

10;11;12

## Вторично-ионный масс-спектрометр на базе высокодозного ионного имплантера

© В.А. Батулин, С.А. Еремин, С.А. Пустовойтов

Институт прикладной физики НАН Украины,  
40030 Сумы, Украина  
e-mail: baturin@ipflab.sumy.ua

(Поступило в Редакцию 27 июля 2006 г. В окончательной редакции 7 ноября 2006 г.)

Для исследования процессов вторично-ионной эмиссии металлов в широком диапазоне энергий первичных ионов создан масс-спектрометр вторичных ионов на базе модернизированного высокодозного ионного имплантера. Имплантер позволяет генерировать пучки ионов с энергией до 150 keV и током на подложке до 30  $\mu$ A. В качестве анализатора вторичных ионов использован модифицированный монополюсный масс-спектрометр MX7304A. Возможен анализ ионов до массового числа 400 с разрешением 1 M на уровне 10% высоты пиков. Предел обнаружения по железу составляет 6.5 ppm. Анализатор снабжен малогабаритным энергофильтром, позволяющим сепарировать вторичные ионы по энергиям. Проведены исследования относительной интенсивности вторично-ионной эмиссии одноатомных и кластерных ионов меди при различных параметрах пучка первичных ионов.

PACS: 82.80.Ms

### Введение

В последнее время методам ионного анализа материалов уделяется значительное внимание как наиболее информативным и чувствительным. Сбор и анализ по массам вторичных ионов при бомбардировке твердого тела пучком ускоренных ионов являются основой метода вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Интенсивность тока вторичных ионов конкретного химического элемента пропорциональна коэффициенту вторичной ионной эмиссии (ВИЭ), который определяется как отношение числа вторичных ионов определенного сорта к числу первичных ионов, бомбардирующих поверхность образца. Данный коэффициент является функцией энергии первичных ионов, поэтому для получения максимальной чувствительности по вторичным ионам определенного сорта желательнее работать в той области энергии первичного пучка, где коэффициент ВИЭ максимален. Энергетические зависимости этого коэффициента для различных мишеней с применением ВИМС изучались в работах [1,2]. Общей закономерностью является возрастание коэффициента ВИЭ с ростом энергии первичных ионов до некоторого предела, зависящего от сорта первичных ионов и материала мишени, причем характер этой зависимости сходен с таковой для коэффициента распыления [3]. Так, для широко используемых первичных ионов  $Ag^+$  максимум ВИЭ находится в диапазоне от 15 до 120 keV в зависимости от материала мишени. Поэтому в приборах ВИМС желательнее иметь возможность повышать энергию первичных ионов до 100 keV и выше. Однако в традиционных моделях приборов это трудно осуществить на практике, поскольку при повышении энергии первичных ионов конструкция колонны формирования первичного пучка становится слишком громоздкой из-

за больших размеров изоляторов, гермовыводов и межэлектродных промежутков. Поэтому энергию первичного пучка обычно ограничивают значением от 20 до 30 keV [4].

