

## Влияние размерного эффекта на кластерную ионную эмиссию наноструктур кремния

А. Б. Толстогузов<sup>a,b,c1)</sup>, М. Н. Дроздов<sup>d</sup>, А. Е. Иешкин<sup>e</sup>, А. А. Татаринцев<sup>e,f</sup>, А. В. Мяконьких<sup>f</sup>, С. Ф. Белых<sup>g</sup>,  
Н. Г. Коробейщиков<sup>h</sup>, В. О. Пеленович<sup>i</sup>, Д. Фу<sup>c2)</sup>

<sup>a</sup>Рязанский государственный радиотехнический университет им. В. Ф. Уткина, 390005 Рязань, Россия

<sup>b</sup>Centre for Physics and Technological Research, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal

<sup>c</sup>School of Physics and Technology, Wuhan University, 430072 Wuhan, China

<sup>d</sup>Институт физики микроструктур РАН, 603087 Н. Новгород, Россия

<sup>e</sup>МГУ им. М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

<sup>f</sup>Физико-технологический институт им. К. А. Валиева РАН, 117218 Москва, Россия

<sup>g</sup>Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 125993 Москва, Россия

<sup>h</sup>Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>i</sup>School of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, 430072 Wuhan, China

Поступила в редакцию 11 марта 2020 г.

После переработки 19 марта 2020 г.

Принята к публикации 19 марта 2020 г.

Проведено изучение размерного эффекта, приводящего к увеличению эмиссии многоатомных кластерных ионов из наноструктур кремния по сравнению с макроскопическим образцом. Впервые для этих целей были использованы периодические структуры с шириной гребней 10 и 50 нм, изготовленные методом электронно-лучевой литографии с последующим плазмохимическим травлением. Показано, что для структур с эффективной шириной гребня, соизмеримой с величиной среднего проективного пробега бомбардирующего иона висмута в кремнии, выход многоатомных кластерных ионов значительно превосходит аналогичный показатель для макроскопических образцов, например, для  $^{28}\text{Si}_{10}^-$  ( $280m/z$ ) более, чем в 5 раз. Этот эффект объяснен частичным ограничением каналов диссипации энергии, выделяемой бомбардирующим ионом в объеме структуры, что стимулирует более эффективное развитие каскадов нелинейных столкновений в таком объеме и в итоге активизирует выход многоатомных кластерных ионов.

DOI: 10.31857/S1234567820080091

**Введение.** Исследования взаимодействия ускоренных ионных пучков с наноразмерными объектами имеет большое теоретическое и практическое значение. Анализ физических процессов, преобладающих в ситуации, когда величина проективного пробега иона становится соизмеримой с геометрическими размерами облучаемого объекта, позволяет внести коррективы в теорию ионного распыления, а изучение закономерностей ионно-лучевой модификации таких объектов открывает путь к созданию гигабольших интегральных микросхем (ГБИС) с количеством элементов в кристалле  $10^9$  (см., например, [1, 2] и ссылки в этих публикациях).

Несмотря на разнообразие материалов, используемых в современной микро- и нанoeлектронике, кремний по-прежнему остается одним из наиболее важных и востребованных, что определяет интерес исследователей к процессам ионно-лучевого распыления и ионной эмиссии различных систем на основе кремния, включая наноразмерные. Однако, основная часть исследований в этой области выполнена с наночастицами золота (см., например, [3]), в том числе методом компьютерного моделирования для наночастиц и тонких пленок золота [4, 5]. Значительный рост коэффициента распыления сферических наночастиц объяснялся эффектом ограничения объема каскада атомных столкновений внутри индивидуальной наночастицы. При этом информация о масс-спектральном составе продуктов распы-

<sup>1)</sup>e-mail: a.tolstoguzov@fct.unl.pt

<sup>2)</sup>D. J. Fu.

