Instytut Fizyki Plazmy i Laserowej Mikrosyntezy w Warszawie



## Rozprawa Doktorska

mgr inż. Marcin Rosiński

# Badanie procesów generacji i zastosowania jonów produkowanych laserem dla modyfikacji materiałów półprzewodnikowych

Promotor pracy: dr hab. prof. nadzw. Jerzy Wołowski

Warszawa 2012

Pragnę serdecznie podziękować promotorowi mojej pracy Panu dr hab. prof. nadzw. Jerzemu Wołowskiemu za cenne uwagi i moc wskazówek kierunkujących zbierany materiał badawczy.

Dziękuję kolegom i koleżankom z Oddziału Plazmy Wytwarzanej Laserem IFPiLM za bezcenną pomoc w trakcie prowadzonych eksperymentów. W szczególności Piotrowi Parysowi za wskazówki, pomysły i bardzo wiele kształcących słów z dziedziny plazmy laserowej oraz Pawłowi Gąsiorowi za pomoc w interpretacji wyników pomiarów i zdolności edytorskie.

Specjalne podziękowania kieruję do Rodziny za wspieranie moich pomysłów i wiarę w osiąganie celów, a w szczególności dla Katarzyny Pałubskiej za moc twórczą, ogromną wiedzę naukową, mobilizujące słowo i napełnienie mojego serca nadzieją.

### **S**TRESZCZENIE

Domieszkowanie materiałów różnymi pierwiastkami jest bardzo użyteczną i popularną techniką w licznych zastosowaniach, spośród których warto wymienić zastosowania w mikroelektronice, a w szczególności w technologii półprzewodnikowej. Miniaturyzacja układów elektronicznych przynosi wyzwania związane z uzyskiwaniem bardzo precyzyjnie domieszkowanych cienkich warstw, w których kluczowe znaczenie mają koncentracja i czystość domieszkowanych pierwiastków oraz głębokość ich rozmieszczenia w próbce.

Spośród technik domieszkowania istotne znaczenie ma implantacja jonów za pomocą różnych urządzeń wytwarzających odpowiednie jony. Podjęto też prace mające na celu sprawdzenie możliwości zastosowania laserowego źródła jonów do implantacji jonów. Metoda ta zapewnia dużą elastyczność pod względem wyboru potencjalnych domieszek jak również parametrów samego procesu implantacji. Istotną trudnością w tej metodzie jest uzyskanie odpowiednich parametrów energetycznych jonów, tzn. odpowiednio odpowiedniej energii W małym przedziale. Uzyskiwanie iei wysokoenergetycznych źródeł jonów, mimo że jest teoretycznie dość proste do realizacji, w praktyce jednak wymaga zastosowania wysokoenergetycznych laserów, kosztownych i skomplikowanych w obsłudze. Lasery tego typu stanowią raczej wyposażenie badawcze i nie są atrakcyjne dla zastosowań technologicznych.

Tezę niniejszej pracy doktorskiej można sformułować następująco: laserowe źródło jonów z repetytywnym laserem o małej energii w impulsie i z zastosowaniem odpowiedniego układu elektrostatycznego może być efektywnym urządzeniem do implantacji jonów celem modyfikacji materiałów półprzewodnikowych.

<u>Ogólnym celem niniejszej pracy mającym potwierdzić przyjętą tezę było</u> wykorzystanie i wzbogacenie istniejącej wiedzy fizycznej na temat procesów generacji jonów w wyniku oddziaływania lasera z tarczą stałą i wpływu pola elektrostatycznego na strumień takich jonów dla zoptymalizowania metody laserowej implantacji jonów w materiałach półprzewodnikowych. Perspektywą tych działań jest opracowanie układu wyposażonego w standardowy repetytywny laser typu Nd:YAG generujący impulsy o energii (0,5-1 J) i czasie trwania rzędu pojedynczych nanosekund.

Dla realizacji tego celu przeprowadzono w pracy przegląd dotychczasowego stanu wiedzy na temat zjawisk zachodzących w trakcie oddziaływań wiązki laserowej z tarczą ciałostałową istotnych z punktu widzenia implantacji jonów i technik stosowanych do diagnostyki plazmy laserowej (rozdziały 1 - 4) oraz metod badań materiałowych umożliwiających charakteryzację zaimplantowanych powierzchni (rozdział 5).

Tezę i cel pracy oraz program badań niezbędnych do potwierdzenia tej tez przedstawiono w rozdziale 6.

Wstępne eksperymenty dotyczące bezpośredniej implantacji w układzie lasera PALS o dużej energii i mocy omówiono w punkcie 7.1. Zaimplantowane próbki poddano badaniom materiałowym. Kolejny punkt pracy (7.2) obejmuje badania metody bezpośredniej implantacji w układzie laserowego źródła jonów ze standardowym repetytywnym laserem Nd:YAG o małej energii mające na celu pomiary jonowe oraz sprawdzenie możliwości przeprowadzenia implantacji jonów germanowych w warstwie SiO<sub>2</sub>. Badania materiałowe negatywnie zweryfikowały możliwość wytwarzania warstw implantacyjnych o oczekiwanych parametrach i świadczyły o dominacji mechanizmu depozycji materiału na powierzchni próbki w tych warunkach eksperymentalnych.

Kolejne rozdziały 8 – 10 poświęcone są głównej treści pracy, a mianowicie opracowaniu i sprawdzeniu układu elektrostatycznej selekcji, przyspieszania i skupiania

jonów w celu uzyskania laserowego źródła jonów o parametrach zapewniających prawidłową implantację jonów germanowych na podłożach SiO<sub>2</sub>. W rozdziałach tych przedstawiona jest ewolucja układów od prostych konfiguracji liniowych do zaawansowanych systemów z elektrodą cylindryczną i następnie siatkową o kształcie wycinka sfery, oraz symulacje numeryczne z użyciem kodu Opera 3D i badania eksperymentalne mające na celu testowanie i optymalizację tych układów. Zaimplantowane próbki byłe badane z użyciem różnych diagnostyk materiałowych.

W rozdziałach 8 – 10 przedstawiono dla wszystkich wariantów eksperymentalnych opracowane wyniki pomiarów wykonanych za pomocą diagnostyk jonowych (charakterystyki energetyczne różnych źródeł jonów, rozkłady kątowe jonów, widma elektrostatycznego analizatora energii jonów zawierające dane o składzie chemicznym i krotności jonów, itd.). Pokazano i przeanalizowano też rezultaty badań materiałowych uzyskane za pomocą licznych technik stosowanych w inżynierii materiałowej. Końcowy materiał merytoryczny pracy dotyczy możliwości wytwarzania za pomocą wygrzewania struktur nanokrystalicznych Ge w zaimplantowanych warstwach SiO<sub>2</sub> z zastosowaniem laserowego źródła jonów z elektrodą sferyczną. Wynik te wyznaczają możliwy kierunek prac, których efektem powinien być zoptymalizowany układ laserowego źródła jonów materiałów.

Praca podsumowana jest wypunktowaniem najważniejszych wniosków wynikających z przeprowadzonych badań i pozytywną oceną realizacji celu pracy potwierdzającym jej tezę.

### ABSTRACT

Doping materials with various elements is a very useful and popular technique in numerous application among which applications in microelectronics and especially in the semiconductor technology should be mentioned. Miniaturization of the electronic circuits brings a challenge of achieving very precisely doped thin layers in which concentration and purity of the dopants and their implantation depth which are of utter importance. Among techniques of doping, the ion implantation with the use of various kinds of devices is a significant and powerful technique. As the ion source also the laser ion source can be used. The application of this type of source offers a good flexibility in terms of choice of dopants as well as the parameters of the implantation process. The major difficulty in this method is the possibility of achievement the satisfactory energetic parameters of the ions, i.e. high energy in a narrow bandwidth. However, in theory generation of high energy ions is straightforward, in practise it requires application of expensive high energy laser systems which are moreover difficult in operation and maintenance. Laser system of this type are rather used as an advanced laboratory equipment and are not an attractive alternative for applications in technology.

The thesis of this dissertation can be formulated as follows: laser ion source with a repetitive laser systems with a small pulse energy in pulse supported by an electrostatic system of ion acceleration and deflection can be an efficient device for for ion implantation in applications for modification of the semiconductor materials. The general aim of this work which is to confirm the thesis was application and complementation of the knowledge in physics in the field of ion generation processes resulting from ion-solid state target interactions and the influence of the electrostatic field on expanding ions for the optimisation of the method of laser ion implantation in semiconductor materials. The generals. The generals. The generation of the set-up equipped in a standard Nd:YAG laser system which delivers pulses of the energy in range of 0.5 to 1 J and time duration of single ns.

For realization of this goal there was conducted a literature overview of the knowledge in the field of laser matter interactions in terms of ion implantation and diagnostic techniques useful for laser plasma investigation (chapters 1-4) as well as the methods of material research which useful for characterisation of ion implanted surfaces (chapter 5). The thesis and the research programme needed for confirmation of the thesis is presented in chapter 6.

Preliminary experiments focused on direct implantation with the use of a high energy PALS laser are described in point 7.1. The next point (7.2) introduces the research on the direct implantation method with a standard repetitive Nd:YAG laser system with small energy pulses which were aimed on testing the possibility of implantation Ge ions in  $SiO_2$  substrates. Material research proved that it is not possible to produce implanted layers of expected parameters and showed that the mechanism of deposition dominates on the surface of the substrate in this experimental conditions.

The subsequent chapters (8-10) describe the main part of the work, namely the design and tests of the set-up of electrostatic selection, acceleration and deflection of ions in order to obtain the laser ion source with parameters which ensure an efficient implantation of germanium ions onto  $SiO_2$  substrates. In theses chapters the evolution of the set-ups is presented from simple linear configurations to advanced systems with cylindrical and finally a grid electrode with a shape of a cutaway of a sphere together with numerical simulations with the use of the OPERA 3 D code and experimental

investigation for testing and optimisation of these set-ups. The implanted samples were investigated with the use of various methods of material research.

In chapters 8-10 for all the experimental variants the results obtained by the ion diagnostics (energetic characteristics f the different ion sources, angular distributions of the ions, the spectra recorded by an electrostatic ion energy analyzer which included data on chemical composition and ion charge state distribution) are provided. The results of the material methods research is also presented and analysed. The final substantial research material presented in the dissertation concerns the possibility of fabrication the nanocrystal structures by anneling the samples implanted in the set-up with the spherical electrode. This results encompass the new possible direction for research which can be optimisation of the laser ion source for industrial ion implantation for modification of various materials.

The dissertation is concluded by enumeration of the most important scientific highlights resulted from the conducted research and a positive assessment of the realisation of the aims of the work which confirms the thesis.

## **SPIS TREŚCI**

1.	. WSTĘP	•••••••••••••••••••••••••••••••••••••••	9		
2.	. Ogólna charakterystyka zjawisk zachodzących w plazmie				
	LASEROWEJ				
	2.1 Absorpcja klasycz	zna (zderzeniowa)			
	2.2 Oddziaływania be	zzderzeniowe promieniowania laserowego z plazmą	14		
	2.2.1 Absorpcja rez	zonansowa	14		
	2.2.2 Oddziaływan	ia parametryczne	15		
	2.2.3 Generacja sił	ponderomotorycznych			
	2.2.4 Samoogniskowanie wiązki laserowej				
	2.3 Transport energi	w plazmie laserowej			
	2.4 Gazodynamiczne	modele rozlotu plazmy			
<b>3. D</b> IAGNOSTYKA PLAZMY LASEROWEJ			21		
	3.1 Wymagania stawi	ane diagnostykom plazmy laserowej			
	3.2 Przegląd metod badania plazmy laserowej				
	3.3 Diagnostyki jonowe				
	3.3.1 Sonda Langn	nuire a			
	3.3.2 Sondy elektro	ostatyczne z płaskim kolektorem i puszka Faraday a			
	3.3.3 Elektrostatyc	masowy raiostracia parabol Thomsona			
1					
4. LASEROWE ZRODŁO JONOW – PODSTAWY FIZYCZNE I ZASTOSOWAN					
	1 Fizuezno podstow	y lagarawaga źródła janów	<b>20</b> 28		
	4.1 Fizyczne poustaw 4.2 Optymalizacia LT	y lastiowego zioura joliów S ze względu na różne zastosowania			
	4.2 Optymanzacja Eli 4.3 Impulsowa depoz	veia laserowa (PLD)			
	4.4 Laserowe źródła i	onów stosowane do implantacii ionów w materiałach			
	nółprzewodnikowych		36		
	4.5 Techniczne rozwi	azania LIS stosowane do implantacii jonów			
	4.6 Podsumowanie	r system			
5.	. DIAGNOSTYKA M	ATERIAŁÓW MODYFIKOWANYCH W WYNIKU			
	5.1 Wprowadzenie				
	5.2 Spektroskopia fot	oelektronów w zakresie promieniowania X - XPS			
	5.3 Spektroskopia ele	ktronów Augera - AES			
	5.4 Elektronowa miki	oskopia skaningowa SEM			
	5.5 Energetyczna spel	ktroskopia promieniowania X-EDS			
	5.6 Spektroskopia roz	praszania Rutherforda - RBS			
	5.7 Spektroskopia Ra	manowska			
	5.8 Spektroskopia w j	podczerwieni z transformatą Fouriera - FTIR			
6.	<b>SFORMUŁOWANII</b>	E TEZY I CELU PRACY ORAZ ZAKRESU BADAŃ	49		
	6.1 Teza i cel pracy				
	6.2 Sformułowanie pr	ogramu badawczego	50		
7.	. <b>Bezpośrednia i</b>	MPLANTACJA JONÓW GENEROWANYCH LASEREN	<i>1</i> 52		
	7.1 Bezpośrednia implantacja jonów generowanych impulsami lasera o dużej energii				
	w Ośrodku Badav	vczym PALS w Pradze	52		
	7.1.1 Wprowadzen	ie	52		

	7.1	1.2 Układ eksperymentalny i wyniki badań emisji jonów	. 52
	7.1	1.3 Badania zaimplantowanych próbek metodami diagnostyk materiałowych	. 57
	7.1	1.4 Podsumowanie	. 60
	7.2	Bezpośrednia implantacja jonów przy użyciu impulsów lasera o średniej energi	i -
		eksperymenty w IFPILM.	. 60
	7.2	2.1 Wstępne badania	. 60
	7.2	2.2 Badania w zmodyfikowanym układzie eksperymentalnym i badania	
		materiałowe	. 66
	7.2	2.3 Podsumowanie	. 81
8.	L	ASEROWA IMPLANTACJA JONÓW PRZY UŻYCIU UKŁADÓW	
	EI	LEKTROSTATYCZNYCH DO PRZYSPIESZANIA I ODCHYLANIA	82
	8.1	Wprowadzenie	. 82
	8.2	Badanie wpływu pola elektrycznego na strumienie jonów Ge i Cu generowanyc	ch
		laserem.	. 82
	8.2	2.1 Elektrostatyczny system odchylania jonów	. 82
	8.2	2.2 Elektrostatyczny system przyspieszania jonów	. 85
	8.3	Zastosowanie układu do akceleracji jonów generowanych laserem -	
		eksperymenty wykonane w IFPiLM	. 88
	8.4	Eksperyment wykonany w INFN-LNS z elektrostatycznym przyspieszaniem	
		jonów generowanych laserem	. 92
	8.5	Podsumowanie	. 96
9.	$\mathbf{L}_{I}$	ASEROWA IMPLANTACJA JONÓW W UKŁADZIE Z ELEKTRODĄ	
	(	CYLINDRYCZNA"	98
	9.1	Wprowadzenie	. 98
	9.2	Symulacje wiazki jonów w cylindrycznym układzie przyspieszania i skupiania	
		przy wykorzystaniu kodu Opera 3D	. 99
	9.2	2.1 Kod Opera 3D	. 99
	9.2	2.2 Symulacje numeryczne akceleratora liniowego oraz cylindrycznego układu	l
		przyspieszania i skupiania jonów	100
	9.3	Układ eksperymentalny	102
	9.4	Wyniki pomiarów jonowych	103
	9.5	Wyniki badań materiałowych	110
	9.6	Podsumowanie i wnioski	111
1(	). L	ASEROWA IMPLANTACJA JONÓW W UKŁADZIE Z ELEKTRODĄ	
		FERYCZNA"1	12
	10.1	Wprowadzenie	112
	10.2	Symulacje układu przyspieszania i skupiania wiazki jonów w konfiguracji	
		elektrody w kształcie wycinka sfery	113
	10.3	Układ eksperymentalny	116
	10.4	Wyniki pomiarów jonowych	117
	10.5	Wyniki badań materiałowych	119
	10.6	Podsumowanie i wnioski	126
11	l. Po	DDSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE1	29
12	2. Li	TERATURA	37
-			

### 1. WSTĘP

Plazma laserowa jest nadal interesującym obiektem badań fizycznych i jednocześnie jest wykorzystywana do opracowywania nowych rozwiązań technologicznych. Jest to w dużej mierze związane z możliwością elastycznego doboru parametrów plazmy wytwarzanej laserem, przede wszystkim jej koncentracji i temperatury w celu zaadaptowania jej dla licznych technik począwszy od niskoenergetycznej depozycji w celu nanoszenia warstw na podłoże, przez średnio i wysokoenergetyczną implantację jonową, aż do tak ekstremalnych zastosowań jak akceleracja cząsteczek do prędkości relatywistycznych, czy fuzja inercyjna, w szczególności w wariancie z tzw. szybkim zapłonem. Należy podkreślić, że o ile wytworzenie plazmy laserowej jest zadaniem stosunkowo prostym, o tyle jej optymalizacja dla określonego zastosowania często jest dużym wyzwaniem, z uwagi na krótką skalę czasową trwania zjawiska generacji i rozlotu plazmy oraz jego komplikację fizyczną.

Celem niniejszej pracy jest opracowanie i optymalizacja skutecznej metody przyspieszania i skupiania strumienia jonów produkowanego na skutek oddziaływania promieniowania laserowego z tarczą. Taki strumień jonów powinien mieć parametry niezbędne dla zaimplantowania ich w warstwie materiału w celu zmodyfikowania go w określony sposób. W pierwszej części niniejszej dysertacji są przedstawione zjawiska fizyczne towarzyszące oddziaływaniu impulsów laserowych z wykonaną z tarczą stałą (zwaną targetem). W szczególności przedstawione są oddziaływania tzw. zderzeniowe i zjawiska bezzderzeniowe (anomalne, nieliniowe) odgrywające zwiększającą się rolę wraz ze wzrostem mocy wiazki laserowej. Następnie opisane są diagnostyki umożliwiające charakteryzację plazmy laserowej, zasady ich działania i możliwości pomiaru określonych parametrów plazmy. Z uwagi na cel zastosowania laserowego źródła jonów, jakim jest uzyskiwanie warstwy próbki zaimplantowanej jonami mającej określone parametry konieczne jest sprawdzenie uzyskanych przez implantację właściwości tej próbki metodami inżynierii materiałowej. Podstawowe metody stosowane do takich badań są opisane w kolejnych podpunktach bezpośrednio po opisie diagnostyk stosowanych do badań plazmy laserowej.

W kolejnym rozdziale przedstawione jest szczegółowo Laserowe Źródła Jonów (Laser Ion Source - LIS), jego parametry oraz możliwości i metody jego zastosowania (w szczególności w porównaniu ze standardowymi źródłami jonów). W rozdziale

następnym sformułowano tezę dotyczącą możliwości optymalizacji laserowego źródła jonów, tak by mogło ono być efektywnie zastosowane w określonych technologiach materiałowych. Teza, cel i plan badań przedstawione w tym rozdziale determinuje kształt pozostałej części dysertacji.

W części dysertacji dotyczącej prac zrealizowanych dla osiągniecia celu pracy przedstawiono różne metody optymalizacji procesu laserowej generacji jonów z użyciem różnego typu laserów jak również z zastosowaniem zewnętrznych pól elektrycznych dla efektywnego uformowania wiązki jonów, odpowiedniego do późniejszych zastosowań. Badania prowadzono z wykorzystaniem układów laserowych w Instytucie Fizyki Plazmy i Laserowej Mikrosyntezy (IFPiLM) w Warszawie, w ośrodku badawczym Prague Asterix Laser System (PALS) w Pradze (Repubka Czeska) i w laboratorium Istituto Nazionale di Fisica Nucleare di Laboratori Nazionale del Sud (INFN-LNS) w Katanii na Sycylii. analiza parametrów wygenerowanej plazmy laserowej i wiązki jonów Badania i emitowanych z tej plazmy pomogła w opracowaniu skutecznych metod laserowej implantacji jonów jako elastyczniejszej i tańszej alternatywy dla technologii wykorzystującej tradycyjne implantatory (w pewnym obszarze zastosowań). Poszczególne układy eksperymentalne charakteryzują się odmiennymi parametrami wiązki laserowej, takimi jak energia impulsu, czas trwania impulsu, repetycja, geometria ogniskowania. Dzieki temu wytwarzane sa bardzo różne strumienie jonów, od wysoko energetycznych jonów generowanych laserem PALS w Pradze Czeskiej do strumieni jonów niskoenergetycznych generowanych z dużą repetycją w IFPiLM i INFN-LNS w Katanii (Włochy). Stosowanie laserów repetytywnych umożliwia uzyskanie dużych gęstości strumieni jonów przeznaczonych do implantacji. Badania wykazały, że możliwe jest znaczące poprawienie i poszerzenie parametrów laserowej implantacji jonów przez zaprojektowanie, zainstalowanie i zbadanie odpowiedniego układu do przyspieszania i odchylania, albo ogniskowania jonów.

W ramach niniejszej pracy zbudowano i przebadano układy wytwarzające pole elektryczne z różnymi układami elektrod formujących strumień jonów, co zwielokrotniło możliwości energetycznie i ilościowe optymalizowanego układu do implantacji jonów produkowanych laserem oddziaływującym z różnymi tarczami. Zastosowane rozwiązanie z cylindrycznym układem elektrod w znaczny sposób zmniejszyło poziom zanieczyszczeń w implantowanych warstwach. Przy pomocy diagnostyk jonowych, kolektorów jonów i elektrostatycznego analizatora energii jonów, bazujących na metodzie pomiaru czasu przelotu, można było scharakteryzować fizyczne właściwości strumienia jonów produkowanych laserem i zoptymalizować jego parametry dla efektywnego wykorzystania w procesie implantacji. Rezultaty tego procesu sprawdzano stosując metody analizy materiałowej typu TEM, SEM, RBS, XPS i inne do badania próbek zmodyfikowanych w wyniku implantacji.

### 2. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA ZJAWISK ZACHODZĄCYCH W PLAZMIE LASEROWEJ

### 2.1 Absorpcja klasyczna (zderzeniowa)

Badania eksperymentalne oraz prace teoretyczne wskazują na wiele procesów zachodzących w trakcie oddziaływania wiązki laserowej z tarczą (targetem)[1]. W zależności od właściwości tarczy naświetlanej laserem i parametrów promieniowania laserowego, takich jak czas trwania i energia impulsu, czy długość fali, jak również od sposobu ogniskowania wiązki laserowej na tarczy, występują różne dominujące procesy generacji plazmy. Mimo tych fizycznych różnic procesów oddziaływania okazuje się, że w przypadku odpowiednio dużych gęstości mocy promieniowania, przebieg zjawisk zarówno dla tarcz sporządzonych z przewodników jak i z izolatorów jest dość podobny. Schematycznie obszary wewnątrz targetu i w ekspandującej plazmie laserowej istotne w przypadku oddziaływania laser-tarcza przy małych i średnich gęstościach mocy przedstawione są na Rys. 2.1 i 2.2. Założenia modeli: samouzgodnionego i ablacyjnego, dla których oddziaływanie laser-tarcza przedstawione są na tych rysunkach opisane są w punkcie 2.4. W przypadku oddziaływania wiązki z tarczą, będącą przewodnikiem elektrycznym (metal) absorpcja zderzeniowa promieniowania laserowego w wyniku zjawiska odwrotnego do generacji promieniowania hamowania (efekt inverse bremsstrachlung) w początkowym stadium oddziaływania zachodzi efektywniej niż dla izolatorów [2]. Współczynnik absorpcji w wyniku tego mechanizmu przyjmuje postać:

$$\kappa = \frac{10^{6} \rho^{2} z \lambda_{\mu m}^{2}}{\left[k T_{e} (keV)\right]^{3/2} \left(1 - \rho / \rho_{c}\right)^{1/2}} \quad cm^{-1}$$
(2.1)

Swobodne elektrony przejmują część energii fotonu w procesie *inverse bremsstrahlung* (IB) i szybko przekazują uzyskaną energię w zderzeniach, co prowadzi do lawinowej jonizacji ośrodka, skutkujące wykładniczym wzrostem liczby wolnych elektronów. W pętli dodatniego sprzężenia zwrotnego prowadzi to do wzrostu efektywności absorpcji promieniowania laserowego w ekspandującej plazmie laserowej. W izolatorach, mimo początkowo zasadniczo mniejszej liczby wolnych elektronów, na skutek nawet pojedynczych aktów absorpcji w bardzo szybkim czasie dochodzi do zainicjowania wyżej opisanego mechanizmu z dodatnim sprzężeniem zwrotnym i podobnie jak w przypadku metali, energia wiązki przekazywana jest na skutek zderzeń elektronom, które lawinowo jonizują materiał tarczy [3][4].

Na skutek wzrostu temperatury dochodzi do wytworzenia obłoku plazmowego. Absorpcja klasyczna jest dominująca w przypadku oddziaływania wiązki o małej gęstości mocy z plazmą.

Przed tarczą ciałostałową, przy gęstościach mocy w granicach 10<sup>12</sup>-10<sup>14</sup> W/cm<sup>2</sup> tworzy się plazma o temperaturze rzędu 10 milionów stopni (około 1 keV) i koncentracji elektronów rzędu 10<sup>13</sup> cm<sup>-3</sup>, rozlatująca się z prędkością większą niż 100 km/s (10<sup>7</sup> cm/s). Z punktu widzenia dalszego przebiegu zjawiska jest to na tyle istotne, że obłok ten po osiągnięciu odpowiednio wysokiej koncentracji elektronowej ekranuje gęstą plazmę przed tarczą i powierzchnię tarczy przed bezpośrednim wpływem wiązki laserowej. Dzieje się tak ze względu na specyfikę oddziaływania fali elektromagnetycznej z plazmą, która po przekroczeniu na skutek oddziaływania laser-target pewnej krytycznej wartości natężenia nie pozwala na propagację fali o częstotliwości mniejszej od częstotliwości krytycznej, wynikającej z drgań własnych cząsteczek w plazmie (czyli częstości plazmowej). Warunek propagacji fali elektromagnetycznej w niejednorodnej plazmie ma postać następującą [5][6]:

$$\omega_L < \omega_p \tag{2.2}$$

Przy czym:

$$\omega_p^2 = n_e e^2 / m_e \tag{2.3}$$

Co odpowiada gęstości masowej:

$$\rho_c = 3.3 \times 10^{-3} \lambda_{\mu m}^{-2}, \quad g/cm^3 \tag{2.4}$$

Przy gęstości krytycznej absorpcja przez mechanizm IB przyjmuje postać [7]:

$$\kappa_{\max} \propto z \lambda^{-2} T_e^{-3/2}$$
(2.5)

Jeżeli częstotliwość fali jest mniejsza od częstości plazmowej to otrzymana z równania dyspersyjnego:

$$\omega_L^2 = \omega_p^2 + k_L^2 c^2 \tag{2.6}$$

Prędkość grupowa fali:

$$v_g = c \left( 1 - \omega_p^2 / \omega_L^2 \right)^{1/2} \tag{2.7}$$

musiałaby być większa od prędkości fazowej w obszarze plazmy, o gęstości nadkrytycznej, wskutek czego fala padająca zostaje odbita od powierzchni o koncentracji krytycznej.

W przypadku oddziaływania wiązki laserowej o dużej gęstości mocy z ekspandującą plazmą, po początkowej absorpcji zderzeniowej, dominują inne zjawiska. Przy wielkich gęstościach mocy promieniowania laserowego, na wstępnym etapie większej roli nabiera fotojonizacja na skutek absorpcji wielofotonowej [8][9]. Te zjawiska są opisane w następnych punktach.

# 2.2 Oddziaływania bezzderzeniowe promieniowania laserowego z plazmą

#### 2.2.1 Absorpcja rezonansowa

W trakcie gdy wiązka laserowa pada pod określonym kątem na powierzchnię tarczy to w obszarze plazmy o koncentracji krytycznej, gdzie częstotliwość oscylacji plazmowych odpowiada częstotliwości fali laserowej energia fali jest absorbowana przez plazmę w sposób rezonansowy [10]. Następuje to pod wpływem składowej pola elektrycznego fali promieniowania laserowego równoległego do gradientu gęstości plazmy. Pod wpływem pola wzmacniane są rezonansowo fale plazmowe (elektronowe fale Langmuire'a) [11][12]. Część energii, która jest absorbowana dzięki mechanizmowi rezonansowemu, zależy od długości i polaryzacji fali padającej, kąta padania wiązki laserowej, a także od parametrów plazmy zaburzonej przez oddziaływanie z polem fal w plazmie (np. od zaburzenia gradientu gęstości plazmy). Wykazano teoretycznie, że w optymalnych warunkach absorpcja rezonansowa może osiągnąć 50% wielkości energii padającego promieniowania [13][14]. Dla składowych nierównoległych fala propaguje się według zasady Fermata na skutek czego ulega ona ugięciu, co jest szczególnie istotne w przypadku plazmy sferycznej, która dla promieniowania padającego nieprostopadle na powierzchnię działa jak soczewka rozpraszająca.

Na skutek opisanego powyżej mechanizmu w plazmie dochodzi do przyspieszania elektronów falami plazmowymi i do powstania kolektywnych ruchów jonów, które wraz z falami elektronowymi wzbudzanymi rezonansowo prowadzą do narastania zaburzeń fluktuacji gęstości ośrodka. Plazma zmienia charakter z ośrodka, w którym dominującą rolę odgrywają procesy zderzeniowe w ośrodek, którego zachowanie podyktowane jest sprzężeniami między falami i oddziaływaniem fal z naładowanymi cząstkami.

#### 2.2.2 Oddziaływania parametryczne

Wzbudzenie fal plazmie pod działaniem zewnętrznego W pola elektromagnetycznego wiąże się z powstawaniem tzw. niestabilności parametrycznych, powodujących wzrost znaczenia bezzderzeniowych mechanizmów absorpcii. W przeciwieństwie do absorpcji klasycznej (inverse bremsstrahlung) efektywność przekazu energii mocno zależy w tym przypadku od gestości mocy promieniowania, przy czym procesy parametryczne mają charakter progowy [15][16].