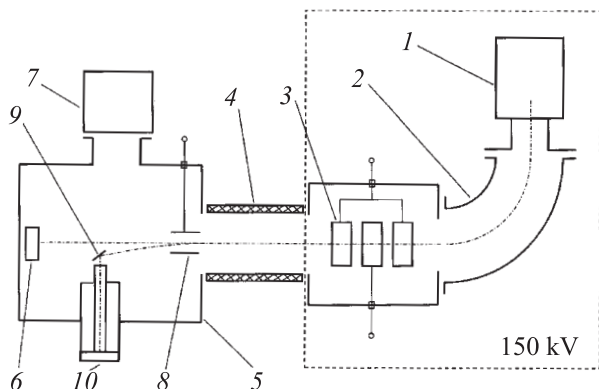
В данной статье предложена конструкция вторично-ионного масс-спектрометра, созданного на базе ионного имплантера, предназначенного для высокодозного легирования полупроводниковых материалов. Использование ионного имплантера в качестве источника первичных ионов позволяет работать в широком диапазоне энергий (от 20 до 150 keV). При этом плотность тока на образце составляет порядка 1 mA/cm<sup>2</sup>. Это обеспечивает динамический режим распыления образца, т.е. удаление атомов материала образца, в отличие от статического режима, когда при малых плотностях тока первичных ионов (порядка 10<sup>-9</sup>–10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup>) распыляются в основном поверхностные соединения и адсорбаты. Первичный пучок ионов очищается от примесей путем масс-сепарации в электромагните и от нейтральной составляющей с помощью отклонения траектории пучка электрическим полем на небольшой угол. Для анализа вторичных ионов по массам и энергиям использован модифицированный монополюсный масс-спектрометр MX7304A (производства АО „SELMI“, Сумы, Украина), снабженный малогабаритным энергофильтром. Для использования его в качестве анализатора вторичных ионов ионизатор остаточных газов был удален, а на его место установлен держатель исследуемого образца. Преимуществом использования монополюсного масс-спектрометра в данном случае является его компактность, а также линейная шкала масс. При этом возможен анализ ионов до массового числа 400, что позволяет исследовать эмиссию кластерных ионов.

## Описание экспериментальной установки

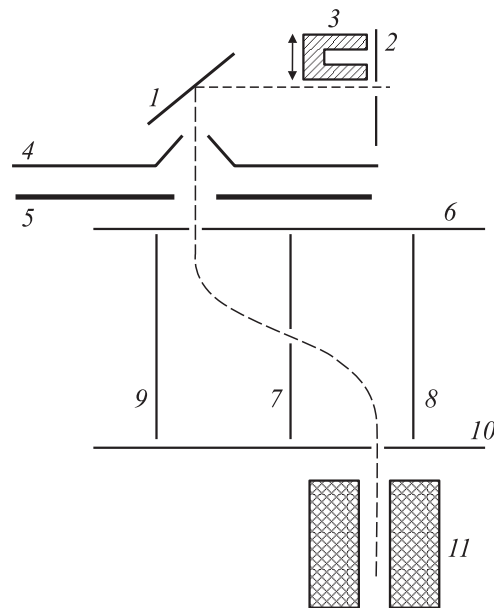
Для использования имплантера в качестве источника первичных ионов для ВИМС в его исходную конструкцию были внесены изменения. На рис. 1 схематически изображено устройство экспериментальной установки.

Ионы образуются в источнике *1*, в качестве которого используется дуоплазматрон с накальным катодом, здесь же происходит первичное формирование пучка ионов. Сепарация ионов по массам осуществляется в  $90^\circ$ -ном секторном электромагните *2* с радиусом центральной траектории 300 мм. При энергии входящего пучка ионов 20 keV величина индукции магнитного поля электромагнита позволяет сепарировать однозарядные ионы до массового числа 40. После сепарации ионы вторично фокусируются длиннофокусной одиночной линзой *3*, работающей в режиме ускорения для уменьшения сферических и хроматических aberrаций. Ионы ускоряются до необходимой энергии в ускорительной трубке *4* (ионный источник, а также системы сепарации и формирования пучка ионов находятся под высоким потенциалом). Ускоренный пучок попадает в камеру *5*, находящуюся под потенциалом земли (другая камера, в которой, согласно исходной конструкции, должны находиться образцы для имплантации, в новом варианте прибора не используется и на рисунке не показана). В камере находится цилиндр Фарадея *6* для измерения тока пучка ионов. Откачка камеры осуществляется диффузионным насосом *7* с ловушкой, охлаждаемой жидким азотом. Остаточный вакуум в камере составляет  $\sim 2 \cdot 10^{-5}$  Па.

Поскольку в пучке присутствует нейтральная составляющая, не регистрируемая измерителем тока пучка, но вызывающая распыление частиц, то для более точных измерений ее нужно отсечь отклонением пучка на небольшой угол. Для этого на входе в камеру установлены пластины *8*, отклоняющие ускоренный пучок в горизонтальной плоскости. Отклоненный пучок попадает на исследуемый образец *9*, расположенный



**Рис. 1.** Схематическое изображение конструкции экспериментальной установки (штрихпунктир — траектории первичных и вторичных ионов).