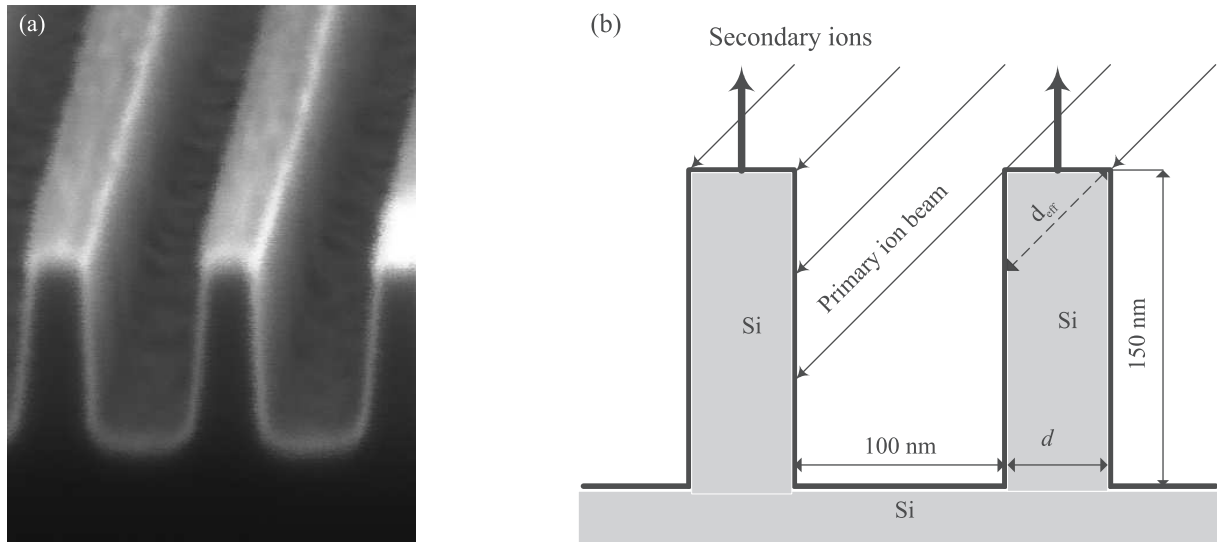


Рис. 1. Тестовые литографические структуры из кремния: (а) – изображение, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа ZEISS, (б) – схематический вид фронтального сечения структуры (для Si10  $d = 10$  нм,  $d_{\text{eff}} \sim 14.1$  нм, а для Si50  $d = 50$  нм,  $d_{\text{eff}} \sim 70.7$  нм)

ления наноразмерных систем в известной нам литературе весьма ограничена. Чтобы восполнить этот пробел, ранее нами были проведены измерения отрицательно заряженных кластеров Si, эмитированных при бомбардировке ионами 25 кэВ  $\text{Bi}_3^+$  с поверхности трех различных образцов: (i) монокристаллического кремния, (ii) образца, приготовленного из прессованных наночастиц Si со средним диаметром 60 нм, и (iii) кремниевой голографической решетки, состоящей из отдельных колонн высотой 200 нм и диаметром 160 нм [6]. Установлено, что размерный эффект, приводящий к усилению эмиссии кластеров  $\text{Si}_n^-$  ( $n \geq 7$ ), наиболее ярко выражен для образца из наночастиц кремния. В работе [7] был исследован кремний с пористостью 50% и размерами пор 25, 40 и 65 нм. Показано, что для пористых образцов выход многоатомных кластерных ионов превышает выход таких ионов из монокристаллического кремния, причем интенсивность эмиссии возрастает с уменьшением размеров пор. Этот результат был также объяснен эффектом ограничения объема каскада столкновений в объеме наноразмерных частиц, существующих в структуре пористого кремния. В работе [8] была обоснована возможность перехода от режима линейных каскадов к режиму нелинейных каскадов столкновений при уменьшении размеров облучаемых изолированных наночастиц, что должно сопровождаться значительным усилением эмиссии как атомных, так и кластерных ионов. Предложено использовать этот эффект при создании нового поколения

сильноточных ионных источников распылительного типа.

В рамках данной работы, которая является продолжением и дальнейшим развитием предыдущих исследований, нами проведено сравнительное изучение кластерной вторично-ионной эмиссии с поверхности необработанного монокристаллического кремния (макроскопического образца) и литографических наноструктур кремния с шириной гребней (ребер) 10 и 50 нм. Такие структуры представляют интерес как реальные технологические объекты с характеристическими размерами, соизмеримыми с величиной среднего проективного пробега бомбардирующего иона в этом объекте, что позволяет оценить вклад размерного эффекта (*“finite size effect”* [4, 9, 10]) в процессы ионно-лучевого распыления и вторично-ионной эмиссии кремния.