Niestabilności parametryczne wynikają z nieliniowego sprzężenia oddziaływania plazmy z falą elektromagnetyczną. Oddziaływanie laser-plazma przy dużych intensywnościach może powodować nieliniowe sprzężeń fali padającej z falami w plazmie. W wyniku parametrycznego sprzężenia dwóch fal powstaje nowa fala o częstotliwości drgań  $\omega_2 = \omega_L - \omega_1$  i wektorze falowym  $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_L + \mathbf{k}_1$ , ( $\omega_L$  i  $\mathbf{k}_L$  dotyczą fali padającej), które z kolei mogą sprzęgać się z drganiami pola wiązki laserowej  $\omega_L$ . W wyniku tzw. rezonansu parametrycznego występuje przepływ energii od fali elektromagnetycznej promieniowania laserowego do drgań własnych plazmy, a więc narastania amplitud drgań o częstotliwościach  $\omega_1$  i  $\omega_2$ . Możemy wyróżnić następujące rodzaje sprzężeń parametrycznych, do których dochodzi w określonych warunkach:

• w obszarze plazmy o koncentracji  $n_e < n_{ec}/4$  zachodzi zjawisko nazywane wymuszonym rozproszeniem Ramana (*Stimulated Raman Backscattering – SRB*) [17] polegające na parametrycznym sprzężeniu fali elektromagnetycznej lasera z falą plazmową i rozproszoną na niej falą elektromagnetyczną. Progowa gęstość mocy promieniowania laserowego, w przypadku plazmy niejednorodnej i  $n_e \ll n_{ec}/4$  dla rozpraszania SRB pod kątem 180° dana jest wyrażeniem [17]:

$$I_{L,SRS} = \frac{4 \times 10^7}{L_n \lambda_L} \tag{2.8}$$

 w obszarze plazmy o koncentracji n<sub>e</sub> < n<sub>ec</sub> zachodzi wymuszone wsteczne rozpraszanie Brillouina (*Stimulated Brillouin Backscattering* - SBS) [12] wiążące się z nieelastycznym rozpraszeniem padającej fali elektromagnetycznej promieniowania laserowego na fali jonowo-akustycznej,

- w przypadku gdy n<sub>e</sub> ≈ n<sub>ec</sub> zachodzi niestabilność absorpcyjna polegająca na rozpadzie fali elektromagnetycznej na falę plazmową (elektronową) i jonowo-akustyczną, przy którym ω<sub>L</sub> = ω<sub>el</sub>+ω<sub>jon</sub>. Jest ona nazywana parametryczną niestabilnością rozpadową (PD),
- w przypadku gdy  $n_e < (\frac{1}{4})n_{ec}$  zachodzić może tzw. niestabilność dwu-plazmonowa TPD, (absorpcyjna) przy której fala elektromagnetyczna (laserowa) wiązki laserowej rozpada się na dwie fale plazmowe (elektronowe),  $\omega_L = \omega_{el} + \omega_{el}$ . Fale elektronowe mogą teraz ponownie sprzęgać się z falą laserową, co prowadzi do generacji harmonicznych i do powstawania promieniowania X.

Przy dużej intensywności wiązki laserowej wynoszącej ponad ~ $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> niestabilne fale plazmowe powodują generację tzw. nadtermicznych elektronów. Dzieje się tak wtedy, gdy elektrony nie zdążą się stermalizować, tzn. zamienić energię oscylacji elektrycznych w cieplną. W tym przypadku dużą rolę odgrywa mechanizm tłumienia Landau, na skutek którego fala w sposób bezzderzeniowy przekazuje energie elektronom. W zjawisku tym cząstki o prędkościach  $v_x < v_f$  uzyskują energie od fali, a cząstki od prędkościach  $v_x > v_f$  oddają energie fali, zatem jeżeli elektronów z pierwszej grupy jest mniej, dochodzi do efektywnego ich przyspieszenia. Średnia energia elektronów nadtermicznych może być nawet dziesięciokrotnie większa niż elektronów stermalizowanych.

Przyspieszanie jonów w plazmie laserowej związane jest głównie z wzmiankowaną poprzednio generacją elektronów nadtermicznych. Uciekające gorące elektrony powodują tworzenie silnego podłużnego pola elektrycznego "pociągającego" jony. Dzięki takiemu mechanizmowi jony mogą uzyskiwać energie znacznie wyższe niż energie początkowe określone temperaturą plazmy. Elektrostatyczne przyspieszanie jonów w potencjale generowanym przez gorące elektrony, przy tylnej powierzchni tarczy foliowej naświetlanej laserem wielkiej mocy, opisywane są za pomocą modelu *Target Normal Sheat Acceleration* (TNSA) [18-20]

### 2.2.3 Generacja sił ponderomotorycznych

Ważnym zjawiskiem zachodzącym w wyniku oddziaływania promieniowania laserowego z niejednorodną plazma jest proces generacji sił ponderomotorycznych w okolicach powierzchni o gęstości krytycznej gdzie osiąga maksymalna efektywność. Działanie sił ponderomotoryczna w uproszczeniu polega na "wypchaniu" plazmy z regionu o większej intensywności padającej fali elektromagnetycznej. Prowadzi to do przyspieszenia składników plazmy w dwóch przeciwnych kierunkach w stosunku do padania wiązki [14]. Mechanizm generacji sił ponderomotorycznych może prowadzić do akceleracji jonów w plazmie laserowej, które mogą być wykorzystywane np. w tzw. protonowym szybkim zapłonie skomprymowanego paliwa termojądrowego [21]. W IFPiLM został opracowany znany model opisujący przyspieszanie jonów w wyniku działania sił ponderomotorycznych nazywany *Skin-Layer Ponderomotive Acceleration* (SLPA) [22][23].

Umowną temperaturę gorących elektronów można oszacować z użyciem formuły [24]:

$$T_h \,(\text{keV}) = 215 (I_{18} \lambda_{\mu \text{m}}^2)^{1/3} \tag{2.9}$$

gdzie: *I* wyrażono w jednostkach  $10^{18}$  W/cm<sup>2</sup>,  $\lambda$  w  $\mu$ m.

#### 2.2.4 Samoogniskowanie wiązki laserowej

Kolejnym efektem wynikającym z występowania sił ponderomotorycznych jest samoogniskowanie wiązki laserowej [25]. Zjawisko polega na odchylaniu toru wiązki w kierunku o niższej gęstości plazmy którego plazma została wypchnięta na skutek sił ponderomotorycznych prowadzących do dodatniego sprzężenia zwrotnego i prowadzącego do zwiększenia intensywności promieniowania w powstałym kanele w plazmie obniżonej koncentracji. Zjawisko to może prowadzić do całkowitego wypchnięcia plazmy z danego obszaru jak również do nadania elektronom energii relatywistycznych. W takim przypadku istotne staje się tzw. zjawisko Brunela, na skutek którego pole elektryczne fali promieniowania laserowego wypycha elektrony z plazmy w próżnię, a następnie zawraca je w kierunku plazmy z prędkością  $v_q = eE_L/m\omega_L$ . gdzie:  $\omega_L$  jest częstotliwością fali elektromagnetycznej promieniowania laserowego. Zjawisko to jest wydajniejsze od absorpcji rezonansowej gdy  $v_q/\omega_L > L_n$ , gdzie  $L_n$  jest charakterystyczną skalą gradientu koncentracji elektronowej plazmy, a sama efektywność mechanizmu zależy od  $v_q/c$  [25].

### 2.3 Transport energii w plazmie laserowej

Jak to zostało opisane w poprzednim punkcie, energia promieniowania laserowego jest początkowo absorbowana przez elektrony, które następnie przekazują energie jonom

i neutrałom. Wzrasta temperatura plazmy, a w przypadku dużych intensywności promieniowania laserowego generowane sa gorace elektrony. Energia z obszaru absorpcji promieniowania, głównie z obszaru plazmy o koncentracji krytycznej, przekazywana jest do warstw o koncentracji nadkrytycznej i do powierzchni tarczy w wyniku trzech podstawowych mechanizmów - ruchu elektronów przewodnictwa (elektrony termiczne), ruchu elektronów nadtermicznych (o dużej energii, a tym samym dużym zasięgu) oraz promieniowania generowanego z gorącej plazmy, a także twardego promieniowania X, które jest szczególnie istotne w przypadku materiałów o wysokim Z [26]. Proces przenoszenia ciepła ma charakter termodyfuzji, lecz strumień cieplny nie jest proporcjonalny do gradientu temperatury, jak wynikałoby z prawa Fouriera. Jest tak dlatego, że prawo to stosowane z powodzeniem do gazów jest spełnione, gdy długość swobodnego przebiegu cząsteczek między zderzeniami jest znacznie mniejsza od rozmiarów niejednorodności termicznych. Przewodność cieplna nie zależy od temperatury, a szybkość transportu ciepła nie przekracza prędkości dźwięku w ośrodku. Dla plazmy laserowej w przeciwieństwie do gazów kryteria te nie są spełnione – zgodnie z teorią Spitzera współczynnik przewodnictwa cieplnego jest proporcjonalny do temperatury w potędze 2,5,  $\kappa \propto T^{5/2}$  a proces transportu ciepła ma charakter rozprzestrzeniania się naddźwiękowych fal termicznych z ostrym frontem narastania temperatury. Gestość plazmy w obszarze pomiędzy frontem odparowania i obszarem absorpcji promieniowania jest dostatecznie duża by umożliwić przekazu energii od elektronów do jonów (relaksacja elektronowo-jonowa). Dlatego w tym obszarze w odróżnieniu od plazmy o gęstości mniejszej od krytycznej, temperatura jonowa jest w przybliżeniu równa temperaturze elektronowej [26]. Przekaz energii przez same jony ze względu na ich mniejszą ruchliwość nie ma większego znaczenia.

W plazmie wysoko zjonizowanej istotnego znaczenia nabierają mechanizmy rekombinacji i deekscytacji jonów będące źródłem intensywnego wtórnego promieniowania, które wraz z promieniowaniem hamowania wpływa na transport energii w plazmie laserowej i w tarczy. W plazmie laserowej dominującym typem rekombinacji jest tzw. rekombinacja trójciałowa, w której udział bierze jon i dwa elektrony. W przypadku rekombinacji generowane jest ciagłe widmo promieniowania podobnie jak w procesie hamowania swobodnych elektronów (*bremsstrahlung*). Natomiast deekscytacja prowadzi do powstawania widma o konfiguracji linii charakterystycznej dla poszczególnych pierwiastków [26].

Ekspansja plazmy jest napędzana głównie gradientem ciśnienia prostopadłym do powierzchni tarczy naświetlanej laserem i dlatego cechuje się większą szybkością w tym kierunku, w porównaniu z ekspansją w kierunku równoległym do powierzchni tarczy. W pierwszym stadium rozlotu (do ok. 5 mm) zmiana gęstości elektronowej  $n_e$ i temperatury  $T_e$  spełnia prawo  $T_e n_e^{2/3} = \text{const}$ , co odpowiada adiabatycznemu rozlotowi gazu elektronowego [27]. Następnie przyjmuje się, że cząsteczki poruszają się ruchem jednostajnym po linii prostej, które to przybliżenie jest wykorzystywane w metodyce wyznaczania energii jonów na podstawie pomiaru czasu przelotu jonu od tarczy do detektora (metoda *Time of Flight* - TOF)[28].

### 2.4 Gazodynamiczne modele rozlotu plazmy

W zależności od gęstości mocy wiązki laserowej oddziaływującej z tarczą stałą, można zdefiniować samouzgodniony i ablacyjny model gazodynamicznej ekspansji plazmy [29].

W modelu sampouzgodnionym [30], stosowanym przy dużych intensywnościach promieniowania laserowego zaniedbuje się straty pochłoniętej energii laserowej na jonizację, promieniowanie emitowane z plazmy, przewodnictwo cieplne i propagację fali uderzeniowej w tarczy. Model jest oparty na założeniu, że rozkład koncentracji plazmy "dostosowuje się" w sposób samouzgodniony do zmian temperatury, przy spełnieniu warunku stałej wartości współczynnika absorpcji i założeniu jednowymiarowej, izotermicznej ekspansji plazmy nagrzewanej wiązką laserową o stałej intensywności. Model ten, przedstawiony schematycznie na Rys. 2.1, wymaga spełnienia następujących warunków [29]:

- czas przelotu jonu przez obszar jednokierunkowego wypływu plazmy jest krótszy od czasu trwania impulsu laserowego,
- absorpcja objętościowa promieniowania laserowego zachodzi w obszarze podkrytycznym.

W przypadku, gdy któryś z warunków nie jest spełniony zastosować należy model ablacyjny [31][32], który uwzględnia przewodnictwo termiczne plazmy, w szczególności w obszarach pod- i nadkrytycznym (Rys. 2.2). Model ten, mimo znacznie większego skomplikowania, nie jest w stanie w sposób analityczny uwzględnić wszystkich zjawisk zachodzące w plazmie laserowej, opisanej w poprzednich punktach, a szczególności procesów bezzderzeniowych.

Obecnie dla modelowania plazmy laserowej wykorzystuje się złożone kody numeryczne, uwzględniające większość procesów zachodzących w tej plazmie, w zależności od warunków oddziaływania lasera z tarczą i z ekspandującą plazmą.



**Rys. 2.1** Schemat oddziaływania laser-target w modelu samouzgodnionym, A – tarcza masywna, B – obszar przewodnictwa cieplnego w plazmie, C – obszar ekspandującej plazmy.



Rys. 2.2 Schemat oddziaływania laser-target w modelu ablacyjnym.

### **3. DIAGNOSTYKA PLAZMY LASEROWEJ**

### 3.1 Wymagania stawiane diagnostykom plazmy laserowej

Diagnostyka plazmy laserowej ma dostarczyć informacji o przebiegu zjawisk opisanych w punkcie 2.1, musi być zatem użyteczna w pomiarach takich właściwości jak:

- temperatura i energia poszczególnych składników plazmy,
- rozkłady koncentracji poszczególnych składników plazmy,
- charakterystyka promieniowania pochodzącego z plazmy (w tym neutronów).

Metody diagnostyczne stosowane do badania plazmy laserowej zasadniczo można podzielić na:

• diagnostyki jonowe,

- diagnostyki rentgenowskie,
- diagnostyki promieniowania widzialnego,
- interferometria i polarymetria,
- diagnostyki neutronowe.

Charakterystyka plazmy laserowej narzuca wysokie wymagania wymienionym diagnostykom zarówno w zakresie rozdzielczości czasowej jak i przestrzennej. W celu uzyskania odpowiedniego obrazu przebiegu zjawiska w czasie wymagana jest dla większości diagnostyk rozdzielczość czasowa rzędu 1ps -1ns w zależności od stosowanych gęstości mocy wiązki laserowej. W przypadku diagnostyk związanych z obrazowaniem plazmy (np. interferometria) ważne jest uzyskanie odpowiedniej rozdzielczości przestrzennej, ok. 10 μm.

### 3.2 Przegląd metod badania plazmy laserowej

Ze względu na sposób pozyskiwania informacji o właściwościach plazmy diagnostyki plazmy laserowej możemy podzielić na diagnostyki bierne i czynne.

Pierwsze z nich, diagnostyki bierne, polegają na pomiarze wielkości fizycznych charakteryzujących cząstki i promieniowanie emitowane z plazmy (elektrony, jony, neutrony i promieniowania w szerokim zakresie długości fali) i nie wymagają wprowadzania dodatkowych sygnałów oddziałujących z ośrodkiem.

Metody czynne wiążą się z wprowadzaniem do plazmy sygnału, który oddziałując z plazmą ulega określonym zmianom pod wpływem tego oddziaływania. Zmodyfikowany sygnał jest następnie mierzony i na podstawie porównania z sygnałem odniesienia (sondującym plazmę) umożliwia określenie parametrów badanej plazmy. Do diagnostyk tego typu należą różne metody obrazowania, spośród których należy wymienić interferometrię i cieniografię, wykorzystujące efekty oddziaływania plazmy z promieniowaniem w zakresie optycznym. Inne diagnostyki tego typu wykorzystują efekt Faraday'a (polarymetria), podświetlanie (sondowanie) promieniowaniem rentgenowskim (backlighting) oraz sondowanie wiązką jonów.

### 3.3 Diagnostyki jonowe

#### 3.3.1 Sonda Langmuire'a

Sonda Langmuire'a jest prostym, lecz efektywnym urządzeniem służącym do pomiaru koncentracji i temperatury elektronowej oraz elektrycznego potencjału plazmy. Sonda stanowi zanurzoną w plazmie elektrodę spolaryzowaną za pomocą generatora napięcia piłokształtnego. Prąd zbierany z sondy przy różnych wartościach napięcia polaryzacji pozwala na wyznaczenie wyżej wymienionych parametrów. Konstrukcja typowej sondy oraz zebrana za jej pomocą charakterystyka plazmy przedstawione są na Rys. 3.1 [33-35].



**Rys. 3.1.** *Charakterystyka napięciowo-prądowa plazmy zarejestrowana za pomocą sondy Langmuire'a oraz konstrukcja tego typu sondy [33]*.

Przy stosowaniu sondy Langmuire należy pamiętać, że ze względu na bezpośrednie oddziaływanie z plazmą jest ona narażona na zniszczenie. Z uwagi na właściwości mechaniczne oraz sposób wykonywania pomiarów standardowa konstrukcja sondy Languire'a nie ma specjalnego zastosowania w pomiarach plazmy laserowej. Należy jednak zauważyć, że opisywany poniżej kolektor jonów można rozpatrywać jako pewien wariant sondy Langmuire'a.

#### 3.3.2 Sondy elektrostatyczne z płaskim kolektorem i puszka Faraday'a

Najbardziej powszechnym rodzajem sond elektrostatycznych stosowanych w badaniach plazmy laserowej są sondy z płaskim kolektorem i z jedną lub kilkoma siatkami umieszczonymi przed kolektorem dla rozdzielenia plazmy na składową jonową i elektronową [36][37]. Najczęściej separację tych składowych dokonuje się w statycznym polu elektrycznym, w obszarze pomiędzy uziemioną siatką i kolektorem znajdującym się na potencjale ujemnym (Rys. 3.2) [38- 40]. Prąd jonowy jest zbierany przez kolektora, jednak rejestrowany prąd jonowy może być zaburzony prądem wtórnych elektronów wybijanych z kolektora.

W niektórych przypadkach można obniżyć wpływ prądu elektronów wtórnych na mierzony prąd jonowy stosując odpowiednie rozwiązania konstrukcyjne sondy jonowej np. kolektory o strukturze plastra miodu [41] lub filtry magnetyczne [42].



Rys. 3.2. Schemat kolektora jonów.

Gęstość prądu jonowego  $j_i$  na kolektorze (zaniedbując zjawisko wtórnej emisji elektronowej z kolektora) wyraża się zależnością [28]:

$$j_{i} = en_{e}v = ev\sum_{k=0}^{z_{\max}} z_{k}n_{i,k}$$
(3.1)

gdzie  $n_e$  - koncentracja elektronowa,  $0 \le k \le z_{max}$  - krotność jonizacji, Z – liczba atomowa pierwiastka,  $n_{i,k}$  - koncentracja jonowa jonów *k*-krotnie zjonizowanych, *v* - prędkość jonu,  $z_k$  - krotność jonizacji *k*-tego rodzaju jonu.

#### 3.3.3 Elektrostatyczny cylindryczny analizator energii jonów (IEA)

Elektrostatyczny cylindryczny analizator [43] energii jonów (*Ion Energy Analyzer - IEA*) wykorzystujący do pomiaru energii jonów ich odchylanie w cylindrycznym polu elektrycznym i metodę czasu przelotu jonu przeznaczony jest do badania impulsowych źródeł jonów przez rozdzielenie jonów o różnym stosunku ich masy do krotności jonizacji,  $M_i/z$ . Główną częścią IEA (Rys. 3.3) jest układ analizujący (deflektor) o kącie odchylania  $\psi$ . Stanowi on wycinek dwóch koaksjalnych metalowych okładek kondensatora cylindrycznego o promieniach okładki zewnętrznej i wewnętrznej równych odpowiednio:  $R_1$  i  $R_2$ , utrzymywanych na potencjałach, równych odpowiednio:  $V_1$  i  $V_2$  [28].

Dla przypadku najczęściej stosowanej symetrycznej polaryzacji okładek układu analizującego  $V_2 = -V_1 = U/2$  przy pomiarze strumienia jonów, można napisać zależność:

$$r_0 = \left(R_1 R_2\right)^{1/2} \tag{3.2}$$

Zakładając, że  $\Delta R = R_2 - R_1 \ll R_0 = (R_1 + R_2)/2$ , gdzie  $\Delta R$  jest odległością między okładkami układu analizującego, a  $R_0$  jest średnim promieniem układu analizującego. Warunek przejścia jonu o ładunku *ez*, masie  $M_i$  i prędkości *v*, po trajektorii o promieniu  $R_0$ , tzn. jonu poruszającego się po powierzchni equipotencjalnej, na której nie występuje skok potencjału, można wyznaczyć z warunku równowagi siły, odśrodkowej i pola elektrycznego, działających na jon.

$$M_i v_i^2 / R_0 = ez E_r (R_0),$$
 (3.3)

skąd otrzymujemy:

$$E_i/z = \kappa e U, \tag{3.4}$$

gdzie  $\kappa = R_0/(2\Delta R)$  jest tzw. stałą geometryczną analizatora,  $E_i = M_i v_i^2/2$  – energią kinetyczną cząstki, *z* – krotnością jonizacji cząstki, *e* – ładunkiem elementarnym. Z równania (3.4) wynika, że w przypadku symetrycznej polaryzacji okładek układu

analizującego i ustalonej różnicy potencjałów  $U = V_2 - V_1$  między okładkami układu analizującego, przez analizator przechodzą tylko cząstki o ściśle określonej wartości stosunku ich energii kinetycznej do ich krotności jonizacji,  $E_i/z$ .



**Rys. 3.3.** Schemat elektrostatycznego, cylindrycznego analizatora energii jonów oraz widmo energetyczne jonów plazmy Ta na wyjściu IEA: T - tarcza,  $b_{in}$ ,  $b_{out} - odpowiednio szczelna wejściowa i wyjściowa analizatora, <math>R_1$ ,  $R_2 - odpowiednio$ promień wewnętrzny i zewnętrzny układu analizującego,  $\Delta R = R_2 - R_1 - odstęp$  miedzy okładkami go,  $\psi = \pi/2 - kąt$  odchylania układu analizującego,  $V_1 = -U/2$ ,  $V_2 = +U/2 - odpowiednie potencjały zewnętrznej i wewnętrznej okładki układu analizującego, <math>U - róźnica$  potencjałów okładek układu analizującego, WEM – otwarty powielacz elektronowy [28].

Czas przelotu jonu *t* w od źródła (tarczy) do detektora (analizatora) odległości *L*, będącego na zerowym potencjale, dany jest wzorem:

$$t = L[M_i/(2E_i)]^{1/2} = L[M_i/(2ez\kappa U)]^{1/2}$$
(3.5)

Z równania (3.5) oszacować można również rozdzielczość masową analizatora:

$$\frac{M_i}{\Delta M_i} = \frac{t}{2\Delta t} \tag{3.6}$$

Ponieważ  $\Delta t$  jest stały, rozdzielczość masową analizatora  $\Delta M_i/Mi$  można polepszyć zwiększając czas przelotu *t* jonów (wydłużenie obszaru swobodnego przelotu jonów, lub w przypadku stosowania zewnętrznego podłużnego pola elektrostatycznego, poprzez zmniejszenie potencjału przyspieszającego).

W IFPiLM opracowano i zbudowano dwie wersje analizatora różniące się wartością stałej geometrycznej ( $\kappa = 5$  i 10) oraz zakresem dynamicznym energii mierzonych jonów. Jako detektory jonów w IEA zastosowano komercjalne otwarte powielacze elektronowe.

W obu konstrukcjach analizatorów kąt odchylania analizowanej wiązki wynosi  $\psi = \pi/2$ . Analizatory z powodzeniem były i nadal są stosowane w eksperymentach oddziaływania laser-plazma w kilku laboratoriach: IFPiLM - Warszawa, FIAN im. Lebiediewa - Moskwa, Instytut Fizyki ANCR - Praga, CERN - Genewie, ITEP – Moskwa, TRINITY - Troitsk, Instytut Fizyki Jądrowej (INFN-LNS) - Katania oraz Ion Light Technologies GmbH - Bad Abbach.

#### 3.3.4 Spektrometr masowy - rejestracja parabol Thomsona

Spektrometr masowy z rejestracją parabol Thomsona, to urządzenie, w którym wiązka jonów porusza się w kierunku prostopadłym zarówno do pola elektrycznego jak i magnetycznego [44]. Na skutek oddziaływania z polem, wiązka jonów zostaje odchylona zgodnie z zależnością:

$$y^2 = \frac{qB^2lD}{mE}x\tag{3.7}$$

w którym x i y wyrażają odchylenia spowodowane odpowiednio polem elektrycznym i magnetycznym, E i B określają amplitudy tych pól, d jest długością, na której zachodzi oddziaływanie, D jest odległością między końcem obszaru oddziaływania z polem a detektorem, natomiast q i m są ładunkiem i masą odchylanej cząsteczki. Przykładowa konstrukcja takiego spektrometru przedstawiona jest na Rys. 3.4 [45].



**Rys. 3.4** *Konstrukcja spektrometru masowego z rejestracją parabol Thomsona.* 

Przykładowe parabole zarejestrowane w trakcie eksperymentu na układzie PALS w Pradze Czeskiej przedstawiono na Rys. 3.5.



**Rys. 3.5** *Przykładowe widmo zarejestrowane przez spektrometr z rejestracją parabol Thomsona dla próbki grafitowej uzyskane na układzie PALS.* 

### 4. LASEROWE ŹRÓDŁO JONÓW – PODSTAWY FIZYCZNE I ZASTOSOWANIE DO IMPLANTACJI

### 4.1 Fizyczne podstawy laserowego źródła jonów

Opracowanie laserowego źródła jonów, dla określonych zastosowań, wymaga sprecyzowania parametrów plazmy laserowej, które determinują rozkład krotności jonizacji jonów i gęstość strumienia jonów, czyli liczby jonów każdej krotności jonizacji, docierających na jednostkę powierzchni próbki umieszczonej w określonej odległości od tarczy.

Te parametry są wzajemnie ze sobą związane, a stosowany opis generacji jonów w procesie oddziaływania laser-tarcza powinien wyjaśnić wszystkie obserwowane parametry generowanych jonów, a także inne fakty eksperymentalne. W związku z tym należy przeanalizować dominujące mechanizmy absorpcji energii laserowej w plazmie i procesy akceleracji plazmy, jak również procesy jonizacji i rekombinacji w fazie grzania plazmy i następującej po niej fazie ekspansji w próżni, dla danych warunków eksperymentalnych. Badania jonów generowanych laserem prowadzone są w próżni celem ograniczenia wpływu oddziaływania strumienia tych jonów z gazem resztkowym w komorze pomiarowej.

Biorąc pod uwagę następujące cztery główne parametry promieniowania laserowego w analizie oddziaływania laser-tarcza: czas trwania impulsu  $\tau_L$ , długość fali promieniowania laserowego  $\lambda$ , moc lasera  $P_L$  (lub gęstość mocy  $I_L$ ) i rozmiar ogniska d, istnieją dwa charakterystyczne czasy w fazie oddziaływania wiązki laserowej z tarczą:  $t_s$  - czas życia warstwy skinowej, w której zaczyna się absorpcja promieniowania i  $t_d$  - hydrodynamiczny czas życia gęstej plazmy o rozmiarze porównywalnym z rozmiarami ogniska wiązki laserowej. Wartości tych czasów zależą od gęstości mocy promieniowania oraz rodzaju i masy jonów. Ich typowe wartości to  $t_s \approx 1$  ps,  $t_d \approx 1$  ns. W zasadzie można wyróżnić trzy różne ściśle określone reżimy oddziaływania laser-tarcza:

• Bardzo krótkie impulsy promieniowania laserowego,  $\tau_L < t_s$ , gdzie absorpcja promieniowania laserowego zachodzi w cienkiej warstwie skinowej na powierzchni tarczy stałociałowej;

- średniej długości impulsy promieniowania laserowego,  $t_s < \tau_L < t_d$ . W tym przypadku energia promieniowania laserowego absorbowana jest głównie w rzadszej plazmie, o gęstości nie przekraczającej gęstości krytycznej  $n_{cr}$ , dla danej długości fali promieniowania laserowego. Procesy oddziaływania są niestacjonarne, a parametry plazmy zależą od czasu trwania impulsu laserowego;
- długie impulsy promieniowania laserowego,  $\tau_L > t_d$ . W tym przypadku realizuje się quasistacjonarny proces oddziaływania padającego promieniowania laserowego z stacjonarnie ekspandującą plazmą. Jest to proces najczęściej realizowany za pomocą urządzeń laserowych do generacji jonów wysoko-ładunkowych.

Impulsowa wiązka laserowa w oddziaływaniu z tarczą stałą, przy dużych gęstościach mocy ( $> 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>), generuje wysokotemperaturową plazmę, w której jony ulegają szybkiej jonizacji. Plazma ta wytwarzana w próżni szybko ekspanduje adiabatycznie głownie w kierunku prostopadłym do tarczy, niezależnie od kąta padania wiązki laserowej na tarczę. Jony o wyższej krotności jonizacji rozlatują się w mniejszym kącie bryłowym w porównaniu do pozostałych jonów [46]. Prędkość wygenerowanych jonów może być opisana przesuniętym rozkładem Maxwella-Boltzmanna [47-49] i rośnie wraz ze wzrostem krotności jonizacji [50][51]. To zniekształcenie maxwellowskiego rozkładu prędkości jonów o dużym ładunku wynika z potencjału powstającego między ekspandującymi elektronami i jonami, wpływającymi na prędkość jonów. W zależności od materiału tarczy oraz parametrów impulsu laserowego możliwa jest generacja jonów o krotności większej niż +50 i energiach od setek eV do dziesiątek MeV (przy dużych intensywności  $> 10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>) [52][53]. Natomiast w oddziaływaniu impulsów laserowych o wielkiej gestości mocy (ponad  $10^{18}$  W/cm<sup>2</sup>) z tarczą stałą, w wyniku silnie nieliniowych procesów generowane są jony lekkich pierwiastków o energiach rzędu setek MeV [54][55]. Z kolei stosując impulsy laserowe o małej gęstości mocy (np. rzędu 10<sup>10</sup> W/cm<sup>2</sup>) średnie energie kinetyczne ciężkich jonów w znacznej liczbie eksperymentów osiągały wartości rzędu 1 keV [56-58].

Za przyczynę osiągania dużych energii przez jony generowane laserem przy dużych gęstościach mocy (10<sup>14</sup> W/cm<sup>2</sup> - 10<sup>18</sup> W/cm<sup>2</sup>) uznaje się dwa mechanizmy wpływające na temperaturę plazmy i prędkość ekspandujących jonów. Przy pierwszym klasycznym mechanizmie oddziaływania, temperatura plazmy rośnie na skutek zderzeniowej absorpcji promieniowania laserowego (efekt *inverse-bremsstrahlung*) i w zderzeniach elektron-jon.

W plazmie o gęstości rzędu 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> absorpcja ta zachodzi głównie w pierwszych pikosekundach oddziaływania [59]. Z kolei prędkość rozlotu zdeterminowana jest, obok hydrodynamicznych efektów mających wpływ również na neutralne atomy (np. formowanie się warstwy Knudsena [47][60]), także przez wspomniane wyżej pola elektryczne powstające w ekspandującej plazmie. Wstępne obliczenia tych pól, oparte na danych eksperymentalnych, dały wynik rzędu dziesiątek MV/cm na granicy gęstej plazmy [58]. Średnia krotność zależy głównie od temperatury plazmy i może być nieznacznie zwiększona przez efekt fotojonizacji wzbudzonej np. przez miękkie promieniowanie X generowane w gorącej plazmie, a także w wyniku rekombinacji jonów zachodzącej podczas ekspansji plazmy [26].

Drugą grupę mechanizmów oddziaływań laser-plazma przy dużych gęstościach mocy stanowią zjawiska bezzderzeniowe opisane w punkcie 2.2. Przyczyniają się one do przyspieszania jonów do energii, które nie są osiągalne w wyniku działania powyżej wspomnianych procesach zderzeniowych. Tak więc, w zakresie gęstości mocy promieniowania laserowego 10<sup>14</sup> W/cm<sup>2</sup> - 10<sup>16</sup> W/cm<sup>2</sup>, bardzo istotnym dla badania możliwości zastosowania jonów generowanych laserem do bezpośredniej implantacji, są dwie grupy fizycznie różnych procesów wpływających na energię ekspandujących jonów.

