

Вторичная Ионная Масс-Спектрометрия (ВИМС)

Принцип и возможности метода ВИМС

ВИМС является одним из физических методов исследования поверхности твердых тел. Его принципиальная схема представлена на рис. 6-1. Анализ образца проводится в условиях высокого вакуума. Образец бомбардируется пучком первичных ионов с энергией 0.1 - 100 кэВ. Сталкиваясь с поверхностью, *первичные* ионы выбивают *вторичные* частицы, часть из которых, обычно менее 5%, покидают поверхность в ионизированном состоянии. Эти ионы фокусируются и попадают в масс-анализатор, где они разделяются в соответствии с отношением их массы к заряду. Далее они попадают на детектор, который фиксирует интенсивность тока вторичных ионов и передает информацию на ЭВМ.

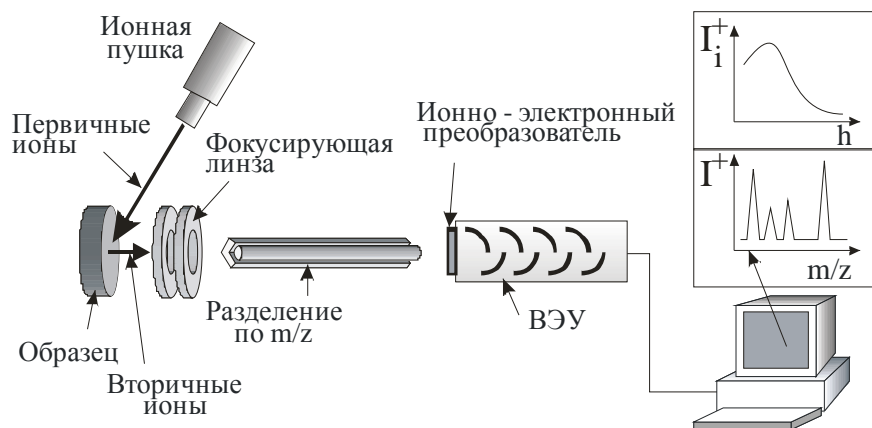


Рис. 6-1. Принципиальная схема ВИМС.

ВИМС обладает рядом уникальных возможностей:

1. Анализ можно подвергать любые твердые вещества без какой-либо специальной подготовки (металлы и сплавы, полупроводники, диэлектрики).
2. Регистрируются все элементы от водорода до трансурановых.
3. Идентификация изотопов не требует дополнительных усилий.
4. Чувствительность анализа на современных приборах составляет по концентрации $\sim 10^{12} - 10^{16}$ атомов примеси в 1 см^3 ($\sim 10^{-4} - 10^{-7}$

%), по расходу вещества $\sim 10^{-14} - 10^{-15} \text{ г}$ ($\sim 10^{-6}$ монослоя).

5. Возможность проводить послойный анализ материалов с высокой разрешающей способностью по глубине – порядка 30 - 100 Å.
6. Идентифицируются не только отдельные элементы, но и их химические соединения.

В тоже время метод имеет и некоторые недостатки:

1. Трудность точного количественного определения элементного состава образца, связанная с зависимостью вероятности ионизации частиц от их окружения.
2. Разрушающее воздействие пучка первичных ионов на исследуемый образец, и как следствие, возникновения эффектов связанных с перемешиванием и сегрегацией элементов на поверхности.

Процесс распыления

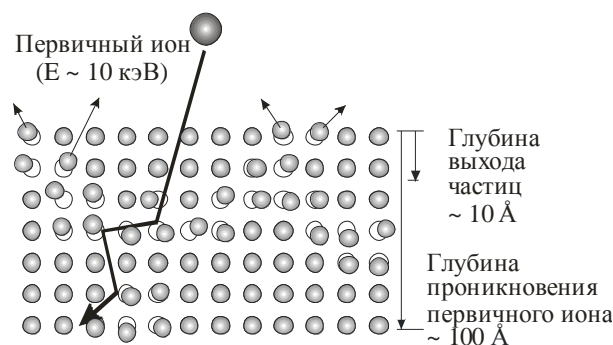


Рис. 6-2. Процесс распыления.

