

Scientific journal
PHYSICAL AND MATHEMATICAL EDUCATION
Has been issued since 2013.

Науковий журнал
ФІЗИКО-МАТЕМАТИЧНА ОСВІТА
Видається з 2013.



<http://fmo-journal.fizmatsspu.sumy.ua/>

Коцур О. Пошаровий аналіз елементного складу твердих тіл методом вторинної іонної мас-спектрометрії // Фізико-математична освіта. Науковий журнал. – Суми : СумДПУ ім. А.С.Макаренка, 2014. – № 2 (3). – С. 17-26.

УДК 535.24.2

Ольга Коцур

Сумський державний педагогічний університет імені А.С. Макаренка, Україна

ПОШАРОВИЙ АНАЛІЗ ЕЛЕМЕНТНОГО СКЛАДУ ТВЕРДИХ ТІЛ МЕТОДОМ ВТОРИННОЇ ІОННОЇ МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ

Декілька останніх десятиліть багато дослідників почали вивчати розподіл елементів в об'ємі різних твердих тіл і змін цього розподілу під впливом різних факторів. Немале значення це має при розробці проектів для створення виробів мікро- і нанотехніки, де використовуються деталі досить малих розмірів, що визначають електрофізичні властивості приладу, характеристики його надійності і термін служби.

Розвиток методів елементного аналізу складу об'єму твердого тіла дає поштовх для розвитку різних галузей мікро- і нанотехніки (мікроелектроніка, мікромеханіка, акустoeлектроніка, оптоелектроніка, мікросенсорика та інші). Елементний аналіз дозволяє не тільки отримати інформацію про елементний склад твердого тіла, а й в подальшому створювати нові деталі з потрібними властивостями. Саме такі деталі вже зараз дозволяють зменшувати розміри приладів та збільшувати можливості їх використання.

Основними методами дослідження елементного складу твердих тіл є: рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, оже-електронна спектроскопія, дифракція рентгенівських променів, просвічуюча електронна мікроскопія, вторинна іонна мас-спектрометрія. До того ж мас-спектрометричні методи аналізу поділяються на: зондовий метод, кількісний лазерно-мас-спектрометричний аналіз та пошаровий аналіз. Кожен з методів має свої переваги та недоліки. Основними перевагами є: можливість детектувати майже всі елементи таблиці Менделєєва, проводити пошаровий аналіз матеріалів з високою роздільною здатністю по глибині, ідентифікувати не лише окремі елементи, а і їх сполуки. Недоліками є: необхідність високого вакууму, деякі з методів руйнують поверхню зразка.

Вторинна іонна мас-спектрометрія (ВІМС) один з методів дослідження елементного складу який займає особливе місце в науці. Цей метод володіє низьким порогом чуттєвості (10^{-12} г), високою роздільною здатністю за глибиною (порядку нанометрів), здатний розрізнати ізотопи елементів. Крім того, ВІМС дозволяє не тільки встановити елементний склад досліджуваного об'єкта та побудувати їхній розподіл у об'ємі зразку, а й визначити концентрацію компонентів.

Сьогодні метод ВІМС – один із найбільш поширених методів дослідження речовини. Тому і розглянемо його більш детально.

У процесі розпилення поверхневі шари руйнуються, і тому вимірювання відносного вмісту продуктів розпилення є прямим методом визначення складу зруйнованого шару. Розпилені частинки випускаються у вигляді нейтральних атомів, що перебувають у різних збуджених станах, у вигляді позитивних і негативних іонів, заряджених однократно або багаторазово, і у вигляді кластерів. Відношення числа іонів до нейтральних частинок може змінюватися для того самого зразка на кілька порядків залежно від стану поверхні. Аналіз продуктів розпилення є найбільш чутливим методом дослідження поверхні. Звичайно він використовується при вимірюванні малих концентрацій чужорідних атомів у твердих тілах [2, 88].