Poznanie charakterystyk laserowych źródeł jonów jest niezbędne dla optymalizacji ich zastosowań, w szczególności dla zastosowania takich źródeł w technologii implantacji jonów modyfikującej właściwości implantowanych materiałów, która jest badana w niniejszej pracy.

### 4.2 Optymalizacja LIS ze względu na różne zastosowania

Aktualnie dostępne źródła jonów mogą produkować wysokie prądy jonowe z materiałów w postaci gazowej, lub niższe prądy z materiałów w postaci stałej [47-50]. Z uwagi na to, że wykorzystanie ciałostałowych materiałów jest bardziej uniwersalne i z wielu względów korzystniejsze, dlatego użycie laserowego źródła jonów do różnych zastosowań jest szczególnie użyteczną metodą, jednak ciągle wymagającą badań. Prowadzone badania mają wykazać, że jest to technika skuteczna do produkcji jonów, w szczególności z użyciem określonych materiałów, których wybór podyktowany jest wymaganiami technologii, do których mogłaby być zastosowana (np. elektronika półprzewodnikowa, uzyskiwanie materiałów o ekstremalnych właściwościach mechanicznych). Z punktu widzenia elastyczności technologii niezwykle istotne jest aby

lasery mogły jonizować praktycznie dowolny materiał, niezależnie od stanu skupienia [51][52][58][59].

Celem optymalizacji układów LIS jest staranny dobór wielu parametrów eksperymentalnych, gdyż determinują one odpowiednie parametry plazmy wytwarzanej laserem. Należą do nich przede wszystkim parametry impulsu laserowego, w szczególności energia i czas trwania impulsu oraz intensywność promieniowania na tarczy. Parametry te, jak i właściwości tarczy określają własności jonów (gęstość prądu jonowego, krotność jonizacji, rozkład kątowy i energetyczny). W zależności od parametrów lasera możliwa jest generacja plazmy wysokotemperaturowej, w której jony mają duże krotności jonizacji i średni ładunek, albo plazmy o dużo niższych parametrach energetycznych

i średnim ładunku jonów. Jony emitowane z plazmy w drugim przypadku są z reguły zbyt wolne do bezpośrednich aplikacji. Jednak dzięki zastosowaniu zewnętrznych pól elektrycznych jony mogą być przyspieszone do energii wystarczających do zastosowania technologicznego.

Stabilne działanie LIS, możliwość wyboru dowolnego rodzaju jonów, programowalny reżim energetyczny i ilościowy przemawiają na korzyść metody LIS jako technologia wytwarzania jonów wykorzystywanego np. do implantacji stosowanej szczególności w technologii półprzewodnikowej do modyfikacji powierzchni i zmieniania ich właściwości elektrycznych.

Laserowe źródło jonów, w określonych warunkach emitujące również neutralne atomy, molekuły i konglomeraty cząstek może być wykorzystane do dwóch różnych technik: nanoszenia warstw za pomocą impulsowej laserowej depozycji Pulsem Laser Deposition (PLD) oraz implantacji jonów z plazmy ablacyjnej w warstwy domieszkowanej próbki. Opis tych technik uwidacznia elastyczność metody LIS i jest przedstawiony w kolejnych podpunktach.

Główne obszary zastosowań laserowych źródeł jonów to:

- modyfikacja powierzchni materiałów w celu utwardzenia, poprawy właściwości wytrzymałościowych, chemicznych i korozyjnych (w przypadkach typowych wymagana jest implantacja ok. 10<sup>17</sup> jonów/cm<sup>2</sup>),
- modyfikacja topliwości, rozpuszczalności i ciśnienia powierzchniowego polimerów (w przypadkach typowych wymagana jest implantacja ok. 10<sup>15</sup> jonów/cm<sup>2</sup>),

- opracowywanie innowacyjnych materiałów o specyficznych właściwościach chemicznych, elektrycznych i optycznych,
- domieszkowanie warstw w technologii elektronicznej, w szczególności półprzewodnikowej,
- warstwy ochronne na materiałach trudnych do obróbki.

W depozycji cienkich warstw oraz zastosowaniach Ion Beam Assisted Deposition (IBAD), za pomocą LIS można tworzyć warstwy pośrednie składające się z mieszaniny atomów różnych materiałów wzmacniające przyczepność warstw do podłoża. Przykładowo, wykonywanie płaszczy stopowych metodą LIS może być uproszczone przez nakładanie warstw pożądanych materiałów na pojedynczy target.

Implantacja z użyciem LIS może być szczególnie korzystna do przygotowywania twardych, amorficznych, uwodornionych warstw "diamond-like-carbon" (DLC), charakteryzujących się twardością, odpornością chemiczną, przezroczystością oraz dużym oporem elektrycznym [61]. Filmy DLC posiadają wiele zastosowań w twardych pokryciach optycznych oraz warstwach zabezpieczających powierzchnie mechaniczne [62-64]. Kolejnym aspektem jest możliwość implantowania jonów z cienkiej warstwy tworzonej w wyniku osadzania materiału targetu uwalnianego w wyniku ablacji laserowej. Jakość nanoszonej warstwy jest bardzo dobra z uwagi na naturalny, w przypadku metody LIS, mechanizm depozycji wspomaganej wiązką jonową [65]. W przypadku LIS nanoszenie (sputtering) wywołane jest bombardowaniem uwolnionymi w sposób laserowy jonami i prowadzi do powstania gradientowej warstwy między obszarem implantacji a substratem

Metoda LIS łącząca zalety IBAD oraz możliwości jednoczesnego generowania jonów różnych pierwiastków (w tym wypadku C i H). Sprawdza się doskonale w produkcji warstw DLC przy wykorzystaniu ablacji targetów polimerowych. Kojarzone z LIS ograniczenia polegające na małym obszarze implantacji lub depozycji oraz niejednorodności wiązki jonów, mogą być opanowane dzięki odpowiedniemu wzajemnemu ustawieniu podłoża i targetu oraz zastosowaniu konfiguracji wielowiązkowych systemów laserowych.

Wybór lasera o określonych parametrach determinowany jest przez pożądane energie i gęstości prądu jonowego. W sumie stosunek liczby jonów do neutrałów (atomów i molekuł), rozkład kątowy i energetyczny jonów, gęstość prądu jonowego i średnia krotność jonizacji są określone przez materiał i konstrukcję targetu oraz parametry impulsu laserowego.

Oddziaływanie wiązek laserowych o dużej energii i mocy zostało w ostatnich latach wykorzystane do różnorodnych technik, m.in.: wytwarzania plazmy, w której są generowane i przyspieszane ciężkie wysokozjonizowane jony i impulsy twardego promieniowania rentgenowskiego, czy nanoszenie cienkich warstw na różne materiały w wyniku ablacji targetu. Implantację jonów generowanych w wyniku oddziaływania wysokoenergetycznych impulsów laserowych z tarczami stałymi można zaliczyć do niekonwencjonalnych metod implantacji jonów [53][66]. Jednak lasery generujące pojedyncze impulsy stosowane są w badaniach fundamentalnych i w badaniach dotyczących laserowej syntezy termojądrowej przy dużych mocach i energiach impulsu laserowego.

LIS wraz repetytywnym laserem z częstością powtarzania impulsów rzędu 10 Hz, mogą być wykorzystane w wielu zastosowaniach, np. w preinjektorach dużych akceleratorów (prowadzono takie badania dla CERN) [25][67], i do implantacji z [68-73] i bez [53-57] dodatkowego przyspieszania za pomocą zewnętrznych pól elektrycznych.

W związku z występowaniem różnych krotności jonizacji w plazmie laserowej możliwe jest przyspieszanie w polu elektrycznym jonów o wyższej krotności jonizacji celem uzyskania wyższych energii jonów, dzięki czemu implantacja jest głębsza. Jednak przy zastosowaniu lasera repetytywnego o małej energii impulsu w produkowanej plazmie dominują jony jednoładunkowe – jonów z wyższą krotnością jonizacji jest znacznie mniej.

### 4.3 Impulsowa depozycja laserowa (PLD)

Metoda impulsowej depozycji laserowej jest dobrze rozwiniętą metodą stosowaną obok molekularnej epitaksji i depozycji za pomocą sputteringu do nanoszenia cienkich warstw (*Thin-Films*), a jej głównymi zaletami są prostota i elastyczność. W metodzie tej warstwy próbki są implantowane z materiału zdeponowanego na tej próbce uprzednio uwolnionego z tarczy poddanej oddziaływaniu impulsów laserowych. Schemat przykładowego układu do nanoszenia warstw metodą PLD [74] wraz z ilustracją kolejnych etapów procesu przedstawiony jest na Rys. 4.1.

Na Rys 4.1, impuls lasera o długości rzędu 0.1 – 20 ns oddziałuje z przeznaczoną do naniesienia tarczą, na skutek czego następuje silnie ukierunkowana emisja cząsteczek, jonów, atomów, konglomeratów.



**Rys. 4.1** *Układ technologiczny do nanoszenia warstw PLD oraz kolejne etapy procesu* [74].

Obłok cząsteczek w czasie kilku mikrosekund osadzony jest na powierzchni podłoża. Istotne jest, że celem procesu nie jest zaimplantowanie cząsteczek pod powierzchnią materiału, lecz jedynie naniesienie warstwy. Dzięki zastosowaniu impulsów laserowych możliwe jest osadzenie warstw odparowanych z ciał stałych o dowolnym składzie chemicznym. Z uwagi na kierunkową emisję cząsteczek z targetu ich rozkład na

podłożu dla statycznego wariantu depozycji również nie jest jednorodny. W celu uzyskania równomiernej grubości nanoszonej warstwy stosuje się metodę skanowania. W technologii PLD możliwe jest uzyskiwanie wysokich koncentracji lekkich cząsteczek (jonów, pojedynczych atomów, cząsteczek kilkuatomowych) najbardziej odpowiednich w celu uzyskania dobrych parametrów warstw.

Motorem rozwoju technik implantacyjnych jest ich zastosowanie w technologii półprzewodnikowej, której dynamiczny postęp wymaga postępującej miniaturyzacji, a co za tym idzie doskonalenia technik domieszkowania materiałów półprzewodnikowych, wśród których implantacja jest jedną z ważniejszych. Na rozwój technik implantacyjnych wpływają również inne zastosowania np. implantacja powierzchni metalowych w celu poprawy ich twardości, korozyjności, oraz parametrów wytrzymałościowych i związanych z tarciem [42][75-81].



**Rys. 4.2** Schematyczny rysunek typowego implantatora jonów: 1 – źródło jonów, 2 – spektrometr masowy, 3 – układ przyspieszania jonów wysokim napięciem, 4 – system odchylania wiązki jonów w dwóch kierunkach prostopadle do osi wiazki, 5 – komora z implantowaną próbką.

Implantacja jonów była pierwotnie realizowana przy użyciu urządzeń zwanych "działami jonowymi" (*ion gun*), w których jony są wytwarzane na różne sposoby w źródle

jonów, następnie są przyspieszane i formowane w wiązkę kierowaną na implantowany materiał. W celu zapewnienia jednorodności procesu implantowana próbka powinna być przesuwana w stosunku do wiązki w sposób zaprogramowany. W innych implantatorach stosuje się zaprogramowane elektrostatyczne odchylanie wiązki jonów, która jest stosowana do implantacji nieruchomej próbki metodą "skanowania". Przykładowy układ, w którym realizowana była metoda przedstawiony jest na Rys. 4.2.

Istotnym wariantem implantacji jonowej jest technika implantacji jonów przez umieszczenie (zanurzenie) próbki w plazmie (*plasma-immersion ion implantation -PIII*) [81-86]. W metodzie tej do targetu zanurzonego w plazmie przykładane są ujemne impulsy wysokonapięciowe kierujące jony w kierunku próbki, dzięki czemu implantacja jonów zawsze odbywa się prostopadle do powierzchni próbki równomiernie na całej powierzchni. Metoda PIII jest używana do utwardzania narzędzi, w technologiach półprzewodnikowych, do poprawiania wytrzymałości i zabezpieczaniu przed korozją powierzchni metalowych i stopów oraz poprawiania biokompatybilności materiałów biomedycznych. Plazma jest generowana na różne sposoby: przy użyciu gorącej katody, mikrofal, fal radiowych, sputteringu magnetronowego oraz łukowych wyładowań próżniowych. Od lat 80-tych ubiegłego stulecia metoda ta była systematycznie rozwijana i usprawniana [87-91], a nawet doczekała się wariantu komercyjnego.

# 4.4 Laserowe źródła jonów stosowane do implantacji jonów w materiałach półprzewodnikowych

Ważnym zastosowaniem implantatorów jonowych jest wykorzystywanie do modyfikacji materiałów półprzewodnikowych celem uzyskania coraz doskonalszych podzespołów elektronicznych. Ważnym przykładem takiej technologii do tego rodzaju zastosowań implantacji jonów dla formowania nanokryształów półprzewodnikowych jest kształtowanie struktur nanokrystalicznych germanu w warstwie SiO<sub>2</sub>. Wytwarzanie nano-kryształów możliwe jest poprzez wykorzystanie kilku technik. Od różnych konwencjonalnych metod implantacji jonów, aż do implantacji jonów generowanych laserem. Jednakże laserowa implantacja jonów nie były jak dotąd dostatecznie zbadana i stosowana do wytwarzania nano-struktur krystalicznych. Zastosowanie LIS do formowania nano-kryształów może być atrakcyjne przy bezpośredniej implantacji w cienkie warstwy SiO<sub>2</sub> jonów kwasi-monoenergetycznych oraz do wytwarzania grubszej warstwy , przy zastosowaniu jonów o różnych energiach [67]. Zastosowanie odpowiednio
ukształtowanego pola elektrycznego do formowania wiązki jonów pozwala na kontrolę parametrów strumienia jonów w szerokim zakresie energii i gęstości prądu. Pozwala również usunąć z wiązki stosowanej do implantacji zbędne jony o nieodpowiedniej energii i ładunku jak również jony i atomy zanieczyszczeń. Zaletą laserowej implantacji do modyfikacji półprzewodników jest możliwość zastosowania wszystkich materiałów, z którymi mogą istnieć problemy przy użyću tradycyjnych implantatorów. Dotyczy to w szczególności wykorzystania do implantacji ciężkich pierwiastków jako domieszek w strukturach półprzewodnikowych [25][72].

Chociaż z punktu widzenia implantacji produkcja jonów z użyciem lasera wydaje się stosunkowo prostą techniką w porównaniu do tradycyjnych źródeł jonów, to istnieje wiele technicznych problemów układów LIS, które powinny zostać rozwiązane przed przygotowaniem komercyjnych urządzeń i procedur wytwarzania nanostruktur z użyciem implantacji jonów generowanych laserem [47-49][73]. W związku z tym prace przygotowawcze i badania powinny być wykonywane przez realizacje eksperymentów mających na celu optymalizację LIS, pod kątem wytwarzania nanokryształów dla technologii półprzewodnikowych.

Prace związane z optymalizacją LIS dla implantacji jonowej prowadzone były w IFPiLM w Oddziale Plazmy Laserowej od kilku lat, także w ramach europejskiego projektu SEMINANO. Podjęcie tych prac było możliwe dzięki doświadczeniu, osiągnięciom i istniejącej infrastrukturze związanymi z wieloletnim rozwijaniem badań generacji i właściwości jonów produkowanych z użyciem różnych typów laserów. Prace te wykonywano w ramach wielostronnej współpracy międzynarodowej. W szczególności prace prowadzone w IFPiLM, obejmowały optymalizację impulsów jonowych poprzez stosowanie kilku niezależnych stanowisk eksperymentalnych składających się z różnie skonfigurowanych komór próżniowych i odpowiednich elementów wpływających na parametry strumieni jonów. Badania przeprowadzone z użyciem systemów laserowych w laboratoriach PALS Research Centre w Pradze i LNS-INFN w Katanii dotyczyły porównania procesów implantacji wiązek jonowych o bardzo różnych parametrach z wynikami badań implantacyjnych uzyskiwanymi w IFPiLM. We wszystkich tych eksperymentach zostały wytworzone próbki z zaimplantowanymi jonami, które następnie poddano analizom materiałowym wykonanym w PW (Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, Warszawa, Polska), INFN-LNS (Istituto Nazionale di Fisica Nucleare - Laboratori Nazionali del Sud, Katania, Włochy), METU (Middle East Technical University, Ankara, Turcja) i University of Oslo, Norwegia. Powyżej wspomniane prace zostały opisane w kolejnych rozdziałach.

#### 4.5 Techniczne rozwiązania LIS stosowane do implantacji jonów

Układy stosowane do badania laserowej implantacji jonów zostały opisane w następujących publikacjach [56][57][65][66][69][70][72][73][92-94]. Przeprowadzenie implantacji tego typu stało się możliwe dzięki opracowaniu laserów o odpowiednich parametrach i stosowania różnych metod do badania parametrów strumieni jonów.

Jony emitowane z plazmy laserowej, jak to zostało nadmienione w punkcie 4.2 mogą byś kierowane na implantowaną próbkę zarówno bezpośrednio (bezpośrednia implantacja) jak i przy użyciu napięcia przyspieszającego. Implantacja bezpośrednia narzuca wysokie wymagania co do mocy lasera i jest mało perspektywiczna z punktu widzenia zastosowań komercyjnych, zarówno ze względów ekonomicznych jak i technicznych (małe możliwości kontroli parametrów procesu). W przeciwieństwie do tej metody LIS z elektrostatycznym przyspieszaniem jest prostą, tanią i bardzo elastyczną techniką.

W praktyce istnieje możliwość zastosowania jednego z dwóch następujących wariantów układu laser-tarcza-próbka:

- standardowe (równoległe) ustawienie targetu naświetlanego laserem i implantowanej próbki,
- prostopadłe ustawienie targetu naświetlanego laserem i implantowanej próbki.

W pierwszym ustawieniu obłok plazmowy zawierający też atomy i molekuły wyrzucany jest prostopadle do targetu i jego oddziaływanie z próbką zachodzi pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego wytwarzanego między targetem i próbką. W związku z tym, jony są implantowane, natomiast neutrały deponowane na powierzchni. W drugim z układów, jony emitowane z plazmy laserowej odchylane są w zewnętrznym polu elektrycznym i kierowane na próbkę ustawioną prostopadle do targetu. Elektrony są wypychane z obszaru między targetem i próbką, co zmniejsza występowanie wyładowań łukowych. Depozycja neutrałów jest w takim układzie bardzo mała. Dzięki temu uzyskiwana jest czysta implantacja jonów.

Wadą pierwszego sposobu jest powstawanie wyładowań łukowych zwłaszcza w przypadku zastosowania wysokiego potencjału przyspieszającego, co powoduje zmniejszenie strumienia jonów oraz głębokości implantacji jonów. W celu uniknięcia wyładowań w pracy [91] zastosowano dodatkowy impuls napięciowy odpowiednio opóźniony względem impulsu laserowego. Rozwiązanie tego typu wymaga jednak skomplikowanej synchronizacji. Schemat układu przedstawiony jest na Rys. 4.3.



**Rys. 4.3** Konfiguracja eksperymentalna dla implantacji jonów z plazmy ablacyjnej w układzie równoległym z dodatkowym generatorem opóźnienia zapobiegającym wyładowaniom łukowym.

Podsumowując, w przypadku laserowej implantacji jonów, w odróżnieniu od technologii PLD wskazane jest uzyskiwanie strumienia wysokoenergetycznych jonów, najlepiej w wąskim przedziale energetycznym w celu uzyskania pożądanych parametrów implantowanej próbki. W sposób bezpośredni jest to możliwe za pomocą laserów wielkiej mocy, których dostępność jest ograniczona, przez co ich stosowalność jest znacznie mniejsza, niż w przypadku standardowych laserów wykorzystywanych dla PLD. Zasadnym byłoby więc sformułowanie programu badań mających na celu umożliwienie

zastosowania prostych laserów przemysłowych w celu zastosowania w przemysłowych metodach implantacji jonów wykorzystujących LIS. Sformułowanie takiego programu wraz z tezą niniejszej pracy przedstawiono w następnym podpunkcie niniejszej pracy.

# 4.6 Podsumowanie

Zalety metody LIS można wyszczególnić następująco:

- możliwość bezpośredniej generacji plazmy nawet z materiałów trudnotopliwych i wieloskładnikowych,
- stosunkowa prostota procesu generacji jonów, niskie koszty operacyjne.
- łatwość wymiany targetu stosowanego do produkcji jonów i wymiany implantowanej próbki, łatwość automatyzacji tych operacji,
- możliwość implantacji dużej liczby jonów na dużych powierzchniach przy użyciu jonów o stosunkowo niskiej energii,
- dzięki zastosowaniu pola przyspieszającego można uzyskać quasi-monoenergetyczną wiązkę jonów o energii dziesiątków keV jeżeli jony produkowane laserem miały początkową energię 1-3 kev,

Porównując metodę LIS z metodami konwencjonalnymi należy podkreślić następujące kwestie:

- ko-implantacja różnych rodzajów jonów (w szczególności metali) jest wyzwaniem dla technik implantacyjnych,
- nieodłączną wadą metody PIII jest niejednorodny rozkład energetyczny, który utrudnia kontrolę nad profilem implantacji ze względu na skończony czas narastania impulsów napięciowych. W przypadku LIS natomiast napięcie przyspieszające może być w stanie ustalonym jeszcze przed podaniem impulsu laserowego (tryb stałoprądowy DC), albo zanim obłok plazmowy osiągnie szczelinę ekstrakcyjną (tryb zmiennoprądowy - AC), dzięki czemu można uzyskać bardziej jednorodny rozkład energetyczny,
- w metodzie konwencjonalnej zamiast standardowych źródeł jonów może być wykorzystane źródło LIS, ale korzystniej jest wykorzystywać je bezpośrednio w atrakcyjnej i kompaktowej konfiguracji.

Stosowanie LIS może też wiązać się z pewnymi problemami, takimi jak:

 trudności w uzyskaniu ściśle monoergetycznego strumienia jonów, co utrudnia uzyskanie dokładnie określonego profilu implantowanych jonów,

- stosunkowo mała energia jonów produkowanych laserem repetytywnym małej mocy, co skutkuje małym zakresem głębokości implantacji w przypadku stosowania uproszczonej konfiguracji bez pól przyspieszających jony.
- depozycja na powierzchni implantowanej próbki neutralnych składników plazmy laserowej, co w wielu przypadkach jest zjawiskiem niepożądanym.

Dotychczas jedynym sposobem przezwyciężenia wymienionych problemów była konwencjonalna metoda implantacji (*beamline*), która mimo, że obciążona wysokimi kosztami technologicznymi jest optymalną metodą w przypadkach, gdy konieczna jest duża precyzja. Należy przy tym jednak zaznaczyć, że w wielu zastosowaniach implantacji z użyciem LIS wady metody nie są kluczowe dla procesu technologicznego i metoda może być wydajniejsza od konwencjonalnej implantacji. Elastyczność parametrów tej metody pozwala na optymalizację najbardziej kluczowych własności wiązki jonowej w celu osiągnięcia pożądanych efektów podczas implantacji.

W konfiguracji minimalnej (bez dodatkowej akceleracji jonów) implantacja LIS jest idealną techniką w zastosowaniach nie wymagających monoenergetycznych wiązek ani dużych energii implantowanych jonów (powyżej 1 keV). Widmo energetyczne jonów jest skorelowane z ich krotnością jonizacji. Wytworzenie laserem wiązki jonów do bezpośredniej implantacji o zbliżonych energiach polega głównie na separacji jonów o krotności jonizacji +1, co można osiągnąć przez dobór parametrów impulsów laserowych. Odbywa się to jednak kosztem całkowitego strumienia jonów.

Koncepcja modyfikacji LIS za pomocą zewnętrznych pól elektrycznych posiada istotne zalety aby mogła być rozpatrywane jako rozwiązanie, które eliminuje wady implantacji bezpośredniej najpewniej znajdzie szerokie zastosowania w badaniach i technologiach materiałowych.

W dalszych rozdziałach pracy przedstawione zostaną badania eksperymentalne dotyczące fizyki i zastosowania LIS do implantacji jonów w materiałach półprzewodnikowych, także z zastosowaniem dodatkowych pól elektrycznych do formowania wiązki jonów generowanych laserem.

# 5. DIAGNOSTYKA MATERIAŁÓW MODYFIKOWANYCH W WYNIKU IMPLANTACJI JONÓW

# 5.1 Wprowadzenie

Celem zbadania efektów implantacji, a w ogólności oddziaływania laserowo wygenerowanych strumieni jonów, promieniowania, neutrałów i drobin z powierzchnią implantowanej próbki, należy posłużyć się metodami służącymi do charakteryzowania powierzchni materiałów. Materiałowe techniki analizy powierzchni powinny spełniać ekstremalne wymagania pod względem czułości i możliwości obserwacji sygnału na tle szumu. W celu zilustrowania tego problemu można wyobrazić sobie, że dla wykonanej z niklu sześciennej kostki o objętości 1 cm<sup>3</sup> atomy znajdujące się na powierzchni stanowią 10<sup>-7</sup> atomów w próbce. Zatem, aby wykryć koncentrację domieszki na poziomie 1 % potrzebna jest już czułość 10<sup>-3</sup> ppm.

Mimo małego udziału ilościowego atomów znajdujących się na powierzchni, to właśnie jej stan w dużym stopniu świadczy o skutkach oddziaływania czynników zewnętrznych z danym materiałem. Oddziaływanie może istotnie wpływać na właściwości materiału takie jak wytrzymałość mechaniczna i chemiczna, własności elektryczne i optyczne, itd. Dlatego w celu pełnego scharakteryzowania powierzchni należy określić następujące parametry:

- Jakie pierwiastki występują na powierzchni?
- W jakich związkach one występują?
- Jakie są ilościowe proporcje związków?
- Jaki jest przestrzenny rozkład materiału?
- Jak wygląda morfologia powierzchni?
- Jakie fazy skupienia występują na powierzchni i w materiale.
- Czy obecne są niejednorodności i zanieczyszczenia?
- Jeżeli materiał jest warstwą na powierzchni grubszego podłoża:
  - o jaka jest grubość warstwy?
  - o jaka jest jednorodność grubości warstwy?
  - o jaka jest jednorodność składu chemicznego warstwy?

Z uwagi na szeroki zakres mierzonych parametrów należy się spodziewać, że w celu wyczerpującego scharakteryzowania badanych powierzchni należy wykorzystać

kilka uzupełniających się badań. Scharakteryzowaniu składu chemicznego oraz właściwości warstwy mogą służyć techniki spektroskopii elektronowej, do których należą XPS (*X-ray emission spectroscopy*) oraz AES (*Auger Elektron Spectroscopy*), oraz uzupełniająca metoda obrazowania SEM (*Scanning Elekron Microscopy*). W metodach tych badana jest emisja nisko energetycznych elektronów (w przedziale od 20 eV do 2 keV) uwolnionych z analizowanego materiału przez fotoemisję (XPS) lub procesy rekombinacji niepromienistej (AES, SEM). Najprostszy układ do pomiarów składa się ze źródła promieniowania służącego do emisji cząstek albo promieniowania, badanej próbki oraz analizatora energii elektronów. Układ ten musi być zainstalowany w komorze próżniowej odpompowanej do ultra wysokiej próżni (tryb UHV – ultra high vacuum). W praktyce często jednak stosuje się dodatkową komorę próżniową *UHV* służącą specjalnym zabiegom przygotowania próbek. Jako źródła promieniowania do wzbudzenia fotoemisji w badanym materiale przy stosowaniu techniki XPS używa się źródła miękkiego charakterystycznego promieniowania X – przeważnie Al-Ka i Mg-Ka. W przypadku AES oraz SEM stosowane są działa elektronowe.

Dla sprawdzenia obecności poszczególnych domieszek oraz ich fazy skupienia stosowana jest również spektroskopia Ramanowska polegająca na analizowaniu monochromatycznego światła rozproszonego przez badany materiał na skutek zderzeń niesprężystych w tzw. zjawisku Ramana. Zjawisko powoduje zmianę (zwiększenie) długości fali, która jest specyficzna dla poszczególnych materiałów i fazy skupienia (struktura amorficzna, albo krystaliczna). Powiązaną ze sobą techniką służącą do analizy obecności pierwiastków chemicznych przy jednoczesnej morfologicznej charakteryzacji badanej powierzchni jest EDS (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) i SEM. Obie metody mogą być realizowane w różnych stanowiskach, z uwagi na relatywną prostotę, tych metod są one zazwyczaj realizowane na jednym stanowisku, co umożliwia wykorzystanie jedynej wiązki elektronowej. W SEM analizowane jest rozproszenie elektronów na badanej powierzchni, natomiast w EDS analizowane jest energetyczne widmo wygenerowanego za jej pomocą promieniowania X [95].

Diagnostyką pozwalającą na zmierzenie koncentracji pierwiastków na określonej głębokości w warstwie jest RBS (*Rutherford Back-Scattering*). W technice tej analizowana jest energia jonów rozproszonych (odbitych) od badanego materiału w zderzeniach sprężystych, która zależy od efektywności osłabiania wiązki jonów (*stoping Power*), specyficznej dla każdego materiału oraz od głębokości na jakiej nastąpiło odbicie.

Jeszcze jedną uzupełniającą techniką w badaniach zaimplantowanych próbek jest FTIR (*Fourier Transform-Infrared Spectroscopy*) pozwalająca na podstawie absorpcji promieniowania podczerwonego zidentyfikować molekularne składniki badanej próbki.

# 5.2 Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X - XPS

Metoda X-Rav Photoelectron Spectroscopy (XPS), znana również jako ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) służy identyfikacji pierwiastków i związków chemicznych na powierzchni zarówno izolatorów jak i przewodników na obszarze o średnicy od kilku mikronów do kilku milimetrów. Umieszczona w komorze próżniowej próbka poddana jest oddziaływaniu niskoenergetycznego monochromatycznego promieniowania X, które powoduje wybijanie elektronów z wewnętrznych powłok atomowych, których energia jest funkcją energii wiązania charakterystycznej dla danego pierwiastka. Metoda XPS opiera się właśnie na pomiarze widma energetycznego emitowanych w ten sposób elektronów. Kiedy emitowany jest elektron z powłoki wewnętrznej, na jego miejsce spada elektron z powłoki wyższej, co równoważone jest emisją elektronu Auger, lub wypromieniowaniem kwantu promieniowania X. Dzięki temu w zakresie badań wykonywanych metodą XPS mogą znaleźć się analizy elektronów Auger oraz promieniowania X.

Wzbudzone za pomocą promieniowania X elektrony rejestrowane są przez analizator energii elektronów zliczający liczbę elektronów o danej energii/prędkości i odtwarza na tej podstawie ich widmo energetyczne. Widmo składa się z maksimów charakterystycznych dla poszczególnych składników powierzchni, które po scałkowaniu dają miarę ilości pierwiastka reprezentowanego przez dane maksimum. Kształt maksimum i jego dokładna pozycja są wskazówką do oceny w jakim związku występuje pierwiastek [95].

Pomiary za pomocą XPS ograniczają się do niewielkiego zakresu grubości warstwy – energię wystarczającą do zarejestrowania posiadają elektrony wyemitowane na głębokości nie większej niż 2 – 5 nm, niemniej jednak, w przypadku zastosowania sputteringu jonowego możliwe jest zdejmowanie warstw materiału z rozdzielczością lepszą niż 10 nm [95]. Limity detekcji są na poziomie 0,1% składu atomowego i wahają się w niewielkim zakresie dla różnych pierwiastków poza izotopami wodoru i helu, które nie mogą być wykryte tą metodą. Badane próbki z reguły powinny mieć wymiary mniejsze

niż 25x25 mm i grubości mniejsze niż 12.5 mm. Próbki powinny być dostosowane do umieszczenia w komorze pod ciśnieniem na poziomie  $10^{-9}$  Torr.