**Рис. 2.** Схематическое изображение конструкции оптики вторичных ионов и расположения исследуемого образца (штрихпунктир — траектории первичных и вторичных ионов).

под углом примерно  $45^\circ$  по отношению к падающему пучку. Образовавшиеся вторичные ионы вытягиваются и фокусируются в пучок ионной оптикой масс-спектрометра *10*, а затем фильтруются по энергиям и массам. Детекторная часть масс-спектрометра экранирована от попадания пучковой плазмы и рентгеновского излучения, так как это резко увеличивает уровень фона и шумов, что снижает порог чувствительности прибора. Более детально система приема пучка ускоренных ионов, а также формирования и анализа образующихся вторичных ионов показана на рис. 2.

Перед попаданием на исследуемый образец *1* первичные ионы проходят через входную диафрагму *2*, которая формирует пучок круглого сечения с диаметром от 1 до 3 мм в зависимости от диаметра отверстия. Для измерения ионного тока, падающего на образец, за входной диафрагмой расположен подвижный цилиндр Фарадея *3*, играющий также роль заслонки для пучка первичных ионов. Анализируемые вторичные ионы вытягиваются и фокусируются соответственно вытягивающим *4* и фокусирующим *5* электродами и попадают в энергофильтр. Входная и выходная диафрагмы энергофильтра *6*, *10* находятся под нулевым потенциалом. Диаметр входного и выходного отверстий в энергофильтре составляет 1.6 мм. Сепарация ионов по энергиям производится с помощью двух отклоняющих пластин, выполненных в виде уголков с углом  $90^\circ$  *8*, *9*, между которыми расположена диафрагма со щелью *7*, ширина которой определяет ширину полосы пропускания энергофильтра. Диафрагма находится под нулевым потенциалом. Расстояния от центров входного и выходного отверстий до плоскости диафрагмы равны и составляют 6 мм.

Настройка энергофильтра на определенную энергию пропускания производится подачей на отклоняющие пластины одинаковых по величине положительных потенциалов  $U_{\text{деп}}$ . Характеристики энергофильтра были исследованы в работе [5]. В результате получена зависимость между энергией ионов, на которую настроен энергофильтр, и отклоняющим потенциалом  $U_{\text{деп}}$ , а также определена ширина полосы пропускания энергофильтра на полувысоте для используемого значения ширины щели в промежуточной диафрагме 1 mm (11% от энергии ионов). Пройдя энергофильтр, ионы попадают в монополярный масс-анализатор *II*. Детектором масс-спектрометра служит ВЭУ-6, работающий в аналоговом или счетном режиме. Вся конструкция монтируется на боковом фланце приемной камеры. Управление масс-спектрометром и регистрация спектров осуществляются через ЭВМ с помощью специально разработанной компьютерной программы.

## Определение характеристик прибора

К основным характеристикам прибора можно отнести разрешающую способность и порог чувствительности. Известно, что у квадрупольных и монополярных масс-спектрометров с ростом энергии анализируемых ионов разрешающая способность уменьшается, а чувствительность растет, причем нелинейно [6]. Для задач, не связанных с разделением пиков с очень близкими массами, вполне достаточным является разрешение пиков 1 M на уровне 10% высоты. Энергия ионов, соответствующая данному значению разрешающей способности, в нашем случае находится в диапазоне от 20 до 30 eV. Энергетический спектр вторичных ионов является непрерывным с максимумом в области 10 eV и хвостом, простирающимся до нескольких сотен электрон-вольт. Поэтому для того чтобы максимум энергораспределения приходился на диапазон от 20 до 30 eV, на исследуемый металлический образец был приложен положительный потенциал, регулируемый в диапазоне от 10 до 20 V.