Найбільш широке розпилення застосовується з метою наступної реєстрації й аналізу іонізованих продуктів розпилення — вторинних іонів. Як показано на рис. 1,

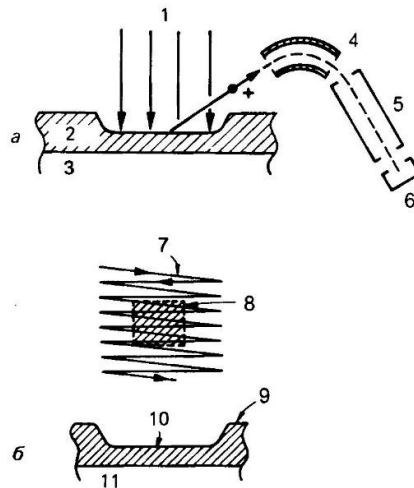


Рис. 1

а — схема установки для мас-спектрометрії вторинних іонів. Пучок іонів, падаючи на мішень, викликає розпилення мішені, частки якої проходять через електростатичний фільтр енергій, мас-спектрометр і потім реєструються детектором іонів;

б — звичайно пучок іонів падає на більшу площу зразка, а сигнал реєструється тільки від центральної частини місця падіння. Це дозволяє виключити ефекти, пов'язані із краями кратера.

1 — пучок іонів; *2* — плівка; *3* — підкладка; *4* — фільтр енергій; *5* — мас-спектрометр;

6 — детектор вторинних іонів; *7* — траєкторія пучка іонів; *8* — електронні ворота;

9 — поверхня зразка; *10* — кратер; *11* — підкладка.

вторинні іони потрапляють спочатку у фільтр, що є звичайним електростатичним аналізатором, а потім збираються в мас-спектрометрі. Це дало назву методу мас-

спектрометрії вторинних іонів. Усі прилади ВІМС дозволяють виконувати поверхневий і об'ємний аналіз концентрацій елементів. В одному з режимів роботи пучок іонів переміщається по поверхні зразка, на якій він створює кратер. Щоб іони від стінок кратера не реєструвалися, система детектування забезпечується електронними воротами, що пропускають сигнали від іонів із центральної частини кратера. Існують також прилади прямого відображення — іонні мікроскопи, у яких вторинні іони з певних мікроділянок зразка реєструються таким чином, що в результаті на дисплеї формується візуальне зображення складу поверхні [2, 89].

Спектри як позитивних, так і негативних вторинних іонів мають складну структуру, тому що створюються не тільки однократно або багаторазово зарядженими іонами атомів, але й усіма іншими іонізованими кластерами. Як показано на рис. 2, спектр мас, отриманий при бомбардуванні Al іонами Ar, утворений не тільки однократно, але й дворазово й трикратно іонізованими атомами, а також кластерами із двох, трьох і чотирьох атомів. Однак у більшості випадків переважає вихід однократно іонізованих атомів [2, 89].

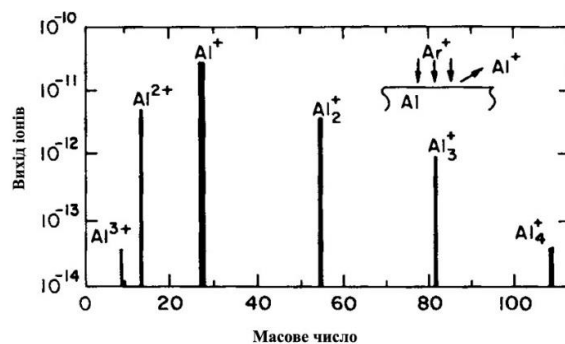


Рис. 2

Спектр вторинних іонних кластерів, що був одержаний при бомбардуванні Al іонами Ar. По осі ординат використаний логарифмічний масштаб. Переважним продуктом розпилення є Al⁺, але Al₂⁺ і Al₃⁺ також є у великій кількості.

