

用弹性反冲探测方法分析材料 中的氢分布*

刘世杰 吴越

(中国科学院高能物理研究所,北京)

盛康龙

(中国科学院上海原子核所,上海)

李春瑛

(华北光电技术研究所,北京)

摘 要

利用 2.0—2.5 MeV ^4He 的弹性反冲探测方法,测量了二氧化硅和氮化硅膜层中的氢分布,并给出氢含量与淀积工艺条件的关系.讨论了在给定的实验条件下最大的探测深度、探测灵敏度极限和深度分辨率.

一、引 言

近年来,在材料科学中关于氢的研究越来越受到重视,很多材料的物理和化学性质都与氢的含量、分布密切相关.由于氢的原子序数低,不能用常规的背散射和质子激发 X 射线方法来分析.虽然利用某些核反应^[1,2]可以测量氢的含量,但由于需要较高的人射能量(6 MeV 以上)和较重的离子源,使这一方法的应用受到了一定的限制.利用 2—3 MeV 氦离子的弹性反冲探测方法(ERD)^[3]测量氢的分布是一种比较有效的方法.虽然灵敏度和深度分辨率较核反应分析差些,但由于方法的简单、快速、准确,使它在分析热稳定性较差的氢元素时具有更大的优越性.承焕生等人^[4]曾利用 ERD 方法成功地测量了 Si 衬底上氮化硅薄膜中氢元素的深度分布.

铟化镉(InSb)红外探测器钝化膜中氢的含量会直接影响器件的性能^[5],研究膜层中氢含量与工艺条件的关系是十分必要的.为此,我们利用 ERD 方法分析了铟化镉衬底上用低温等离子体淀积的二氧化硅和氮化硅膜的氢含量和分布.给出了氢含量与淀积工艺条件的关系,从而获得了比较满意的钝化膜.

* 中国科学院科学基金资助项目.
本文 1988 年 5 月 23 日收到.

二、基本原理

图1给出了氦离子前角反冲散射的实验原理图。能量为 E_0 的氦离子与靶中氢原子

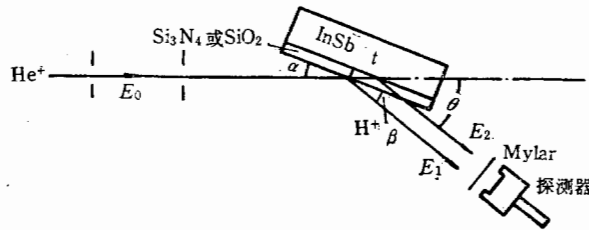


图1 ERD实验装置及原理图

碰撞,沿着 θ 方向反冲的氢原子能量 E_1 为^[6]:

$$E_1 = KE_0, K = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2\theta, \quad (1)$$

其中 M_1 、 M_2 分别为氦与氢原子的质量。

处于表面下垂直距离为 t 处的氢原子被反冲的能量 E_2 为:

$$E_2 = KE_0 - \{S\}t, \{S\} = \frac{KS_1}{\sin\alpha} + \frac{S_2}{\sin\beta}, \quad (2)$$

其中 α 、 β 、 S_1 、 S_2 分别为入射、出射粒子与样品表面的夹角以及在样品中的能量损失, $\{S\}$ 为能量损失因子。测量 E_2 可知反冲事件发生的深度。

氢的浓度测量采用与已知氢含量的标准样品比较的方法,由公式(3)给出^[7]:

$$n^x = n^s \frac{H^x}{H^s} \cdot \frac{\{\epsilon\}^x}{\{\epsilon\}^s}, \quad (3)$$