Ток вторичных ионов данного элемента, попавший на детектор масс-спектрометра, определяется соотношением

$$I = I_0 S \beta^+ C f, \quad (1)$$

где  $I_0$  — ток первичных ионов,  $S$  — коэффициент распыления,  $\beta^+$  — вероятность ионизации,  $C$  — относительная атомная концентрация элемента,  $f$  — полный коэффициент пропускания тракта вторичных ионов.

Поскольку величина тока вторичных ионов пропорциональна вероятности ионизации вылетающих частиц, чувствительность метода существенно зависит от природы химического элемента и от того, в какой матрице он находится. При анализе положительных ионов изменение вероятности ионизации составляет от  $10^4$  до  $10^5$  раз при переходе от щелочных металлов к инертным газам и до 5 раз — от матрицы к матрице [7].

Матричные эффекты затрудняют количественный анализ и снижают его точность. Их учет, как правило, проводится полуэмпирическими методами, и вследствие этого погрешность может превышать 100%. Более благоприятная ситуация возникает при количественном анализе микропримесей. Поскольку в широком диапазоне концентраций (от 1 до  $10^{-8}$  at.%) матрица практически не меняется (и соответственно матричный эффект также постоянен), ток вторичных ионов, образуемых атомами примеси, пропорционален ее концентрации [8]. Поэтому порог чувствительности прибора по данному элементу в данной матрице можно оценить по формуле

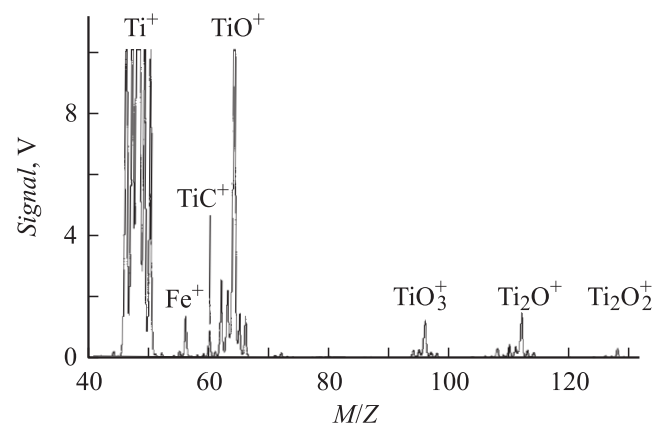
$$C_{\text{min}} = \frac{2C_0\sigma(U)}{U}, \quad (2)$$

где  $C_0$  — концентрация исследуемого элемента в матрице ( $C_0 \leq 1\%$ ),  $\sigma(U)$  — уровень шума, определяемый как среднееквадратическое отклонение (СКО) сигнала в точке шкалы масс, где пик отсутствует (наличие пика определяется условием, что его интенсивность больше удвоенного значения величины СКО шума),  $U$  — сигнал исследуемого элемента при концентрации  $C_0$ .

Уровень шума в масс-спектрометре МХ7304А определяется главным образом дискретностью АЦП и шумом, связанным с ВЭУ. Причем при относительно низких значениях напряжения ВЭУ (менее 2.5 kV) преобладает составляющая шума, связанная с АЦП. Благодаря использованию энергофильтра и внеосевого расположения ВЭУ и экранированию детекторной части компонента шума, связанная с попаданием на детектор фотонов, высокоэнергетических нейтральных частиц и ионов, пренебрежимо мала.

На рис. 3 представлен спектр вторичных ионов титанового образца с примесью железа 0.9%.

Количественный анализ проведен на электронном микроскопе РЭММА-102. Интенсивность сигнала Fe ( $M/Z = 56$ ) составляет 1.4 V (напряжение на выходе