Metoda z powodzeniem stosowana była do badania efektów implantacji w materiałach półprzewodnikowych [96][97] oraz wytwarzania nanokryształów [98][99].

# 5.3 Spektroskopia elektronów Augera - AES

Kolejna techniką charakteryzacji składu chemicznego warstwy powierzchniowej jest spektroskopia elektronów Augera (*Auger Electron Spectroscopy* - AES), a jej głównymi zaletami są doskonała rozdzielczość przestrzenna, czułość oraz możliwość detekcji lekkich pierwiastków. Granice detekcji wahają się w granicach 0,01-0,1% koncentracji atomowej. W odróżnieniu od XPS w AES elektrony Auger oraz kwanty promieniowania X są generowane z powierzchni pod wpływem pierwotnej wiązki elektronowej. W przypadku lekkich pierwiastków prawdopodobieństwo emisji elektronu Auger jest stosunkowo duże, dzięki czemu można dla nich uzyskiwać dobre czułości [95].

Podobnie jak w przypadku XPS mierzone jest widmo energetyczne wypromieniowanych elektronów, lecz w przypadku AES mierzone są elektrony Auger. Zjawiska rozproszeniowe ograniczają głębokość analizowanej warstwy do 2-3 nm, a profile głębokościowe zbierane są przy zastosowaniu pomocniczego sputteringu. Z uwagi na cechy zjawiska na grubość tą nie ma wpływu energia pierwotnej wiązki elektronów. Z oczywistych przyczyn, tak samo jak w XPS, w AES potrzebne jest spełnienie warunku działania w wysokiej próżni.

Próbki badane metodą AES z reguły nie mają wymiarów większych niż 18x12 mm i grubości większej niż 12 mm. Muszą być przewodnikami prądu elektrycznego, a w przypadku pomiarów warstw przewodzących, muszą być one poprawnie uziemione. Próbki izolatorów, lub pokryte grubymi (> 30 nm) izolacyjnymi warstwami nie mogą być badane tą metodą. Metoda AES została zastosowana do analizy efektów implantacji jonów węglowych [100].

#### 5.4 Elektronowa mikroskopia skaningowa SEM

Elektronowa mikroskopia skaningowa (*Scanning Elektron Microscopy* - SEM) działa w analogiczny sposób do mikroskopii optycznej, z tym, że zamiast wiązki promieniowania w zakresie widzialnym wykorzystuje wiązki elektronów, dzięki czemu możliwe jest uzyskiwanie powiększeń rzędu 100 000 razy. W SEM elektrony emitowane są w sposób termiczny, a ich zakres energetyczny dotyczy przedziału: od ~100 eV do kilkudziesięciu keV w zależności od celu prowadzonej analizy. Wiązki elektronów są skupiane (nawet do przekroju równego 1 nm średnicy) i przemieszczane za pomocą odpowiednio skonfigurowanych pól elektrostatycznych [95]. Pod wpływem sprężystych i niesprężystych zderzeń z analizowanej powierzchni wybijane są elektrony nazywane elektronami rozproszonymi wstecznie (backscattered) o energiach porównywalnych do energii elektronów padających. Dodatkowo emitowane są tzw. elektrony wtórne pochodzące z niesprężystych zderzeń z jądrami atomowymi, które posiadają energię nie mniejszą niż 50 eV. W celu uzyskania obrazu SEM powierzchnia próbki skanowana jest wiązką elektronów przy użyciu wzorca rastrowego, a dla każdego punktu pomiarowego rozproszone elektrony rejestrowane są za pomocą detektorów scyntylacyjnych lub opartych na ciele stałym (detekory półprzewodnikowe – komórki ze złączem p-n, złączem metal półprzewodnik). Przy pomocy osobnych detektorów możliwa jest rejestracja zarówno elektronów rozproszonych (z optymalną rozdzielczością 5,5 nm) jak i wtórnych (możliwa rozdzielczość  $\sim 1,5 - 3,5$  nm).

Metoda nie wymaga ultra wysokiej próżni (przeważnie  $10^{-5} - 10^{-7}$  Torra), a dodatkowo badanie próbek nieprzewodzących, lub nie przystosowanych do warunków próżniowych może odbywać się przy wyższych ciśnieniach (aż do 2 Torr). W dużych komorach metodą SEM można mierzyć próbki o wymiarach do 200 lub nawet 300 mm i grubości do 50 mm. Jeżeli wykorzystywana jest rejestracja elektronów wtórnych badana powierzchnia musi być przewodząca lub pokryta warstwą przewodnika.

## 5.5 Energetyczna spektroskopia promieniowania X-EDS

Energetyczna spektroskopia promieniowania X (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* - EDX) jest techniką mikroanalizy składu chemicznego próbki realizowaną najczęściej przy wykorzystaniu źródła elektronów w układzie mikroskopii SEM. W technice tej wykorzystuje się rejestrację promieniowania X generowanego na skutek oddziaływania z badaną powierzchnią wiązki elektronowej używanej w układzie SEM. Dzięki zaletom układu ogniskowania wiązki możliwa jest analiza chemiczna obszarów o średnicach mniejszych nawet niż 1 mikron.

W metodzie EDX analizowaną wielkością jest energia kwantu promieniowania, która jest charakterystyczna dla każdego pierwiastka i mierzona jest na podstawie powstającego pod jej wpływem w detektorze ładunku elektrycznego. Dzięki zmierzeniu liczby kwantów w poszczególnych przedziałach energetycznych możliwa jest rejestracja widma przedstawiającego skład chemiczny badanej próbki. Minimalne ilości pierwiastka jakie można wykryć dzięki tej metodzie mogą sięgać 1% koncentracji atomowej [95].

# 5.6 Spektroskopia rozpraszania Rutherforda - RBS

Spektroskopia rozpraszania Rutherforda (Rutherford Backscattering Spektrometry -RBS) polega na mierzeniu składu chemicznego oraz struktury powierzchni materiału na podstawie widma wstecznie rozproszonej na skutek zderzeń sprężystych wysokoenergetycznej wiazki jonów (najczęściej czasteczek alfa, rzadziej protonów). System do pomiarów RBS składa się z reguły ze źródła jonów, liniowego akceleratora przyspieszającego wiązkę do energii 1-3 MeV oraz najczęściej półprzewodnikowego (krzemowego) detektora rozproszonych jonów. Układy akceleratora buduje się w wariancie jedno lub dwustopniowym (tzw. akcelerator tandem). W układzie typu tandem możliwe jest uzyskiwane wyższych energii ze względu na to, że najpierw przyspiesza się w nim jony ujemne, które następnie tracą elektrony i są przyspieszane przez drugi stopień jony dodatnie. Detektory półprzewodnikowe pozwalają mierzyć energię jako rozproszonych jonów, ponieważ to od niej zależy liczba nośników powstających w złączu p-n na skutek oddziaływania z jonami. Podstawowym parametrem pozwalającym na charakteryzację materiałów jest tzw. współczynnik kinetyczny będący stosunkiem energii jonów rozproszonych do energii jonów padających. Zjawisko rozpraszania zależy od masy atomowej pierwiastków na badanej powierzchni przekładającej się na przekrój czynny na zderzenie oraz mocy hamowania (stoping power) wynikającej z oddziaływania z elektronami. Dzięki temu drugiemu zjawisku RBS może służyć do pomiarów profili głębokościowych składu chemicznego próbki.

## 5.7 Spektroskopia Ramanowska

Spektroskopia Ramanowska wykorzystuje rozproszenie promieniowania fal elektromagnetycznych w ośrodku, któremu towarzyszą sprzężenia z drganiami rotacyjnymi i wibracyjnymi w cząsteczkach i z drganiami sieci krystalicznej. Podczas naświetlania próbki promieniowaniem laserowym na skutek transferu energii między fotonami i fononami długość fali zostaje wydłużona (rozpraszanie stokesowskie) lub

skrócona (rozpraszanie anty-stokesowskie). Wyniki spektroskopii Ramanowskiej są niezwykle cenne, ponieważ dostarczają informacji o rodzaju wiązań obecnych w badanej próbce, co jest szczególnie użyteczne w przypadku materiałów półprzewodnikowych opartych na tlenkach krzemu i germanu, gdzie może służyć do identyfikowania struktur krystalicznych.

Zjawisko rozpraszania Romanowskiego, niestety, w wielu wypadkach zachodzi ze zbyt słabą intensywnością by w prosty sposób rejestrować efekt występowania tego zjawiska, w związku z czym często stosuje się różne modyfikacje tej metody takie jak *Surface Enhanced Raman Spectroscopy* (SERS), *Resonance Raman spectroscopy*, *Tip-Enhanced Raman Spectroscopy* (TERS) i wiele innych. Bardzo istotne dla rozwoju metody może okazać się opracowanie jej nowego wariantu wykorzystującego zdobycze nanotechnologii [101]. Spektroskopia ramanowska jest techniką powszechnie stosowaną do badania struktur nanokrystalicznych [102-104], a w szczególności wytworzonych metodami implantacji jonów [105].

# 5.8 Spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera - FTIR

Spektroskopia w zakresie podczerwieni (IR) z transformatą Fouriera (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy* - FTIR) jest techniką analityczną pozwalającą identyfikować materiały organiczne (i niektóre nieorganiczne) na podstawie absorpcyjnego widma w promieniowaniu podczerwonym. Widmo światła IR jest badane po przejściu przez badaną próbkę. Zaabsorbowane fragmenty widma odpowiadają przejściom ze stanu podstawowego do wzbudzonych promieniowaniem stanów wibracyjnych i są charakterystyczne dla poszczególnych związków chemicznych, co pozwala na ich identyfikację [95]. Możliwe jest zastosowanie jakościowego, albo ilościowego wariantu tej metody. FTIR jest stosowane do identyfikacji nanokryształów w materiałach półprzewodnikowych [106][107].

# 6. SFORMUŁOWANIE TEZY I CELU PRACY ORAZ ZAKRESU BADAŃ

# 6.1 Teza i cel pracy

Na podstawie opisanych wcześniej właściwości różnych źródeł jonów w szczególności służących do implantacji i depozycji jonów dla modyfikacji materiałów można sprawdzić, czy laserowe źródło jonów (LIS) może być wykorzystane do tego celu z zapewnieniem poprawy parametrów urządzenia przeznaczonego do implantacji. W pierwszych rozdziałach niniejszej pracy (Rozdziały 2, 3 i 4 ) opisano najważniejsze właściwości plazmy wytwarzanej laserem, metody i aparaturę stosowane do jej badania oraz możliwości zastosowań laserowego źródła jonów. Rozpatrując możliwość zastosowania LIS do implantacji realizowanej celem modyfikacji właściwości materiałów w Rozdziałe 5 przedstawiono najważniejsze metody stosowane do badań materiałowych.

Opisane w poprzednich rozdziałach pracy badania charakterystyk jonów emitowanych z plazmy wytwarzanej laserem i metody optymalizacji parametrów strumienia tych jonów wykazały potrzebę podjęcia pracy badawczej celem opracowania, przebadania i zoptymalizowania laserowego źródła jonów (LIS) dla efektywnej implantacji. Jak wykazano, LIS ma wiele zalet, takich jak: możliwość produkcji jonów wszystkich pierwiastków stosowanych jako tarcze naświetlane laserem (targety), łatwość określania parametrów strumienia jonów przez dobór parametrów impulsów laserowych oddziałujących z targetem (energia, czas trwania i częstość powtarzania impulsów, długość fali i gęstość mocy wiązki laserowej), łatwość automatyzacji układu.

W układzie LIS przystosowywanym do implantacji powinny być wyeliminowane, albo bardzo ograniczone wady plazmy laserowej jako technologicznego źródła jonów, mianowicie: mała energia i szerokie widmo energetyczne jonów emitowanych z plazmy wytwarzanej laserem repetytywnym o małej energii, emisja z tarczy naświetlanej laserem, obok wybranych jonów, także jonów zanieczyszczeń i neutrałów (atomów, cząsteczek i drobin materialnych), które docierają do implantowanej próbki. Nie można stosować laserów o dużej energii do technologicznych układów LIS, dlatego, że są duże i drogie. Inne wady mogą być zniwelowane przez zastosowanie odpowiednich rozwiązań konstrukcyjnych, w szczególności układów elektrostatycznych do odpowiedniego formowania strumienia jonów produkowanych laserem. Dodatkową motywacją dla podejmowania pracy mającej na celu opracowanie efektywnego laserowego implantatora jonów jest wzrastające zainteresowanie technologią implantacji jonów stosowaną do modyfikacji różnych materiałów w szczególności do wytwarzania materiałów półprzewodnikowych nowej generacji (na przykład nanokryształów).

Na podstawie powyżej skrótowo przedstawionego znaczenia dokładniejszego zbadania procesów generacji jonów i optymalizacji laserowego źródła jonów dla implantacji jonów celem modyfikacji materiałów, sformułowano następującą tezę pracy doktorskiej:

Laserowe źródło jonów z repetytywnym laserem o małej energii w impulsie i z zastosowaniem odpowiedniego układu elektrostatycznego umożliwiającego selekcję, przyspieszanie i skupianie wybranych jonów po optymalizacji rozwiązań konstrukcyjnych i działania całego układu jest efektywnym urządzeniem do implantacji jonów, w szczególności implantacji jonów germanu w warstwie SiO<sub>2</sub>, celem formowania w tej warstwie nanokryształów germanu po wygrzaniu zaimplantowanej próbki.

Optymalizację parametrów strumienia jonów może być skutecznie przeprowadzona za pomocą sprawdzonych diagnostyk jonowych, a efektywność implantacji jonów germanu w warstwie SiO<sub>2</sub> może być sprawdzona za pomocą odpowiednich metod pomiarowych stosowanych w badaniach materiałowych.

Celem ogólnym pracy jest sprawdzenie tezy pracy poprzez opracowanie i zastosowanie metody optymalizacji warunków laserowej produkcji jonów dla potrzeb kontrolowanej modyfikacji materiałów półprzewodnikowych oraz sprawdzenie efektywności tej metody ze szczególnym uwzględnieniem możliwości produkowania nanokryształów germanu w warstwie SiO<sub>2</sub>. Cele szczegółowe realizacji niniejszej pracy są określone w programie badań realizowanym w kolejnych rozdziałach niniejszej dysertacji.

# 6.2 Sformułowanie programu badawczego

W celu udowodnienia prawdziwości tezy sformułowany został program badawczy, który obejmował kolejne etapy badań naukowych i testów udoskonalanych rozwiązań konstrukcyjnych w szczególności układu elektrostatycznego do selekcji, przyspieszania i ogniskowania jonów. Najpierw badano proces bezpośredniej implantacji jonów o dużej energii generowanych za pomocą dużego lasera PALS w Pradze Czeskiej oraz przy użyciu standardowego lasera Nd:YAG w IFPiLM (Rozdział 7). Po dobraniu parametrów strumienia jonów germanu i zaimplantowaniu ich w próbkach SiO<sub>2</sub> wykonano badania materiałowe tych próbek. Następnie badano implantację jonów germanu generowanych laserem o małej energii w laboratoriach w IFPiLM i w INFN-LNS (w Katanii, Sycylia) kierując strumień tych jonów bezpośrednio na próbki SiO2, albo po przejściu przez układy elektrostatyczne o różnej konstrukcji formujące parametry wiązki tych jonów (Rozdział 8). Oryginalne rozwiązania układu elektrostatycznego umożliwiającego selekcie. przyspieszanie i ogniskowanie wiązki jonów germanu (układ z elektroda "cylindryczną" i układ z elektrodą "sferyczną") przedstawiono w Rozdziałach 9 i 10. W rezultacie przeprowadzonych badań implantacji jonów Ge w warstwie SiO<sub>2</sub> z użyciem tych układów pokazano możliwość formowania struktur krystalicznych w zaimplantowanych próbkach, po ich wygrzaniu w odpowiedniej temperaturze. Potwierdziły to badania materiałowe, które wykazały też minimalną depozycję germanu (atomów i drobin materialnych) na powierzchni implantowanej próbki przy stosowaniu elektrody "cylindrycznej" i "sferycznej".

Podsumowanie rezultatów przeprowadzonych badań i realizacji celu niniejszej pracy doktorskiej przedstawiono w Rozdziale 11.

# 7. BEZPOŚREDNIA IMPLANTACJA JONÓW GENEROWANYCH LASEREM

# 7.1 Bezpośrednia implantacja jonów generowanych impulsami lasera o dużej energii w Ośrodku Badawczym PALS w Pradze

### 7.1.1 Wprowadzenie

Z wykorzystaniem układu lasera PALS w Ośrodku PALS w Pradze (Rep. Czeska) [108] przeprowadzone zostały eksperymenty mające na celu optymalizację bezpośredniej implantacji jonów w materiałach półprzewodnikowych przy użyciu umiarkowanych dawek wysokoenergetycznych jonów. Mimo, że do przemysłowej laserowej implantacji jonów wykorzystywane są z reguły lasery o niższej energii impulsu i wysokiej częstotliwości repetycji, w celu zbadania implantacji jonów wysokoenergetycznych należało skorzystać z zalet lasera o dużej mocy, jakim jest układ PALS. Lasery o energii od kilkudziesięciu do kilkuset Jouli były stosowane już do badania implantacji jonów metalicznych (Ag, Ta) w podłożach aluminiowych i węglowych za pomocą lasera PERUN (w latach sześćdziesiątych w Instytucie Fizyki ANRC w Pradze) [109][110] i także lasera PALS [111][112]. W eksperymentach tych uzyskano maksymalną głębokość implantacji rzędu kilkuset nm [113-115], a zmierzona koncentracja jonów, zmierzona metodą RBS sięgała 10<sup>16</sup> cm<sup>-1</sup>. Obiecujące wyniki wcześniejszych badań były przesłanką do weryfikacji metody implantacji wysokoenergetycznych jonów produkowanych laserem dużej mocy do materiałów półprzewodnikowych. W tych eksperymentach implantowano jony Ge produkowane laserem do próbek SiO<sub>2</sub>, ustawionych w różnych odległościach (Rys. 7.1) [53].

### 7.1.2 Układ eksperymentalny i wyniki badań emisji jonów

Do badania implantacji produkowanych laserem PALS jonów germanu w warstwie SiO<sub>2</sub> zastosowano zestaw eksperymentalny pokazany na Rys. 7.1 [53] . Fotografia tego układu przy otwartej komorze plazmowej jest widoczna na Rys. 7.2.

Schemat układu pomiarowego pokazany na Rys. 7.1 przedstawia rozmieszczenie głównych elementów pomiarowych, czyli kolektorów jonów i elektrostatycznego analizatora energii jonów.



**Rys. 7.1.** Schemat układu eksperymentach stosowanego do badań implantacyjnych z użyciem lasera PALS.



**Rys. 7.2** Widok stanowiska eksperymentach stosowanego do badań implantacyjnych z użyciem lasera PALS.

Typowy sygnał jonowy zarejestrowany przez kolektor ringowy umieszczony w odległości 191 cm od tarczy, w pobliżu wlotu do analizatora, przedstawia charakterystyczne grupy jonów ekspandujących z plazmy generowanej laserem (Rys. 7.3).



**Rys 7.3** *Typowy sygnał jonów Ge z kolektora ringowego uzyskany w układzie eksperymentalnym pokazanym na Rys. 7.1.* 

W celu uzyskania parametrów wiązki jonów Ge odpowiednich dla bezpośredniej implantacji wykorzystano wiązkę lasera PALS o długości fali 438 nm (trzecia harmoniczna podstawowej długości fali lasera jodowego = 1315 nm) [108]. W trzech seriach pomiarów, w których liczby impulsów laserowych wynosiły 21, 17 i 17 o energiach odpowiednio 17, 51 i 34 J, jony ekspandowały z plazmy generowanej wiązką laserową padającą na target pod kątem 30°. Zogniskowana wiązka na powierzchni targetu w kolejnych seriach miała średnicę 0,54, 1.1 oraz 0.7 mm, co przekładało się na gęstości mocy wynoszące odpowiednio ~2x10<sup>13</sup>, 1,4x10<sup>11</sup> oraz 2,2x10<sup>15</sup> W/cm<sup>2</sup>. Jak pokazuje Rys. 7.1, układ pomiarowy stanowi elektrostatyczny analizator jonów (IEA) wykorzystany do pomiarów rozkładu energetycznego i krotności jonizacji jonów oraz zestaw pięciu kolektorów jonów, służących do pomiaru średniej energii oraz rozkładu kątowego ekspandujących jonów. Zestaw ten składał się z 4 kolektorów płaskich uziemionych w osłonach cylindrycznych, umieszczonych pod różnymi kątami do normalnej do tarczy i kolektor pierścieniowy (ringowy) umieszczony przed analizatorem energii jonów.

W badaniach bezpośredniej implantacji jonów Ge, implantowanymi próbkami były warstwy SiO<sub>2</sub> nałożone na podłoże Si. Próbki te były umieszczone w odległościach 17, 31 oraz 83 cm od źródła jonów.



**Rys. 7.4** *Rekonstrukcja sygnału jonowego zarejestrowanego w eksperymencie* przeprowadzonym z użyciem lasera PALS.

Sumaryczny sygnał jonowy zarejestrowany za pomocą kolektora jonów można poddać rekonstrukcji celem odtworzenia sygnałów pochodzących od różnych grup jonów. Przykładowy przebieg sygnału jonowego uzyskany dla fluencji lasera na poziomie ~7,7 kJ/cm<sup>-3</sup> przedstawiony jest na Rys. 7.4, wraz z przebiegami uzyskanymi na podstawie rekonstrukcji wykorzystującej zmierzone widma energetyczne różnych jonów o różnych krotnościach jonizacji uzyskane za pomocą IEA. W rekonstruowanym sygnale odseparowano udział lekkich jonów zanieczyszczeń. Na rysunku pokazany jest również uśredniony rozkład krotności jonizacji jonów Ge w zależności od czasu przelotu. Na podstawie tych wyników wyodrębnić można trzy grupy jonów osiągających detektor w różnym czasie. Pierwsza z nich pochodzi od jonów zanieczyszczeń oraz szybkich jonów Ge, których maksymalny prąd jest rejestrowany przez kolektor po 1.2 µs, drugą grupę stanowią termiczne jony Ge, których maksimum prądu pojawia się po ok. 3 µs, natomiast trzecia grupa to powolne jony Ge wygenerowane w sposób pośredni przez promieniowanie X emitowane przez gorącą plazmę. Ta ostatnia grupa dociera do kolektorów dopiero po

ok. 18  $\mu$ s. Typowe widmo IEA dla parametru E/z = 800 V (gdzie E – odchylające pole elektryczne w analizatorze) przedstawione jest na Rys. 7.5.

Maksymalna krotność jonizacji uzyskana w tym eksperymencie to 21+. Wstawka w Rys. 7.5 przedstawiająca rozdzielone maksima jonów Ge o krotności 4+ odpowiadające 5 różnym izotopom Ge, co potwierdza doskonałą rozdzielczość masową przyrządu.



Rys. 7.5 Widmo uzyskane na PALS za pomocą IEA dla jonów germanu



Rys. 7.6 Zależność prądu jonowego od intensywności impulsu lasera

Istotnym celem eksperymentów było zbadanie zależności prądu jonowego oraz maksymalnej energii jonów od intensywności impulsu laserowego. Pierwsza z tych zależności zilustrowana jest na Rys. 7.6. Pomiary dowiodły, że dla niskich fluencji promieniowania laserowego wytwarzane są duże prądy jonów o stosunkowo niskiej energii. Wraz ze wzrostem gęstości mocy promieniowania laserowego nasilają się zjawiska ambipolarnej akceleracji jonów, które wraz z innymi anomalnymi mechanizmami zachodzącymi w tego typu plazmie prowadzą do generacji szybkich jonów Ge o wysokim stopniu jonizacji [116].

Wyniki pomiarów podsumowane w Tab. 7.1 pozwalają na dobór odpowiednich parametrów oddziaływania laser-target, w celu uzyskania założonej efektywności implantacji jonów Ge w warstwie SiO<sub>2</sub>.

**Tab. 7.1** Energie poszczególnych grup jonów i gęstość prądowa w zależności od gęstości<br/>energii lasera.

	Gęstość Energii Lasera [J/cm <sup>2</sup> ]		
	54	$7,7x10^{3}$	x10 <sup>5</sup>
Jony szybkie, energia maksymalna, E <sub>i,max</sub>	70 keV	400 keV	500 keV
Jony szybkie, energia pikowa , E <sub>i,peak</sub>	20 keV	120 kev	200 keV
Jony termiczne, E <sub>i,peak</sub>	1,3 keV	3.8 keV	5 keV
Gęstość prądowa, j <sub>i,max</sub>	$20 \text{ A/cm}^2$	$5 \text{ A/cm}^2$	$0,4 \text{ A/cm}^2$

# 7.1.3 Badania zaimplantowanych próbek metodami diagnostyk materiałowych

Koncentracje oraz głębokości implantacji odpowiadające poszczególnym seriom implantacyjnym zmierzone zostały za pomocą metody RBS. Pomiary te, poza ustaleniem wyżej wymienionych parametrów, pozwoliły na eksperymentalną weryfikację obliczeń rozkładu energetycznego implantowanych jonów na podstawie *ion stoping power*, znanej dla danych warunków.



**Rys..** 7.7. Przykładowe widmo RBS dla próbki oddalonej od targetu o 17 cm (energia impulsu laserowego: ~51 J, średnica wiązki na powierzchni targetu: ~11 mm, gęstości energii lasera: ~54 J/cm<sup>2</sup>).



**Rys. 7.8.** *Przykładowe widmo RBS dla próbki oddalonej od targetu o 17 cm (energia impulsu laserowego: ~35 J, średnica wiązki laserowej na powierzchni targetu: ~0.07 mm, gęstości energii lasera: ~~9x106 J/cm^2).* 

Uzyskane wyniki były spójne z przewidywaniami wynikającymi z pomiarów uzyskanych przy pomocy diagnostyk jonowych. Na Rys. 7.7 i 7.8 przedstawione są widmo RBS. Na podstawie wyników przedstawionych na Rys. 7.7 koncentracja zaimplantowanych jonów została ustalona na ~1.4x10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup> przy głębokości implantacji ~300 nm. Maksymalna energia implantowanych jonów oszacowana została na ~500 keV, co odpowiada przedstawionej w Tabeli 7.1 maksymalnej energii jonów przy najwyższej mocy promieniowania laserowego. Zgodnie z przewidywaniami, dla maksymalnej fluencji

wiązki laserowej mniejsza była koncentracja zaimplantowanych jonów, która na głębokości 200 nm wynosiła ~ $3.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . W tym przypadku jednak znacznie większa była maksymalna głębokość implantacji dochodząca do 800 nm – Rys. 7.8.

Próbki scharakteryzowane zostały również za pomocą metody XPS. Wyniki uzyskane przed i po trawieniu jonami Ar<sup>+</sup> dla próbki oddalonej o 17 cm przedstawiono na Rys. 7.9 [56]. Na Rys. 7.10 przedstawiono rozkłady koncentracji składników w badanej próbce, określone zależnością czasu mierzono na podstawie pomiarów wpływ trawienia strumieniem jonów Ar<sup>+</sup>.



**Rys 7.9** *Przykładowe widma XPS dla próbki oddalonej od targetu o 17 cm przed i w trakcie trawienia jonami*  $Ar^+$ .



**Rys. 7.10** *Wpływ czasu trawienia próbki jonami Ar*<sup>+</sup> *na koncentracje poszczególnych składników badanej warstwy. 1 s trawienia odpowiada 0.5 nm.* 

## 7.1.4 Podsumowanie

Eksperymenty przeprowadzone z użyciem lasera PALS udowodniły możliwości przeprowadzenia skutecznej implantacji jonów generowanych tym laserem w podłożach półprzewodnikowych metodą bezpośrednią (bez dodatkowego przyspieszania polami elektrycznymi). W szczególności, najwyższą koncentrację implantowanych jonów na poziomie  $10^{16}$  cm<sup>-2</sup> uzyskana została w próbce ustawionej w odległości 17 cm od źródła jonów. Badania dowiodły, że wykorzystując metodę bezpośrednią z użyciem układu typu PALS, który dostarcza impulsy o fluencji na poziomie 50 Jcm<sup>-2</sup> na powierzchni o średnicy 11 mm, można uzyskać koncentrację zaimplantowanych jonów wyższą od ~ $10^{15}$  cm<sup>-2</sup> już po 10 – 20 strzałach. Ponadto, mimo większej przydatności mniejszych laserów repetytywnych do implantacji jonów na skalę przemysłową układ PALS dowiódł swej przydatności jako interesujące narzędzie do badania implantacji wysokoenergetycznych jonów.

# 7.2 Bezpośrednia implantacja jonów przy użyciu impulsów lasera o średniej energii - eksperymenty w IFPILM

# 7.2.1 Wstępne badania

#### 7.2.1.1 Układ pomiarowy

Do wstępnych badań implantacyjnych przeprowadzonych w IFPiLM została wykorzystana komora próżniowa o długości ok. 1m, w której możliwe były badania parametrów ekspansji jonów emitowanych z plazmy generowanej laserem, w szczególności pomiarów energii i rozkładów kątowych emitowanych jonów. Do generacji jonów wykorzystywano laser repetytywny Nd:YAG o energii impulsu ~0,5J i czasie trwania 3,5 ns. Długość fali promieniowania laserowego wynosiła 1,06µm, repetycja impulsów - do 10 Hz.

Pomiar energii i krotności jonizacji jonów został przeprowadzony przy użyciu elektrostatycznego analizatora jonów połączonego z otwartym powielaczem elektronowym. Analizator umieszczony był pod kątem prostym do powierzchni tarczy. Kolektory jonów zostały rozmieszczone pod różnymi kątami dla określenia rozkładów kątowych emisji jonów. Kolektory jonów zostały rozmieszczone pod różnymi kątami dla określenia rozkładów kątowych emisji jonów. Kolektory te rozmieszczono w sposób następujący: IC1 7,2°, IC2 6°, IC3 4.7°, IC4 3,6°, IC5 2,4°, IC6 0°, IC7 -2,4°, IC8 -3,6°

w stosunku do normalnej do tarczy i w odległości 70 cm od jej powierzchni [56]. Układ eksperymentalny przedstawiony jest na Rys. 7.11.



**Rys 7.11** Schemat eksperymentalnego układu IFPiLM do pomiarów parametrów jonów Ge generowanych z zastosowaniu lasera repetytywnego.

#### 7.2.1.2 Wyniki

W układzie pomiarowym przedstawionym powyżej zostało wykonanych dziewięć serii laserowych przy ogniskowaniu wiązki laserowej w różnych miejscach na tarczy. W celu zminimalizowania zanieczyszczeń uwalnianych laserem z powierzchni tarczy a następnie osadzanych na implantowanej próbce, najpierw został wykonana seria czyszcząca powierzchnię tarczy. W sumie oddano ~1000 strzałów przy energii lasera na poziomie ~540 mJ, w celu zaimplantowania w próbce dużej liczby jonów niezbędnej do efektywnej analizy materiałowej. Zastosowano dwie wartości intensywność lasera  $I_L = 2.5 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$  przy wielkości plamki na tarczy  $D_f = 3 \text{ mm}$  i intensywność  $I_L = 1.4 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$  przy wielkości plamki  $D_f = 0.4 \text{ mm}$ , celem porównania parametrów tworzonej plazmy. Rozkład kątowy strumienia jonów zarejestrowany za pomocą zestawu kolektorów jonów przedstawiono na Rys. 7.12 [56]. Maksymalny prad jonowy obserwowany był prostopadle do tarczy, a maksymalna energia wyliczona metodą czasu przelotu dla intensywności lasera  $I_L = 2.5 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$  wynosiła 1 keV, a dla intensywności  $I_L = 1.4 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$  wynosiła 3 keV. Na Rys. 7.13 szczegółowo porównano sygnały uzyskane za pomocą kolektorów ustawionych pod różnymi kątami do normalnej do tarczy. W Tab. 7.2 zestawiono wyniki obliczeń całkowitego strumienia jonów germanu w miejscu ustawienia implantowanych próbek w komorze - jak pokazano na Rys. 7.11 [56].



