

**В.С. Черныш, А.Е. Иешкин,
Ю.В. Балакшин, А.А. Шемухин**

**МЕТОДЫ
ИОННО-ПУЧКОВОГО АНАЛИЗА
ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

Под редакцией В.С. Черныша



Москва

Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
2025

Черныш В.С., Иешкин А.Е., Балакшин Ю.В.,
Шемухин А.А. **Методы ионно-пучкового анализа поверхности
твёрдых тел** / Под ред. В.С. Черныша. – М.: Физический факультет МГУ
им. М.В. Ломоносова, 2025. 294 стр.

ISBN 978-5-8279-0329-1

Рассматриваются физические основы методов элементного анализа и диагностики кристаллической структуры поверхности твёрдого тела с помощью ионных пучков. Обсуждаются аналитические возможности методов и их аппаратное обеспечение. Рассмотрены примеры применения описанных методов для анализа реальных твердотельных структур.

Книга рассчитана на широкий круг научных работников, инженеров, аспирантов и студентов старших курсов, работающих в различных областях науки и техники по специальностям: физическая электроника, радиационная физика, модификация свойств поверхности материалов ионным облучением, биомедицина и др.

Рецензенты:

доктор физ.-мат наук *В.И. Бачурин*,

доктор физ.-мат. наук *Н.Г. Чеченин*

*Печатается по плану, утверждённому редакционно-издательским советом и
Ученым советом физического факультета Московского государственного
университета имени М. В. Ломоносова.*

ISBN 978-5-8279-0329-1

© Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 2025

© Коллектив авторов, 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	7
Литература.....	13
Глава 1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПЫЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ИОННОЙ БОМБАДИРОВКЕ.	
1.1. Сведения об атомных столкновениях	16
1.1.1. Столкновение двух частиц.....	16
1.1.2. Рассеяние в центральном поле.....	17
1.1.3. Потенциал взаимодействия.....	18
1.1.4. Сечение рассеяния.....	19
1.2. Механизм распыления.....	21
1.3. Характеристики процесса распыления.....	25
1.3.1. Зависимость коэффициента распыления от энергии и типа ионов.....	26
1.3.1.1. Поликристаллические мишени (26). 1.3.1.2. Зависимость коэф- фициента распыления монокристаллов от энергии бомбардирующих ионов (28)	
1.3.2. Влияние угла падения ионного пучка на распыление.....	31
1.4. Влияние параметров мишени на распыление.....	34
1.4.1. Зависимость коэффициента распыления от атомного номера мишени.....	34
1.4.2. Температурные эффекты в распылении.....	35
1.5. Дифференциальные характеристики распыления	39
1.5.1. Угловое распределение распыленных частиц.....	39
1.5.2. Энергетические распределения распыленных частиц.....	42
1.6. Распыление многокомпонентных материалов.....	44
1.6.1. Первые исследования преимущественного распыления.....	45
1.6.2. Угловое распределение материала, распыленного из сплавов.....	49
1.6.3. Элементный состав самого верхнего слоя многокомпонентной мишени.....	57
1.6.4. О модели распыления сплавов.....	60
1.7. Формирование рельефа на поверхности под действием ионного облучения.....	62
1.7.1. Травление ионным пучком	62
1.7.2. Самоорганизация рельефа.....	66
1.7.3. Влияние неидеальности мишени	76
Заключение	83
Литература.....	85

Глава 2. СПЕКТРОМЕТРИЯ РЕЗЕРФОРДОВСКОГО ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ.

2.1. Введение	90
2.2. Основные принципы построения спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния	91
2.3. Аппаратура	97
2.4. Характеристики метода.....	101
2.4.1. Разрешение по глубине.....	101
2.4.2. Разрешение по массам и чувствительность метода	103
2.5. Ориентационные эффекты в РОР	106
2.6. Использование распыления в РОР анализе	108
2.7. Применение РОР в анализе твердотельных структур.....	110
2.7.1. Использование РОР в микроэлектронике	110
2.7.1.1. Контроль толщины тонкопленочных покрытий (110).	
2.7.1.2. Формирование силицидов (110). 2.7.1.3. Контроль имплантации (113).	
2.7.1.4. Роль РОР в разработке технологии ультратонкого КНС (115)	
2.7.2. РОР в исследованиях распыления	121
2.7.2.1. Измерение коэффициента распыления (121). 2.7.2.2. Измерения угловых распределений распыленных частиц (123).	
2.7.2.3. Радиационные дефекты при распылении монокристалла кобальта (127)	
2.8. Высокора разрешающая РОР спектрометрия	133
Литература.....	137

Глава 3. СПЕКТРОСКОПИЯ РАССЕЯНИЯ ИОНОВ НИЗКИХ ЭНЕРГИЙ.

3.1. Введение	139
3.2. Физические основы метода.....	140
3.3. Аппаратура	146
3.4. Характеристики метода.....	152
3.4.1. Разрешение по массам	153
3.4.2. Чувствительность метода	154
3.4.3. Количественный анализ.....	155
3.5. Примеры применения СРИНЭ	156
3.6. Рассеяние щелочных ионов	159
Литература.....	165

Глава 4. РАССЕЯНИЕ ИОНОВ СРЕДНИХ ЭНЕРГИЙ.

4.1. Введение	167
4.2. Аппаратура	167
4.3. Характеристики метода.....	172
4.4. Примеры применения.....	175
Литература.....	179

Глава 5. СПЕКТРОМЕТРИЯ АТОМОВ ОТДАЧИ.

5.1. Введение	181
5.2. Физические принципы метода	181
5.3. Анализ водорода в твердотельных структурах.....	184
Литература.....	188

Глава 6. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ.

6.1. Введение	189
6.2. Физические основы метода	190
6.3. Аппаратура и методы исследования	192
6.4. Вероятность выхода вторичных ионов.....	199
6.5. Характеристики метода.....	207
6.5.1. Разрешение МСВИ по глубине	209
6.5.2. Латеральное разрешение	212
6.6. Примеры применения.....	213
6.7. Применение МСВИ для исследования кристаллической структуры поверхности	219
6.8. Применение МСВИ в изучении механизмов распыления	225
6.9. МСВИ с использование газовых кластеров и высокоэнерге- тических ионов.....	226
Литература.....	231

Глава 7. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ РАСПЫЛЕННЫХ НЕЙТРАЛЬНЫХ АТОМОВ.

7.1. Введение	234
7.2. Постионизация	235
7.3. Количественный анализ и примеры применения	239
Литература.....	242

Глава 8. ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.

8.1 Ионно-фотонная спектроскопия	243
8.2. Оптическая спектроскопия в тлеющем разряде	251
Литература	258

Глава 9. СПЕКТРОМЕТРИЯ ИНДУЦИРОВАННОГО ИОННЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.

9.1. Введение	259
9.2. Физические основы метода	261
9.3. Аппаратура	271
9.4. Примеры использования ИИХРИ	274
9.4.1. Определение толщины пленки с помощью ИИХРИ	274
9.4.2. Применение ИИХРИ в биомедицине.	276
Литература	278
Приложение	280

Введение

Актуальность исследований в области элементного анализа поверхности твердотельных структур обусловлена бурным развитием микро- и нанoeлектроники, задачами материаловедения, металлургии, создания новых материалов. Потребность в таком анализе возникает в круге химических проблем, связанных с катализом и коррозионной стойкостью материалов. Особое место среди современных методов диагностики элементного состава и кристаллической структуры поверхности твердых тел занимают методы зондирования, основанные на процессах, происходящих при взаимодействии ионов с веществом. Это обусловлено способностью ионно-пучковой диагностики детектировать все элементы на изотопном уровне, начиная с водорода. При этом глубина анализа может изменяться от толщины поверхностного монослоя до глубин в нескольких микрон.

К настоящему моменту издан ряд книг, в которых рассматриваются вопросы элементного анализа [1-5]. При этом каждый из авторов является специалистом в одной группе методов, а остальные методы рассматриваются поверхностно. Поэтому задачей данного издания является освещение всего спектра методов ионно-пучкового анализа в достаточном объеме. Книги из упомянутого выше списка литературы изданы более 30 лет назад. За прошедшие четыре десятилетия методы анализа поверхности твердотельных структур с использованием ионных пучков активно совершенствовались и развивались. В связи с этим возникла необходимость в одном издании оценить достигнутые успехи в этой области.

Надеемся, что данное издание послужит дальнейшему развитию пучковых диагностик поверхности твердых тел. Книга основана на курсе лекций для студентов физического факультета МГУ, которые в течение последних пятнадцати лет читал В.С. Черныш на кафедре физической электроники. Основное внимание в книге уделено методам элементного анализа. Однако для большого числа исследователей и технологов важно получать информацию не только о составе изучаемого материала, но и о расположении атомов в структуре этого материала. Например, характеристики аморфного кремния и кристаллического кремния сильно отличаются. Поэтому важно не только получать информацию

об элементном составе, но и представлять, в какую кристаллическую структуру выстраиваются компоненты исследуемого материала. Большая часть методов, с которыми мы будем знакомиться, позволяет изучать не только элементный состав, но и кристаллическую структуру вещества.

Схема анализа поверхности пучками заряженных частиц и классификация процессов, сопровождающих облучение твердого тела ионами

Анализ поверхности твердотельных структур, помещенных в разреженный газ, строится по простой схеме, представленной на рис. 1. Пучок ускоренных ионов облучает изучаемый объект. При взаимодействии пучка с поверхностью будет возникать реакция в виде эмиссии вторичных частиц. Эти частицы содержат информацию об элементном составе и кристаллической структуре облучаемого объекта. Для извлечения этой информации из потока вторичных частиц используется детектор. Чтобы понять, какой детектор необходим для проведения анализа, нужно представлять, какие физические процессы происходят при взаимодействии зондирующего пучка с поверхностью.



Рис. 1. Схема построения методов элементного анализа и кристаллической структуры материалов.

Хорошо известно, что под действием ионного облучения из поверхности твердого тела эмитируются составляющие его атомы

[1]. Это явление, открытое в 1862 году, следствием которого является эрозия поверхности, получило название – **распыление (sputtering)**. Отметим, что открытие явления распыления дало начало грандиозной эпохе исследований взаимодействия ионов с поверхностью твердых тел.

Спустя почти 100 лет было обнаружено, что часть распыленных атомов эмитируется в виде положительно или отрицательно заряженных ионов. Этот процесс получил название **вторичная ионная эмиссия – (secondary ion emission)**.

Некоторые ионы, сталкиваясь с атомами твердого тела, могут рассеиваться на большие углы и покидать мишень. Это явление получило название **рассеяние ионов – (scattering of ions)**. Причем рассеяние ионов может происходить как без изменения их зарядового состояния, так и сопровождаться перезарядкой. Отметим, что подлетающий к поверхности ион представляет собой потенциальную яму для электронов твердого тела. Когда ион подлетает к поверхности мишени либо удаляется от нее он может нейтрализоваться, захватив один из электронов твердого тела. Поскольку потенциал ионизации газов, которые как правило используются для получения пучков зондирующих ионов, составляет величину ~ 15 эВ, а работа выхода электронов для большинства материалов – ~ 5 эВ, явление рассеяния ионов, как правило, сопровождается явлением перезарядки.

Часть бомбардирующих твердое тело ионов может рассеиваться на атомах поверхности на небольшие углы. Такие ионы могут проникать вглубь исследуемого твердого тела. Двигаясь в мишени, ион будет сталкиваться с атомами, передавая им часть своей энергии. Когда энергия иона сравняется с энергией теплового движения атомов, ион останавливается, т.е. внедрится в твердое тело. Этот процесс называется **внедрением – (implantation)**. Очевидно, что как таковой процесс имплантации не приводит к эмиссии вторичных частиц и поэтому не может быть использован для анализа поверхности. Однако при проведении диагностики необходимо контролировать имплантацию, поскольку внедрение в мишень ионов может сильно влиять на физико-химические параметры исследуемого образца и, следовательно, на результаты анализа. В частности, нарушения, которые ион создает в мишени за счет потерь энергии по мере проникновения вглубь, могут приводить к

нарушению кристаллической структуры, вплоть до ее полной аморфизации.

Поток вторичных частиц, инициированный облучением поверхности твердого тела ионами, помимо атомных частиц сопровождается также излучением элементарных частиц. Прежде всего это эмиссия электронов: **ионно-электронная эмиссия – (secondary ion electron emission)**. При облучении твердотельной мишени пучком ионов над ее поверхностью наблюдается ореол свечения. Это явление получило название **ионно-фотонная эмиссия – (ion photon emission)**. В некоторых случаях при бомбардировке ионами в мишени происходят атомные взаимодействия, которые испускают электромагнитное излучение с длинами волн в рентгеновской части электромагнитного спектра: **ионно-индуцированное рентгеновское излучение – (particle-induced X-ray emission)**.

Завершая классификацию основных явлений сопровождающих ионную бомбардировку поверхности твердых тел, отметим, что некоторые авторы доводят этот перечень до десятков пунктов, выделяя различные тонкости процесса взаимодействия. Например, рассеяние ионов разделяют на рассеяние с нейтрализацией или с перезарядкой, т.е. с захватом электронов, когда исходно положительный ион меняется знак на противоположный. Иногда распыление адсорбированных на поверхности примесей рассматривается как ионно-индуцированная десорбция. Авторы настоящей книги считают, что перечисленные в этом параграфе процессы являются базисом для построения методов ионно-пучкового диагностики поверхности, а некоторые дополнительные процессы, выделяемые рядом авторов, несомненно, должны учитываться при проведении исследований и интерпретации их результатов.

Важно подчеркнуть, что перечисленные выше процессы с разной степенью вероятности происходят **одновременно**.

Как было отмечено, явление имплантации ионов не используется напрямую для анализа твердотельных структур. Однако учет этого явления крайне важен для построения методов как элементного, так и структурного анализа поверхности. Это еще в большей степени относится к распылению. Действительно, распыление это эмиссия атомов, составляющих твердое тело.

Если разделить поток распыленных частиц по массам, то можно определить состав исследуемого объекта. Однако, поскольку

пока не удалось разработать эффективный детектор нейтральных частиц, распылению отводится другая роль в диагностике поверхности. Прежде всего это подготовка исследуемого образца, в ходе которой под действием ионного облучения с поверхности удаляются адсорбированные загрязнения. Во-вторых, распыление часто используется в сочетании с другими методами диагностики, например, с **электронной оже-спектроскопией (ЭОС)** для проведения анализа распределения элементного состава по глубине. Важную роль при этом играет явление **преимущественного распыления – (preferential sputtering)** одного из элементов многокомпонентного материала.

Пучки зондирующих частиц и условия проведения анализа

Прежде чем перейти к рассмотрению методов анализа, важно получить представление о параметрах зондирующего пучка. Как охарактеризовать ионный пучок? Прежде всего, это тип бомбардирующих ионов. Чаще всего в методах диагностики используются пучки газов: Н, Не, Аг или других благородных газов. Иногда используются ионы химически активных элементов: O_2 , Cs и др. Как правило в качестве зонда используются пучки атомных, молекулярных или кластерных ионов. В случае атомарных ионов Z_1 , порядковый номер химического элемента, уже определяет тип.

Следующим важным параметром частиц пучка является начальная энергия E_0 . В качестве единицы измерения энергии при описании ускоренных частиц традиционно используется внесистемная единица электронвольт (эВ). Электронвольт равен кинетической энергии, которую получает однозарядная частица, пройдя разность потенциалов 1 Вольт. Таким образом, связь эВ с джоулем, используемым в системе СИ, выражается через заряд электрона:

$$1\text{эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19}\text{Дж.} \quad (1)$$

Широко используются также кратные единицы: кэВ (10^3 эВ) и МэВ (10^6 эВ). В курсе лекций мы будем иметь дело с энергиями от единиц кэВ до нескольких МэВ.

Далее нас будет интересовать размер пучка. На сегодняшний день физики научились фокусировать ионы в область размером 30 нм. С другой стороны, бывают пучки, достигающие метровых размеров.

Для проведения анализа важно характеризовать диаметр пучка, поскольку он определяет, из какой области образца собирается информация о его составе. Естественно, что для анализа, как правило, не нужны метровые пучки, особенно в области физики наносистем, где работают с малыми объектами. Чаще всего используются пучки диаметром порядка миллиметра.

Пучок ионов – это направленное движение частиц одного заряда. Ток пучка в методах анализа, как правило, изменяется от наноампер до миллиампер. Плотность тока ионных зондов обычно не превышает мА/см². Использование более высокой плотности тока может приводить к нежелательным эффектам.