Схематически процесс распыления показан на рис. 6-2. Первичные ионы – с энергией ~ 10 кэВ проникают на глубину $\sim 100 \text{ Å}$. В процессе их торможения в решетке твердого тела, вследствие

парных взаимодействий, развиваются каскады последовательных столкновений между атомами матрицы. Часть каскадов столкновений имеет вероятность выйти на поверхность. Если энергия поверхностного атома матрицы в конце каскада достаточна для его отрыва от поверхности, то происходит его эмиссия или, иначе говоря, – распыление.

Глубина, на которой находились распыленные частицы до их эмиссии, называется глубиной выхода. Распределение числа распыленных атомов от первоначальной глубины их залегания

имеет характерный вид, изображенный на рис. 6-3. Оно зависит от энергий и масс бомбардирующих ионов и атомов мишени. Толщина слоя, с которого выбивается половина от общего числа распыленных частиц ($h_{1/2}$), обычно находится в пределах 5 - 20 Å и определяет максимально возможное разрешение по глубине.

Пороговая энергия распыления лежит в диапазоне 20 – 40 эВ.

Для описания процессов вторичной эмиссии ионов используют следующие основные параметры:

1. Коэффициент распыления – отношение числа распыленных (вторичных) частиц к числу падающих (первичных) частиц.

$$Y = \frac{N^e}{N^n}.$$

2. Вероятность ионизации – отношение числа распыленных ионов к общему числу распыленных частиц:

$$P^\pm = \frac{N_i^\pm}{N^e}.$$

Данные соотношения приведены для однокомпонентной мишени, т.е. образца состоящего из атомов одного вида. Для многокомпонентной они имеют следующий вид:

1. Полный коэффициент распыления $Y = \sum_i Y_i$
2. Парциальный коэффициент распыления $Y_i = \frac{N_i^e}{N^n}$ (6-1)
3. Коэффициент распыления компонента i $Y_i^c = \frac{Y_i}{c_i}$

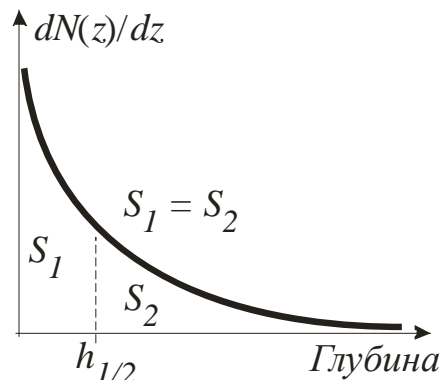


Рис. 6-3. Распределение числа распыленных атомов от первоначальной глубины их залегания.

4. Вероятность ионизации компонента i $P_i^\pm = \frac{N_i^\pm}{N^e}$. (6-2)

Концентрацию i -ого элемента, в случае когда эффект предпочтительного распыления (см. ниже) незначителен, определяют по формуле

$$C_i = \frac{N_i^e}{N^e} = \frac{N_i^\pm}{P_i^\pm N^e} = \frac{N_i^\pm}{P_i^\pm Y N^n}. \quad (6-3)$$

В процессе распыления кроме атомарных ионов, образуются и молекулярные. Однако число последних обычно значительно меньше, чем первых. На рис. 6-4 показаны характерные распределения по поступательной кинетической энергии для одно, двух и трехатомных ионов.

Основное отличие распределения для атомарных ионов от распределения для молекулярных ионов состоит в том, что молекулярные ионы с энергией более 20 – 30 эВ практически отсутствуют.

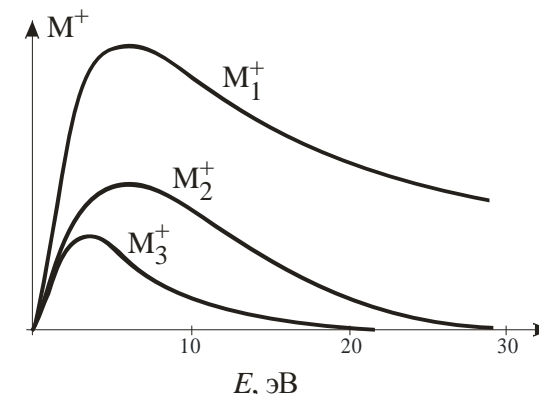


Рис. 6-4. Характерные зависимости распределений по поступательной кинетической энергии для распыляемых ионов: M^+ - атомарный ион, M_2^+ - ион димера, M_3^+ - ион тримера.

