

Monte Carlo -simulaatioiden käyttö rekyylispektrometrimittausten analysoinnissa

Jouni Heiskanen
jouni.heiskanen@jyu.fi



Pro gradu -tutkielma
Jyväskylän yliopisto, Fysiikan laitos
Marraskuu 2010
Ohjaaja: Timo Sajavaara

Esipuhe

Sain syksyllä 2009 mahdollisuuden työskennellä IAEA:lle projektissa, jossa tehtäväni oli suunnitella ja kehittää käyttöliittymä rekyyli-spektrometrimittausten analysoinnissa käytettävään Monte Carlo -simulaatioihin perustuvaan ohjelmaan (MCERD). Projektin lisäksi tein aiheeseen liittyen myös tämän pro gradu -tutkielmani. Projekti oli kokonaisuudessaan opettavainen ja antoi minulle paljon kokemusta tulevaisuutta ajatellen. Haluan kiittää Timo Sajavaaraa mahdollisuudesta tähän mielenkiintoiseen ja haastavaan projektiin. Timo oli apuna käyttöliittymän suunnittelussa sekä toimi myös tutkielmani ohjaajana. Lisäksi kiitokset vanhemmilleni, jotka ovat jatkuvasti kannustaneet minua eteenpäin opinnoissani.

Tiivistelmä

Ohutkalvoja käytetään paljon erilaisissa elektronisissa komponenteissa, ja ohutkalvojen ominaisuuksien tutkiminen onkin hyvin keskeinen osa materiaalfysiikkaa. Ohutkalvojen alkuainekoostumus ja etenkin kalvojen epäpuhtaudet ovat usein hyvin kiinnostavaa tietoa komponenttien tehokkuuden ja luotettavuuden kannalta. Ohutkalvojen tutkimiseen hyvin soveltuva menetelmä on rekyylispektrometria. Rekyylispektrometrimittauksia analysoimalla saadaan tutkittavan näytteen alkuainepitoisuudet määritettyä tarkasti syvyysprofiilin muodossa.

Tässä tutkielmassa perehdyttiin rekyylispektrometriaan sekä rekyylispektrometrimittauksen analysointiin käytettäviin menetelmiin, erityisesti Monte Carlo -simulaatioihin. Rekyylispektrometrimittauksen analysointiin on olemassa useita menetelmiä, ja tämän tutkielman mittauksissa analyysimenetelminä käytettiin Monte Carlo -simulaatioihin ja analyttiseen koodiin perustuvia simulaatio-ohjelmia sekä menetelmää, jossa rekyylispektrometriasta näytteen alkuaineille saadut energiaspektrit muunnetaan suoraan näytteen syvyysprofiiliksi. Tutkielman mittauksissa ohutkalvoja tutkittiin rekyylispektrometrian avulla ja määritettiin tutkittujen kalvojen syvyysprofiilit eri analyysimenetelmiä käyttäen. Lisäksi vertailtiin eri analyysimenetelmillä saatuja syvyysprofiileja keskenään.

Kaikkien näytteiden syvyysprofiilit saatiin määritettyä mittauksissa käytetyillä analyysimenetelmillä. Useimmissa mittauksissa eri analyysimenetelmillä saadut syvyysprofiilit vastasivat hyvin toisiaan ja erot syvyysprofiilien välillä olivat pieniä. Kuitenkin joissain mittauksissa havaittiin näytteen alkuainepitoisuuksissa selviäkin eroja eri syvyysprofiilien välillä. Simulaatio-ohjelmien avulla saatiin syvyysprofiileista tarkkoja, joskin mittauksen analysointi oli simulaatio-ohjelmilla melko työlästä. Lisäksi mittaustuloksia analysoitaessa havaittiin moninkertaisen sironnan vaikutus mittaustuloksiin sekä Monte Carlo -simulaatioiden hyöty moninkertaisen sironnan huomioon ottamiseksi rekyylispektrometrimittauksien analyseissä.

Sisältö

1	Johdanto	1
2	Teoreettiset perusteet	3
2.1	Ionien eteneminen materiaalissa	3
2.1.1	Sirona	3
2.1.2	Jarruuntuminen	5
2.2	Rekyyლისpektrometria	8
2.2.1	Menetelmän periaatteet	8
2.2.2	Rekyyლისpektrometrian analyyseyihin vaikuttavia fysikaalisia tekijöitä	9
3	Syvyysprofiilin määrittäminen	12
3.1	Energiaspektrien suora muunto syvyysprofiileiksi	13
3.2	Simulaatio-ohjelmat	13
3.2.1	MCERD	14
3.2.2	SIMNRA	16
4	Mittauslaitteisto ja mittaukset	17
4.1	Mittauslaitteisto	17
4.1.1	Ionilähde ja kiihdytin	18
4.1.2	Rekyyლისpektrometrilaitteisto	19
4.2	Mittaukset	20
4.3	Mittausten analysointi simulaatio-ohjelmilla	20
4.3.1	SIMNRA	21
4.3.2	MCERD	22
5	Tulosten vertailu	23
5.1	1. Näyte: Al ₂ O ₃ /Si	24
5.2	2. Näyte: TiO ₂ /C	26
5.3	3. Näyte: C _x N _{1-x} /Si	28
5.4	4. Näyte: Ru/Si	33
6	Johtopäätökset	41

1 Johdanto

Ohutkalvojen tutkiminen on yksi keskeinen osa materiaalfysiikan tutkimusta. Ohutkalvo on kiinteästä materiaalista koostuva ohut kerros, joita käytetään paljon etenkin puolijohdekomponenteissa, elektroniikkapiireissä, ilmaisimissa ja monissa muissa sovelluksissa. Näiden sovelluksien komponenttien valmistamisen ja kehittämisen kannalta on tärkeää tietää komponenteissa käytettävien ohutkalvojen ominaisuudet tarkasti. Kalvojen materiaalin alkuainekoostumus vaikuttaa suuresti komponenttien tehokkuuteen ja luotettavuuteen, ja siksi näiden kalvojen tarkat alkuainekoostumukset ja etenkin mahdolliset epäpuhtaudet materiaalissa ovat tärkeää tietoa komponenttien valmistajille.

Yksi ohutkalvojen tutkimiseen hyvin soveltuva menetelmä on rekyylispektrometria (ERDA, Elastic Recoil Detection Analysis) [1], jonka avulla voidaan selvittää materiaalin alkuainekoostumus ns. syvyysprofiilin muodossa eli eri alkuaineiden konsentraatiojakaumat materiaalissa. Näin voidaan myös määrittää mahdolliset epäpuhtaudet materiaalissa, ja lisäksi menetelmällä saadaan tietoa kalvon paksuudesta. Tekniikan kehittyessä vaaditaan komponenteilta yhä pienempää kokoa, ja siksi myös rekyylispektrometrialta vaaditaan nykyään tarkkoja ja luotettavia syvyysprofiileja ohutkalvoja tutkittaessa. Tarkkojen syvyysprofiilien saamiseksi käytetäänkin rekyylispektrometrimittausten analysoinnissa usein apuna simulaatio-ohjelmia, joista osa perustuu Monte Carlo -simulaatioihin.

Rekyylispektrometriaa on käytetty materiaalien tutkimiseen jo useiden vuosikymmenten ajan, mutta etenkin viime vuosina menetelmän käyttö on yleistynyt sillä saavutettavien tarkkojen tulosten sekä menetelmän monipuolisuuden myötä. Rekyylispektrometrimittauksiin soveltuvia laitteistoja sijaitseekin nykyään useissa laboratorioissa ympäri maailmaa. Menetelmässä on lyhyesti kyse siitä, että ionisuihkulla ”potkaistaan” atomeja irti näytteestä, ja mittaamalla näitä rekyyliatomeja ilmaisimien avulla pystytään tutkittavaa näytettä siten analysoimaan. Menetelmästä on olemassa useita variaatioita, jotka soveltuvat eri käyttötarkoituksiin. Tässä työssä on käytetty raskasione-rekyylispektrometriaa (HI-ERDA, Heavy Ion ERDA), jossa ammuksina käytetään nimensä mukaisesti raskaita ioneja. Tämä kyseinen menetelmä soveltuu hyvin näiden ohutkalvojen analysointiin ja syvyysprofiilien määrittämiseen, ja lisäksi sen etuna on mahdollisuus tutkia monipuolisesti erilaisia näytteitä. Rekyylispektrometriasta ja tähän tarvittavasta laitteistosta on kerrottu enemmän luvussa 2.2.

Näytteen syvyysprofiilin määrittämiseen rekyylispektrometrimittauksista on olemassa useita menetelmiä. Syvyysprofiili saadaan suoraan muuntamalla näytteen rekyyliatomien energiaspektrit syvyysprofiiliksi (slab-analyysi) tai rekyylispektrometrimittauksia varten kehitettyjen simulaatio-ohjelmien avulla. Näiden menetelmien periaatteet on esitetty tarkemmin luvussa 3. Tässä tutkielmassa perehdytään näihin simulaatio-ohjelmiin ja vertaillaan eri analyysimenetelmillä saatuja tuloksia yhdessä kokeellisista mittauksista saadun datan kanssa.

Analyysimenetelmien vertailua varten valitut näytteet pyrittiin valitsemaan siten, että eri menetelmien väliset erot ja soveltuvuus kyseisien näytteiden analysointia varten tulisivat hyvin esiin. Näytteet tutkittiin Jyväskylän yliopiston kiihdytinlaboratorion materiaalfysiikan ryhmässä, jossa on soveltuva laitteisto rekyylispektrometrimittauksia ja analyysijä varten. Tutkituille näytteille saadusta kokeellisesta datasta pyrittiin määrittämään näytteiden syvyysprofiilit käyttäen yllämainittuja analyysimenetelmiä. Lopuksi vertailtiin eri analyysimenetelmillä saatuja tuloksia, joita on käyty läpi luvussa 5.

Käytössä olevia simulaatio-ohjelmia on useita [2], joille parhaiten soveltuvat käyttökohteet vaihtelevat tapauskohtaisesti. Vertailtaviksi ohjelmiksi valittiin muutama yleisin ohjelma, jotka soveltuvat tehtyjen kokeellisten mittausten analysointiin. Vertailtavina ohjelmina olivat MCERD [3] ja SIMNRA [4]. SIMNRA käyttää simuloinnissa analyyttiseen malliin perustuvaa koodia, kun taas MCERD käyttää satunnaislukuihin perustuvia Monte Carlo -simulaatioita. Simulaatio-ohjelmia vertaillessa pyrittiin ottamaan huomioon tulosten vastaavuus kokeellisen datan kanssa sekä yleinen soveltuvuus eri näytteiden analysointiin.

MCERD-ohjelmaan liittyen toteutettiin syksyn 2009 ja kevään 2010 aikana IAEA:n (International Atomic Energy Agency) projekti, jonka tarkoituksena oli parantaa MCERD:in käytettävyyttä suunnittelemalla ja toteuttamalla alkuperäiseen komentopohjaiseen ohjelmaan käyttöliittymä. Pääsin osalliseksi tähän projektiin ja käyttöliittymän kehittämisen yhteydessä pääsin perehtymään hyvin kyseiseen ohjelmaan, ja siksi tämän työn pääpaino näistä simulaatio-ohjelmista on MCERD-ohjelmalla.

2 Teoreettiset perusteet

2.1 Ionien eteneminen materiaalissa

Rekyylispektrometrimittauksia analysoitaessa on tärkeää ymmärtää kuinka ammutut ionit käyttäytyvät törmätessään näytteen atomien eli kohtioatomien kanssa. Tähän liittyvät olennaisesti törmäyksestä aiheutuva sironta sekä jarruuntuminen materiaalissa. Sironnan ja siihen liittyvien suureiden (kinemaattinen kerroin ja vuorovaikutusala) sekä jarruuntumisen periaatteita on esitelty tässä luvussa. Sirontaa ja jarruuntumista on käsitelty tarkemmin esimerkiksi lähteessä [5].

2.1.1 Sironta

Ionin (massa M , energia E_0) törmätessä levossa olevaan kohtioatomiin (massa m) siirtyy osa ionin energiasta kohtioatomille, ja törmäyksen seurauksena kohtioatomi rekyloituu kulman ϕ suuntaan energialla E_R , ja alkuperäinen ioni siroaa kulman θ suuntaan energialla E_I kuvan 1 mukaisesti. Ionin törmäystä kohtioatomin kanssa voidaan pitää puhtaasti elastisena törmäyksenä, jossa vuorovaikuttavana voimana on ainoastaan Coulombin repulsio. Energian ja liikemäärän säilymlain mukaan saadaan siten rekyliation energiaksi laboratorikoordinaateissa

$$E_R = K_R E_0, \quad (1)$$

missä ns. kinemaattinen kerroin K_R , eli törmäyksen jälkeisen energian suhde alkuperäisen ionin energiaan on määritelty

$$K_R = \frac{4Mm \cos^2 \phi}{(M + m)^2}. \quad (2)$$

Vastaavasti saadaan alkuperäisen sironneen ionin energiaksi johdettua

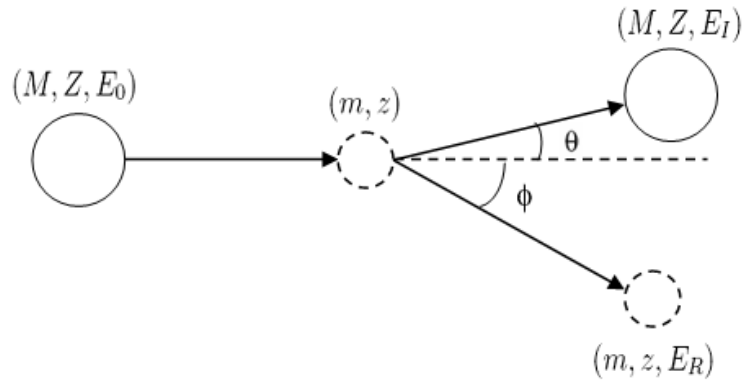
$$E_I = E_0 - E_R = K_I E_0, \quad (3)$$

missä kinemaattinen kerroin on nyt

$$K_I = \left(\frac{\sqrt{m^2 - M^2 \sin^2 \theta} \pm M \cos \theta}{M + m} \right)^2. \quad (4)$$

Törmäyksen todennäköisyys eli vuorovaikutusala saadaan laskettua elastiselle törmäykselle käyttämällä Coulombin potentiaalia kahdelle pistemäiselle varaukselle. Tämän Coulombin potentiaalिन ja säilymlakien avulla saadaan rekyliation differentiaaliseksi vuorovaikutusalaksi laboratorikoordinaateissa johdettua

$$\frac{d\sigma_R}{d\Omega} = \left(\frac{Zze^2}{8\pi\epsilon_0 E_0} \right)^2 \frac{(1 + M/m)^2}{\cos^3 \phi}, \quad (5)$$



Kuva 1: Kaaviokuva elastisesta sironnasta, jossa ammus (yhtenäinen viiva) törmää kohtioatomin (katkoviiva) kanssa.

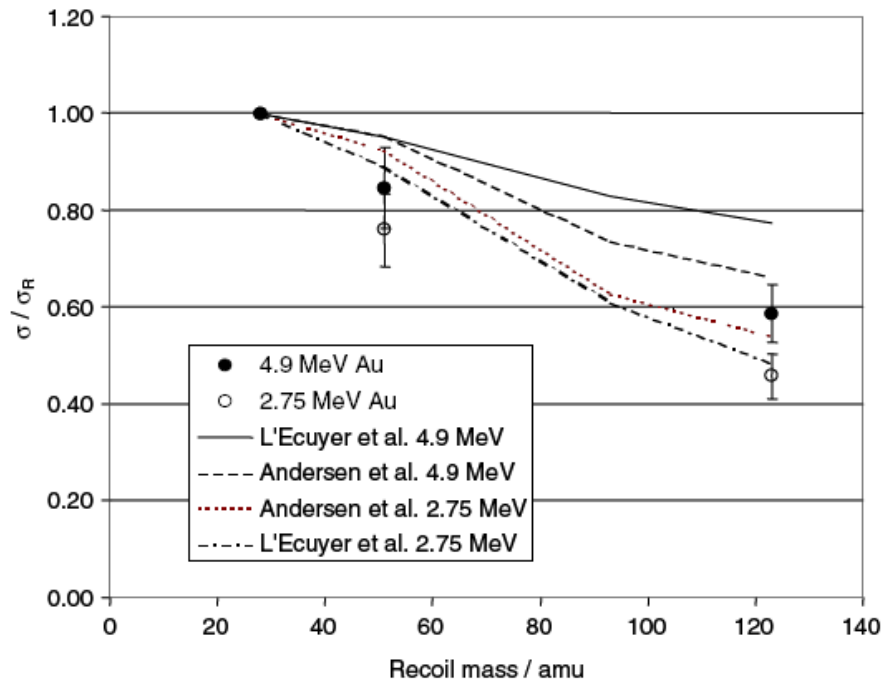
missä Z ja z ovat ammuksen ja rekyylin järjestysluvut, e on elektronin varaus ja ϵ_0 tyhjiön permittiivisyys. Vastaavasti saadaan sironneelle ionille differentiaalinen vuorovaikutusala johdettua muotoon:

$$\frac{d\sigma_I}{d\Omega} = \left(\frac{Zze^2}{8\pi\epsilon_0 E_0} \right)^2 \frac{\left(\sqrt{m^2 - M^2 \sin^2 \theta} \pm m \cos \theta \right)^2}{m \sin^4 \theta \sqrt{m^2 - M^2 \sin^2 \theta}}. \quad (6)$$

Yhtälöistä (3) ja (6) nähdään, että sironneelle ionille on olemassa kaksi eri ratkaisua. Näin on tapauksissa, joille $M > m$, jolloin sironta voi tapahtua kahdella eri energialla ja todennäköisyydellä kulmaan θ .

Edellä esitetyt vuorovaikutusalojen lausekkeet (5) ja (6) ovat ns. Rutherfordin vuorovaikutusaloja, jotka pätevät jos ammuksen ja kohtioatomin välinen vuorovaikutus on seurausta Coulombin potentiaalista. Kuitenkin suurilla energioilla ammuksen ja kohtioatomien ytimet voivat alkaa vuorovaikuttamaan keskenään, ja lisäksi hyvin pienillä energioilla ytimien varaukselle voi tapahtua ns. varjostuminen, jossa sisimpien kuorien elektronit varjostavat ytimien varauksia. Näissä molemmissa tapauksessa ammuksen ja kohtioatomin välinen vuorovaikutuspotentiaali eroaa puhtaasta Coulombin potentiaalista, ja siksi todelliset vuorovaikutusalat eroavat näistä Rutherfordin vuorovaikutusaloista. Nämä erot vuorovaikutusaloihin täytyy ottaa huomioon korjauksina tehdyissä analyyseissä, ja vuorovaikutusaloille käytetäänkin yleensä kokeellisia arvoja tai teoreettisia malleja [6, 7, 8].

Kuvissa 2 ja 3 on esitetty miten todelliset vuorovaikutusalat eroavat Rutherfordin vuorovaikutusaloista pienillä energioilla (kuva 2) ja suurilla energioilla (kuva 3). Kuvassa 2 on todellisen vuorovaikutusalan suhde Rutherfordin vuorovaikutusalaan kahdella eri Au-ionin energialla eri rekyyliatomeille. Kuva on otettu lähteestä [9], jossa kokeelliset mittaukset tehtiin 36° sirontakulmalla rekyyliatomeille Si, V ja Sb. Kuvasta nähdään, että varjostumisen aiheuttama ero Rutherfordin vuo-



Kuva 2: Todellisen vuorovaikutusalan suhde Rutherfordin vuorovaikutusalaan rekyyliatomin massan funktiona kahdelle Au-ionin energialle, kun sirontakulmana oli 36° . Kokeellisten arvojen lisäksi on käytetty teoreettisia malleja (L'Ecuyer [6]) ja (Andersen [7]). Kuva otettu lähteestä [9].