其中 n 为氢的百分比浓度, H 为氢的计数, $\{\epsilon\}$ 为样品对氢与氦粒子的阻止截面因子,角标 x 、 s 分别表示待测与标准样品。

三、实验安排

ERD 测量在中国科学院高能物理所 2.5MeV 静电加速器和上海原子核所 4 MeV 静电加速器上进行。入射的 He 离子能量分别为 2.0 和 2.5MeV, 束流强度 ~ 5 nA。用活牲面积为 25mm^2 的金硅面垒探测器探测氢粒子,其能量分辨率对于 2.0MeV 的氢粒子为 15 keV。为了吸收从样品散射的氦粒子,对 $E_0 = 2.0\text{MeV}$ 和 2.5MeV 的入射能量,分别在探测器前加 $9\mu\text{m}$ Mylar 膜和 $11\mu\text{m}$ Al 膜。在吸收膜前加 $\phi 3$ 的准直孔。探测器被安置在距样品 100mm 的位置上,与束流方向的夹角 θ 可调节。样品固定在可转动的靶架上,为了准确地测量束流,样品周围加二次电子抑制电极。靶室真空度需好于 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 并加冷阱保护,以防止样品污染。

实验采用的样品是用等离子体增强化学气相淀积技术 (PECVD) 在 InSb 单晶衬底上淀积的二氧化硅和氮化硅膜。PECVD 是在真空反应室内进行的。当低压反应气体通入反应室时,在反应腔内加以一定的温度和高频功率,在高频功率激励下,反应气体被迅速电离并形成等离子体。等离子体的激活成份在 InSb 基片表面上发生反应并淀积成膜。因为反应与气体电离程度有关,所以反应生成物将与淀积温度、射频功率、反应气体的成份和流量等因素有关。淀积二氧化硅和氮化硅使用的反应气体分别为 SiH_4 (流量 0.5 ml/min) + N_2O (0.2ml/min) 和 SiH_4 (0.5ml/min) + N_2 (0.6ml/min), 淀积温度为室温、100℃、200℃,射频功率密度为 0.14W/cm², 0.38W/cm²。

实验用的标准样品为高纯 Mylar 膜($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$),为了有效地收集电荷,表面蒸镀 50 Å 铝膜。由 Mylar 膜刻度的二次标准样品为单晶硅衬底上生长的氮化硅膜,其氢含量为 19.2at. %。

四、实验条件的选择

实验条件的选择可以直接影响 ERD 方法的最大探测深度、深度分辨率和测量数据的可靠性,最大探测深度与阻止截面因子 $\{\epsilon\}$ 有关, $\{\epsilon\}$ 由(4)式给出

$$\{\epsilon\} = \frac{K\epsilon_1}{\sin \alpha} + \frac{\epsilon_2}{\sin(\theta - \alpha)}, \quad (4)$$

其中 ϵ_1 和 ϵ_2 分别为入射和出射粒子在样品中的阻止截面。最大探测深度将随 θ 、 α 角而变化,图 2 是当 $\theta = 30^\circ$ 时由 (4) 式给出的硅的 $\{\epsilon\}$ 值与 α 角的关系。可以看出在 2.0—2.5MeV 能量范围内 $\alpha \approx 17^\circ$ 时 $\{\epsilon\}$ 值最小。图 3 给出在 $\alpha = 17^\circ$ 时最大探测深度与 θ 角的关系。当 $\theta = 30^\circ$, $\alpha = 17^\circ$ 时,对于 E_0 为 2.0 和 2.5MeV 入射能量,最大探测深度分别为 4800 Å 和 7500 Å。

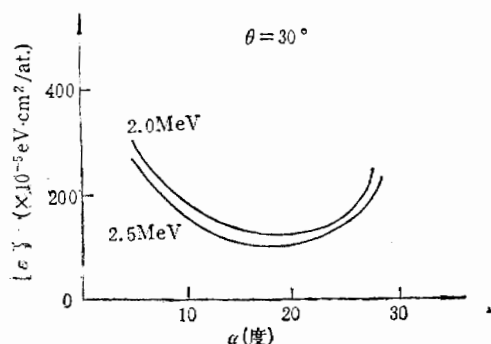


图 2 硅的阻止截面因子 $\{\epsilon\}$ 随角 α 的变化

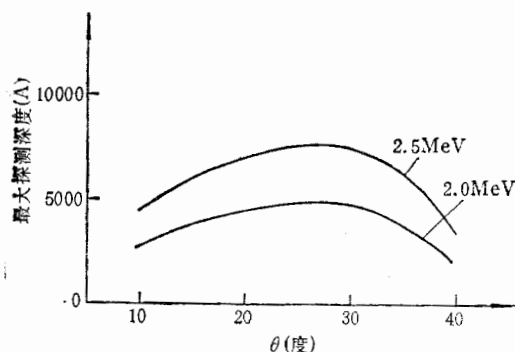


图 3 最大探测深度与角度 θ 的关系

在 ERD 测量中,深度分辨率 Δx 由下式决定:

$$\Delta x = \Delta E / \{S\}, \quad (5)$$

式中 ΔE 为能量分辨率,它由以下因素决定: i) 探测器的能量分辨率 ΔE_d . ii) 探测器有限接收角所引起的能量展宽 ΔE_g . iii) He 粒子在入射路程上以及氢粒子在出射路

程上的能量歧离 ΔE_s . iv) 入射、出射粒子在其路程上的多次散射 ΔE_m . v) 氢粒子在吸收膜内的能量歧离 ΔE_a . 这些量可以认为是独立的, 并且近似于高斯分布, 因而它们对总能量分辨率的贡献为:

$$\Delta E^2 = \Delta E_a^2 + \Delta E_s^2 + \Delta E_m^2 + \Delta E_m^2 + \Delta E_a^2. \quad (6)$$

在近表面处, iii), iv) 两项可以忽略不计, ΔE_a 和 ΔE_s 是探测系统固有的, 要提高深度分辨率只有减小 ΔE_g . ΔE_g 由下式给出^[8]

$$\Delta E_g = 2KE_0 \theta \frac{1}{D} \left(W^2 + \frac{d^2 \sin^2 \theta}{\sin^2 \alpha} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (7)$$

其中 W 为探测器狭缝宽度, D 为探测器与靶的距离, d 为束斑宽度. 用减小 ΔE_g 应尽量减小探测器的立体角、束斑宽度和反冲角 θ . 在 $\theta = 30^\circ$, $d = 0.5\text{mm}$ 的实验条件下, 当 $E_0 = 2.0\text{MeV}$ 时 $\Delta E_g = 35\text{keV}$.

由式(2)看出 $\{S\}$ 值随 α 角减小而增大, 因此取较小的 α 角会提高深度分辨率, 但也会使探测深度受到影响. 考虑到既有足够的探测深度又有较好的深度分辨率, 选取 $\theta = 30^\circ$, $\alpha = 10^\circ - 15^\circ$. 这时在表面处的深度分辨率为 $600 - 700 \text{ \AA}$, 最大的探测深度为 4500 \AA ($E_0 = 2.0\text{MeV}$) 和 7000 \AA ($E_0 = 2.5\text{MeV}$).

由于氢的热稳定性较差, 在分析过程中样品的升温可能使吸附的氢释放出来, 也可能由于束流的轰击使氢与硅、氮、氧所形成的键断裂而使氢释放出来. 为了保证测量的可靠性, 必须采用小的束流和衬底尽量薄的样品以降低靶温. 对二氧化硅和氮化硅样品(淀积温度为 200°C)进行了束流轰击的实验. 在每块样品的同一靶点上重复三次测量, 每次积分电荷为 $10\mu\text{C}$, 发现氢的总含量变化最大不超过 $\pm 5\%$, 说明在上述实验条件下未出现明显的氢释放.

ERD 测量氢浓度的极限可通过样品中氢计数和本底计数之比由(3)式来估算. 利用含氢量分别为 $2.7\text{at.}\%$ 和 $1.5\text{at.}\%$ 的 a-Si 和二氧化硅的样品, 估算出其灵敏度分别为 1000ppm 和 3000ppm .

五、实验结果和讨论

图4为用 $E_0 = 2.0\text{MeV}$ 的氢离子前角反冲方法测量的二氧化硅和氮化硅膜中氢的能谱. 两个膜层均淀积在 InSb 衬底上, 淀积温度为 200°C , 射频功率为 $0.14\text{W}/\text{cm}^2$, 淀积时间为 30min .