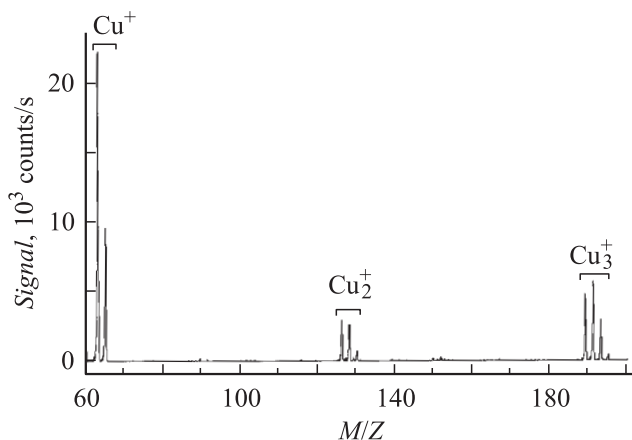
**Рис. 3.** Спектр масс титанового образца с примесью железа 0.9% (первичные ионы — Ar,  $E_{Ar} = 90$  kV,  $I_{Ar} = 15$   $\mu$ A, потенциал образца 15 V, режим ВЭУ аналоговый, интенсивность некоторых пиков значительно превышает верхний предел шкалы АЦП — 10.24 V).

усилителя постоянного тока (УПТ)) при уровне шума порядка 0.5 mV. При этом соответствующее значение порога чувствительности, вычисленное по формуле (2), составляет 6.5 ppm. Полученные параметры соответствовали напряжению на ВЭУ 2.5 kV. Дальнейшее увеличение напряжения на ВЭУ не приводило к существенному улучшению параметра сигнал/шум в связи с ростом уровня шума.

## Полученные результаты

Для демонстрации возможностей прибора при работе с пучками ионов высоких энергий проведены исследования вторично-ионной эмиссии, соответствующей одноатомным и кластерным ионам меди, при разных параметрах пучка первичных ионов.

На рис. 4 показан спектр, полученный при бомбардировке ионами Ag с энергией 100 keV медного образца. На спектре видны группы пиков, соответствующие изотопам меди  $\text{Cu}^+$  ( $M/Z = 63$  и  $65$ ) и изотопным комбинациям кластерных ионов меди  $\text{Cu}_2^+$  и  $\text{Cu}_3^+$ . При использовании расширенного диапазона массовых чисел масс-спектрометра (до 400) в спектре наблюдались кластерные ионы вплоть до  $\text{Cu}_6^+$ . Характерно, что с ростом числа атомов в кластере увеличивается число возможных комбинаций изотопов  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$  и соответственно количество пиков, принадлежащих данному кластерному иону. Еще одной особенностью является то, что интенсивность кластерных ионов меди  $\text{Cu}_n^+$  не уменьшается монотонно с ростом числа  $n$  (как у большинства металлов), а наблюдается периодическая вариация интенсивности эмиссии кластеров с четным и нечетным количеством атомов, что отмечалось, например, в работах [9–11]. При этом интенсивность эмиссии определяется энергией диссоциации кластера [12].



**Рис. 4.** Участок спектра масс вторичных ионов, полученный при бомбардировке медного образца ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 100 keV (плотность тока на поверхности образца 0.5 mA/cm<sup>2</sup>, режим ВЭУ счетный, напряжение ВЭУ 2.5 kV, на образец подан потенциал +15 V, энергофильтр настроен на энергию 25 eV).

Для данного образца и сорта первичных ионов получены зависимости ионного тока, соответствующего одноатомным ионам меди  $\text{Cu}^+$ , а также относительного содержания кластерных ионов меди  $\text{Cu}_2^+$  и  $\text{Cu}_3^+$  от плотности тока первичных ионов при фиксированной энергии первичных ионов, и наоборот. Зависимости получены при фиксированных настройках масс-спектрометра, что обеспечивает постоянство трансмиссии всей оптики вторичных ионов ( $f = \text{const}$ ). Используя формулу (1) для тока вторичных ионов и приняв  $C = 1$  для однокомпонентного образца, получим

$$I = I_0 K_i f, \quad (3)$$

где  $K_i = S\beta^+$  — коэффициент ВИЭ, определяющий соотношение между числом первичных ионов, падающих на образец, и вторичных ионов, расплывшихся с поверхности. Данный коэффициент является функцией энергии первичных ионов  $K_i = K_i(E)$ . Таким образом, при фиксированных настройках тракта вторичных ионов  $I \sim I_0 K_i(E)$ .