Залишаючи тверде тіло, розпилені частки мають розподіл енергій, відповідний до безлічі випадкових зіткнень, з яких складається процес розпилення. Повний вихід продуктів розпилення Y пов'язаний зі спектром енергій Y(E) виразом

$$Y = \int_0^{E_{\text{макс}}} Y(E) dE \quad (1),$$

де E_{макс} – максимальна енергія розпиленних частинок. Спектральний вихід позитивно заряджених вторинних іонів Y⁺(E) пов'язаний зі спектральним виходом продуктів розпилення Y(E) співвідношенням

$$Y^+(E) = \alpha^+(E) Y(E) \quad (2),$$

а повний вихід позитивних іонів рівний

$$Y^+ = \int_0^{E_{\text{макс}}} \alpha^+(E) Y(E) dE \quad (3),$$

де ймовірність іонізації $\alpha^+(E)$ залежить від енергії частинок і речовини підкладки. Як показано на рис. 3, повний вихід розпилення окремих елементів може бути майже однаковий, а вихід іонізованих компонентів може різнитися на три порядки величини. Головні труднощі кількісного аналізу методом ВІМС полягають у визначенні ймовірності $\alpha^+(E)$ [2, 90].

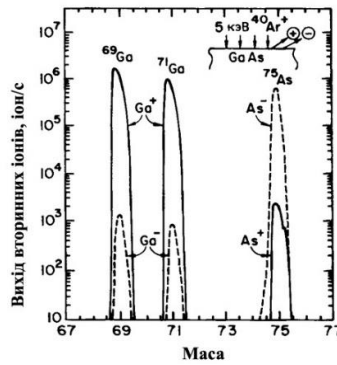


Рис. 3

Вихід позитивних (суцільна лінія) і негативних (штрихова лінія) іонів при бомбардуванні GaAs іонами Ar з енергією 5 кеВ. На спектрі видно більшу різницю в чутливості методу ВІМС відносно різних іонізованих станів при практично ідентичних повних виходах розпилення Ga й As.

Вимірюваний сигнал I^+ (який звичайно представляється як число відліків у секунду) від моно ізотопного елемента масою A з концентрацією C_A в мішені визначається виразом

$$I_A^+ = C_A i_p \beta T \alpha^+(E, \theta) Y(E, \theta) \Delta\Omega \Delta E \quad (4)$$

де i_p – струм первинного пучка (іон/с), ϑ і E – кут і енергія системи детектування, що реєструється, $\Delta\Omega$ і ΔE – тілесний кут і «ширина» смуги пропускання фільтра енергій, β і T – чутливість детектора й ефективність проходження сигналу від вимірюваних іонів в установці. Величини α^+ і Y залежать від складу зразка. Однак цією залежністю звичайно можна знехтувати, якщо потрібно визначити розподіл концентрації компоненти з низьким рівнем вмісту в однорідній по сполуці матриці. Гарним прикладом завдання такого роду є вимірювання профілів розподілу іонно-імплантованих у напівпровідника домішок (рис. 4). Максимальна концентрація домішок не перевищує 10^{-3} , і тому наявність миш'яку мінімально позначається на величині α^+ . Великою перевагою методу ВІМС є можливість дослідження вмісту водню в широкому діапазоні концентрацій (рис. 5). Однак у цьому випадку забруднення поверхні зразка парами води може сильно вплинути на динамічний діапазон методу [2, 92].

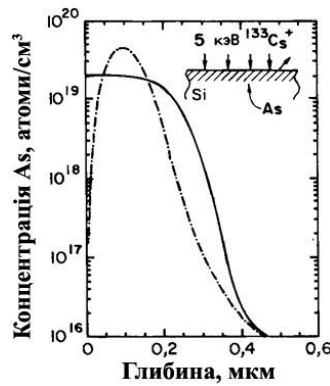


Рис. 1

Отриманий методом ВІМС профіль концентрації As, імпантованого в Si з енергією 200 кеВ при загальній дозі $5 \cdot 10^{14}$ (атом As)/ cm^2 (штрих пунктирна лінія). Суцільна лінія відповідає перерозподілу концентрації As у результаті наступного імпульсного лазерного плавлення зовнішнього шару зразка. Обмірювані профілі концентрації спускаються нижче рівня 10^{16}cm^{-3}