Важное значение для проведения анализа имеют условия эксперимента. Зондирующий пучок может падать под неким углом α (угол падения пучка принято отсчитывать от нормали к исследуемой поверхности). Анализ может проводиться в некотором направлении, определяемым полярным θ и азимутальным φ углами эмиссии вторичных частиц или излучений.

Анализ поверхности проводится в вакууме. В условиях низкого вакуума зондирующий пучок, а также поток вторичных частиц, могут размываться из-за столкновений с частицами остаточного газа. Сопровождающая эти процессы нейтрализация ионов пучка и вторичных частиц может приводить к неконтролируемым изменениям анализируемых параметров. Кроме того, известно, что молекулы остаточного газа, подлетая к исследуемому образцу, могут адсорбироваться на его поверхности, создавая слой нежелательных загрязнений. Количество таких частиц N , падающих на единицу площади поверхности за 1 с, равно:

$$N = 3,5 \cdot 10^{22} \frac{p}{(MT)^{1/2}} \left[\frac{\text{ат}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}} \right]. \quad (2)$$

где p – остаточное давление в среде (торр), в которую помещен образец, M – масса частицы остаточного газа (а.е.м) и температура T (К). Если предположить, что коэффициент прилипания молекул остаточного газа равен единице, то в вакууме при давлении 10^{-4} Па поверхность за секунду покрывается монослоем адсорбата. Таким образом очевидно, что поверхностно чувствительные методы анализа, к которым относится ионно-пучковая диагностика твердых тел, будет давать информацию не об исследуемом объекте, а об адсорбированном слое. Поэтому очень важно контролировать

вакуумные условия проведения эксперимента и учитывать их при анализе полученных результатов.

Наконец, при проведении анализа необходимо контролировать параметры мишени. Основной термодинамический параметр, который определяет состояние вещества – температура. Поэтому очень важно в экспериментах по определению состава и структуры контролировать температуру мишени. Иногда априори необходима информация о кристаллической структуре исследуемого объекта. Важно контролировать также исходную топографию изучаемой поверхности.

Итак, основная задача этой книги дать информацию и современных методах ионно-пучковой диагностики твердотельных структур. Описание того или иного метода диагностики будет начинаться с физического базиса, т.е. с описания рабочего явления, на котором он основан. Будет представлена инструментальная составляющая метода. И, наконец, в каждом рассмотренном случае, будут представлены результаты анализа и их интерпретация.

Когда речь идет о методах элементного и структурного анализа поверхности твердых тел, в первую очередь возникает вопрос о чувствительности метода: какую минимальную концентрацию компонента можно определить? Этот главный вопрос будет обосновываться как с точки зрения теории используемого рабочего явления, так и точки зрения ограничений, накладываемых используемой аппаратурой. Важное значение, особенно на современном этапе, представляют такие характеристики описываемых методик как латеральное разрешение (распределение по поверхности), так и разрешение при анализе распределения элементов по глубине. Особое внимание при обсуждении этих параметров будет уделено рассмотрению разрешения анализа по глубине.

Литература

1. Т. Джайядевайя, Р. Ванселов. Новое в исследовании поверхности. Пер. с англ. под ред. В.Б. Сандомирского и А.Г. Ждана. «МИР», М., 1977, 371 с.
2. А. Зандерны. Методы анализа поверхности. Пер. с англ. под ред. В.В. Кораблева и Н.Н. Петрова. «МИР», М., 1979, 582 с.

3. Л. Фрименс, Дж. Вэнник и В. Декейсер. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел. Пер. с англ. под ред. В.И. Раховского. «МИР», М., 1981, 467 с.
4. В.Т. Черепин, М.А. Васильев. Методы и приборы для анализа поверхности материалов. Справочник. Наукова думка, Киев, 1982, 399 с.
5. Л. Фелдман, Д. Майер. Основы анализа поверхности и тонких пленок: Пер. с англ. –М.: Мир, 1989, 344 с.

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПЫЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКЕ

Долгое время с момента открытия в 1852 году [1] явление распыления относилось к разряду термоэмиссионных явлений. Согласно существовавшим представлениям [2] в микроскопической области вокруг столкновения иона с поверхностью происходит разогрев мишени и, как следствие, испарение облучаемого ионами твердого тела. Однако в 1955 году Венер [3] опубликовал результаты исследований по распылению монокристаллов, которые радикально изменили представления о физических механизмах явления распыления. Венер облучал монокристаллы Ag пучком ионов Ag^+ с энергиями 50-100 эВ. Над поверхностью облучаемой мишени был установлен коллектор, на который осаждался распыленный материал. Картины осадка четко свидетельствовали о том, что распыление не изотропно, как это предполагала термическая гипотеза распыления [2], а наблюдается преимущественная эмиссия распыленного вещества вдоль направлений плотной упаковки атомов в кристалле – пятна Венеры. Эти эксперименты и последовавшие вскоре исследования Томпсона [4] энергетических распределений распыленных частиц убедительно показали, что в основе распыления лежит импульсный механизм, т. е. передача энергии за счет столкновений бомбардирующего иона с атомами мишени и последующих атом-атомных столкновений. Наиболее полно фундаментальные проблемы, связанные с выявлением механизмов и изучением основных закономерностей распыления изложены в трехтомной коллективной монографии [5-7].

Явление распыления играет важную роль в диагностике твердотельных структур. Достаточно отметить, что все сверхвысоковакуумные комплексы для анализа поверхности, производимые ведущими зарубежными фирмами, снабжаются ионной пушкой для очистки поверхности образцов и для их послойного травления.

Перед описанием механизмов распыления и основных закономерностей, которые важны для использования этого явления в элементном и структурном анализе поверхности, рассмотрим некоторые сведения из теории атомных столкновений.

1.1. Сведения об атомных столкновениях

1.1.1. Столкновение двух частиц

Рассматривая методы элементного анализа твердых тел, мы подразумеваем взаимодействие ионных пучков с поверхностью. Однако для понимания процессов, которые сопровождают взаимодействие ионов с веществом крайне важно иметь информацию о взаимодействии отдельного иона с атомом твердого тела.

На рис. 1.1 представлена схема столкновения двух атомарных частиц с массами m_1 и m_2 . До столкновения энергия первой частицы равна $E_0 = (m_1 \times v_1^2)/2$, а вторая частица покоится, т.е. $v_2 = 0$.

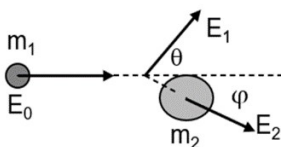


Рис.1.1. Схема столкновения двух частиц.

Если столкновение частиц происходит упруго, то E_1 – энергия частицы m_1 , рассеянной на угол θ , определяется выражением:

$$E_1 = \left[\frac{(m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + m_1 \cos \theta}{m_1 + m_2} \right]^2 E_0 = k E_0 \quad (1.1)$$

где k – кинематический фактор. А энергия второй частицы E_2 , которая называется атомом отдачи, описывается выражением:

$$E_2 = \gamma E_0 \cos^2 \varphi \quad (1.2)$$

где $\gamma = 4 \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2}$, а φ – угол рассеяния атома отдачи. Отметим, что углы θ и φ принято отсчитывать от направления первоначального движения частицы m_1 .

Выражения (1.1) и (1.2) можно получить из уравнений, отражающих законы сохранения энергии и импульса при упругом столкновении частиц m_1 и m_2 . Анализ представленных выражений показывает, что:

1. Если $m_1 > m_2$, то $(m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta) < 0$. Отсюда следует, что налетающая частица может рассеяться на углы θ от 0° до $\theta_{\max} = \arcsin(m_2/m_1)$.

2. Рассеяние назад, т.е. $\theta > \pi/2$, возможно только, если $m_1 < m_2$.

3. Угол рассеяния атома отдачи φ всегда меньше $\pi/2$.

Упругое столкновение атомных частиц означает, что состояние частиц не изменяется после столкновения. В то же время известно, что при столкновении одна из атомных частиц может перейти в возбужденное состояние или вовсе потерять электрон. Однако в интересующем нас диапазоне энергий сталкивающихся частиц энергия относительного движения E_0 значительно превосходит потенциал ионизации (порядка 15 эВ). Поэтому игнорирование этой величины слабо влияет на уравнение, описывающее закон сохранения энергии.

Итак, задачу рассеяния 2-х частиц, т.е. определение их энергии после взаимодействия можно решить, зная углы рассеяния. Очевидно, что это можно сделать, построив траектории движения частиц с учетом их взаимодействия.

1.1.2. Рассеяние в центральном поле

При переходе к системе, связанной с центром масс, задача о движении 2-х частиц сводится к рассмотрению движения одной частицы с приведенной массой $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ в поле, в котором потенциальная энергия $U(r)$ зависит только от расстояния r до некоторой точки – центра (рис. 1.2) [8]. Такое поле называют центральным.

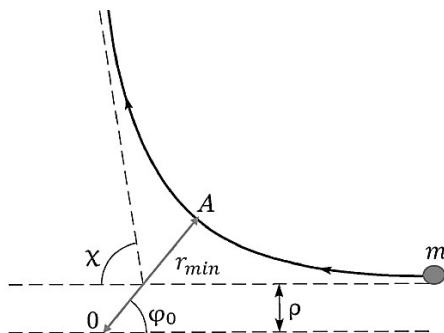


Рис. 1.2. Схема рассеяния частицы в центральном поле.

В [8] показано, что траектория частицы с **прицельным параметром** ρ в центральном поле симметрична относительно линии, соединяющей точку минимального приближения частицы и центра. Из рис. 1.2 следует, что угол рассеяния χ связан с углом φ_0 :

$$\chi = |\pi - 2\varphi_0| \quad (1.3)$$

Таким образом, зная потенциал взаимодействия $U(R)$ и учитывая, что φ_0 определяется выражением [8]:

$$\varphi_0 = \int_{z_{\min}}^{\infty} \frac{\frac{M}{r^2} dr}{\sqrt{2m[E - U(r)] - \frac{M^2}{r^2}}} \quad (1.4)$$

можно установить зависимость χ от прицельного параметра ρ . Равенство подкоренного выражения (1.4) нулю определяет так называемую точку поворота траектории – $r_{\min}$.

Итак, для решения задачи рассеяния отдельного иона с атомом твердого тела необходима информация о потенциале взаимодействия $U(r)$.

1.1.3. Потенциал взаимодействия

В рамках классической механики потенциал взаимодействия между двумя атомами или ионом и атомом определяется балансом сил отталкивания и притяжения между атомными ядрами и электронными оболочками. В интересующем нас диапазоне энергий сталкивающихся частиц (порядка нескольких десятков кэВ и более) притяжением можно пренебречь и взаимодействие частиц можно адекватно описать с использованием отталкивающих потенциалов. При больших относительных энергиях сталкивающихся атомных частиц, когда атомное ядро налетающей частицы проникает сквозь электронное облако другого неподвижного атома, происходит рассеяние заряженного ядра на заряженном ядре, описываемое кулоновским потенциалом:

$$U(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad (1.5)$$

Однако в общем случае, когда рассматривается взаимодействие двух атомов или иона и атома Бор [9] предложил использовать экранированный кулоновский потенциал $U(r)$:

$$U(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} f\left(\frac{r}{a}\right) \quad (1.6)$$

где Z_1 и Z_2 атомные номера иона и атома мишени, r – расстояние между налетающим ионом и ядром атома, e – заряд электрона, $f(r/a)$ – **функция экранирования**, учитывающая взаимодействие электронов с ядрами и взаимодействие электронных оболочек

сталкивающихся частиц, a – параметр экранирования, сопоставимый с величиной радиуса Бора.

Для описания потенциалов, учитывающих экранирование, был предложен целый ряд выражений:

– потенциал Бора:

$$U(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} e^{-\frac{r}{a}} \quad (1.7)$$

где $a = (a_0 k) / (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}$, a_0 – первый боровский радиус атома водорода, $k = (0,8-3,0)$ – константа для согласования с экспериментальными данными.

– потенциал Борна-Майера:

$$U(r) = A e^{-\frac{r}{a}} \quad (1.8)$$

Эти потенциалы являются эмпирическими. Вместе с тем, известны потенциалы, представляющие собой аналитическое приближение (Томас–Ферми [10-11] и Томас–Ферми–Дирак [12]), полученные при рассмотрении изменений электронной конфигурации сталкивающихся частиц на основе статистических описаний атома как ядра и окружающего электронного газа.

1.1.4. Сечение рассеяния

До сих пор, обсуждая проблему рассеяния, мы рассматривали взаимодействие двух частиц. Однако в реальности пучок одинаковых частиц, движущихся с одинаковой скоростью, взаимодействует с атомами твердого тела. Частицы пучка подлетают к атому поверхности с различными прицельными параметрами и, следовательно, рассеиваются на разные углы. Пусть dN – число частиц, рассеянных в единицу времени в интервал углов $(\chi, \chi+d\chi)$. Введем величину $d\sigma$, определяемую соотношением:

$$d\sigma = \frac{dN}{n}, \quad (1.11)$$

где n – плотность частиц в пучке. Это отношение называется **дифференциальным сечением рассеяния** и имеет размерность площади (рис. 1.3).

Значение сечения рассеяния, являющееся важной характеристикой рассеяния, определяется потенциалом взаимодействия между сталкивающимися частицами. Как видно из рис. 1.3 в интервал углов $(\chi, \chi+d\chi)$ попадут лишь частицы с прицельными

параметрами в интервале $(\rho, \rho+d\rho)$. Поскольку $dN=2\pi\rho d\rho n$, сечение рассеяния определяется выражением:

$$d\sigma = 2\pi\rho d\rho, \quad (1.12)$$

а для зависимости дифференциального сечения от угла рассеяния можно записать:

$$d\sigma = 2\pi\rho(\chi) \left| \frac{d\rho(\chi)}{d\chi} \right| d\chi. \quad (1.13)$$

Отметим, что выражение (1.13) определяет эффективное сечение в системе центра инерции. Для перехода к лабораторной системе можно воспользоваться формулами перехода [8]:

$$tg\theta_1 = \frac{m_2 \sin(\chi)}{m_1 + m_2 \cos(\chi)} \text{ и } \theta_2 = \frac{\pi - \chi}{2}. \quad (1.14)$$

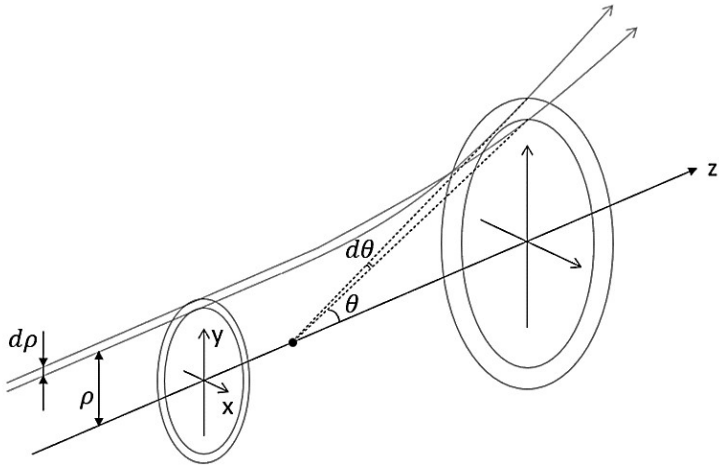


Рис. 1.3. К определению дифференциального сечения рассеяния.

Связь между углом рассеяния и прицельным параметром определяется выражениями (1.3) и (1.4). Подставив в это выражение кулоновский потенциал ($U=\alpha/r$) после интегрирования получим:

$$\varphi_0 = \arccos \frac{\frac{\alpha}{mv_\infty^2 \rho}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\alpha}{mv_\infty^2 \rho} \right)^2}}. \quad (1.15)$$

Из этого выражения получим:

$$\rho^2 = \frac{\alpha}{m^2 v_{\infty}^4} \cdot tg \varphi_0. \quad (1.16)$$

Это выражение с учетом соотношения (1.3) можно представить в виде:

$$\rho^2 = \frac{\alpha^2}{m^2 v_{\infty}^4} \cdot ctg^2 \frac{\chi}{2}. \quad (1.17)$$

После дифференцирования этого выражения по χ и подстановки в (1.13) получим:

$$\frac{d\sigma}{d\chi} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \cdot \frac{1}{\sin^4 \frac{\chi}{2}}. \quad (1.18)$$

Это выражение для дифференциального сечения рассеяния в системе центра масс называется формулой Резерфорда.