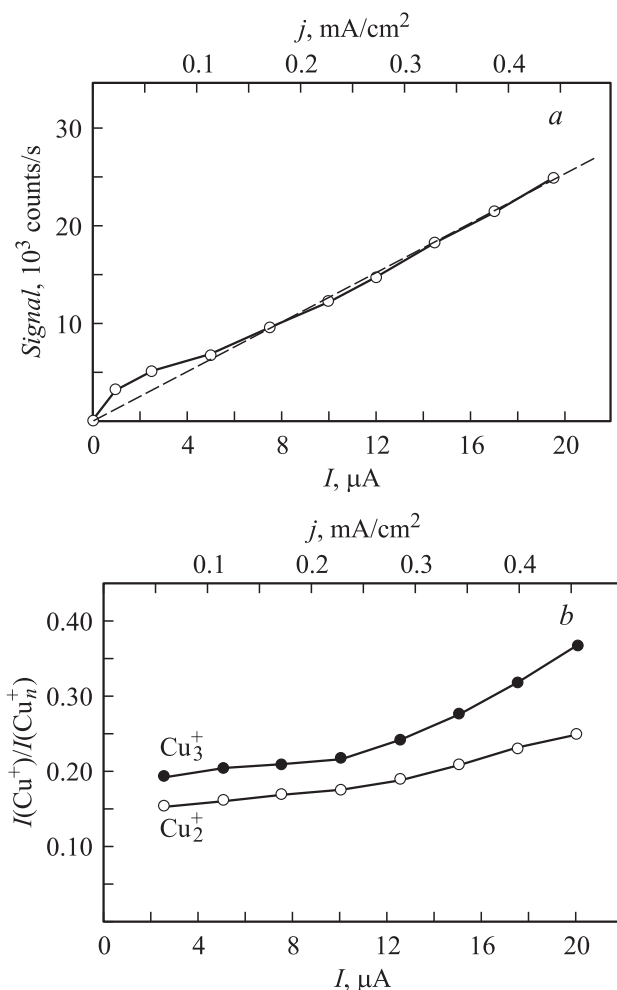
Для уменьшения возможного влияния температуры мишени на интенсивность ВИЭ в процессе нагрева подложки пучком ионов в ходе эксперимента ее температура поддерживалась на уровне 200°C. Нагрев подложки позволял уменьшить количество адсорбированных на поверхности атомов и молекул остаточной вакуумной среды, влияющих на интенсивность ВИЭ. Поскольку в приборе используется энергофильтр, пропускающий определенную полосу энергий вторичных ионов, полученные зависимости определяют поведение низкоэнергетичной компоненты вторичных ионов со средней энергией около 10 eV, которая соответствует максимуму в энергетическом спектре вторичных ионов и наиболее часто используется в приборах ВИМС на базе квадрупольных (монопольных) масс-спектрометров.

На рис. 5 представлены зависимости сигнала вторичных ионов меди  $I(^{63}\text{Cu}^+)$  и относительной доли кластерных ионов  $I(\text{Cu}_2^+)/I(\text{Cu}^+)$  и  $I(\text{Cu}_3^+)/I(\text{Cu}^+)$  от тока (и плотности тока) первичных ионов при фиксированной энергии первичных ионов аргона (100 keV). Ток, падающий на образец, варьировался фокусировкой пучка с помощью одиночной линзы, расположенной перед ускорительной трубкой. Поскольку перед исследуемым образцом расположена диафрагма диаметром 2 mm, вырезающая из всего пучка ионов определенную (притом незначительную) долю, ток первичных ионов, попавших на образец, измерялся подвижным цилиндром Фарадея, расположенным между диафрагмой и образцом, а плотность тока определялась, согласно формуле

$$j = \frac{4I \cos \alpha}{\pi d^2}, \quad (4)$$

где  $d$  — диаметр вырезающей диафрагмы (2 mm),  $\alpha$  — угол падения на образец пучка первичных ионов (45°).

