

Темы лекции

- 1. Физические основы метода вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС).*
- 2. Аппаратура, необходимая для реализации метода ВИМС.*
- 3. Возможности метода ВИМС.*
- 4. Масс-спектрометрический анализ нейтральных распыленных частиц.*

**Метод вторичной ионной масс-спектрометрии** (ВИМС, в зарубежной литературе SIMS – secondary ion mass-spectrometry) **основан** на рассмотренном в прошлом семестре **процессе распыления образца при его облучении пучком ионов**. Количественной характеристикой этого процесса является коэффициент распыления  $Y$ , который представляет собой отношение числа распыленных атомов к числу ионов пучка, попавших на образец в процессе облучения. Часть распыленных атомов при вылете из образца ионизуется и покидает образец в виде положительных или отрицательных ионов. Очевидно, что если определить массу этих ионов, то можно сказать, какие элементы входят в состав образца, т.е. провести качественный анализ. Определение массы атомов, вылетающих из образца в нейтральном состоянии, выполнить технически намного сложнее.

**Вероятность ионизации**

$$W^{\pm} = \frac{N^{\pm}}{N_p},$$

где  $N^{\pm}$  и  $N_p$  – количество ионов (положительных или отрицательных) и количество распыленных частиц (как в нейтральном, так и в ионизованном состоянии), вылетевших из образца с одной и той же энергией и в одном и том же направлении.

**Вероятность ионизации**, как показывают многочисленные эксперименты, является функцией энергии иона и угла вылета относительно нормали к поверхности образца, т.е.  $W^{\pm} = W^{\pm}(E, \alpha)$ . Кроме того, и это самое неприятное, **вероятность ионизации сильно зависит от состояния поверхности образца**, так как процесс установления зарядового состояния происходит фактически в верхнем монослое образца и вблизи поверхности на расстояниях  $\sim \text{Å}$ .

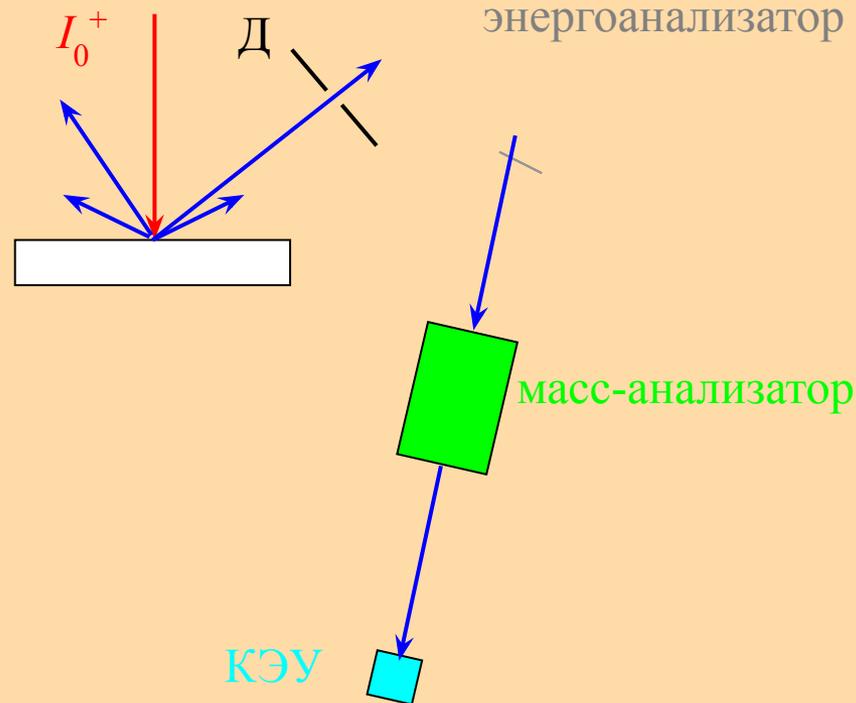
Если энергетический спектр распыленных частиц, измеренный в направлении угла  $\alpha$ , есть  $dN_p/dE$ , то энергетический спектр ионизованного компонента есть

$$\frac{dN^\pm}{dE}(E) = W^\pm(E) \frac{dN_p}{dE}(E)$$

общее число ионизованных атомов, вылетевших в данном направлении, есть

$$N^\pm = \int_0^\infty W^\pm(E) \frac{dN_p}{dE}(E) dE$$

Принципиальная схема, позволяющая регистрировать ионизованные компоненты разных масс в распыленном потоке



Ионный пучок  $I_0^+$ , облучая образец, вызывает появление вторичных ионов (ионизированных распыленных атомов) которые вылетают из образца в пределах телесного угла  $2\pi$ . С помощью системы коллимирующих диафрагм Д вырезается часть вторичных ионов в заданном направлении на энергоанализатор. Так как наша цель провести анализ по массам вторичных ионов, то для этого предварительно из всего энергетического распределения, которое имеют вторичные ионы, летящие в заданном направлении, необходимо выделить ионы **всех** масс, но с одной и той же энергией. Проще всего это сделать с помощью электростатического энергоанализатора, настроенного на какую то фиксированную энергию  $E^*$ . После этого осуществляя развертку по массам в масс-анализаторе (обычно используется квадрупольный масс-анализатор) получим масс-спектр вторичных ионов. **Перечисленное оборудование обязательно входит в состав любой установки для проведения анализа методом ВИМС.**

Измеряемый сигнал (обычно представляет собой число отсчетов в секунду, в дальнейшем будем рассматривать только положительные вторичные ионы, так как обычно  $W^+ \gg W^-$ ) от моноизотопного элемента А, входящего в состав образца определяется выражением

$$I_A^+ = I_0^+ \frac{dN_p}{dE}(E^*, \alpha) C_A \rho_E E^* \Delta\Omega_{\text{ЭСА}} W_A^+(E^*, \alpha) K$$

где  $\rho_E E^*$  – ширина энергетического окна ЭСА, настроенного на энергию  $E^*$ ,  $\Delta\Omega_{\text{ЭСА}}$  – телесный угол сбора ЭСА,  $C_A$  – относительная концентрация элемента А в образце (если элемент А не моноизотопный, то необходимо учесть еще относительную концентрацию изотопов),  $K$  – эффективность масс-анализатора и детектора (равна произведению эффективности переноса ионов через масс-анализатор на эффективность детектора).

На первый взгляд может показаться, что если качественный анализ проведен, т.е. известны все элементы, входящие в состав образца, то, измерив в идентичных условиях токи вторичных ионов, можно определить относительные концентрации всех элементов.

Чтобы было ясней, рассмотрим двухкомпонентный образец, содержащий элемент А и элемент В. Тогда

$$\frac{I_A^+}{I_B^+} = \frac{C_A W_A^+(E^*, \alpha)}{C_B W_B^+(E^*, \alpha)}, \quad C_A + C_B = 1$$

и, если  $W_A^+(E^*, \alpha)$  и  $W_B^+(E^*, \alpha)$  известны или имеют близкие значения, то для  $C_A$  и  $C_B$  получается легко разрешимая система из двух уравнений с двумя неизвестными.

К сожалению, **имеющиеся в настоящее время теоретические модели не позволяют рассчитать вероятности ионизации, а как показывает эксперимент различаться для разных элементов они могут на несколько порядков, причем различие зависит и от состава образца.**

Поэтому описанный подход определения относительных концентраций может быть применен только в случае образцов, содержащих элементы, имеющие близкие значения  $W^+(E, \alpha)$ .

## Метод ВИМС имеет свои преимущества

### 1. Возможность измерения относительных профилей концентрации различных элементов в неоднородном по объему образце.

Эта возможность обусловлена самой физической основой метода ВИМС, так как первичный ионный пучок производит распыление поверхности. Если предварительно измерить скорость ионного травления, то временное изменение  $I_A^+$  соответствует изменению  $C_A(z)$ , так как  $z = v_{\text{тр}} t$ .

Получить с помощью метода ВИМС надежные сведения о профиле концентрации можно лишь в том случае, если поддерживается постоянная интенсивность тока первичных ионов и обеспечивается однородность плотности тока пучка в той части поверхности образца, из которой отбираются вторичные частицы. В стационарном сфокусированном ионном пучке плотность тока, падающего на образец, непостоянна по сечению пучка, и, следовательно, распыление поверхности в этих условиях не может быть равномерным. Если зона, из которой поступает информация, охватывает все сечение первичного пучка, то вклад в сигнал ионов с краев кратера распыления будет искажать профиль концентрации элемента в приповерхностном слое.

Наиболее удовлетворительный способ решения проблемы - электрически развертывать сфокусированный ионный пучок в растр по достаточно большой площади поверхности мишени так, чтобы обеспечить в ее нейтральной части однородную плотность тока. При этом нужно уделить особое внимание системе развертки пучка: напряжение строчной и кадровой развертки должно изменяться линейно со временем, обратный ход пучка должен блокироваться или хаотизироваться, а скорость развертки должна быть согласована с размерами пучка, чтобы соседние строки растра перекрывались.

**2. Позволяет выявить в образце любые элементы, в том числе водород и гелий и проводить изотопный анализ.**

Возможность проведения изотопного анализа обеспечивается тем, что в масс-анализаторе развертка масс-спектра осуществляется именно по массам ионов, которые у изотопов различаются.

### 3. Максимальная чувствительностью при определении следов элементов в образце.

В настоящее время предел чувствительности составляет  $10^{-4}$  ат%, т.е. 1 атом данного элемента на  $10^6$  атомов матрицы. Различные конструкции установок ВИМС весьма сильно различаются по чувствительности. Удобной мерой чувствительности может служить отношение числа регистрируемых вторичных ионов к числу первичных при некоторых стандартных условиях.

Установки ВИМС, позволяющие регистрировать  $10^6$  ион/с характерного элемента из оксидной матрицы (например, ионы  $\text{Fe}^+$  из образца  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) при токе первичного пучка  $10^{-9}$  А, классифицируются как имеющие чувствительность, достаточную для обнаружения следов элементов и для микроанализа поверхности.

Если осуществить сканирование первичного пучка по поверхности образца, то можно получить информацию о распределении элементов, входящих в образец по его поверхности. **Пространственное разрешение в этом случае, естественно, определяется диаметром пучка первичных ионов.** В настоящее время серийно выпускаются установки ВИМС с диаметром первичного ионного пучка 1 мкм. Для подобных установок часто используется название **ионный микрозонд**. Большим достоинством ионных микрозондов является то, что за счет сканирования первичного ионного пучка малого диаметра по поверхности образца можно проводить измерения профилей концентрации в режиме, когда система детектирования регистрирует вторичные ионы лишь при прохождении первичным пучком определенной области внутри раstra.

Как было отмечено выше, при распылении большинства материалов доля частиц, выходящих из мишени в виде нейтральных атомов, значительно выше, чем выходящих в виде ионов. Поэтому естественным развитием и дополнением ВИМС является метод ионизации распыленных атомов с последующим их анализом по массам. Такой метод называется **масс-спектрометрия вторичных нейтральных частиц**.

Для ионизации обычно используется используется т.н. перезарядочная камера, в которой зажигается газовый разряд, в плазме которого происходит ионизация распыленных атомов. Разброс по энергиям, ионов, отбираемых из перезарядочной камеры с высокочастотным тлеющим разрядом, не превышает 1 эВ, поэтому для их разделения по массам можно использовать сразу квадрупольный масс-анализатор без ЭСА.

Установлено, что распыленные атомы ионизируются в основном за счет пеннинговского механизма. Эффективность ионизации в этом случае лишь слабо зависит от природы частиц и совсем не зависит (в противоположность методу ВИМС) от образца и условий на его поверхности. Следовательно, отношение ионных сигналов можно считать равным отношению относительных концентраций соответствующих элементов в образце. Поэтому можно использовать выражение

$$\frac{I_A^+}{I_B^+} = \frac{C_A W_A^+(E^*, \alpha)}{C_B W_B^+(E^*, \alpha)}, \quad C_A + C_B = 1$$

в котором.  $W_A^+(E^*, \alpha) = W_B^+(E^*, \alpha)$ .

Основные недостатки данного метода - то, что ионизируются все частицы, присутствующие в газовой среде установки, кроме того, эффективность сбора ионизованных частиц в анализатор значительно меньше, чем в ВИМС.