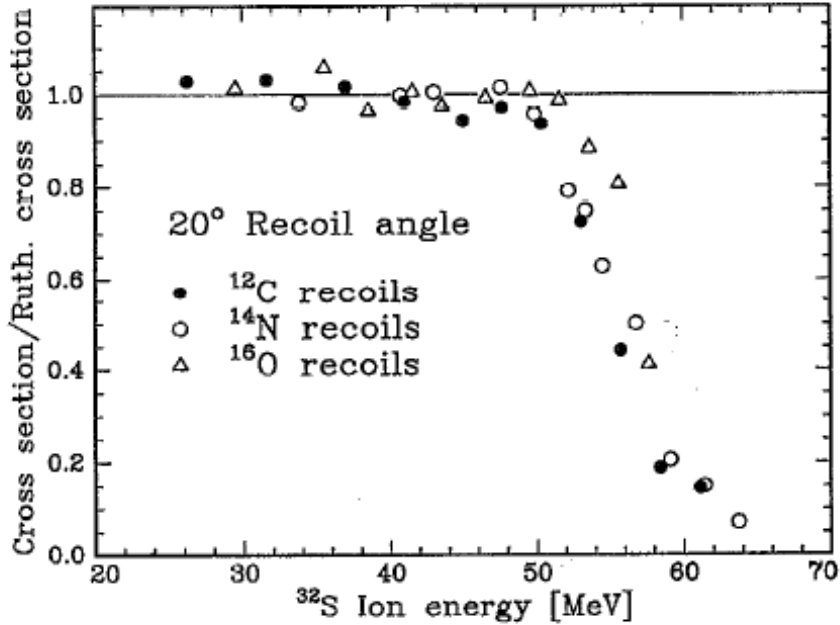
rovaikutusalaan voi olla merkittävä etenkin tapauksissa, joissa ammuksen energia on pieni ja näytteessä on raskaita kohtioatomeja. Kuvassa 3 on esitetty S-ionin ja rekyyleiden C, N ja O välinen vuorovaikutusala suhteessa Rutherfordin vuorovaikutusalaan. Kuva on otettu lähteestä [8], jossa vuorovaikutusalat on laskettu käänteisille reaktioille $^{32}\text{S}(^{12}\text{C}, ^{12}\text{C})^{32}\text{S}$, $^{32}\text{S}(^{14}\text{N}, ^{14}\text{N})^{32}\text{S}$ ja $^{32}\text{S}(^{16}\text{O}, ^{16}\text{O})^{32}\text{S}$. Kuvasta havaitaan selvästi, miten vuorovaikutusalat eroavat suuresti Rutherfordin vuorovaikutusaloista S-ionin energioilla > 50 MeV.

2.1.2 Jarruntuminen

Edetessään materiaalissa ioni menettää energiaa törmäyksissä kohtion atomien kanssa. Tätä energian menetystä kuvataan jarruntumisella, joka ilmaisee kuinka paljon energiaa ioni menettää tietyllä matkalla (tyypillisesti keV/nm). Jarruntuminen on riippuvainen ionista ja sen energiasta sekä kohtiomateriaalista. Jarruntuminen on yleisesti määritelty

$$S = -\frac{dE}{dx}, \quad (7)$$

missä dE on energian menetys kuljetulla matkalla dx . Jarruntumiselle voidaan käyttää myös termiä pysäytystehokkuus.



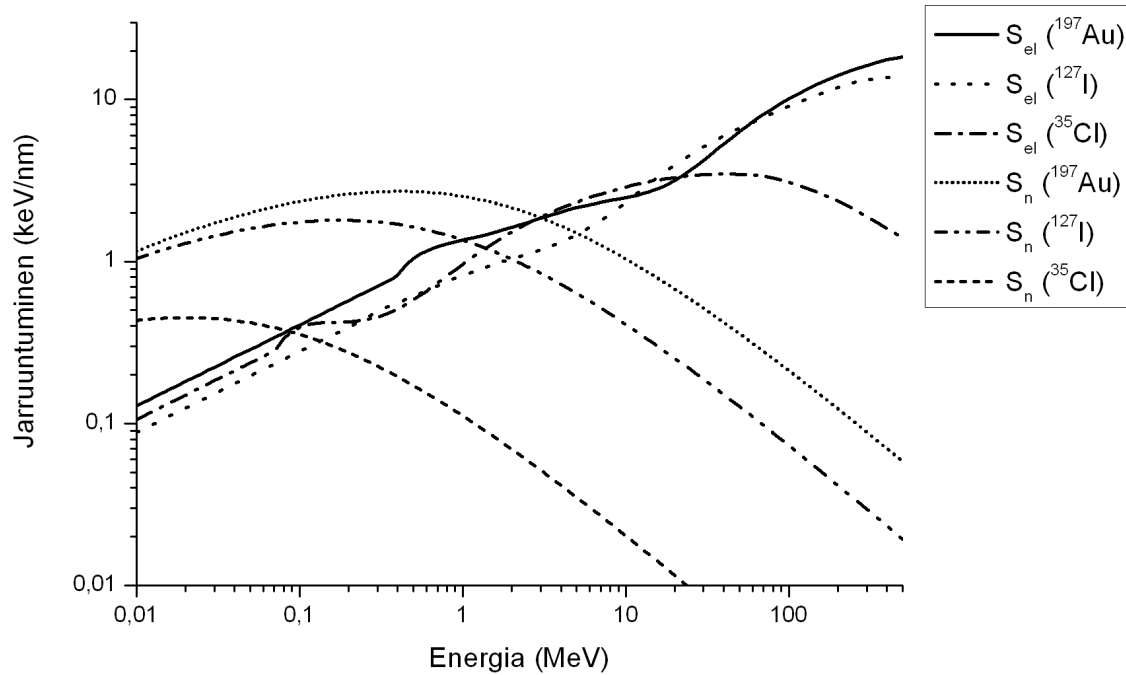
Kuva 3: Vuorovaikutusalan suhde Rutherfordin vuorovaikutusalaan S-ionin energian funktiona rekyyliatomeille C, N ja O. Rekyyliatomien sirontakulma suhteessa ionisuihkuun oli 20°. Kuva lähteestä [8].

Jarruuntuminen koostuu nuklearisesta jarruuntumisesta (S_n), joka aiheutuu törmäyksistä kohtioatomien ytimien kanssa sekä elektronisesta jarruuntumisesta (S_e), joka on taas seurausta törmäyksistä atomien elektronien kanssa. Kokonaisjarruuntuminen on siten näiden kahden jarruuntumisen summa:

$$S = S_n + S_e. \quad (8)$$

Ionin energialla on suuri vaikutus nukleaariseen ja elektroniseen jarruuntumiseen. Näistä nukleaarinen jarruuntuminen dominoi pienillä energioilla, kun taas elektroninen jarruuntuminen suurilla energioilla. Kuvassa 4 on esitetty ionien ³⁵Cl, ¹²⁷I ja ¹⁹⁷Au jarruuntumiset piissä, josta myös elektronisen ja nukleaarisen jarruuntumisen erot nähdään. Kuvan jarruuntumisarvot on laskettu SRIM-ohjelmalla [10]. Kuvasta 4 nähdään myös selvästi, miten jarruuntuminen vaihtelee suuresti eri materiaalien välillä. Materiaaliyhdisteille voidaan jarruuntuminen laskea Braggin säännöllä [11], jonka mukaan yhdisteen jarruuntuminen saadaan summaamalla yhdisteen eri aineiden jarruuntumiset painotettuna suhteellisilla atomipitoisuuksilla:

$$S = mS_A + nS_B, \quad (9)$$



Kuva 4: Cl-, I- ja Au-ionien nukleaarinen sekä elektroninen jarruuntuminen piissä eri energioilla. Kuvan arvot laskettu SRIM-ohjelmaa [10] käyttäen.

missä S_A ja S_B ovat eri alkuaineiden jarruuntumiset ja m ja n kyseisten aineiden suhteelliset atomipitoisuudet.

Jarruuntumisessa on kyse monimutkaisesta ilmiöstä, jolle ei ole olemassa yleistä koko energia-alueen kattavaa teoriaa, vaan yleensä käytetään kokeellisia arvoja tai olemassaolevia malleja. Koska jarruuntumiseen kuitenkin vaikuttaa suuresti kohtiomateriaali, ioni sekä ionin energia, ei kaikille ioni-atomi pareille ole olemassa tarkkoja kokeellisia jarruuntumisarvoja eri energia-alueille. Siksi usein käytetään parhaiten soveltuvia malleja, jotka perustuvat joko teoreettiseen arvioon (esim. BK-teoria [12]) tai määritettyihin kokeellisiin arvoihin kuten semiempiirinen parametrisaatio ZBL (Ziegler, Biersack, Littmark) [5]. Tällä hetkellä näistä malleista luultavasti yleisin on juuri ZBL-parametrisaatio, mikä perustuu vedylle julkaistuihin kokeellisiin jarruuntumisarvoihin. ZBL-parametrisaation pohjalta on myös kehitelty tietokoneohjelma (SRIM) [10], jolla jarruuntumisarvoja voidaan laskea eri ioni-atomi yhdistelmille. Tämä ZBL-malli on kuitenkin melko epätarkka käytettäessä raskaita ioneja [13], ja viime aikoina onkin pyritty kehittämään parempia tekniikoita määrittää kokeellisia arvoja raskaiden ionien (elektroniselle) jarruuntumiselle materiaaleissa [14]. Kattavampien tarkkojen kokeellisten arvojen eteen on tehty paljon tutkimusta viime vuosikymmeninä, ja useita artikkeleita liittyen eri ioni-atomi pareille määritettyihin kokeellisiin jarruuntumisarvoihin onkin julkaistu [13, 15, 16].

Jarruuntuminen on seurausta lukuisista ionien ja kohtioatomien törmäyksistä, ja se on siten tilastollinen prosessi. Tilastollinen vaihtelu aiheuttaa hajontaa ionien energiassa ja heikentää siten rekyylispektrometrian energiaresoluutiota. Energian hajonta voidaan mallintaa käyttämällä tarkoitukseen kehitettyjä malleja (esim. Chu [17] ja Yang [18]). Tilastollisen vaihtelun aiheuttamaa kulmahajontaa ei näillä malleilla kuitenkaan voida ottaa huomioon.

2.2 Rekyylispektrometria

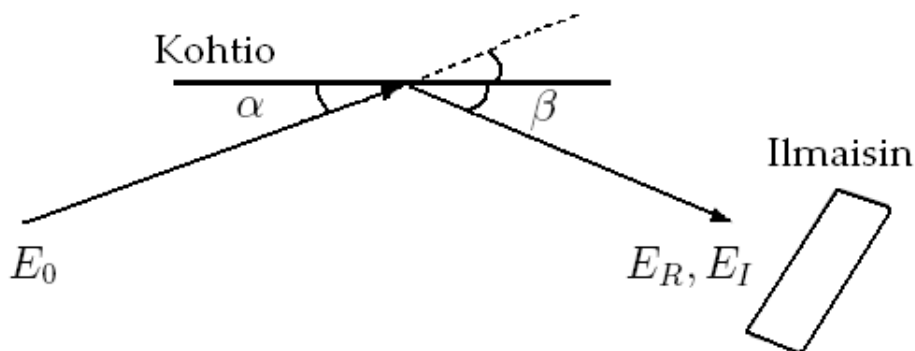
2.2.1 Menetelmän periaatteet

Rekyylispektrometria (ERDA, Elastic Recoil Detection Analysis) [1, 19] on ohutkalvojen tutkimiseen käytetty menetelmä, jolla voidaan määrittää tutkittavan materiaalin alkuainekoostumus. Yleensä menetelmää käytetään kevyiden alkuaineiden määrittämiseen ohutkalvoissa, mutta pelkästään näiden kevyiden alkuaineiden määrittämiseen menetelmä ei ole rajoittunut. Menetelmällä saadaan selville näytteen alkuainejakauma syvyyden funktiona eli ns. syvyysprofiili.

Energialtaan yleensä useiden MeV:ien ionisuihku ohjataan näytteeseen, josta törmäyksen seurauksena rekyloituneita atomeja sitten havaitaan ilmaisimen avulla (kuva 5). Ilmaisimen edessä voidaan käyttää suodatinta estämään tiettyjen alkuaineiden, kuten sironneiden primääri-ionien pääsy ilmaisimeen. Joissain tapauksissa, kuten raskaita atomeja sisältäviä näytteitä mitattaessa, on kuitenkin hyödyllistä mitata myös näitä sironneita primääri-ioneja tarkempien tulosten saamiseksi. Suodatinkalvoina käytetään yleensä ohuita mylar- tai hiilikalvoja. Ionisuihkun ja ilmasimen kulmien valinnalla (α ja β) voidaan vaikuttaa mittauksen syvyysresoluutioon sekä sirontatuottoihin.

Ionin törmätessä näytteen atomin kanssa voi atomi rekyloitua näytteestä vuorovaikutusalan mukaisella todennäköisyydellä (yhtälö (5)) päätyen näytteeseen nähden kulmaan β asennettuun ilmaisimeen ja saaden energian kinemaattisen kertoimen mukaan (yhtälö (2)). Vastaavat yhtälöt analysoitaessa sironneita primääri-ioneja ovat (6) ja (4). Ilmaisimeen päätyneiden atomien energiat voidaan mitata ilmaisimen avulla, ja käyttämällä tiedettyä kinemaattista kerrointa, vuorovaikutus-alaa ja jarruuntumista (primääri-ionille ja rekyyliatomille) sekä tuntemalla mittauksen geometrian, saadaan eri alkuaineet näytteestä määritettyä syvyysprofiilin muodossa. Lisäksi mahdolliset korjaukset liittyen esim. vuorovaikutusalaan ja jarruuntumiseen on otettava huomioon analyysijä tehtäessä. Syvyysprofiilin määrittämiseen voidaan käyttää erilaisia analyysimenetelmiä kuten mittauksien analysointiin kehitettyjä simulaatio-ohjelmia. Näistä syvyysprofiilin määrittämiseen käytetyistä analyysimenetelmistä on kerrottu tarkemmin luvussa 3.

Ammuksina voidaan käyttää energialtaan ja massaltaan erilaisia ioneja riippuen käyttötarkoituksesta. Tässä tutkielmassa käytettynä menetelmänä oli raskasioni-



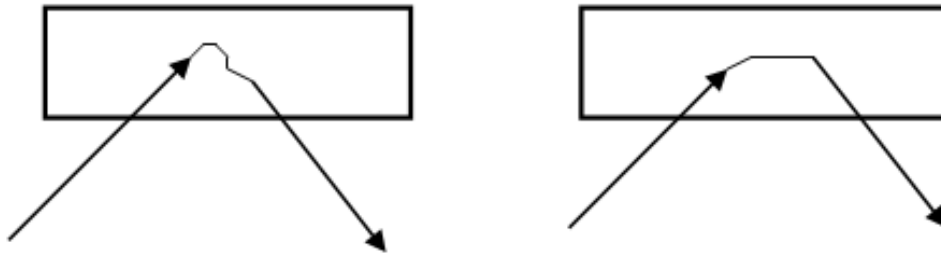
Kuva 5: Yksinkertainen kaaviokuva rekyylispektrometrimittauksesta. Ioni osuu kohtioon energialla E_0 , ja ilmaisimella pyritään havaitsemaan kohtiosta rekyloituneita atomeja (E_R) tai joissain tapauksissa myös sironneita primääri-ioneja (E_I).

rekyylispektrometria (HI-ERDA), ja tyypilliset ionien energiat suuruudeltaan 3–15 MeV. Raskaita ioneja käytettäessä suurimpana hyötynä on se, että näytteen kaikki alkuaineet pystytään määrittämään yhdellä mittauksella, ja menetelmä soveltuukin hyvin ohutkalvojen tutkimiseen [20]. Etenkin mahdollisuus määrittää kevyitä alkuaineita materiaalista tekee menetelmästä erityisen käyttökelpoisen. Juuri vedyn määrittäminen onkin muilla menetelmillä yleensä ongelmallista tai jopa mahdotonta.

Käytettäessä raskaita ioneja tarvitaan mittauksia varten ilmaisim, jolla eri massat pystytään tarkasti erottelamaan. Yleisin ja tämän työn mittauksissa käytetty ilmaisim perustuu atomien lentoaikaan (TOF, Time Of Flight) [21, 22]. Ilmaisimeen saapuvilta atomeilta mitataan lentoaika sekä energia samanaikaisesti, ja tuntemalla rekyyliatomin lentoajan ja energian saadaan tämän massa selville, ja näin voidaan eri massat erotella. Alkuaineiden erottelun jälkeen saadaan eri alkuaineiden energiaspektrit lopulta määritettyä niiden lentoaikasignaalista. Hyvän energioresoluution lisäksi lentoaikaan perustuvien ilmaisimien hyötynä on niiden lineaarinen kalibraatio. Raskasionirekyylispektrometriassa voidaan käyttää myös esimerkiksi magneettista spektrometria [23] tai kaasuionisaatioon perustuvaa ilmaisinta [24, 25], jossa eri aineet voidaan erotella energian muutoksen ja kaasuun muodostuvien elektroni-ioni parien avulla.

2.2.2 Rekyylispektrometrian analyysiin vaikuttavia fysikaalisia tekijöitä

Rekyylispektrometrimittauksissa on useita tekijöitä, jotka aiheuttavat epätarkkuutta mittaustuloksiin ja rajoittavat menetelmällä tehtyjen analyysien tarkkuutta. Nämä tekijät voidaan usein ottaa huomioon erilaisilla teoreettisilla malleilla tai kokeellisia arvoja käyttämällä, kuten vuorovaikutusalojen, jarruuntumisarvojen sekä energianhajonnan tapauksissa aiemmin todettiin. Näiden lisäksi myös moninkertainen sironta [26, 27], ionisuihkun aiheuttamat vauriot näytteessä [28, 29]



Kuva 6: Moninkertaisen sironnan pienen kulman sironta (vasemmalla) ja suuren kulman sironta (oikealla).

sekä näytteen pinnan rosoisuus [30, 31] on syytä ottaa huomioon tarkoissa analyysissä.

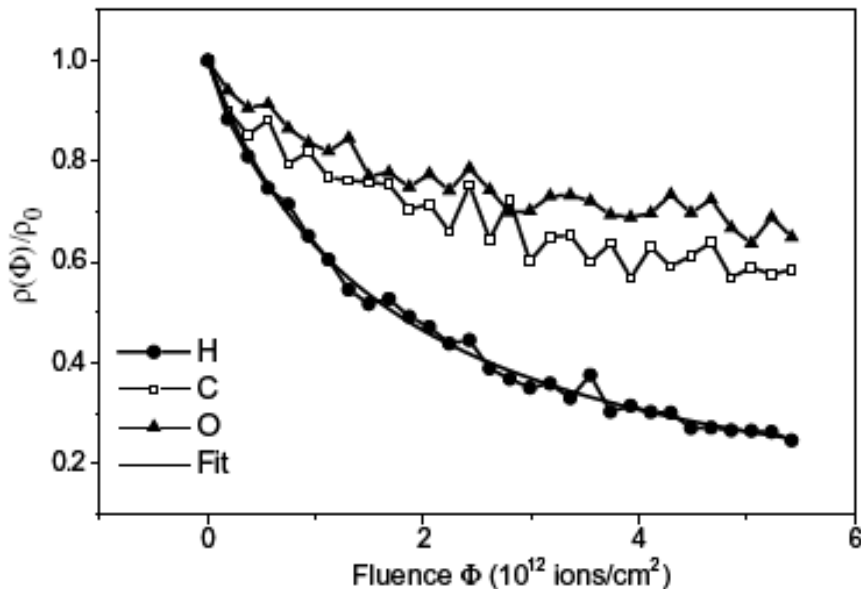
Merkittävä ongelma rekyylispektrometrian analyysissä on moninkertainen sironta [26, 27]. Ionien reitti materiaalissa approksimoidaan yleensä suorilla viivoilla. Näin ei kuitenkaan todellisuudessa ole, vaan edetessään materiaalissa ioni kokee useita törmäyksiä materiaalin atomien kanssa menettäen energiaa ja muuttaen hieman ionin suuntaa. Tätä sanotaan moninkertaiseksi sironnaksi. Moninkertainen sironta voidaan jakaa pienen kulman sirontaan, jossa törmäyksistä aiheutuneet muutokset ionien reitteihin ovat suhteellisen pieniä sekä suuren kulman sirontaan, jonka seurauksena voi muutokset olla hyvinkin suuria (kuva 6). Näistä tämä pienen kulman sironta voidaan kuvata analyytisesti [32, 33], kun taas suuren kulman sironnan huomioon ottamiseksi tarvitaan Monte Carlo-simulaatioita [34].

Moninkertainen sironta aiheuttaa kulmahajontaa rekyloituneille atomeille sekä muuttaa ionien jarruuntumista materiaalissa ionien kulkemien reittien muutoksien seurauksena. Nämä molemmat tekijät aiheuttavat hajontaa rekyloituneiden atomien energiaan ja lisäävät siten epätarkkuutta mittauksissa leventäen rekyyliatomeille saatuja energiaspektrejä. Etenkin pienillä energioilla sekä näytteen sisältäessä raskaita atomeja on moninkertaisen sironnan vaikutus suuri, ja se onkin monissa tapauksissa rajoittava tekijä rekyylispektrometrimittauksien tarkkuudelle. Monte Carlo -simulaatioilla on moninkertaisen sironnan vaikutukset kuitenkin onnistuttu saamaan hyvin näkyviin, ja yhteneviä tuloksia simuloitujen ja kokeellisten energiaspektrien kanssa on saavutettu [3].