Итак, задача взаимодействия двух атомных частиц в классическом приближении решена. За рамками нашего рассмотрения остался вопрос о движении этих частиц в веществе. Впервые этот вопрос был рассмотрен Бором [9], который показал, что наряду с упругими взаимодействиями, которые приводят к потере энергии частиц при их движении в твердом теле, частицы испытывают и неупругие потери энергии, так называемые электронные потери. Они связаны с тем, что при движении в твердом теле ион в силу кулоновского взаимодействия, «ощущает» наличие не только атомов, но и электронов. Взаимодействуя с электронами твердого тела ион растрчивает свою энергию. Естественно, что эти неупругие потери по-разному влияют на процессы, сопровождающие ионное облучение поверхности. Поэтому вид и роль неупругих потерь будет обсуждаться при рассмотрении конкретной методики элементного и структурного анализа поверхности.

1.2. Механизм распыления

К настоящему времени принято считать, что основным механизмом, определяющим распыление поверхности в указанном интервале энергий бомбардирующих ионов, является каскадный механизм распыления. Суть этого механизма состоит в следующем. Бомбардирующий ион И, проникая в твердое тело, сталкивается с атомом мишени А1 (рис.1.4) **Атом отдачи** А1, получив в результате столкновения энергию, определяемую выражением (1.1), в свою очередь сталкивается с атомом А21 (атом отдачи второго поколения).

А рассеянный на атоме бомбардирующий ион сталкивается с атомом A_{22} . Таким образом если перед первым столкновением в мишени была только одна движущаяся частица, то после столкновения A_1 - A_{21} и I - A_{22} в мишени движется уже четыре частицы. А на следующем этапе взаимодействия число движущихся в мишени возрастает как минимум в два раза. Таким образом, в мишени возникает **каскад атомных столкновений**, распространяющийся как вглубь, так и к поверхности мишени. Развитие каскада столкновений прекращается, когда бомбардирующий ион или атом отдачи некоторого поколения будут иметь меньшую кинетическую энергию, чем так называемый порог смещения E_d . Когда атомы P , расположенные на поверхности, получают импульс, направленный в вакуум, и энергию достаточную для преодоления их сил связи в мишени, такие атомы распылятся. Если плотность движущихся атомов в каскаде мала, то каскад называется линейным.

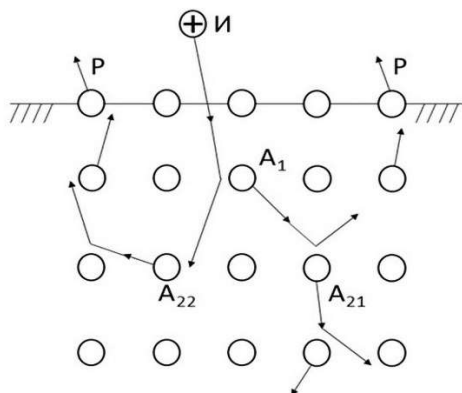


Рис. 1.4. Схема, иллюстрирующая каскадный механизм распыления.

При описании каскадного механизма распыления мы не акцентировали внимание на кристаллической структуре мишени. Как и в теории Зигмунда [8] твердотельная мишень рассматривалась нами в отсутствие ионного облучения как газ, т.е. среда с неупорядоченным расположением атомов невзаимодействующих частиц [13]. Такой подход вполне оправдан в случае распыления поликристаллов. Если размер кристаллических зерен значительно меньше размеров ионного зонда, эффекты, связанные с анизотропией распыления [3] и влиянием каналирования [5], усредняются.

При некоторых условиях облучения плотность столкновений в каскаде может возрасти, приводя к возникновению нелинейных каскадов [14,15] или так называемых **тепловых пиков** [16,17] (рис. 1.5). В режиме тепловых пиков быстрые смещенные атомы, двигаясь в твердом теле, теряют свою энергию, передавая ее соседним атомам. Пространственная плотность движущихся атомов настолько высока, что большинство атомов внутри объема теплового пика находится в движении, т. е. можно говорить о некоторой температуре, соответствующей энергии, поглощенной в этом объеме. Зигмунд представил область теплового пика как идеальный газ с локальной температурой T_p , определяемой соотношением: $(3/2)kT_p = \dot{E}$, где $\dot{E}$ – средняя энергия, приходящаяся на один атом внутри объема теплового пика. Вследствие высокой плотности атомов с $\dot{E} = 1$ эВ давление в области теплового пика может достигать $\sim 10^5$ атм. Это, вероятно, приводит к возникновению ударных волн. Однако до сих пор не установлено определяется ли в этом случае распыление термическим переносом энергии или возможно возникающей ударной волной.

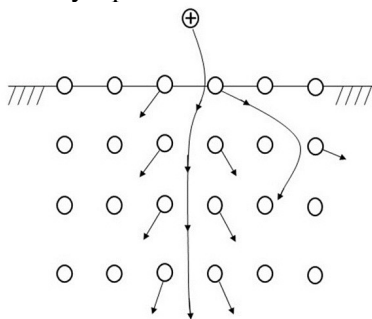


Рис. 1.5. Схема механизма распыления в режиме тепловых пиков.

Отметим, что режим тепловых пиков реализуется при облучении твердых тел тяжелыми ионами высоких энергий. Поэтому проявление этого режима при проведении ионно-пучкового анализа является крайне маловероятным.

Очевидно, что размер области, в которой развивается каскад атомных столкновений (как латеральный, так и по глубине мишени) определяется энергией бомбардирующих ионов. На рис. 1.6 представлены результаты Монте-Карло расчетов траекторий ионов

Ag^+ с энергией 4 кэВ, бомбардирующих неупорядоченную мишень Cu [18].

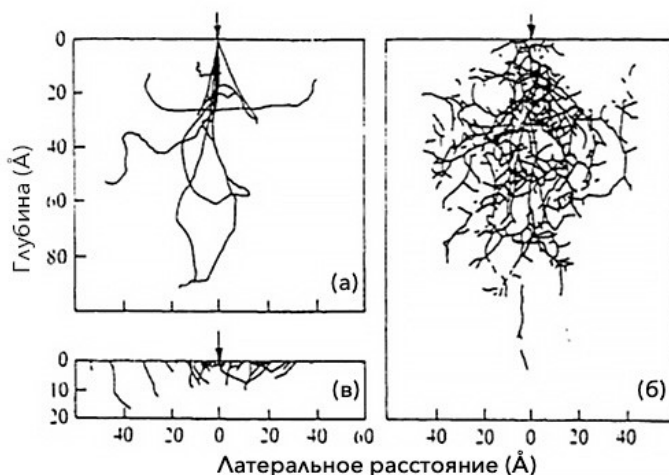


Рис. 1.6. Результаты Монте-Карло расчетов [18]: (а) – траектории 10-ти бомбардирующих ионов Ag^+ с энергией 4 кэВ, б – события распыления для 50-ти ионов Ag^+ , падающих с различными прицельными параметрами к поверхностному атому и (в) – события распыления для 50-ти ионов, падающих ионов Ag^+ с различными прицельными параметрами к поверхностному атому.

Представленные расчеты показали (рис. 1.6), что распыленный атом покидает мишень вдали от места падения иона. Расстояние от точки падения иона до места эмиссии атома определяется прицельным параметром бомбардирующего иона. Поскольку в сечении пучка ионы распределены случайным образом, эмиссия атомов также распределена по поверхности мишени случайно.

Необходимо отметить еще одну особенность процесса распыления. Во введении отмечалось, что плотность тока пучка зондирующих ионов не превышает 1 мА/см^2 . Это означает, что на поверхность мишени площадью $100 \times 100 \text{ Å}^2$ за 1 с падает 6×10^3 ионов. Таким образом, можно предположить, что время между падениями отдельных ионов на мишень составляет 16 мс. Отдельный ион создает в мишени возмущение в виде атомных столкновений, которые приводят к распылению атомов или эмиссии вторичных частиц другого типа. Механизм формирования такого

возмущения будет рассмотрен в следующем параграфе. Сейчас же отметим, что с помощью молекулярно-динамического моделирования было установлено [19], что время такого возмущения, инициированного ионом Ag^+ с энергией 10 кэВ в семи различных элементах (Al, Ni, Cu, Pt и др.) не превышает 4 пс. Таким образом очевидно, что область мишени, в которую упал первый ион, успевает релаксировать до прилета следующего иона.

1.3. Характеристики процесса распыления

Явление распыления приводит к разрушению облучаемой ионами поверхности. Степень разрушения поверхности определяется **коэффициентом распыления** (Y или S), который представляет среднее число распыленных из мишени атомов, приходящихся на один бомбардирующий ион:

$$Y \left[\frac{\text{ат}}{\text{ион}} \right] = \frac{N_{\text{ат}}}{N_{\text{ион}}} \quad (1.19)$$

где $N_{\text{ат}}$ – число атомов, покинувших твердое тело после падения на его поверхность $N_{\text{ион}}$.

Зная коэффициент распыления и конкретные условия облучения, мы можем определить скорость эрозии (распыления) поверхности. Пусть цилиндрический ионный пучок диаметром d током i облучает мишень с атомным весом A и плотностью ρ . Если за время облучения t на мишень упадет $N_{\text{ион}}$ ионов и распылится $N_{\text{ат}}$, можно записать, что:

$$N_{\text{ион}} = \frac{i \cdot t}{q}, \quad N_{\text{ат}} = \Delta m \frac{N_0}{A}, \quad Y = \frac{\rho \cdot h \cdot \pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot N_0 \cdot q}{A \cdot i \cdot t} \quad (1.20)$$

где Δm – вес распыленного вещества, N_0 – число Авогадро, h – толщина распыленного слоя.

Если известны параметры ионного зонда и коэффициент распыления, выражение (1.20) позволяет рассчитать толщину распыленного слоя h и скорость распыления поверхности h/t .

Коэффициент распыления, представляющий собой полное число эмитированных поверхностью частиц разных энергий в полупространство над мишенью, является интегральной характеристикой процесса. Для описания распыления часто используются дифференциальные характеристики. Это прежде всего пространственное распределение распыленных частиц:

$$\frac{d^2Y}{d\varphi d\theta}, \quad (1.21)$$

где φ – азимутальный, а θ – полярный углы вылета распыленных частиц, и распределение частиц по энергиям, распылённых в некоторый телесный угол $d\Omega$:

$$\frac{d^2Y}{dEd\Omega} \quad (1.22)$$

Ниже будут рассмотрены зависимости представленных характеристик от параметров ионного облучения, свойств бомбардируемых материалов и условий облучения.

1.3.1. Зависимость коэффициента распыления от энергии и типа ионов

1.3.1.1. Поликристаллические мишени. Очевидно, что основные характеристики распыления, перечисленные выше, зависят от параметров ионного облучения. На рис. 1.7 представлена зависимость коэффициента распыления поликристалла Al от энергии различных типов бомбардирующих ионов [20]. Видно, что при определенной энергии коэффициент распыления возрастает с увеличением массы бомбардирующего иона.

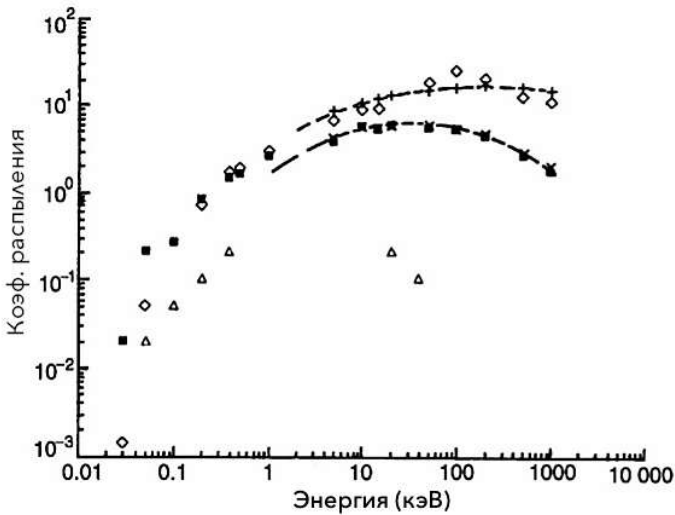


Рис. 1.7. Зависимость коэффициента распыления поликристалла Al от энергии бомбардирующих ионов: Δ – He⁺, $\square$ – Ar⁺, $\diamond$ – Xe⁺.

Из рисунка видно, что для всех типов ионов зависимость $Y(E)$ имеет максимум при энергии в единицах (кэВ), значение которой близко к атомному номеру иона (а.е.м). Для того чтобы понять зависимость $Y(E)$ рассмотрим некоторые детали процесса распыления.

Как видно из рис. 1.6 при бомбардировке мишени ионами Ag^+ с энергией 4 кэВ каскад атомных столкновений инициируется в достаточно большой области, простирающейся на глубину до 80 Å. В то же время оценка, выполненная в рамках теории линейных каскадов [5], показала, что глубина выхода распыленных частиц составляет 5 Å. В компьютерном исследовании [22] получены более достоверные данные о глубине выхода. Показано, что доминирующая часть атомов распыляется из двух верхних атомных слоев мишени (2,5 Å) и что распределение по глубине выхода практически не зависит от энергии пучка бомбардирующих ионов от 0,2 до 200 кэВ.

Увеличение коэффициента распыления в области энергий ионов выше **пороговой энергии распыления** E_p (величина E_p , т.е. энергии при которой начинают детектироваться распыленные атомы, составляет порядка нескольких десятков электронвольт [5]) связано с тем, что с ростом энергии иона уменьшается сечение взаимодействия ион-атом и вследствие этого область, в которой формируются каскады атомных столкновений, смещается вглубь мишени. С ростом энергии иона увеличивается энергия, передаваемая атомам мишени. За счет этого возрастает число атомов отдачи, что и приводит к возрастанию коэффициента распыления, который достигает своего максимального значения при определенной энергии бомбардирующих ионов.

При дальнейшем увеличении энергии бомбардирующих ионов сечение рассеяния падающих ионов уменьшается настолько, что зона образования каскадов столкновений смещается достаточно далеко вглубь мишени. При этом начинает образовываться разрыв между активным слоем, в котором выделяется энергия падающего иона и слоем, определяющим выход распыленных частиц: всё меньше энергии «подкачивается» в этот слой. Поэтому после достижения максимума коэффициент распыления убывает с ростом начальной энергии бомбардирующих ионов.

Отметим, что в работе [20] собраны экспериментальные и теоретические данные в виде зависимости коэффициента

распыления $Y(E)$ большого набора одноэлементных мишеней, облучаемых различными ионами. Эти данные были оцифрованы и представлены на сайте [21].

1.3.1.2. Зависимость коэффициента распыления монокристаллов от энергии бомбардирующих ионов. При обсуждении распыления монокристаллических мишеней необходимо учитывать явление (или механизм), которое было обнаружено с помощью компьютерного моделирования при исследовании фокусонного [5,23] механизма распыления. Анализируя траектории бомбардирующих ионов, движущихся вдоль плотноупакованных кристаллографических направлений, Робинзон и Оуэн заметили, что некоторые ионы проникают глубоко в мишень [24,25]. При движении в «канале», образованном плотно упакованными атомными рядами или плоскостями, такие ионы последовательно рассеиваются на небольшие углы, продолжая двигаться вдоль оси канала (рис. 1.8). Это явление (или механизм), получившее название **каналирование ионов**, было подтверждено впоследствии в целом ряде экспериментов. Очевидно, что при движении вдоль канала, рассеиваясь на малые углы, каналированные ионы передают незначительную часть своей энергии атомам мишени и, таким образом, не вносят вклад в распыление.

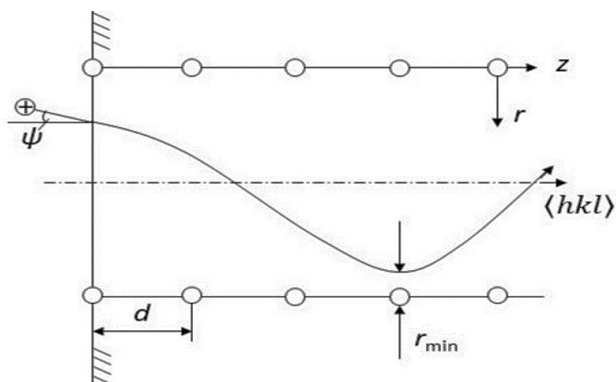


Рис. 1.8. Движение иона в канале, образованном двумя рядами атомов в плотноупакованном кристаллографическом направлении: Ψ – угол между направлением движения бомбардирующего иона и осью канала (кристаллографическим направлением $\langle hkl \rangle$), d – расстояние между атомами вдоль цепочки.