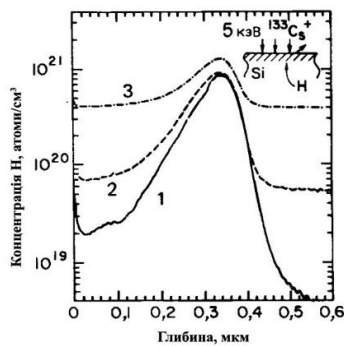


Рис. 2

Виміряні методом ВІМС профілі концентрацій іонів H, імпантованих в Si з енергією 35 кеВ при загальній дозі 10^{16} іон/ cm^2 . Розпилення проводилося іонами Cs^+ з енергією 5 кеВ. Тиск пару води в робочій камері регулювалося й становив: менш 10^{-10} мм рт. ст. (крива 1); 10^{-9} мм рт. ст. (крива 2), 10^{-8} мм рт. ст. (крива 3). Очевидний вплив парціального тиску водяних пар у камері на результати вимірів

Виходи вторинних іонів дуже чутливі до присутності електропозитивних або електронегативних іонів на поверхні мішені. Нейтралізація позитивного іона, що залишає поверхню, визначається рівнями енергії атомів, що випускаються, і наявністю на поверхні твердого тіла електронів, які можуть заповнити вільний рівень. Цей процес найбільш імовірний, коли у твердому тілі є електрони з енергією зв'язку, у точності рівної енергії незайнятого рівня. При цих умовах може відбутися резонансне тунелювання, що нейтралізує атоми, що вилітають (рис. 6). Таким чином, імовірність нейтралізації залежить від зонної структури твердого тіла й атомних рівнів енергії розсіяних іонів.

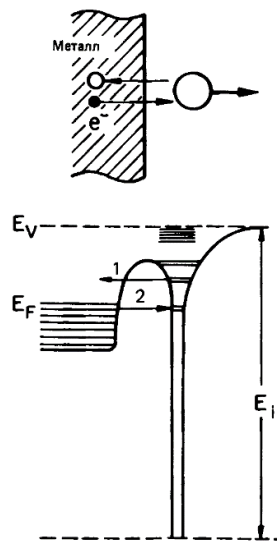


Рис. 3

Модель електронної структури іона або атома поблизу поверхні металу.

E_F — енергія Фермі; E_I — енергія іонізації.

Переходи: 1 — резонансна іонізація, 2 — резонансна нейтралізація.

Для одержання великого виходу іонізованих частинок бажано зменшити ймовірність нейтралізації. Це можливо здійснити створенням на поверхні зразка тонкої окисної плівки, що приводить до утворення великої забороненої зони й до зменшення числа електронів, доступних для нейтралізації. Наприклад, адсорбція кисню викликає збільшення виходу вторинних іонів. На рис. 7, а зображені виходи вторинних іонів при бомбардуванні чистої й покритої киснем поверхонь металів іонами Ar з енергією 3 кеВ.

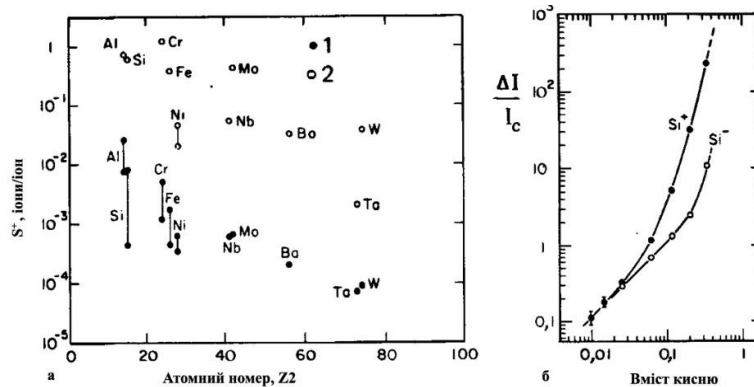


Рис. 4

а — порівняння виходів вторинних позитивних іонів на чистій (1) і покритій киснем (2) металевих поверхнях, які підлягали розпиленню іонами Ar з енергією 3 кеВ;

б — залежність відношення інтенсивностей $\Delta I / I_c$ для виходів іонів Si^+ і Si^- із кремнію з імплантованим у нього киснем від відносного вмісту атомів кисню. Розпилення ведеться іонами Ar з енергією 3 кеВ.