Краткая теория

Основная задача физических теорий, описывающих процесс эмиссии вторичных ионов при распылении твердых тел, состоит в определении P^\pm . Величина P^\pm зависит от множества факторов, и для одного и того же элемента может меняться более чем на порядок, в зависимости от химического состава и структуры образца. Несмотря на многообразие предлагаемых моделей, до сих пор отсутствует возможность количественного расчета степени ионизации элементов, эмитируемых из различных матриц. Авторы

большинства физических теорий дают полуколичественные соотношения для определения P^\pm , использовать которые рекомендуется в конкретных случаях. Рассмотрим некоторые из них.

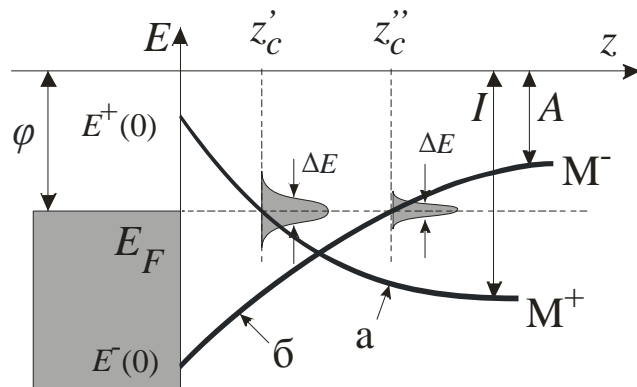
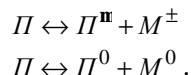


Рис. 6-5. Энергетическая диаграмма процесса распыления атома с поверхности металла

Термодинамическая модель

В этой модели область распыления представляется как плазма, находящаяся в локальном термодинамическом равновесии, процесс выхода с поверхности (П) ионизированной (M^\pm) и нейтральной (M^0) частицы можно записать так:



Отношение констант равновесий первой и второй реакции даст вероятность ионизации:

$$P^+ = \frac{n_{M^+}}{n_{M^0}} = \frac{g_{M^+}}{g_{M^0}} \exp\left[-\frac{e}{kT}(I - f)\right], \quad P^- = \frac{n_{M^-}}{n_{M^0}} = \frac{g_{M^-}}{g_{M^0}} \exp\left[-\frac{e}{kT}(f - A)\right],$$

где g_{M^\pm} и g_{M^0} – статистические веса ионного и атомного состояний, I – потенциал ионизации, A – сродство к электрону распыляемого атома, $e\phi$ – работа выхода (энергия, затрачиваемая при перемещении электрона из объема материала в вакуум).

Модель туннелирования электронов

В данной модели рассматривается процесс эмиссии ионов с

поверхности металлов. Точное решение данной задачи можно получить с помощью квантовой теории возмущений, однако оно довольно сложное и представимо в аналитическом виде только в некоторых частных случаях. Мы ограничимся полуэмпирическим описанием, дающим, тем не менее, качественно верный результат.

Предположим, что в результате возбуждения образовался ион, который и движется в сторону от поверхности со скоростью v .

Зависимость энергии ионизированного электронного уровня эмитируемого иона – $E^\pm(z)$, имеет вид, изображенный на рис. 6-5, ($E^+(z)$ – для положительного иона, $E^-(z)$ – для отрицательного). Величина E^+ равна по модулю энергии W , которая выделится, если этот уровень займет электрон, первоначально находящийся на бесконечности. Уменьшение W вблизи поверхности металла связано с искажением потенциала иона отраженными зарядами*. Модуль $|E^-|$, равный энергии, которую необходимо затратить при переносе электрона с отрицательного иона на бесконечность, напротив, увеличивается вблизи поверхности. В этом случае электрон удаляется от поверхности металла и на него, кроме остальных сил, действует сила притяжения отраженного заряда, создаваемого самим электроном†.

Согласно принципу Франка-Кондона для нейтрализации образовавшегося положительного иона необходимо, чтобы в металле нашелся электрон с энергией, равной энергии валентного

* На электрон, приближающийся с бесконечности, теперь, кроме силы притяжения иона, будет действовать и сила отталкивания отраженного заряда, создаваемого ионом, и сила притяжения отраженного заряда, создаваемого самим приближающимся электроном.



Работа, затрачиваемая на перенос электрона с бесконечности на положительный ион равна

$$W = -I - \int_{\infty}^{2z} \frac{e^2}{z^2} dz + \int_{\infty}^z \frac{e^2}{(2z)^2} dz = -I + \left| \frac{e}{z} \right|_{\infty}^{2z} - \left| \frac{e}{4z} \right|_{\infty}^z = -I + \frac{|e|}{2z} - \frac{|e|}{4z} = -I + \frac{|e|}{4z},$$

и, действительно, по модулю меньше I .