**Rys 7.12** Sygnały z kolektorów jonów obrazujących rozkład kątowy prądu jonowego uzyskane dla próbki Ge przy następujących parametrach układu ogniskowania wiązki na tarczy:  $E_L = 0,54 J$ ,  $t_L = 3 ns$ ,  $D_f = 3 mm$ ,  $I_L = 2.5x10^9 W/cm^2$ , f = 39 cm.



**Rys. 7.13** *Przykładowy sygnał jonowy zarejestrowany przez kolektory umieszczone pod* różnymi kątami przy następujących parametrach wiązki laserowej:  $E_L = 0.54 J$ ,  $D_f = 3$ mm,  $I_L = 2.5 \times 10^9 W/cm^2$ .

Obliczenia strumienia jonów Ge docierających do określonych miejsc w komorze plazmowej wykonane zostały na podstawie sygnałów z kolektorów jonowych i widm jonów zarejestrowanych za pomocą analizatora energii jonów (IEA) dla intensywności lasera  $I_L = 2,5 \times 10^9$  W/cm<sup>2</sup>.

**Tab. 7.2** Całkowity strumień jonów Ge padający na powierzchnię próbek zlokalizowanych w odległości 12 i 24 cm od tarczy pod kątami 0° i 30° do normalnej do tarczy dla ~1000 strzałów lasera.

	0°	30°
12 cm	$4.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	$3.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
24 cm	$1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	$1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$



**Rys.7.14** *Przykładowe widma IEA zarejestrowane przy intensywności lasera:*  $I_L = 2.5 \times 10^9 W/cm^2$ .



**Rys.7.15** *Przykładowe widma IEA zarejestrowane przy intensywności lasera:*  $I_L = 1.4x10^{11}$  *W/cm*<sup>2</sup>.

Wyniki uzyskane za pomocą elektrostatycznego analizatora jonów pokazują, że maksymalna krotność jonizacji jonów Ge przy intensywności lasera  $I_L = 2,5 \times 10^9$  W/cm<sup>2</sup> wynosi 2+, a przy  $I_L = 1.4 \times 10^{11}$  wynosi 9+. Przykładowe widma zarejestrowane za pomocą analizatora IEA przy określonym napięciu odchylającym (E/z) przedstawiono na Rys. 7.14 i 7.15. Widma jonów zapisane przy oddziaływaniu wiązki laserowej ze świeżą powierzchnią na tarczy pokazują jony lekkich zanieczyszczeń pochodzące od wodoru (H), węgla (C) i tlenu (O) zaabsorbowanych na powierzchni tarczy germanowej.

W celu oszacowania liczby jonów Ge, które mogą być zaimplantowane w próbce w stosunku do wszystkich jonów generowanych laserem w oddziaływaniu z tarczą Ge przeprowadzone zostały pomiary kątowego rozkładu rozlotu jonów. Badania te zostały zrealizowane poprzez pomiar sygnałów i prądu jonowego z zestawu kolektorów w układzie, który został przedstawiony na Rys. 7.16. W układzie zastosowano uziemioną tubę w celu odizolowania kolektorów od komory próżniowej i w przypadku eksperymentów z zastosowaniem potencjału w celu ujednorodnienia pola.



**Rys. 7.16** *Rozmieszczenie kolektorów jonów dla pomiarów rozkładu kątowego rozlotu jonów.* 

Rozmieszczenie kolektorów jakie przedstawiono na Rys. 7.16 pozwoliło na zmierzenie rozkładu ekspansji jonów w zakresie kątów od -9 do 9 stopni względem normalnej do tarczy. Uzyskane wyniki przedstawione są na Rys 7.17.



Rys. 7.17 Rozkład kątowy rozlotu jonów w układzie przedstawionym na Rys. 7.16.

Jak pokazano na Rys. 7.17 rozkład kątowy strumienia jonów jest stosunkowo równomierny. Oznacza to, że w przypadku zastosowania dużych powierzchni implantowanej próbki można by uzyskać równomierną implantację. Jednakże taki proces będzie mało efektywny ze względu na niewystarczające intensywności strumienia jonów ekspandujących w zakresie mierzonych kątów. Zdecydowana większość jonów jest tracona w szerokim kącie bryłowym, a tylko niewielka ich część jest rejestrowana przez kolektory i może być wykorzystana do (w miarę równomiernej) implantacji.

Jak wykazano na podstawie wykonanych eksperymentów jony generowane w plazmie laserowej emitowane są w szerokim kącie bryłowym, a jony mające określone krotności jonizacji różnią się energią w szerokim przedziale. Daje to przeświadczenie, że w układzie stosowanym do bezpośredniej jonizacji niemożliwa jest ani przestrzenna ani czasowa separacja poszczególnych grup jonów, w tym eliminacja jonów zanieczyszczeń. Wyniki przeprowadzonych pomiarów mają zasadnicze znaczenie dla opracowania laserowego źródła jonów przydatnego do efektywnej i precyzyjnej implantacji jonowej. Wskazują one na konieczność stosowania w LIS dodatkowych układów elektrostatycznych dla zwiększenia energii jonów produkowanych laserem oraz dla znacznego zawężenia ich rozkładów energetycznych i kątowych. Należy opracować metodę eliminacji jonów zanieczyszczeń, neutrałów (atomów i molekuł) i cząstek stałych ze strumienia jonów emitowanych z tarczy, w wyniku oddziaływania lasera. Te zagadnienia są omówione w następnych rozdziałach.

# 7.2.2 Badania w zmodyfikowanym układzie eksperymentalnym i badania materiałowe

### 7.2.2.1 Zmodyfikowany układ eksperymentalny

Po wstępnych badaniach strumieni jonów Ge generowanych laserem i ich implantacji w próbkach SiO<sub>2</sub> opisanych w poprzednim punkcie do dalszych dokładniejszych badań zastosowano zmodernizowany układ pokazany na Rysunku 7.18 [124]. W nowej konfiguracji do generacji jonów głównie Ge, ale także Al, Si i Cu zastosowano ten sam laser repetytywny Nd:YAG (1.06 μm, 3.5 ns, <0.8 J, <10 Hz) i podobny układy diagnostyczne tzn. kolektory jonów (IC) i elektrostatyczny analizator energii jonów (IEA). Zdjęcie nowego stanowiska pokazano na Rys. 7.19. Innym wariantem rozwiniętym w czasie badań był układ hybrydowy przedstawiony na Rys. 7.20 [124]. W tej konfiguracji uzyskano możliwość jednoczesnej implantacji próbki dwoma rodzajami jonów z hybrydowego targetu, takiego jak przedstawiony na wstawce na Rys. 7.20. Implantacja hybrydowa [124] została zrealizowana, jednak jej wyniki przekraczają zakres materiału tej pracy.



**Rys 7.18** Schemat nowej wersji układu, który zastosowano w IFPiLM do charakteryzacji jonów Ge produkowanych laserem repetytywnym i do badania implantacji tych jonów w warstwie SiO<sub>2</sub>.

Celem eksperymentów było przeprowadzenie laserowej depozycji i implantacji jonów Ge w warstwie SiO<sub>2</sub> dla wytwarzanie w tej warstwie krystalicznych nanostruktur Ge. Takie nanokryształy znajdują zastosowanie w budowie nowych elektronicznych podzespołów półprzewodnikowych.



**Rys. 7.19.** Zdjęcie nowej wersji układu zastosowanego w IFPiLM do charakteryzacji jonów Ge produkowanych laserem repetytywnym i do badania implantacji tych jonów w warstwie SiO<sub>2</sub>.

Opisany powyżej układ eksperymentalny wykorzystano również w celu przeprowadzenia badań zjawiska wzbudzanej laserowo depozycji cienkich warstw materiałów półprzewodnikowych. Eksperymenty wykonano w IFPILM przy współpracy zespołu z Uniwersytetu METU w Ankarze. Jako targety zastosowano specjalnie w tym celu przygotowane próbki o składzie Si(70%)+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(30%) oraz Si(50%)+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(50%).



**Rys. 7.20** *Schemat hybrydowy ustawienia próbek SiO*<sub>2</sub> *względem targetu i wiązki laserowej.* 

Jako podłoże wykorzystano głównie donorowe 20 nm warstwy SiO<sub>2</sub>, które umieszczano w odległości 6 cm od targetu pod kątami 0°, 30° i 40°. Otrzymane w ten sposób próbki badane były następnie w METU za pomocą różnych metod inżynierii materiałowej przed i po wygrzewaniu.

# 7.2.2.2 Fotoluminescencyjne pomiary warstw SiO<sub>2</sub> z zaimplantowanymi jonami germanowymi

Badania fotoluminescencyjne zostały przeprowadzone w METU na próbkach zaimplantowanych jonami germanowymi. Przed wykonaniem pomiarów próbki pocięte zostały na cztery części każda. Następnie jedna z nich była wykorzystana jako próbka odniesienia, a pozostałe zostały poddane wygrzewaniu w temperaturach 600 °C, 700 °C i 900 °C. Jako źródła wzbudzenia w metodzie luminescencyjnej wykorzystane zostały druga harmoniczna lasera Nd:YAG (532 nm) oraz promieniowanie lampy rtęciowo-ksenonowej (366 nm). Światło rozproszone było kierowane do monochromatora i następnie rejestrowane za pomocą kamery CCD.

Przy badaniu wszystkich próbek zaobserwowano emisję wzbudzonego promieniowania o długości fali w okolicach 600 nm. Intensywne wzbudzenie występowało

w przypadku dwóch próbek (S50, S54) wygrzewanych w temperaturze 900 °C. Poza pojedynczą próbką (S50), wydłużenie czasu wygrzewania w temperaturze 600 °C powoduje zmniejszenie wzbudzenia fotoluminescencyjnego, natomiast wydłużenie czasu wygrzewania w temperaturze 700 °C powoduje wzrost takiego wzbudzenia. W przypadku próbki S50 wykazującej obecność krystalicznego germanu natężenie wzbudzonego promieniowania rośnie wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania w sposób ciągły.



**Rys. 7.21** Widma fotoluminescencyjne dla próbek SiO<sub>2</sub> zaimplantowanych jonami germanowymi i wygrzewanych w temperaturach 600°, 700° i 900° C. Wykres na górze przedstawia widma otrzymane przy użyciu światła laserowego, a na dole przy użyciu lampy HgXe.

W celu weryfikacji tych wyników próbki S50 i S54 zostały zbadane również przy użyciu lampy HgXe. Widma miały podobny kształt jak w przypadku użycia poprzedniego źródła wzbudzenia i miały przegięcie w okolicach 600 nm, co potwierdziło wcześniej uzyskane rezultaty. Przykładowe widma wzbudzonego promieniowani uzyskane dla próbki S50 przedstawione są na Rys. 7.21.

# 7.2.2.3 Pomiary widm Ramanowskich dla warstw SiO<sub>2</sub> z zaimplantowanymi jonami germanowymi

Pomiary analogiczne do opisanych w poprzednim punkcie zostały przeprowadzone metodą spektroskopii Ramanowskiej. Spośród wszystkich próbek cechy widmowe właściwe dla germanu wykazały tylko te, które w czasie implantacji umieszczone były pod kątem 0° (S50 i S70). Rys. 7.22 przedstawia ewolucję maksimów odpowiadających podłożu Si (301 cm<sup>-1</sup>) oraz nanokryształom Ge (germanowi amorficznemu odpowiada maksimum przy ~280 cm<sup>-1</sup>, a krystalicznemu przy ~298 cm<sup>-1</sup>). Próbka S549 miała bardzo małą koncentrację Ge dlatego pomiary wykonane dla niej zostały wykorzystane jako poziom odniesienia dla maksimum dotyczącego Si. Porównując wyniki dla próbek wygrzewanych w temperaturach 600° i 700° C można zauważyć, że o ile pierwsze z nich posiadają cechy właściwe dla amorficznych warstw Ge, o tyle drugie w widoczny sposób zawierają maksimum odpowiadające nanokryształom Ge.



**Rys.7.22** *Przykladowe widma ramanowskie dla struktur germanowych wygrzewanych w różnych temperaturach.* 

Nie traktując wyników jako ostateczne rozstrzygnięcie, asymetryczny kształt i wysokość maksimum w widmie ramanowskim położone przy 300 cm<sup>-1</sup>, które prawdopodobnie powstaje na skutek superpozycji dwóch maksimów pochodzących od krystalicznego krzemu stanowiącego podkład oraz germanowych nanokryształów raportowanych poprzednio w innych pracach [117-119]. Asymetria widma szczególnie dla próbek wygrzewanych w wyższych temperaturach wstępnie potwierdza obecność nanokryształów Ge w podkładzie i wzrostu rozmiaru nanokryształów wraz ze wzrostem temperatury.

## 7.2.2.4 Pomiary głębokościowego profilu koncentracji jonów w zaimplantowanej próbce przy użyciu metody XPS i przykładowa analiza powierzchni metodą EDS



**Rys. 7.23** *Profile XPS uzyskane dla próbki*  $SiO_2$  *na podłożu Si zaimplantowanej germanem (1 min trawienia oznacza usuniecie warstwy o grubości ~ 0.5 nm).* 

Pomiary profilu koncentracji jonów germanowych zaimplantowanych w próbce SiO<sub>2</sub>, na podłożu Si za pomocą 10000 strzałów laserowych i poddanych wygrzewaniu w różnych temperaturach, wykonane zostały przy użyciu metody XPS. Badane powierzchnie zostały uprzednio oczyszczone przy użyciu sputteringu jonami Ar<sup>+</sup>. Wyniki przedstawiono

na Rys. 7.23. Jony germanowe zostały zaobserwowane wewnątrz materiału, a nie na jego powierzchni, na której dominowały zanieczyszczenia węglowe. Redukcja, bądź nawet całkowita eliminacja tych zanieczyszczeń, możliwa jest przez zastosowanie w trakcie procesu implantacji odpowiedniego układu elektrostatycznego do selektywnego przyspieszania i skupiania jonów. Badania z użyciem takich układów są opisane w Rozdziałach 9 i 10.



**Rys. 7.24** *Przykładowa analiza EDS powierzchni próbki SiO*<sub>2</sub> *zaimplantowanej jonami Ge* 

Po uwzględnieniu analiz XPS i spektrometrii Ramanowskiej, wyniki pomiarów wykonane metodą SEM można interpretować jako wskazujące na formowanie się na powierzchni płaskich klastrów Ge o wymiarach rzędu 100 nm, które prawdopodobnie
wnikają również w powierzchniowe warstwy SiO<sub>2</sub>. Analiza składu chemicznego powierzchni próbek została wykonana na Uniwersytecie METU w Ankarze z użyciem metody EDS. Zbadane zostały dwa różne obszary: kropki (makroskopowy plamki obrazują fragmenty germanu osadzonego na powierzchni próbki) oraz macierze, czyli powierzchnie, na której zostały zaimplantowane jony germanu. Przykładowe wyniki przedstawiono na Rys. 7.24. W lewej kolumnie przedstawione jest zdjęcie SEM, w prawej analizę składu chemicznego. Szczegółowa analiza powierzchni została przeprowadzona metodą TEM, przedstawioną w dalszej części rozdziału.

#### 7.2.2.5 Analiza metodami spektroskopii fotoelektronowej (XPS) oraz Ramanowskiej próbek SiO<sub>2</sub> zaimplantowanych jonami germanowymi.

Analiza próbek metodą XPS + AES oraz jonowego trawienia (przy użyciu jonów argonowych o energii 3 keV i całkowitym prądzie 1  $\mu$ A) została przeprowadzona na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Prędkość trawienia na powierzchni próbki o wymiarach 8x8 mm<sup>2</sup> wynosiła 0.0025 nm/s. Przykładowe widma XPS + AES dla próbek SiO<sub>2</sub> z zaimplementowanym germanem uzyskane po różnych czasach trawienia przedstawione są na Rys. 7.25 [124].



**Rys. 7.25** *Przykładowe widma XPS* + *AES uzyskane po różnych czasach trawienia (0, 900, 2700, 5400 i 7200 s) wiązka jonów Ar dla próbek SiO*<sub>2</sub> *zaimplementowanym Ge pod wpływem 400 strzałów laserowych. Linie dotyczące elektronów Auger oznaczono literą* 

Wyniki te są porównywalne z wynikami przedstawionymi w analogicznych bdaniach[96][97].

Na podstawie pomiarów XPS + AES wyznaczono profile zawartości składu chemicznego próbki (Rys. 7.26). W warstwie powierzchniowej o grubości do 4 nm zaobserwowano dużą koncentrację atomów germanu, która na głębokości ~2,5 nm sięgała 50%. W warstwie tej obecne były również zanieczyszczenia w postaci atomów tlenu i węgla. Poniżej tej warstwy koncentracja germanu spadała i na głębokości ~10 nm osiągała zaledwie kilka procent. Pomimo to, wykazano, że atomy germanu były obecne nawet na głębokości 18 nm, która była maksymalną głębokością implantacji Ge [124].



**Rys. 7.26** Profil głębokościowy poszczególnych składników chemicznych w warstwie SiO<sub>2</sub> z zaimplantowanymi jonami germanu (400 strzałów lasera), uzyskany na podstawie analizy XPS + AES.

We współpracy z prof. L. Torrisim z Uniwersytetu w Mesynie stosując kod symulacyjny TRIM, policzony zostały przestrzenny rozkład atomów w próbce SiO<sub>2</sub>. Przykładowy profil przedstawiono na Rys. 7.27 obliczono przy założeniu makswelowskoboltzmanowskiego rozkładu prędkości jonów Ge, których dawka wyniosła 10<sup>16</sup> jonów/cm<sup>2</sup>, a maksymalna energia 3 keV.

Charakteryzacja powierzchni próbki SiO<sub>2</sub> z zaimplantowanymi jonami Ge metodą spektroskopii Ramanowskiej przeprowadzona została w METU we współpracy z IPPLM. Pomiary wykonano przy użyciu układu eksperymentalnego opisanego w punkcie 7.2.2. Rys. 7.28 przedstawia przykładowe wyniki uzyskane dla niewygrzewanych próbek z germanem zaimplantowanym za pomocą różnej liczby strzałów laserowych [124].



**Rys.** 7.27 *Profil koncentracji germanu zaimplantowanego w podłożu SiO*<sub>2</sub>*metodą laserową uzyskany za pomocą symulacji numerycznych z zastosowaniem kodu TRIM.* 



**Rys. 7.28** Widma Ramanowskie dla próbek SiO<sub>2</sub> z zaimplantowanym germanem za pomocą różnej liczby strzałów laserowych (przed wygrzewaniem).

Kształt widm przedstawionych na Rys. 7.28 wskazuje na obecność amorficznego germanu na powierzchni próbek, jednak duże maksimum występujące przy liczbie falowej ~300 cm<sup>-1</sup> związane jest z występowaniem polikrystalicznych struktur germanowych, które powstały na powierzchni próbki w wyniku depozycji makrocząstek uwolnionych podczas oddziaływania lasera z germanowym targetem.

# 7.2.2.6 Badania próbek SiO<sub>2</sub> zaimplantowanych germanem metodami spektroskopii Ramanowskiej oraz SEM po przeprowadzeniu wygrzania tych próbek.

W celu zbadania możliwości wytwarzania nanokryształów germanu w warstwie SiO<sub>2</sub> implantowanej jonami Ge, utworzonej na podłożu Si, wykonano wygrzewanie tych próbek w urządzeniu, którego fotografię przedstawiono na Rys. 7.29. Metodą spektroskopii Ramanowskiej sprawdzono wpływ liczby oddanych strzałów laserowych na intensywność zarejestrowanego widma dla 3 próbek poddawanych różnym wariantom wygrzewania. Wyniki tych badań zestawiono w Tab. 7.3.

Nr.	Próbka	Implantowane jony	Intensywność wiązki laserowej [W/cm <sup>2</sup> ]	Energia lasera [mJ]	Wielkość plamki lasera [cm <sup>2</sup> ]	Liczba strzałów	Wygrzewanie
V1B	22 nm SiO <sub>2</sub> +Si	Ge	$1.1 \times 10^{10}$	550	0.12	1058	650°C, 30min, w próżni
V3B	22 nm SiO <sub>2</sub> +Si	Ge	1.1×10 <sup>10</sup>	550	0.12	3000	650°C, 30min, w próżnia
V5A	20 nm SiO <sub>2</sub> +Si	Ge	1.1×10 <sup>10</sup>	550	0.12	3000	750°C, 30min, w próżni.

Tab. 7.3. Zestawienie parametrów próbek poddanych spektroskopii Ramanowskiej.



**Rys. 7.29** Urządzenia do wygrzewania próbek stosowane w laboratorium METU w Ankarze.

Po przeprowadzeniu procesu wygrzewania, próbki zostały poddane ponownemu badaniu za pomocą spektroskopii ramanowskiej w METU w Ankarze. Rys. 7.30 przedstawia przykładowe widma ramanowskie próbek z zaimplantowanym germanem za pomocą różnych liczb strzałów laserowych. Natomiast Rys. 7.31 przedstawia widma dla próbek V1B, V3B i V5A.



**Rys. 7.30** Widma Ramanowskie dla próbek SiO<sub>2</sub> z zaimplantowanych germanem za pomocą różnej liczby strzałów laserowych po wygrzewaniu tych próbek w temperaturze 600° C.

Na widmach pokazanych na obu Rys. 7.30 i 7.31 [56] widać wyraźnie maksima dla liczby falowej ~298 cm<sup>-1</sup>, odpowiadającej nanokryształom germanowym na próbkach SiO<sub>2</sub>. Te struktury krystaliczne powstały w wyniku procesu oddziaływania materiału odparowanego laserem z target Ge z próbkami SiO<sub>2</sub> i w wyniku późniejszego wygrzewania tych próbek. Szerokość połówkowa linii (FWHM) ramanowskich dla zaobserwowanych struktur nanokrystalicznych została oszacowana na poziomie 7,1-10,6 cm<sup>-1</sup>. Biorąc pod uwagę zależność FWHM od rozmiaru nanokryształów [116], rozmiar uzyskanych nanokryształów w badanych próbkach oceniony został w przybliżeniu na 5-10 nm.

Morfologię powierzchni próbki V5B, zarejestrowana metodą SEM w laboratorium METU przedstawiono na Rys. 7.32.



Rys. 7.31 Widma Ramanowskie uzyskane dla próbek V1B, V3B i V5A (patrz Tab. 7.3)



**Rys. 7.32** Fotografie SEM powierzchni próbki V5B dla różnych powiększeń. Na fotografiach widoczne są mikrostruktury (zdjęcie górne) oraz ziarniste krystaliczne struktury na powierzchni próbki (zdjęcia dolne).

# 7.2.2.7 Analiza TEM próbek SiO<sub>2</sub> z germanem zaimplantowanym przy użyciu 1058 i 3000 strzałów laserowych

Analiza TEM próbek V1B, V3B i V5A przeprowadzona została na Uniwersytecie w Oslo przez prof. T. Finstada i dr S. Fossa. W celu uzyskania materiału dla TEM reprezentującego przekroje zaimplantowanych warstw, zostały one pocięte, a następnie sklejone parami warstwami pokrytymi tlenkiem do siebie. Próbki przygotowane dla badań TEM były polerowane mechanicznie oraz jonowo w celu uzyskania grubości, przy których materiał był przezroczysty dla elektronów. Do ich analizy wykorzystano elektronowy mikroskop transmisyjny Joel 2000 CX 200 keV.

Wyniki pomiarów metodą dyspersyjnej spektroskopii rentgenowskiej (*EDS* - *energy dispersive X-ray spectroscopy*) oraz dyfrakcji elektronowej wskazują, że powierzchnie próbek V5A i V3B zostały pokryte warstwami nanokrystalitów Ge o grubości odpowiednio 130 i 160 nm. Oprócz warstwy na powierzchni można znaleźć większe wtrącenia krystalitów germanowych pod powierzchnią próbki. Grubość warstwy na powierzchni, w której znajdują się zaimplantowane jony produkowane laserem (zneutralizowane), atomy, mikrocząstki oraz zanieczyszczenia odpowiada koncentracji powierzchniowej 6-8x10<sup>17</sup> atomów/cm<sup>2</sup>. Na Rys. 7.33 przedstawiono przykładowy obraz dyfrakcji elektronów uzyskany dla próbki V3B.



**Rys. 7.33** Obraz dyfrakcyjny dla powierzchni próbki V3B. Rozmyte kręgi dyfrakcyjne wskazują na obecność nanokryształów Ge. Jasne punkty rozmieszczone symetrycznie pochodzą od krystalicznego podłoża Si.

Rys. 7.34 przedstawia fotografie TEM uzyskane przy dużym powiększeniu, próbek V5A i V3B na których widoczna jest warstwa zdeponowego Ge o grubości 100-160 nm znajdująca się na warstwie SiO<sub>2</sub>. O ile warstwa germanowa jest stosunkowo jednorodna na płytce V5A, o tyle na płytce V3B pojawiają się rozbłyski, które można interpretować jako wtrącenia innych materiałów bądź ubytki.



**Rys. 7.34** Fotografie uzyskane metodą TEM dla próbek V5A i V3B uzyskane przy dużych wzmocnieniach wiązki elektronów.

#### 7.2.3 Podsumowanie

Przy wykorzystaniu laserowych źródeł jonów do bezpośredniej implantacji należy brać pod uwagę fakt, że proces ten jest złożonym zjawiskiem, w którym obok implantacji może wystąpić depozycja na powierzchni próbki materiału, uwalnianego z targetu naświetlanego laserem wraz z występującymi tam zanieczyszczeniami. Dominacja jednego z tych mechanizmów zależy od gęstości mocy promieniowania laserowego. Przy stosowaniu wielkiego lasera PALS generującego jony o dużej energii, bardzo skutecznie implantowane w warstwie o grubości dziesiątków nm przy ograniczonej depozycji powierzchniowej ze względu na małą liczbę pojedynczych strzałów niezbędnych do efektywnej implantacji. Jednak układ taki jest nieprzydatny do technologicznych zastosowań. Z kolei stosowanie niewielkich laserów repetytywnych emitujących impulsy o małej energii, które są przydatne do zastosowań przemysłowych, powoduje gromadzenie się na powierzchni implantowanej próbki, warstwy materiału z targetu odparowanego laserem.

Pozostałymi problemami są: dodatkowa implantacja w próbce zanieczyszczeń emitowanych z targetu, towarzysząca jednoczesnej implantacji jonów o energiach w pewnym przedziale i krotności jonizacji.

Na podstawie przeprowadzonych badań, może sformułować wniosek, że zoptymalizowane źródło jonów przygotowane do implantacji powinno łączyć zalety implantacji jonów o dużej energii generowanej jedno-impulsowym laserem dużej mocy PALS, oraz prostotę i elastyczność metody wykorzystującej mały laser repetytywny, stosowany w eksperymentach realizowanych w IFPiLM. Ponadto, technologiczny laserowy implantator jonów powinien zapewniać mononergetyczność wiązki implantowanych jonów, zabezpieczenie próbki przed osadzaniem się materiału odparowanego z targetu oraz filtrację zanieczyszczeń nie dopuszczając do ich implantacji w próbce.

W celu osiągnięcia wymienionych założeń, w ramach niniejszej pracy doktorskiej zaprojektowano, zrealizowano i zbadano elektrostatyczny układ do przyspieszania jonów produkowanych laserem i ich skupiania na implantowanej próbce.

# 8. LASEROWA IMPLANTACJA JONÓW PRZY UŻYCIU UKŁADÓW ELEKTROSTATYCZNYCH DO PRZYSPIESZANIA I ODCHYLANIA

# 8.1 Wprowadzenie

Na podstawie wyników przedstawionych w poprzednich rozdziałach potwierdzono wniosek, że w celu zastosowania źródła laserowego opartego na standardowym laserze Nd:YAG konieczne jest zastosowanie dodatkowych układów przyspieszania i monoenergetyzacji jonów. W celu realizacji takiego układu niezbedne było określenie zakresu napięć przyspieszających, zdefiniowanie geometrii potencjalnych układów przyspieszania i odchylania oraz eksperymentalna weryfikacja tych koncepcji.

Kolejne etapy badań przedstawiono w kolejnych punktach rozdziału 8, w których opisane są elektrostatyczne układy opracowane w IFPiLM i zastosowane w IFPILM i INFN-LNS.

# 8.2 Badanie wpływu pola elektrycznego na strumienie jonów Ge i Cu generowanych laserem.

# 8.2.1 Elektrostatyczny system odchylania jonów

W pierwszej wersji układu do modyfikacji strumienia jonów generowanych repetytywnym laserem małej mocy został zastosowany układ elektrostatyczny składający się z równoległych płytek miedzianych ustawionych wzdłuż linii propagacji plazmy. Elektrody te wytwarzały pole elektryczne U<sub>d</sub>, które miało za zadanie poprawę właściwości strumienia jonów pod kątem redukcji zanieczyszczeń, usuwania cząstek neutralnych, jak również makrocząstek wytwarzanych przy oddziaływaniu lasera za targetami Ge i Cu, używanymi do generacji jonów przeznaczonych do implantacji. Układ eksperymentalny został zobrazowany na Rys. 8.1.



**Rys 8.1** Schemat stanowiska eksperymentalnego z układem do odchylania strumienia jonów generowanych laserem.

Zastosowana w eksperymencie idea miała przy użyciu prostego układu elektrod pokazać, że wykorzystanie takiego pola elektrycznego do kierowania strumieniem jonów może znacząco poprawić parametry wiązki, która będzie kierowana do testowej próbki implantacyjnej. System elektrod został umieszczony wzdłuż normalnej do tarczy, a do detekcji strumienia jonowego wykorzystany był układ kolektorów jonów (IC) monitorujących rozlot plazmy po przejściu przez układ odchylający. Kolektory ustawione były na normalnej do tarczy i pod niewielkimi kątami do niej. Płytki odchylające zostały osłonięte szczelnym ekranowaniem elektrostatycznym celem minimalizacji zakłóceń i deformacji linii sił pola elektrycznego. Wymiary elektrod były znacznych rozmiarów 25x150 mm, celem jak najlepszego, pod kątem jednorodności, rozkładu linii sił pola. Dystans pomiędzy układem odchylającym a tarczą wynosił 185 mm.

Zarejestrowane wyniki pomiarów przedstawiono Rys. 8.2 i 8.3. Pokazują wpływ pola odchylającego na kierunek propagacji jonów. Wynika z nich, że dla niewielkich napięć rzędu 30V wzrost sygnału jonowego na kolektorach odchylonych o kilka stopni  $\sim 2^{\circ}$ , 4° jest wyraźny i 4-5 razy większy niż przy U<sub>d</sub>=0, co świadczy o możliwości modyfikowania strumienia jonów poprzez oddzielenie najbardziej użytecznej jego części pozbawionej zanieczyszczeń pochodzących ze źródła jonów. Działania prowadzące do optymalizacji tego procesu przedstawiono w kolejnych rozdziałach pracy.