Викликане присутністю кисню зменшення інтенсивності рівне $\Delta I = I - I_c$, де I — інтенсивність виходу із кремнію, що містить кисень, I_c — іонна емісія із чистого кремнію.

Розмір збільшення виходу охоплює широкий діапазон від двох до трьох порядків. На рис. 7, б показане збільшення виходу Si з ростом вмісту кисню в Si.

Чутливість методу до оксидування поверхні є одним з його переваг; із цієї причини ВІМС-аналіз часто виконується для поверхні, «залитої» киснем або обстріляної кисневим пучком [2, 93].

Мас-спектрометрія вторинних іонів в принципі дозволяє визначати як валову концентрацію елементів або окремих ізотопів, так і їх розподіл в трьох вимірах з високою локальністю. Проте успіх реального застосування цього методу до рішення конкретних аналітичних завдань значною мірою залежить від відповідних методичних розробок. До теперішнього часу в основному розроблені методики аналізу металів і напівпровідників. Тому ВІМС використовують у фізиці твердого тіла (зокрема, в металофізиці) і в мікроелектроніці. Аналіз діелектриків методично значно складніший. Розглянемо одне із завдань, пов'язану з розробкою методики пошарового аналізу конденсатних плівок природних силікатів з метою моделювання перерозподілу речовини в процесі метеоритного бомбардування поверхні Землі і інших небесних тіл. Плівки отримували у вакуумі напиленням речовини на металеву підкладку. При аналізі основним завданням було усунення впливу заряду поверхні діелектрика, що бомбардується пучком іонів. Накопичення потенціалу на зразку гальмує низькоенергетичні іони, порушує їх фокусування в мас-аналізаторі, а також призводить до зміни співвідношення інтенсивностей піків[1, 169].

Для аналізу діелектриків методом ВІМС запропонований ряд методичних прийомів, проте усі вони виявилися недостатньо ефективними для даного завдання. Бомбардування зразка негативними іонами або використання додаткової електронної гармати не дозволяють досить точно компенсувати поверхневий заряд. Не усуває його і бомбардування поверхні нейтральними первинними частинками замість іонів, до того ж їх важко сфокусувати на поверхню зразка.

Відомий спосіб аналізу компактних діелектриків, заснований на напиленні металевої плівки або розміщенні металевої сітки на поверхню зразка. Наявність металу в області іонізації або в безпосередній близькості від неї забезпечує стікання позитивного заряду по поверхні діелектрика до місця контакту. Проте при пошаровому аналізі плівка металу швидко руйнується, а сітка викликає нерівномірне руйнування проби.

Простий і ефективний спосіб усунути вплив зарядки поверхні - накласти на аналізовану область металеву діафрагму з отвором, дещо меншим діаметра пучка первинних іонів, бомбардуючих зразок. Електрони, вибиті з матеріалу діафрагми, притягуються позитивно зарядженими областями поверхні діелектрика, що (при дотриманні певних умов) призводить до автокомпенсації поверхневого заряду. Проте діафрагму важко накласти на плівку конденсату так, щоб забезпечити надійний контакт металу з діелектриком. Проблему було вирішено через модифікацію методики напилення самих досліджуваних плівок. Їх наносили на металеву підкладку через маску з круглим отвором. В результаті отримували плівку у вигляді острівця, оточеного чистою металевою поверхнею, яка при аналізі грала ту ж роль, що і діафрагма в роботі [1, 169].

Плівки отримували випаром у вакуумній камері близько 20 мг базальту відомого складу, який завантажували у вольфрамовий тигель. На відстані 95 мм від тигля

поміщали поліровану мідну підкладку. На підкладку, температура якої складала 25°C, накладали маску з діаметром отвору 2 мм. В результаті конденсації на підкладці утворювалася плівка у вигляді круглого острівця діаметром 2 мм і завтовшки 60 нм. Частина металевої підкладки, що залишилася вільною, забезпечувала нейтралізацію заряду на поверхні проби під час аналізу[1, 170].