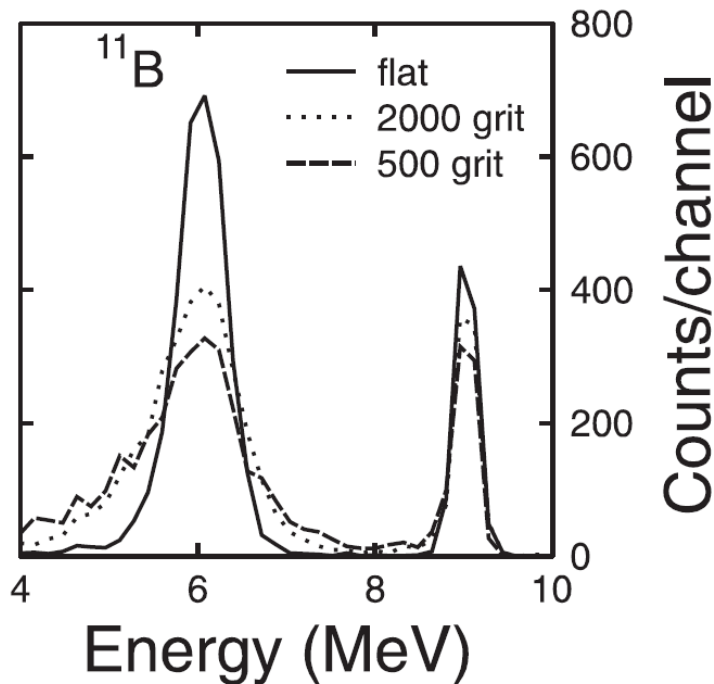
Rekyylispektrometriassa käytetty ionisuihku aiheuttaa vaurioita tutkittavaan näytteeseen ionien törmäyksien ja näytteen kuumumisen seurauksena [28, 29]. Ionisuihku voi aiheuttaa muutoksia näytteen rakenteessa tai aiheuttaa alkuaineiden poistumista näytteestä. Törmäyksien seurauksena tapahtuu näytteessä desorptiota, eli alkuaineita poistuu näytteestä kaasun muodossa. Etenkin kevyiden alkuaineiden poistuminen voi olla merkittävää luotettavien tulosten kannalta. Jatkuvan mittausdatan keräämisen ansiosta voidaan alkuaineiden poistumista näyt-

teestä tarkkailla mittauksen aikana, jolloin alkuaineen määrä voidaan ekstrapoloida mittauksen alkuhetkeen. Kuvassa 7 on esitetty H:n, C:n ja O:n suhteelliset pitoisuudet rekyylispektrometrimittauksen aikana, jossa 700 nm:in paksuista SiOC:H kalvoa ammuttiin 12 MeV:in ^{35}Cl -ionisuihkulla [29]. Kuvasta nähdään kuinka etenkin vedyn määrä putoaa selvästi mittausten edetessä. Mittauksissa tutkittiin eri ionisuihkujen aiheuttamia vaurioita huokoisissa pienen suhteellisen permittiivisyyden omaavissa materiaaleissa, joissa alkuaineiden poistuminen onkin merkittävää. Ionisuihkun aiheuttamat muutokset näytteen rakenteessa ovat yleensä melko pieniä, eikä niillä ole juuri vaikutusta näytteen syvyysprofiilin määrittämisen kannalta. Näytteen rakenteen muutoksia on myös kuitenkin aina syytä tarkkailla.

Näytteen pinta oletetaan rekyylispektrometrian analyyseissä yleensä tasaiseksi. Todellisuudessa näytteen pinta on usein enemmän tai vähemmän epätasainen, mikä vaikuttaa ionien etenemiseen materiaalissa ja vääristää siten saatuja energiaspektrejä [30, 31]. Pinnan lisäksi epätasaisuutta voi esiintyä myös tutkittavien kalvojen eri kerroksien välillä, ja kalvot ovat hyvin harvoin koostumukseltaan täysin homogeenisia. Kuvassa 8 on esitetty pinnan rosoisuuden vaikutusta energiaspektriin, josta nähdään kuinka pinnan karkeus aiheuttaa energiaspektrin levenemistä. Kuva on otettu lähteestä [31], jossa on tutkittu näytteen pinnan rosoisuuden vaikutusta rekyylispektrometrimittauksiin. Mittauksissa tutkittavaa näytettä on hiottu eri karkeuksilla, ja eri karkeuksien vaikutuksia tuloksiin on vertailtu. Mittauksissa rosoisuuden vaikutus energiaspektreihin havaittiin selvästi. Rosoisuuden lisääntyessä lisääntyy myös energian hajonta, mikä leventää saatuja energiaspektrejä.



Kuva 7: Kuvaajassa on esitetty H:n, C:n ja O:n suhteelliset pitoisuudet ammuttujen ionien suhteen. Kuvan mittauksessa on käytetty 12 MeV:in ^{35}Cl -ionisuihkua, ja tutkittavana näytteenä 700 nm:in SiOC:H kalvoa. Kuva on otettu lähteestä [29].



Kuva 8: ^{11}B :n energiaspektri näytteen pinnan eri karkeuksilla. Mittaus on toteutettu käyttäen 53 MeV:in ^{127}I -ionisuihkua ja näyte koostui B+C/Ti/B+C -kalvosta ruostumattoman teräksen päällä. Kuva lähteestä [31].

3 Syvyysprofiilin määrittäminen

Rekyylispektrometrialla näytteelle saaduista rekyyliatomien energiaspektreistä pyritään yleensä määrittämään tutkittavan näytteen alkuainejakauma. Homogeeniselle kalvolle saadaan alkuainesuhteet määritettyä energiaspektristä vertaamalla sirontavaikutusalalla normitettuja tuottoja. Kuitenkin kalvon homogeenisuustieto saadaan vain syvyysprofiilista, eli alkuainejakaumasta syvyyden funktiona. Lisäksi juuri syvyysprofiilit ovatkin monesti kiinnostavia näytettä tutkittaessa. Näytteen syvyysprofiili saadaan muunnettua suoraan energiaspektristä käyttämällä luvussa 2 esitettyjä energian ja vuorovaikutusalan lausekkeita ja jarruuntumisarvoja, sekä tuntemalla mittausgeometrian. Tällä menetelmällä ei kuitenkaan pystytä ottamaan huomioon epätarkkuutta aiheuttavia tekijöitä, kuten moninkertaista sirontaa tai hajontaa rekyyliatomien energiassa. Usein käytetäänkin rekyylispektrometrian analysoimiseen kehiteltyjä simulaatio-ohjelmia, joilla voidaan simuloida varsinaisia mittauksia ja verrata näitä simulaatioiden tuloksia kokeelliseen dataan. Näiden simulaatioiden avulla on erilaiset ilmiöt mahdollista ottaa huomioon, ja saada siten tarkempaa tietoa näytteen koostumuksesta.

3.1 Energiaspektrien suora muunto syvyysprofileiksi

Menetelmän ideana on jakaa näyte ohuisiin lohkoihin syvyyden mukaan ja muuttaa rekyylispektrometrimittauksista saadut eri atomien energiaspektrit vastaamaan näitä syvyyksiä näytteessä. Menetelmälle käytetään termiä slab-analyysi. Energiaspektrin jokainen energiakanava vastaa tiettyä näytteen syvyyslohkoa ja tämä syvyys saadaan laskettua käyttämällä sirontaan liittyviä lausekkeita ja jarruuntumisarvoja. Alkuainejakaumat saadaan lopulta normalisoimalla tietyn syvyyden tuotot vuorovaikutusaloilla ja jarruuntumisilla. Energioiden muuntaminen syvyyksiksi edellä kuvatulla tavalla ei kuitenkaan ole täysin suoraviivaista, ja apuna voidaan käyttää iterointialgoritmeja (esim. ERDAZ [35] ja KONZERD [36]), joilla energiaspektrit saadaan tehokkaasti muutettua syvyysprofileiksi. Muuttamalla energiaspektrit suoraan näytteen syvyysprofiiliksi siirtyy puutteellisen energioresoluution ja moninkertaisen sironnan vaikutukset suoraan syvyysprofiiliin heikentäen syvyysprofiilin tarkkuutta, mutta tämä antaa toisaalta myös tietoa mittauksen laadusta.

3.2 Simulaatio-ohjelmat

Simulaatio-ohjelmien käyttö on toinen tapa syvyysprofiilin määrittämiseen, ja näitä simulaatio-ohjelmia onkin kehitelty useita rekyylispektrometrimittauksien analysoimiseen. Esimerkiksi lähteissä [2, 37] on esitelty joitain yleisimpiä käytössä olevia simulaatio-ohjelmia. Lähteessä [2] on tehty kattava vertailu simulaatio-ohjelmista, jossa eri simulaatio-ohjelmia on vertailtu useassa erilaisessa mittauksessa yhdessä kokeellisen datan kanssa. Simulaatio-ohjelmien ideana on, että kokeellisia mittauksia pyritään simuloimaan näiden ohjelmien avulla, ja simulaatiosta saatuja tuloksia verrataan sitten kokeelliseen dataan. Simulaatioissa voidaan ottaa huomioon ionisuihkuun, ilmaisimiin ja näytteeseen liittyvät parametrit, sironnan kinematiikka, sironnan todennäköisyys sekä jarruuntuminen materiaalissa. Lisäksi ohjelmasta riippuen voidaan lisätä tarvittavat korjaukset johdettujen esimerkiksi moninkertaisesta sironnasta ja energian hajonnasta. Näitä parametrejä muuttamalla pyritään löytämään arvot, joilla simulaatiosta saadut tulokset vastaavat kokeellista dataa ja näytteen syvyysprofiili saadaan määritettyä. Yhdistämällä simulaation antamat tulokset kokeelliseen dataan saadaan syvyysprofileista tarkempia, ja siksi nämä simulaatio-ohjelmat ovat tärkeä työkalu ohutkalvojen syvyysprofiilien määrittämisessä.

Simulaatio-ohjelmia on usean tyyppisiä, kuten esimerkiksi analyttiseen koodiin ja Monte Carlo -menetelmään perustuvia ohjelmia. Seuraavissa luvuissa on esitelty Monte Carlo -simulaatioihin perustuva ohjelma MCERD [3] sekä analyttiseen koodiin perustuva SIMNRA [4]. Monte Carlo -simulaatioiden hyötynä on se, että niiden avulla saadaan moninkertaisen sironnan vaikutukset vastaamaan hyvin kokeellisia mittauksia, mikä on muihin menetelmiin perustuvissa simulaatioissa ongelmallista. Monte Carlo -simulaatioiden ongelmana on kuitenkin

niiden hitaus verrattuna analyttisiin ohjelmiin.

3.2.1 MCERD

MCERD [3] on Kai Arstilan tekemä Monte Carlo -simulaatioihin perustuva erityisesti rekyylispektrometrimittauksien simulointiin kehitetty ohjelma. Monte Carlo -menetelmässä ideana on saada jollekin ongelmalle ratkaisu käyttämällä laskeissa algoritmia, joka perustuu usein toistettuihin satunnaisiin arvauksiin. Monte Carlo -menetelmällä on mahdollista nähdä moninkertaisen sironnan vaikutukset tuloksissa, mikä tekee Monte Carlo -simulaatioista erityisen käyttökelpoisen menetelmän rekyylispektrometrimittauksien analysointiin. Moninkertaisen sironnan suuren kulman sironnasta ei analyttisesti voida ratkaista, ja moninkertaisen sironnan vaikutukset onkin suurin rajoittava tekijä rekyylispektrometrimittauksien tarkkuudelle.

MCERD-ohjelmassa voidaan rekyylispektrometrimittaukseen, kuten ionisuihkuun, näytteeseen, ilmaisimeen ja mittausgeometriaan liittyvät parametrit säätää vastaamaan kokeellista mittausta. Taulukossa 1 on esitetty rekyylispektrometrimittauksen kannalta olennaisia parametrejä simulaatioihin liittyen. Taulukossa esitettyjen parametrien lisäksi ohjelmassa voidaan säätää myös parametrejä esimerkiksi simulaatioiden tehostuksiin liittyen. Varsinaisissa simulaatioissa ionin etenemistä materiaalissa toistetaan satunnaisesti useita kertoja ottamalla laskennassa huomioon mittauksen parametrit sekä ionin etenemiseen liittyvä fysiikka, kuten sironna ja jarruuntuminen. Laskemisessa käytetään apuna erilaisia malleja, kuten Rutherfordin vuorovaikutusaloille korjauksena ZBL-mallia [5] ja energian hajonnalle Yang parametrisaatiota [18]. Jarruuntumiselle käytetään yleensä ZBL-arvoja (versio 98 SRIM-koodista) [5, 10], mutta myös kokeellisia arvoja voidaan halutessa käyttää. Simulaatioiden tuloksena saadaan energiaspektrit näytteen eri alkuaineille, ja esimerkiksi näytteen koostumusta muuttamalla pyritään saamaan simulaatioista saadut energiaspektrit vastaamaan kokeellisia energiaspektrejä, jolloin näytteen syvyysprofiili saadaan määritettyä.

Monte Carlo -menetelmän käyttö rekyylispektrometrimittausten simuloinnissa on laskennallisesti melko hidasta, koska ionisuihkun ioneista vain harva törmää kohtioatomin kanssa siten, että kohtioatomi päätyy lopulta ilmaisimeen, ja siksi näitä törmäyksiä täytyy toistaa lukuisia kertoja riittävän statistiikan saamiseksi. Simuloinnin nopeuttamiseksi on MCERD-koodiin tehty useita nopeutta lisääviä tehostuksia ilmaisimeen ja atomien rekyloitumiseen liittyen: 1) Ohjelmassa voidaan määrittää kuinka monta rekyyliatomiä jokaisen primääri-ionin seurauksena syntyy, ja tätä arvoa kasvattamalla voidaan rekyloitumisen todennäköisyyttä kasvattaa, ja siten nopeuttaa simulaatioita. 2) Vain pieni osa rekyyliatomeista päätyy lopulta ilmaisimeen, ja ilmaisimeen päätyneiden atomien osuutta kasvattamalla voidaan simulaatioita myös tehostaa. Tämä voidaan tehdä ns. esisimulaation avulla, jossa lasketaan ensin sopiva kulma jolla rekyyliatomit päätyvät ilmaisimeen, ja siten tämän esisimulaatiosta saadun kulman avulla voidaan re-

Ilmaisin:

Tyyppi (TOF/kaasu)	Kulma (°)
TOF	41,3

Ilmaisinkalvot:

	Halkaisija (mm)	Etäisyys (mm)	Paksuus (nm)	Tiheys (g/cm ³)
Kalvo 1	9	310	15	2,25
Kalvo 2	18	942	45	2,25

Näyte:

	Paksuus (nm)	Tiheys (g/cm ³)
Kalvo 1 (Al ₂ O ₃)	50	2,9
Kalvo 2 (Si)	Substraatti	2,9

Ionisuihku:

Ioni	Energia (MeV)	Koko (mm)	Kulma (°)
³⁵ Cl	7,5	6,5 x 4,5	20,7

Taulukko 1: MCERD-ohjelman ilmaisimeen, näytteeseen ja ionisuihkuun liittyviä parametrejä. Arvot parametreille on otettu esimerkkisimulaatiosta, jossa näytteenä on käytetty Al₂O₃-kalvoa piisubstraatilla. Substraatille on määritetty simulaation kannalta äärettömän suuri paksuus. Ilmaisinkalvoina on käytetty kahta ohutta hiilikalvoa (lentoaika-porttia).

kyyliatomien kulmaa rajoittaa siten, että näiden ilmaisimeen päätyvien rekyyliatomien osuus kasvaa. 3) Lisäksi ohjelmassa voidaan käyttää todellista ilmaisinta suurempaa ns. virtuaalista ilmaisinta. Todellisen ilmaisimen ulkopuolelle virtuaaliseen ilmaisimeen päätyneiden atomien reitti voidaan laskea uudelleen siten, että alkuperäinen törmäys tuottaa todelliseen ilmaisimeen päätyvän rekyyliatomin.

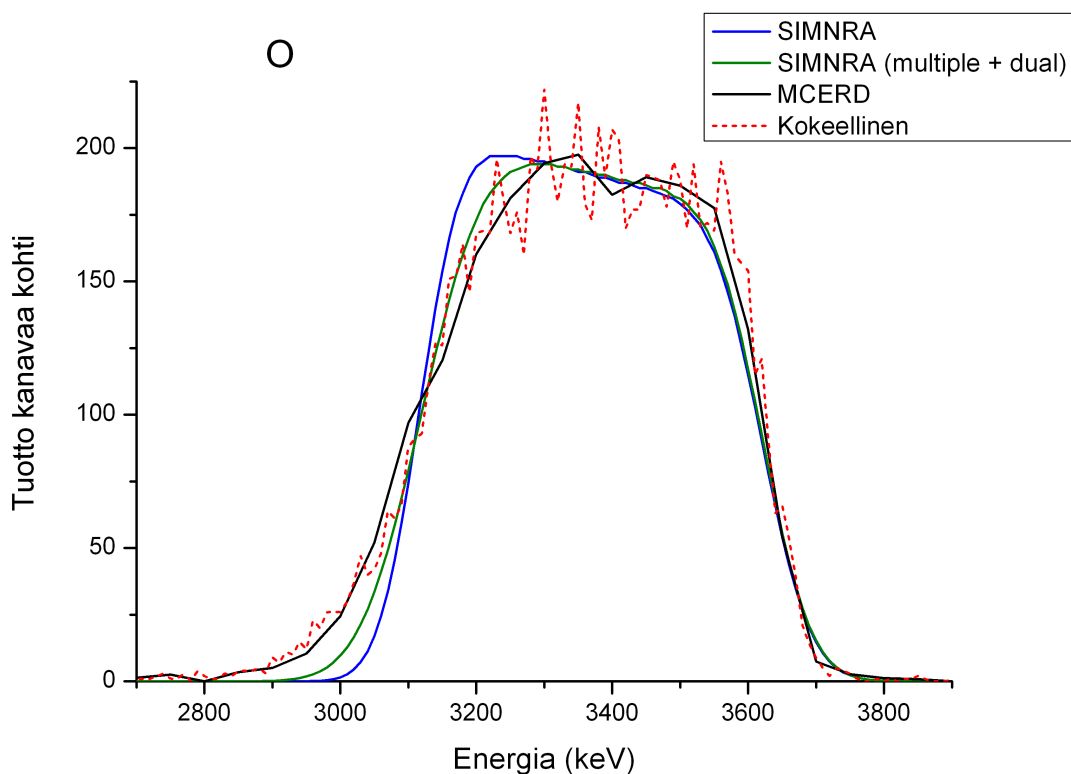
Yllä mainittujen tehostuksien avulla saadaan rekyyliatomeille laskettua painokerroin, jolloin eri tapahtumat korostuvat tämän painokertoimen mukaisesti. Lopullinen simuloitu energiaspektri saadaan siten summaamalla eri energiakanavien rekyyliatomien painokertoimet yhteen rekyyliatomien lukumäärän sijaan. Näistä tehostuksista ja niiden vaikutuksista simulaatioihin on kerrottu tarkemmin lähteessä [3]. Simulaation tuloksena kaikkien ilmaisimeen päätyneiden rekyyliatomien alkuperäinen syvyys, painokerroin, energia ja lentoaika tallennetaan, jolloin energiaspektri voidaan laskea uudelleen muuttamalla näytteen syvyysjakaumaa toistamatta varsinaista aikaa vievää simulaatiota. Tämän ansiosta saadaan yhdellä simuloinnilla useita eri energiaspektrejä riippuen näytteen syvyysjakaumasta.

3.2.2 SIMNRA

SIMNRA [4] on Matej Mayerin kehittämä analyttiseen koodiin perustuva paljon käytetty simulaatio-ohjelma, joka käyttää laskelmissaan analyttisiä teorioita ja approksimaatioita. Ohjelmaa voidaan käyttää simuloimaan rekyyli-spektrometri-, takaisinsironta- sekä ydinreaktioanalyysimittauksia. Ohjelmassa voidaan säätää monipuolisesti mittaussparametrejä ionisuihkuun, ilmaisimeen ja näyttöeseen liittyen sekä valita eri ioni-atomi parien välisiin reaktioihin liittyvät vuorovaikutukset. Lisäksi SIMNRA:ssa voidaan valita simulaatioissa käytettävien erilaisten mallien välillä, kuten vuorovaikutusaloihin ja energian hajontaan liittyen. Myös jarruuntumisille on valittavissa useita eri arvoja, joista voidaan valita sopivin mittauksesta riippuen. Simulaation tuloksena saadaan energiaspektrit näytteen alkuaineille, ja näytteen syvyysprofiili saadaan määritettyä löytämällä näytteen koostumus, jolla simuloitujen energiaspektrien vastaavat parhaiten kokeellisia energiaspektrejä.

SIMNRA:n simulaatioissa on myös mahdollista ottaa moninkertainen sironta sekä pinnan rosoisuus huomioon approksimaatioina. Näiden käyttö kuitenkin pidentää huomattavasti simulaation laskenta-aikaa. Moninkertaisen sironnan pienen kulman sironnalle SIMNRA käyttää DEPTH-koodiin perustuvaa teoriaa [38, 39]. Suuren kulman sirontaa approksimoidaan ottamalla ionien reiteissä huomioon vain tapaukset, joissa sironta tapahtuu kaksi kertaa, ja useamman sironnan tapaukset jätetään huomiotta. Simulaatioissa moninkertaisen sironnan pienen ja suuren kulman sironta voi olla valittuna yhtä aikaa.