При определении относительной доли кластерных ионов интенсивности пиков, соответствующие разным



**Рис. 5.** Графики зависимостей сигнала вторичных ионов меди  $I(^{63}\text{Cu}^+)$  (counts/s) (a) и относительной доли кластерных ионов (b)  $I(\text{Cu}_2^+)/I(\text{Cu}^+)$  и  $I(\text{Cu}_3^+)/I(\text{Cu}^+)$  от тока (и плотности тока) первичных ионов (первичные ионы — Ar,  $E_{\text{Ar}} = 100$  keV, параметры те же, что для рис. 4).

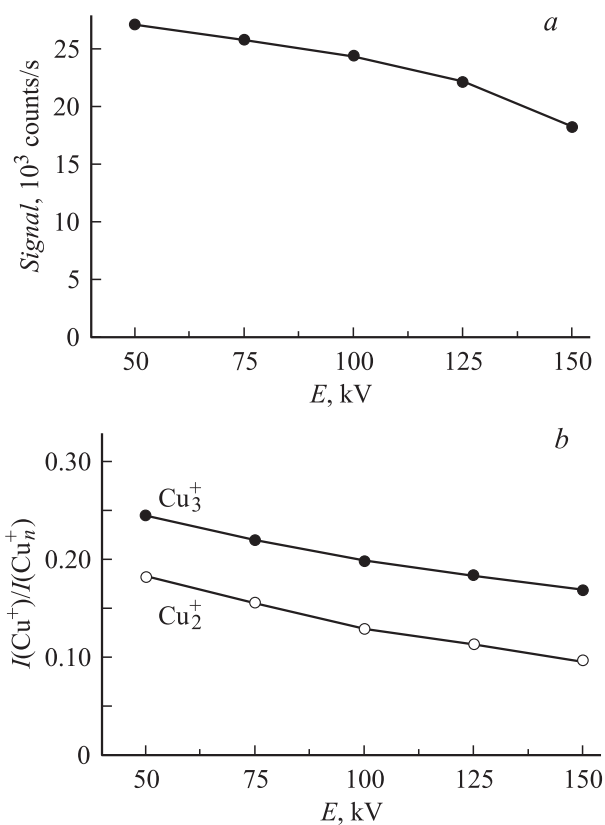
изотопам меди, суммировались, равно как суммировались интенсивности изотопных комбинаций, принадлежащих данному кластерному иону.

Согласно приведенному на рис. 5, a графику, в целом наблюдается линейная зависимость между сигналом вторичных ионов меди и током первичных ионов, падающих на образец. Линейный характер графика соответствует динамическому режиму распыления, т.е. распылению самого материала образца. Отклонение от линейности наблюдается при малых значениях плотности тока. Оно обусловлено влиянием на ВИЭ поверхностных соединений и адсорбатов, которые не успевают распылиться при малых плотностях тока. Относительная интенсивность кластерных ионов (рис. 5, b) с ростом плотности тока монотонно увеличивается, причем сильнее увеличивается относительная интенсивность кластерного иона  $\text{Cu}_3^+$ . Похожие результаты были получены, например, в работе [9], где исследовалась эмиссия кластерных ионов

меди при бомбардировке ионами инертных газов с энергией 8 keV.

На рис. 6 представлены зависимости сигнала вторичных ионов меди  $I(^{63}\text{Cu}^+)$  и относительной доли кластерных ионов  $I(\text{Cu}_2^+)/I(\text{Cu}^+)$  и  $I(\text{Cu}_3^+)/I(\text{Cu}^+)$  от энергии первичных ионов в диапазоне 50–150 keV при фиксированном токе первичных ионов. В связи с тем что ускоряющая трубка оказывает в приборе фокусирующее воздействие на пучок ионов, которое увеличивается с ростом ускоряющего напряжения, использовать пучки ионов с энергией менее 50 keV весьма затруднительно из-за значительного уменьшения при этом тока первичных ионов. При снятии данной зависимости мы также считаем, что в диапазоне энергий первичных ионов 50–150 keV существенного изменения в угловом распределении вторичных ионов не происходит.