электронного уровня иона. Это возможно лишь при условии, что ион находится на расстоянии от поверхности большем, чем z_c – расстояние, при котором $E^+(z)$ равна энергии Ферми E_F .

Вероятность нейтрализации в единицу времени можно выразить через ширину уровня: $\Delta E/\hbar$ ($\Delta E \Delta t \sim \hbar$). Ширина уровня ΔE уменьшается экспоненциально с увеличением расстояния между атомом и поверхностью: $\Delta E = \Delta E_0 \exp(-\gamma z)$. Нейтрализация же отрицательного иона возможна, если в металле найдется незанятое электронное состояние, что опять-таки имеет место лишь при $z > z_c$. (Электронный газ при реальных температурах является вырожденным, то есть все состояния с энергией меньшей энергии Ферми заняты.)

Изменение вероятности иону сохранить заряд равно

$$dP = -\frac{\Delta E}{\hbar} P dt.$$

Интегрируя это уравнение, получим

$$\int_1^P \frac{dP}{P} = \ln P = -\int_{z_c}^{\infty} \frac{\Delta E_0}{\hbar u} e^{-\gamma z} dz = -\frac{\Delta E_0}{\hbar \gamma u} e^{-\gamma z_c},$$

где v – скорость частицы. Следовательно, полная вероятность сохранения заряда равна

$$P = P^+ = e^{-\frac{\Delta E_0}{\hbar \gamma u} e^{-\gamma z_c}}.$$

Зависимость $E^\pm(z)$ можно аппроксимировать формулами

$$E^+(z) = -I + (I + E^+(0))e^{-az} \quad E^-(z) = -A + (A + E^-(0))e^{-az}$$

Из условия $E^\pm(z_c) = -\varphi$ можно найти z_c :

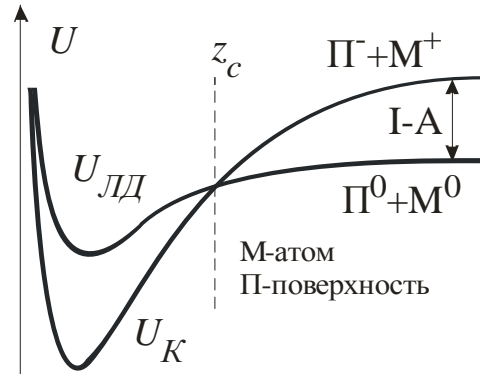


Рис. 6-6. Энергетическая диаграмма процесса распыления атома с поверхности диэлектрика

$$z_c = -\frac{1}{a} \ln \left(\frac{I-j}{I+E^+(0)} \right) \quad z_c = -\frac{1}{a} \ln \left(\frac{A-j}{A+E^-(0)} \right).$$

В случае когда $a = g$, окончательно получим

$$P^+ = e^{-\frac{\Delta E_0}{\hbar \gamma u} \frac{I-j}{I+E^+(0)}} = e^{-\frac{I-j}{u}} \quad P^- = e^{-\frac{\Delta E_0}{\hbar \gamma u} \frac{A-j}{A+E^-(0)}} = e^{-\frac{A-j}{u}},$$

где a и b – некоторые коэффициенты > 0 . Последние соотношения часто используются на практике, в частности при исследованиях свойств металлических поверхностей с адсорбированными газами и нанесенными щелочными металлами. В этих случаях φ имеет сильную зависимость от покрытия и может быть измерена непосредственно другим методом.

Модель разрыва связей

Эта модель, в отличие от предыдущей, рассматривает процесс образования ионов при распылении поверхностей диэлектрических образцов, то есть материалов, электронные уровни которых представляют из себя дискретный спектр. Энергетическая диаграмма процессов распыления нейтральной и ионизированной частицы имеет характерный вид, изображенный на рис. 6-6.

Рассмотрим случай эмиссии иона металла с поверхности оксида. Атом металла образует ковалентную связь с кислородом и в начальный момент находится в ионизированном состоянии – M^+ . Переход частицы из ионизированного состояния в нейтральное происходит, опять-таки согласно принципу Франка-Кондона, преимущественно только в точке пересечения термов. Вероятность того что нейтрализации не произойдет выражается формулой Зинера:

$$P^+ = e^{-\frac{G}{u(z_c)}},$$

где G – константа, v – скорость атома.