Kuvassa 9 on vertailtu moninkertaisen sironnan vaikutusta SIMNRA:lla saatuihin energiaspektreihin simulaatioissa, joissa on simuloitu hapen energiaspektri Al_2O_3 -kalvosta käyttäen ^{35}Cl -ionisuihkuja. SIMNRA:n simulaatiot on tehty ilman moninkertaista sirontaa sekä moninkertaisen sironnan ollessa valittuna (sekä pienen että suuren kulman sironta). SIMNRA:lla saatujen energiaspektrien lisäksi kuvassa on myös kokeellinen data sekä MCERD:illä [3] simuloitu energiaspektri. Kuvasta havaitaan, että SIMNRA:n simulaatioissa moninkertaisen sironnan ollessa valittuna tulee saadusta energiaspektristä leveämpi sekä loivempi spektrin pienillä energioilla, ja tällöin myös vastaavuus kokeellisen datan kanssa on parempi kuin ilman moninkertaista sirontaa. Monte Carlo -simulaatioilla moninkertaisen sironnan sekä pienen että suuren kulman sironta voidaan ottaa huomioon, ja MCERD:illä simuloitu energiaspektri vastaakin hyvin kokeellista dataa.

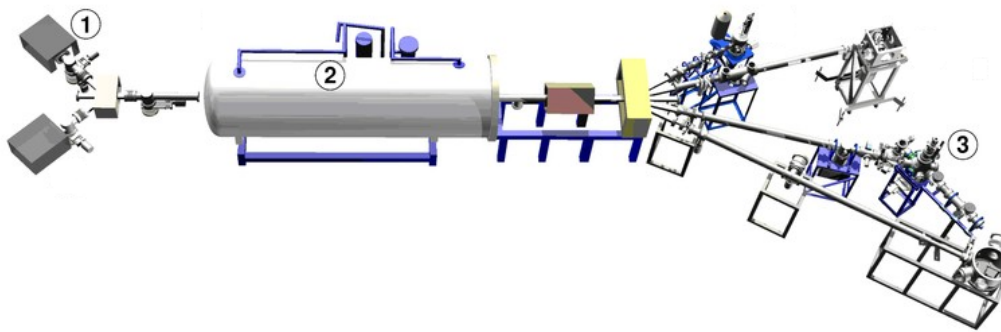


Kuva 9: Hapen energiaspektrejä simulaatioista, joissa näytteenä oli Al_2O_3 -kalvo piisubstraatilla, rekyylikulmana oli $20,7^\circ$, ja ionisuihku muodostui ^{35}Cl -ioneista. Kuvaajassa on SIMNRA:lla sekä MCERD:illä saadut energiaspektrit sekä kokeellinen energiaspektri. SIMNRA:n energiaspektrit ovat simulaatioista ilman moninkertaista sirontaa sekä moninkertaisen sironnan pienen ja suuren kulman sironnan ollessa valittuna (multiple + dual).

4 Mittauslaitteisto ja mittaukset

4.1 Mittauslaitteisto

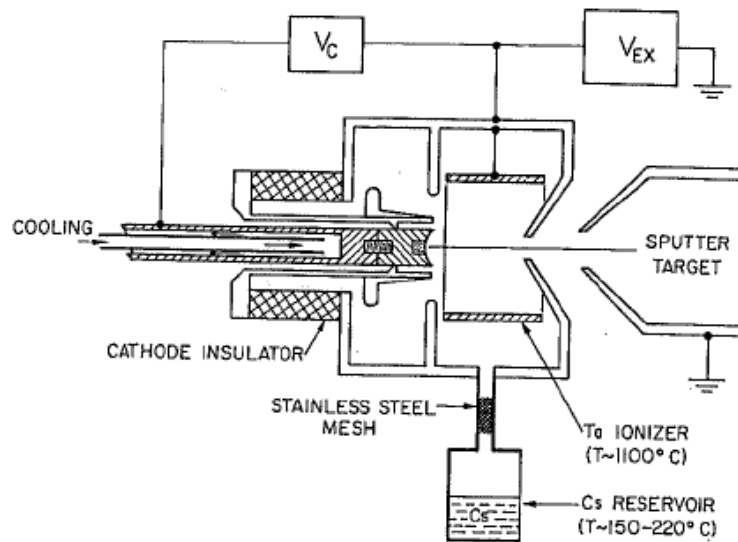
Tähän työhön liittyvät kokeelliset mittaukset tehtiin Jyväskylän yliopiston kiihdytinlaboratorion materiaalfysiikan ryhmässä, jossa on raskasionirekyylispektrometrimittauksiin ja -analyysiin soveltuva laitteisto (kuva 10). Laitteisto koostuu ionilähteestä, kiihdyttimestä sekä rekyylispektrometrilaitteistosta. Ionilähteen ja kiihdyttimen avulla saadaan muodostettua haluttu raskasionisuihku, joka ohjataan sitten näytteeseen. Näytteestä rekyloituneita atomeja voidaan havaita atomien lentoaikaan perustuvalla ilmaisimella (TOF, Time Of Flight). Rekyyliatomeilta mitataan samanaikaisesti sekä lentoaika (=nopeus) että energia, ja mittaus tuloksia analysoimalla saadaan muodostettua näytteen syvyysprofiili. Mittaustulosten analysoinnissa voidaan käyttää apuna simulaatio-ohjelmia.



Kuva 10: Käytössä oleva laitteisto kokonaisuudessaan. Vain tässä työssä tarvittu laitteisto on numeroitu. 1) SNICS ionilähde, 2) 1,7 MV:in Pelletron tandem-kiihdytin ja 3) rekyylispektrometrilaitteisto.

4.1.1 Ionilähde ja kiihdytin

Työssä käytetyn ionilähteen toimintaperiaate on esitetty kuvassa 11, ja sen toiminta perustuu katodimateriaalin sputterointiin cesiumilla. Cesiumuunista höyrystetään cesiumia uunia kuumentamalla. Muodostuneet positiiviset cesiumionit kiihdytetään kohti katodia, josta irtoavista atomeista tulee negatiivisia, kun katodin pintaan muodostunut neutraali cesiumkerros luovuttaa katodista irronneille atomeille elektroneja. Syntyneet negatiiviset ionit kiihdytetään ja ohjataan sitten kohti kiihdytintä. Haluttu ionisuihku saadaan muodostettua katodimateriaalin valinnalla.



Kuva 11: SNICS-mallisen (Source of Negative Ions by Cesium Sputtering) ionilähteen toimintaperiaate. Kuvassa V_C on katodin jännite ja V_{EX} kiihdytysjännite. Kuva otettu lähteestä [40].

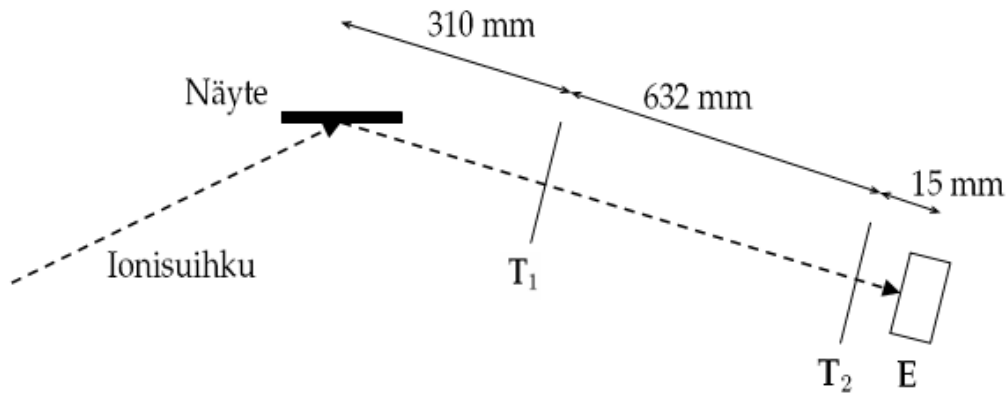
Kiihdytin on malliltaan ns. tandem-kiihdytin, jossa ionien kiihdyttäminen tapahtuu kahdessa vaiheessa. Ensin ionilähteestä saadut negatiiviset ionit kiihdytetään kohti suuren positiivisen jännitteen terminaalia, missä negatiivisista ioneista muodostetaan positiivisia, ja tämä positiivinen ionisuihku kiihdytetään uudelleen terminaali-jännitteestä alas maapotentiaaliin tullessa ja ohjataan analyysimagneetilla kohti tutkittavaa näytettä. Terminaalissa tarvittu suuri positiivinen jännite muodostetaan varauksenkuljettimen avulla, jolla kuljetetaan positiivista varausta kohti terminaalia. Jännite terminaalissa voi olla jopa 1,7 MV, minkä vuoksi kiihdytin on suojattu eristävää kaasua sisältävällä tankilla. Kiihdyttimestä saadaan energialtaan 0,15–15 MeV:in suuruinen ionisuihku riippuen käytetystä ionista ja kiihdytysjännitteestä.

4.1.2 Rekyylispektrometrilaitteisto

Rekyylispektrometrilaitteistossa tutkittava näyte kiinnitetään goniometriin, jolla näytteen kulmaa ionisuihkuun nähden voidaan säätää tarkasti. Näytteen kulma voidaan valita vapaasti, ja työn mittauksissa näytteen pinnan ja ionisuihkun väliselle kulmalle käytettiin arvoja väliltä $3,5\text{--}38,75^\circ$. Tietyssä kulmassa näytteestä rekyloituneet atomit päätyvät ilmaisimeen, joka on sijoitettu $41,27^\circ$ kulmaan ionisuihkuun nähden. Näyte ja ilmaisimet ovat tyhjiössä, jonka paine pidetään $5 \cdot 10^{-8}$ mbar:in alapuolella. Näytteenvaihto voidaan tehdä latauslukon avulla, jolloin ilmaisinkammio ja ilmaisimet ovat ilmanpaineessa vain huoltotoimien aikana.

Ilmaisimet koostuu kahdesta lentoaikaportista sekä energiailmaisimesta kuvan 12 mukaisesti. Lentoaikaporttien periaate on lähteen [41] mukainen. Lentoaikaportit ovat ohuita hiilikalvoja (T_1 $3,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ja T_2 $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), joiden väli on 632 mm ja ensimmäisen lentoaikaportin etäisyys näytteestä on 310 mm. Lentoaikaporteista saatu signaali perustuu siihen, että porteista emittoituu elektroni rekyyliatomien osuessa porttiin. Emittoituvat elektronit monistetaan mikrokanavalevyjen (MCP, Microchannel plate) avulla ja ohjataan sähkökentällä anodille. Anodilta saadaan lopulta ajastettu signaali vahvistimia ja muuntimia hyödyntäen. Lentoaikaporteista saaduista signaaleista saadaan atomien lentoaika mitattua näiden kahden portin väliltä, ja lisäksi mitataan atomien energia samanaikaisesti heti toisen lentoaikaportin jälkeen sijoitetulla energiailmaisimella. Energiailmaisimena käytetään ioni-implantointia pii-ilmaisinta.

Yhdistämällä saadut lentoaika- ja energiasignaalit saadaan rekyyliatomien lentoaika-energiastogrammi, josta eri alkuaineet voidaan erotella. Siten saadaan massan avulla määritettyä näytteen eri alkuaineiden energiaspektrit lentoaika-signaalista. Energiaspektreistä taas saadaan määritettyä suoraan näytteen syvyysprofiili slab-analyysiin perustuvalla menetelmällä tai saatuja energiaspektrejä analysoidaan simulaatio-ohjelmilla.



Kuva 12: Rekyylispektrometrilaitteisto. Kuvassa lentoaikaportit (T_1 ja T_2), energiailmaisin E sekä niiden väliset etäisyydet.

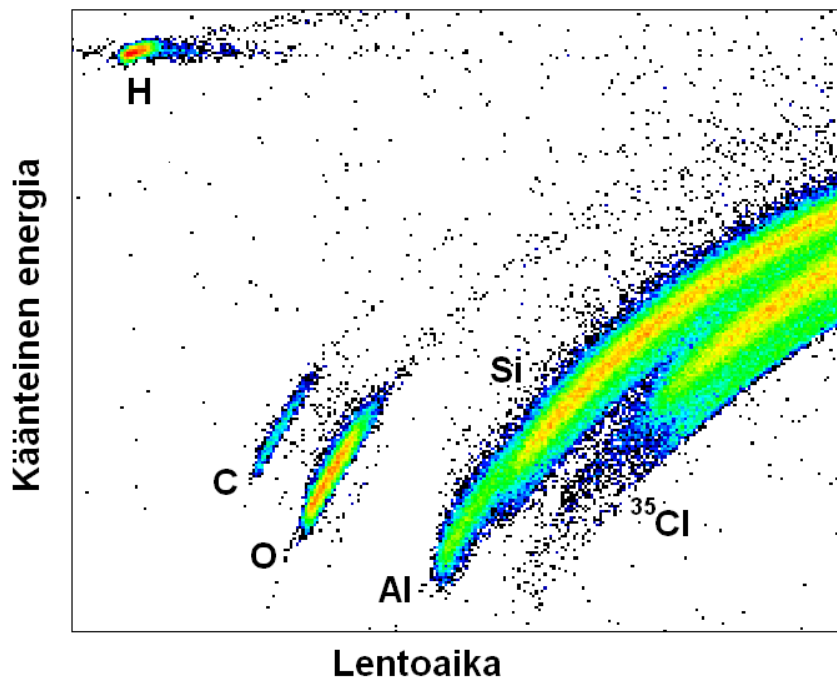
4.2 Mittaukset

Tutkittaviksi näytteiksi rekyylispektrometrimittauksia varten valittiin neljä erilaista näytettä: Al_2O_3 -kalvo piisubstraatilla, TiO_2 -kalvo substraattina timantinkaltainen hiili, sekä C_xN_{1-x} - ja Ru-kalvot piisubstraatilla. Al_2O_3 - ja TiO_2 -kalvolle tehtiin mittaus yhdellä näytteen kulmalla, ja C_xN_{1-x} - sekä Ru-kalvolle tehtiin mittauksia erisuuruksilla näytteen kulmilla. Ionisuihkuna käytettiin ^{35}Cl - ionia, jonka energia oli 7,514 MeV. TiO_2 -kalvon paksuuden vuoksi käytettiin näytteelle suurempaa energiaa (9,014 MeV), jotta suihku läpäisi kalvon kunnolla. Mittausdataa kerättiin 1000–3600 s mittauksesta riippuen.

Mittaustuloksina saatiin jokaiselle mittaukselle kuvan 13 mukainen lentoaika-energiyahistogrammi, josta Finlandia-nimistä ohjelmaa käyttäen eri alkuaineiden mittausdata eroteltiin graafisesti ja muunnettiin energiaspektreiksi. Energiaspektrien kanavajakoa voitiin muuttaa, ja kanavajakona spektreille käytettiin 10 keV/kanava lukuunottamatta vedyn energiaspektrejä, joille käytettiin arvoa 5 keV/kanava. Alkuaineita lentoaika-energiyahistogrammista erotellessa valittiin substraatin datasta vain osa, minkä seurauksena substraatin energiaspektreissä näkyy jyrkkä pudotus tietyllä energian arvolla. Finlandia-ohjelmalla saatiin näytteen energiaspektrit muunnettua suoraan näytteen syvyysprofiiliksi. Syvyysprofiilin muunnosvaiheessa ohjelma käyttää menetelmää, jossa energiaspektrien eri energiat muutetaan vastaamaan näytteen syvyyksiä. Menetelmä on selitetty tarkemmin luvussa 3.1.

4.3 Mittausten analysointi simulaatio-ohjelmilla

Simulaatio-ohjelmilla luodaan koemittauksia vastaava tilanne muuttamalla mittauksen geometriaan, ilmaisimeen, näytteeseen ja ionisuihkuun liittyviä parametrejä. Simulaatiot suoritetaan koemittauksia vastaavia parametrejä käyttäen, ja simulaation tuloksena saadut energiaspektrit pyritään saada vastaamaan kokeel-



Kuva 13: Mittauksista saatu lentoaika-energiastogrammi Al_2O_3 -kalvolle, jonka substraattina on Si. Jokainen erillinen käyrä vastaa tietylle alkuaineelle saatua mittausdataa eli lentoaika-energia pareja.

lisia energiaspektrejä näytteen alkuainepitoisuuksia ja paksuutta muuttamalla. Määritetyistä näytteen alkuainepitoisuus- ja syvyystiedoista, joilla paras vastavuus simuloitujen ja kokeellisten energiaspektrien kanssa saavutetaan, saadaan siten määritettyä näytteen syvyysprofiili. Tässä työssä tulosten analysointiin käytettiin SIMNRA [4] sekä MCERD [3] simulaatio-ohjelmia.

4.3.1 SIMNRA

SIMNRA:n simulaatioissa näytteelle voidaan antaa tietty paksuus sekä määrittää näytteen sisältämät alkuaineet ja alkuainepitoisuudet. Simulaation tuloksena saadaan kerralla energiaspektrit kaikille näytteeseen määritetyille alkuaineille. Simulaatioissa näytteen paksuutta sekä alkuainepitoisuuksia pyrittiin muuttamaan siten, että saavutettiin paras vastavuus simuloitujen ja kokeellisten energiaspektrien välillä. Ellei spektrejä saatu vastaamaan hyvin, tehtiin näytteestä epähomogeeninen jakamalla näyte useampaan kerrokseen, ja tällöin jokaiselle kerrokselle voitiin antaa eri alkuainepitoisuudet ja paksuudet. Syvyysprofiili saadaan siten yhdistämällä näytteen eri kerroksien alkuainepitoisuudet. Näytteen kerrokseen jakaminen aiheuttaa sen, että näytteen eri kerroksien välillä alkuainepitoisuudet vaihtuvat hyppäyksittäin, jolloin saadusta syvyysprofiilista tulee porrasmainen.

SIMNRA:ssa simuloitujen energiaspektrien kanavajakoa voidaan muuttaa, ja si-

mulaatioissa käytettiin vastaavaa kanavajakoa kuin kokeellisille energiaspektreille. Sironnatuottoihin voitiin vaikuttaa muuttamalla primääri-ionien määrää simulaatioissa, ja primääri-ionien määrä tuli valita jokaisessa mittauksessa siten, että tuotot vastasivat kokeellisten energiaspektrien tuottojen kanssa. Simulaatioissa käytettiin ZBL jarruuntumisarvoja (versio 97 SRIM-koodista) [5, 10], energianhajonnalle Chun [17] ja Yangin [18] malleja, sekä vuorovaikutusalojen varjostumiselle Andersenin mallia [7]. Lisäksi moninkertaisen sironnan pienen ja suuren kulman sironna oli valittuna (multiple scattering + dual scattering).

4.3.2 MCERD

MCERD-simulaatioissa näytteelle annetaan tietty alkuarvaus määrittämällä näytteen alkuainepitoisuudet ja paksuus. Simulaatiosta saadaan energiaspektri halutulle alkuaineelle, ja simulointi tehtiin kaikille näytteen alkuaineille erikseen. Saatua energiaspektriä voidaan muuttaa simuloinnin jälkeen muuttamalla simuloitun alkuaineen pitoisuuksia eri syvyyksillä graafista jakaumaa hyväksi käyttäen, ja näin pyrittiin löytämään alkuaineen jakauma, jolla saatu energiaspektri täsmäsi kokeellisen energiaspektrin kanssa parhaiten. Tarvittaessa simulointi piti suorittaa uudelleen muuttamalla ennen simulaatiota määritetty näyte vastaamaan paremmin simulaation jälkeen saatuja alkuainejakaumia. Syvyysprofiileja varten alkuainepitoisuudet pyrittiin normittamaan siten, että kaikkien alkuaineiden pitoisuudet summautuisivat eri syvyyksillä n. 100 %:iin. Tämä voitiin tehdä simulaatiossa käytettyjen primääri-ionien määrää ja energiaspektrien skaalausta muuttamalla. Simulaatioissa käytetty primääri-ionien määrä sekä skaalaus tuli olla sama kaikkia saman näytteen alkuaineita simuloitaessa. Lopullinen näytteen syvyysprofiili saatiin yhdistämällä eri alkuaineille saadut alkuainejakaumat.

MCERD:in energiaspektrien kanavajakona käytettiin arvoa, jolloin saaduissa spektreissä ei ollut liikaa hajontaa, ja käytetyt arvot vaihtelivat välillä 5–50 keV/kanava riippuen mittauksesta. MCERD-ohjelmassa voi määrittää miltä syvyydeltä rekyloituneita atomeja otetaan simulaatiossa huomioon, ja tätä hyödyntäen simuloitiin substraattia korkeintaan 300 nm:in syvyydeltä, koska paksujen kerroksien simuloiminen on hidasta. Lisäksi ohjelmassa voi valita rekyloituneille atomeille käytetyn minimienergian, ja simulaatioissa arvona käytettiin 100 keV lukuunottamatta substraatin simulaatioita, jolloin myös minimienergian arvoa 1 MeV käytettiin tapauksissa, joissa tuotto kasvoi jyrkästi pienemmillä energioilla. Kaikissa simulaatioissa käytettiin ZBL-jarruuntumisarvoja (versio 98 SRIM-koodista) [5, 10]. Lisäksi simulaatioiden nopeuttamiseksi käytettiin tehostusta, jossa jokaisesta primääri-ioniasta kohden syntyi 5 rekyyliatomia.