**Rys 8.2.** Sygnały IC rejestrowane pod różnymi kątami dla dwóch wartości napięcia odchylające – 0V i  $\pm 30$  V.



**Rys. 8.3** Zależność między amplitudami sygnałów jonowych zarejestrowanych przez kolektory ustawionymi pod kątami 0°, 2.4 , 4.6° przy różnych napięciach odchylających.

### 8.2.2 Elektrostatyczny system przyspieszania jonów

optymalizacji procesu produkcji i kształtowania strumienia jonów Dla generowanych laserem oraz w celu wybrania odpowiedniej energii jonów i intensywności strumienia jonów, przygotowano kolejne warianty układów elektrostatycznych. System odchylania jonów został przetestowany i w połączeniu z układem akceleracji jonów może być bardzo skuteczną metodą optymalizacji laserowego źródła jonów do implantacji. W rozdziale zostały przedstawione prace optymalizacyjne wykonane w IFPiLM, które posłużyły zbadaniu wpływu określonych układów elektrycznych na przyspieszanie jonów, dla zwiększenia ich energii. Na Rys. 8.4 pokazany jest układ eksperymentalny składający się z komory próżniowej z układem elektrod. W tym przypadku jony były przyspieszane pomiędzy cylindryczną osłoną metalową, w której zamknięty jest target znajdujący się na potencjale dodatnim (HV +) a elektroda cylindryczna na potencjale 0. Zmieniając przyłożone napięcie możliwa była obserwacja wpływu pola na energię jonów. Wiązka lasera repetytywnego padała pod kątem 0° na target przy zmiennej repetycji impulsów. W eksperymencie początkowo wykorzystana była tarcza miedziana, ze względu na zbliżoną liczbę atomowa do germanu, co umożliwiało porównania z wynikami uzyskanymi dla jonów germanu. Do diagnostyki wykorzystywano kolektor jonów IC, umieszczony w osi

układu przyspieszania, pod kątem 30° do normalnej do tarczy, w odległości 640 mm od niej. Prędkość jonów określano metodą czasu przelotu od tarczy do siatki przyspieszającej i od siatki do kolektora. Sygnał jonowy zarejestrowanego bez przyspieszania jonów służył do rekalkulacji sygnału jonowego, dla odległości 93 mm, odpowiadającej siatce przyspieszającej (Rys. 8.5) [123]



**Rys 8.4** *Poglądowy schemat układu eksperymentalnego do przyspieszania jonowego wykorzystaniem okrągłej komory próżniowej.* 



**Rys 8.5** Przykładowe sygnały prądu jonowego zarejestrowane w odległości 93 mm od tarczy (przy wejściu do pola przyspieszającego), przeliczony z sygnału kolektora umieszczonego w odległości 640 mm od tarczy.



**Rys 8.6** Sygnały kolektorowe zarejestrowane w zależności od przyłożonego pola przyspieszającego dla parametrów lasera;  $E_L = 0.25 J$ ,  $I_L = 7.2 \times 10^8 W/cm^2$ .

Przykładowe zestawienie sygnałów jonowych dla różnych napięć przyspieszających pokazano na Rys. 8.6. Amplituda sygnału wzrosła ~7 krotnie wraz ze wzrostem napięcia od 0 do 12 kV, a oszacowana energia jonów Cu<sup>+</sup> zwiększyła się ~20 krotnie, od ~50 do ~1keV. Efekt zdecydowanie pokazuje, że pole elektryczne w zastosowanej konfiguracji ma zasadnicze znaczenie w optymalizacji strumienia jonów dla procesu implantacji. Powyższa metoda została wykorzystana w dalszych badaniach przedstawionych w tej pracy.

# 8.3 Zastosowanie układu do akceleracji jonów generowanych laserem – eksperymenty wykonane w IFPiLM

Wstępne eksperymenty wykonane w IFPiLM zaowocowały opracowaniem zmodyfikowanego układu wykorzystującego istniejącą komorę próżniową wyposażoną w pompę próżniową oraz cylindryczne elektrody przyspieszające, z możliwością zastosowanie impulsowego pola elektrycznego. Jako źródło energii do ablacji materiału targetu i wytwarzania plazmy emitującej jony odpowiednie do implantacji w materiałach półprzewodnikowych, podobnie jak w poprzednich eksperymentach repetywny laser Nd:YAG.

W wykonanych eksperymentach wiązka laserowa była ogniskowana do plamki o średnicy 3 mm i padała prostopadle na target wykonany z germanu. W celu ochrony powierzchni implantowanej próbki przed depozycją cząstek neutralnych, powstających w procesie oddziaływania wiązki laserowej z targetem, położenie implantowanej próbki zostało przesunięte względem linii prostopadłej do targetu. Pomiarów dokonano stosując impulsy laserowe o energii impulsu laserowego ~ 0.5 J, i czasie trwania impulsu 3.5 ns oraz częstotliwości repetycji do 10 Hz. Gęstość mocy wiązki laserowej podczas oddziaływania z targetem wynosiła do  $10^{11}$  Wcm<sup>-2</sup>.



**Rys. 8.7** Stanowisko eksperymentalne z układem do przyspieszanych i wydzielania określonej grupy jonów generowanych laserem.

Jako podstawową diagnostykę w eksperymentach wykorzystano kolektor jonów (IC) oraz elektrostatyczny analizator energii jonów (IEA) działający na zasadzie pomiaru czasu

przelotu jonu od tarczy do detektora. Systemy te pracowały w warunkach wysokiej próżni na poziomie  $\sim 2 \times 10^{-5}$  Torra, wytworzonej za pomocą pompy turbo-molekularnej. Układ eksperymentalny z diagnostyką jonową pokazano na Rys. 8.7.

W przedstawionym układzie jony są przyspieszone na skutek różnicy potencjału między uziemioną elektrodą a elektrodą wysokiego napięcia wyposażoną w diafragmę "klatkę" (HV box) pozwalającą na transmisję wybranej grupy jonów. Czasowy rozkład przyspieszonych jonów zmierzony został przez kolektor jonów ustawiony na osi uziemionej elektrody w odległości 40 cm od targetu (30 cm od siatki). Dystans między diafragmą a siatką wynosił 1 cm, a napięcie zasilające miało wartość do ± 50 kV. W celu uzyskania impulsowego pola elektrycznego napięcie do elektrod doprowadzone zostało za pomocą szybkiego przełącznika, który umożliwiał podanie wysokonapięciowego impulsu przy zadanym opóźnieniu względem impulsu laserowego. Zastosowanie tego typu rozwiązania umożliwiło obok efektu przyspieszania, również odfiltrowanie jonów lekkich zanieczyszczeń, które poruszają się szybciej niż jony germanu. Sygnały pochodzące od przyspieszonych jonów były rejestrowane przez kolektor umieszczony prostopadle do targetu. Przykładowy sygnał na tle bramkowanego impulsu przyspieszającego przedstawiony jest na Rys. 8.8 [123].



**Rys. 8.8** *Sygnał z kolektora jonów na tle bramkującego impulsu przyspieszającego.* 

Czas przelotu jonów zarejestrowany przez kolektor maleje wraz ze wzrostem potencjału przyspieszającego, jak to przedstawia Rys. 8.9, co oznacza wzrost energii

jonów przelatujących obszar pola elektrycznego. Zjawisko wiąże się również ze znacznym wzrostem płynącego w układzie prądu jonowego.



**Rys. 8.9** *Sygnały jonowe zarejestrowane dla wzrastających potencjałów przyspieszających w zakresie od 0 do 45 kV (bez bramkowania)* 

Właściwości przyspieszonych jonów laserowych zostały zbadane za pomocą precyzyjnych pomiarów wykonanych elektrostatycznym analizatorem energii jonów (IEA). Pomiary wykonane zostały dla kilku potencjałów przyspieszających jony (15 kV, 20 kV, 25 kV and 30 kV).

Przykładowe widma, uzyskane przy różnych potencjałach odchylających w IEA dla jonów germanowych nieprzyspieszanych i przyspieszanych za pomocą potencjału 20 kV, przedstawiono na Rys. 8.10. W przypadku swobodnej ekspansji jonów, bez potencjału przyspieszającego, jony rejestrowane są jedynie przy małych wartościach potencjału odchylającego w IEA, co świadczy o ich bardzo małej energii (~200 eV dla Ge<sup>+1</sup> i ~4,8 keV dla Ge<sup>+6</sup>). Oczywiście wiąże się to również z ich długim czasem przelotu od targetu do detektora w IEA. Jony przyspieszone za pomocą potencjału 20 kV osiągają ten detektor znacznie szybciej i są rejestrowane również przy wyższych potencjałach odchylających. Oczywiście energie przyspieszanych jonów osiągają znacznie większe niż poprzednio wartości, które w zależności od krotności zawierają się w przedziale od pojedynczych do kilkudziesięciu keV.



**Rys. 8.10** Zależności widma uzyskanego za pomocą elektrostatycznego analizatora energii jonów od potencjału odchylającego w IEA bez zastosowania przyspieszania (góra) oraz przy zastosowaniu potencjału przyspieszającego 20 keV (dół).

# 8.4 Eksperyment wykonany w INFN–LNS z elektrostatycznym przyspieszaniem jonów generowanych laserem

W celu weryfikacji wyników uzyskanych w IFPiLM wykonano w INFN-LNS w Katanii wspólny eksperyment z elektrostatycznym przyspieszaniem jonów generowanych laserem, lecz z zastosowaniem innej konfiguracji układu przyspieszającego. Szczegóły układu przedstawiono na Rys. 8.11 [122]. W układzie tym przyspieszające napięcie przykładane jest do układu 12 pierścieni, których konstrukcje mechaniczną przedstawiono na Rys. 8.11 a i b, natomiast schemat elektryczny na Rys. 8.11 c. Zastosowany układ oporników, każdy o oporze 1 MΩ, umożliwia uzyskanie równomiernego rozkładu pola przyspieszającego o maksymalnej wartości 5 kV/cm.



Rys. 8.11 Układ stosowany do akceleracji jonów w INFN-LNS (opis w tekście).

Na podstawie pomiaru czasu przelotu jonów za pomocą kolektorów jonów i analizatora można było oszacować rozkłady energetyczne jonów germanowych o poszczególnych krotnościach jonizacji zarówno przy wyłączonym jak i włączonym układzie akceleracji. Widma energii jonów zarejestrowane za pomocą analizatora jonów dla różnych wartości pola odchylającego (E/z) przy wyłączonym (Rys. 8.12) i włączonym (Rys. 8.13) potencjałem przyspieszającym (30 kV). Na Rys. 8.14 pokazano porównanie sygnałów kolektorowych uzyskanych przy wyłączonym i włączonym przyspieszaniu elektrostatycznym [122]. W przypadku włączenia przyspieszenia widoczne jest przesunięcie maksimów jonowych w stronę krótszych czasów przelotu zarówno dla widm IEA, jak i sygnałów uzyskanych przy pomocy kolektora [122].



**Rys. 8.12** Widma uzyskane za pomocą IEA dla różnych wartości pola odchylającego E/z przy wyłączonym przyspieszającym jony.

Wykorzystując widma uzyskanym za pomocą IAE przeprowadzono rekonstrukcję sygnałów kolektorowych, których przykładowe przebiegi dla wariantu bez przyspieszania (Rys. 8.15) i z przyspieszaniem (Rys. 8.16), polegającą na wyodrębnieniu grup jonów o kolejnych krotnościach. Przy rekonstrukcji przyjmuje się, że grupy jonów posiadają rozkład określony przez przesuniętą funkcję Coulomba-Boltzmana o parametrach wyznaczonych na podstawie pomiarów analizatorem jonów [120].



**Rys. 8.13** Widma uzyskane za pomocą IEA dla różnych wartości pola odchylającego E/z przy włączonym układzie przyspieszającym jony z napięciem 30kV.

Jak pokazuje Rys. 8.15 wszystkie krotności jonów mają widmo nie monoenergetyczne, co wynika z mechanizmu generacji jonów w plazmie laserowej przy średnich gęstościach mocy (zgodne z wynikami przedstawionymi w rozdziale 7.2).

Widma te w znacznym stopniu zachodzą na siebie, co uniemożliwia selekcję jonów o określonej krotności jonizacji bez stosowania układu przyspieszającego. Analogicznie zrekonstruowano rozkłady energetyczne jonów germanowych o poszczególnych krotnościach jonizacji przy włączonym układzie przyspieszającym. Wyniki rekonstrukcji rozkładów energetycznych jonów Ge przy włączonym potencjale przyspieszającym 30 kV przedstawiono na Rys. 8.16 [71].



Rys. 8.14 Sygnały kolektorowe z wyłączonym i włączonym układem akceleracji.



**Rys. 8.15** Rekonstruowane rozkłady energetyczne jonów Ge o poszczególnych krotności jonizacji wyznaczone z wykorzystaniem widm jonów zarejestrowanych za pomocą IEA zarejestrowanych bez stosowania dodatkowego przyspieszania.



**Rys. 8.16** Rekonstruowane rozkład energetyczne jonów Ge poszczególnych krotności jonizacji wyznaczone z wykorzystaniem widm jonów zarejestrowanych za pomocą IEA przy zastosowaniu układu elektrostatycznego przyspieszania jonów przy potencjale 30 kV.

W porównaniu z analogicznymi rekonstruowanymi rozkładami energetycznymi uzyskanymi przy wyłączonej akceleracji (Rys. 8.15), rozkłady takie uzyskane przy zastosowaniu przyspieszenia jonów potencjałem 30 kV, wyróżniają się bardziej zawężonym przedziałem energii poszczególnych grup jonów, które nie nakładają się na siebie. Można przyjąć, że jony o określonych krotnościach jonizacji są w zasadzie monoenergetyczne. Oczywiście bardzo istotną różnicą jest znaczny wzrost średniej energii poszczególnych jonów. Pomimo, że są one o ok. rząd wielkości mniejsze od wartości energii jonów uzyskiwanych w układzie z zastosowaniem dużego lasera PALS, to ważny rezultat uzyskany w tej stosunkowo prostej konfiguracji pozwala przewidywać, że w zoptymalizowanym układzie można będzie uzyskać jeszcze lepsze wyniki.

# 8.5 Podsumowanie

Dzięki zastosowaniu w stanowiskach eksperymentalnych wykorzystywanych do optymalizacji laserowej implantacji jonów stosunkowo prostych układów do odchylania i przyspieszania jonów generowanych laserem repetytywnym, uzyskano parametry jonów wskazujące na potencjalne możliwości stosowania ich do efektywnej implantacji. Wykazano, że efekt odfiltrowania jonów nieprzydatnych do implantacji (w tym jonów zanieczyszczeń) można uzyskać stosując proste odchylanie, albo bramkowanie (impulsowanie) przyspieszającego pola elektrycznego. Dodatkowo układ odchylający zapewnia zabezpieczenie implantowanej próbki przed osadzaniem się na jej powierzchni materiału odparowanego laserem z powierzchni targetu. Zastosowane układy przyspieszania jonów produkowanych laserem pozwoliły na nadanie im energii aż do kilkudziesięciu keV i na znaczną monochromizację ich rozkładów energetycznych. Kolejnym etapem optymalizacji LIS dla implantacji jonowej była integracja układów przyspieszania jonów i odchylania ich toru przelotu, która opisana została w kolejnym rozdziale.

# 9. LASEROWA IMPLANTACJA JONÓW W UKŁADZIE Z ELEKTRODĄ "CYLINDRYCZNĄ"

# 9.1 Wprowadzenie

Laserowe źródła jonów mogą być atrakcyjne dla bezpośredniej implantacji jonów o małych energiach w cienkich warstwach półprzewodnikowych celem zmiany ich właściwości elektrycznych i optycznych. Zastosowanie dodatkowego pola elektrostatycznego dla przyspieszania jonów staje się podstawowym elementem wpływającym na parametry strumienia jonów. Pole to jak pokazują badania opisane w poprzednim rozdziale znacząco modyfikuje energię i gęstość prądu jonów przeznaczonych do implantacji. W celu optymalizacji strumienia jonów należy zapewnić odpowiednie ich przyspieszanie oraz odchylanie jonów, celem ich zogniskowania i zabezpieczenia implantowanej próbki przed osadzaniem odparowanego materiału targetu, takich jak cząstki neutralne i makrocząstki (drobiny materialne).

Opisane w tym rozdziale badania umożliwiły optymalizację układu, który począwszy od prostej konfiguracji z elektrodą cylindryczną, dzięki zastosowaniu kodu symulacyjnego OPERA 3D, można było dodatkowo zmodyfikować przez zastosowanie konfiguracji sferycznej (Rozdział 10) o lepszych parametrach zapewniającej przede wszystkim efektywniejsze ogniskowanie wiązki jonowej. Dzięki temu przy zastosowaniu lasera i komory próżniowej takich samych jak wykorzystywano w poprzednich punktach, można było uzyskać lepszą jakość procesu implantacji.

Elastyczność badanej metody jest możliwa dzięki dodatkowemu układowi generatorów sterujących przełącznikiem doprowadzającym wysokie napięcie do elektrod. Dlatego możliwe jest sterowanie wyborem odpowiedniej grupy jonów przeznaczonych do implantacji według założonego programu. W eksperymentach stosowano głównie german jako materiał targetów do produkcji jonów pod wpływem impulsów laserowych.

Zastosowany w opisywanych eksperymentach układ z elektrodą cylindryczną był modyfikacją układów stosowanych do przyspieszania i odchylania jonów produkowanych laserem przedstawionym w punktach 8.1 i 8.2. Ostateczna konfiguracja zaprojektowanego układu ustalona została na podstawie doświadczeń przeprowadzonych z użyciem poprzednich rozwiązań, z uwzględnieniem geometrią komory próżniowej i wyników symulacji numerycznych, wykonanych z użyciem kodu OPERA 3D. W układzie wykorzystano elementy obwodu elektrycznego, takie same jak w poprzednich badaniach.

# 9.2 Symulacje wiązki jonów w cylindrycznym układzie przyspieszania i skupiania przy wykorzystaniu kodu Opera 3D

# 9.2.1 Kod Opera 3D

Celem wspomożenia optymalizacji układu elektrod cylindrycznych, przystosowywanego do współdziałania z laserowym źródłem jonów przeznaczonym do implantacji jonów Ge w warstwie SiO<sub>2</sub>, wykonano symulacje numeryczne torów jonów poruszających się w tym układzie z zastosowaniem kodu Opera 3D. Kod jest środowiskiem programistycznym służącym do symulacji trójwymiarowych układów pola elektromagnetycznego wykorzystującym metodę elementów skończonych. Kod Opera 3D współpracuje ze znanymi programami do obliczeń elektromagnetycznych, takimi jak TOSCA, ELEKTRA, SCALA, CARMEN, SOPRANO i TEMPO. Spośród licznych modułów programu, w opisywanych tu badaniach, posłużono się modułem do symulacji pól elektrostatycznych. W programie można było zadać geometryczne parametry układu oraz energie wiązek jonowych, natomiast jako wynik prezentowane były obliczone tory wiązek jonowych oraz przekroje tych wiązek. Przykładowy wynik symulacji torów lotu jonów przedstawione sa na Rys. 9.3.



**Rys. 9.3** *Przykładowa symulacja propagacji wiązki jonów uzyskana za pomocą kodu Opera 3D.* 

### 9.2.2 Symulacje numeryczne akceleratora liniowego oraz cylindrycznego układu przyspieszania i skupiania jonów

Weryfikacja możliwości poprawnej symulacji układów przyspieszania i skupiania jonów za pomocą kodu Opera 3D była możliwa na podstawie uzyskanych danych eksperymentalnych, z użyciem zestawu przedstawionego w poprzednim punkcie. Pierwsze symulacje poświęcone były weryfikacji układu z liniową akceleracją wiązki jonów przechodzących przez diafragmę i przyspieszanych jak w eksperymencie opisanym w punkcie 8.4. Wyniki symulacji przedstawiono na Rys. 9.4. Źródło jonów zamknięte jest w cylindrycznym pudełku z otworem na osi układu pełniącym rolę diafragmy, umożliwiającej propagację jonów wyemitowanych ze źródła w wąski kąt bryłowy poza tą diafragmą. Oczywistym ograniczeniem układu potwierdzonym przez symulację jest mały stosunek liczby jonów przepuszczonych przez diafragmę, do liczby wszystkich jonów wyemitowanych z targetu, co sprawia, że tego typu źródło jonów do implantacji byłoby nieefektywne.



**Rys. 9.4** *Symulacja numeryczna propagacji wiązki jonów w akceleratorze liniowym z diafragmą na osi układu.* 

Kolejne symulacje dotyczyły układu o bardziej skomplikowanej geometrii, czyli z jednoczesną akceleracją i skupianiem w konfiguracji elektrody cylindrycznej, jaka zostałą opisana powyżej w punkcie 9.3.1. W porównaniu z symulacjami akceleratora liniowego, głównie z uwagi na większą liczbę stopni swobody, symulacje dla układu cylindrycznego przeprowadzone zostały bardziej gruntownie i z szerszym zakresem doboru parametrów wejściowych. Na rysunku 9.5 przedstawiono porównanie zachowania się wiązki jonów w układzie cylindrycznej akceleracji i deflekcji przy polaryzacji elektrod potencjałami o różnych wartościach oraz dla dwóch różnych długości ogniskowych układu uzyskanych przez zmianę parametrów geometrycznych elementów elektrody (przybliżenie/oddalenie punktowego źródła jonowego oraz zwiększenie/zmniejszenie kąta deflekcji). Zgodnie z przewidywaniami, jak również wynikami eksperymentalnymi wzrost napięcia polaryzacji skraca ogniskową układu. Nie ma on natomiast wyraźnego wpływu na poprawienie się jakości ogniskowania, jak można zwrócić uwagę przy obu wartościach napięcia, przecinające się wiązki posiadają dość dużą rozbieżność. Skrócenie ogniskowej przez zmianę geometrycznych parametrów układu, pozwala na ogniskowanie jonów o większej energii, nawet przy niższych wartościach napięcia odchylania i nie poprawia zasadniczo jakości ogniskowania, które nie jest wyraźnie zlokalizowane, lecz odbywa się na dużej przestrzeni.

Istnieje poprawa w porównaniu z układem akceleracji liniowej, choć w dalszym ciągu istotną wadą układu są duże straty strumienia jonów wprowadzane przez diafragmę (metalową przesłonę stanowiącą dno cylindra znajdującego się pod wysokim napięciem), jak również ekspandujących z plazmy laserowej pod kątami <30° i nie wpadających w szczelinę, gdzie mogły by być przyspieszone i skupione na próbce.



**Rys. 9.5** Symulacja propagacji wiązki jonów w układzie przyspieszania i skupiania jonów z elektrodą cylindryczną dla różnych napięć przyspieszająco odchylających i różnych geometrii

# 9.3 Układ eksperymentalny



**Rys. 9.1**. Zdjęcie zmodernizowanego stanowiska eksperymentalnego stosowanego do badania laserowej implantacji jonów z zastosowaniem nowej wersji układu do przyspieszania i skupiania jonów na implantowanej próbce.



**Rys. 9.2** Schemat zmodernizowanego stanowiska eksperymentalnego stosowanego do badania laserowej implantacji jonów z zastosowaniem nowej wersji układu do przyspieszania i skupiania jonów na implantowanej próbce. Zaznaczono trajektorię propagacji jonów.

W komorze próżniowej układu eksperymentalnego, którego fotografię przedstawiono na Rys. 9.1, a schemat na Rys. 9.2 [121], o długości ~1m, umieszczono układ jednocześnie przyspieszający i filtrujący jony poprzez przyłożenie napięcia do układu elektrod elektrostatycznych. Tarcza z bardzo czystego Ge stosowana do

wytwarzania jonów, pod wpływem impulsów laserowych, została umieszczona wewnątrz miedzianego pojemnika o kształcie cylindrycznym, na wylocie której znajdowała się pierścieniowa szczelina pod kątem ~30° do tarczy. Dno tego pojemnika pełniło rolę elektrody wysokonapięciowej, do której przykładane było napiecie od 0 do 45 kV. Elektrody wysokiego napięcia i elektroda uziemiona zostały oddalone od siebie od ~0,5 do ~1 mm, co umożliwiało optymalizację układu przyspieszania i skupiania jonów. Całość była szczelnie izolowana pod względem elektrostatycznym, żeby pole przyspieszające było jak najbardziej jednorodne. Do diagnostyki strumienia jonów wykorzystano kolektor jonów IC, początkowo umieszczony na osi uziemionej elektrody cylindrycznej w odległości 30 cm od tarczy i 15 cm za siatką przyspieszającą. W miejscu kolektora były wymiennie również umieszczane implantowane próbki głównie warstwy SiO<sub>2</sub> na podkładzie Si. Wiązka lasera generującego jony Ge nie była ogniskowana dokładnie na powierzchni target - średnica plamki wynosiła 3 mm przy intensywności promieniowania na powierzchni targetu Ge wynoszącej  $2.5 \times 10^9$  Wcm<sup>-2</sup>, co miało spełniać dwa główne cele: zmniejszyć krotność jonizacji germanu, aby uzyskać dużo jonów Ge<sup>+</sup> i zabezpieczyć target przed znacznymi uszkodzeniami powierzchni, w wyniku oddziaływania dużej liczby impulsów laserowych padających na target z częstotliwością repetycji do 10Hz [121].

# 9.4 Wyniki pomiarów jonowych

Podobnie jak w przypadku poprzednich układów, badania z użyciem stanowiska pokazanego na Rys. 9.2 prowadzone były przy użycia kolektorów jonów (IC). Dla zoptymalizowania układu akceleracji/odchylania należało odpowiednio dobrać parametry czasowe funkcjonowania układu, tzn. czas pomiędzy impulsem laserowym, a pojawieniem się narastającego zbocza sygnału bramkującego uruchamiającego impuls wysokonapięciowy. W tym celu, w układzie pokazanym na Rys. 9.2, kolektor jonów został umieszczony w przewidywanym ognisku wiązki jonów. Dla danej amplitudy bramkowanego sygnału wysokiego napięcia zmieniane było opóźnienie względem impulsu laserowego [69]. Uzyskane wyniki przedstawiono na Rys. 9.3 [69].



**Rys. 9.3** Zależność kształtu sygnału jonowego w zależności od opóźnienia między impulsem laserowym, a impulsem bramkującym wysokie napięcie.

Pod wpływem wysokonapięciowych impulsów przyspieszających, sygnał kolektora zostaje poszatkowany na serię krótkich impulsów o większej i bardziej jednorodnej energii niż oryginalny impuls jonowy. Jak widać na Rys. 9.3 przedział czasu wyżej wspomnianego opóźnienia, w którym właściwości układu są wykorzystywane w sposób bliski optymalnemu, jest dość szeroki i zbliżone do siebie amplitudy sygnału jonowego uzyskuje się w zakresie od 6,6 do 13,8 μs. Opóźnienie między impulsem laserowym, a impulsem bramkującym wysokie napięcie ma również znaczny wpływ na jakość filtracji zanieczyszczeń oraz jonów Ge, o krotności większej niż +1 [69]. Szczegółowe porównanie sygnałów jonowych uzyskanych dla dwóch różnych opóźnień przedstawiono na Rys. 9.4 [69].



**Rys. 9.4** *Porównanie sygnałów jonowych uzyskanych dla dwu różnych opóźnień między impulsem laserowym, a początkiem impulsu bramkującego wysokie napięciem.* 

W celu odpowiedniej separacji jonów o różnych krotnościach jonizacji i energiach potrzebny jest określony przedział czasu między impulsem laserowym i impulsem wysokiego napięcia wynoszący w przypadku tej konfiguracji około 10 µs (Rys. 9.4)[70].

Sprawdzenie skuteczności ogniskowania jonów w badanym układzie dokonano w ramach pomiarów sygnału kolektorowego przesuwając kolektor względem tarczy w pobliżu przewidywanego ogniska wiązki jonów. Pomiarów dokonano przy różnych wartościach napięcia przyspieszającego i odchylającego [69]. Wyniki przedstawiono na Rys. 9.5 [69].



**Rys. 9.5** Wpływ położenia kolektora jonów względem targetu na zintegrowany sygnał kolektorowy w badanym układzie elektrodą cylindryczną, (mierzony od diafragmy znajdującej się na osi elektrody będącej na potencjale 0)

Każdemu punktowi na Rys. 9.5 odpowiada zintegrowana wartość prądu kolektorowego w danej odległości od targetu i dla danego napięcia. Pomiarów dokonano dla opóźnienia między impulsem laserowym a bramkującym impulsem WN wynoszącym 12.6 µs (określone na podstawie danych pokazanych na Rys. 9.3).

W trakcie przeprowadzonego eksperymentu przestudiowano wpływ pola elektrycznego w zastosowanym układzie elektrod na końcowe parametry strumienia jonów. Jony produkowane laserem we wcześniejszych eksperymentach osiągały maksymalne energie nie większe jak 3keV przy maksymalnych intensywnościach wiązki laserowej i krotności jonizacji do Ge<sup>+7</sup>. Przy mniejszych intensywnościach lasera na poziomie 10<sup>9</sup> W/cm<sup>2</sup> energia jonów była jeszcze mniejsza i wynosiła kilkaset eV. Stosując pole elektryczne w układzie pokazanym na Rys. 9.2 możliwe było zwiększenie energii jonów 10 krotnie w stosunku do jonów bezpośrednio emitowanych z plazmy laserowej. Proces ten w zależności od przyłożonego napięcia pokazano na Rys. 9.6 [121].



**Rys. 9.6** Bramkowany dla pojedynczego impulsu sygnał kolektorowy rejestrowany przy różnych potencjałach przyspieszających.

Widoczny jest również znaczny, bo aż 100-krotny wzrost amplitudy, mierzonej przez kolektor sygnałów jonowych. Ten znaczący efekt uzyskany został dzięki zastosowaniu dwóch elementów układu: szybkiego przełącznika i cylindrycznego kształtu elektrod. Przełącznik pełnił rolę wybierania odpowiedniej grupy jonów do przyspieszania. Z uwagi na fakt że możliwe było jego działanie repetytywne, podczas jednego strzału przełącznik był uruchamiany aż do 10 razy.



**Rys 9.7** Wycinek sekwencji zarejestrowanych sygnałów z kolektora jonów na tle bramkowanych impulsów wysokiego napięcia przyspieszającego jon, sygnał kolektorowy przesunięty ze względu na czas dolotu jonów do detektora za obszarem przyspieszeń.

Przykładowy zapis korelacji sygnałów kolektorowych z bramkowanymi impulsami wysokiego napięcia, przyspieszającego jony produkowane laserem pokazano na Rys. 9.7 [121]. Szerokość sygnału jonowego (FWHM) wynosiła 140 ns. Takie parametry były optymalne dla minimalizacji przebić w układzie i dla maksymalnego wpływu pola elektrycznego na przyspieszanie jonów. Dzięki temu możliwa była budowa dużej elektrody cylindrycznej, a dzięki układowi odchylającemu jony, nastąpiło znaczne zwiększenie strumienia jonów, padających na kolektor jonów i na próbki SiO<sub>2</sub> ustawiane w ognisku wiązki jonów [121].

Innym ważnym parametrem, który należało zmierzyć w układzie przyspieszania i skupiania jonów z elektrodą cylindryczną i porównać z analogicznymi wynikami uzyskanymi dla układu LIS, stosowango do bezpośredniej implantacji, był rozkład kątowy rozlotu jonów. Na Rys. 9.8 schematycznie przedstawiono położenie kolektorów jonów wykorzystanych do rejestracji strumienia jonów oraz symbolicznie ekspandujący i skupiany strumień jonów. Na Rys. 9.9 pokazano rozkład kątowy jonów zarejestrowany w płaszczyźnie ogniska wiązki jonowej.



**Rys. 9.8** Rozmieszczenie kolektorów jonów przeznaczonych do pomiaru rozkładu kątowego jonów w płaszczyźnie ogniska wiązki jonów.

