

13.2

## Спектроскопия обратнорассеянных ионов низких энергий с дополнительной масс-сепарацией: аппаратная реализация и интерпретация экспериментальных данных

© А.Б. Толстогузов<sup>1–3</sup>, С.И. Гусев<sup>1</sup>, D.J. Fu<sup>3</sup><sup>1</sup> Рязанский государственный радиотехнический университет им. В.Ф. Уткина, Рязань, Россия<sup>2</sup> Centre for Physics and Technological Research, Universidade Nova de Lisboa, Caparica, Portugal<sup>3</sup> Key Laboratory of Artificial Micro- and Nanostructures of Ministry of Education and

Hubei Key Laboratory of Nuclear Solid Physics, School of Physics and Technology,

Wuhan University, Wuhan, China

E-mail: a.tolstoguzov@fct.unl.pt

Поступило в Редакцию 22 июня 2022 г.

В окончательной редакции 3 ноября 2022 г.

Принято к публикации 7 ноября 2022 г.

Представлены результаты аппаратной реализации и применения метода совместного энергетического и масс-спектрального анализа обратнорассеянных и распыленных ионов. На примере трехкомпонентного ювелирного сплава, содержащего золото, серебро и медь, показано, что такой подход позволяет улучшить чувствительность метода за счет подавления фона распыленных ионов, а при использовании тяжелых ионов  $Ar^+$  для образца La получить информацию о состоянии его поверхности, а также обнаружить двукратно ионизованные распыленные и рассеянные ионы аргона.

**Ключевые слова:** ионное рассеяние, ионное распыление, масс-спектральный анализ, энергетические спектры, лантан.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.01.54056.19286

Спектроскопия обратнорассеянных ионов низких энергий (Low-Energy Ion Scattering, LEIS [1,2]) — метод анализа элементного состава поверхности, в основе которого лежит модель парных упругих соударений первичных ионов (обычно инертных газов) с атомами поверхности. Классический вариант LEIS предполагает энергетический анализ ионов, рассеянных на угол  $\theta$  относительно направления движения первичных ионов. Используя законы сохранения энергии и импульса, массу атомов поверхности  $M$ , в результате соударения с которыми изменили траекторию движения (обратно рассеялись) первичные ионы с массой  $M_0$ , можно определить по формуле

$$M = M_0 \frac{1 + E/E_0 - 2 \cos \theta \sqrt{E/E_0}}{1 - E/E_0}, \quad (1)$$

где  $M > M_0$ , а  $E_0$  и  $E$  — кинетические энергии первичного иона до и после соударения с атомом поверхности соответственно.

В LEIS энергетический анализ рассеянных ионов выполняется с помощью электростатических анализаторов различных типов, в основном таких, как цилиндрический и сферический дефлекторы. Использовались и времяпролетные анализаторы с импульсной модуляцией первичного пучка [3]. В обоих случаях распыленные ионы, которые также образуются при взаимодействии первичных ионов с атомами поверхности, методом энергетического анализа не могут быть полностью отделены от обратнорассеянных. В спектрах LEIS распыленные

ионы формируют пик с энергией, близкой к нулевой, и рассматриваются как фоновые, затрудняющие определение элементного состава исследуемого образца.

Проблема подавления фона распыленных ионов решена в установке Qtac [4], выпускаемой фирмой ION-TOF, за счет использования импульсного источника первичных ионов в сочетании с времяпролетной фильтрацией анализируемых ионов, которая реализуется в специально разработанном тороидальном электростатическом энергоанализаторе [5]. В литературе такая модификация LEIS получила название высокочувствительной спектроскопии низкоэнергетического ионного рассеяния (High-Sensitivity Low-Energy Ion Scattering, HS-LEIS). В настоящее время HS-LEIS успешно применяется для изучения катализа, адгезии, окисления, формирования тонких пленок и других процессов на поверхности (см., например, работы [6,7] и ссылки в них). Фильтрация, т.е. устранение вклада распыленных ионов в регистрируемый энергетический спектр, особенно эффективна при использовании в качестве первичных легких ионов  $^4He^+$ . Однако масс-спектральное разрешение метода LEIS, т.е. способность разделять пики ионов, обратнорассеянных от атомов с близкими массами, заметно снижается с ростом отношения  $M/M_0$ . Поэтому использование ионов гелия для LEIS/HS-LEIS-анализа поверхности образцов, содержащих атомы нескольких элементов с близкими массами в диапазоне  $M > 70–100$  а.е.м., не позволяет получить надежные результаты. Для этого требуется применение более тяжелых первичных ионов,