5 Tulosten vertailu

Luvussa on esitetty kaikille mittauksille simulaatio-ohjelmilla (MCERD ja SIMNRA) saadut energiaspektrit yhdessä kokeellisten energiaspektrien kanssa. Spektrien yläreunaan on merkitty, minkä alkuaineen energiaspektristä on kyse. Tietyn mittauksen kaikkien näytteen alkuaineiden energiaspektrit ovat omassa kuvassaan yhdessä kyseisen mittauksen lentoaika-energiahistogrammin kanssa. Energiaspektreissä on esitetty sirontatuotto energian suhteen. Sirontatuotot on määritetty tuottona kanavaa kohti, jossa kanavan leveys on vaihdellut 5 keV:ista 50 keV:iin.

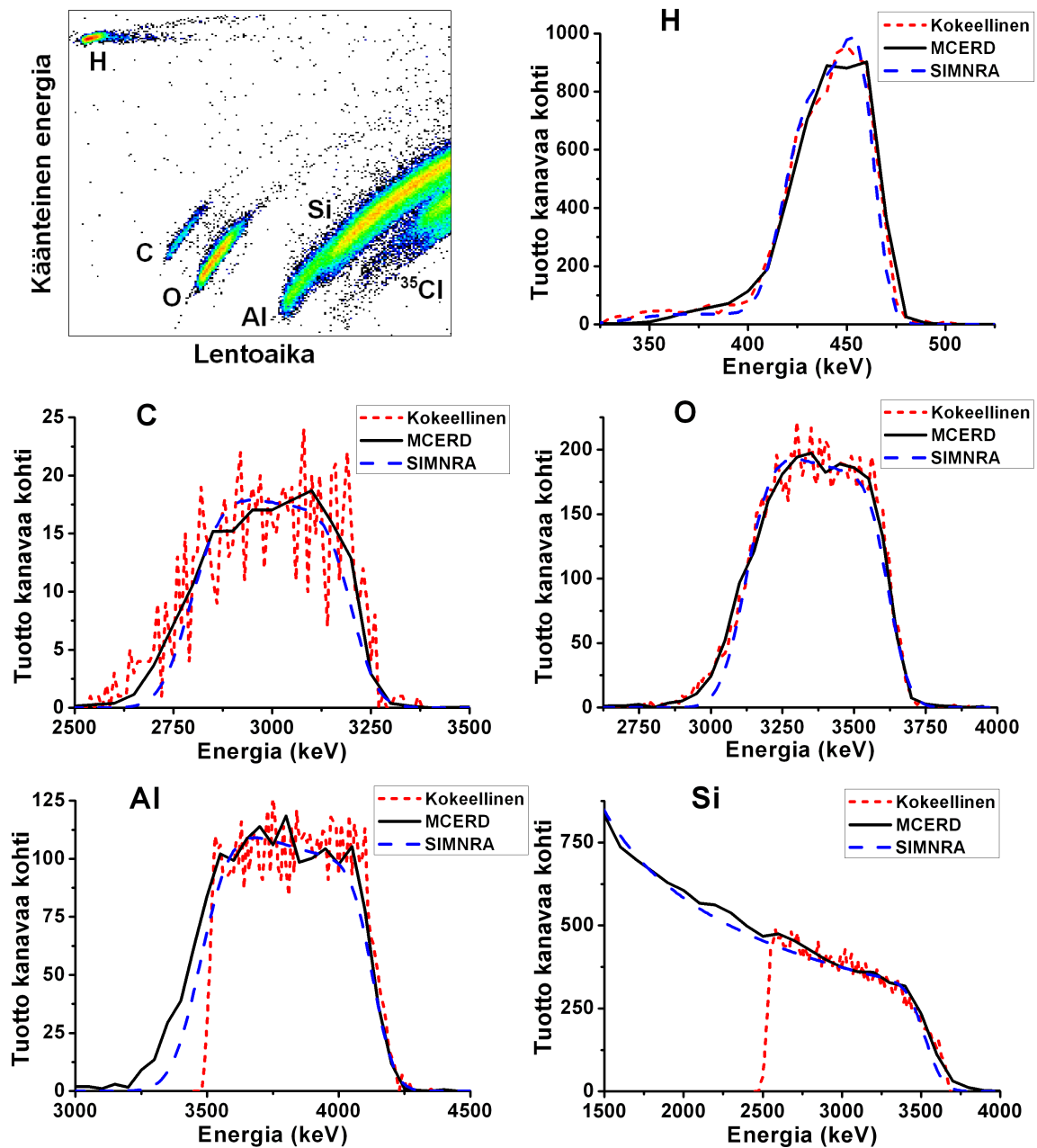
Eri energiaspektrien tuotot eivät ole vertailtavissa keskenään, koska kaikille alkuaineille ei ole käytetty samaa kanavajakoa, ja lisäksi mittausdatan keräämis aika on vaihdellut eri mittausten välillä. Joissakin tapauksissa simulaatiosta saatujen energiaspektrien vertaaminen kokeellisiin energiaspektreihin oli hankalaa kyseisen alkuaineen vähäisestä mittausdatasta johtuen. Tämä näkyi selvästi etenkin alkuaineilla joiden pitoisuus näytteessä on pieni. Substraatille valittiin lentoaika-energiahistogrammista vain osa mittausdatasta, minkä vuoksi substraatin kokeellisissa energiaspektreissä näkyy vain spektrin oikea (suurempien energioiden) puoli. Substraatin kokeelliset ja simulaatioista saadut energiaspektrit pyrittiinkin saada vastaamaan toisiaan vain spektrien suurempien energioiden puolelta. Energiaspektreissä on huomioitava, että spektrien x-akseli (energia) on leikattu siten, että kokeellisten ja simuloitujen energiaspektrien erot näkyvät mahdollisimman selvästi.

Lisäksi luvussa on esitetty Finlandia-ohjelmalla suoraan energiaspektreistä määritetyt sekä simulaatio-ohjelmilla saadut syvyysprofiilit eri mittauksille. Saman näytteen eri analyysimenetelmillä saadut syvyysprofiilit ovat omassa kuvassaan. Syvyysprofiileissa on alkuaineen perään merkitty kyseisen alkuaineen alkuainepitoisuus näytteessä. Alkuainepitoisuus on laskettu keskiarvona näytteen keskeltä siten, että näytteen pintaa sekä näytteen ja substraatin rajapintaa ei ole otettu huomioon. SIMNRA:lla saaduissa syvyysprofiileissa on eri alkuainepitoisuuksien summa aina 100 %, kun taas MCERD:illä ja suoraan energiaspektreistä saaduissa syvyysprofiileissa alkuainepitoisuuksien summa vaihtelee hieman eri syvyyksillä. Jotta syvyysprofiilien syvyydet saatiin nanometreinä ja eri menetelmistä saatuja syvyysprofiileja voitiin vertailla keskenään, täytyi tietää näytteen tiheys. Lisäksi MCERD:issä näytteen tiheys täytyy määrittää mittausparametrien yhteydessä ennen simulaatiota. Näytteiden tiheydet eivät olleet kuitenkaan tiedossa, ja näytteen tiheys voi vaihdella näytteen koostumuksesta ja valmistustavasta riippuen. Kaikille näytteille käytettiin tiheytenä $2,9 \text{ g/cm}^3$, mikä on hyvin tyypillinen arvo mitatuille näytteille. Näytteiden tiheydet voivat kuitenkin poiketa tästä arvosta, jolloin näytteen todellinen paksuus eroaa syvyysprofiileista saadusta paksuudesta. Näytteen alkuainepitoisuuksiin tällä ei kuitenkaan ole vaikutusta.

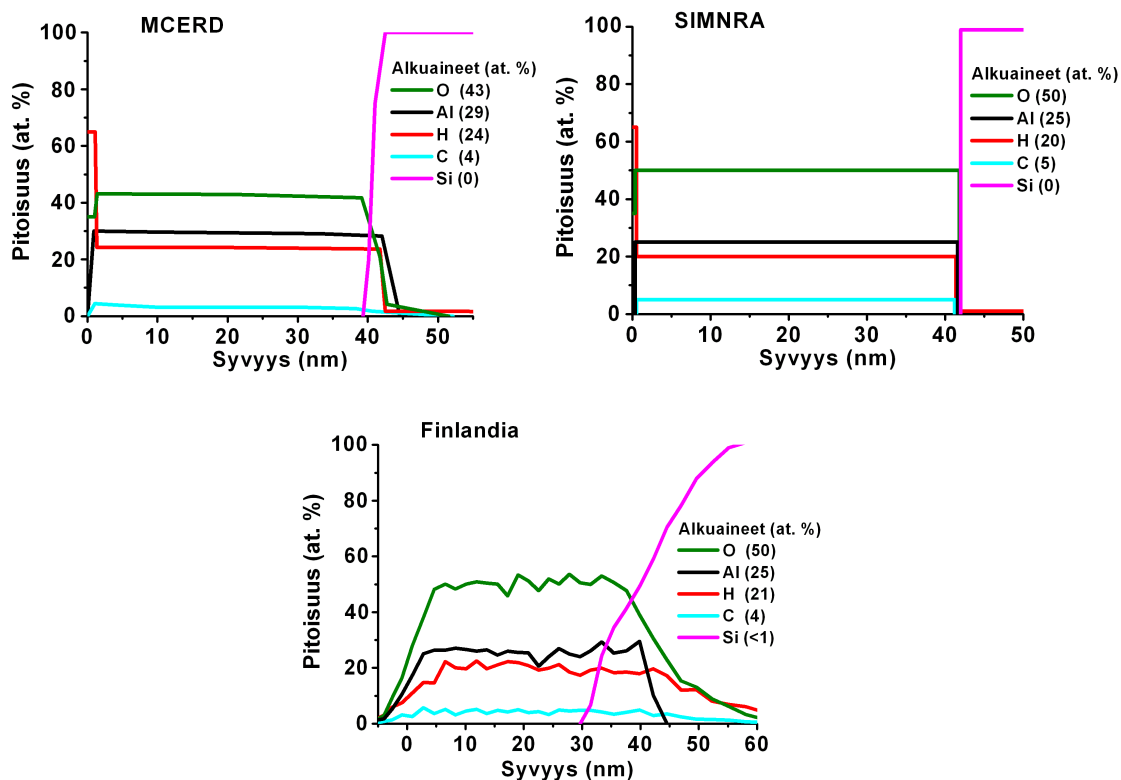
5.1 1. Näyte: Al₂O₃/Si

Mittauksessa näyte oli asetettu siten, että ionisuihkun ja näytteen pinnan välinen kulma oli 20,7°. Simulaatioista saadut energiaspektrit saatiin vastaamaan hyvin kokeellisten energiaspektrien kanssa (kuva 14). Alumiinin kokeellisessa energiaspektrissä näkyy jyrkkä pudotus 3500 keV:in kohdalla, mikä on seurausta alumiinin ja piin päällekkäisyydestä lentoaika-energiastogrammissa kuten kuvassa 14 näkyy. Alumiinille simuloituja energiaspektrejä ei voitu siis saada täsmäämään spektrin matalampien energioiden puolelta. Moninkertainen sironta aiheuttaa energiaspektrien levenemistä, ja tämän vaikutus näkyy eroina simulaatioissa. SIMNRA:lla saadut energiaspektrit eroavat kokeellisista etenkin spektrin matalampien energioiden puolelta, kun taas MCERD:illä tämä moninkertaisen sironnan vaikutus on saatu paremmin esiin. Vedyn energiaspektrit saatiin täsmäämään parhaiten simulaatioissa, joissa myös substraatti sisälsi hieman vetyä, ja näin ollen vedyn energiaspektrien leveys spektrin matalilla energioilla ei ole pelkästään seurausta moninkertaisesta sironnasta.

Simulaatio-ohjelmista ja Finlandialla suoraan energiaspektreistä saadut syvyysprofiilit vastaavat melko hyvin toisiaan (kuva 15). Näytteen syvyydeksi saadaan kaikista syvyysprofiileista n. 40 nm ja alumiinin ja hapen pitoisuuksiksi 25–29 % ja 43–50 % syvyysprofiilista riippuen. Lisäksi mittauksessa havaittiin kalvon epäpuhtauksina vetyä ja hiiltä, joista vedyn osuus oli huomattavan suuri. Suurin ero syvyysprofiileissa on MCERD:illä saatu pienempi hapen pitoisuus ja vastavasti suurempi pitoisuus alumiinia ja vetyä verrattuna muihin syvyysprofiileihin. Simulaatio-ohjelmilla paras vastaavuus kokeellisten energiaspektrien kanssa saavutettiin, kun näytteen pintaan lisättiin ohut vesikerros. Kerros määritettiin kuitenkin niin ohueksi (< 1 nm), että sitä on hankala havaita syvyysprofiilien kuvaajista.



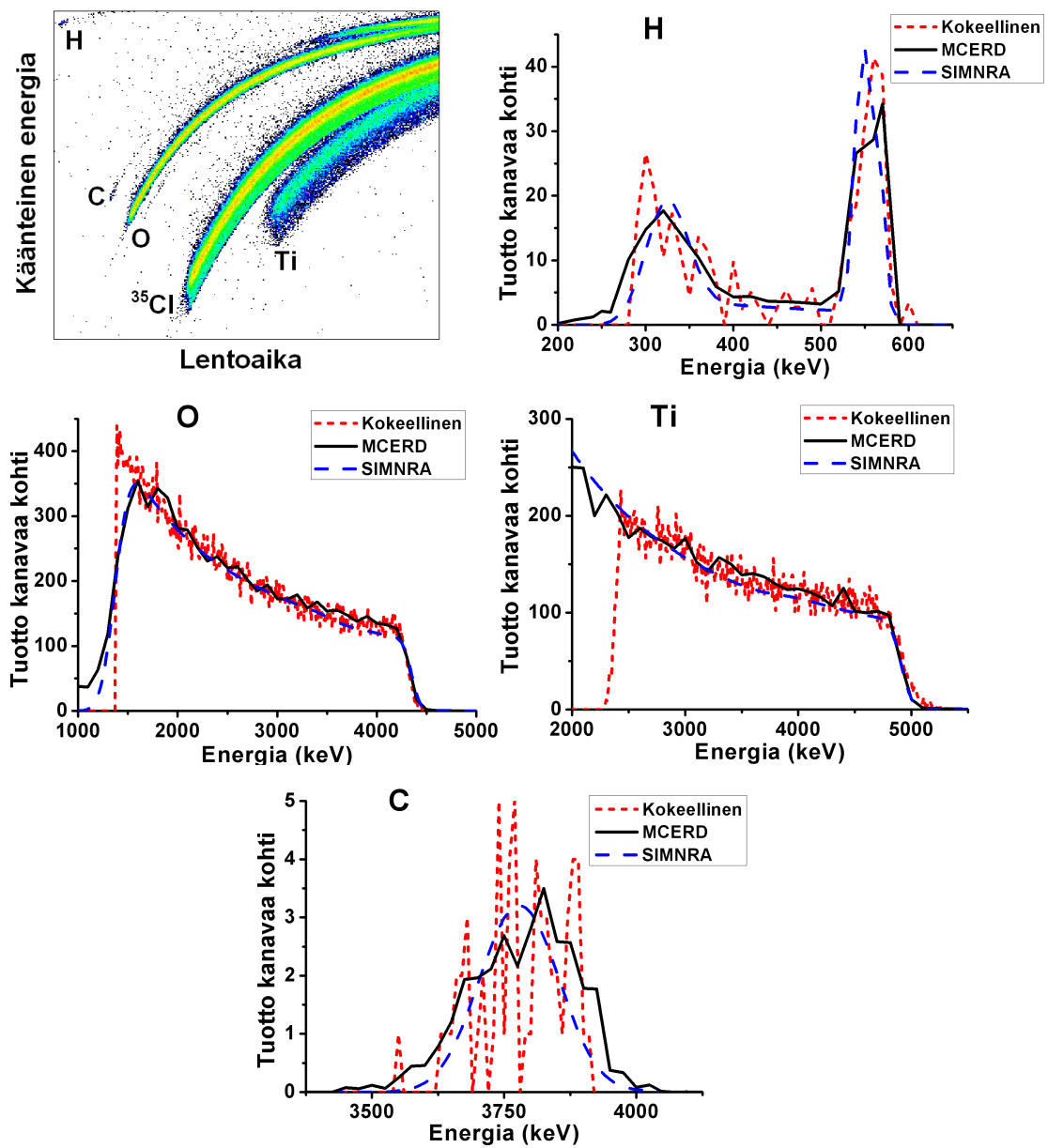
Kuva 14: Näytteen lentoaika-energiastogrammi ja alkuaineiden energiaspektrit. Mitattavana oli Al_2O_3 -kalvo ja mittauskulmana $20,7^\circ$.



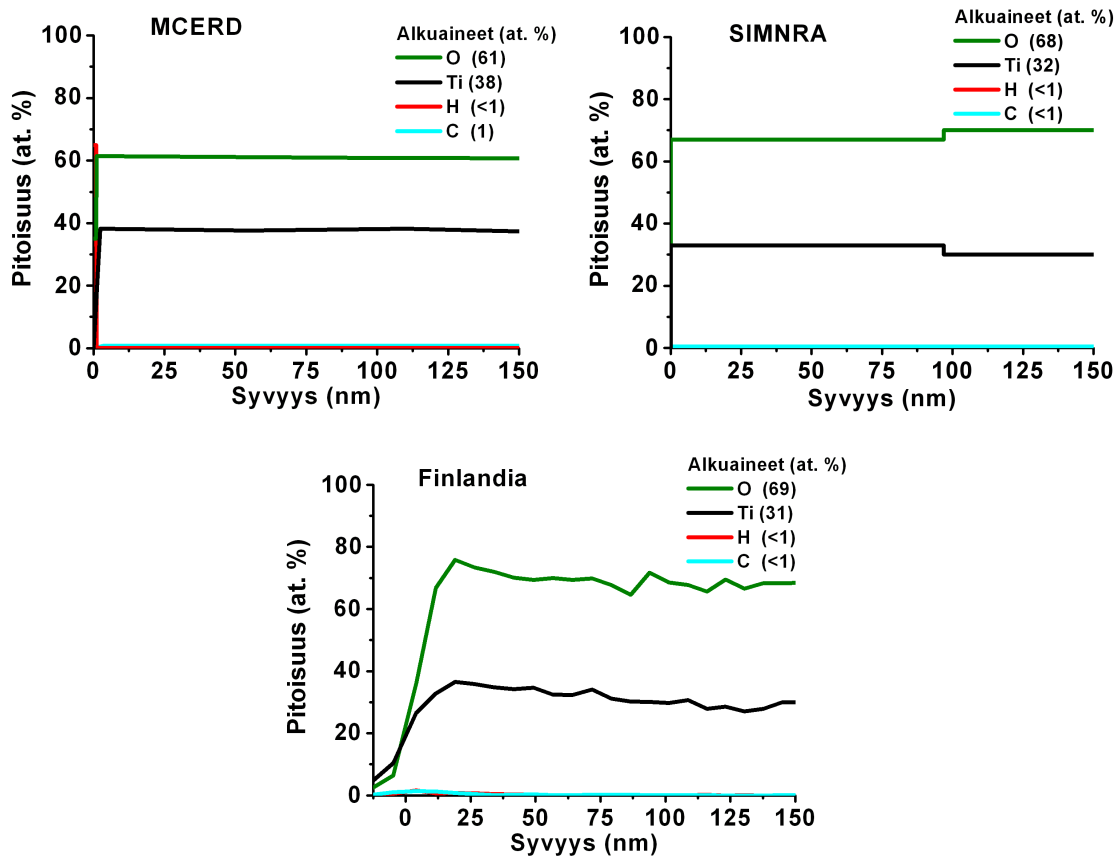
Kuva 15: Näytteen syvyysprofiilit eri analyysimenetelmillä Al₂O₃-kalvolle.

5.2 2. Näyte: TiO₂/C

Mittauksessa näytteen kulmana käytettiin edelleen 20,7°, mutta näytteen paksuuden vuoksi ionisuihkun energia nostettiin 7,514 MeV:stä 9,014 MeV:iin. Energia ei ollut siltikään riittävä läpäisemään kalvoa, eikä lentoaika-energiagrammiin saatu substraattina ollutta hiiltä näkyviin. Simulaatioissa happea ja titaania simuloitiin 300 nm:in syvyydelle asti. Simulaatioista saadut hapen ja titaanin energiaspektrit vastaavat kokeellisten energiaspektrien kanssa melko hyvin. MCERD:illä näin paksun näytteen simuloiminen vei paljon aikaa, ja hajonta energiaspektrissä on melko suurta huolimatta suuresta kanavajaosta. Simuloidut vedyn ja hiilen energiaspektrit oli hankalaa saada täsmäämään kokeellisten energiaspektrien kanssa niiden vähäisen pitoisuuden vuoksi. Näytteelle saadut energiaspektrit on esitetty kuvassa 16. Syvyysprofiileissa (kuva 17) on esitetty näytteen alkuainepitoisuudet 150 nm:iin asti. MCERD:in syvyysprofiilista hapen ja titaanin suhteeksi saadaan n. 3/2, kun SIMNRA:n ja Finlandian syvyysprofiileissa hapen osuus on hieman suurempi. Lisäksi kalvossa havaittiin epäpuhtauksina hyvin pienet pitoisuudet vetyä ja hiiltä. Simulaatioissa näytteen pintaan lisättiin ohut vesikerros.



Kuva 16: Lentoaika-energiastogrammi ja energiaspektrit TiO_2 -kalvolle. Mittauskulmana oli $20,7^\circ$.



