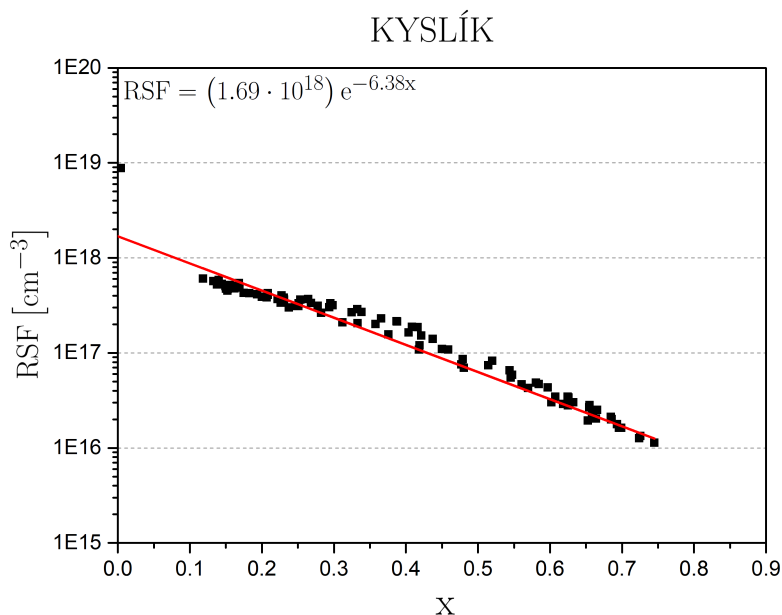


Obr. 4.20: Exponenciálny priebeh závislosti koeficientu  $RSF$  pre vodík na stechiometric-  
kom koeficiente  $x$  matrice  $Al_xGa_{1-x}N$ .



Obr. 4.21: Porovnanie hĺbkového profilu koncentrácie kyslíku simulovaného v programe TRIM (červená) s hĺbkovým profilom intenzity signálu kyslíku merania SIMS (čierna). V oblasti tenkých vrstiev AlN pozorujeme vznik výrazných lokálnych maxim koncentrácie resp. intenzity signálu kyslíku spôsobených maticovým efektom.

#### 4.4. VZORKY SO ZVÝŠENÝM VÝŤAŽKOM ZÁPORNÝCH SEKUNDÁRNÝCH IÓNOV



Obr. 4.22: Exponenciálny priebeh závislosti koeficientu  $RSF$  pre kyslík na stechiometrickom koeficiente  $x$  matrice  $Al_xGa_{1-x}N$ . Koeficient  $RSF$  určený na základe merania kalibračnej vzorky s homogénnou matricou GaN leží výrazne mimo túto závislosť. Tento výsledok je spôsobený poklesom závislosti  $RSF(x)$  v oblasti cca.  $x \in (0.1, 0.4)$  a bude skúmaný v budúcej práci.

Tabuľka 4.2: Koeficienty  $RSF$  vzťahujúce sa na referenčný hĺbkový profil gália Ga pre vzorky s matricou GaN a dopantmi C, H, O, Mg. Hodnoty koeficientov  $RSF$  boli vypočítané programom SurfaceLab.

		UHLÍK	VODÍK	KYSLÍK	HORČÍK
$RSF$	[atóm.cm <sup>-3</sup> ]	4.7E + 19	2.33E + 20	2.72E + 19	5.57E + 22

# Záver

Cieľom tejto bakalárskej práce bola kalibrácia prístroja TOF.SIMS 5. Vzhľadom na možnosti prístroja vykonávať analýzu pomerne širokej škály rôznorodých vzoriek je nutné podotknúť, že navrhnutá metóda kalibrácie sa vzťahuje špeciálne na vzorky alumínium gálium nitridu s koncentraciami dopantov neprekračujúcimi hranicu jedného percenta celkovej koncentrácie matrice. Konkrétne ide o vzorky AlGaN HEMT pripravené metódou MOCVD s dopantmi C, H, Mg a O. Principiálne je možné metódu aplikovať taktiež na mnohé iné vzorky, jej platnosť je ale nutné ďalej overiť.

Prvá kapitola je zameraná na stručný prehľad možností zariadenia TOF.SIMS 5. S dôrazom na merania vykonané v rámci tejto práce bola čitateľovi predstavená konštrukcia zariadenia ale aj charakter informácie, ktorú meranie na tomto prístroji poskytuje. Hlbšie bola predstavená RSF metóda kvantifikácie koncentrácie dopantov, z ktorej vychádza navrhnutá metóda kalibrácie prístroja.