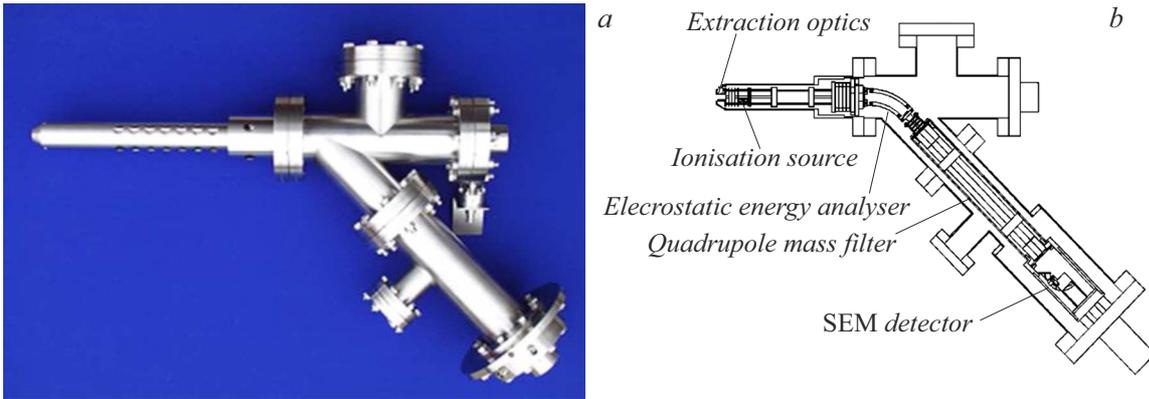


Рис. 1. Внешний вид масс-энергoанализатора EQS 1000 (a) и схематическое изображение его основных функциональных узлов (b).

таких как  $^{20}\text{Ne}^+$ , а в некоторых случаях и  $^{40}\text{Ar}^+$ , что приводит к возрастанию интенсивности распыленных ионов.

Для повышения информативности и надежности элементного анализа с использованием низкоэнергетических первичных ионов ( $E_0 < 5 \text{ keV}$ ), а также для получения сведений об особенностях их взаимодействия с атомами поверхности необходим совместный масс-спектральный и энергетический анализ всех ионов, образовавшихся при таком взаимодействии, т.е. совмещение методов LEIS и масс-спектрометрии вторичных ионов (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS [8]) в одной установке. Эта идея не нова [9], но в большинстве случаев такое совмещение проводилось на базе стандартных магнитных масс-спектрометров вторичных ионов, таких как Cameca IMS-3f (4f) (см., например, [10]), и метод LEIS был в них только дополнительным и имел ограниченные возможности. Энергетический анализ распыленных и рассеянных ионов осуществлялся за счет сканирования потенциала образца, что приводило к изменению энергии первичных ионов, угла рассеяния и угла входа ионов в энергoанализатор. Автор работы [11] использовал квадрупольный сканирующий ионный микроанализатор DORAMIS, оснащенный простым энергетическим фильтром, для совместного масс-энергoанализа рассеянных и распыленных ионов и предложил называть такой метод масс-сепарированным ионным рассеянием (Mass-Resolved Ion Scattering Spectrometry, MARISS). В настоящей работе кратко изложен наш подход к аппаратной реализации MARISS и обсуждаются особенности интерпретации экспериментальных спектров, полученных этим методом, в том числе с использованием в качестве первичных ионов аргона.

Основным элементом нашей экспериментальной высоковакуумной установки [12], собранной в Istituto per l'Energetica e le Interfasi (CNR-IENI, Padua, Italy), был масс-энергoанализатор EQS 1000, разработанный фирмой Hiden (Warrington, Great Britain). Внешний вид этого прибора представлен на рис. 1, a, а его схематическое