**Образцы и методика исследований.** Тестовые литографические структуры были изготовлены в Физико-технологическом институте им. К. А. Валиева РАН методом электронно-лучевой литографии с последующим плазмохимическим травлением. Электронно-лучевая литография проводилась на установке Raith-150 (Raith, Germany) при энергии электронного пучка 30 кэВ с использованием негативного резиста XR-1541 (Dow Corning, USA), позволяющего создавать структуры со сверхвысоким разрешением до 6 нм [11] и обладающего высокой селективностью [12]. Травление исходных кремниевых пластин осуществлялось на установке

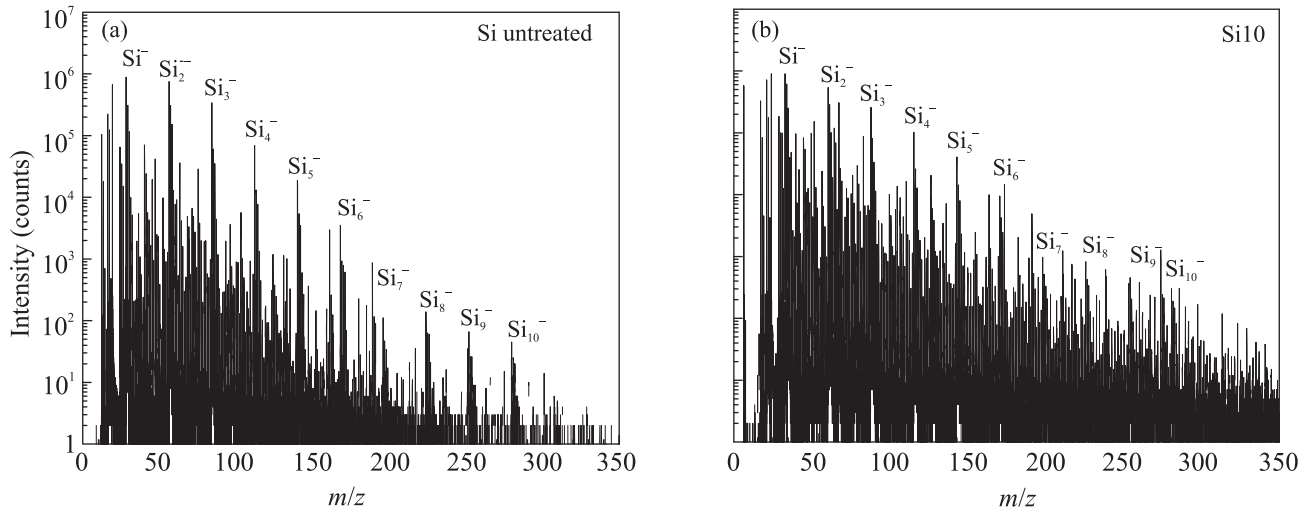


Рис. 2. Масс-спектры отрицательных вторичных ионов: (а) – необработанная Si пластина, (б) – тестовая литографическая структура Si10 с шириной гребней 10 нм

PlasmaLab 100 Dual (Oxford Instrum. Plasma Tech., UK), оснащенной источником индуктивно-связанной плазмы (2 МГц/3 кВт). Для повышения степени вертикальности стенок гребней использовался процесс анизотропного плазмохимического травления в смеси газов  $\text{SF}_6$  и  $\text{C}_4\text{F}_8$ . Всего было изготовлено два типа периодических структур с шириной гребней  $d$ , равной 10 и 50 нм. В дальнейшем по тексту эти структуры будут обозначаться как Si10 и Si50 соответственно.

Растровое электронное изображение тестовой литографической структуры Si10 представлено на рис. 1а, а на рис. 1б приведен схематический вид фронтального сечения структуры с указанием направлений падения первичного ионного пучка и экстракции (вытягивания) вторичных ионов в масс-спектрометр. Для обоих типов структур высота гребней и ширина зазора (впадины) между ними были одинаковыми и составляли 150 и 100 нм соответственно. Под эффективной шириной гребня  $d_{\text{eff}}$  будем подразумевать максимальное расстояние, которое первичный ион может “пройти” внутри гребня. Забегая вперед, отметим, что угол падения зондирующего ионного пучка на поверхность структур во фронтальной плоскости, т.е. перпендикулярно гребням, был равен  $45^\circ$  от нормали.