V druhej kapitole bol čitateľ uvedený do problematiky ión-atómovej interakcie zohrávajúcej významnú úlohu či už pri odprašovaní materiálu z povrchu vzorky zväzkom energetických iónov alebo pri procese výroby kalibračných vzoriek metódou iónovej implantácie. Predstavený bol taktiež softvér TRIM umožňujúci simuláciu hĺbkových profilov koncentrácií dopantov naimplantovaných v kalibračných vzorkách. V rámci tejto kapitoly sme objasnili hlavné príčiny nutnosti kalibrácie prístroja, čím sú náročne vyčísliteľný výťažok odprašovania a ťažko predvídateľná pravdepodobnosť ionizácie odprašeného materiálu spadajúca do problematiky maticového efektu.

Kapitola číslo tri pojednáva o vlastnostiach materiálu skúmaných vzoriek – III-nitridov – ale taktiež o štruktúre skúmaných vzoriek, ktorých významnou charakteristikou je striedanie tenkých vrstiev s rôznym maticovým zložením. Táto informácia je kľúčová pri navrhovaní experimentu zameraného na hĺbkové rozlíšenie a vysokú citlivosť analýzy.

Experimentálna časť práce na kalibrácii prístroja TOF.SIMS 5 je popísané vo štvrtej kapitole. V prvom delení ide o kvantifikáciu hĺbkovej osi na základe zmien signálu charakteristických prvkov a o kvantifikáciu koncentrácie dopantov. Na základe kalibračných vzoriek s rôznym pomerom zastúpenia hliníku a gália v zlúčenine AlGaN boli vytvorené kalibračné krivky pre kvantifikáciu intenzity signálu maticových prvkov. Pomocou kalibračných vzoriek obsahujúcich implantačné profily skúmaných prvkov a simulácie TRIM boli vytvorené kalibračné krivky určené na kvantifikáciu intenzity signálu dopantov. Získané kalibračné krivky boli aplikované na výsledky merania priemyselných vzoriek. Väčšina dosiahnutých výsledkov bola zrovnateľná s výsledkami merania kvalifikovaného laboratória EAG. Spracovanie a vyhodnotenie pomerne veľkého objemu dát merania prebehlo v cca. 1000 riadkovom programe napísanom v programovacom jazyku Python.

V prípade implantačných profilov prvkov C, O, Mg v matici GaN usudzujeme správnosť simulácie TRIM. Nasimulovaný implantačný profil vodíku H sa pravdepodobne v dôsledku efektu kanálikovania pri procese iónovej implantácie nezhoduje s profilom nameraným na zariadení SIMS. V budúcej práci je možné tento predpoklad overiť pomocou programu TRYDIN. Po kvantifikácii intenzity signálu dopantov v priemyselných vzorkách GaN sme usúdili správnosť kalibračnej metódy. Kvantifikácia intenzity signálu kyslíku O vo vzorke GaN sa nezhodovala s meraním v laboratóriu EAG. Predmetom ďalšej práce bude overenie kalibračných kriviek pre vzorky AlGaN s rôznym pomerom zastúpenia hliníku a gália ako aj zlepšenie kvantifikácie intenzity signálu kyslíku O vo vzorkách GaN.





# Literatúra

- [1] MACK, C.A.: Fifty Years of Moore's Law. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, May 2011, vol. 24, no. 2, p.202-207. ISSN 1558-2345
- [2] OSWALD, S., BAUNACK, S.: Comparison of depth profiling techniques using ion sputtering from the practical point of view. *Thin Solid Films*, February 2003, vol. 425, no. 1, p.9-19. ISSN 0040-6090
- [3] GU, C.J.: *SIMS Quantification of Matrix and Impurity Species in III-Nitride Alloys*. [Dizertačná práca.] Raleigh: North Carolina State University, 2005. 174 s.
- [4] GALE, J. P., BENTZ, B. L.: The Early History of Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS). In *The Encyclopedia of Mass Spectrometry*. editors: M.L. GROSS, R.M. CAPRIOLI. Amsterdam: Elsevier Science, 2016, p. 101-102. ISBN 978-0-08-043848-1.
- [5] HEIDE, P.: *Secondary Ion Mass Spectrometry: An Introduction to Principles and Practices*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2014. 365 p. ISBN 978-1-118-48048-9.
- [6] STEVIE, F.A., GRIFFIS, D.P.: Quantification in dynamic SIMS: Current status and future needs. *Applied Surface Science*, December 2008, vol. 255, no. 4, p.1364–1367. ISSN 0169-4332
- [7] FEARN, S.: *An Introduction to Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) and its Application to Materials Science*. San Rafael: Morgan & Claypool Publishers, October 2015. 66 p. ISBN: 978-1-6817-4088-1.
- [8] ION-TOF, 2019: *SurfaceLab Help 7.0*
- [9] ION-TOF: *Superior Performance for all SIMS Applications*. 2019, [online, cit. 29.4.2019].  
URL <https://www.iontof.com>
- [10] EAG Inc.: *SIMS Tutorial: Theory - EAG Laboratories*. 2019, [online, cit. 29.4.2019].  
URL <https://www.eag.com/resources/tutorials/sims-tutorial-theory/>
- [11] Wikipedia: the free encyclopedia: *Reflectron*. 2019, [online, cit. 29.4.2019].  
URL <https://en.wikipedia.org/wiki/Reflectron>
- [12] DUBRAVCOVÁ, V.: *Vákuová a ultravákuová technika*. Bratislava: ALFA, 1992. 231 p. ISBN 80-05-01090-7.
- [13] ZINNER, E.: Depth profiling by secondary ion mass spectrometry. *International Journal of Scanning Electron Microscopy and Related Methods* , 1980, vol. 3, no. 2, p.57-78. ISSN 0161-0457
- [14] ZIEGLER, J.F., BIRSACK, J.P., ZIEGLER, M.D.: *SRIM: The Stopping and Range of Ions in Matter*. Chester: SRIM Co., 2008. 398 p. ISBN 0-9654207-1-X.
- [15] SEAH, M.P., SHARD, A.G.: The matrix effect in secondary ion mass spectrometry. *Applied Surface Science*, May 2018, vol. 439, p.605-611. ISSN 0169-4332.