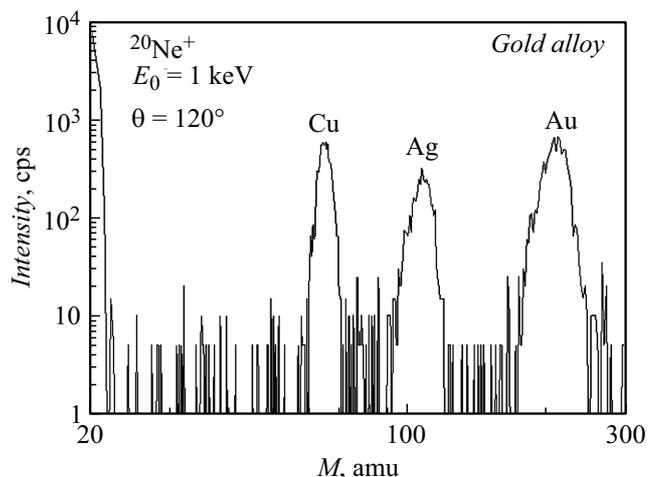
изображение приведено на рис. 1, b. На входе расположены экстрактор с одиночной линзой и ионизатор с электронным источником, предназначенный для анализа остаточных газов и ионизации нейтральных частиц в режиме масс-спектрометрии нейтральных частиц. Нам пришлось модернизировать конструкцию экстрактора, так как изначально EQS предназначался только для анализа плазмы, а в режиме MARISS с фиксированным потенциалом образца эффективность сбора и пропускание экстрактора заметно снижались. Было проведено компьютерное моделирование электрического поля и траекторий движения распыленных и рассеянных ионов в широком диапазоне энергий с использованием программы SIMION 3D. По результатам этого моделирования мы оптимизировали размеры и форму экстрактора и заземленного экранирующего электрода.

Энергетический анализ проводился с помощью  $45^\circ$  цилиндрического дефлектора с системой квадрупольных электростатических линз, а для масс-спектрального анализа использовался квадрупольный фильтр. Детектирование ионов осуществлялось каналным электронным умножителем, смещенным от оси анализатора. Энергoанализатор работал в режиме постоянного пропускания во всем диапазоне энергий анализируемых ионов, и при энергии пропускания  $E_a = 80 \text{ eV}$  его энергетическое разрешение не превышало  $\Delta E_a = 3 \text{ eV}$  (FWHM). Сепарированные по энергии ионы поступали в квадрупольный масс-фильтр с постоянной энергией  $3 \text{ eV}$ , а ось квадрупольного фильтра находилась под потенциалом, соответствующим энергии  $E_a$ . Масс-разрешение квадрупольного фильтра было равно  $\Delta M = 0.75 \text{ amu}$  (FWHM) во всем диапазоне анализируемых масс  $M = 1 - 10^3 \text{ amu}$ . Управление масс-энергoанализатором и обработка экспериментальных данных осуществлялись с помощью программы EQS MASsoft. В качестве источника первичных ионов инертных газов ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Ne}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ) в нашей установке использовалась ионная пушка IQE 12/38, разработанная фирмой SPECS (Berlin, Germany).

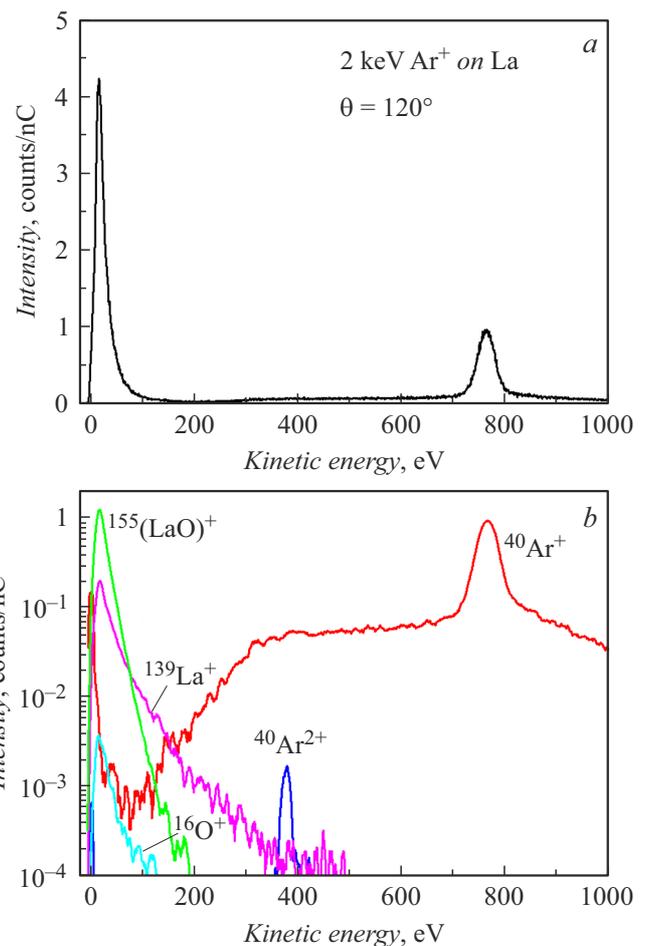
На рис. 2 представлен результат MARISS-анализа ювелирного сплава, содержащего золото, серебро и