Измерения тестовых структур и участка необработанной кремниевой пластины (в дальнейшем по тексту Si пластины) проводились методом масс-спектрометрии вторичных ионов в Центре коллективного пользования “Физика и технология микро- и наноструктур” в Институте физики микроструктур РАН. Установке TOF.SIMS-5 (ION-TOF, Germany)

была оснащена времяпролетным масс-анализатором типа рефлектрон, обладающим масс-спектральным разрешением  $m/\Delta m$  не менее  $5 \cdot 10^3$  на уровне 50 % максимальной интенсивности пика, и двумя источниками первичного ионного пучка, которые последовательно использовались для распыления (очистки) и зондирования (анализа) образцов. Оба пучка направлялись на поверхность образцов во фронтальной плоскости с углом падения  $45^\circ$  по разные стороны от нормали. Анализ выполнялся в импульсном режиме пучком кластерных ионов  $\text{W}_3^+$  с энергией 25 кэВ ( $\sim 8.33$  кэВ на один первичный ион) при длительности импульса 1 нс и величине ионного тока порядка 1 пА. Первоначально поверхность образцов подвергалась очистке ионным распылением в течение 30 с. Для этого использовался пучок ионов  $\text{Cs}^+$  с энергией 1 кэВ и током 250 нА, который сканировался по поверхности образцов в растре  $300 \times 300$  мкм<sup>2</sup>, причем процесс ионного распыления проводился последовательно в двух направлениях – перпендикулярно и параллельно гребням структур. Измерения масс-спектров вторичных ионов осуществлялись только перпендикулярно гребням (во фронтальной плоскости, рис. 1б), чтобы исключить вклад в ионную эмиссию со дна углублений между ребрами, т.е. из макроскопического образца. Зондирующий импульсный ионный пучок с размерами раstra  $100 \times 100$  мкм<sup>2</sup> сканировался в центре области распыления в течение 100 с.

**Результаты экспериментальных измерений и их обсуждение.** Масс-спектры отрицательных вторичных ионов измерялись в трех различных точках на поверхности каждого образца в диапазоне

массовых чисел 0.8–900  $m/z$ . На рисунке 2 приведены результаты TOF-SIMS измерений, сделанных в установившемся режиме для Si пластины (рис. 2а) и структуры Si10 (рис. 2б). Диапазон массовых чисел на рисунках ограничен 350  $m/z$ , так как выше этого значения интенсивности масс-пиков для Si пластины были пренебрежимо малы. Масс-спектры структуры Si50 принципиально не отличались от спектров, полученных для структуры Si10, поэтому в данной статье они не приводятся.

Кроме характеристических пиков изотопов кремния, в масс-спектрах присутствуют пики различных электроотрицательных загрязнений, таких как  $C^-$ ,  $O^-$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ , групп  $OH^-$  и  $CH^-$ , а для тестовых структур также  $F^-$  и  $S^-$ , представляющие собой остатки газов, адсорбированных на поверхности структур при их плазмохимическом травлении. Полностью очистить поверхность тестовых структур от этих загрязнений не представлялось возможным. Наше внимание было сосредоточено на выходе гомогенных кластерных ионов  $Si_n^-$  ( $2 \leq n \leq 10$ ), хотя в области больших масс, особенно для литографических структур, наблюдались различные гетерогенные кластеры, представляющие собой соединения/комбинации кремния с поверхностными загрязнениями, а также с цезием, который был внедрен в приповерхностные слои образцов в процессе их очистки ионной бомбардировкой. Изучение механизмов эмиссии гетерогенных кластерных ионов представляет самостоятельный интерес и в данной работе не проводилось.

На рисунке 3 представлена зависимость интегральной интенсивности пиков вторичных ионов основного изотопа кремния  $^{28}Si_n^-$  от количества атомов  $n$  в кластере. Погрешность измерений не превышала +5% во всем диапазоне  $n$ . Отметим, что из-за большой интенсивности атомных ионов  $^{28}Si^-$  детектор масс-спектрометра работал с перегрузкой в режиме насыщения. Видно, что с ростом  $n$  интенсивность пиков кластерных ионов у литографических структур падает медленнее, чем у Si пластины. Например, для ионов димеров  $^{28}Si_2^-$  (56  $m/z$ ) интенсивности пиков, нормированных на интенсивность димера пластины кремния, примерно одинаковы для структур Si10 и Si50 и равны 1; для кластерных ионов  $^{28}Si_5^-$  (140  $m/z$ ) интенсивности пиков, нормированных на интенсивность соответствующего кластерного иона пластины кремния, возрастают и становятся равными 1.6 (Si10) и 1.1 (Si50); и, наконец, для ионов  $^{28}Si_{10}^-$  (280  $m/z$ ) нормированные значения достигают величин 5.3 (Si10) и 2.6 (Si50). Таким образом, данные, представленные на рис. 3, подтверждают влия-