Kuva 17: TiO₂-kalvolle saadut syvyysprofiilit. Syvyysprofiileissa on näkyvissä näytteen alkuainepitoisuudet 150 nm:iin asti.

5.3 3. Näyte: C_xN_{1-x}/Si

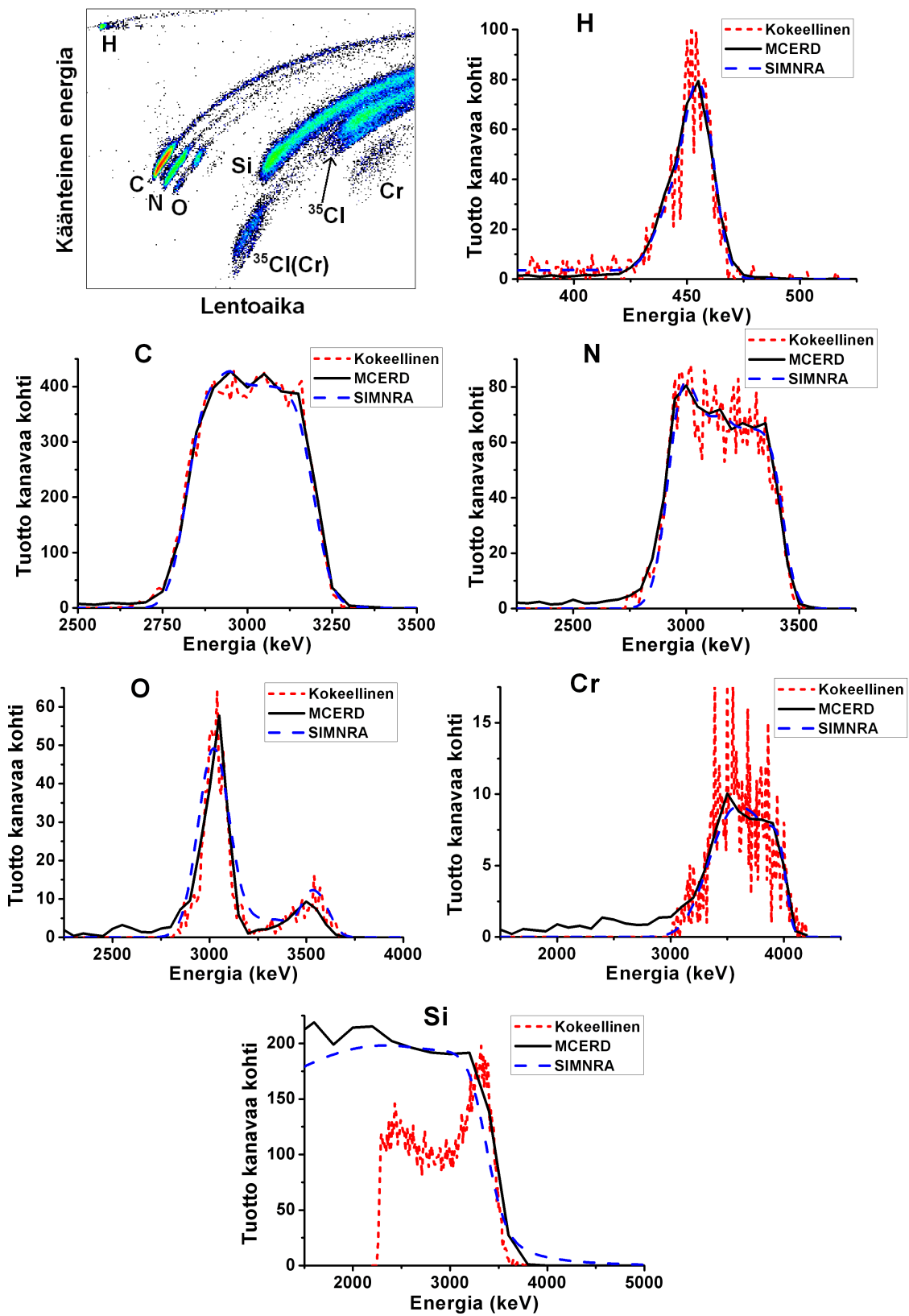
Näytteelle tehtiin kaksi eri mittausta, joista ensimmäinen mittaus ionisuihkun ja näytteen pinnan välisen kulman ollessa 38,75°, eli ionisuihkun osuessa näytteesen jyrkässä kulmassa, ja toinen mittaus kulmassa 3,5°, eli ionisuihkun osuessa näytteesen lähes näytteen pinnan suuntaisesti. Ensimmäisen suuren kulman mittauksen energiaspektrit ovat kuvassa 18 ja syvyysprofiilit kuvassa 19. Toisen, eli pienen kulman mittauksen energiaspektrit on esitetty kuvassa 20, ja niistä saadut syvyysprofiilit kuvassa 21. Ensimmäisen mittauksen kokeellisten energiaspektrien kanssa saatiin simuloitua vastaamaan hyvin, joskin joillekin alkuaineille hankaluuksia tuotti vähäinen mittausdatan määrä. Simulaatioissa moninkertaisen sironnan vaikutus ei näy riittävästi SIMNRA:n energiaspektreissä, kun taas MCERD:illä moninkertaisen sironnan vaikutus pienillä spektrin energioilla on joillain alkuaineilla liian suuri verrattuna kokeellisiin energiaspektreihin. Lisäksi molempien simulaatioiden piin energiaspektrit eroavat selvästi kokeellisesta energiaspektristä. Piin kokeellisessa energiaspektrissä tuotto putoaa selvästi n. 3500 keV:iin kohdalla spektrin pienemmille energioille siirryttäessä. Tämä on todennäköisesti seurausta kanavoitumisesta, jolloin ioni-

suihku osuu substraattiin tietyssä kidesuunnassa. Kanavoitumisen vaikutus ei näy substraatin pinnalla, mutta syvemmällä substraatissa törmäykset ionien ja substraatin piiatomien välillä vähenevät kiderakenteesta johtuen, ja siten myös rekyloituneiden piiatomien määrä vähenee.

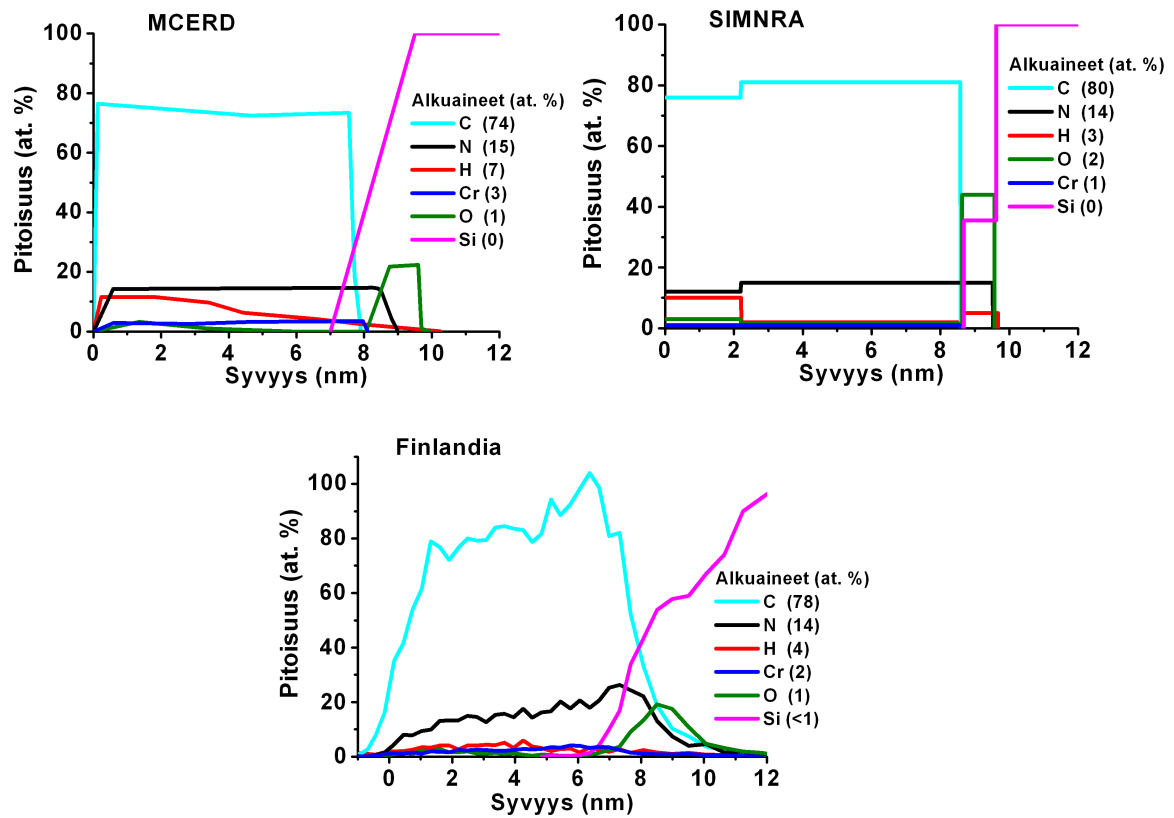
Eri analyysimenetelmillä saadut syvyysprofiilit vastaavat toisiaan hyvin ensimmäisessä mittauksessa. Syvyysprofiilista riippuen saadaan hiilen pitoisuudeksi 74–80 % ja typen pitoisuudeksi 14–15 %. MCERD:in syvyysprofiilissa hiilen osuus on alhaisin. Lisäksi huomattava osuus happea kalvon ja substraatin välissä on kaikissa syvyysprofiileissa selvästi näkyvissä, joskin SIMNRA:n syvyysprofiilissa happikerros on ohut ja hapen osuus n. 40 %, kun taas muissa syvyysprofiileissa happikerros on hieman leveämpi ja hapen pitoisuus matalampi (n. 20 %). On kuitenkin huomattava, että simulaatioista saadaan hyvin samanlaisia tuloksia käyttämällä kumpaa tahansa edellä mainittua hapen jakaumaa. Myös vetyä ja kromia havaittiin epäpuhtauksina näytteessä. Simulaatioista saatujen syvyysprofiilien perusteella vety sijoittuu enimmäkseen näytteen pintaan. MCERD:in syvyysprofiilissa vetyä on enemmän kuin muissa syvyysprofiileissa. Eri syvyysprofiileista saatu kalvon paksuus vastaa hyvin toisiaan, mikä on n. 9 nm.

Toisessa mittauksessa, eli ionisuihkun osuessa näytteeseen lähes pinnan suuntaisesti, oli ilmaisimeen päätyneiden rekyyleiden määrä selvästi pienempi lyhyestä mittausdatan keräämisajasta johtuen, mikä vaikeutti simulaatioiden vertailua kokeellisiin energiaspektreihin. Kuitenkin melko hyvä vastaavuus simuloitujen ja kokeellisten energiaspektrien kanssa saavutettiin. Piin simuloitujen energiaspektreiden eroavat kuitenkin selvästi toisistaan, jossa MCERD:illä saatu energiaspektri kasvaa jyrkästi energian pienentyessä, kun taas SIMNRA:n energiaspektri laskee loivasti kohti nollaa. Lisäksi MCERD:illä saaduissa energiaspektreissä näkyy joillakin alkuaineilla spektrin pienillä energioilla hyvinkin suuria yksittäisiä piikkejä. Huomattavaa on myös se, että MCERD:in simuloituissa energiaspektreissä hajonta on suurempaa aiemman mittauksen simuloituihin spektreihin verrattuna, vaikka simulaatiot olivat yhtä pitkiä ja simuloituille spektreille käytettiin samaa kanavajakoa.

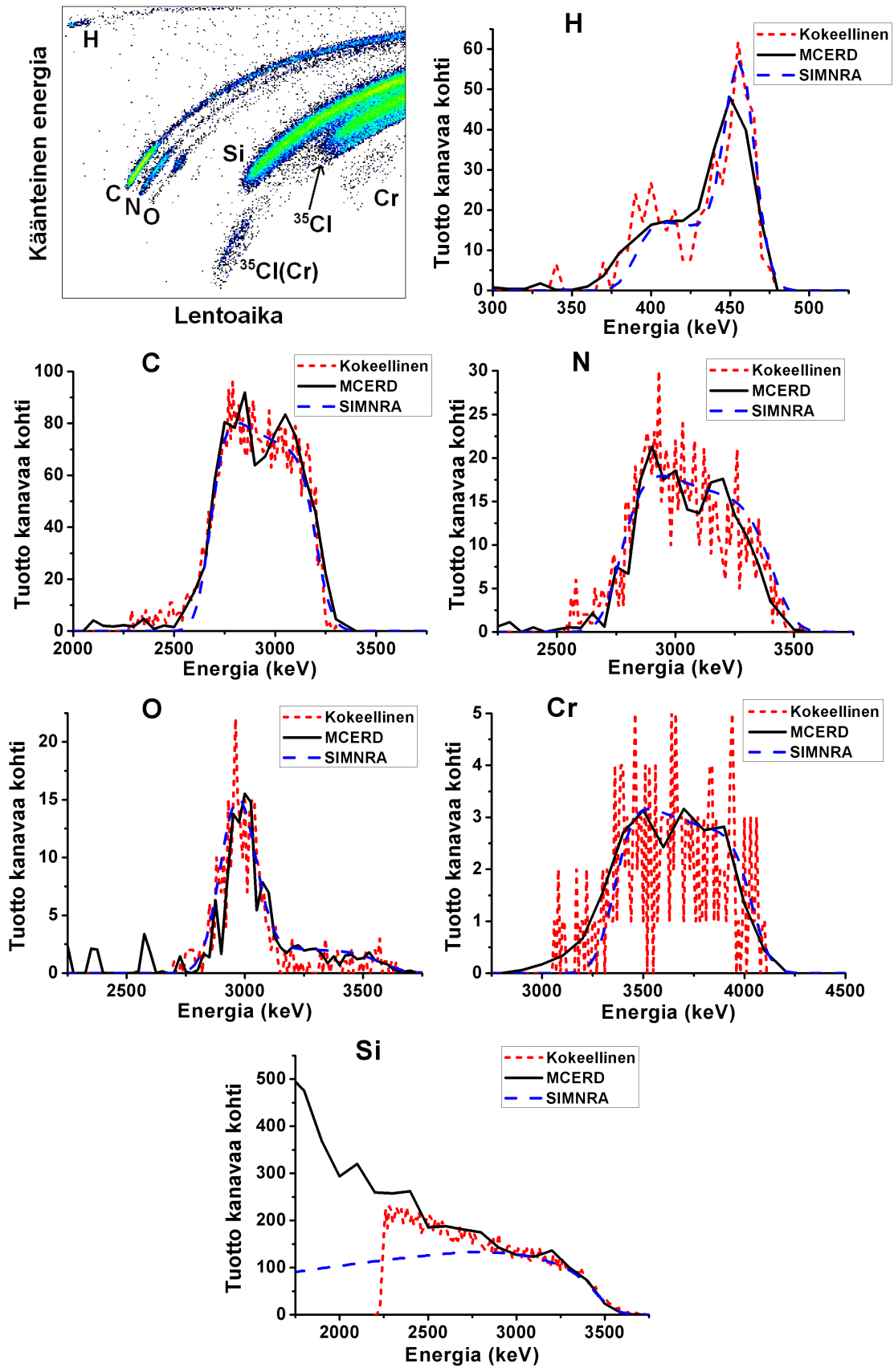
Huolimatta vähäisestä mittausdatan määrästä, vastaavat toisesta mittauksesta saadut syvyysprofiilit hyvin toisiaan, ja syvyysprofiileista saadut alkuainepitoisuudet vastaavat myös näytteen aiempaa mittauksista. Edelleen happi on syvyysprofiileissa näkyvissä kerroksien välissä vastaavasti kuin aiemmassa mittauksessa. Lisäksi vedyn sijoittuminen enimmäkseen näytteen pintaan näkyy tässä mittauksessa selvästi kaikissa syvyysprofiileissa. MCERD:illä saadussa syvyysprofiilissa hiilen osuus on alhaisempi ja vastaavasti vedyn osuus suurempi kuin muissa syvyysprofiileissa, mikä oli havaittavissa myös aiemmassa saman näytteen mittauksessa. Myös eri syvyysprofiileista saadut arviot näytteen paksuudelle vastaavat hyvin toisiaan, ja näytteen paksuudeksi saadaan kaikista syvyysprofiileista n. 15 nm. Tämä on kuitenkin selvästi suurempi verrattuna aiemmasta mittauksesta saatuun näytteen paksuuteen. Analyyseissä käytetyn kulman pienikin virhe vaikuttaa suuresti syvyysprofiilien syvyyksiin, ja siten näytteen paksuus voi vaihdella suurestikin eri mittauskulmilla.



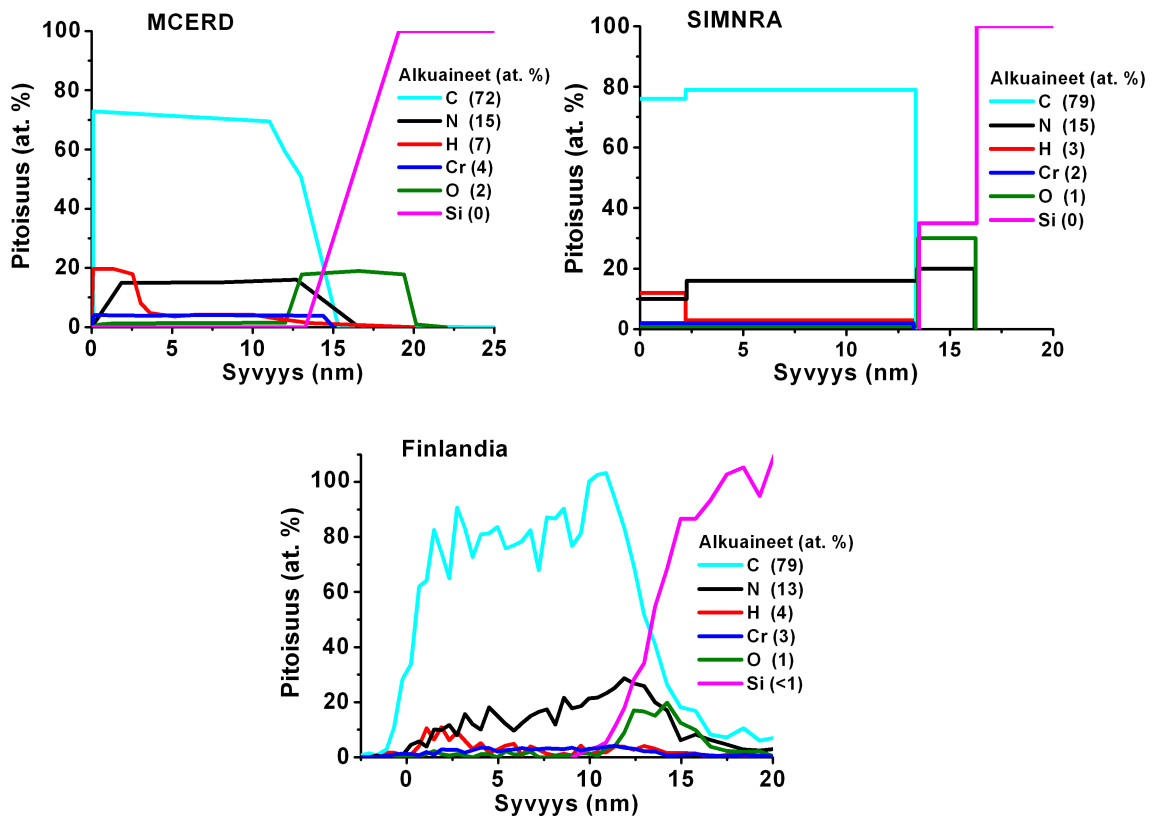
Kuva 18: Lentoaika-energiahistogrammi ja energiaspektrit C_xN_{1-x} -kalvon $38,75^\circ$ mittauksesta.



Kuva 19: Eri analyysimenetelmillä saadut syvyysprofiilit C_xN_{1-x} -kalvon $38,75^\circ$ mittauksesta.



Kuva 20: C_xN_{1-x} -kalvon lentoaika-energiahistogrammi ja energiaspektrit pienen kulman ($3,5^\circ$) mittauksesta.



Kuva 21: Syvyysprofiilit C_xN_{1-x} -kalvon pienen kulman ($3,5^\circ$) mittauksesta.