медь. Исследования этого сплава, изготовленного фирмой Top Finish (Florence, Italy), проводились в рамках договорных работ с фирмой-заказчиком, которая обязала нас не разглашать количественный состав (пробу) золотого сплава, так как эта информация затрагивала коммерческие интересы фирмы. Шкала энергий анализируемых ионов пересчитана по формуле (1) в шкалу масс атомов поверхности, от которых первичные ионы  $\text{Ne}^+$  с энергией  $E_0 = 1 \text{ keV}$  рассеялись на угол  $\theta = 120^\circ$ . Масс-фильтр был настроен на пропускание ионов только основного изотопа  $^{20}\text{Ne}^+$ . Следует обратить внимание на низкий уровень шума, который обусловлен практически только собственными шумами канального электронного умножителя. Снижение уровня шума приводит к увеличению чувствительности метода MARISS, так как чувствительность и соответственно предел обнаружения любого аналитического метода зависят от отношения интенсивности полезного сигнала к уровню шума. Таким образом, при количественном анализе методом MARISS нет необходимости в аппроксимации и вычитании шумовой составляющей спектра для определения реальной интенсивности сигнала рассеянных ионов. Детальную информацию об особенностях количественного анализа методом MARISS на примере средневековой венецианской монеты (динар эпохи дожа Энрико Дандоло), изготовленной из сплава „биллон“, можно найти в работе [13].

На рис. 3 приведены спектры рассеяния ионов аргона с энергией  $E_0 = 2 \text{ keV}$  на угол  $\theta = 120^\circ$  от поверхности образца лантана, причем на рис. 3, *a* спектр получен в режиме только энергоанализа и представлен в обычном виде, а на рис. 3, *b* — в режиме масс-энергоанализа со шкалой интенсивности в логарифмическом масштабе. На рис. 3, *a* видны два пика: низкоэнергетический, связанный с распылением поверхности образца ионами



**Рис. 2.** Масс-энергоспектр ионов  $\text{Ne}^+$  с энергией  $E_0 = 1 \text{ keV}$ , рассеянных от поверхности ювелирного сплава, содержащего золото, серебро и медь, на угол  $\theta = 120^\circ$ . Шкала энергий  $E$  рассеянных ионов пересчитана по формуле (1) в шкалу масс  $M$  атомов поверхности.



**Рис. 3.** Энергетические распределения распыленных и рассеянных ионов, полученные при бомбардировке образца лантана ионами аргона с энергией  $2 \text{ keV}$ . *a* — режим только энергетического анализа, *b* — режим энергетического и масс-спектрального анализа (MARISS-спектр).

аргона, и пик упругого однократного рассеяния  $\text{Ar}^+/\text{La}$ . Гораздо более информативны данные, приведенные на рис. 3, *b*. Низкоэнергетический пик „распадается“ на четыре пика распыленных атомов и молекул, а именно атомных ионов  $^{139}\text{La}^+$  и  $^{16}\text{O}^+$ , молекулярных ионов  $^{155}(\text{LaO})^+$  и ионов  $^{40}\text{Ar}^+$ , имплантированных из первичного ионного пучка в лантан, а затем распыленных. Лантан — химически активный элемент, его поверхность, если ее не подвергать специальной обработке, всегда окислена, что подтверждается данными рис. 3, *b*. Энергораспределения атомных ионов лантана и кислорода имеют более протяженные „хвосты“ в области высоких энергий, чем у молекулярных ионов оксида лантана. Интересно, что помимо пика распыленных ионов  $^{40}\text{Ar}^+$  в спектре также наблюдается узкий и малоинтенсивный пик с массой  $M/Z = 20$ , который принадлежит двукратно ионизованным распыленным ионами  $^{40}\text{Ar}^{2+}$ . Насколько нам известно, такой пик ранее не наблюдался в спектрах распыленных ионов. Что касается рассеянных