Величину $v(z_c)$ можно оценить из соотношения

$$E_K(z_c) = \frac{mu(z_c)^2}{2} = E_K(\infty) + U_\pm(\infty) - U_\pm(z_c) \cong E_K(\infty) + I - A^\dagger,$$

[†] Потенциальная энергия взаимодействия заряженных и нейтральных частиц приближенно описывается кулоновским потенциалом U_K и

где $E_k(\infty)$ – кинетическая энергия распыленного иона вдали от поверхности, I – потенциал ионизации атома, A – сродство к электрону образовавшейся вакансии. Тогда

$$P^+ = e^{-\frac{G}{\sqrt{2(E_k + I - A)/m}}}.$$

Анализ состава поверхности твердых тел

В методе ВИМС экспериментально измеряются ток первичных ионов – I_n и ток i -ого компонента на выходе детектора, который равен

$$I_i^0 = I_i^{\pm} k_n k_y, \quad (6-4)$$

где I_i^{\pm} – ток вторичных ионов, k_n – коэффициент пропускания, k_y – коэффициент усиления регистрирующего устройства.

Чтобы найти концентрацию элементов в исследуемом образце по формуле (6-3), необходимо выразить N_n и N_i^{\pm} через I_n и I_i^0 :

$$I^n = \frac{N^n e}{At}, \quad N^n = \frac{I^n At}{e} \quad (6-5)$$

$$I_i^{\pm} = \frac{N_i^{\pm} e}{At}, \quad N_i^{\pm} = \frac{I_i^{\pm} At}{e} = \frac{I_i^0 At}{e k_n k_y}, \quad (6-6)$$

где e – заряд электрона, A – площадь бомбардируемой поверхности, и t – время. Тогда из (6-3) имеем

$$C_i = \frac{I_i^n At}{e k_n k_y} \frac{1}{P_i^{\pm} Y} \frac{e}{I^n At} = \frac{I_i^0}{P_i^{\pm} Y k_n k_y}. \quad (6-7)$$

Из (6-1), (6-2), (6-5) и (6-6) можно получить так называемую “основную формулу ВИМС”

$$I_i^{\pm} = I^n \frac{N_i^{\pm}}{N^n} = I^n P_i^{\pm} \frac{N_i^g}{N^n} = I^n P_i^{\pm} Y_i,$$

хотя это соотношение очевидно и без вывода.

потенциалом Леннарда - Джонса $U_{ЛД}$ соответственно. С увеличением расстояния $U_{ЛД} \sim -1/r^6$ выходит на стационар быстрее, чем $U_K \sim -1/r^2$, поэтому можно считать, что в точке пересечения термов $U_0(z_c) \cong U_0(\infty)$ и тогда

$$U_{\pm}(\infty) - U_{\pm}(z_c) = U_{\pm}(\infty) - U_0(z_c) \cong U_{\pm}(\infty) - U_{\pm}(\infty) = I - A.$$

На практике, однако, соотношением (6-7) не пользуются по ряду причин:

- а) необходимо точно знать коэффициент усиления (КУ) детектора, который зависит как от типа и энергии падающих ионов, так и от КУ ВЭУ, последний может различаться почти на порядок даже ВЭУ одной марки, а также изменяться при отжиге установки,
- б) определение величины k_n также является методически сложным,
- с) значения P_i^{\pm} известны лишь для небольшого числа простейших систем.

Обычно используют другой метод – метод эталонов. Суть этого метода заключается в следующем. Для исследуемого образца подбирают эталонный, то есть образец с похожими физико-химическими свойствами (значения Y , и P_i^{\pm} для которого с необходимой степенью точности равны величинам Y и P_i^{\pm} для исходного образца) и известной концентрацией элементов. Сняв ВИМС спектры эталонного и исследуемого образцов, то есть определив I_i^{\pm} и I_i^0 , можно найти концентрации соответствующих элементов в исследуемом образце по формуле

$$C_i = C_{i\epsilon} \frac{I_i^0}{I_{i\epsilon}^0} \frac{Y_{\epsilon} P_{i\epsilon}^{\pm}}{Y P_i^{\pm}} \cong C_{i\epsilon} \frac{I_i^0}{I_{i\epsilon}^0}. \quad (6-8)$$