Согласно приведенным на рис. 6 графикам, с ростом энергии бомбардирующих ионов в диапазоне 50–150 keV интенсивность ВИЭ уменьшается. Как уже было отмечено в начале статьи, зависимость коэффициента ВИЭ от энергии первичных ионов сходна с зависимостью коэффициента распыления. Коэффициент распыления меди ионами аргона растет в диапазоне энергий от 100 до 30 keV, а при более высоких энергиях ионов аргона постепенно уменьшается, что соответству-



**Рис. 6.** Графики зависимостей сигнала вторичных ионов меди  $I(^{63}\text{Cu}^+)$  (counts/s) (a) и относительной доли кластерных ионов (b)  $I(\text{Cu}_2^+)/I(\text{Cu}^+)$  и  $I(\text{Cu}_3^+)/I(\text{Cu}^+)$  от энергии первичных ионов (первичные ионы — Ar,  $I_{\text{Ar}} = 10$   $\mu\text{A}$ , параметры те же, что для рис. 4).

ет характеру зависимости на рис. 6, *a*. Относительная интенсивность кластерных ионов меди (рис. 6, *b*) при этом уменьшается, что также может быть связано с уменьшением коэффициента распыления и вероятности рекомбинации распыленных атомов.

## Заключение

Предложена конструкция масс-спектрометра вторичных ионов, которая в отличие от традиционных приборов ВИМС использует высокодозный ионный имплантер в качестве источника первичных ионов. Данная особенность позволяет использовать пучки первичных ионов высокой энергии (до 150 keV). В процессе испытаний определены основные параметры установки, такие как разрешающая способность и порог чувствительности. В качестве демонстрации возможностей прибора проведены исследования ВИЭ, соответствующей одноатомным и кластерным ионам меди. Полученные результаты находятся в соответствии с теоретическими положениями ВИЭ металлов и опубликованными в разные годы результатами работ по изучению процессов ВИЭ металлов.

В перспективе планируется создание на базе данной установки масс-спектрометра вторичных нейтралей путем установки компактного электронного ионизатора нировского типа для исследования нейтральной компоненты распыленных частиц. Это позволит проводить исследования процессов ионного распыления одно- и многокомпонентных мишеней при высоких энергиях пучка первичных ионов. Кроме того, нейтральная компонента распыленных частиц (в отличие от вторичных ионов) значительно меньше подвержена влиянию так называемых „матричных эффектов“, что позволит проводить количественный анализ исследуемых образцов.

## Список литературы

- [1] *Hennequin J.F.* // J. Phys. 1968. Vol. 29. N 6. P. 957–968.
- [2] *Wittmaack K.* // Surface Sci. 1975. Vol. 53. N 2. P. 626–635.
- [3] *Плешивец Н.В.* Физические проблемы катодного распыления. М.: Ин-т атом. энергии им. Курчатова, 1979. 88 с.
- [4] *Черепин В.Т.* Ионный микрондовый анализ. Киев: Наук. думка, 1992. 344 с.
- [5] *Батурин В.А., Еремин С.А.* // ПТЭ. 2005. № 2. С. 120–122.
- [6] *Слободенюк Г.И.* Квадрупольные масс-спектрометры. М.: Атомиздат, 1975. 272 с.
- [7] *Мак-Хью Н.А.* Методы анализа поверхности. М.: Мир, 1979. С. 276.
- [8] *Клячко Д.В., Угаров В.В.* // Поверхность. 1991. № 8. С. 5–16.
- [9] *Джемилев Н.Х., Курбанов Р.Т.* Исследование распыления меди в виде кластеров // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1979. Т. 43. № 3. С. 606–611.
- [10] *Joyes P.* // J. Phys. B. 1971. Vol. 4. N 4. P. 15–18.
- [11] *Joyes P.* // J. Phys. and Chem. Solids. 1971. Vol. 32. N 6. P. 1269–1275.
- [12] *Staudenmaier G.* // Radiat. Eff. 1972. Vol. 13. N 1. P. 87–91.