Завдяки невеликому діаметру острівця конденсату шари речовини конденсувалися досить однорідно по площі. Оскільки діаметр пучка первинних іонів має бути дещо більше діаметру проби (острівець конденсату), застосування для аналізу іонного мікросонду типу IMS-3f (чи IMS-4f) недоцільно. Використання ж пучка первинних іонів, який опромінює зону на поверхні діаметром 2-3 мм, дозволяє витратити при аналізі тонкої плівки більшу кількість речовини і тим самим знижує відносну межу виявлення елементів. Такий пучок формує іонне джерело мас-спектрометра MS-7201, що серійно випускався Сумським ПО «Електрон» [1, 170].

У подібного типу приладах розподіл щільності струму пучка первинних іонів (j_n) по радіусу (r) описується гаусіаном виду

$$j_n = j_{\text{макс}} \cdot \exp(-r/r_s) \quad (5)$$

де $j_{\text{макс}}$ – максимальна щільність струму в центрі пучка, r_s - номінальний радіус фокусування пучка. Пучок падає на поверхню проби не перпендикулярно, а під деяким кутом до нормалі (у нашому приладі цей кут складає 45°). Для плоско паралельного стравлювання плівки необхідно забезпечити рівномірність щільності пучка вторинних іонів по поверхні проби, що досягається зменшенням діаметру острівця плівки в два рази в порівнянні з діаметром зони травлення пучка. При цьому пучок повинен падати на поверхню плівки перпендикулярно. Пробу слід встановлювати під пучок первинних іонів так, щоб центр острівця плівки співпадав з областю максимальної інтенсивності пучка[1, 170].

У приладі MS- 7201 відсутня система візуального спостереження за пробою під час аналізу і не передбачена можливість установки пластини з пробою перпендикулярно пучку первинних іонів. У зв'язку з цим були розроблені і виготовлені прицільний пристрій і утримувач, що забезпечує похиле (під кутом 45° до горизонталі) положення підкладки з конденсатною плівкою (рис. 8).

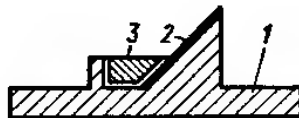


Рис. 5.

Тримач підкладок з конденсатною плівкою:

1- корпус тримача, 2 – підкладка з напиленою плівкою, 3 – фіксує вставка.

За допомогою прицільного пристрою утримувач з підкладкою перед введенням в джерело вторинних іонів встановлювали в шлюзі на задане місце. Після шлюзування утримувач розташовується так, що центр острівця напиленої плівки з точністю 0,1 мм співпадає з центром пучка первинних іонів. Номінальний радіус плями фокусування 40 мм; при цьому відмінність щільності струму пучка вторинних іонів (Δ) в центрі ($r_{\text{ц}}=0$) і на

периферії ($r_{\text{пер}}=1$ мм) острівця плівки склала

$$\Delta = j_{\text{макс}} \cdot \exp\left[-\left(r_{\text{пер}}/r_s\right)^2\right] / j_{\text{макс}} \cdot \exp\left[-\left(r_{\text{ц}}/r_s\right)^2\right] = 0,999 \quad (6)$$

тобто пучок можна було вважати однорідним по площі.

Враховуючи, що розмір зони травлення таким пучком був більше діаметру острівця плівки, ефектом утворення кратера можна було б нехтувати. У зв'язку з тим, що зона відбору вторинних іонів набагато менше вхідної апертури електростатичної системи мас-спектрометра, що знаходиться близько до зони аналізу, вплив пам'яті приладу був несуттєвим [1, 171].