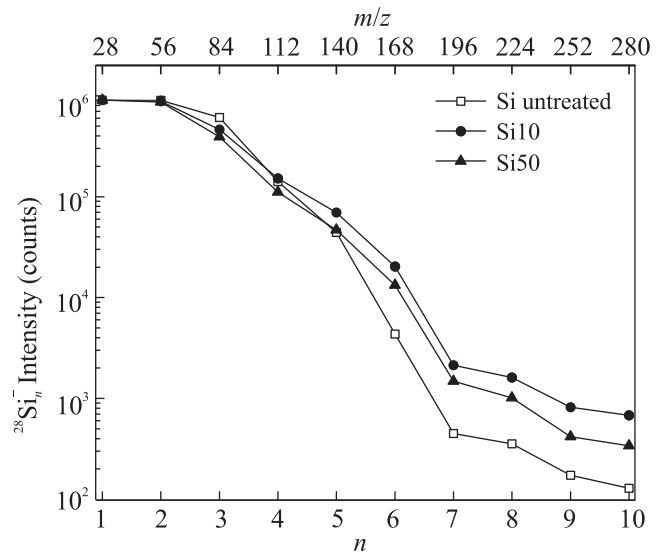


Рис. 3. Зависимость интенсивности кластерных ионов  $^{28}Si_n^-$  от количества атомов  $n$  в кластере для пластины необработанного Si и литографических структур Si10 и Si50

ние размерного эффекта на выход кластерных ионов, аналогично тому, как это было ранее выявлено у образцов прессованных наночастиц [6] и пористого кремния [7], причем с уменьшением эффективной ширины гребня  $d_{\text{eff}}$  (рис. 1b) увеличивается выход кластерных ионов, в первую очередь многоатомных. Согласно данным компьютерного моделирования в SRIM-2013 [13], средний проективный пробег ионов висмута с энергией 8.33 кэВ в кремнии составляет 12.1 нм, что весьма близко к значению  $d_{\text{eff}} \sim 14.1$  нм для Si10 и меньше, чем  $d_{\text{eff}} \sim 70.7$  нм для Si50.

Выход кластерных ионов зависит от парциального коэффициента распыления кластерных ионов и от вероятности их ионизации. В известной нам литературе отсутствуют данные о механизме ионизации кластерных ионов при распылении наноразмерных образцов кластерным ионным пучком (в данной работе, ионами  $Vi_3^+$  с энергией 25 кэВ). В [14] предложена модель формирования/сохранения зарядового состояния, но только для атомных ионов, образованных при распылении металлов кластерными ионами в режиме нелинейных каскадов столкновений. Если предположить, что ионизация кластерных ионов кремния в первом приближении не зависит от размерного эффекта, то разница в их интенсивности для Si пластины (макроскопического образца) и тестовых литографических структур (наноразмерных образцов) может быть объяснена развитием нелинейного каскада столкновений в этих структурах. Для изолированных [3–5] и квази-изолированных нано-

частиц (как в случае прессованного [6] и пористого кремния [7]) каналы диссипации энергии, выделяемой первичным ионом в объеме частицы за счет процессов тепло- и электропроводности, ограничены или полностью отсутствуют. Поэтому плотность энергии в таких частицах будет превосходить аналогичный показатель для макроскопического образца, что и приводит к более эффективной эмиссии кластерных ионов. У тестовой структуры Si10 эффективная ширина гребня и, следовательно, характеристический объем, в котором происходит выделение энергии бомбардирующим ионом висмута, соизмеримы со средним проективным пробегом этого иона в кремнии. Такую структуру можно рассматривать как аналог изолированной наночастицы кремния с тем лишь уточнением, что у наночастицы ограничение по объему каскада есть по всем трем измерениям, а у исследованных литографических структур только по одному. У структуры Si50 геометрические размеры превосходят длину среднего проективного пробега, но и в этом случае обеспечиваются более благоприятные условия для выхода кластерных ионов, чем у пластины кремния. Таким образом, в настоящей работе впервые показано, что эмиссия многоатомных кластерных ионов чувствительна даже к частичному ограничению каналов диссипации энергии в объеме нелинейного каскада столкновений.