- [16] PIVIN J. C.: An overview of ion sputtering physics and practical implications. *Journal of Materials Science*, May 1983, vol. 18, no. 5, p.1267-1290. ISSN 0022-2461.
- [17] NORDLUND, K.: *Molecular dynamics simulations of atomic collisions for ion irradiation experiments*. [Dizertačná práca.] Helsinki: Acta Polytechnica Scandinavica, 1995. 72 s.
- [18] KULHÁNEK, P.: *TF1: Teoretická Mechanika*. Praha, 3. doplněné vydání, 2016. 104 p.  
URL <https://www.aldebaran.cz/studium/mechanika.pdf>
- [19] TYC, T.: *Teoretická mechanika*. Brno, 2018. 54 p.  
URL <http://www.physics.muni.cz/~tomtyc/tm.pdf>
- [20] HÖSSINGER, A.: *Simulation of Ion Implantation for ULSI Technology*. Dizertačná práca. Vienna: Technische Universität Wien, 2000. 169 s.
- [21] BÁBOR, P.: *Hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů v analýze povrchů a tenkých vrstev*. [Dizertačná práca.] Brno: VUT, FSI, 2005. 98 s.
- [22] BRINKMAN, W.F., HAGGAN, D.E., TROUTMAN, W.W.: A History of the Invention of the Transistor and Where It Will Lead Us. *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, December 1997, vol. 32, no. 12, p.1858-1865. ISSN 1558-173X
- [23] FENG, Z.C.: *Ill-Nitride Semiconductor Materials*. London: Imperial College Pres, 2006. 427 p. ISBN 1-86094-636-4.
- [24] MUHAMMAD, N.A.A., et al.: High Electron Mobility Transistors: Performance Analysis, Research Trend and Applications. In *Different Types of Field-Effect Transistors*. editor M. M. PEJOVIC. Rijeka: IntechOpen, June 2017, ch. 3. ISBN: 978-953-51-3176-2.
- [25] ZILKO, J.L.: Metal Organic Chemical Vapor Deposition: Technology and Equipment. In *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques: Principles, Methods, Equipment and Applications, Second Edition*. editor K. SESHAN. New York: Noyes Publications, 2002, p. 151-203. ISBN: 0-8155-1442-5.
- [26] MAREŠ, P.: *Deposition of Ga and GaN Nanostructures on Silicon and Graphene Substrates*. [Diplomová práca.] Brno: VUT, FSI, 2014. 69 s.
- [27] LI, J., et al.: Study on the optimization of the deposition rate of planetary GaN-MOCVD films based on CFD simulation and the corresponding surface model. *Royal Society Open Science*, February 2018, vol. 5, no. 2, ISSN:2054-5703

# Zoznam použitých skratiek

2DEG	Two-Dimensional Electron Gas
3D	Three-Dimensional
AES	Auger Electron Spectroscopy
C:GaN	Carbon-Doped GaN
EI	Electron Ionization
FI	Field Ionization
FIB	Focused Ion Beam
HEMT	High-Electron-Mobility Transistor
HT AlN	High-Temperature AlN
HV	High Vacuum
LED	Light-Emitting Diode
LIMG	Liquid Metal Ion Gun
LT AlN	Low-Temperature AlN
MCP	Micro-Channel Plate
MOCVD	Metalorganic Chemical Vapour Deposition
MOSFET	Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor
ppb	parts per billion
RSF	Relative Sensitivity Factor
SI	Surface Ionization
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry
SRIM	The Stopping and Range of Ions in Matter
TOF	Time of Flight
TRIM	The Transport of Ions in Matter
u-GaN	Undoped GaN
UHV	Ultra-High Vacuum
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy