

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ АНАЛИЗА ВТОРИЧНЫХ НЕЙТРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ

В.А. Батурич, С.А. Еремич

Институт прикладной физики НАН Украины, Сумы

E-mail: baturin@ipflab.sumy.ua

Предложена конструкция экспериментальной установки для масс-спектрометрического анализа нейтральной компоненты потока распыленных частиц. Установка смонтирована на базе высокодозного ионного имплантера, что позволяет работать в широком интервале энергий первичных ионов (20...170 кэВ). Ионизация нейтральных частиц производится с помощью сфокусированного пучка электронов в источнике ионов нировского типа. Помимо регистрации вторичных нейтральной представленная установка может регистрировать вторичные ионы и ионы остаточных газов в рабочей камере, что значительно расширяет ее экспериментальные возможности. Особое внимание уделено эффективному подавлению тока вторичных ионов и ионов остаточной вакуумной среды в режиме анализа вторичных нейтралей. Представлены спектры вторичных ионов и вторичных нейтралей бинарного сплава Ni₄₀Au₆₀ и проведен их сравнительный анализ. Показана возможность проведения масс-спектрометрического анализа полупроводников и диэлектриков в режиме регистрации вторичных нейтралей.

Вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС) является высокочувствительной аналитической методикой анализа поверхности твердых тел, которая нашла широкое применение в полупроводниковой технике, биологии, геологии и т.д. [1,2]. Однако данному методу присущи серьезные недостатки, которые значительно затрудняют, а порою делают практически невозможным количественный анализ твердых тел. Это связано с тем, что интенсивность вторично-ионной эмиссии (ВИЭ) с поверхности образца очень чувствительна к его химическому составу (так называемый «матричный эффект») [3]. Кроме того, вариация коэффициентов ВИЭ для различных элементов Периодической таблицы может достигать 5-6 порядков [4]. Подобного рода недостатков можно избежать при регистрации нейтральной компоненты потока распыленных частиц, которая является доминирующей. Это достигается за счет того, что в этом случае процессы распыления и ионизации разделены в пространстве и времени. Сама ионизация нейтральных частиц осуществляется при этом искусственным образом с помощью электронов или фотонов. Данная методика получила название масс-спектрометрии вторичных нейтралей (МСВН) [5].

В данной статье предложен вариант конструкции масс-спектрометра вторичных нейтралей с электронно-лучевой ионизацией распыленных нейтралей. В отличие от других подобных установок [6-9] данная установка смонтирована на базе высокодозного ионного имплантера, формирующего сфокусированный и сепарированный по массам пучок газовых ионов с энергией 20...170 кэВ и током на образце до 50 мкА. Использование ионного имплантера в качестве источника первичных ионов позволяет работать в широком диапазоне энергий первичных ионов, что важно, например, при исследовании процессов ионного распыления. Для ионизации, сбора и анализа вторичных частиц использован модифицированный монополюсный масс-спектрометр МХ7304А, регистрирующий ионы в пределах диапазона масс 1-

200 (при разрешении 1·М на уровне 10% высоты пиков) или 1-350 (с пониженным разрешением). Анализатор масс-спектрометра вмонтирован в боковой фланец приемной камеры имплантера, а его оптическая ось расположена под углом 90° к первичному пучку ионов. Для ионизации распыленных нейтралей используется источник ионов нировского типа [10]. Схема системы ионизации, сбора и анализа распыленных частиц показана на Рис. 1.

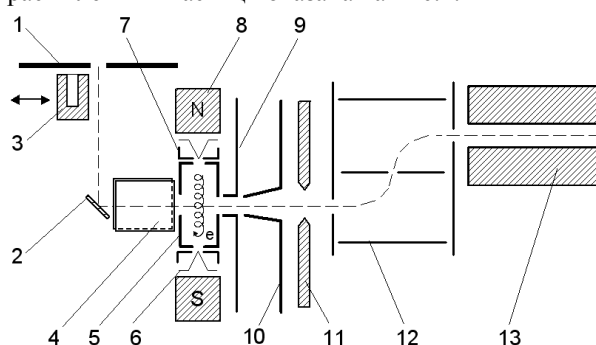


Рис. 1. Схема системы ионизации, сбора и анализа распыленных частиц (1 – диафрагма на пути первичного пучка ионов; 2 – исследуемый образец; 3 – подвижный цилиндр Фарадея; 4 – дефлектор; 5 – анодная коробочка; 6 – катод; 7 – отражающие электроды; 8 – постоянные магниты; 9 – регулятор тока ионов остаточных газов; 10 – экстрагирующий электрод; 11 – фокусирующий электрод; 12 – электростатический энергофильтр; 13 – монополюсный масс-анализатор; штриховой линией показаны центральные траектории первичных и вторичных ионов)

Более подробно конструкция экспериментальной установки описана в статье [11].

Одним из основных факторов, определяющих качество полученных спектров ионизированных нейтралей является эффективность подавления фона вторичных ионов и ионов остаточной вакуумной среды. Интенсивность данного рода сигналов может на несколько порядков превышать сигнал ионизиру-

ванных нейтралей. Для подавления фона вторичных ионов в предложенной конструкции установки используется дефлектор, расположенный между исследуемым образцом и ионизатором, в сочетании с энергофильтром, пропускающим ионы относительно низких энергий (20...30 эВ). Одна из пластин дефлектора заземлена, а на другую подается положительный потенциал. На Рис.2 показан график зависимости ионного тока детектора, соответствующего вторичным ионам с определенным m/z (в данном случае Ta^+), от величины разности потенциалов между пластинами дефлектора $U_{\text{дефл.}}$. Потенциал образца при этом равен нулю, а энергофильтр установлен на энергию 30 эВ.

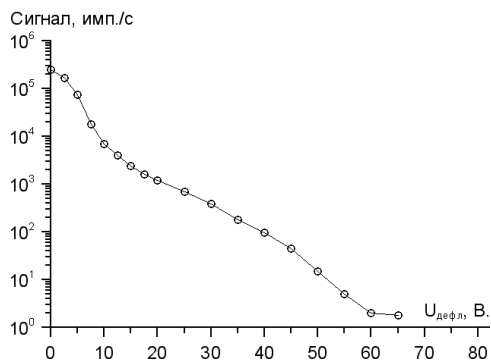


Рис.2. Зависимость ионного тока детектора, соответствующего вторичным ионам Ta^+ , от разности потенциалов, приложенной к пластинам дефлектора (энергофильтр настроен на энергию 30 эВ, потенциал анода 25 В)

Согласно приведенному графику наибольший сигнал детектора, как и следовало ожидать, наблюдается при нулевой разности потенциалов между пластинами дефлектора, что соответствует работе прибора в режиме ВИМС. С ростом этой разности потенциалов сигнал резко уменьшается и уже при $U_{\text{дефл.}}=60$ В становится соизмеримым с уровнем шумов при работе в режимах ВИМС и МСВН (1-2 имп./с). При этом коэффициент подавления вторичных ионов составляет порядка 10^5 , что вполне достаточно при работе установки в режиме МСВН. Вместо дефлектора в ряде работ [8,9] для фильтрации вторичных ионов используется диафрагма, находящаяся под положительным потенциалом, создающая потенциальный барьер для ионов низких энергий, пропускаемых энергофильтром. Однако, как показали эксперименты, в нашем случае предпочтительно использование именно дефлектора, поскольку он обеспечивает лучшие показатели подавления тока вторичных ионов и при этом не вносит существенных искажений в распределение потенциала внутри ионизационного объема.

Для того чтобы отфильтровать составляющую масс-спектрометрического сигнала, связанную с ионами остаточных газов в вакуумном объеме установки, используется диафрагма, расположенная за анодом и находящаяся под положительным потенциалом, который на 1...2 В больше анодного.

На Рис.3 представлена зависимость тока ионов остаточных газов, соответствующих пику определенной массы, от потенциала диафрагмы, расположенной после анода, U_r при фиксированном потенциале анода $U_a=30$ В. Энергофильтр и потенциал фокусирующего электрода каждый раз устанавливались на максимум регистрируемого ионного тока.

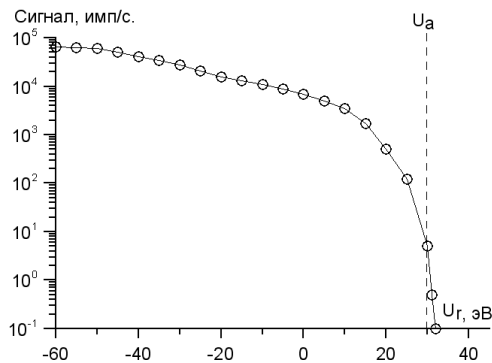


Рис.3. График зависимости тока ионов остаточных газов, соответствующих пику определенной массы, от потенциала диафрагмы, расположенной после анода, U_r при фиксированном потенциале анода $U_a=30$ В

Как и следовало ожидать, наибольшая величина сигнала наблюдается при большой разности потенциалов между анодом и следующей за ним диафрагмой, когда ускоряющее поле в ионизационной коробочке велико, что соответствует работе установки в режиме анализа остаточных газов. По мере роста потенциала диафрагмы, расположенной за анодом, U_r и приближения его к потенциалу анода U_a интенсивность тока газовых ионов постепенно уменьшается и становится близкой к уровню фона ($\sim 0,1$ имп./с), когда потенциал этой диафрагмы превышает анодный на 1...2 эВ. Таким образом, ток ионов остаточных газов, обладающих тепловой энергией порядка $10^2 \dots 10^1$ эВ, практически полностью блокируется данным потенциальным барьером. В то же время ионизированные нейтралы, обладающие энергией в диапазоне от нескольких до нескольких десятков электронвольт, беспрепятственно проходят далее. Коэффициент подавления тока ионов остаточных газов согласно приведенному графику достигает 10^6 . Подводя итог, можно сказать, что, переключая потенциалы отдельных электродов ионно-оптической системы, установка может быть настроена на один из трех режимов работы: ВИМС, МСВН и газовая спектрометрия.

Для исследования особенностей и преимуществ спектров, полученных в режиме МСВН, по сравнению со спектрами ВИМС, как правило, в качестве тестового образца выбираются сплавы и соединения, в которых компоненты имеют сильно различающиеся между собой коэффициенты ВИЭ, но при этом примерно одинаковое атомное содержание в образце. Наиболее ярким примером такого рода образцов является арсенид галлия GaAs, в котором ВИЭ Ga почти на 3 порядка превышает

ВИЭ As [12]. В качестве альтернативы для данных целей нами использован бинарный сплав $Ni_{40}Au_{60}$. Известно, что среди всех металлов Периодической системы золото обладает наименьшим (не считая ртуть) коэффициентом ВИЭ. В частности, ВИЭ Au на 2-3 порядка меньше ВИЭ Ni (в зависимости от типа первичных ионов и их энергии). На Рис.4 представлены спектры вторичных ионов (а) и вторичных нейтралей (б) данного образца, полученные при максимально близких между собой настройках ионно-оптической системы масс-спектрометра, что позволяет сравнить интенсивности соответствующих пиков в режимах ВИМС и МСВН.

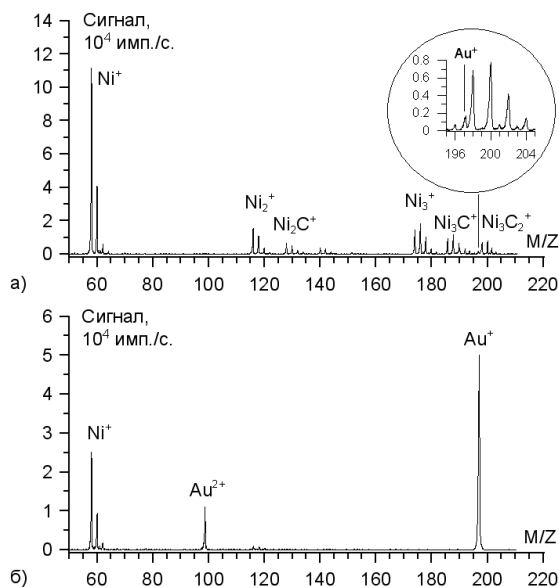


Рис.4. Спектры вторичных ионов (а) и вторичных нейтралей (б) бинарного сплава $Ni_{40}Au_{60}$ (параметры первичного пучка: Ar, энергия 100 кэВ, ток 10 мкА; параметры электронного пучка в режиме МСВН: энергия 100 эВ, ток эмиссии 1 мА; потенциал образца равен нулю)

Как видно на Рис.4,а, суммарная интенсивность пиков изотопов Ni^+ на 2 порядка превышает интенсивность пика Au^+ , хотя атомное содержание Au в образце в 1,5 раза превышает содержание Ni. В то же время спектр вторичных нейтралей показывает соотношение пиков данных элементов, которое близко к стехиометрическому. При сравнении двух спектров также следует отметить, что спектр вторичных нейтралей является более "чистым". В нем значительно меньше интенсивность пиков молекулярных ионов (в частности, карбидов типа $Ni_nC_m^+$, образующихся при наличии в вакуумной среде углеводородных компонентов). То же самое касается кластерных ионов типа Ni_n^+ . При этом в спектре вторичных нейтралей присутствует пик Au^{2+} . Пики многозарядных ионов, как правило, в спектрах ВИМС не наблюдаются (исключение составляют некоторые легкие элементы: алюминий, магний, кремний и т.д.). Однако при ионизации распыленных нейтралей электронным пучком они

присутствуют в значительных количествах, если энергия ионизирующих электронов достаточно высока. В данном случае энергии электронов 100 эВ вполне достаточно для двукратной ионизации атомов золота.

Интенсивности пиков в спектрах вторичных нейтралей определяются вероятностью ионизации соответствующих сортов нейтральных частиц. Так коэффициент ионизации нейтралей определенного сорта X P_X в случае электронно-лучевой МСВН с учетом моноэнергетичности электронного пучка определяется соотношением [13]

$$P_X = \frac{\sigma_X i_e}{e v_X w}, \quad (1)$$

где $\sigma_X = \sigma_X(v_e)$ – сечение ионизации распыленных атомов сорта X , соответствующее данной скорости (или энергии) электронов; i_e – ток электронной эмиссии; e – заряд электрона; v_X – скорость распыленных нейтралей сорта X ; w – ширина пучка электронов. В нашем случае сечение ионизации электронным ударом для атомов металлов составляет величину примерно $5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ [13]. Приняв в качестве энергии распыленных нейтралей величину 2,5 эВ, получим для атомов с массовым числом 70 $v_X = 2,6 \cdot 10^3 \text{ м/с}$. Приняв значение тока электронной эмиссии $i_e = 1 \text{ мА}$, а ширину пучка электронов $w = 2 \text{ мм}$, в итоге имеем $P_X = 6 \cdot 10^{-5}$. В свою очередь, интенсивность пиков в спектрах ВИМС определяется выходом вторичных ионов α_X^+ , который определяет, какая доля потока распыленных частиц данного сорта распыляется в виде положительных вторичных ионов. Таким образом, можно подвести итог, что режим МСВН будет превосходить по чувствительности режим ВИМС только для тех элементов, у которых $P_X > \alpha_X^+$. У большинства элементов Периодической таблицы $\alpha_X^+ > 6 \cdot 10^{-5}$ (особенно при плохих вакуумных условиях в рабочей камере), поэтому в целом режим МСВН в нашем случае несколько уступает по чувствительности режиму ВИМС.

Для получения оптимальной чувствительности масс-спектрометра в режиме анализа вторичных нейтралей необходимо согласовать между собой потенциалы анода и энергию, на которую настроен энергофильтр. При этом полоса пропускания энергофильтра должна проходить через максимум энергораспределения ионизированных нейтралей. На Рис.5 представлена полученная в режиме МСВН зависимость между измеренным сигналом детектора, соответствующим ионизирующим нейтралам золота Au^+ , и энергией, на которую настроен энергофильтр.

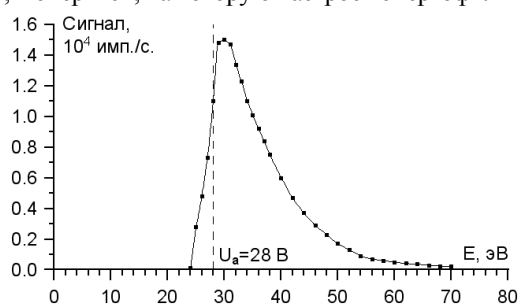


Рис.5. Кривая зависимости тока ионизированных нейтралей золота Au^+ от энергии, на которую настроен энергофильтр (первичные ионы Ar^+ , энергия 100 кэВ, потенциал анода 28 В, потенциал диафрагмы, расположенной за анодом, 29 В)

В ходе снятия данной кривой при каждой перенастройке энергофильтра потенциал фокусирующего электрода устанавливался по максимуму ионного тока детектора. Вид полученной кривой качественно отображает энергораспределение расплывшихся нейтральных атомов золота. При задержке вторичных ионов дефлектором их остаточный сигнал, дающий вклад в полученную кривую, растет с ростом энергии ионов. Однако, поскольку в целом количество ионизированных нейтралей золота более чем на порядок превосходит количество вторичных ионов золота, вкладом вторичных ионов можно пренебречь. Для получения более точной формы энергораспределения атомов необходимо вносить поправки, связанные со следующими факторами: уменьшением вероятности ионизации атомов с ростом их начальной энергии E_0 , увеличением абсолютного значения полосы пропускания энергофильтра ΔE с ростом энергии, на которую настроен энергофильтр, E ($\Delta E/E = \text{const}$) и изменением вместе с энергией анализируемых ионов трансмиссии ионно-оптической системы масс-спектрометра.

Теоретическая модель каскадов случайных столкновений при ионном распылении твердых тел [14] предсказывает, что энергетическое распределение нейтральных атомов описывается формулой:

$$\frac{dY}{dE_0} = \frac{CE_0}{(E_0 + E_s)^{n+1}}, \quad (2)$$

где C – константа для данной комбинации первичный ион-атом мишени; E_0 – энергия атома при распылении; E_s – поверхностная энергия связи ($E_s \sim 2...5$ эВ); n – параметр, зависящий от потенциала межатомного взаимодействия при упругих столкновениях ($1 < n \leq 2$). Распределение расплывшихся атомов по энергии имеет максимум при $E_0 \approx E_s/2$, и дальнейшее спадание интенсивности по закону примерно E_0^{-2} . Поверхностная энергия связи атомов золота составляет 3,9 эВ [1], что соответствует максимуму энергораспределения при энергии около 2 эВ.

При ионизации нейтралей внутри анодной коробочки они приобретают дополнительную кинетическую энергию, величина которой определяется потенциалом точки, в которой образовался ион. Разброс потенциала в ионизационном объеме контролируется потенциалом диафрагмы, расположенной за анодом. В режиме МСВН данный разброс находится на уровне 1...2 эВ. Если пренебречь разбросом потенциала и эффектом объемного заряда в ионизационном объеме, то энергия ионизированных нейтралей на входе в энергофильтр E будет определяться соотношением

$$E = E_0 + eU_a, \quad (3)$$

где U_a – потенциал анода. Представленная на Рис.5 кривая была снята при $U_a=28$ В и соответственно имеет максимум при $E = 2+28 = 30$ эВ. Обращает на себя внимание также то, что кривая начинается не с энергии $eU_a = 28$ эВ, а несколько раньше. Это объясняется конечной величиной энергетического разрешения энергофильтра.

Анализ поверхности и объема методом ВИМС может оказаться затруднительным, а иногда и невозможным у полупроводниковых и диэлектрических образцов. Это связано с накоплением на поверхности образца положительного заряда при облучении пучком первичных ионов. Данный эффект приводит к изменению энергий вторичных ионов, а поле заряда искажает их траектории (влиянием поверхностного заряда на траектории первичных ионов в нашем случае можно пренебречь вследствие высокой (десятки килоэлектронвольт) энергии первичных ионов). При этом изменяется коэффициент пропускания ионно-оптического тракта масс-спектрометра, что приводит к резким скачкам тока вторичных ионов на детектор масс-спектрометра. Для решения данной проблемы используются различные методы [1]. Наиболее эффективным способом является компенсация положительного заряда на поверхности потоком электронов от вспомогательного источника. Однако это влечет за собой дополнительные технические трудности при конструировании установки. Наложение на диэлектрический образец проводящих диафрагм и сеток приводит к появлению в масс-спектре пиков, не связанных с исследуемым образцом.

Описанных выше проблем можно избежать при анализе вторичных нейтралей, поскольку нейтральная составляющая расплывшихся частиц не подвержена влиянию электрического поля, создаваемого поверхностным зарядом на образце. При этом накопление заряда на поверхности, приводящее к дополнительному ускорению вторичных ионов, не ухудшает коэффициент их подавления в методе МСВН, так как энергофильтр пропускает ионы сравнительно низких (20...30 эВ) энергий. В качестве примера на Рис.6 представлен масс-спектр технического стекла, полученный в режиме МСВН.

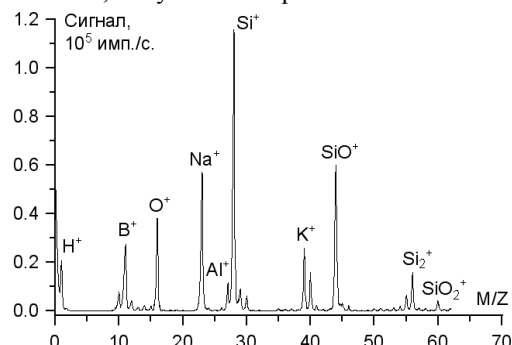


Рис.6. Масс-спектр вторичных нейтралей технического стекла

Для сравнения стабильности масс-спектрометрических сигналов в режимах ВИМС и МСВН были сняты соответствующие временные зависимо-

сти сигналов на примере пика $^{28}\text{Si}^+$ (Рис.7). Характерно, что в режиме ВИМС наблюдаются очень большие колебания сигнала, в то время как в режиме МСВН он практически стабилен.

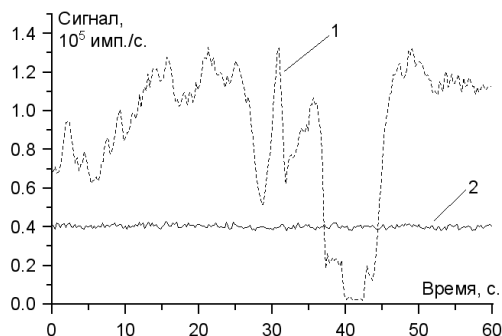


Рис.7. Временные зависимости ионных сигналов, соответствующих пику $^{28}\text{Si}^+$, полученные в режимах ВИМС (кривая 1) и МСВН (кривая 2) (время накопления импульсов 100 мс)