Теория каналирования ионов в кристаллах была разработана Линдхардом [26]. Для описания движения частицы в поле, образованном струнами (или цепочками) атомов вдоль плотноупакованных кристаллографических направлений или атомными плоскостями. Линдхард ввел средний потенциал $U(r)$ на расстоянии r от цепочки атомов с периодом d :

$$U(r) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dz}{d} V(\sqrt{z^2 + r^2}) \quad (1.23)$$

Для того чтобы ион, влетающий в канал под углом Ψ , продолжал движение в режиме каналирования, его минимальное сближение с цепочкой атомов – $r_{\min}$ должно удовлетворять условию:

$$r_{\min} > \Psi d \quad (1.24)$$

Очевидно, что при увеличении угла Ψ до некоторого значения, которое называется **критическим углом каналирования** Ψ_1 , неравенство (1.24) нарушается, и ион выбывает из канала. Используя для вычислений экранированный атомный потенциал Линдхард получил выражение для непрерывного потенциала струны атомов:

$$U(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{d} \xi\left(\frac{r}{a}\right), \text{ где } \xi\left(\frac{r}{a}\right) = \left(\frac{r}{a}\right) - \log\left[\left(\frac{c \cdot a}{r}\right)^2 + 1\right] \quad (1.25)$$

где a – радиус экранирования Томаса-Ферми, $c=3$, Для больших энергий, когда $E > E' = 2Z_1 Z_2 e^2 \frac{d}{a^2}$, Линдхард получил следующее выражение для критического угла каналирования:

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{2Z_1 Z_2 e^2}{Ed}} \quad (1.26, a)$$

А для низких энергий, когда $E < E'$, критический угол определяется выражением:

$$\psi_2 = \left(\frac{c \cdot a}{d\sqrt{2}} \psi_1\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.26, б)$$

Результаты экспериментальных исследований зависимости коэффициента распыления различных граней монокристалла Cu от энергии бомбардирующих ионов Ag^+ представлены на рис. 1.9. Здесь же показана зависимость $Y(E)$ для поликристаллической мишени Cu.

Из рисунка видно, что, во-первых, максимум зависимости $Y(E)$ для монокристаллов наблюдается при более низкой энергии ионов. Во-вторых, в области энергий ионов выше энергии, соответствующей максимуму зависимости $Y(E)$ коэффициенты распыления монокристалла меньше коэффициента распыления поликристалла – $Y_{\text{поли}}$. И, наконец, значение коэффициента распыления грани (111) Си при энергиях ионов Ag^+ ниже 10 кэВ превышает $Y_{\text{поли}}$.

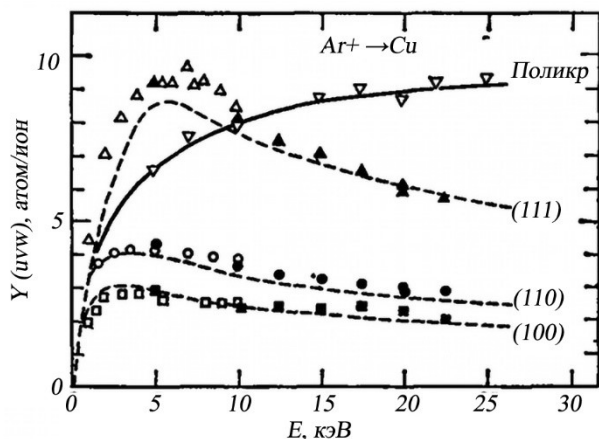


Рис. 1.9. Зависимость коэффициента распыления Си от энергии пучка ионов Ag^+ : отдельные точки – эксперимент, штриховые линии – расчет по теории прозрачности [28].

Для объяснения уменьшения распыления при облучении пучком ионов вдоль низко индексных кристаллографических направлений была предложена **модель прозрачности** [27,28]. Основываясь на теории каналирования [26] Ондерделинден предположил, что, если прицельный параметр бомбардирующего иона меньше $r_{\min}$, то ион рассеется на большой угол вблизи поверхности мишени и приведет к распылению. Если же его прицельный параметр больше $r_{\min}$, то ион перейдет в режим каналирования, проникая глубоко в кристалл. При этом создаваемые в глубине каскады атомных столкновений не достигают поверхности мишени, а, значит, не дают вклад в распыление.

Таким образом, в модели прозрачности пучок разделяется на две фракции: каналированная и неканалированная, и коэффициент распыления монокристалла связывается с коэффициентом

распыления неупорядоченной мишени (поликристалла) соотношением:

$$Y_{(hkl)}(E) = g\eta_{(hkl)}Y_{\text{поли}}(E) \quad (1.27)$$

где $\eta_{(hkl)}$ – неканализованная фракция ионного пучка, $Y_{\text{поли}}$ – коэффициент распыления поликристалла и g – подгоночный параметр. Величина $\eta_{(hkl)}$ рассчитывается из простых геометрических соображений (см. рисунок 1.10).

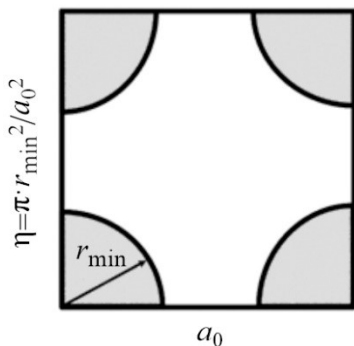


Рис. 1.10. К расчёту коэффициента прозрачности кристалла.

Для г.ц.к. кристаллов, к которым относится Cu, неканализованная фракция бомбардирующего пучка ионов, изменяется следующим образом: $\eta_{(111)} > \eta_{(100)} > \eta_{(110)}$.

1.3.2. Влияние угла падения ионного пучка на распыление

Результаты многочисленных экспериментов показали, что при увеличении угла падения коэффициент распыления возрастает (см. рис. 1.11) и после достижения максимума при $\alpha = 70^\circ - 80^\circ$ – резко падает [29, 30].

Такое поведение $Y(\alpha)$ можно понять, рассмотрев схему процесса распыления, представленную на рис. 1.12. В результате падения ионов с энергией E_0 вдоль нормали к поверхности в мишени формируется область (обозначена пунктирной зеленой линией), в которой развиваются каскады атомных столкновений. Очевидно, что коэффициент распыления пропорционален плотности атомных столкновений в зоне пересечения области формирования каскадов и поверхности мишени (выделена на рисунке черно-зеленой линией). Представим теперь, что при падении ионов под углом α пучок взаимодействует с виртуальной поверхностью, повернутой на угол α . В этом случае зона, в которой развиваются каскады атомных столкновений (обозначена красной линией), смещается ближе к реальной поверхности мишени, и область её пересечения с поверхностью (обозначена черно-красной линией) возрастает. Следовательно, возрастает и коэффициент распыления.

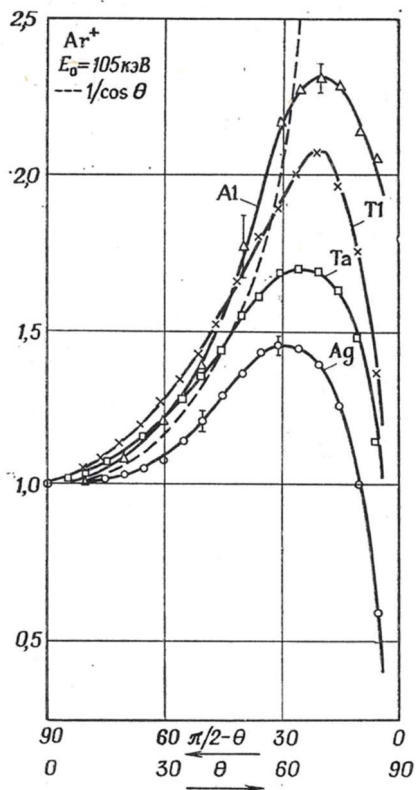


Рис. 1.11. Зависимость коэффициента распыления поликристаллических Al, Ti, Ag и Ta от угла падения пучка ионов Ar^+ [30].

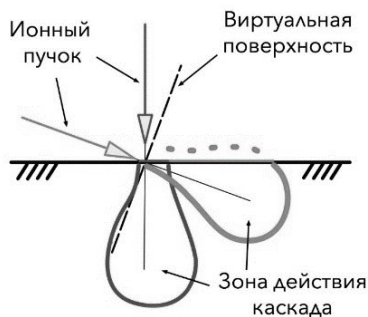


Рис. 1.12. К объяснению зависимости коэффициента распыления от угла падения ионного пучка.

Анализ экспериментальных данных показал, что зависимость $Y(\alpha)$ может быть аппроксимирована выражением:

$$Y(\alpha) = \frac{1}{\cos^m \alpha} \quad (1.28)$$

где m – подгоночный параметр ($m \sim 0,5 \div 2$), тогда как линейная каскадная теория распыления предсказывает m равным 1.

Очевидно, что резкое уменьшение распыления при больших углах падения связано как с отражением пучка падающих ионов. Вследствие рассеяния меньшая часть пучка дает вклад в распыление.

В случае облучения монокристаллической мишени в работах [29, 31] было экспериментально обнаружено, что каналирование оказывает влияние на зависимость $Y(\alpha)$. Некоторые результаты этих исследований представлены на рис. 1.13.

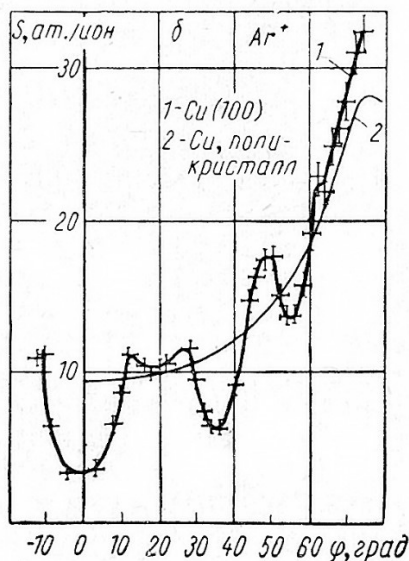


Рис.1.13. Зависимость коэффициента распыления грани (100) монокристалла Cu от угла падения пучка ионов Ag^+ с энергией 27 кэВ при повороте образца вокруг (110) [31]. Светлые точки – аморфизованная поверхность, черные точки – монокристаллическая мишень.

Из рисунка видно, при углах падения α , при которых направление падения бомбардирующих ионов совпадает с каким-

либо кристаллографическим направлением, коэффициент распыления монокристаллической мишени за счет эффекта каналирования бомбардирующих ионов уменьшается по сравнению с коэффициентом распыления поликристалла.

1.4. Влияние параметров мишени на распыление

1.4.1. Зависимость коэффициента распыления от атомного номера мишени

Венером был поставлен вопрос о том, как параметры облучаемого ионами материала влияют на его распыление [32]. В этом исследовании поликристаллические мишени 30-ти различных металлов облучались ионами He^+ , Ar^+ , Kr^+ и Xe^+ с энергиями от 100 до 600 эВ. Коэффициент распыления измерялся с помощью весовой методики (см. (1.39)). На рис. 1.14 представлен результат измерения зависимости Y от атомного номера мишени Z при бомбардировке ионами Kr^+ с энергией 400 кэВ. Аналогичный характер зависимости $Y(E)$ наблюдался и для бомбардировки мишеней ионами He^+ , Ar^+ и Xe^+ .

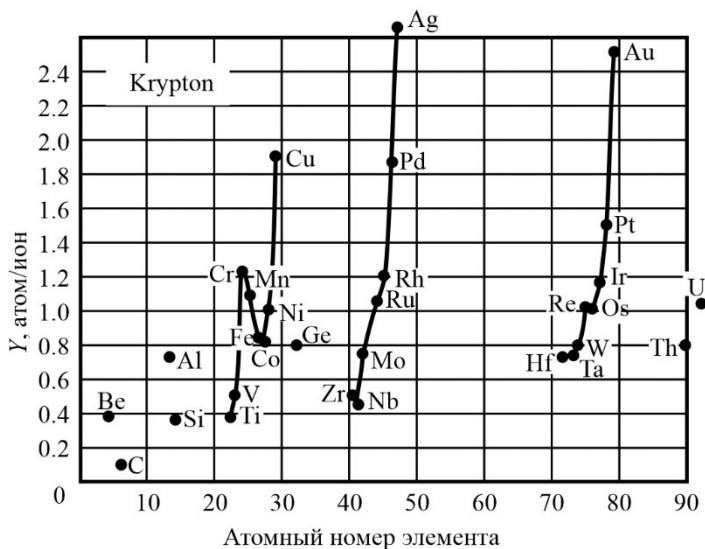


Рис. 1.14. Коэффициент распыления 30 элементов в зависимости от атомного номера при бомбардировке ионами Kr^+ с энергией 400 эВ [32].

Представленные зависимости $Y(E)$ при энергии бомбардирующих ионов 400 эВ демонстрируют периодическую зависимость от атомного номера, аналогичную обратной зависимости теплоты сублимации (или **энергии связи U_0**) элементной мишени. Другими словами, Венер продемонстрировал, что чем больше энергия связи атомов в мишени, тем меньше её распыление.

1.4.2. Температурные эффекты в распылении

Температура вещества является важным параметром, определяющим его фазовое состояние: структурное или магнитное. Кроме этого, необходимо учитывать, что температура мишени может косвенно влиять на распыление вследствие диффузии примесей из глубины мишени или усиливать процесс миграции атомов и примесей по поверхности. Помимо этого, температура может оказывать влияние на отжиг радиационных дефектов, индуцированных ионным облучением.

Многочисленные исследования зависимости коэффициента распыления поликристаллов и монокристаллов металлов от температуры мишени T показали, что в диапазоне температур от комнатной до $T \sim 0,8 T_{пл}$ изменяется слабо [33-40]. Например, коэффициент распыления поликристалла увеличивается при изменении температуры от 350 до 1000 К только на 5% [34]. При приближении температуры мишени к $T_{пл}$ обнаружено резкое возрастание коэффициента распыления [35, 40], которое может быть объяснено в рамках теории нелинейных эффектов: ослабление связи атомов в решетке при $T \sim T_{пл}$ приводит к перекрытию каскадов, создаваемых отдельными ионами, что и является причиной резкого возрастания распыления [14,15].

Известно, что ряд металлов обладает магнитными свойствами. Ферромагнитные материалы интересны тем, что при переходе температуры через точку Кюри (T_K) резко изменяются их свойства. У немагнитных материалов, например меди, при повышении температуры модуль упругости всегда уменьшается. Для никеля – типичного ферромагнетика при подходе температуры к точке Кюри наблюдается возрастание модуля упругости и, затем, после ярко выраженного излома при $T = T_K$, происходит переход в «нормальное» падение, свойственное немагнитным материалам [41].

Исследование влияния ферромагнитных свойств мишени на распыление было выполнено в работе [42]. Результат измерения $S(T)$

– температурных зависимостей коэффициентов распыления граней (100) и (110) монокристалла Ni в диапазоне, включающем точку Кюри, представлен на рис. 1.15. Образцы облучались ионами Ag^+ с энергией 15 кэВ, падающими по нормали к поверхности образца. Из рисунка видно, что в отличие от меди распыление никеля резко возрастает и претерпевает излом вблизи температуры $T \sim 360^\circ C$. Авторы предположили, что наблюдаемое изменение распыления происходит вследствие изменения межатомного потенциала взаимодействия при ферро-парамагнитном переходе.

В работе [43,44] температурная зависимость коэффициента распыления грани (001) Ni была измерена с меньшим по сравнению с работой [42] шагом по температуре (рис. 1.16). Обнаружено сильное возрастание распыления вблизи точки Кюри.

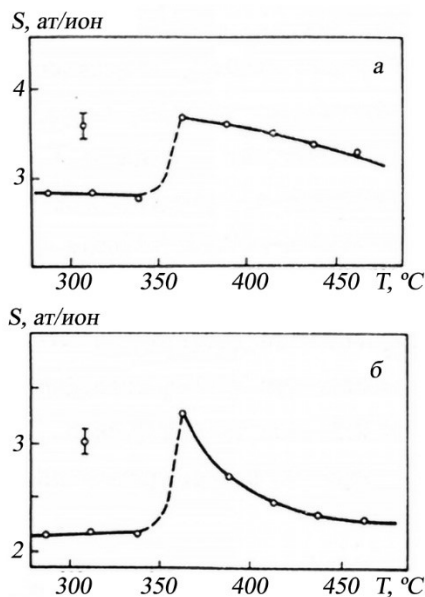


Рис.1.15. Зависимость коэффициента распыления монокристалла Ni: *a* – грань (111) и *б* – грань (110) от температуры при бомбардировке ионами Ag^+ с энергией 15 кэВ [42].