Для примерной оценки относительных концентраций используются коэффициенты чувствительности ВИМС химических элементов – k_i , которые можно найти в литературе. Концентрация элемента в образце этим методом рассчитывается по формуле

$$C_j = \frac{I_j^0}{k_j} \bigg/ \sum_i \frac{I_i^0}{k_i} \quad (6-9).$$

Анализ по глубине

Поскольку бомбардировка образца первичными ионами приводит к послойному распылению мишени, метод ВИМС позволяет определять изменение концентраций элементов с глубиной. Для этой цели измеряют ток вторичных ионов от времени бомбардировки, а затем проводят перерасчет временной шкалы в глубину травления: $z = vt$. Скорость травления определяется по формуле

$$v = \frac{\Delta z}{\Delta t} = \frac{\Delta V/A}{\Delta t} = \frac{\Delta m}{rA\Delta t} = \frac{N^6 m}{rA\Delta t} = \frac{YSI^n A \Delta t m}{erA\Delta t} = \frac{YI^n m}{er},$$

где e – заряд электрона, m – масса атома мишени, ρ – плотность мишени, A – площадь бомбардирующей поверхности. Если v постоянна, то глубина z прямо пропорциональна длительности бомбардировки $z = vt$.

Метод ВИМС может успешно применяться и для фазового анализа веществ. Вероятность ионизации атома зависит от фазы вещества, в состав которого он входит, поэтому даже при неизменной концентрации, ток на детекторе будет зависеть от того, какая именно фаза распыляется в данный момент. Если образец состоит из нескольких фаз, то по временным спектрам можно определить глубину залегания той или иной фазы.

При анализе элементного и фазового состава образцов необходимо учитывать эффект предпочтительного распыления, который заключается в том, что коэффициенты распыления различных элементов Y_i сложного вещества несколько различаются. Величина Y_i зависит от массы элемента и его энергии связи с поверхностью. Например, при бомбардировке вещества, состоящего из двух элементов А и В с одинаковыми концентрациями – 1/2 и на поверхности и в объеме, имеющих одинаковую вероятность ионизации но с различными коэффициентами распыления: $Y_A = 1$, $Y_B = 2$, в начальный момент времени $I_B^+ = 2I_A^+$. В стационаре же будет распыляться одинаковое число атомов А и В[§] и I_B^+ станет равным I_A^+ . Концентрации элементов А и В на поверхности станут при это равными 1/3 и 2/3, соответственно. Кроме того, предпочтительное распыление, изменяющее состав поверхностного слоя также влияет на вероятности ионизации компонентов. Для уменьшения этого эффекта обычно проводят нормировку интенсивности тока одного компонента на интенсивности тока другого, получая тем самым зависимость относительного изменения концентраций для выбранных компонент.

[§] Иначе равновесия не будет, т.к. концентрация одного компонента будет увеличиваться, а другого падать.

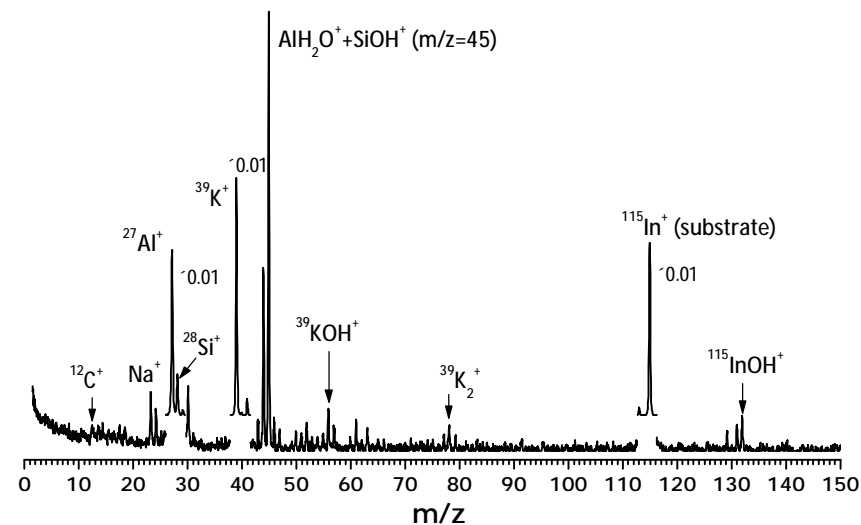


Рис. 6-7. ВИМС спектр цеолита, в котором часть атомов Al и Si замещено калием.