ионов, то на рис. 3, *b* присутствует спектр  $^{40}\text{Ar}^+/\text{La}$  с пиком упругого однократного рассеяния от атомов поверхности и интенсивным фоном от ионов аргона, рассеянных от атомов лантана из приповерхностного объема образца и претерпевших неупругие потери энергии. Есть также пик упругого рассеяния двукратно ионизованных ионов  $^{40}\text{Ar}^{2+}/\text{La}$ , который „замаскирован“ фоном неупруго рассеянных ионов  $^{40}\text{Ar}^+/\text{La}$ . Отметим, что пик ионов двукратно ионизованного аргона, рассеянных от поверхности вольфрама, ранее наблюдался в работе [14], но без пика распыленного  $\text{Ar}^{2+}$ . Таким образом, совместный энергетический и масс-спектральный анализ распыленных и рассеянных ионов, результаты которого представлены в настоящей работе, позволяет улучшить чувствительность метода ионного рассеяния за счет подавления фона распыленных ионов, а также получить новые экспериментальные данные, касающиеся состояния поверхности химически активного лантана и образования двухзарядных распыленных и рассеянных ионов аргона.

### Финансирование работы

Работа выполнена при частичном финансировании в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FSSN-2020-0003).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Е.С. Машкова, В.А. Молчанов, *Применение рассеяния ионов для анализа твердых тел* (Энергоатомиздат, М., 1995).
- [2] H.H. Brongersma, M. Draxler, M. de Ridder, P. Bauer, *Surf. Sci. Rep.*, **62** (3), 63 (2007). DOI: 10.1016/j.surfrep.2006.12.002
- [3] O. Grizzi, M. Shi, H. Bu, J.W. Rabalais, *Rev. Sci. Instrum.*, **61** (2), 740 (1990). DOI: 10.1063/1.1141488
- [4] H.H. Brongersma, T. Grehl, P.A. van Hal, N.C.W. Kuijpers, S.G.J. Mathijssen, E.R. Schofield, R.A.P. Smith, H.R.J. ter Veen, *Vacuum*, **84** (8), 1005 (2010). DOI: 10.1016/j.vacuum.2009.11.016
- [5] <https://www.iontof.com/qtac-low-energy-ion-scattering-leis-surface-analysis.html> (дата обращения 21.06.2022).
- [6] R.M. Singhania, H. Price, V.Y. Kounga, B. Davis, P. Brüner, R. Thorpe, D.J. Hynek, J.J. Cha, N.C. Strandwitz, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **39** (6), 063210 (2021). DOI: 10.1116/6.0001164
- [7] T.G. Avval, S. Pruša, S.C. Chapman, M.R. Linford, T. Šikola, H.H. Brongersma, *Surf. Sci. Spectra*, **28** (1), 014201 (2021). DOI: 10.1116/6.0000953
- [8] A. Benninghoven, F.G. Rüdener, H.W. Werner, *Secondary ion mass spectrometry. Basic concepts, instrumental aspects, applications, and trends* (Wiley, N.Y., 1987).
- [9] M. Grundner, W. Heiland, E. Taglauer, *Appl. Phys.*, **4** (3), 243 (1974). DOI: 10.1007/BF00884235
- [10] K. Franzreb, A. Pratt, S. Splinter, P. van der Heide, *Surf. Interface Anal.*, **26** (8), 597 (1998). DOI: 10.1002/(SICI)1096-9918(199807)26:8<597::AID-SIA399>3.0.CO;2-I
- [11] K. Wittmaack, *Surf. Sci.*, **345** (1-2), 110 (1996). DOI: 10.1016/0039-6028(95)00876-4
- [12] A. Tolstogouзов, S. Daolio, C. Pagura, C.L. Greenwood, *Int. J. Mass Spectrom.*, **214** (3), 327 (2002). DOI: 10.1016/S1387-3806(02)00523-7
- [13] S. Daolio, C. Pagura, A. Tolstogouзов, *Appl. Surf. Sci.*, **222** (1-4), 166 (2004). DOI: 10.1016/j.apsusc.2003.08.005
- [14] N.V. Mamedov, D.N. Sinelnikov, V.A. Kurnaev, D.V. Kolodko, I.A. Sorokin, *Vacuum*, **148**, 248 (2018). DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.11.026