**Выводы.** В данной работе проведено изучение размерного эффекта при вторично-ионной эмиссии кремния, суть которого сводится к увеличению выхода многоатомных кластерных ионов из кремниевых наноструктур по сравнению с макроскопическим образцом. Впервые для этих целей были использованы не наночастицы, а объемные периодические Si-структуры с характеристическими размерами (шириной гребней) 10 и 50 нм. Изготовление таких структур методом электронно-лучевой литографии с последующим плазмохимическим травлением является сложной научной и технологической задачей, заслуживающей отдельной публикации. Показано, что для структуры Si10 с эффективной шириной гребня порядка 14 нм, соизмеримой с величиной среднего проективного пробега бомбардирующего иона висмута в кремнии (около 12 нм), выход многоатомных кластерных ионов значительно превосходит ионный выход макроскопического образца, например, для  $^{28}\text{Si}_{10}^{-}$  ( $280 m/z$ ) более, чем в 5 раз. Для структуры Si50 с  $d_{\text{eff}} \sim 70.7$  нм этот показатель равен 2.6 несмотря на то, что ширина гребня у этой структуры значительно больше проективного пробега бомбардирующего иона. Этот эффект объяснен ограничением каналов диссипации энергии, выделяе-

мой бомбардирующим ионом в объеме структур, что стимулирует развитие каскадов нелинейных столкновений в таком объеме. Необходимо подчеркнуть, что даже частичное ограничение объема каскада у наноструктур (по одному измерению) приводит к более эффективному выходу многоатомных кластерных ионов, чем в случае макроскопического образца.

Работа поддержана проектом Российского фонда фундаментальных исследований # 18-02-00565 в части развития методики масс-спектрометрии вторичных ионов (TOF-SIMS).

1. *Ion Beam Modification of Solids: Ion-Solid Interaction and Radiation Damage*, ed. by W. Wesch and E. Wendler, Springer, Cham (2016), 534 p.
2. S.L. Moskowitz, *Advanced Materials Innovation: Managing Global Technology in the 21st century*, Wiley, Hoboken (2016), 457 p.
3. L. Yang, M.P. Seach, H. Anstis, I.S. Gilmore, and J.L.S. Lee, *J. Phys. Chem. C* **116**(16), 311 (2012).
4. T.T. Järvi, J.A. Pakarinen, A. Kuronen, and K. Nordlund, *Lett. J. Explor. Frontiers Phys.* **82**, 26002 (2008); doi: 10.1209/0295-5075/82/26002.
5. L. Sandoval and H.M. Urbassek, *Nanoscale Res. Lett.* **10**(1), 314 (2015); doi: 10.1186/s11671-015-1009-x.
6. A. Tolstogouзов, M.N. Drozdov, S.F. Belykh, G.P. Gololobov, A.E. Ieshkin, P. Mazarov, D.V. Suvorov, D.J. Fu, V. Pelenovich, X. Zeng, and W. Zuo, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **33**(3), 323 (2019).
7. А.Е. Иешкин, А.Б. Толстогузов, С.Е. Свяховский, М.Н. Дроздов, В.О. Пеленович, *Письма в ЖТФ* **45**(2), 39 (2019).
8. С.Ф. Бельх, А.Б. Толстогузов, А.А. Лозован, *Поверхность* **11**, 28 (2015); doi: 10.7868/S0207352815110074.
9. R. Kissel and H.M. Urbassek, *Nucl. Instrum. Methods B* **180**(1-4), 293 (2001).
10. V. Pelenovich, X. Zeng, W. Zuo, A. Tolstogouзов, G. Gololobov, D. Suvorov, E. Slivkin, D. Hu, C. Tian, Neena D, D.J. Fu, and B. Yang, *Vacuum* **172**, 109096 (2020).
11. J.K.W. Yang, B. Cord, H. Duan, K.K. Berggren, J. Klingfus, S.-W. Nam, K.-B. Kim, and M.J. Rooks, *J. Vac. Sci. Technol. B* **27**(6), 2622 (2009).
12. A.V. Miakonkikh, N.A. Orlikovskiy, A.E. Rogozhin, A.A. Tatarintsev, and K.V. Rudenko, *Russian Microelectronics* **47**(3), 179 (2018).
13. <http://www.srim.org/> (05/03/2020).
14. С.Ф. Бельх, А.Б. Толстогузов, А.А. Лозован, *Письма в ЖЭТФ* **101**(9), 712 (2015).