5.4 4. Näyte: Ru/Si

Näyte mitattiin kolmella eri ionisuihkun ja näytteen pinnan välisellä kulmalla. Edellisen näytteen tapaan tehtiin mittaukset pienellä (5°) ja suurella ($36,3^\circ$) kulmalla sekä lisäksi yksi lyhyt mittaus $20,9^\circ$ kulmassa. Lyhyessä $20,9^\circ$ kulman mittauksessa mittausdataa kerättiin vähän, mikä hankaloitti simulaatioiden vertaamista kokeelliseen dataan. Tämän mittauksen simulaatioissa löydettiin kuitenkin sopiva näytteen alkuainejakauma, jolla simuloitujen energiaspektrit täsmäivät melko hyvin kokeellisten energiaspektrien kanssa, ja syvyysprofiilit saatiin näiden simuloitujen energiaspektrien avulla määritettyä. $20,9^\circ$ kulman mittauksesta saatujen syvyysprofiilien perusteella saadaan kalvon ruteenin pitoisuudelle arvioksi syvyysprofiilista riippuen 47–79 %, hapelle 14–22 % sekä hyvin pieni määrä vetyä. Erot eri syvyysprofiilien välillä ovat suuria etenkin ruteenin pitoisuuksissa. SIMNRA:lla saadun syvyysprofiilin perusteella ruteenin osuus olisi vähäisin ja vastaavasti MCERD:in syvyysprofiilissa ruteenin osuus on suurin. Kalvon paksuudeksi saadaan syvyysprofiileista arvioksi 20–25 nm. Simulaatioissa näyttää määrittäessä lisättiin pintaan myös ohut kerros vettä. $20,9^\circ$ kulman mittauksen energiaspektrit ovat kuvassa 22 ja syvyysprofiilit kuvassa 23.

Toisessa Ru-kalvon pienen kulman (5°) mittauksessa mittausdataa kerättiin huo-

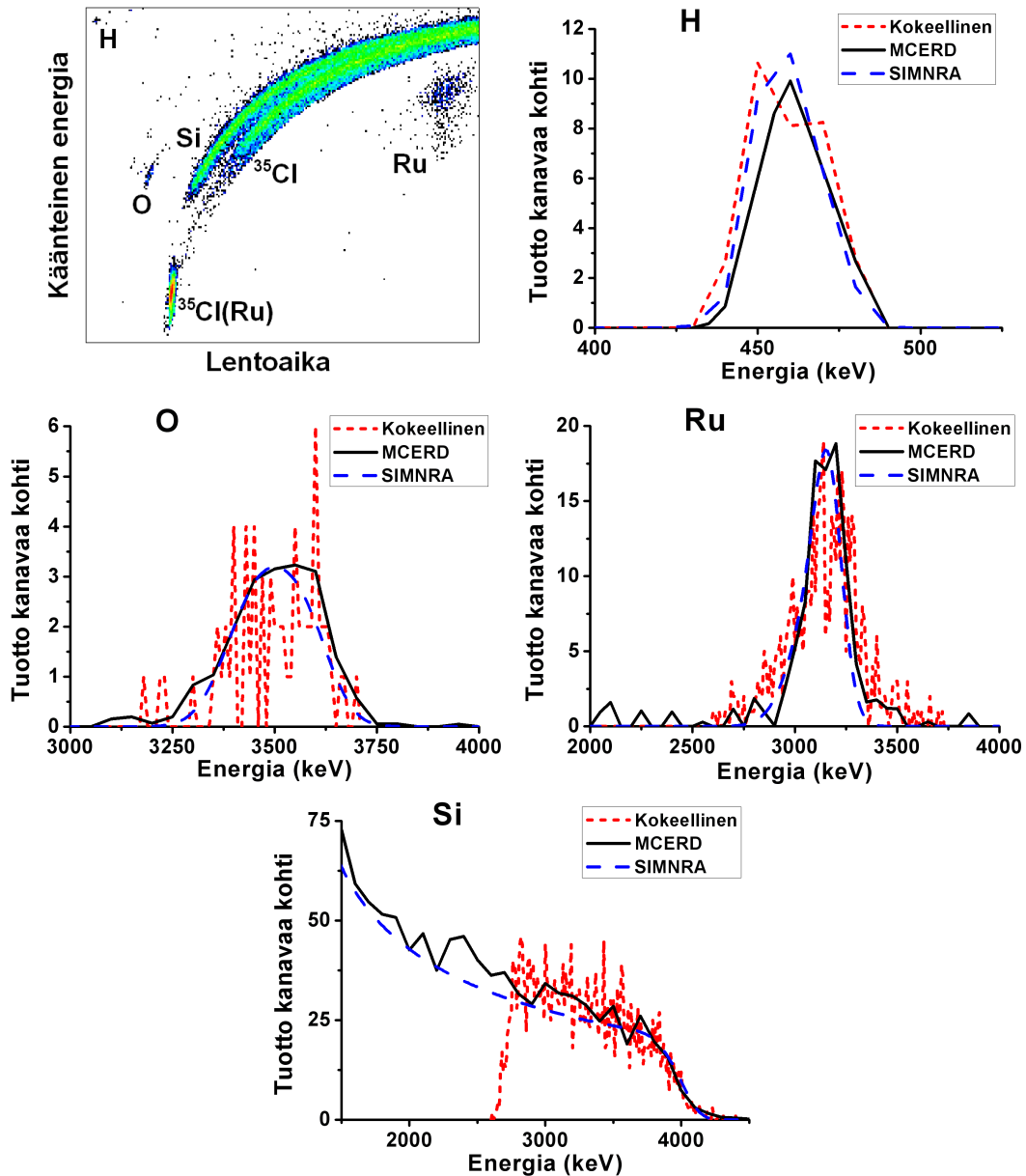
mattavasti edellistä mittausta kauemmin, ja simulaatioista saatujen energiaspektrien vertaaminen kokeellisiin energiaspektreihin oli helpompaa. SIMNRA:lla sopivan näytteen alkuainejakauman löytäminen tuotti kuitenkin vaikeuksia huolimatta siitä, että näyte jaettiin useaan ohuempaan kerrokseen alkuainepitoisuuksia määrittäessä. SIMNRA:lla saatu ruteenin energiaspektri jäikin liian kapeaksi verrattuna kokeelliseen energiaspektriin. MCERD:illä saatu ruteenin energiaspektri vastasi muodoiltaan paremmin kokeellista energiaspektriä, joskin MCERD:in hapen ja ruteenin energiaspektrit eroavat kokeellisista energiaspektreistä pienillä spektrin energioilla (2000–2500 keV). Simulaatioista saadut piin energiaspektrit eroavat toisistaan selvästi. MCERD:illä saadussa piin energiaspektrissä tuotto kasvaa jyrkästi spektrin pienemmille energioille siirryttäessä, kun taas SIMNRA:lla tuotto pienenee loivasti. Tämän mittauksen energiaspektrit ovat kuvassa 24.

Pienen kulman mittaukselle MCERD:illä sekä suoraan energiaspektreistä saadut syvyysprofiilit vastaavat toisiaan melko hyvin (kuva 25). Näiden perusteella kalvossa ruteenia olisi 81–85 % ja happea n. 10 %. SIMNRA:lla saatu syvyysprofiili eroaa kahdesta muusta selvästi. Siinä ruteenin osuus olisi kalvossa huomattavasti pienempi (58 %) ja hapen osuus suurempi verrattuna muihin syvyysprofiileihin. Tässä mittauksessa havaittiin lisäksi kalvon epäpuhtauksina pieni määrä vetyä, hiiltä ja typpeä, joista hiiltä ja typpeä ei näkynyt aiemmassa lyhyessä mittauksessa. Kaikilla menetelmillä saaduissa syvyysprofiileissa näkyy vedyn, hiilen ja hapen sijoittuminen enimmäkseen näytteen pintaan. Lisäksi MCERD:in ja SIMNRA:n syvyysprofiileissa näkyy myös hapen ja vedyn suurempi pitoisuus näytteen ja substraatin rajapinnassa. Syvyysprofiilien perusteella n. 25 nm kohdalla ruteenin määrä alkaa putoamaan ja vastaavasti piin osuus lisääntymään. MCERD:in syvyysprofiilissa tämä kalvon ja substraatin raja näkyy selvästi.

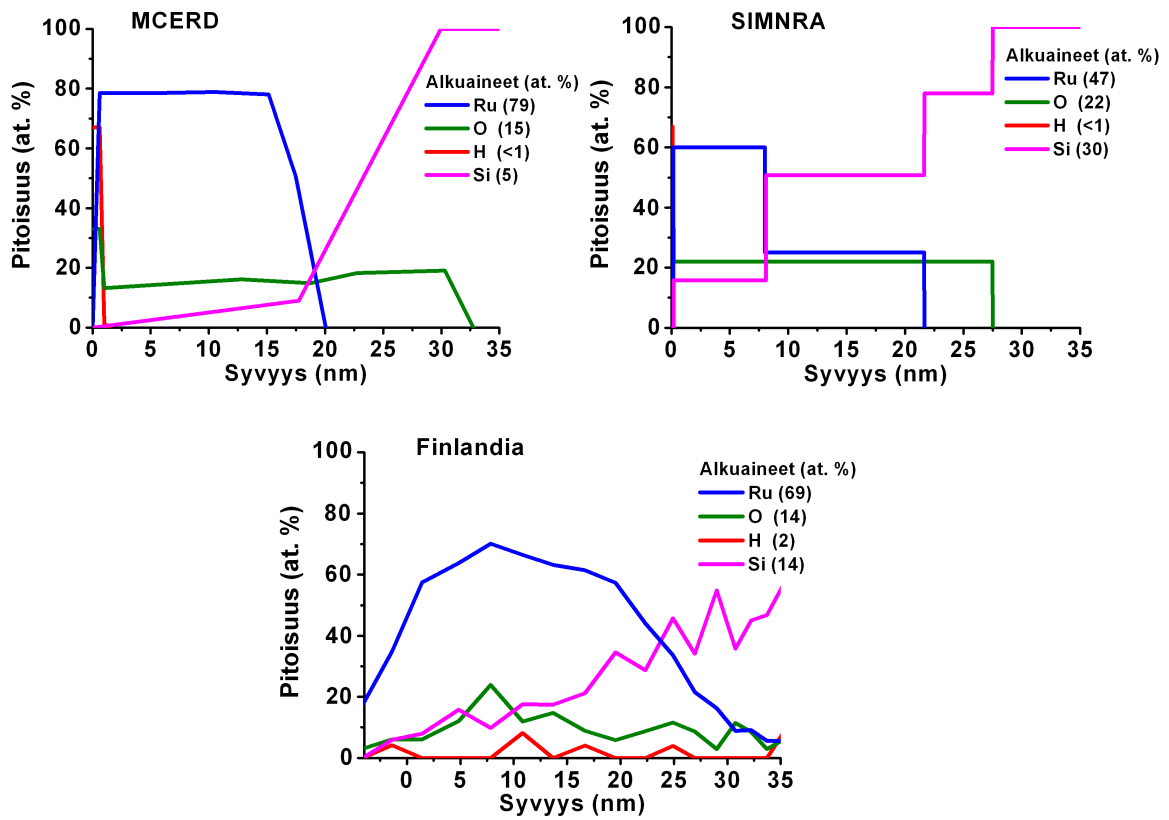
Viimeisessä Ru-kalvon mittauksessa (ionisuihkun ja näytteen välinen kulma $36,3^\circ$) mittausdataa kerättiin enemmän kuin aiemmissa saman näytteen mittauksissa. Finlandia-ohjelman analyyseissä havaittiin selvästi vedyn määrän väheneminen näytteessä mittauksen aikana, ja siksi saadusta mittausdatasta käytettiin vain ensimmäistä kymmenesosaa. Siltikin mittausdataa oli riittävästi simuloitujen ja kokeellisten energiaspektrien vertailuun. MCERD:illä saatu ruteenin energiaspektri saatiin vastaamaan hyvin kokeellisen energiaspektrin kanssa, mutta SIMNRA:lla simuloitu ruteenin energiaspektri jäi myös tässä mittauksessa liian kapeaksi. Tässä mittauksessa piin simuloitujen energiaspektrit vastasivat paremmin toisiaan aiempaan näytteen mittaukseen verrattuna. Mittauksen energiaspektrit ovat kuvassa 26.

Viimeisestä mittauksesta MCERD:illä ja suoraan energiaspektreistä saadut syvyysprofiilit ovat hyvin yhteneviä edellisestä pienen kulman (5°) mittauksesta saatujen syvyysprofiilien kanssa. SIMNRA:lla saadussa syvyysprofiilissa ruteenin pitoisuus on 68 %, mikä on suurempi saman näytteen aiempiin SIMNRA:lla saatuihin syvyysprofiileihin verrattuna, mutta kuitenkin pienempi verrattuna muilla menetelmillä saatuihin syvyysprofiileihin. Myös tässä mittauksessa vedyn ja hapen sijoittuminen kalvon molempiin pintoihin on nähtävissä simulaatioista saaduissa syvyysprofiileissa. Suoraan energiaspektreistä määritetyssä syvyyspro-

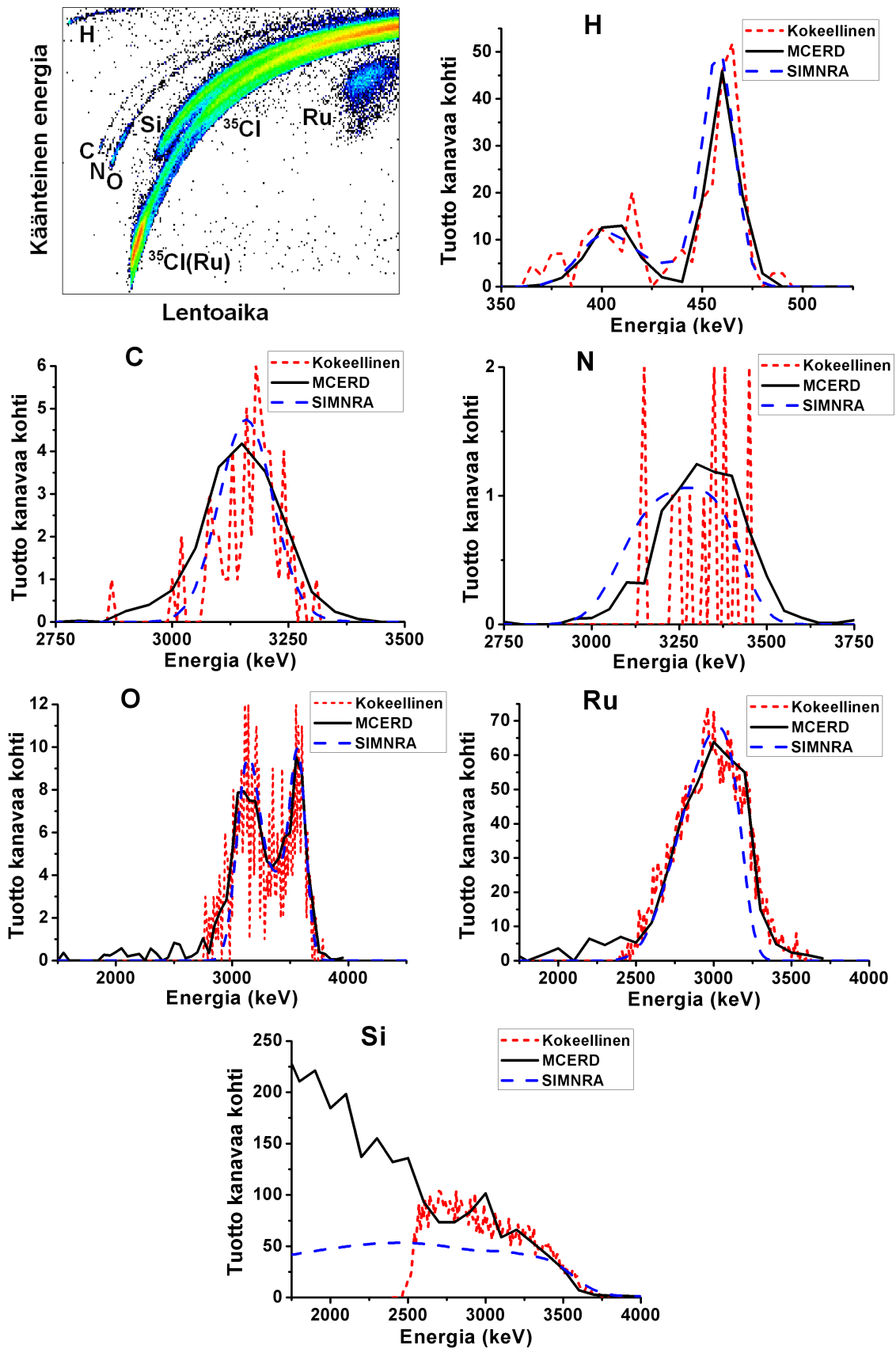
fiilissa happea olisi eniten kalvon pinnassa, mutta muuten happi ja vety ovat jakaantuneet melko tasaisesti. Tässä mittauksessa näytteen paksuudelle saadaan arvioksi syvyysprofiileista n. 20 nm, mikä vastaa hyvin ruteenikalvolle muista mittauksista saatua paksuutta. $36,3^\circ$ mittauksen syvyysprofiilit on esitetty kuvassa 27.



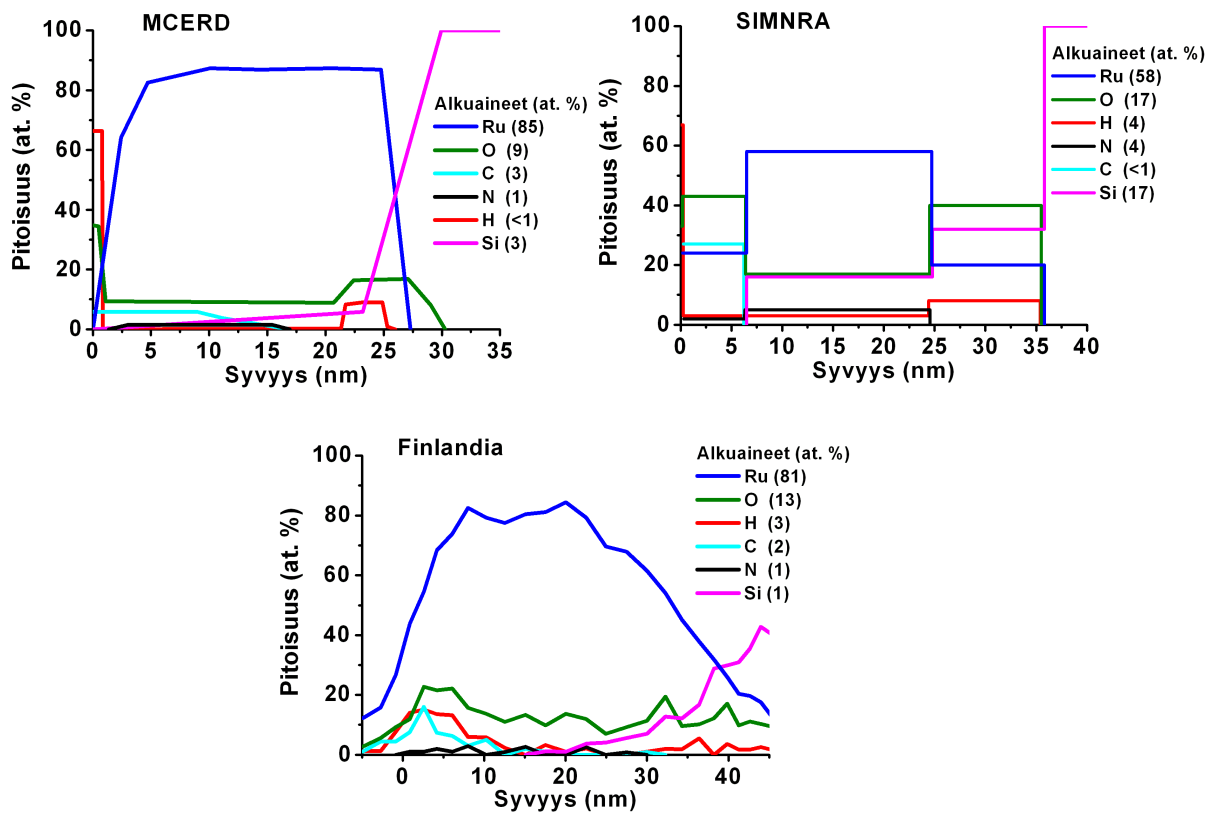
Kuva 22: Ru-kalvon lentoaika-energiahistogrammi ja energiaspektrit lyhyestä $20,9^\circ$ kulman mittauksesta.