Методическая часть

Запись ВИМС спектров осуществляется с помощью автоматизированной системы на базе ПК, АЦП Lcard-761, ЦАП Advantech-1741.

Возможны два режима записи:

1. Запись обзорного спектра для выбранного интервала масс. Пример приведен на рис. 6-7.
2. Запись изменения интенсивности ионного тока от времени для нескольких задаваемых отношений m/z . При этом на экране монитора циклически прописываются пики для выбранных m/z , высоты которых записываются в файлы под указанным именем. Результат эксперимента представляется затем в виде показанном на рис. 6-8.

Первый режим обычно применяется для определения элементного состава объема твердого тела, в частности, для обнаружения микропримесей, второй используется для анализа состава твердого тела по глубине.

Вопросы для обсуждения

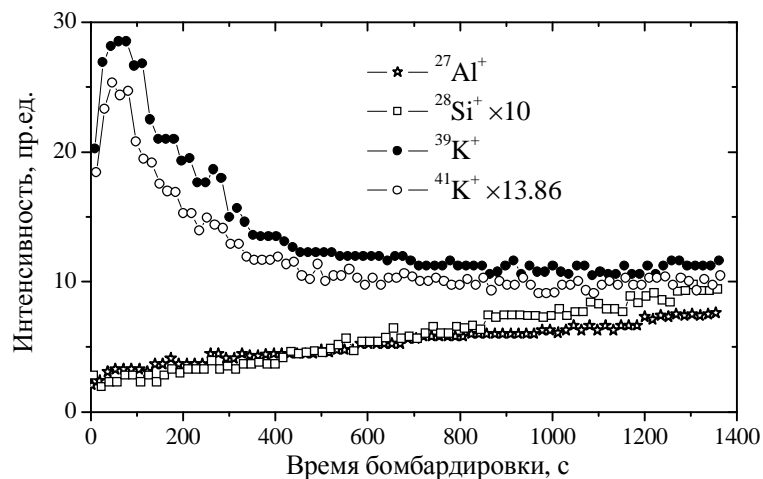


Рис. 6-8. Зависимости интенсивностей ионных токов от времени бомбардировки для образца, чей спектр показан на рис. 6-7.

- 1) Как объяснить отсутствие среди эмитируемых частиц молекулярных ионов с энергией более 20-40 эВ?
- 2) Что необходимо сделать технически, чтобы уменьшить в спектрах интенсивность пиков обусловленных молекулярными ионами?
- 3) Какой характерный вид имеет зависимость коэффициента распыления от энергии первичных ионов?
- 4) Какими факторами определяется разрешение по глубине метода ВИМС?
- 5) Почему для проведения экспериментов по ВИМС необходимы условия высокого вакуума?

Учебные задания

1. Определение элементного состава образца.
 - Откачка установки (получение условий высокого вакуума).
 - Установка образцов через шлюзовую камеру.
 - Выбор оптимальных условий записи спектров (напряжение на ВЭУ, коэффициент усиления на усилителе, напряжение на электродах фокусирующей линзы).
 - Запуск ЭВМ, выбор диапазонов масс, скорости записи спектров, числа накоплений.
 - Запись спектров в обзорном режиме и определение концентраций элементов в образце.
2. Определение профилей концентраций элементов от глубины.
 - Выбор масс.
 - Запись интенсивности сигналов выбранных масс от времени на новом пятне (участке образца не подвергавшемся бомбардировке).
 - Обработка данных и определение профилей концентраций элементов.

Литература

- Электронная и ионная спектроскопия твердых тел / Ред. Л. Фирменс, Дж. Венник, В. Декейсер М.: Мир, 1981. С. 345-464.
- Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Сер. "Проблемы прикладной физики" / Ред. А. Бериш, М.: Мир, 1981. Вып. I,II.
- Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. М.: Мир, 1981. С. 78-104.
- Нефедов В.И., Черепин В.Т. Физические методы исследования поверхности твердых тел. М.: Наука, 1983. С. 150-293.
- Sroubek Z., Spectrochimica Acta, 1989. Vol. 44B. No.3. P. 317-328. см. ссылки в ней.
- <http://www.cea.com/cai/simstheo/>, <http://www.cea.com/cai/simstheo/>