Porównując Rys. 9.9 z analogicznymi wynikami przedstawionymi dla układu LIS, bez elektrostatycznego przyspieszania i odchylania jonów na widać wyraźnie efekt skupiania wiązki jonów w wyniku działania pola odchylającego tory jonów. Analizując Rys. 9.10 można stwierdzić, że zdecydowana większość jonów wyemitowana z targetu jest w przedziale kąta bryłowego, mniejszego niż 6 stereostopni Jednakże uzyskane
skupienie wiązki jonów w dużej mierze odbywa się kosztem strat centralnej części wiązki jonowej trafiającej na diafragmę.



Rys. 9.9 Rozkład kątowy jonów zarejestrowany w płaszczyźnie ogniska wiązki jonowej.



Rys. 9.10 Wykres zależności amplitudy trzeciego impulsu od kąta.

Konstrukcja układu do przyspieszania i skupiania wiązki jonów produkowanych laserem, pomimo zdecydowanej poprawy w porównaniu z układem LIS do bezpośredniej implantacji, wymaga dalszych udoskonaleń mających na celu optymalizację metody i maksymalizację liczby implantowanych jonów generowanych pojedynczym impulsem laserowym. Efekt ten można osiągnąć przez optymalizację kształtu elektrody. Wysiłki poświęcone realizacji tego zadania przedstawione są w rozdziale 10.2, w którym opisane są prace związane z projektowaniem i symulacją różnych konfiguracji układu przyspieszania i skupiania wiązki jonów z zastosowaniem elektrody w kształcie wycinka sfery.

## 9.5 Wyniki badań materiałowych

Próbki SiO<sub>2</sub> zaimplantowane germanem z użyciem układu przedstawionego na Rys. 9.2 były badane w Politechnice Warszawskiej przy użyciu metody AES (Auger Elktron Spectroscopy). Z pomiarów wynika, że dla próbki SiO<sub>2</sub> o grubości 40 nm na podkładzie krzemowym Si, po przeprowadzonej implantacji z wykorzystaniem wyżej wspomnianego układu, możliwa była rejestracja profilu rozkładu różnych pierwiastków w tej próbce, jak pokazano na Rys. 9.11 [121]. Rozkład atomów germanu wewnątrz próbki jest widoczny, mimo zanieczyszczeń węglowych powstałych na powierzchni z gazów resztkowych będących komorze. Szczegółowy profil atomów germanu W zaimplantowanych w badanej próbce widoczny jest na Rys. 9.12.



**Rys. 9.11** Profile rozkładów pierwiastków w warstwie SiO<sub>2</sub> zaimplantowanej jonami germanu zmierzone metodą.

Maksimum koncentracji zaimplantowanego germanu jest zlokalizowane w okolicy 7 nm, co odpowiada energii jonów germanu padających na próbkę SiO<sub>2</sub>, na poziomie ok. 7 keV i koncentracji Ge na poziomie 5%. Jony o energii 7 keV zostały w tym przypadku zaimplantowane za pomocą 25 tys. impulsów laserowych. Zarejestrowanie atomów Ge aż do głębokości 40 nm wynika: z możliwości wystąpienia jonów Ge<sup>+2</sup> posiadających energie wyższe niż jony Ge<sup>+1</sup> co może wpływać na rozmycie widma, jak również z niedoskonałości metody AES. Przy trawieniu jonowym stosowanym w tej metodzie możliwe jest wtórne zanieczyszczenie badanej próbki.



**Rys. 9.12** *Profil rozkładu atomów germanu SiO*<sub>2</sub> *zaimplantowanej jonami germanu zmierzone metodą.* 

#### 9.6 Podsumowanie i wnioski

W eksperymentach przeprowadzonych w IFPiLM przy wykorzystaniu systemu elektrod do przyspieszania i skupiania jonów wraz z układem bramkującym czas stosowania wysokiego napięcie pokazano, że układ taki jest bardzo wydajny dla zastosowanie do jonów o małej energii początkowej. Jednocześnie zwiększeniu uległ strumień jonów ok. 100 krotnie. Dzięki temu i dodatkowo dzięki możliwości wybierania grupy jonów do implantacja różnych materiałów badany system LIS może być realną alternatywą dla konwencjonalnych implantatorów stosowanych do modyfikacji powierzchni i warstw przypowierzchniowych, np. do wytwarzania nanokryształów germanu w warstwie SiO<sub>2</sub>.

Ważne wyniki uzyskane z użyciem opisywanego układu zarówno dla monoenergetyzacji przyspieszonych jonów jak i dla odfiltrowania zanieczyszczeń zwłaszcza w porównaniu z prostym układem opisanym w podpunkcie 6.2 posłużyły do poszukiwania nowych konfiguracji elektrod dla poprawienia wydajności implantacji, czyli zwiększenia liczby implantowanych jonów generowanych w jednym impulsie laserowym. Dla dalszej optymalizacji układu LIS przeznaczonego do implantacji jonów we współpracy z Uniwersytetem w Mesynie przeprowadzono badania symulacyjne przy użyciu kodu OPERA 3D, które są przedmiotem następnego punktu.

# **10. LASEROWA IMPLANTACJA JONÓW W UKŁADZIE** Z ELEKTRODĄ "SFERYCZNĄ"

## 10.1Wprowadzenie

Mimo dobrych wyników eksperymentalnych uzyskanych w punkcie 9.4 i wyników symulacji prostych układów przedstawionych w podpunkcie 9.3.1 stwierdzono, że dzięki odpowiednim modyfikacjom geometrii układu możliwe jest uzyskanie znacznie lepszych parametrów ogniskowania niż w prostych konfiguracjach opartych na elektrodzie cylindrycznej.

Podstawowe założeniami dla optymalizacji układu były następujące:

- maksymalizacja powierzchni szczeliny umożliwiającej propagację wiązki jonów przy jednoczesnej minimalizacji powierzchni elektrody blokującej centralną część wiązki i przy zachowaniu zdolności skupiających elektrody,
- poprawienie jednorodności rozkładu poprzecznego skupionej wiązki jonów w miejscu ogniska tej wiązki,
- zmniejszenie aberracji soczewki elektrostatycznej.

Celem zbudowania i przebadania zmodyfikowanego, bardziej efektywnego układu elektrod przyspieszających i ogniskujących jony produkowane laserem, wykonano symulacje działania takiego układu z użyciem kodu Opera 3D. Na podstawie poprzednich badań optymalizacyjnych jako podstawę do symulacji numerycznych przyjęto następujące rozwiązania:

- w celu maksymalizacji powierzchni dostępnej dla propagacji jonów postanowiono przetestować elektrodę siatkową,
- w celu poprawienia parametrów ogniskowania przyjęto, że układem zapewniającym poprawne ogniskowanie jest układ z powierzchnią skupiającą wiązkę jonów w postaci fragmentu sfery (soczewka).

Nowy wariant układu elektrod opracowano na podstawie wyników poprzednich badań eksperymentalnych i symulacji numerycznych. Zastosowano go do przeprowadzenia badań możliwości poprawy parametrów wiązki jonów przeznaczonych do implantacji, wykonania implantacji wiązki jonów germanu w warstwie SiO<sub>2</sub> w różnych warunkach i do analiz efektywności tej implantacji metodami diagnostyk materiałowych.

# 10.2Symulacje układu przyspieszania i skupiania wiązki jonów w konfiguracji elektrody w kształcie wycinka sfery

Rozwiązanie oparte na przedstawionych założeniach zaprojektowano i szczegółowo przebadano przy użyciu kodu Opera 3D, dla różnych rozkładów energetycznych wiązek jonów oraz dla różnych potencjałów przyspieszających i skupiających wiązkę jonów [126].

Wyniki symulacji jonów o szerokiej rozpiętości energii (50 ev – 1 keV) ogniskowanych za pomocą elektrody uformowanej w kształcie wycinka sfery (elektroda "sferyczna"), spolaryzowanej napięciem 1kV do 40 kV przedstawiono na Rys. 10.1 [126].





Podobnie jak w przypadku symulacji układu z elektrodą cylindryczną, generalnie wzrost maksymalnej energii jonów emitowanych z plazmy laserowej powodował odsuwanie się ogniska wiązki jonów i pogarszanie się parametrów ogniskowania, natomiast wzrost potencjału elektrody przybliżał ognisko oraz, w przeciwieństwie do wcześniejszej konfiguracji, poprawiał jego jakość ogniskowania. Jest to szczególnie widoczne w średnim zakresie energetycznym oraz w zakresie wysokich energii powyżej 200 eV, przy których wiązki jonów są właściwie niemożliwe do zogniskowania przy napięciu 1 kV, a doskonale zogniskowane przy napięciu 40 kV [126].

Zjawiska te są również bardzo dobrze widoczne podczas symulacyjnych badań rozkładów koncentracji jonów w przekroju wiązki jonów rozpatrywanym w różnych odległościach od targetu germanowego. Przekroje te dla propagacji wiązki jonów o energii początkowej 1 keV i przyspieszanej potencjałem 1kV i 40 kV przedstawiono na Rys. 10.2 [126].



**Rys. 10.2** Porównanie wyników symulacji rozkładów intensywności wiązki jonów w jej przekroju w różnych odległościach od targetu germanowego przy początkowych energiach jonów 1 keV i przyspieszanych / ogniskowanych przez układ z elektrodą "sferyczną" spolaryzowany potencjałem 1 kV (górny rysunek), albo 40 kV (dolny rysunek). Symulacje numeryczne wykonano za pomocą kodu Opera 3D.

#### 10.3Układ eksperymentalny

Celem eksperymentów było sprawdzenie działania poprzednio badanego układu LIS z nowym układem elektrostatycznego przyspieszania/skupiania jonów produkowanych laserem. W układzie z elektrodą "sferyczną" przeprowadzono pomiary podobne do tych, które wykonano z zastosowaniem elektrody cylindrycznej, w takich samych warunkach (ta sama komora eksperymentalna, napięcia na elektrodach, konfiguracja układu pomiarowego, implantacja jonów germanowych na podłożach SiO<sub>2</sub>). Ważną innowacją w tym układzie jest konstrukcja elektrody "sferycznej" w postaci siatki uformowanej w kształcie wycinka sfery.

Układ eksperymentalny przedstawiono na Rys. 10.3 [125, 126].



**Rys. 10.3** Układ LIS do implantacji jonów przyspieszanych/ogniskowanych z użyciem elektrody "sferycznej.

Centralny fragment siatkowej elektrody zasłoniętyo przez diafragmę, w celu odfiltrowania cząstek neutralnych poruszających się w kierunku prostopadłym do tarczy i implantowanej próbki. Jony zanieczyszczeń, ze względu na ich parmetry (prędkość, masa i ładunek), nie trafiają do ogniska wiązki jonów. Dzięki temu implantowana próbka nie jest narażona na oddziaływanie drobin neutralnych i jonów zanieczyszczeń. Na próbkę padają tylko jony germanu o określonym ładunku, które ekspandując z plazmy laserowej trafiają w obszar elektrostatycznego przyspieszania i ogniskowania.

Zarówno kolektory jonów służące do rejestrowania prądu jonowego charakteryzującego efektywność układ, jak i próbki z warstwą SiO<sub>2</sub>, które były implantowane jonami germanu mogły być przybliżane lub oddalane od elektrody "sferycznej" w zakresie wystarczającym do wyznaczenia ogniska wiazki jonów podobnie

jak to wykonano w pkt 9.4. Tak wyznaczone położenie ogniska wiązki jonów mogło być porównywane z wynikami symulacji numerycznych przedstwionymi w punkcie 10.2.

Zastosowany generator impulsów wysokiego napięcia o amplitudzie sięgającej 40 kV i czasie trwania 1,5 µs umożliwiał przyspieszania i ogniskowanie jonów wpadających do obszaru przyspieszania w czasie tej 1,5 µs, po wybranym czasie po impulsie laserowym.

## 10.4 Wyniki pomiarów jonowych

W układzie przedstawionym na Rys. 10.3 dokonano pomiarów jonowych mających na celu sprawdzenie zastosowanych rozwiązań nowej wersji LIS przeznaczonego do implantacji jonów oraz dla weryfikacji symulacji przedstawionych w punkcie 10.2. W wyniku pomiarów okazało się, że największe impulsy sygnału jonowego otrzymano w położeniu kolektora określonym przez symulację jako ognisko wiązki jonów. Przykładowe wyniki uzyskane przy napięciu 30 kV dla kolektora położonego w odległości 7 cm od elektrody siatkowej przedstawiono na Rys. 10.4 [125].



**Rys. 10.4**. a) Impuls jonowy uzyskany w układzie LIS z układem przyspieszania i ogniskowania z elektrodą "sferyczną" (czerwony zapis) na tle sygnału bramkującego wysokie napięcie (niebieski zapis) oraz sygnał jonowy zarejesrowany bez zastosowania poencjłu przyspieszajacego (czarny zapis); b) Pojedyncze impulsy jonowe (czerwone) na tle impulsów wysokonapięciowych (niebieski zapis).

Na Rys. 10.4a kolorem czerwonym zaznaczono impulsy prądu jonowego zarejestrowane przez kolektor jonów. Każdemu z tych impulsów odpowiada bramkujący impuls wysokiego napięcia (niebieski), który wycina i przyspiesza grupę jonów rejestrowaną jako impuls jonowy. Na tle impulsów wyciętych oraz bramkujących, kolorem czarnym przedstawiono typowy sygnał kolektorowy rejestrowany w układzie bez akceleracji i skupania jonów. Jak widać na rysunku, dzięki zastosowaniu układu bramkującego w konfiguracji sferycznej można uzyskać bardzo dobrą monoenergetyzację wiązek jonowych, szczególnie w odniesieniu do układu stosowanego do bezpośredniej implantacji jonów. Kształt pojedynczych impulsów jonowych pokazanych na Rys. 10.4b został szczegółowo zbadany podczas pomiarów z lepszą rozdzielczością czasową.



**Rys. 10.5** Wpływ położenia kolektora względem targetu na zintegrowany sygnał kolektorowy w układzie z elektrodą "sferyczną" w porównaniu z analogiczną charakterystyką uzyskaną w układzie z elektrodą cylindryczną.

W celu zweryfikowania skuteczności ogniskowania dokonano pomiarów sygnału kolektorowego przesuwając kolektor względem tarczy. Pomiary wykonano przy różnych wartościach napięcia przyspieszającego i odchylającego jony. Wyniki przedstawione są na Rys. 10.5, na którym poza dwoma wykresami ilustrującymi zintegrowany prąd jonowy w zależności od położenia kolektora dla różnych potencjałów przyłożonych do elektrody "sferycznej", dla porównania przedstawiono analogiczne krzywe uzyskane w układzie z elektrodą cylindryczną [125].

Jak jest to dobrze widoczne na Rys. 10.5 w układzie z elektrodą "sferyczną" nie tylko uzyskiwany jest wyższy całkowity ładunek jonowy zbierany przez kolektor przy analogicznym napięciu przyłożonym do elektrody cylindrycznej (ok. dwukrotny wzrost), ale również kształt pokazanej zależności wskazuje na lepszą jakość ogniskowania. Znamienne jest również, że przy stosowaniu elektrody sferycznej efektywne ogniskowanie uzyskane jest przy relatywnie niskim potencjale na elektrodzie (10 kV), podczas gdy dla elektrody cylindrycznej przy tym samym napięciu jakość ogniskowania jest wyraźnie gorsza.

#### 10.5 Wyniki badań materiałowych

Badania materiałowe przeprowadzone zostały we współpracujących laboratoriach. W celu oceny morfologii powierzchni wykonano badania przy pomocy mikroskopii SEM. Było to szczególnie ważne w przypadku stosowania implantacji bezpośredniej bez przyspieszania jonów, gdy na powierzchni próbki występowała depozycja materiału odparowanego laserem z targetu. Próbka była w tym przypadku umieszczona wewnątrz elektrody sferycznej przed diafragmą znajdującą się na osi układu. Przy stosowaniu implantacji z elektrodą "sferyczną" implantowana próbka była umieszczona w ognisku układu elektrostatycznej akceleracji i deflekcji. Przykładowe wyniki porównujące efekty depozycji w układzie bez akceleracji jonów i implantacji w układzie z akceleracją jonów z zastosowaniem elektrody sferycznej przedstawiono na Rys. 10.6. Ilustracje SEM wskazują, że o ile w przypadku układu z bezpośrednią implantacją na powierzchni widać liczne drobiny deponowanego materiału tarczy i defekty, o tyle w układzie z elektrodą o kształcie wycinka sfery w wyniku implantacji otrzymano zaimplantowaną próbkę z powierzchnią właściwie bez deponowanego materiału. Badania zaimplantowanych próbek zostały wykonane także metodę XPS, która pozwoliła na zmierzenie profilu głębokościowego koncentracji pierwiastków na powierzchni i w warstwie implantowanej.



**Rys. 10.6** Porównanie zdjęć SEM powierzchni próbek SiO<sub>2</sub> poddanych bezpośredniej implantacji połączonej z depozycją powierzchniową (z lewej) i implantacji wykonanej w układzie z przyspieszaniem i ogniskowaniem z użyciem elektrody cylindrycznej (po prawej).

Podobnie jak w przypadku wyników SEM i tutaj pomiary wykazały zasadnicze różnice dla obu rodzajów próbek wykonanych - w układzie do implantacji bezpośredniej i w układzie z elektrodą przyspieszającą i ogniskującą jony. Wyniki przedstawiono na Rys. 10.7.



**Rys. 10.7** Wyniki XPS uzyskane dla próbki implantowanej bezpośrednio (z lewej) i próbki implantowanej jonami przyspieszonymi (z prawej) ilustrujące zmiany koncentracji poszczególnych pierwiastków w warstwie powierzchniowej próbek.

Wyniki pokazane na Rys. 10.7(lewy) jednoznacznie wskazują, że próbka poddana depozycji-implantacji metodą bezpośrednią bez akceleracji jest pokryta w zasadzie jednorodną warstwą zdeponowanego germanu (90%) odparowanego laserem z targetu

germanowego, sięgającą grubości większą niż 20 nm. Na Rys. 10.7 [125] z prawej, przedstawiającym warstwę próbki uzyskaną w wyniku oddziaływania wiązki przyspieszonych jonów w układzie z elektrodą o kształcie wycinka sfery wyniki wskazują na efektywną implantację jonów germanu w próbce SiO<sub>2</sub> aż do głębokości 60 nm. W warstwie tej występują zarówno krzem i tlen, występujące w oryginalnej próbce SiO<sub>2</sub> oraz german pochodzący z implantacji. Najwyższa koncentracja germanu jest tuż pod powierzchnią, a następnie maleje przy wzroście koncentracji krzemu. Rozmycie profilu rozkładu koncentracji zaimplantowanego germanu w próbce SiO<sub>2</sub> wynika ze specyfiki metody XPS. Przy usuwaniu kolejnych warstw próbki część jonów i atomów germanu ulega sputteringowi i redepozycji na skutek czego przenika do niższych warstw.



**Rys. 10.8** Wyniki badań próbek SiO<sub>2</sub>, metodą RBS ilustrujące wzrost bezpośrednio zaimplantowanego w nich germanu wraz ze wzrostem liczby impulsów laserowych generujących jony Ge.

W celu sprawdzenia możliwości wytwarzania struktur nanokrystalicznych w warstwie SiO<sub>2</sub>, utworzonych na podłożach Si metodą implantacji jonów, zarówno przy zastosowaniu układu LIS bez akceleracji jak i takiego układu z akceleracją w konfiguracji z elektrodą sferyczną, uzyskane próbki poddano badaniom materiałowym metodami: RBS, spektroskopii Ramanowskiej oraz FTIR. Przed wykonaniem pomiarów próbki zostały poddane wygrzewaniu, w celu wytworzenia w nich struktur krystalicznych.

Celem sprawdzenia wpływu liczby jonów padających na powierzchnię próbki i warunków wygrzewania próbki na formowanie się struktur krystalicznych wykonano badania metodą RBS próbek poddanych implantacji umieszczonych w ognisku elektrody "sferycznej". Wyniki tych badań przedstawione są na Rys. 10.8 [125].



**Rys. 10.9** Widmo ramanowskie uzyskane dla próbek, na których są deponowane jony Ge generowane różną liczbą impulsów laserowych. Dwie próbki były wygrzewane w temperaturach 650°, lub 750° (rysunek górny i środkowy). Jedna próbka była badana bez wygrzewania (rysunek najniższy).

Zarejestrowane widma RBS wskazują na wzrost koncentracji germanu zaimplantowanego w próbce wraz ze wzrostem liczby strzałów laserowych generujących jony Ge w oddziaływaniu z targetem germanowym. Bezpośredni dowód na powstawanie struktur krystalicznych Ge w zdeponowanej warstwie na powierzchni próbek SiO<sub>2</sub> poddanych wygrzewaniu dostarczony został przez spektroskopię ramanowską. W widmach ramanowskich wyraźnie uwidocznił się wpływ wygrzewania na powstawanie struktur krystalicznych w badanych próbkach, podobnie jak w przypadku próbek uzyskanych w badaniach z zastosowaniem bezpośredniej implantacji jonów, w układzie opisanym w punkcie 7.1. Przykładowe wyniki pomiarów uzyskane dla warstw ze zdeponowanymi jonami Ge generowanymi pod wpływem różnej liczby impulsów laserowych przedstawione są na Rys. 10.9. Pokazane tam widma Ramanowskie wykazują na wpływ temperatury wygrzewania na formowanie się nanokryształów.

Jak widać na Rys. 10.9, wpływ na powstawanie struktur krystalicznych widocznych w widmie ramanowskim jako maksima w okolicach wartości 298 cm<sup>-1</sup> mają liczba impulsów laserowych oraz temperatura i czas wygrzewania. Natomiast w warstwie zdeponowanej przed wygrzewaniem struktury krystaliczne właściwie nie występują.



**Rys. 10.10** Porównanie widm ramanowskich uzyskanych dla próbek z warstwą powstałą na skutek bezpośredniej depozycji jonów Ge (wykres lewy i środkowy) i implantacji jonów przyspieszonych w układzie LIS z elektrodą "sferyczną". Próbki były wygrzewane w temperaturze 750° w ciągu 30 min. Na wykresach pokazano liczbę strzałów laserowych zastosowanych do generacji jonów Ge wykorzystanych do depozycji i implantacji w warstwie SiO<sub>2</sub>.

Porównanie struktur krystalicznych Ge występujących w warstwach próbek powstałych na skutek depozycji bezpośredniej i implantacji z użyciem LIS z elektrodą "sferyczną" przedstawiono na Rys. 10.10 [125].

Zarejestrowane maksima widm ramanowskich dla warstwy SiO<sub>2</sub> zaimplantowanej przyspieszonymi jonami Ge są mniejsze w porównaniu do tła, niż w przypadku warstwy zawierającej bezpośrednio zdeponowane jony. Jest to skutek selekcji jonów w układzie z elektroda "sferyczną", w której przyspieszane i skupiane na próbce są tylko jony Ge o określonym ładunku i energii. Jony takie są implantowane w warstwie SiO<sub>2</sub>, a nie deponowane na jej powierzchni, co zmniejsza efektywność analizy ramanowskiej.

Widmo ramanowskie uzyskane po procedurze dekonwolucji dla próbki zaimplantowanej w układzie z elektrodą sferyczną przy użyciu 1M impulsów laserowych i wygrzewanej w temperaturze 750 °C, przedstawiono jest na Rys. 10.11.



**Rys. 10.11** *Widmo ramanowskie próbki zaimplantowanej w układzie z elektroda sferyczną za pomocą 1M impulsów i wygrzewanej w temperaturze 750 °C* 

W celu oszacowania zawartości fazy krystalicznej struktur germanowych  $(X_c)$  dopasowano do widma na Rys. 10.11 asymetryczną funkcję Lorentza.

Dopasowany pik odpowiadał germanowym strukturom krystalicznym i na jego podstawie ich zawartość dla próbki z Rys. 10.11 oceniono na 45%, a w przypadku próbki

zaimplantowanej 600 k impulsami na 15% [126]. Wyniki te są zgodne z wynikami przeprowadzonych w innych laboratoriach badań struktur nanokrystalicznych [102-104, 117, 119]

Struktury krystaliczne w wygrzewanych próbkach zaimplantowanych dużą ilością impulsów laserowych zostały również wykryte za pomocą badań XRD. Porównanie widm XRD, uzyskanych dla próbek uzyskanych przy różnych ilościach impulsów, przedstawiono na Rys. 10.12. W widmach uwzględniono piki docierające pod kątami 27°,  $45^{\circ}$  i  $55^{\circ}$  odpowiadające fazom germanu (1,1,1), (2,2,0) i (3,1,1). O ile dla małych ilości impulsów piki są niewyraźne lub nieobecne, dla największej ilości impulsów, są one dobrze widoczne, a dodatkowo pojawia się rejestrowany pod kątem ok.  $25^{\circ}$  pik odpowiadający fazie (1,1,1) GeO<sub>2</sub> [126].

Obecność dwutlenku germanu w próbkach poddanych implantacji za pomocą dużej ilości impulsów potwierdzona została również badaniami FTIR. W przykładowym widmie FTIR przedstawionym na Rys. 10.13 dobrze widoczne jest pasmo wibracyjne struktury Ge - O - Ge między 850 cm<sup>-3</sup> i 900 cm<sup>-1</sup> [126].



**Rys. 10.12** Widma XRD dla próbek zaimplantowanych za pomocą różnej ilości strzałów.



**Rys. 10.13** Widmo FTIR uzyskane dla wygrzanej próbki zaimplantowanej przy użyciu 1M strzałów

## 10.6Podsumowanie i wnioski

Badania przedstawione w rozdziale 10 wykazały, że dzięki odpowiedniemu zaprojektowaniu układu do elektrostatycznego przyspieszania i odchylania jonów w LIS, możliwe jest uzyskanie znacznej poprawy jakości procesu implantacji, co jest widoczne zarówno na przykładzie pomiarów jonowych jak i materiałowych. We wszystkich etapach badań wykonano pomiary jonów za pomocą zestawu kolektorów jonowych ustawionych w płaszczyźnie prostopadłej do osi układu, w miejscu ustawienia próbki oraz w jego sasiedztwie, w celu pomiaru rozkładu katowego emitowanych wiązek. Badania te można wykorzystać jako badania porównawcze. Szczególnie przekonywujące jest porównywanie parametrów rozkładu kątowego ekspandujących jonów oraz prądów jonowych w miejscu ustawienia próbki w zależności od przykładanego napięcia przyspieszającego i kształtu elektrod, w stosunku tych parametrów dla układu do implantacji bezpośredniej (pierwszy wiersz w Tab. 10.1). Na kolejnych obrazach pokazanych w Tab. 10.1 zauważono, że stosując coraz bardziej zaawansowane rozwiązania konstrukcyjne układu elektrostatycznego formowania wiązki jonów i stosując odpowiednie napięcia przyspieszające uzyskano coraz bardziej skupioną wiązkę jonów w miejscu ustawiania próbki (w ognisku wiązki jonów) o wąskim rozkładzie energetycznym. Ważną funkcją układów z elektrodą cylindryczną i "sferyczna" jest uniemożliwienie oddziaływania z próbką neutrałów i drobin uwalnianych laserem z targetu.

Porównanie pokazane w Tab 10.1 jest tym bardziej istotne, że o ile poprawa działania układu przy przejściu z konfiguracji implantacji bezpośredniej do konfiguracji z elektrodą cylindryczną jest całkowicie uzasadnione, o tyle korzyści wynikające z zastosowania elektrody "sferycznej" wymagały sprawdzenia i właśnie wyniki takich testów dostarczają kolejne rysunki w Tab. 10.1. Szczególnie dobrze widoczne są różnice przy porównaniu wykresów w drugim wierszu. O ile, w układzie z elektrodą cylindryczną przy wyłączonym napięciu przyspieszającym i ogniskującym jony, wszystkie jony emitowane z plazmy laserowej są zablokowane diafragmą będącą centralną częścią elektrody cylindrycznej, o tyle w układzie z elektrodą "sferyczną" część jonów jednak dociera do detektorów. Sa to jony rozproszone na elementach układu elektrody sferycznej. Nie wpływ to negatywnie na proces implantacji gdyż próbka poddawana temu procesowi umieszczana była w pozycji oznaczonej jako 0°gdzie wartość sygnału pochodzącego od jonów rozproszonych jest nieporównywalnie mała w stosunku z sygnałem rejestrowanym w trakcie stosowania układu z włączonym wysokim napięciem. Jest to widoczne również na analogicznych obrazkach w wierszu ostatnim, z których jasno wynika, że przy stosowaniu konfiguracji sferycznej natężenia zmonoenergetyzowanych wiązek jonów uzyskują wyższe wartości.

Otrzymanie tak jednoznacznych wyników było możliwe nie tylko dzięki odpowiedniemu zaplanowaniu kolejnych eksperymentów przy wykorzystaniu poprzednich doświadczeń w dziedziny badań plazmy wytwarzanej laserami oraz oddziaływania takiej plazmy z polem elektrostatycznym, lecz również dzięki posłużeniu się wynikami symulacji numerycznych z użyciem kodu Opera 3D. Dzięki tym symulacjom komputerowym, a w szczególności zgodności uzyskanych wyników z wynikami uzyskanymi dla konkretnych układów stosowanych do akceleracji i skupiania jonów produkowanych laserem możliwe było właściwe zaprojektowanie układu z elektrodą "sferyczną" i dzięki temu znaczne poprawienie efektywności metody implantacji jonowej z użyciem LIS z taką elektrodą.

**Tab. 10.1** – Porównanie różnych rodzajów układów stosowanych do laserowej implantacji jonów. Warunki występujące przy rejestracji wszystkich przebiegów podane są na rysunkach.



# 11. PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE

W ramach niniejszej pracy doktorskiej zrealizowano program badawczy mający na celu zaadoptowanie laserowego źródła jonów, wykorzystującego standardowy laser impulsowym o małej energii dla potrzeb optymalnego systemu przygotowanego do implantacji jonów o określonych parametrach celem modyfikacji materiałów, w szczególności dla wytwarzania nowej generacji materiałów półprzewodnikowych.

Kolejnymi etapami pracy były:

- Zrealizowano badania z użyciem układu lasera PALS o dużej energii (do ~700 J w impulsie 350-ps), mające na celu bezpośrednią implantację próbek SiO<sub>2</sub> wysokoenergetycznymi jonami germanu. Badania generacji jonów w tym układzie wykonano za pomocą odpowiednio dobranej i zaprojektowanej diagnostyki jonowej, w celu uzyskania informacji o parametrach jonów stosowanych do implantacji. Opracowanie tego typu diagnostyki wymagało szerokiej znajomości fizyki oddziaływania wysokoenergetycznych impulsów laserowych z tarczami z ciała stałego. Przeprowadzenie badań poszerzyło wiedzę na temat oddziaływań laser-ciało stałe o wiadomości szczególnie istotne z punktu widzenia implantacji jonów, takie jak rozkłady energetyczne i kątowe jonów ekspandujących z plazmy laserowej. Badania, oprócz wyników fizycznych, były jednocześnie sprawdzianem metod i urządzeń diagnostycznych, które były następnie wykorzystywane w badaniach wykonywanych w innych układach.
- Przeprowadzono badania materiałowych próbek z warstwami zaimplantowanymi jonami germanu w układzie PALS, które potwierdziły możliwość uzyskiwania odpowiednich parametrów tej warstw przy stosowaniu impulsów laserowych o dużej energii. Prace pozwoliły na sprawdzenie efektywności poszczególnych diagnostyk materiałowych w zastosowaniu do charakteryzowania próbek zaimplantowanych jonami produkowanymi laserem PALS.
- Zrealizowano badania laserowych źródeł jonów wykorzystujących standardowy repetytywny laser impulsowy średniej energii, w różnych układów pomiarowych w IFPiLM. Zbadane zostały zarówno parametry jonów za pomocą diagnostyk podobnych do zastosowanych do badań jonowych w układzie PALS, jak również próbki półprzewodnikowe, w których zaimplantowano jony germanu. Badania

dostarczyły istotnych informacji z zakresu oddziaływania laser-ciało stałe ważnych z punktu widzenia procesu implantacji jonów wytwarzanych pod wpływem impulsów laserowych o energii rzędu 1 J i o czasie trwania pojedynczych ns.