根据(3)式可以将图4中氢计数转换成百分比浓度, 能量座标可以根据 $x = E/\{S\}$ 转换成深度座标. 因为能量损失因子 $\{S\} = N \cdot \{\epsilon\}$ 与样品中的总原子浓度 N 有关, 计算时可采用多次迭代法. $\{\epsilon\}$ 与样品的组分比有关, 样品组分比可用背散射方法测量. 由于用背散射直接测量 InSb 衬底上的膜层很困难, 用 Si 代替 InSb 衬底测量了与图4同样条件下生长的二氧化硅和氮化硅膜的组分比分别为 $\text{O}/\text{Si} = 1/1.99$, $\text{N}/\text{Si} = 1/1.24$. 因为不同的衬底会影响 PECVD 过程中等离子体与基片之间的反应, 淀积的膜层质量并不完全一样, 因此在计算时采用上述组分比只是一个近似. 图5是根据图4经座标变换后得到的氢含量随深度的分布, 可以看出在淀积温度、时间、射频功率相同的情况下, 氮化硅

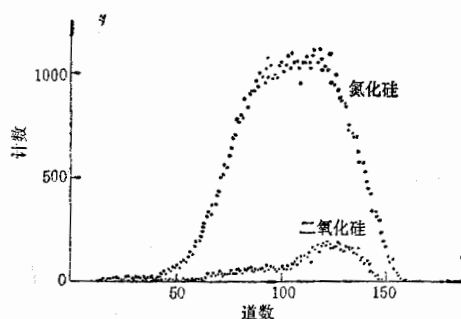


图4 用 ERD 方法测量的氢能谱

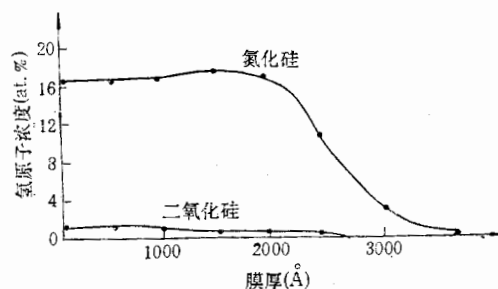


图5 氢含量随深度的分布

中的氢含量比二氧化硅要明显的高。这个现象的可能解释是: 在 PECVD 淀积氮化硅和二氧化硅时, 由于氢的存在破坏了正常的 Si_3N_4 和 SiO_2 结构, 形成了 $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ 和 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{H}_z$ 。由于 SiO_2 比 Si_3N_4 的结构更稳定, 所以形成 $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ 较为容易, 因此在氮化硅中氢含量比二氧化硅高。

图6给出二氧化硅膜(淀积温度为 200°C , 射频功率密度为 $0.14\text{W}/\text{cm}^2$) 氢的总含量随淀积时间的变化。氢含量的增加是非线性的, 当 $t < 20\text{min}$ 时增长速率较快, $t > 20\text{min}$ 后速率变得缓慢。氢增长速率非线性的原因可能是在淀积开始时, 二氧化硅膜层中的氢主要以 Si-OH 键形式存在, 它比 Si-H 键更易分解, 随着淀积时间的增加 Si-OH 键逐渐分解, 氢向外扩散, 因而增长速率随之减小, Si-OH 键的存在已由红外吸收光谱的实验得证实。此外, 由于吸附氢的不稳定性, 在淀积过程中已经吸附到膜层中的氢随着淀积时间的增加向外扩散, 一部分将释放出来, 从而使膜层中氢增长速率下降。