Помимо масс-спектрометрического анализа проводящих и диэлектрических образцов еще одной областью применения данной установки является исследование процессов ионного распыления одно- и многокомпонентных мишеней, в частности, образования нейтральных и положительно заряженных кластеров и молекул, а также явления преимущественного распыления при ионной бомбардировке.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Т. Черепиц, *Ионный микрондовый анализ*. Киев: «Наук. думка», 1992, 344 с.
2. Н.А. Мак-Хью. *Методы анализа поверхности*. М.: «Мир», 1979, с.276.
3. V.R. Deline, W. Katz, C.A. Evans, and P. Williams. Mechanism of the SIMS matrix effect // *Appl. Phys. Lett.* 1978, v.33, p.832.
4. В.И. Векслер. *Вторичная ионная эмиссия металлов*. М.: «Наука», 1978, 240 с.
5. H. Oechsner. *Encyclopedia of Analytical Science*. Academic Press Limited, 1995, p.5014.
6. D. Lipinsky, R. Jede, O. Ganschow. Performance of a new ion optics for quasisimultaneous secondary ion, secondary neutral, and residual gas mass spectrometry // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1985, v.3, p.2007-2017.
7. R. Wilson, J.A. Van den Berg, J.C. Vickerman. Quantitative surface analysis using electron beam SNMS: Calibrations and applications // *Surf. Interface. Anal.* 1989, v.14, p.393.
8. H. Gnaser, J. Fleischhauer, and W. O. Hofer. Analysis of solids by secondary ion and sputtered neutral mass spectrometry // *Appl. Phys. A*. 1985, v.37, p.211.
9. O. Ameziane, J.M. Blanco, J.J. Serrano, B. Guzman, and M. Aguilar. Insertion of an electron beam ionizer in a quadrupole spectrometer for secondary neutral mass analysis // *Eur. Phys. J. AP*. 2003, v.22, p.231-235.
10. A.O. Nier. A mass spectrometer for isotope and gas analysis // *Rev. Sci. Instr.* 1947, v.18, p.398.
11. В.А. Батулин, С.А. Еремин, С.А. Пустовойтов. Масс-спектрометр вторичных нейтралей на базе ионного имплантера // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Плазменная электроника и новые методы ускорения»*. 2006, №5, с.222-224.
12. J. Comas and C.B. Cooper. Mass-spectrometric study of sputtering of single crystals of GaAs by low-energy Ar ions // *J. Appl. Phys.* 1967, v.38, p.2956.
13. H.U. Gersch and K. Wittmaack. Postionization of sputtered neutrals by a focused electron beam // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1993, v.11, p.125.
14. J. Dembowski, H. Oechsner, Y. Yamamura, and M. Urbassek. Energy distributions of neutral atoms sputtered from Cu, V and Nb under different bombardment and ejection angles // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*. 1987, v.18, p.464-470.

Статья поступила в редакцию 08.05.2008 г.

EXPERIMENTAL APPARATUS FOR ANALYSIS OF SECONDARY NEUTRAL PARTICLES

V.A. Baturin, S.A. Yeryomin

The design of experimental apparatus for the mass-spectrometer analysis of neutral component of sputtered particle flux is offered. The apparatus is assembled on base of high-dose ion implanter, which allows working in a broad energy range of primary ions (20...170 keV). The ionization of neutral particles is accomplished by means of focused electron beam in a Nier-type ion source. Besides registration of secondary neutrals, the presented apparatus can analyze secondary ions and ions of residual gases in working chamber, that considerably spreads its experimental capabilities. Special attention is given to effective suppression of a current of secondary ions and ions of residual vacuum medium in a mode of analysis of secondary neutrals. The spectra of secondary ions and secondary neutrals of binary alloy $\text{Ni}_{40}\text{Au}_{60}$ are presented and their comparative analysis is conducted. The capability of realization of mass-spectrometer analysis of semiconductors and dielectrics in a mode of registration of secondary neutrals is showed.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА УСТАНОВКА ДЛЯ АНАЛІЗУ ВТОРИННИХ НЕЙТРАЛЬНИХ ЧАСТОК

V.A. Батулін, С.О. Єрьомін

Запропоновано конструкцію експериментальної установки для мас-спектрометричного аналізу нейтральної компоненти потоку розпилених часток. Установка змонтована на базі високодозного іонного імплантера, що дозволяє працювати в широкому інтервалі енергій первинних іонів (20...170 кеВ). Іонізація нейтральних часток здійснюється за допомогою сфокусованого пучка електронів у джерелі іонів нірвського типу. Крім реєстрації вторинних нейтралей представлена установка може реєструвати вторинні іони й іони залишкових газів у робочій камері, що значно розширює її експериментальні можливості. Особлива увага приділена ефективному зменшенню струму вторинних іонів та іонів залишкового вакуумного середовища в режимі аналізу вторинних нейтралей. Представлено спектри вторинних іонів та вторинних нейтралів бінарного сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Au}_{60}$ і проведений їхній порівняльний аналіз. Показано можливість проведення мас-спектрометричного аналізу напівпровідників і діелектриків у режимі реєстрації вторинних нейтралей.