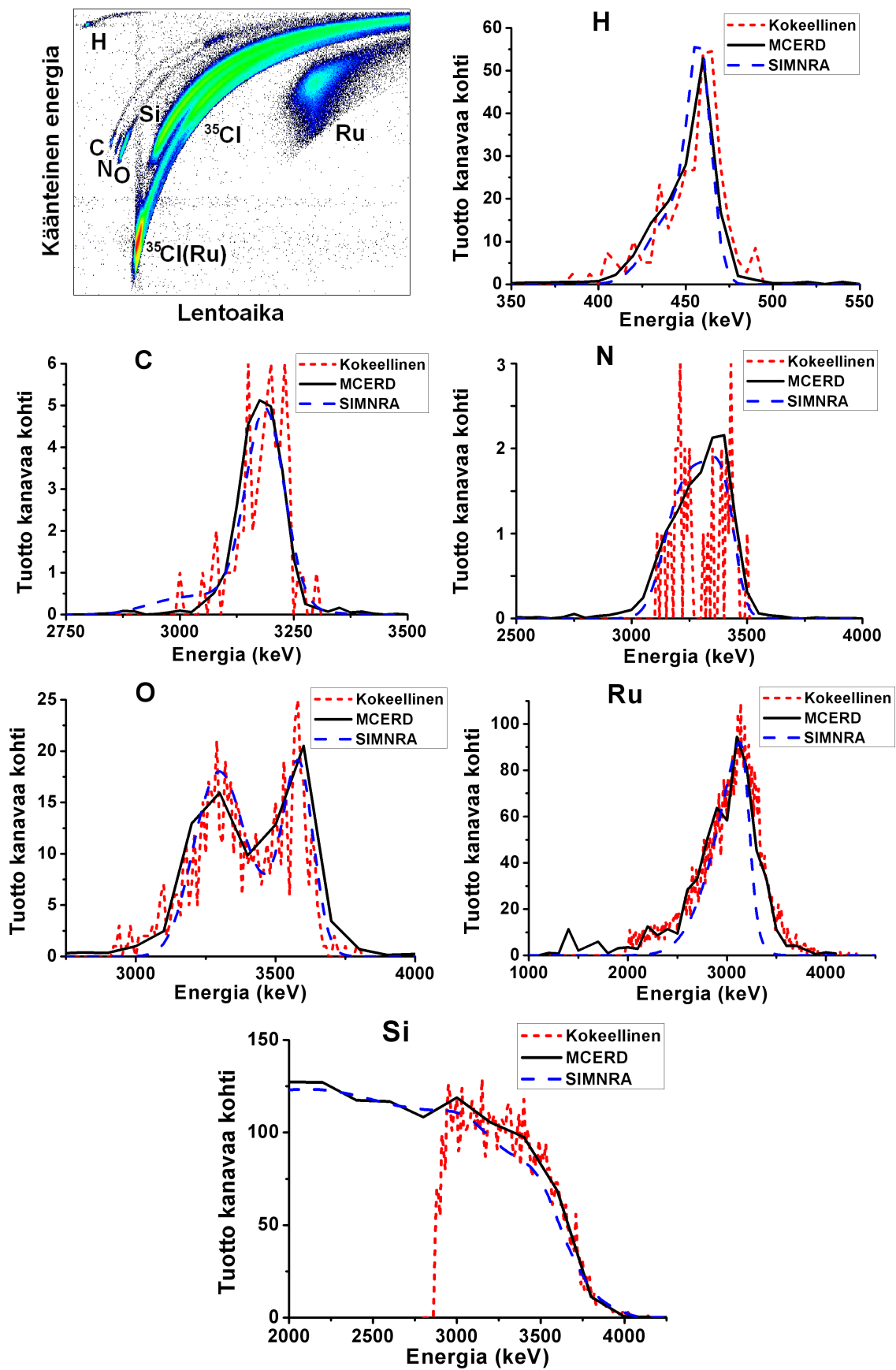
Kuva 23: Syvyysprofiilit Ru-kalvolle 20,9° mittauskulmalle.



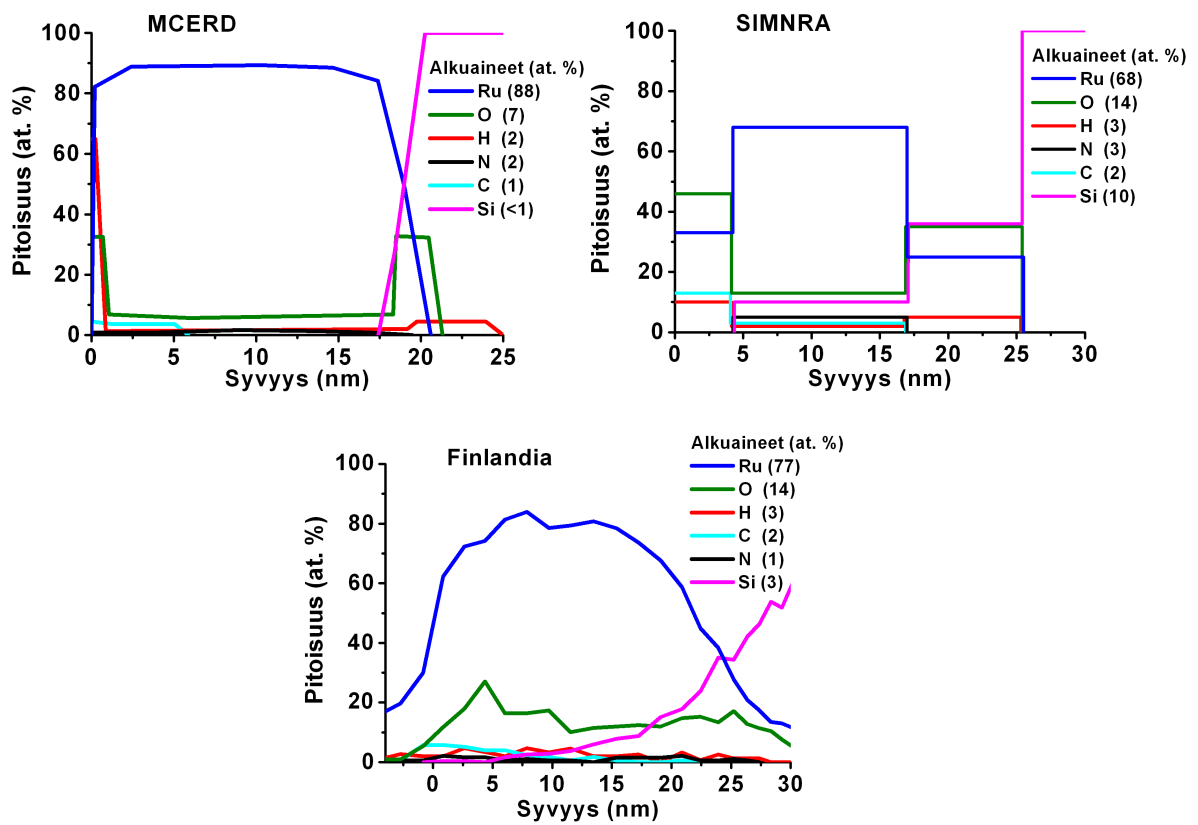
Kuva 24: Lentoaika-energiahistogrammi ja energiaspektrit Ru-kalvon pienen kulman (5°) mittauksesta.



Kuva 25: Ru-kalvon pienen kulman (5°) mittauksesta saadut syvyysprofiilit.



Kuva 26: Lentoaika-energiahistogrammi ja energiaspektrit Ru-kalvon suuren kulman mittauksesta ($36,3^\circ$).



Kuva 27: Ru-kalvolle suuren kulman ($36,3^\circ$) mittauksesta saadut syvyysprofiilit.

6 Johtopäätökset

Työssä perehdyttiin rekyylispektrometrian käyttöön ohutkalvojen tutkimisessa ja vertailtiin eri analyysimenetelmiä tutkittavien näytteiden syvyysprofiilien määrittämiseen saaduista mittaustuloksista. Vertailtavina menetelminä oli syvyysprofiilin määrittäminen suoraan näytteen alkuaineiden energiaspektreistä sironnan kinematiikkaa ja jarruuntumisarvoja hyödyntäen sekä kaksi erilaista simulaatio-ohjelmaa. Toinen simulaatio-ohjelmista perustui Monte Carlo -menetelmään (MCERD), ja toinen perustui analyttiseen koodiin (SIMNRA). Simulaatio-ohjelmilla saatuja näytteen alkuaineiden energiaspektrejä verrattiin kokeellisiin energiaspektreihin, josta näytteen syvyysprofiili saatiin määritettyä.

Simulaatioista saatujen energiaspektrien vastaavuus kokeellisten energiaspektrien kanssa vaihteli eri mittauksien välillä. Useimmissa mittauksissa löydettiin näytteen alkuainejakauma, joilla simulaatioista saadut energiaspektrit vastasivat kokeellisia energiaspektrejä. Kuitenkin ruteenikalvon mittauksissa osa simuloituista energiaspektreistä erosi kokeellisista energiaspektreistä. Lisäksi myös mitausdatan vähäinen määrä tietyissä mittauksissa häytti simulaatioiden vertailua kokeellisiin energiaspektreihin.

SIMNRA:lla suurimmat erot tulivat ruteenikalvon simulaatioissa. Näissä simulaatioissa etenkin ruteenin energiaspektrejä ei saatu täsmäämään kokeellisten energiaspektrien kanssa, vaikka näyte jaettiin simulaatioissa useaan ohuempaan kerrokseen. SIMNRA sopiikin paremmin homogeenisten näytteiden simuloimiseen, koska sopivien näytteen alkuainepitoisuuksien löytäminen on melko työlästä ja hidasta, jos näyte on jaettu useaan kerrokseen. Lisäksi näin määrittämällä näytteen alkuainepitoisuudet vaihtuvat hyppäyksittäin eri kerroksien välillä. Moninkertaisen sironnan vaikutus oli nähtävissä joissain mittauksissa selvästi, jolloin SIMNRA:lla simuloitujen energiaspektrejä jäivät liian kapeiksi etenkin spektrin matalampien energioiden puolelta. Huolimatta moninkertaisen sironnan vallinnasta SIMNRA:n simulaatioissa, ei SIMNRA huomionnut moninkertaisen sironnan vaikutusta riittävästi. Simulaatiot olivat SIMNRA:lla melko nopeita (< 60 s), mutta sopivan näytteen koostumuksen löytämiseksi joutui simulaatioita toistamaan useita kertoja etenkin mittauksissa, joissa näyte jaettiin useaan kerrokseen.

MCERD:in simulaatioista saadut energiaspektrit saatiin vastaamaan kokeellisten energiaspektrien kanssa melko hyvin kaikissa mittauksissa. MCERD:illä suurimmat ongelmat tulivat simulaatioissa, joissa ionisuihkun ja näytteen pinnan välinen kulma oli hyvin pieni. Näissä pienen kulman simulaatioissa saatuihin energiaspektreihin tuli melko paljon hajontaa, huolimatta pitkistä simulaatioista sekä suuresta käytetystä kanavajaosta. Lisäksi joissain simulaatioissa tuli energiaspektreihin pienillä spektrin energioilla korkeita, selvästi erottuvia yksittäisiä piikkejä. Nämä piikit voivat selittyä sillä, että simulaatioiden tehostuksien takia voi näytteestä ilmaisimeen pienellä energialla päätyvät harvat, yksittäiset rekyyliatomit korostua simulaatioissa liikaa saaden suuren painoarvon, mikä voi johtaa

eroihin simulaatioiden ja kokeellisen datan välillä. MCERD:in simulaatioissa moninkertaisen sironnan vaikutukset vastasivat hyvin kokeellisia energiaspektrejä. MCERD:illä tehdyt simulaatiot olivat SIMNRA:an verrattuna huomattavasti hitaampia, pisimpien kestäessä yli 10 h, ja lisäksi jokainen näytteen alkuaine piti simuloida erikseen, kun SIMNRA:ssa näin ei tarvinnut tehdä. Kuitenkin MCERD:illä yleensä riitti yksi simulointi, jonka jälkeen kyseisen alkuaineen alkuainejakauman määrittäminen graafisesti simulaation jälkeen oli melko nopeaa.

Suurimmat erot SIMNRA:n ja MCERD:in simulaatioissa näkyivät substraatin energiaspektreissä etenkin mittauksissa, joissa näyte oli lähes ionisuihkun suuntainen. Näissä mittauksissa simuloidut energiaspektrit vastasivat toisiaan melko hyvin suurilla spektrin energioilla, kun taas pienillä spektrin energioilla simulaatiot erosivat selvästi toisistaan. MCERD:in energiaspektreissä alkoi tuotto kasvamaan hyvin jyrkästi, kun taas SIMNRA:lla tuotto pieneni loivasti lähelle nollaa energian pienentyessä. Ero substraatille saaduissa simulaatioissa voi selittyä osin sillä, että MCERD:illä substraattia simuloitiin vain 300 nm:in syvyydeltä. Substraatin simulaatioissa rajoituttiin MCERD:illä vain tiettyyn syvyyteen, koska MCERD:illä paksujen kerroksien simuloiminen on hyvin hidasta. Substraatin energiaspektrien simuloiminen ei ole kuitenkaan olennaista varsinaisen näytteen alkuainepitoisuuksia määrittäessä.

Simulaatioilla ja suoraan energiaspektreistä saadut syvyysprofiilit olivat keskenään melko samanlaisia useimmissa mittauksissa. Ainoat selvät erot olivat rutenikalvon mittauksissa SIMNRA:n syvyysprofiileista saatu selvästi alhaisempi rutenin pitoisuus sekä Al_2O_3 - ja TiO_2 -kalvon MCERD:in syvyysprofiileissa alhaisempi hapen pitoisuus. Lisäksi suoraan energiaspektreistä saaduissa syvyysprofiileissa ei näkynyt useissa mittauksissa simulaatioista saaduissa syvyysprofiileissa näkynyt näytteen pinnan ohut vesikerros, sekä rutenikalvon ja piisubstraatin välissä näkynyt happikerros. Saman näytteen eri kulmien mittauksista saadut syvyysprofiilit vastasivat alkuainepitoisuuksien osalta hyvin toisiaan. Kuitenkin saman näytteen eri kulmien mittauksien välillä saattoi kalvon paksuus vaihdella selvästi, mikä voi selittyä sillä, että analyyseissä käytetyn kulman arvon pienikin virhe vaikuttaa suuresti syvyysarvoihin ja siten näytteen paksuuteen.

Mittausten analysointiin käytetyt simulaatio-ohjelmat (MCERD ja SIMNRA) soveltuivat työssä tutkittujen näytteiden syvyysprofiilien määrittämiseen, vaikkakin SIMNRA:lla vaikeuksia tuotti selvästi epähomogeeniset näytteet. Simulaatioilla syvyysprofiilien määrittäminen oli selvästi hitaampaa verrattuna menetelmään, jossa syvyysprofiili saadaan suoraan näytteen alkuaineiden energiaspektreistä. Simulaatioilla syvyysprofiileissa havaittiin kuitenkin joissain mittauksissa alkuainepitoisuuksissa selviä eroja etenkin näytteen pinnoissa, joita suoraan energiaspektreistä määritetyissä syvyysprofiileissa ei näkynyt. Mittausten analysoinnissa havaittiin myös moninkertaisen sironnan vaikutus energiaspektreihin. Monte Carlo -menetelmään perustuvalla MCERD-ohjelmalla moninkertaisen sironnan vaikutus saatiin paremmin näkyviin kuin analyttiseen koodiin perustuvalla SIMNRA:lla.

Rekyylipektrometrian analyyseissä käytettävillä simulaatio-ohjelmilla voidaan syvyysprofiileista saada tarkkoja, ja Monte Carlo -simulaatiot ovatkin ainoa menetelmä moninkertaisen sironnan huomioon ottamiseksi. Simulaatio-ohjelmien käyttö on kuitenkin melko työlästä, ja tarkkoihin tuloksiin vaaditaan useita kokeiluja sopivan näytteen alkuainejakauman löytämiseksi sekä Monte Carlo -simulaatioiden tapauksessa pitkiä ja aikaa vieviä simulaatioita. Monte Carlo -simulaatiot nopeutuvat tietokoneiden kasvavien laskentatehojen myötä, ja simulaatioita voidaan myös nopeuttaa erilaisilla tehostuksilla, joita juuri MCERD käyttää. Simulaatioiden nopeuttamisen lisäksi seuraava kehitysaskel simulaatio-ohjelmissa voisi olla se, että simuloinnin lisäksi ohjelma vertaisi simuloituja ja kokeellisia energiaspektrejä keskenään ja määrittäisi siten näytteen syvyysprofiilin automaattisesti.

Viitteet

- [1] J. L'Ecuyer, C. Brassard, C. Cardinal, J. Chabbal, L. Deschênes, J. P. Labrie, B. Terreault, J. G. Martel, R. St-Jacques, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 381.
- [2] N. P. Barradas, K. Arstila, G. Battistig, M. Bianconi, N. Dytlewski, C. Jaynes, E. Kótai, G. Lulli, M. Mayer, E. Rauhala, E. Szilágyi, M. Thompson, *Nucl. Instr. and Meth. B* 262 (2007) 281.
- [3] K. Arstila, T. Sajavaara, J. Keinonen, *Nucl. Instr. and Meth. B* 174 (2001) 163.
- [4] M. Mayer, in: *AIP Conference Proceedings* 475 (1999) 541.
- [5] J. Ziegler, J. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids* (Pergamon, New York, 1985).
- [6] J. L'Ecuyer, J. A. Davies, N. Matsunami, *Nucl. Instr. and Meth.* 160 (1979) 337.
- [7] H. H. Andersen, F. Besenbacher, P. Loftager, W. Möller, *Phys. Rev. A* 21 (1980) 1891.
- [8] J. Räisänen, E. Rauhala, J. M. Knox, J. F. Harmon, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 3273.
- [9] M. Döbeli, C. Kottler, F. Glaus, M. Suter, *Nucl. Instr. and Meth. B* 241 (2005) 428.
- [10] J. Ziegler, J. Biersack, SRIM computer code, www.srim.org.
- [11] W. H. Bragg, R. Kleeman, *Philos. Mag.* 10 (1905) 318.
- [12] W. Brandt, M. Kitagawa, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 5631.
- [13] K. Arstila, J. Keinonen, P. Tikkanen, *Nucl. Instr. and Meth. B* 101 (1995) 321.
- [14] K. Arstila, *Nucl. Instr. and Meth. B* 168 (2000) 473.
- [15] K. Arstila, J. Keinonen, P. Tikkanen, A. Kuronen, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 13967.
- [16] J. Keinonen, K. Arstila, P. Tikkanen, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 228.
- [17] W. Chu, *Phys. Rev. A* 13 (1976) 2057.
- [18] Q. Yang, D. J. O'Connor, Z. Wang, *Nucl. Instr. and Meth. B* 61 (1991) 149.
- [19] B. Terreault, J. Martel, R. St-Jacques, J. L'Ecuyer, *J. Vac. Sci. Technol.* 14 (1977) 492.

- [20] M. Putkonen, T. Sajavaara, L. Niinisto, J. Keinonen, *Anal. Bioanal. Chem.* 382 (2005) 1791.
- [21] R. Groleau, S. Gujrathi, J. Martin, *Nucl. Instr. and Meth.* 218 (1983) 11.
- [22] J. Thomas, M. Fallavier, D. Ramdane, N. Chevarier, A. Chevarier, *Nucl. Instr. and Meth.* 218 (1983) 125.
- [23] C. Gossett, *Nucl. Instr. and Meth. B* 15 (1986) 481.
- [24] D. Avasthi, D. Kabiraj, A. Bhagwat, G. Mehta, V. Vankar, S. Ogale, *Nucl. Instr. and Meth. B* 93 (1994) 480.
- [25] J. S. Forster, P. J. Curie, J. A. Davies, R. Siegele, S. G. Wallace, D. Zelenitsky, *Nucl. Instr. and Meth. B* 113 (1996) 308.
- [26] L. S. Wielunski, E. Szilágyi, G. L. Harding, *Nucl. Instr. and Meth. B* 136-138 (1998) 713.
- [27] S. Giangrandi, K. Arstila, B. Brijs, T. Sajavaara, A. Vantomme, W. Vandervorst, *Nucl. Instr. and Meth. B* 267 (2009) 1936.
- [28] B. Brijs, T. Sajavaara, S. Giangrandi, K. Arstila, A. Vantomme, W. Vandervorst, *Microelectron. Eng.* 80 (2005) 106.
- [29] S. Giangrandi, B. Brijs, T. Sajavaara, H. Bender, F. Iacopi, A. Vantomme, W. Vandervorst, *Nucl. Instr. and Meth. B* 249 (2006) 189.
- [30] R. Behrisch, S. Grigull, U. Kreissig, R. Grötzschel, *Nucl. Instr. and Meth. B* 136-138 (1998) 628.
- [31] T. Sajavaara, K. Arstila, A. Laakso, J. Keinonen, *Nucl. Instr. and Meth. B* 161-163 (2000) 235.
- [32] E. Szilágyi, L. S. Wielunski, F. Pászti, *Nucl. Instr. and Meth. B* 136-138 (1998) 701.
- [33] G. Amsel, G. Battistig, A. L'Hoir, *Nucl. Instr. and Meth. B* 201 (2003) 325.
- [34] K. Arstila, J. A. Knapp, K. Nordlund, B. L. Doyle, *Nucl. Instr. and Meth. B* 219-220 (2004) 1058.
- [35] E. Arai, A. Zounek, K. Saito, *Nucl. Instr. and Meth. B* 79 (1993) 518.
- [36] A. Bergmaier, G. Dollinger, C. M. Frey, *Nucl. Instr. and Meth. B* 99 (1995) 488.
- [37] E. Rauhala, N. P. Barradas, S. Fazinic, M. Mayer, E. Szilágyi, M. Thompson, *Nucl. Instr. and Meth. B* 244 (2006) 436.
- [38] E. Szilágyi, F. Pászti, G. Amsel, *Nucl. Instr. and Meth. B* 100 (1995) 103.
- [39] E. Szilágyi, DEPTH for targets containing multilayers, <http://www.kfki.hu/~ionhp/doc/prog/mdepth.htm>.

[40] R. Middleton, Nucl. Instr. and Meth. 220 (1984) 105.

[41] F. Busch, W. Pfeffer, B. Kohlmeyer, D. Schull, F. Puhlhoffer, Nucl. Instr. and Meth. 171 (1980) 71.