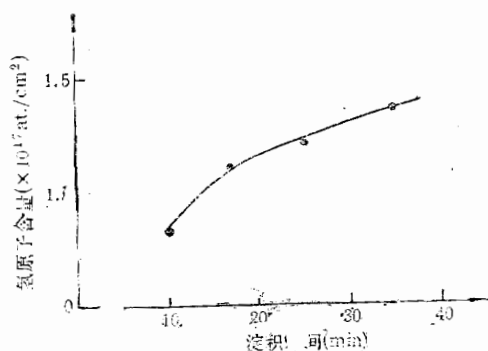


图6 二氧化硅膜层氢的总含量随淀积时间的变化

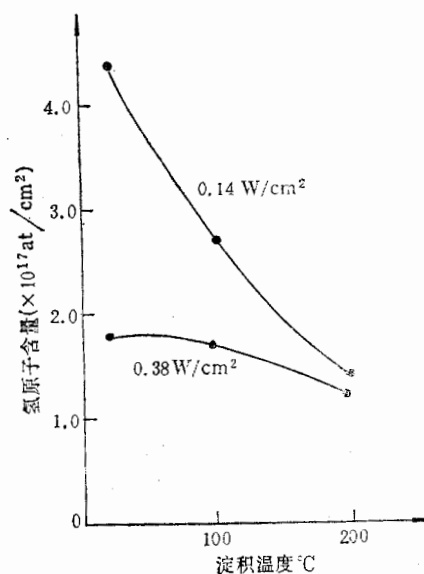


图7 二氧化硅膜层氢含量与淀积温度和射频功率密度的关系

图7给出了二氧化硅膜层中氢含量与淀积温度及射频功率密度的关系。可以看出, 在同样的淀积时间内, 二氧化硅膜层中氢含量随温度和功率的增加而减少, 这是因为在高温

大功率淀积时,可能引起 Si-H 和 O-H 键的分解,游离的氢很容易扩散出去. 当淀积温度为 200℃ 时,氢的含量降到 $\sim 1.3\text{at.}\%$,且对不同的射频功率变化已不明显. 更高的淀积温度和功率会导致 InSb 衬底的分解. 根据上述实验结果,我们选择 PECVD 淀积条件为: 淀积温度为 200℃,射频功率为 $0.14\text{W}/\text{cm}^2$,淀积时间大于 30min. 在这个条件下生长的二氧化硅膜应用到 InSb 红外探测器做为钝化膜,得到了较好的器件效果,其光敏面阻抗可达 $2 \times 10^4 \Omega/\text{cm}^2$,探测度为 $1.42 \times 10^{10} \text{cm}(\text{Hz})^{1/2}/\text{W}$.

作者对高能物理所、原子核所静电加速器组给予的协作表示感谢.

参 考 文 献

- [1] W. A. Lanford et al., *Appl. Phys. Lett.*, 28(1976), 566.
- [2] D. A. Leich & T. A. Tombrello, *Nucl. Instr. and Meth.*, 108(1973), 67.
- [3] J. L'Ecuyer et al., *J. Appl. Phys.*, 47(1976), 881.
- [4] Cheng Huan-sheng et al., *Nucl. Instr. and Meth.*, 218(1983), 601.
- [5] Ching-yen Wei, *IEEE Transaction on Electron Devices* ED-27(1980), 170.
- [6] A. Tuross and O. Meyer, *Nucl. Instr. and Meth.*, 232 B4(1984), 92.
- [7] J. W. Mayer et al., *Ion Beam Handbook* (Academic Press, New York, 1977).
- [8] F. Paszti et al., *Nucl. Instr. and Meth.*, B15(1986), 486.

ANALYSIS DEPTH PROFILING IN MATERIALS BY ELASTIC RECOIL DETECTION

LIU SHIJIE WU YUE

(*Institute of High Energy, Academia Sinica, Beijing*)

SHENG KANGLONG

(*Institute of Nuclear Research Academia Sinica, Shanghai*)

LI CHUNYING

(*North China Electro-Optics Research Institute, Beijing*)

ABSTRACT

The elastic recoil detection (ERD) by using a 2.0—2.5 MeV ^4He ion beam has been employed to detect the depth profiling of hydrogen in the Silicon oxide and silicon nitride films. The correlation between the hydrogen content and the deposition condition is given. Maximum probing depth, detection limit and depth resolution are discussed under our experiment conditions.