Первинні іони прискорювали до енергії 4,5 кеВ, щільність струму на поверхні проби 0,05 мА/см². Позитивні вторинні іони відбирали імерсійним об'єктивом, що знаходиться в електричному і механічному контакті з пробою, і направляли в монопольний мас-аналізатор. Час розгортки спектру в діапазоні m/z від 2 до 65 складало 10 хв, загальний час травлення острівця плівки конденсату - близько 4 год, тобто середня швидкість розпилення дорівнювала 0,25нм/хв. За час розгортки одного спектру знімали шар проби завтовшки 2,5 нм. Протягом аналізу реєстрували в мас-спектрі лінії основних елементів проби, а також ізоотопів міді, що утворюються з підкладки навколо острівця плівки. Кінець травлення конденсатної плівки фіксували по припиненню наростання інтенсивності ізоотопів міді [1, 171].

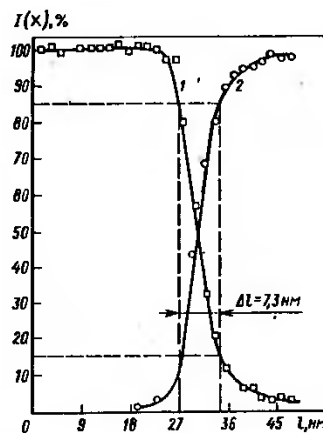


Рис. 6

Зміни складу іонного струму при пошаровому аналізі двошарової модельної структури:
1 – мідь, 2 – кремній.

Роздільна здатність по глибині є основною характеристикою пошарового аналізу. Для визначення здатності по глибині виготовили модельну пробу. Напиленням міді через круглу маску на підкладку з діоксиду кремнію отримали двошарову структуру Cu/SiO_2 . Товщина плівки h , визначена по формулі

$$h = M / 4\pi R^2 \delta \quad (7)$$

(M – навішування, R – відстань до підкладки, δ – густина міді) складала 30 нм. Первинні іони водню мали енергію 4,2 кеВ. Щільність струму первинних іонів на поверхні мішені 0,21 мА/см², діаметр плями 3,5 мм, швидкість травлення 1,9 нм/хв. З результатів,

приведених на мал. 15, видно, що зміна реєстрованої мас-спектрометром концентрації від 100% по 15% відбувається на ділянці завтовшки 7,3 нм. Таким чином, здатність по глибині при пошаровому аналізі (на рівні 15%) дорівнює приблизно 7 нм [1, 172].

Отже, пошаровий елементний аналіз твердих тіл методом ВІМС дозволяє визначити склад та концентрацію елементів в плівці, його основною перевагою є роздільна здатність по глибині. Але його найбільшими, але не надто значними, недоліками є час обробки проби та руйнування під час роботи.

Список використаних джерел

1. Рамендик Г.И. Элементный масс-спектрометрический анализ твердых тел. Физические основы и аналитические характеристики. – М.: Химия, 1993. – 192с.: ил.
2. Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок./Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 342 с.

Анотація. Коцур О. Пошаровий аналіз елементного складу твердих тіл методом вторинної іонної мас-спектрометрії.

У статті розглянуто основні сфери застосування елементного аналізу твердих тіл, що є дуже важливим для розвитку сучасної науки. Більш детально розглянуто пошаровий аналіз методом вторинної іонної мас-спектрометрії. Також зазначено основні переваги та недоліки пошарового аналізу.

Ключові слова: елементний аналіз, вторинна іонна мас-спектрометрія, пошаровий аналіз.

Аннотация. Коцур О. Послойный анализ элементного состава твердых тел методом вторичной ионной масс-спектрометрии.

В статье рассмотрены основные области применения элементного анализа твердых тел, что является очень важным для развития современной науки. Более подробно рассмотрен послойный анализ методом вторичной ионной масс-спектрометрии. Также указаны основные преимущества и недостатки послойного анализа.

Ключевые слова: элементный анализ, вторичная ионная масс-спектрометрия, послойный анализ.

Abstract. Kotsur O. Layered analysis of the elemental composition of solids by secondary ion mass spectrometry.

In article reviews the main scope applying of the elemental analysis of solids, which is very important for the development of modern science. The more detail reviews the layered analysis by secondary ion mass spectrometry. Also outlines the advantages and disadvantages of layered analysis.

Keywords: elemental analysis, secondary ion mass spectrometry, layered analysis.