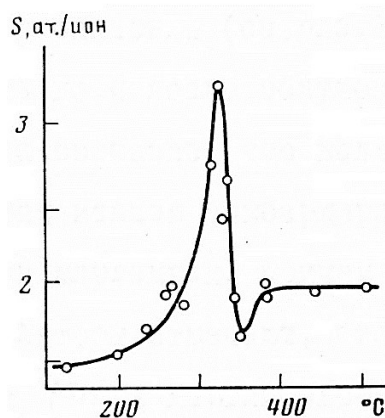


Рис. 1.16. Зависимость коэффициента распыления грани (001) Ni от температуры при облучении ионами Ag^+ энергией 20 кэВ. Ионный пучок падал в плоскости (100) под углом 40° относительно нормали [42].

Помимо никеля особенности распыления вблизи точки Кюри наблюдались и для других магнитных материалов. Результаты этих работ подробно рассмотрены в обзорной статье [44].

Кристаллическая структура некоторых материалов изменяется при изменении температуры. Известно, например, что при низких температурах кобальт образует гексагональную плотно упакованную (гпу) кристаллическую решетку (α -фаза), которая при $T=415^\circ\text{C}$ [108] перестраивается в кубическую гранецентрированную решетку (г.ц.к., β -фаза). При этом грань (0001) Со перестраивается в грань (111). Схема расположения атомов в верхних слоях, иллюстрирующая такую перестройку, показана на рис. 1.17.

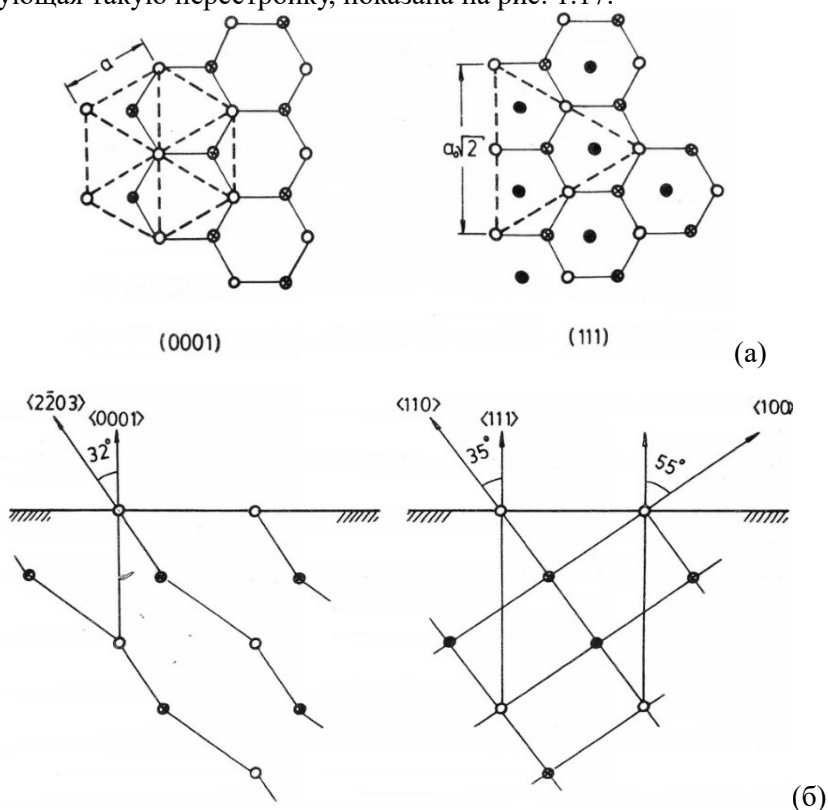


Рис. 1.17. а – расположение атомов в гранях (0001) г.п.у. и (111) г.ц.к. кобальта: о – атомы 1-го слоя, * – атомы 2-го слоя и • – атомы 3-го слоя; б – расположение атомов в плоскостях, перпендикулярных поверхности граней (0001) и (111).

Очевидно, что на зависимость коэффициента распыления от температуры кристалла должно оказать изменение его прозрачности при $\alpha \rightarrow \beta$ переходе. Оценка возможного изменения распыления по модели прозрачности показала, что при таком переходе распыление грани (0001) Co должно увеличиваться в 1,84 раза. Эксперименты по изучению температурной зависимости коэффициента распыления грани (0001) Co показали, что коэффициент распыления для кубической фазы кобальта увеличивается в 1,9 раз при бомбардировке поверхности ионами Ag^+ энергией 10 кэВ (см. рис. 1.18) [44].

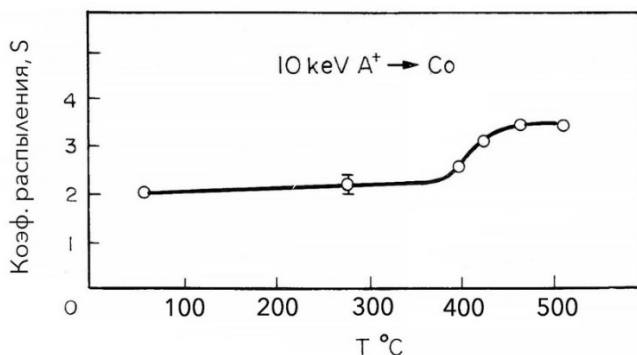


Рис. 1.18. Зависимость коэффициента распыления грани (0001) Co от температуры при облучении ионами Ag^+ с энергией 10 кэВ. Пучок падал по нормали к поверхности [44.]

Однако, при бомбардировке ионами Ag^+ и Xe^+ с энергиями выше 80 кэВ в зависимости коэффициента распыления от температуры были обнаружены особенности, которые будут обсуждаться ниже в главе 2.

Температурные эффекты наблюдались и при изучении распыления полупроводниковых материалов. Так при исследовании температурной зависимости коэффициента распыления грани (100) было установлено, что коэффициент распыления резко уменьшался при температуре $T \sim 300^\circ\text{C}$ [45].

Ранее было установлено, что облучение полупроводниковых материалов при температурах ниже некоторой **критической температуры** $T_{\text{кр}}$ уже при флюенсе $\sim 10^{15}$ ион/см² приводит к образованию на поверхности аморфного слоя, толщина которого сравнима с глубиной проникновения бомбардирующих ионов [46].

Поскольку флюенс облучения при измерении коэффициента распыления значительно превышал флюенс, соответствующий аморфизации, представленное на рис. 1.19 изменение в зависимости коэффициента распыления от температуры естественно связать с переходом аморфная поверхность-монокристалл.

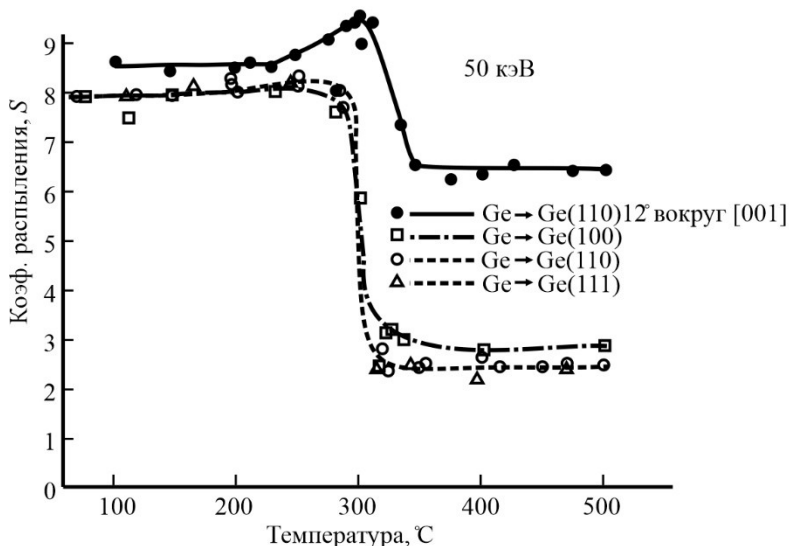


Рис. 1.19. Зависимость коэффициента распыления монокристалла Ge от температуры при бомбардировке поверхности ионами Ge^+ с энергией 50 кэВ.

1.5. Дифференциальные характеристики распыления

1.5.1. Угловое распределение распыленных частиц

Одной из важнейших характеристик распыления является пространственное распределение распыленных частиц. Во Введении отмечалось, что долгое время явление распыления относилось к разряду термоэмиссионных явлений. В 1955 году Венер опубликовал результаты своих исследований, которые радикально изменили представления о физических механизмах явления распыления [3]. На коллекторе, который был установлен над кристаллической мишенью, наблюдалось преимущественное осаждение материала

мишени вдоль низко индексных кристаллографических направлений: так называемые пятна Венеры или анизотропия распыления. Важно подчеркнуть, что «пятна Венеры» наблюдаются на фоне напыленного на коллектор вещества при полярных углах эмиссии θ от 0° до 90° и всех полярных углах φ .

При распылении поликристаллических мишеней пространственное распределение представляет собой суперпозицию распределений от различно ориентированных зерен. Очевидно, что в этом случае, пространственное распределение распыленных частиц определяется только полярным углом эмиссии θ . Венер изучил угловые распределения частиц, распыленных из поликристаллов Fe, Ni, Mo и Pt ионами Hg^+ с энергиями от 50 до 1000 эВ [47]. Некоторые результаты этих экспериментов показаны на рис. 1.20 где зависимость $Y(\theta)$ представлена в полярных координатах. Представленные зависимости нормированы таким образом, что площадь внутри кривых пропорциональна коэффициенту распыления. Из рисунка видно, что с ростом энергии распыление вдоль нормали к поверхности возрастает.

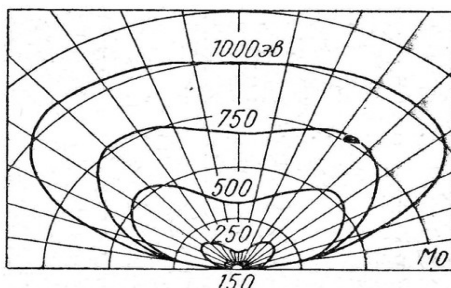


Рис. 1.20. Угловое распределение атомов, распыленных из Mo.

Общепринятая каскадная теория распыления [13] предсказывают косинусоидальное распределение распыленных атомов, соответствующее изотропным каскадам в бесконечной аморфной среде: $Y(\theta) \sim \cos\theta$. Однако в большинстве экспериментов, в которых реализовывался каскадный режим распыления, наблюдалась зависимость, $Y(\theta)$, которая может быть описана выражением [7, 48–51]:

$$Y(\theta) = Y_0 \cos^n \theta \quad (1.29)$$

где Y_0 – коэффициент распыления мишени вдоль нормали к поверхности, а $n > 1$. Такое распределение принято называть надкосинусным.

Зигмунд [52] обратил внимание на то, что за счет некомпенсированного рассеяния, распыленные при больших углах эмиссии атомы могут отклоняться к нормали к поверхности. Это может преобразовать чисто косинусоидальное угловое распределение [13] в форму, представляемую выражением (1.29), с n :

$$n = 1 + \left(\frac{8}{3}\right) N C_0^{3/2} \quad (1.30)$$

где N – атомная плотность мишени, а C_0 – константа, определенная в [5].

Известно, что для большинства металлов присуща текстура, т.е. большая часть зерен образца ориентирована в одном направлении. Очевидно, что при изучении угловых распределений в этом случае на результаты измерений могут оказать ориентационные эффекты, в частности преимущественное распыление вдоль низкоиндексных кристаллографических направлений. В п. 1.4.2 отмечалось, что полупроводниковые материалы аморфизуются под действием ионной бомбардировки. Поэтому изучение распыления таких материалов представляет большой интерес с точки зрения сравнения экспериментальных данных с теорией Зигмунда [13], в которой мишень представляет неупорядоченную (аморфную) среду.

Угловые распределения атомов, распыленных из аморфных Si и Ge при бомбардировке пучком ионов Ag^+ , падающим вдоль нормали к поверхности, были изучены экспериментально и с использованием компьютерного моделирования [50,51]. Флюенс облучения составлял $\sim 10^{18}$ ион/см². Для измерения угловых распределений с помощью обратного резерфордского рассеяния проводился анализ напыленного на бериллиевый или алюминиевый коллекторы материала. Величина n определялась из аппроксимации экспериментальных и рассчитанных угловых распределений выражением (1.29).

Результаты этих исследований представлены на рис. 1.21. Отметим, что для распыления Si и Ge оценка с использованием поправки Зигмунда (выражение (1.30)) дает $n = 1,32$ и $1,29$ соответственно (пунктирная линия на рис. 1.21). Из рисунка видно,

что выражение (1.28) хорошо согласуется с экспериментом в случае распыления Si, но сильно занижает значения n в случае Ge. Это означает, что одного эффекта некомпенсированного поверхностного рассеяния недостаточно, чтобы объяснить высокие значения n , обнаруженные экспериментально. Авторы объяснили увеличение n в случае распыления Ge особенностями, связанными с формированием каскада атомных столкновений. В отличие от распыления Si при бомбардировке Ge: ионы Ag могут рассеиваться обратно в сторону поверхности при однократном столкновении с более тяжелыми атомами Ge (см. п. 1.1). Такие ионы могут создавать атомы отдачи, ориентированные вблизи нормали к поверхности, что приводит и увеличению n .

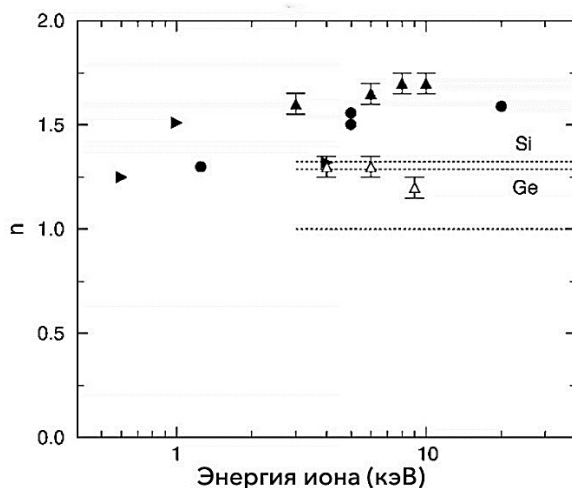


Рис. 1.21. Зависимость показателя n от энергии бомбардирующих аморфные мишени Si и Ge ионов Ag^+ : --- – [13], --- – [52], • – [71], N – [49], K – [51], C – [50]

1.5.2. Энергетические распределения распыленных частиц

Как уже отмечалось, исследования энергетических распределений распыленных частиц, выполненные Томпсоном [4] явились важным шагом в понимании физических механизмов распыления. В этих экспериментах с использованием время пролетной методики был измерен энергетический спектр частиц, распыленных из монокристалла Au, облучаемого ионами Ag^+ с энергией 40 кэВ. В

зависимости интенсивности распыления частиц Au от времени пролета наблюдался максимум, соответствующий энергии распыленных частиц около 10 эВ. Кроме того, в энергетическом спектре наблюдались распыленные частицы с энергиями вплоть до 330 эВ. При этом Хонигом было установлено, что основную часть распыленного вещества составляют атомы [53].

Детальное исследование энергетических распределений [7] показало, что максимум в энергетическом распределении распыленных частиц находится вблизи энергии, равной половине поверхностной энергии связи U_0 (рис. 1.22). Было показано, энергетическое распределение $Y(E)$ может быть представлено в виде:

$$Y(E)dE \sim \frac{EdE}{(E + U_0)^{3-2m}} \quad (1.31)$$

где m – показатель в степенном потенциале взаимодействия [13]. Выражение (1.31) называют **формулой Томпсона**.

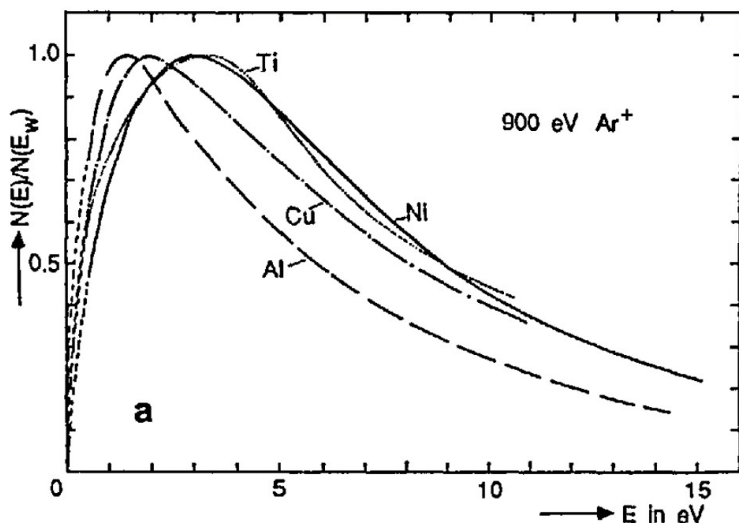


Рис. 1.22. Энергетический спектр распыленных атомов [54].