- Przeprowadzono badania materiałowe próbek zaimplantowanych za pomocą źródła jonów z repetytywnym laserem impulsowym w IFPiLM, które wykazały przewagę efektu depozycji materiału nad mechanizmem implantacji i wykazały konieczność zastosowania dodatkowych układów mających na celu zwiększenie energii jonów, zmniejszenie przedziału energii jonów i odfiltrowania zanieczyszczeń oraz zbędnych jonów. Badania dostarczyły informacji o tworzeniu się na powierzchni próbki deponowanej warstwy materiału odparowanej z tarczy (targetu), pod wpływem impulsu laserowego i o właściwościach tej warstwy.
- Opracowano i sprawdzono metodę impulsowego załączania wysokiego napięcia przyspieszającego jony, po wybranym czasie po impulsie laserowym i na określony czas. Zastosowanie tej techniki umożliwiło przyspieszanie tylko jonów określonego rodzaju, o określanej krotności jonizacji i mających energie w określonym przydziale. Tą metodą można eliminować jony lżejszych i cięższych zanieczyszczeń, które ekspandując z plazmy laserowej nie trafiają do obszaru przyspieszania, w czasie kiedy jest tam przyłożone pole elektryczne.
- Dla poprawy jakości procesu implantacji opracowano układ elektrostatyczny dla przyspieszania, selekcji i odchylania jonów emitowanych z plazmy laserowej. Proste układy tego typu zostały zaprojektowane, wykonane i zastosowane w układach eksperymentalnych w IFPiLM i INFN-LNS w Katanii. Zbadane zostały parametry uzyskiwane z pomocą tych układów strumieni jonów. Jony miały większe energie w wąskim przedziale, ale intensywność przyspieszonych jonów była niewystarczająca. Z badań wynikała potrzeba udoskonalenia elektrostatycznego układu stosowanego do formowania wiązki jonów produkowanych laserem.
- Przeprowadzono symulacje komputerowe za pomocą kodu OPERA 3D laserowych źródeł jonów wykorzystujących warianty układów elektrostatycznych stosowanych do kształtowania strumienia jonów, w szczególności układy zastosowane wcześniej w IFPiLM i w INFN LNS w Katanii oraz nowy, udoskonalony układ z elektrodą cylindryczną, umożliwiającą jednoczesne przyspieszanie, skupianie oraz eliminację zanieczyszczeń jonów oraz ich depozycje na powierzchni próbki.

- Wykonano badania przy zastosowaniu cylindrycznej elektrody z diafragmą (przesłoną) na osi układu źródła jonów w IFPiLM. Zbadane zostały parametry strumienia jonów po przejściu przez układ elektrostatyczny, w szczególności ich rozkłady energetyczne i kątowe. Na podstawie uzyskanych wyników potwierdzono dalszą poprawę parametrów źródła jonów przeznaczonego do implantacji, jak również przygotowano założenia do dalszych usprawnień układu z elektrodą cylindryczną.
- Badania materiałowe potwierdziły lepszą jakość implantacji jonów z użyciem elektrody cylindrycznej w laserowym źródle jonów i wyeliminowanie możliwości depozycji na powierzchni implantowanej próbki warstwy pochodzącej z odparowanego materiału tarczy.
- W oparciu o analizę fizyki oddziaływania pola elektrostatycznego na jony o parametrach określonych w poprzednich eksperymentach zaproponowano, a następnie przetestowano za pomocą kodu numerycznego OPERA 3D, nową geometrię układu elektrostatycznego do selekcji, przyspieszania i skupiania jonów. W tym układzie elektroda wysokiego napięcia ma formę wycinka sfery i diafragmę na osi układu (mniejszą niż w układzie cylindrycznym). Wyniki badań symulacyjnych wykazały możliwość uzyskiwania w tym układzie lepszego ogniskowania i wyższych energii jonów.
- Zrealizowano układ laserowego źródła jonów z elektrostatycznym układem przyspieszania i skupiania jonów w konfiguracji "sferycznej" (tj. z elektrodą siatkową w kształcie wycinka sfery). Przeprowadzono badania jonowe oraz zaimplantowano próbki SiO<sub>2</sub> jonami germanowymi. Wyniki badań jonowych potwierdziły skuteczność zaproponowanego rozwiązania. Przeprowadzono badania materiałowe próbek zaimplantowanych za pomocą powyższego układu, które potwierdziły efektywność opracowanego rozwiązania.

Dzięki badaniom przedstawionym w pracy zrealizowano cel nakreślony przy stawianiu tezy. Cel osiągnięto w wyniku realizacji przyjętego program badań. Potwierdzono, że za pomocą odpowiedniego układu elektrostatycznego przyspieszania i skupiania jonów zastosowanego w układzie laserowego źródła z repetytywnym standardowym laserem Nd:YAG, możliwe jest uzyskanie wiązek jonów o parametrach optymalnych do implantacji jonów Ge w warstwie SiO<sub>2</sub> i formowania w tej warstwie nanokryształów germanu.

Użycie optymalnie skonfigurowanego pola elektrostatycznego nie tylko zapewnia nadanie jonom odpowiedniej energii w ograniczonym przedziale energetycznym, lecz również odfiltrowanie jonów o niepożądanych krotnościach jonizacji oraz zanieczyszczeń, czyli realizację efektów, których nie zapewniało zastosowanie lasera o dużej energii typu PALS. Zostało to potwierdzone nie tylko badaniami jonowymi, lecz również badaniami materiałowymi, dzięki którym wykazano istotne różnice miedzy warstwami zdeponowanymi na próbce poddanej bezpośredniemu oddziaływaniu materiału i jonów pochodzących z tarczy (tergetu), a warstwami zaimplantowanymi jonami przy użyciu wyrafinowanego układu elektrostatycznego. Optymalny układ z elektrodą "sferyczną" przygotowano i zastosowano po wcześniejszym sprawdzeniu kolejnych rozwiązań, których badania dostarczały danych do doskonalszych systemów.

Wykonane w ramach niniejszej pracy badania wykazały, że mimo zastosowania prostych i komercyjnie dostępnych systemów laserowych i stosunkowo prostych układów opracowanych do kształtowania wiązki jonów, można uzyskać parametry implantacji jonów, do tej pory osiągalne tylko w określonym zakresie, przy stosowaniu kosztownych i skomplikowanych implantatorów konwencjonalnych, albo w pojedynczych przypadkach, za pomocą wyrafinowanych systemów laserowych generujących pojedyncze impulsy o dużej energii. Ważną zaletą opracowanej laserowej metody implantacji jonów jest jej elastyczność, w szczególności możliwości jej optymalizacji za pomocą odpowiedniego doboru konstrukcji układu formowania wiązki jonów, w zależności konkretnego programu implantacyjnego.

Uzyskane wyniki dotyczące możliwości formowania nanokryształów w materiale półprzewodnikowym wykazały, że w tej dziedzinie pojawia się nowy obszar badań nad wytwarzaniem nanostruktur z użyciem laserowego źródła jonów. Rezultaty przedstawione w pracy są też dobrym punktem wyjścia do badań, które powinny być kontynuowane, gdyż mają jednoznaczną perspektywę związaną z rozwojem mikro- i nanoelektroniki.

Wyniki opisanych badań zostały w większości opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych i przedstawione w komunikatach prezentowanych na międzynarodowych konferencjach naukowych wyszczególnionych poniżej:

#### Wyniki pracy opublikowane w czasopismach naukowych:

- M. Rosinski, P.Gasior, E.Fazio, L. Ando, L. Giuffrida, L. Torrisi, P. Parys, A.M. Mezzasalma, J. Wolowski *"Laser generated Ge ions accelerated by additional electrostatic field for implantation technology"* Applied Surface Science, in press; DOI Information: 10.1016/j.apsusc.2012.02.072
- 2. **M. Rosinski**, L. Giuffrida, P. Parys, P. Gasior, E. Fazio, A. M. Mezzasalma, L. Torrisi, L. Ando, and J. Wolowski "*Laser produced streams of Ge ions accelerated and optimized in the electric fields for implantation into SiO*<sub>2</sub> substrates" Review Scientific Instrument 83, 02B305, 2012
- 3. L. Giuffrida, L. Torrisi, **M. Rosinski**, F. Caridi, M. Cutroneo "*Physical characterization of Ge films on polyethylene obtained by pulsed laser deposition*" Applied Physics A, DOI 10.1007/s00339-012-6764-2
- 4. L. Torrisi, L. Giuffrida, **M. Rosinski**, C. Schallhorn "*Ge and Ti post-ion acceleration from laser ion*" Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 268 p.2808–2814, 2010
- M. Rosinski, P. Parys, J.Wolowski, P. Gasior and M. Pisarek "Electrostatic acceleration and deflection system for modification of semiconductor materials in laser-produced ion implantation" Radiation Effects & Defects in Solids: Incorporating Plasma Science & Plasma Technology Vol. 165, p. 528–533, 2010
- M. Rosinski, P. Gasior, P. Parys, J. Wołowski "Application of electrostatic acceleration and deflection system for sophisticated laser-produced ion implantation" Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 12, No. 3, p. 762 765, 2010
- 7. L. Torrisi, L. Giuffrida, **M. Rosinski**, C. Schallhorn "*Ge and Ti post-ion acceleration from laser ion source*" Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 268 p. 2808–2814, 2010
- L. Giuffrida, L. Torrisi, L. Calcagnile, M. Rosinski "Ge post-acceleration from laser-generated plasma" Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 623, p.716–719, 2010
- 9. **M. Rosinski**, J. Badziak, P. Parys, J. Wołowski, M. Pisarek "Modification of semiconductor materials using laser-produced ion streams additionally accelerated in the electric fields". Applied Surface Science 255, p. 5418–5420, 2009
- A. Czarnecka, J. Badziak, P. Parys, M. Rosiński, J. Wołowski "Method of ions acceleration for laser-induced implantation of semiconductor materials", Radiation Effects and Defects in Solids, vol. 163, p. 389-394, 2008
- J. Wołowski, J. Badziak, A. Czarnecka, P. Parys, M. Pisarek, M. Rosiński, R. Turan,
  S. Yerci "Applications of ions produced by low intensity repetitive laser pulses for implantation into semiconductor materials" Radiation Effects and Defects in Solids, vol. 163, p. 589-595, 2008
- J. Wołowski, J. Badziak, A. Czarnecka, P. Parys, M. Pisarek, M. Rosiński, R. Turan,
  S. Yerci *"Application of pulsed laser deposition and laser-induced ion implantation for formation of semiconductor*" Laser and Particle Beams, 25, 65-69, 2007.

- M. Rosiński, J. Badziak, A. Czarnecka, P. Gąsior, P. Parys, M. Pisarek, R. Turan, J. Wołowski, S. Yerci *"Implantation and sputtering of Ge ions into SiO<sub>2</sub> substrates with the use of Ge ions produced by repetitive laser pulses*" Materials Science in Semiconductor Processing, 9, p. 655-658, 2006
- 14. **M. Rosiński**, J. Wołowski, J. Badziak, F.P. Boody, S. Gammino, J. Kràsa, L. Làska, A. Mezzasalma, P. Parys, M. Pfeifer, K. Rohlena, L. Torrisi, J. Ullschmied *"Direct implantation of Ge ions produced by high-energy low-intensity laser pulses into SiO<sub>2</sub> films prepared on Si substrates"* Physics Scripta T123, p. 148-151, 2006
- J.Wołowski, J. Badziak, A. Czarnecka, F.P. Boody, S. Gammino, J. Kràsa, L. Làska, A. Mezzasalma, P. Parys, M. Rosiński, K. Rohlena, L. Torrisi and J. Ullschmied "Characteristics of laser-produced Ge ion fluxes used for modification of semiconductor materials" Radiation Effects & Defects in Solids, 160, p. 477–482, 2005

#### Wyniki pracy prezentowane przez autora na konferencjach naukowych:

- "Investigation of Ge ion implantation and deposition induced by a low fluence laser pulses with ion streams accelerated in the electric fields for modification of SiO<sub>2</sub> materials." M. Rosiński i inni, NANOSMAT "6th International Conference on Surfaces, Coatings and NanoStructured Materials", Kraków, Polska 2011
- "Laser generated Ge ions accelerated by additional electrostatic field for implantation technology" M. Rosiński i inni, PPLA "5th Workshop on Plasma Production by Laser Ablation", Katania, Włochy 2011
- 3. *"Laser produced streams of Ge ions accelerated and optimized in the electric fields for implantation into SiO<sub>2</sub> substrates."* **M.Rosiński** i inni, ICIS "14th Interntational Conference on Ion Sources", Giardini-Naxos, Włochy 2011
- 4. *"Repetitive rate laser ion source with electrostatic acceleration for ion implantation technology"* **M. Rosiński** i inni, International School of Quantum Electronics "49th Course, Atom and Plasmas in Super-Intense Laser Fields", Erice, Włochy, 2011
- "Optimisation of electrostatic acceleration and focussing systems for Ge laser ion source." M. Rosiński i inni, MRS Fall Meeting-Symposium "Group IV Semiconductor Nanostructures and Applications", Boston, USA 2010
- 6. "Zastosowanie plazmy laserowej do implantacji jonów w celu uzyskiwania nowoczesnych materiałów półprzewodnikowych." M. Rosiński i inni, XL Zjazd Fizyków Polskich, Kraków, Polska 2009
- 7. "Electrostatic acceleration and deflection system for modification of semiconductor materials in laser-produced ion implantation" M. Rosinski i inni, PPLA "4th Workshop Plasma Production by Laser Ablation", Messina, Włochy 2009
- "Application of electrostatic acceleration and deflection system in modification of semiconductor materials by sophisticated laser-produced ion implantation" M. Rosinski i inni. E-MRS 2009 Spring Meeting-Symposium "Laser and plasma processing for advanced materials", Strasbourg, France 2009

- "Modification of semiconductor materials using electric fields for acceleration ion streams produced by low energy, repetitive laser pulse" M. Rosinski i inni, E-MRS 2008 Spring Meeting-Symposium "Laser and plasma in micro- and nanoscale materials processing and diagnostics", Strasbourg, France 2008
- 10. "Modification of semiconductor materials using laser-produced ion streams additionally accelerated in the electric fields" M. Rosinski i inni, ECLIM "30th European Conference on Laser Interaction with Matter", Darmstadt, Niemcy 2008
- "Application of electric fields for optimisation of laser-produced ion streams used for modification of semiconductor materials" M. Rosiński i inni, The EuroNanoForum "Nanotechnology in Industrial Applications" 2007, Düsseldorf, Niemcy 2007
- 12. "Investigation of laser-induced co-deposition of layers of semiconductor materials and laser-implanted ion stream for nanocrystal formation." **M. Rosiński** i inni, SEMINANO "International Workshop on SEMIconductor NANOstructures", Bad Honnef, Niemcy 2007
- "Implantation and sputtering of Ge and Si ions into SiO<sub>2</sub> substrates using electric fields for acceleration and optimisation of laser-produced ion streams used for modification of semiconductor materials." M. Rosiński i inni, MRS Fall Meeting-Symposium "Synthesis and Surface Engineering of Three-Dimensional Nanostructures, Boston, USA 2007
- "Investigation of laser-induced implantation and co-deposition of layers of semiconductor materials" M. Rosiński i inni, 34th EPS Conference on Plasma Physics, Warszawa, Polska 2007
- 15. "Application of electric fields for optimisation of laser-produced ion streams used for modification of semiconductor materials", **M. Rosiński** i inni, EUROMAT "European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes", Nurnberg, Niemcy 2007
- "Investigation of laser-induced co-deposition of layers of semiconductor materials for nanocrystal formation" M. Rosiński i inni, The E-MRS 2007 Spring Meeting, Strasbourg, Francja 2007
- "Implantation and sputtering of Ge ions into SiO<sub>2</sub> substrates with the use of Ge ions produced by repetitive laser pulses" M. Rosiński i inni, The E-MRS 2006 Spring Meeting -Symposium "Germanium based semiconductors from materials to devices", Nice, Francja 2006
- "Implantation and sputtering of Ge ions into SiO<sub>2</sub> substrates and preliminary investigation of implantation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates using Si ions produced by a low fluency (intensity) laser beam" M.Rosiński i inni, NANOMAT Antalya, Turcja 2006
- "Investigation of Plasma produced by high-energy low-intensity laser pulses for implantation of Ge ions into Si and SiO<sub>2</sub> substrates" M. Rosiński i inni, PLASMA International Conference, Opole, Polska 2005
- "Direct implantation of Ge ions produced by high-energy low-intensity laser pulses into Si and SiO<sub>2</sub> substrates" M. Rosiński i inni, Kudowa Summer School "Towards Fusion Energy", Polska 2005

- 21. "Application of laser ion source for ion implantation technology" M. Rosiński i inni, ION "5th International Conference", Kazimierz Dolny, Polska 2004
- 22. *"Direct implantation of laser produced ions into various materials"* M. Rosiński i inni, Kudowa Summer School "Towards Fusion Energy", Polska 2004

# **12. LITERATURA**

- [1] N. G Basov et. al., "Fizika lazernogo termoyadernogo sinteza", str.46-62, (1986)
- [2] Ya. R. Zel'dovich and Yu. P. Raizer, "*Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*", Dover, Cambridge, Massachusetts, (2001)
- [3] M. I. Kaganov et. al., Sov. Phys.- JETP, 4, p. 173, (1957)
- [4] S. I. Anisimov et. al., Sov. Phys.- JETP, 39, p. 375, (1974)
- [5] M. H. Key, "The Physics of the Superdense Region", 20<sup>th</sup> Scotish Universities Summer School in Physics, Lectures on the Physics of the Super Dense Region, SRC Rutherford Laboratory, Chilton, Didcot, Oxon, RL 80 020, (1980)
- [6] **D. Giulietti** and L.A Gizzi, *"X-ray emission from laser-produced plasmas"*, Rivisita del Nuovo Cimento 21 (10), **(1998)**
- [7] **R. Cauble** and W. Rozmus, Phys. Fluids, 28, 3387 (1985)
- [8] S. Amoruso, Appl. Phys. A69: 323-332, (1999)
- [9] J. G. Lunney and R. Jordan, Appl. Surf. Sci., 127-129, p. 941-946, (1998)
- [10] J. P. Friedberg, R.W. Mitchell et. al., Phys., Rev. Lett., 28, 795-799 (1972)
- [11] V. L. Ginzburg, "*The propagation of electromagnetic waves In plasmas*", Pergamon, Oxford, (1964)
- [12] W.L Kruger, "The physics of laser plasma interaction", Addison-Wesley, Reading, MA, (1988)
- [13] K. Estabrook and W.L. Kruer, Phys. Rev. Lett., 40, p. 42, (1978)
- [14] **D. W. Forslund**, J.M. Kindel, K. Lee, Phys. Rev. Lett., 39 p.284, (1977)
- [15] K. Nishikawa, J. Phys. Soc. Jap, 24 p.916, (1968)
- [16] K. B. Brucckner and S. Jorna, Rev. Mod Phys., 46, 325, (1974)
- [17] **R. W. Hellwarth**, Phys. Rev., 130, p. 1850–1852, (1963)
- [18] A. Maskimchuk, S. Gu, K. Flippo, et. al., Phys. Rev. Lett., 84, p. 4108, (2000)
- [19] S. C. Wilks, A. B. Langdon, T. E. Cowan, et. al., Phys. Plasmas, 8, p. 542, (2001)
- [20] M. Passopni New Journal of Physics, 12, 045012 (14pp), (2010)
- [21] Y. Sentoku et al., Phys. Plasmas, 10, 2009 (2003)
- [22] J. Badziak et. al., Plasma Phys. Contr. Fusion, 46, B541–B555, (2004)
- [23] J. Badziak et. al., Laser and Particle Beams, 28, p. 575-583, (2010)
- [24] M. Heines, Phys. Rev. Lett., 102, 045008 (2009)
- [25] H. Haseroth and H. Hora, Laser Part. Beams, 14, p. 393-438, (1996)
- [26] V. Roudskoy, Laser and Particle Beams, 14, p.369, (1996)
- [27] G. Knorr et. al Plasma Phys., 12, p.927, (1970)
- [28] E. Woryna et al., Laser and Particle Beams, 14, p. 293-321, (1996)
- [29] **J. Wołowski**, "Badania zjawisk anomalnych w plazmie wytwarzanej laserami Nd i  $CO_2 przy$  średnich zredukowanych gęstościach mocy  $10^{12} Wcm^{-2} \mu m^2 < I_L \lambda_L^2 < 10^{14} Wcm^{-2} \mu m^2$ ", Warszawa Bemowo, (1990)
- [30] A. Caruso et al., Plasma Physics, 10, p.867, (1968)
- [31] **C. Fauqignon** et al. Phys. Fluids, 13, p.383, (1970)
- [32] E. Cojocoru et al., Plasma phys., 17, p.393, (1975)
- [33] I. H. Hutchinson, "*Principles of Plasma Diagnostics*", 2nd Edition, Cambridge University Press, (2002)

- [34] **D. W. Koopman**, Phys. of Fluids, 14, p.1707, (1971)
- [35] S. B. Segall et al. Phys. of Fluids, 16, p. 1149, (1973)
- [36] W. Żuk, "Spektrometria Masowa", PWN Warszawa, (1956)
- [37] Kensington, Maryland, Academic Press, New York and London, (1972)
- [38] **E. Woryna**, *"Analiza energii jonów emitowanych z plazmy"*, Praca dyplomowa, WAT Warszawa, **(1974)**
- [39] M. P. Eubank and T.D.Wilkinson, Rev. Sci. Instrum. 34(1), nr.12, (1963)
- [40] J. N. Olsen, E.D. Jones, and G.W. Gobeli, J. Appl. Phys. 43,10. (1972)
- [41] J. S. Pearlman, Rev. Sci. Instrum, 48, No. 8, (1977)
- [42] **G. Dearnaley**, J. H. Freeman, R. S. Nelson and J. Stephen, "*Ion Implantation*", American Elsevier Publishing Co., New York, (1973)
- [43] S. Denus et al., Jour. Tech. Phys, 18, 25, (1977)
- [44] J. J. Thomson, Philosophical Magazine (6) 21, 225, (1911)
- [45] D. C. Carrol et. al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 620,1, p. 23–27, (2010)
- [46] L. Laska, J. Krasa, M. Pfeifer, et. al., Rev. Sci. Instrum. 73, p. 654, (2002)
- [47] **R. Kelly** and R. W. Dreyfus, Surf. Sci. 198, p.263, (1988)
- [48] V. Nassisi et. al., World Scientific Publishing, Singapore, p. 127 132, (2004)
- [49] **F. Belloni** et. al., World Scientific Publishing, Singapore, p. 156 162, (2004)
- [50] L. Torrisi S. Gammino, L. Ando and L. Laska, J. Appl. Phys. 91, p. 4685, (2002)
- [51] **D. Doria** et. al., World Scientific Publishing, Singapore, p. 170 176, (2004)
- [52] L. Laska, K. Jungwirth, et. al., Sci. Instrum. 75, p. 1546, (2004)
- [53] M. Rosinski, J. Wolowski, et. al., Phys. Scr., T123, p. 148–151, (2006)
- [54] S. C. Wilks, W. L. Kruer, M. Tabak, et. al., Phys. Rev. Lett., 69, p. 1383, (1992)
- [55] **D. T. Offermann** et al, Phys. Plasmas, 18, 056713, (2011)
- [56] J. Wołowski, Laser and Particle Beams, 25, p. 65-69, (2007)
- [57] M. Rosinski et. al., Mat. Sci. in Semiconductor Processing 9 p. 655–658, (2006)
- [58] S. Gammino, L. Torrisi, et. al., Jour. Appl. Phys., 96, p.2961, (2004)
- [59] D. B. Chrisey and G. K. Hubler, Eds., "Pulsed Laser Deposition of Thin Film", Wiley, New York, p. 117-118, (1994)
- [60] A. V. Gusarov, Physics of Fluids 14 (12), p.4242, (2002)
- [61] **D. J. Rej**, "*Handbook of Thin Film Process Technology*", Institute of Physics, Philadelphia, **(1996)**
- [62] **R. E. Clausing**, L. L. Horton, et. al., "*Diamond and Diamond-like Films and Coatings, Plenum*", New York, (1991)
- [63] X. He, W. Li and H. Li, J. Vac. Sci. Technol. A, 14, p.2039, (1996)
- [64] S. Neuville and A. Matthews, Matt. Res. Bull. 22, p. 22, (1997)
- [65] **D. J. Kester**, R. J. Messier, Appl. Phys., 72 (2), (1992)
- [66] L. Torrisi, S. Gammino, et.al., Appl. Surf. Sci. 217, p. 319, (2003)
- [67] **T. R. Sherwood**, Rev. Sci. Instrum. 63, p. 2789, (1992)
- [68] L. Torrisi et. al., Nucl. Inst. and Met. in Phys. Res. B 268, p. 2808–2814, (2010)
- [69] M. Rosinski et. al., Rad. Eff. & Def. in Solids, 165, p. 528–533, (2010)

- [70] M. Rosinski et. al., Jour. of Opto. and Adv. Mater., 12, 3, p. 762 765, (2010)
- [71] L. Giuffrida et al., Nucl. Inst. and Met. in Phys. Res. A 623, p.716–719, (2010)
- [72] B. Qi, R. M. Gilgenbach, M. C. Jones, et. al., Jour. Appl. Phys., 93, p.8876, (2003)
- [73] **F. Belloni**, D. Doria, et. al., Nucl. Instrum. Meth. B 240, 36, (2005)
- [74] **R. Eason**, "Pulsed Laser deposition of thin films", Wiley, (2007)
- [75] E. Rimini, "Ion Implantation: Basics to Device Fabrication", Kluwer Academic Publishers, Boston, (1995)
- [76] L. Rubin and W. Morris, Semicond. Internat. 20, p.77, (1997)
- [77] H. Ryssel and I. Ruge, "Ion Implantation", John Wiley and Sons, New York, (1986)
- [78] J. F. Ziegler, Ed., "*Ion Implantation: Science and Technology*", Ion Implant Technology Co., Edgewater, (2000)
- [79] E. Chason, Jour. Appl. Phys., 81, p. 6513, (1997)
- [80] M. I. Current, J. Vac. Sci. Tech. A, 14, p. 1115, (1996)
- [81] J. R. Conrad, J. L. Radtke, et. al., Jour. Appl. Phys., 62, p.4591, (1987)
- [82] J. R. Conrad, U.S. Patent No. 4764394, (1988)
- [83] J. T. Sheuer, M. Shamim and J. R. Conrad, J. Appl. Phys. 67, p.1241, (1990)
- [84] **R. P. Fetherston**, M. M. Shamim et al., U.S. Patent No. 5693376, (1997)
- [85] P. K. Chu, S. Qin, et. al., Material Science and Engineering, R17, p. 207, (1996)
- [86] D. J. Rej, R. J. Faehl et. al., Surface and Coatings Technology, 96, p. 45, (1997)
- [87] A. Anders, Ed., "Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation", Wiley, New York, (2000)
- [88] S. Qin, N. McGruer, et. al., IEEE Trans. Electron Devices, 39, p. 2354, (1992)
- [89] B. P. Wood, I. Henins, D. J. Rej, et. al., Nucl. Instrum. Meth. B, 96, p. 429, (1995)
- [90] I. G. Brown, Rev. Sci. Instrum., 65, p. 3062, (1994)
- [91] **B.** Qi et al, Appl. Phys. Lett., 78, p. 706, (2001)
- [92] F. P. Boody, R. Hopfl, H. Hora and J. C. Kelly, Laser Part. Beams 14, p. 443, (1996)
- [93] **D. Bleiner**, Jour. Anal. At. Spectrom., 20, p. 1337, (2005)
- [94] A. Lorusso, Nucl. Instrum. Meth. B, 240, p. 229, (2005)
- [95] *"Handbook of Analytical Methods for Materials"* -- Copyright © by Materials Evaluation and Engineering, Inc. (2001)
- [96] **T. G. Finstead** et al., Nucl. Inst. and Met. in Phys. Res. B, 207, p. 424–433, (2003)
- [97] S. Oswald et al, Surf. Interface Anal. 29, p. 249–254, (2000)
- [98] W. K. Choi et al., Applied Surface Science, 144–145, p. 697–701, (1999)
- [99] C. Bostedt et al., Nucl. Inst. and Met. in Phys. Res. B, 199, p. 402–405, (2003)
- [100] **M. Shayegan** et al., MRS Proceedings, 7, p. 417, (1981)
- [101] Wen-Di Li, Optics Express, 19 (5), (2011)
- [102] Y. W. Ho et. al, Scripta mater., 44, p. 1291–1295, (2001)
- [103] W. K. Choi et al, Jour. of App. Phys., 89, 4, (2001)
- [104] I. E. Tyschenko et al. Solid State Communications, 129, p. 63–68, (2004)
- [105] Jia-Yu Zhang et al. Thin Solid Films, 323, p. 68–71, (1998)
- [106] J. Heitmann et. al, Adv. Matter, 17, 7, (2005)
- [107] M. Yamamoto et al., Thin Solid Films, 369, p. 100-103, (2000)
- [108] K. Jungwirth Physics of Plasmas 5(5), p. 2495-2501, (2001)

- [109] E. Woryna et al., Rev. Sci. Instrum., 71, 949, (2000)
- [110] L. Láska et al., Czech. Jour. Phys. 50 Suppl. 3, p. 81-90, (2000)
- [111] L. Laska et al., Czech. Jour. Phys. 52, p. 283-291, (2002)
- [112] J. Wołowski et al., Plasma Phys. Control. Fusion 45, p. 1087-1093, (2003)
- [113] J. Wołowski et al., Optica Appl. V. XXX(1), p. 69-82, (2000)
- [114] L. Laska et al., Czech. Jour. Phys., 52, p.283-291, (2002)
- [115] L. Láska et al., Appl. Phys. Lett. 86, p. 1502, (2005)
- [116] L. Láska et al., Czech. J. Phys 55, p. 691, (2005)
- [117] U. Serincan et al., Semicond. Sci. Technol., 19, p. 247–251, (2004)
- [118] Y. M. Young et al., Appl. Phys. Lett. 90, 081909, (2007)
- [119] A. V. Kobolov et al., Jour. of App. Phys., 88, 6, (2000)
- [120] L. Torrisi, S. Gammino, et. al., Jour. Appl. Phys., 99, 083301, (2006)
- [121] M. Rosinski, et, al. Applied Surface Science, 255, p. 5418–5420, (2009)
- [122] L. Torrisi, et al., Nucl. Inst. and Met. in Phys. Res., B 268, p. 2808–2814, (2010)
- [123] A. Czarnecka et al., Radia. Eff, & Def. in Solids, 163, Nos. 4–6, p. 389–394, (2008)
- [124] J. Wołowski et al., Radia. Eff, & Def. in Solids, 163, Nos. 4–6, p. 589–595, (2008)
- [125] M. Rosinski et al., Rev. Sci. Instrum 83, 02B305, (2012)
- [126] M. Rosinski, et al., Appl. Surf. Sci. in press, doi:10.1016/j.apsusc.2012.02.072, (2012)