Многочисленные эксперименты показали, что положение максимума в зависимости $Y(E)$ практически не зависит от энергии бомбардирующих ионов. Экспериментально установлено, что увеличение E_0 приводит к тому, что «хвосты» в зависимости $Y(E)$

простираются до более высоких энергий. Показано, что форма «хвоста» хорошо аппроксимируется зависимостью E^{-2} в соответствии с предсказаниями каскадной теории распыления [13].

Установлено также, что $E_{\text{ср}}$ – величина средней энергии распыленных частиц составляет порядка 23 эВ. Это позволяет оценить так называемую **энергетическую эффективность** процесса распыления: $W = E_{\text{расп}}/E_0$, где $E_{\text{расп}}$ – энергия продуктов распыления. Воспользовавшись данными, представленными на рис. 1.9, из которого следует, что коэффициент распыления поликристалла Cu (Y_{Cu}) при облучении ионами Ag^+ с энергией $E_0 = 10$ кэВ равен 8 ат/ион, получим, что энергетическая эффективность процесса распыления составляет около 2-х %. Таким образом, очевидно, что только малая часть энергии ионного пучка расходуется непосредственно на распыление. Основная же энергия бомбардирующих ионов тратится на нагрев мишени и создание радиационных дефектов.

1.6. Распыление многокомпонентных материалов

При решении многих технологических задач, связанных с элементарным анализом твердотельных структур, исследователи чаще всего имеют дело с многокомпонентными материалами. Поэтому очевидно, что информация о распылении мишеней сложного состава крайне важна при рассмотрении результатов анализа.

В 1959 году Гилламом было впервые обнаружено явление **преимущественного распыления** [3]. В этой работе мишень, изготовленная из монокристаллического сплава Cu_3Au , облучалась ионами Ag^+ с энергией до 5 кэВ. С помощью просвечивающей электронной микроскопии было обнаружено, что преимущественное распыление атомов Cu при ионной бомбардировке приводит к образованию модифицированного поверхностного слоя, состав которого отличается от объемного состава, а толщина этого слоя сопоставима с глубиной проникновения бомбардирующих ионов.

Однако это замечательное открытие Гиллама долгое время оставалось в тени. И только в середине 1970-х годов, когда начали активно развиваться поверхностно-чувствительные методы элементного анализа поверхности, такие как электронная оже-спектроскопия (ЭОС), рассеяние ионов низких энергий и др.

фундаментальные аспекты экспериментов Гиллама были признаны и были начаты активные исследования этого явления.

1.6.1. Первые исследования преимущественного распыления

Первые эксперименты с использованием ЭОС показали, что состав поверхности двухкомпонентных материалов зависит от энергии бомбардирующих ионов [55, 56]. Результаты оже-анализа поверхности монокристалла InSb при последовательном облучении ионами Ar^+ : 0.5–3–0.5 кэВ продемонстрировали [55], что соотношение оже-сигналов основных компонентов изменяется при изменении энергии ионов (рис. 1.23).

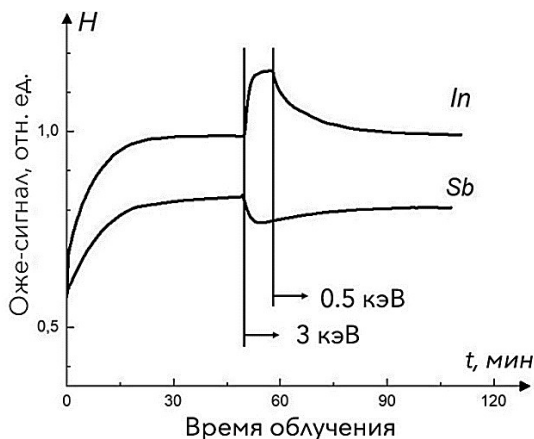


Рис. 1.23. Оже-анализ поверхности InSb при облучении ионами Ar^+ .

Позже было показано, что соотношение оже сигналов компонентов соединения WC зависит и от типа бомбардирующих ионов [56]. Отметим также, что в работах [55, 56] наблюдался определенный **переходный процесс** в изменении величины оже-сигналов компонентов при изменении энергии и типа бомбардирующих ионов.

Этот процесс был подробно изучен в работе [57], в которой мишень из поликристаллического сплава AgAu облучалась ионами Ar^+ с энергией 100 кэВ. Ионный пучок бомбардировал мишень по нормали к поверхности, а материал, распыленный под полярным углом $\theta=45^\circ$, последовательно осаждался на кассету с углеродными коллекторами (рис. 1.24,а). Флюенс ионного пучка при осаждении

материала на каждый коллектор был одинаковым и составлял 0.5×10^{16} ион/см². Углеродные коллекторы с осажденным материалом анализировали с помощью резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов He^+ с энергией 2 МэВ. Отношение $Y_{\text{Ag}}/Y_{\text{Au}}$, измеренное для первого коллектора (рис. 1.24,б), составило 1.8 и постепенно уменьшалось для каждого последующего коллектора. Было установлено, что для 10-го и последующих коллекторов это соотношение равно 1. Поскольку соотношение $Y_{\text{Ag}}/Y_{\text{Au}}$ было нормализовано к объемному составу мишени, это означает, что при флюенсе 5×10^{16} ион/см² распыление из переходного переходит в стационарный режим распыления.

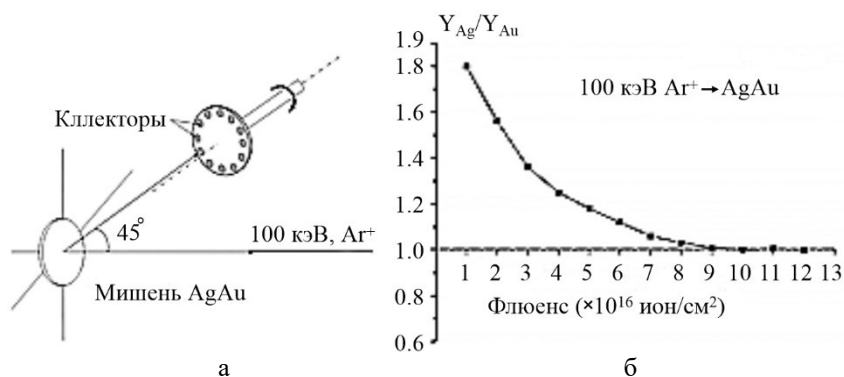


Рис. 1.24. Распыление сплава поликристаллического сплава AgAu ионами Ag^+ с энергией 100 кэВ: а – схема эксперимента, б – зависимость относительного выхода компонентов от флюенса [57].

Результаты этих экспериментов показывают, что, поскольку коэффициент распыления Ag больше соответствующего значения для Au, в начальный момент облучения серебро распыляется преимущественно. Благодаря этому концентрация Ag в верхнем слое мишени уменьшается, а концентрация Au увеличивается. После достижения определенного критического флюенса устанавливается **стационарный режим распыления** и при полярном угле $\theta=45^\circ$ состав распыленного материала соответствует объемному.

В работе [58] с помощью ЭОС было изучено преимущественное распыление бинарных сплавов Ag-Au, Au-Cu и Ag-Cu, облучаемых ионами Ag^+ с энергией 1 кэВ. Отметим, что сплавы Ag-Au и Au-Cu представляют собой однофазные системы с непрерывным набором твердых растворов во всем диапазоне

концентраций, в то время как Ag-Cu представляет собой двухфазную систему с температурой эвтектики 39,9 ат. % меди.

Установлено, что облучение сплава Ag-Au приводит к обогащению Au, обусловленному преимущественным распылением Ag и показано, что обогащение больше в самом верхнем поверхностном слое и уменьшается с увеличением глубины. Обогащение Au находится в качественном соответствии с коэффициентами распыления чистых элементов: $Y_{Au} = 3.6$ ат/ион, $Y_{Ag} = 3.8$ ат/ион. А в случае распыления сплавов Au-Cu изменение состава не наблюдалось. Авторы объяснили это с тем, что коэффициентов распыления чистого Au и чистой Cu равны: $Y_{Cu} = 3.6$ ат/ион. Во всех облученных сплавах Ag-Cu с разным содержанием Ag наблюдалось обогащение поверхности медью.

Отметим, что в этот же период был опубликован ряд теоретических работ, направленных на установление взаимосвязи между массами и поверхностными энергиями связи компонентов, входящих в состав многокомпонентной мишени, и парциальными коэффициентами распыления этих элементов. В частности, для случая однородного сплава, распыляемого в режиме линейного каскада, Зигмунд [59] вывел следующее соотношение для отношения парциальных коэффициентов распыления Y_i/Y_j при облучении двухкомпонентной мишени (i и j):

$$\frac{Y_i}{Y_j} = \left(\frac{C_i}{C_j} \right) \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{2m} \left(\frac{U_j}{U_i} \right)^{1-2m}, \quad (1.32)$$

где C_i , M_i и U_i – концентрация, масса и поверхностная энергия связи атома i -го компонента, соответственно и $0 \leq m \leq 0,2$. **Парциальный коэффициент** распыления Y_i компонента i определяется для многокомпонентного материала как среднее число распыленных i – атомов, приходящееся на один первичный ион. В работе [60] рассмотрена модель, в которой учитывается изменение только верхнего слоя, а состав под этим слоем не изменяется в процессе бомбардировки. Передача энергии атомам А и В верхнего слоя рассчитывалась согласно [61]. В рамках этой модели получено выражение для коэффициентов распыления компонентов:

$$\frac{Y_A}{Y_B} = \left[\frac{C_A + \gamma C_B}{C_B + \gamma C_A} \right] \frac{U_B}{U_A} \quad (1.33)$$

где γ – кинематический фактор в выражении (1.2). Пренебрегая влиянием поверхностной энергии связи в работе сделан вывод о том,

что поверхность должна обогащаться компонентом, имеющим меньшую концентрацию в мишени АВ.

Среди работ начального этапа исследований эффекта преимущественного распыления необходимо упомянуть работу по изучению распыления PtSi [62]. В этой работе с помощью РОР были изучены зависимости соотношения концентраций компонентов PtSi от глубины при облучении ионами Ag^+ различной энергии. Было обнаружено, что состав верхнего слоя мишени после облучения составляет Pt_2Si (рис. 1.25).

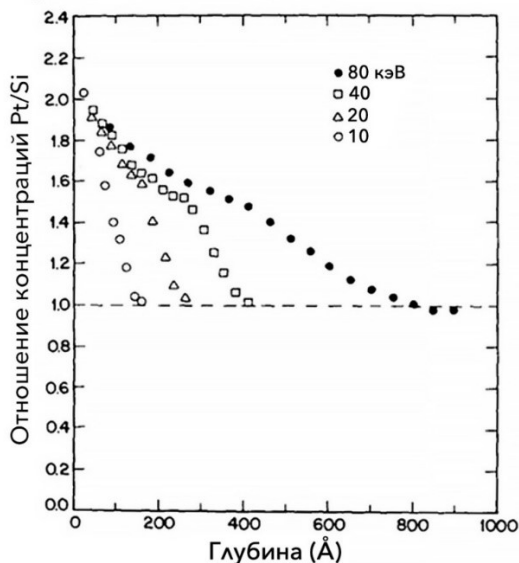


Рис. 1.25. Зависимость отношения концентраций компонентов PtSi от глубины для различных энергий бомбардирующих ионов.

Монотонное уменьшение соотношения концентраций Pt/Si с глубиной авторы объяснили диффузией, которая значительно возрастает в зоне проникновения бомбардирующих ионов. Поскольку разрешение РОР по глубине составляет около 6 нм, авторы не смогли сделать реальные выводы о составе самых верхних слоев мишени, ответственных за распыление. Тем не менее это исследование позволило сделать важные выводы:

- концентрация компонентов монотонно изменяется с глубиной;

– толщина **измененного слоя** соответствует глубине проникновения бомбардирующих ионов.

Вместе с тем экспериментальные и теоретические исследования распыления сплавов на основе никеля показали, что при повышенных температурах распределение концентрации компонентов сплава по глубине, формирующиеся при бомбардировке низкоэнергетическими ионами, являются немонотонными [63,64]. С помощью ЭОС было обнаружено, что **гиббсовская сегрегация** приводит к обогащению поверхности сплава CuNi становится обогащенным Cu при стационарном распылении ионами Ag^+ с энергией 5 кэВ [63]. Авторы предположили, что гиббсовская сегрегация пытается восполнить потери меди, вызванные преимущественным распылением Cu, обедняя медью второй и более глубокие подповерхностные слои. Было установлено, что толщина измененного слоя зависит от температуры и может значительно превышать глубину проникновения бомбардирующих ионов [64]. В то же время в работе [65] с использованием рассеяния ионов низких энергий в сочетании с распылением при облучении сплава CuNi при температуре образца $T=200^\circ C$ было установлено, что верхний монослой не обогащен каким-либо компонентом сплава, а низ лежащие слои обеднены медью.

Таким образом, первые исследования показали, что если парциальный коэффициент распыления компонента А больше соответствующего значения для компонента В, то в результате распыления поверхность мишени АВ будет обогащена компонентом В. Считалось, что концентрация компонентов монотонно изменяется с глубиной.

1.6.2. Угловое распределение материала, распыленного из сплавов

Очевидно, что информация об угловых распределениях частиц, распыленных из многокомпонентных материалов, представляет интерес как для целого ряда практических применений, так и для понимания механизмов эффекта преимущественного распыления. Венер [66, 67] изучил угловые распределения частиц, распыленных из сплавов FeNi, CuNi AgAu, при облучении ионами Ag^+ и Hg^+ с энергиями от 100 до 1000 эВ. Распыленное вещество осаждалось на коллектор. Распределение напыленного на коллектор

материала проводилось с помощью ЭОС. Результаты этих экспериментов представлены на рис. 1.26.

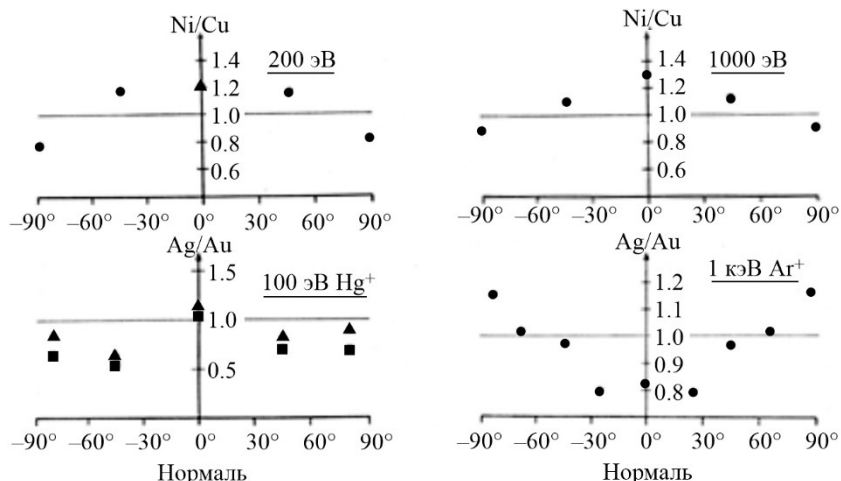


Рис. 1.26. Зависимость относительного выхода компонентов от полярного угла эмиссии при распылении сплавов NiCu и AgAu ионами Ar⁺ и Hg⁺.

При бомбардировке сплавов FeNi, CuNi и AgAu ионами Ar⁺ и Hg⁺, падающими по нормали к поверхности образца с энергией ниже 300 эВ, легкий компонент сплава распылялся преимущественно в направлении близком к нормали. Степень обогащения быстро убывала с увеличением энергии бомбардирующих ионов. Для объяснения этого эффекта была предложена модель, суть которой состоит в том, что легкие атомы, движущиеся вглубь мишени, могут отражаться вдоль нормали к поверхности от тяжелых атомов низлежащих слоев.

При увеличении энергии бомбардирующих ионов до 1 кэВ для сплавов FeNi и AgAu уже тяжелый компонент сплава обогащал поток атомов, распыленных в направлениях близких к поверхностной нормали. Однако объяснение этого эффекта в работах [66, 67] не приводится. Не комментируется также тот факт, что при увеличении энергии ионов до 1 кэВ для сплава легкий компонент по-прежнему распыляется преимущественно по нормали к поверхности.

Представляло интерес изучить угловые распределения компонентов, распыленных из многокомпонентных мишеней в

режиме линейных каскадов. Поэтому с целью выявления механизмов распыления многокомпонентных материалов были изучены угловые распределения атомов, распыленных из сплавов AgAu и CuPt ионами Ar^+ с энергиями от 10 до 320 кэВ [68, 69]. Доза облучения (флюенс) была не менее 8×10^{17} ион/см². Схема устройства для проведения эксперимента по распылению показана на рис.1.27.

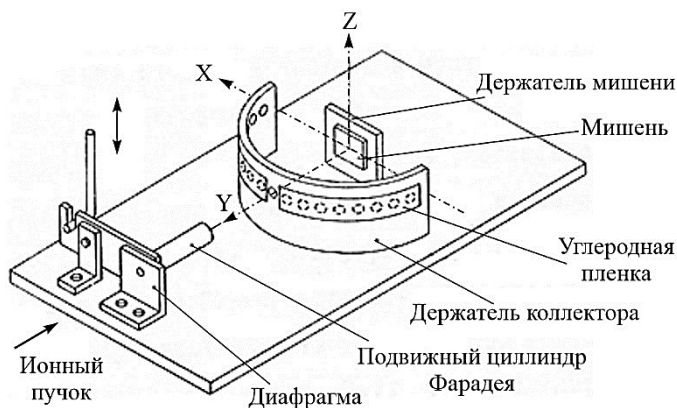


Рис. 1.27. Схема эксперимента по исследованию угловых распределений.

В качестве коллектора использовались алюминиевая фольга чистотой 99,95 и толщиной 0,1 мм или углеродная пленка с плотностью 50 мкг/см². Алюминиевая фольга крепилась на внутреннюю поверхность держателя. Для использования углеродного коллектора в держателе с шагом 7,5° были просверлены отверстия. Углеродная пленка крепилась к тыльной стороне держателя. Анализ материала, напыленного на коллектор, проводился с помощью рассеяния ионов He^+ с энергией 2 МэВ. Для регистрации рассеянных частиц использовался кольцевой детектор. Угол рассеяния составлял 178°. Спектр РОР, полученный при использовании углеродного коллектора показан на рис. 1.28.

Было обнаружено, что угловые распределения распыленных компонентов в изученном диапазоне энергий бомбардирующих ионов являются надкосинусными и что угловые распределения компонентов различаются: более тяжелый компонент сплава распыляется преимущественно по нормали к поверхности мишени, а

легкий компонент распыляется преимущественно под большими углами (рис. 1.29).

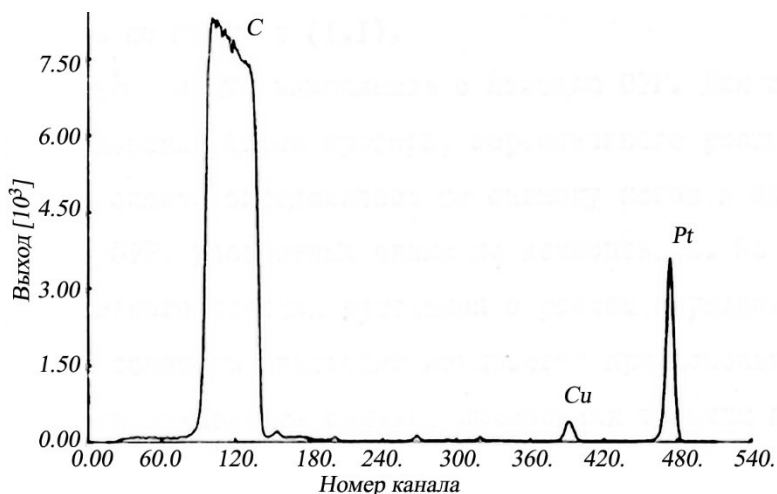


Рис. 1.28. Спектр РОР при анализе на углеродном коллекторе вещества, распыленного из сплава CuPt.

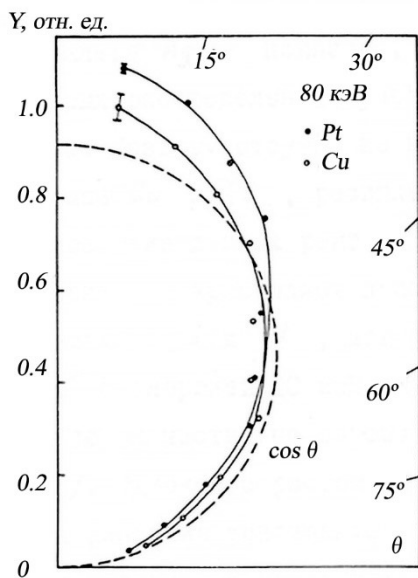


Рис. 1.29. Угловые распределения компонентов при распылении сплава CuPt ионами Ag^+ с энергией 80 кэВ.

Интегрирование измеренных в эксперименте угловых распределений показало, что состав распыленного потока в пределах

ошибки измерений соответствует объемному составу сплава (см. рис. 1.30). Этот результат является экспериментальным подтверждением предположения о том, что в стационарном режиме распыления состав потока распыленных частиц соответствует объемному составу мишени.

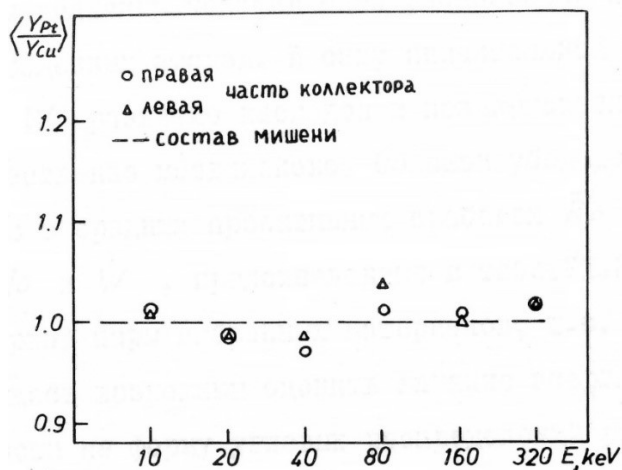


Рис. 1.30. Зависимость состава потока вещества, распыленного из сплава CuPt, от энергии бомбардирующих ионов Ar^+ . Состав потока нормирован на объемный состав сплава.

На рис. 1.31 представлены зависимости относительного выхода компонентов сплавов AgAu и CuPt от полярного угла вылета при бомбардировке ионами Ar^+ с энергией 80 кэВ. Отметим, что в мишени AgAu с помощью рентгеноструктурного анализа была обнаружена сильная кристаллическая текстура вдоль $\langle 111 \rangle$, в то время как мишень CuPt состояла из зерен с хаотической ориентацией. Этим объясняется особенность зависимости относительного выхода ($Y_{\text{Au}}/Y_{\text{Ag}}$) от угла эмиссии распыленных частиц, наблюдаемую в небольшом диапазоне углов вблизи $\theta = 35^\circ$. Представленные результаты отчетливо указывают на **нестехиометричность** распыления по углам выхода компонентов: по нормали преимущественно распыляется тяжелый компонент сплава, а при больших углах эмиссии — легкий.

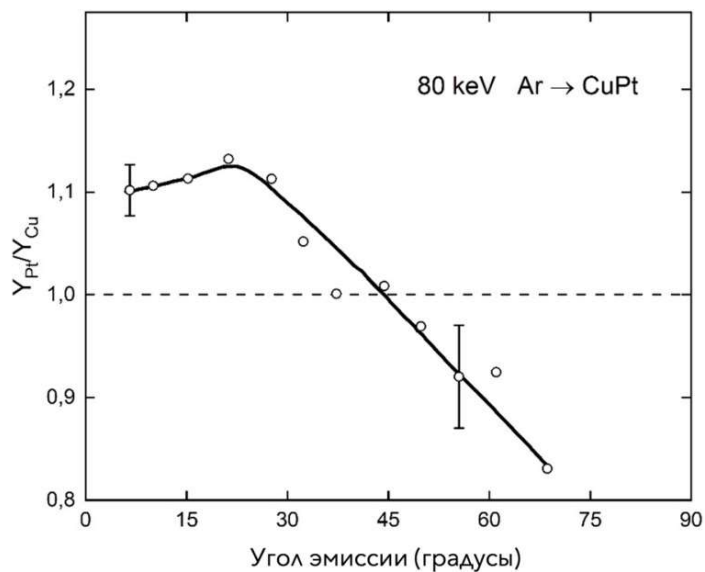
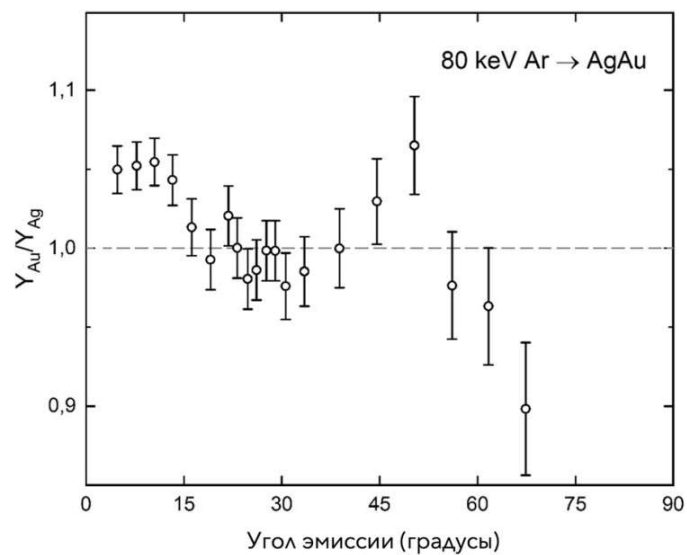


Рис. 1.31. Зависимость относительного выхода распыленных компонентов от угла вылета θ при облучении поликристаллических мишеней AgAu и CuPt ионами Ar^+ с энергией 80 кэВ.

В работе [70] предложена модель распыления двухкомпонентного материала, схематически показанную на рис. 1.32. Авторы предположили, что, если верхний слой мишени сильно обогащен компонентом А, то атомы А распыляются во все полупространство над мишенью, в то время как атомы В, происходящие из более глубоких слоев, предпочтительно эмитируются в узкий конус вокруг нормали к поверхности. Это предположение сопровождалось теоретическим рассмотрением, основанном на линейно-каскадной теории распыления. Авторы [70] показали, что наличие градиента концентрации компонентов в верхнем слое мишени, толщина которого сравнимой с глубиной выхода распыленных частиц (~ 0.5 нм), приводит к тому, что угловые распределения атомов, распыляемых из разных глубин различны. Сравнение теоретических результатов расчета с экспериментальными показало, что предсказания теории качественно согласуются с экспериментом, но дают значительно меньший относительный выход компонентов вдоль нормали к поверхности.

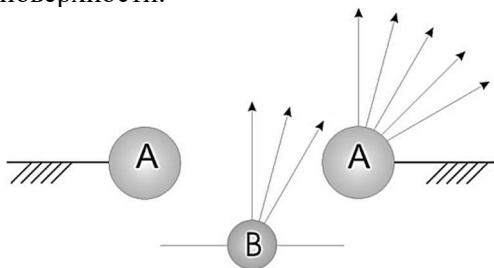


Рис. 1.32. К механизму формирования угловых распределений компонентов, распыленных из сплава [70].

Тем не менее, на основании модели, предложенной в [70], в работе [69] было высказано предположение, что в случае облучения CuPt ионами Ag^+ самый верхний поверхностный слой мишени CuPt обогащается Cu за счет индуцированной облучением гиббсовской сегрегации.

Поясним, что понимается под «индуцированной облучением гиббсовской сегрегацией». Известно, что движущей силой гиббсовской сегрегации является минимизация общей свободной энергии системы. Поэтому при нагревании твердого тела атомы твердого тела, имеющие меньшую поверхностную энергию связи, из подповерхностного слоя перемещаются в верхний слой, а атомы с

большей энергией связи, занимают их положение во втором слое. Гиббсовская сегрегация приводит к тому, что поверхность образца может быть покрыта монослоем сегрегирующего материала. При комнатной температуре мишени, когда гиббсовская сегрегация вряд ли возможна, и при облучении мишени ионами подвижность атомов твердого тела в зоне каскада атомных столкновений возрастает. Это создает условия для реализации **радиационно-индуцированной сегрегации (РИГС)**.

Возвращаясь к рассмотрению распыления отметим, что согласно рис. 1.32, атомы Cu распыляются в основном под большими углами эмиссии, в то время как атомы Pt испускаются преимущественно под углами, близкими к нормали к поверхности, как и наблюдалось в эксперименте.

Исследования распыления CuPt были продолжены в работе [71]. Авторы изучили влияние температуры на угловые распределения распыленных компонентов. В этих экспериментах сплав облучался ионами Ag^+ с энергиями 20 и 80 кэВ при температурах образца от $-196^{\circ}C$ до $550^{\circ}C$. Было установлено, что в области температур от $-196^{\circ}C$ до $300^{\circ}C$ зависимость относительного выхода компонентов от угла выхода Y_{Pt}/Y_{Cu} совпадает с аналогичной зависимостью, найденной в работе [70]. Однако измерения угловых распределений распыленных компонентов при температурах мишени выше $300^{\circ}C$ показали, что поток распыленных частиц сильно обогащен медью. В частности, при облучении сплава ионами Ag^+ с энергией 80 кэВ нормированный на объемный состав поток уменьшался от 1 до 0,63 при $T=400^{\circ}C$ и до 0,25 при $T=550^{\circ}C$. Обсуждая результаты авторы отмечают, что сегрегация при температурах ниже $300^{\circ}C$ в меньшей степени влияет на распыление.

В то же время можно сказать, что в данном исследовании продемонстрированы различия гиббсовской и радиационно-индуцированной сегрегации применительно к взаимодействию ионных пучков с поверхностью. Общим для этих видов сегрегации является то, что оба процесса стремятся минимизировать поверхностную энергию твердотельной структуры. Гиббсовская сегрегация включается, как только температура мишени достигнет определенного значения, и продолжает непрерывно действовать в течение всего эксперимента. Для сплава CuPt как следует из эксперимента это температура выше $300^{\circ}C$. В п. 6.2 отмечалось, что между падением ионов на площадь мишени, сопоставимую с

размером каскада атомных столкновений, происходит значительное время. При этом радиационно-индуцированная гиббсовская сегрегация включается лишь во время существования каскада. Это и отличает ионно-индуцированную гиббсовскую сегрегацию от термической гиббсовской сегрегации.

Завершая рассмотрение угловых распределений распыленных частиц, отметим, что в работах [69, 70] появилась идея о немонотонном профиле концентраций компонентов по глубине в измененном ионной бомбардировкой слое. Стало ясно, что за формирование измененного слоя ответственны не только каскады столкновений атомов, вызванные ионной бомбардировкой (т.е. распыление), но и радиационно-индуцированная гиббсовская сегрегация (РИГС), которая изменяет состав поверхности и тем самым влияет на процесс распыления.

1.6.3. Элементный состав самого верхнего слоя многокомпонентной мишени

В предыдущем параграфе показано, что элементный состав поверхности сплава оказывает существенное влияние на распыление многокомпонентной мишени. Однако до недавнего времени не было ответа на вопрос: «Как состав поверхности многокомпонентной мишени, облученной ионами, коррелирует с объемным составом?»

Зигмунд полагал, что состав самого верхнего слоя мишени связан с соотношением глубины выхода распыленных частиц и толщины сегрегационного слоя [72]: если глубина выхода распыленных частиц больше толщины сегрегационного слоя, тогда концентрация сегрегирующего компонента в самом верхнем слое мишени больше, чем объемная концентрация этого элемента. В случае, когда глубина выхода распыленных частиц меньше концентрации сегрегирующего компонента, концентрация этого компонента в самом верхнем слое мишени должна быть равна объемной. В то же время исследования поверхностного состава и структуры монокристаллического сплава Cu_3Pt с помощью спектроскопии рассеяния ионов низких энергий (СРИНЭ) показало, что самый верхний слой мишени обеднен сегрегирующим элементом – Cu (см. рис. 4 в [73]). Сплав Cu_3Pt облучали ионами Ag^+ с энергией 2 кэВ при комнатной температуре. Бомбардирующий флюенс был выше, чем 2×10^{16} ион/см² (т.е. достигался стационарный режим распыления). Было установлено, что концентрация Pt в самом

верхнем слое составляет 32%, в то время как объемное содержание Pt – 25% и, следовательно, концентрация Cu в самом верхнем слое меньше, чем в объеме. Таким образом, как мы видим, не было определенной ясности в вопросе о том, как состав самого верхнего слоя соотносится с объемным составом.

Попытка прояснить этот вопрос была предпринята в работе [74]. В этой работе образцы поликристаллических сплавов Ni_xPd_y и NiMoRe бомбардировались ионами Ag^+ с энергиями 3 и 4 кэВ. Облучение сплавов и анализ состава их поверхности *in situ* с использованием низкоэнергетического рассеяния ионов (СРИНЭ) проводились на установке Qtac¹⁰⁰ (IONTOF GmbH, Германия) [75,76].

Характеристики компонентов сплавов, использованных в экспериментах, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики компонентов использованных в экспериментах сплавов. Значения коэффициентов распыления элементов взяты из [20]. Достоверные данные о коэффициенте распыления Re отсутствуют

Элемент	Энергия связи, эВ	Коэффициент распыления, ат/ион	
		3 кэВ	4 кэВ
Ni	4,4	2,7	3,0
Pd	3,9	3,0	
Mo	6,8		1,7

При выборе материалов для исследования авторы исходили из следующих соображений. Коэффициенты распыления чистых элементов, входящих в состав сплавов Ni_xPd_y , имеют близкие значения: $Y_{Pd}/Y_{Ni}=1.1$. Однако в случае сплава NiMoRe коэффициенты распыления основных компонентов сильно отличаются: $Y_{Mo}/Y_{Ni}=1.8$. Конечно, при рассмотрении распыления многокомпонентных мишеней необходимо использовать не данные о коэффициентах распыления чистых элементов, а величины парциальных коэффициентов. Однако по ряду причин такие данные в настоящее время отсутствуют. Вышесказанное в равной степени относится и к проблеме с поверхностной энергией связи атомов. При интерпретации процесса распыления одноэлементных материалов в качестве значения поверхностной энергии связи обычно

используется величина теплоты испарения [6,77]. В многокомпонентной мишени поверхностная энергия связи компонентов может отличаться от соответствующего значения для чистых элементов. Однако в настоящее время данные о такой возможной разнице отсутствуют. Поэтому, рассматривая распыление сплавов, мы оперируем соответствующими значениями для чистых элементов, которые приведены в [20].

Результаты экспериментов представлены в табл. 2 и 3. Видно, что для сплавов Ni_xPd_y , для которых коэффициенты распыления компонентов близки, отклонение соотношения концентраций компонентов в самом верхнем слое от объемного значения составляет 1–3%. В то же время для сплава $NiMoRe$, в котором коэффициенты распыления компонентов сильно различаются, это отклонение составляет 28,5%. Следует отметить, что при облучении сплава Cu_3Pt , в котором коэффициент распыления сегрегирующего элемента – Cu значительно выше, чем коэффициент распыления Pt , отношение концентраций C_{Pt}/C_{Cu} в верхнем слое после облучения ионами Ar^+ также значительно возросло (на 28%) по сравнению с соотношением концентраций компонентов в объеме.

Таблица 2. Состав поверхности сплавов Ni_xPd_y , облученных ионами Ar^+ с энергией 3 кэВ.

Образец	Соотношение Ni/Pd в объеме	Измеренное соотношение Ni/Pd	Отклонение измеренного от объемного, %
Ni_5Pd	5	4,850	3
$NiPd$	1	0.99	1
$NiPd_5$	0,2	0,2	0

Таблица 3. Состав поверхности сплава $NiMoRe$, облученного ионами Ar^+ с энергией 4 кэВ.

	Ni , at. %	Mo , at. %	Re , at. %
Объемный состав	86	10,5	3,5
Состав облученной поверхности	82	14	4

Результаты исследования облученных ионами сплавов убедительно показали, что концентрация сегрегирующего компонента в самом верхнем слое поверхности мишени всегда меньше объемной концентрации этого элемента в исходном образце. В то же время продемонстрировано, что степень обеднения состава поверхностного слоя сегрегирующим элементом определяется разницей в коэффициентах распыления компонентов.

1.6.4. О модели распыления сплавов

Результаты исследований, представленные в предыдущем параграфе, убедительно показали, что модель формирования угловых распределений компонентов, предложенная в [70], а также предположения о причинах, приводящих к различному угловому распределению компонентов, высказанные в [70, 71], требуют серьезного пересмотра. Отметим, что выражение (1.32) предполагает достаточно сильную зависимость отношения парциальных коэффициентов распыления компонентов от соотношения их масс. Обратим внимание на тот факт, что в сплавах Ni_xPd_y преимущественно распыляется тяжелый компонент – Pd, который имеет более низкую поверхностную энергию связи, а из сплава $NiMoRe$ преимущественно распыляется более легкий компонент – Ni, который также имеет более низкую поверхностную энергию связи по сравнению с другими компонентами. Отметим также, что соотношение масс основных компонентов в обоих сплавах почти одинаково: $M_{Pd}/M_{Ni} = 106.4/58.7$ и $M_{Mo}/M_{Ni} = 95.9/58.7$. Однако результаты экспериментов показывают, что эффект массы оказывает слабое влияние на преимущественное распыление. Это свидетельствует о том, что выражение (1.32) также, как и модель [70], требует пересмотра.

В настоящий момент сценарий распыления многокомпонентного материала можно описать следующим образом. В начальный момент бомбардировки компонент с меньшей поверхностной энергией связи распыляется с поверхности мишени АВ преимущественно. Пусть это будет элемент А. Поскольку 80–90% атомов испускается из верхнего слоя [22], это приводит к снижению концентрации этого компонента в верхнем слое. В то же время в процесс включается радиационно-индуцированная гиббсовская сегрегация, которая направлена на компенсацию снижения концентрации компонента А в самом верхнем слое

мишени. Очевидно, что сегрегирующим элементом будет элемент, имеющий меньшую поверхностную энергию связи, то есть компонент А. Наряду с этим, процесс диффузии значительно усиливается в более глубоких слоях мишени из-за ионного облучения. Когда потоки частиц (поток распыленных атомов, поток частиц к поверхности из-за сегрегации и диффузии) стабилизируются, распыление переходит в стационарное состояние. При этом за счет конкурирующего действия преимущественного распыления одного из компонентов вследствие развития каскада атомных столкновений и радиационно-индуцированной сегрегации и радиационно-индуцированной диффузии формируется немонотонный профиль концентраций компонентов с глубиной, схематически изображенный на рис. 1.33 красной линией. Здесь также показан воображаемый профиль концентрации преимущественно распыляемого компонента сплава в случае отсутствия радиационно-индуцированной сегрегации (зеленая линия).

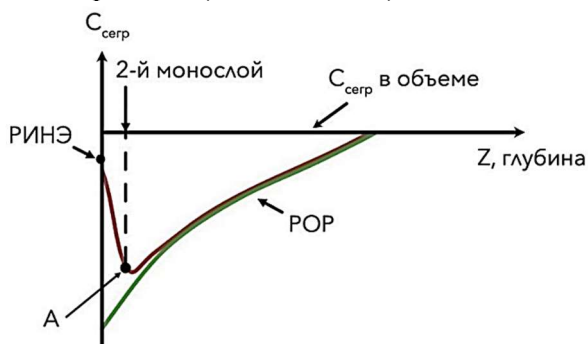


Рис. 1.33. Зависимость концентрации сегрегирующего компонента сплава от глубины.

Ключевой задачей, которая не решена к настоящему времени, является определение $C_{сегр}$ в точке А, равно как определение координаты точки А по глубине. Это позволит понять механизм радиационно-индуцированной сегрегации, изученный к настоящему времени недостаточно. Очевидно, что решить эту проблему можно с использованием спектromетрии рассеяния ионов средних энергий, которая позволяет исследовать элементный состав твердотельной поверхности с разрешением по глубине порядка нескольких единиц ангстрем.

1.7. Формирование рельефа на поверхности под действием ионного облучения

Одно из непосредственно наблюдаемых явлений, происходящих в результате облучения поверхности твердого тела ускоренными ионами – это изменение рельефа поверхности. Такое изменение происходит обычно в нано- или микромасштабах. Обнаружить и исследовать его можно с помощью атомно-силового или электронного микроскопа. Часто даже невооруженным глазом видно, что облученная область изменила цвет (хотя изменение цвета может быть вызвано и изменением состава поверхности, окислением или осаждением углеродных загрязнений) или стала переливаться из-за изменения поглощения и рассеяния света или дифракции света на появившихся микроструктурах.

1.7.1. Травление ионным пучком

Самая очевидная причина изменения рельефа – это удаление вещества мишени в результате распыления. Как уже отмечалось в п.3 этой главы, по известным параметрам ионного пучка и мишени легко посчитать глубину кратера, оставшегося на поверхности за время распыления t . Пусть коэффициент распыления Y , а цилиндрический ионный пучок с током I имеет диаметр d , тогда ионный флюенс [ион/см²] и толщина удаленного слоя h равны, соответственно,

$$D = \frac{It}{e \cdot (\pi d^2/4)}, \quad h = \frac{YD}{n_{at}}, \quad (1.34)$$

где n_{at} – атомная плотность вещества мишени [ат./см³].

Перемещая сфокусированный ионный пучок по заданной траектории на поверхности мишени и задавая время, в течение которого пучок будет находиться в каждой точке траектории, можно вытравливать на поверхности «рисунок» заданной формы и даже создавать трехмерные объекты. Так, для проведения исследований методом просвечивающей электронной микроскопии необходимо иметь образец, прозрачный для электронов с энергией в несколько сот электронвольт, то есть толщиной порядка 100 нм. Последовательность подготовки такого образца с помощью сфокусированного ионного пучка показана на рис. 1.34. На первом этапе на поверхность в области будущего образца осаждают защитный слой (например, платины) для того, чтобы не повредить поверхность

при дальнейших манипуляциях. Затем, распыляя области вблизи защитного покрытия, создают углубления специальной формы, последовательно утоняя образец. Наконец, образец тем же ионным пучком отделяют от остального вещества и с помощью манипулятора переносят на держатель электронного микроскопа.

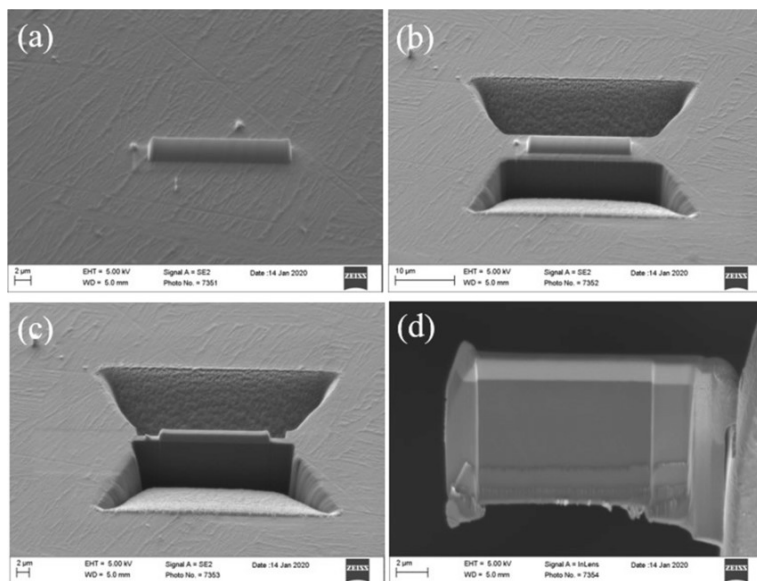


Рис. 1.34. Этапы подготовки образца для просвечивающей электронной микроскопии с помощью сфокусированного ионного пучка.

Такая простая, казалось бы, задача, как предсказание характеристик рельефа после травления ионным пучком, связана с рядом трудностей. Рассмотрим различные механизмы, влияющие на такой рельеф.

Реальный пучок ионов практически всегда имеет неоднородное распределение плотности тока в сечении пучка. Распределение плотности тока можно считать гауссовым, то есть в центре пучка поток ионов наиболее интенсивный, а к краям пучка интенсивность уменьшается. Поэтому после распыления поверхности мишени в течение некоторого времени стационарным пучком на поверхности возникнет кратер, также имеющий гауссову форму. Многие методы элементного анализа поверхности используют ионное травление для исследования распределения концентрации

компонентов в исследуемом образце по глубине. Для этого в процессе анализа поверхность облучают ионным пучком (одновременно или чередуя циклы анализа и циклы облучения). Кратер становится все более глубоким, то есть те слои мишени, которые раньше были в глубине, оказываются на поверхности, и выбранная аналитическая методика определяет их состав. При гауссовой форме кратера окажется, что собирается информация одновременно и о более глубоких слоях (в центре кратера), и о менее глубоких слоях (на склонах кратера), и различить эту информацию без дополнительных алгоритмов невозможно.

В принципе, зная распределение плотности тока в пучке, можно заранее описать форму получающегося кратера. Но его форма будет повторять форму распределения плотности тока только на начальном этапе. С течением времени, по мере роста глубины кратера, его форма уже не будет повторять профиль плотности тока по ряду причин.

Как известно, коэффициент распыления зависит от угла падения ионов на мишень. Он растет с увеличением угла, отсчитываемого от нормали, до углов около 70° , после чего быстро уменьшается. Поэтому скорость травления будет также зависеть от угла падения. Если поверхность в силу каких-то причин является не гладкой, то для различных точек поверхности **локальный угол падения** будет также разным. Для вершин холмов и нижних точек впадин локальный угол падения совпадет с общим углом падения пучка, а на склонах эти углы будут отличаться. В результате форма рельефа поверхности будет изменяться в процессе распыления даже широким однородным потоком ионов, как показано на рис. 1.35, а. На этом рисунке показано изменение формы полукруглой канавки в процессе распыления (по результатам моделирования [78]). Там, где локальный угол падения имеет значения, близкие к тем, при которых коэффициент распыления максимальный. Если же распыление происходит сфокусированным пучком с неоднородным распределением плотности тока, то отличие локального угла падения от глобального возникает на наклонных стенках кратера.

При достаточно высоких энергиях распыленные частицы, вылетая из мишени, имеют распределение по углам, близкое к косинусному. С уменьшением энергии до величин меньше, чем 1 кэВ, каскады атомных столкновений, формируемые в мишени, не имеют достаточное количество столкновений для того, чтобы стать

изотропными. Потому угловые распределения распыленного вещества приобретают сердцевидную форму, с провалом вдоль нормали. Если же пучок ионов в этом режиме падает не вдоль нормали, то угловые распределения оказываются вытянутыми в том направлении, в котором падает пучок, поскольку большое количество атомов распыляется в режиме прямого выбивания или после небольшого количества столкновений, сохраняющих направление первоначального импульса ионов.

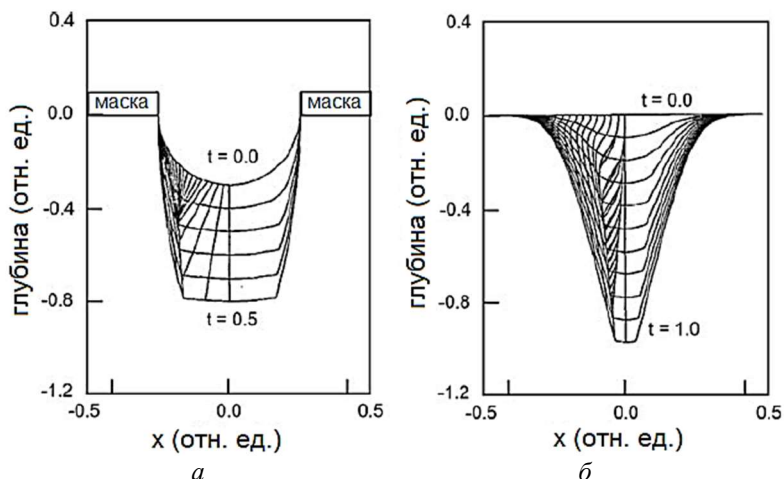


Рис. 1.35. Эволюция рельефа в процессе облучения за счет зависимости коэффициента распыления от угла падения. Облучение однородным пучком исходно полукруглой канавки (а) и облучение пучком с гауссовым профилем плотности тока исходно гладкой поверхности (б) [78].

Траектории распыленных атомов могут пересекать другие части поверхности. Такие атомы с большой вероятностью оседают на поверхность. Процесс перемещения материала в результате **пересадки** (перепыления) может вносить заметный вклад в эволюцию формы рельефа. Например, если с помощью сфокусированного ионного пучка пытаться вытравить канавку большой глубины, то вещество, пересаживаемое со дна канавки на её стенки, исказит форму канавки (рис. 1.36). В модели, показанной на рисунке, ширина пучка гораздо меньше ширины канавки и происходит сканирование пучком.

С точки зрения элементного анализа поверхности перепыление также может создавать дополнительные трудности. При профилировании ионным пучком часть вещества, распыляемого со стенок кратера травления, переоседает на его дно. Получается, что состав вещества, измеренный в центре кратера, будет нести информацию не только о реальном составе образца на данной глубине, но и о составе стенок, то есть составе менее глубоких слоев.

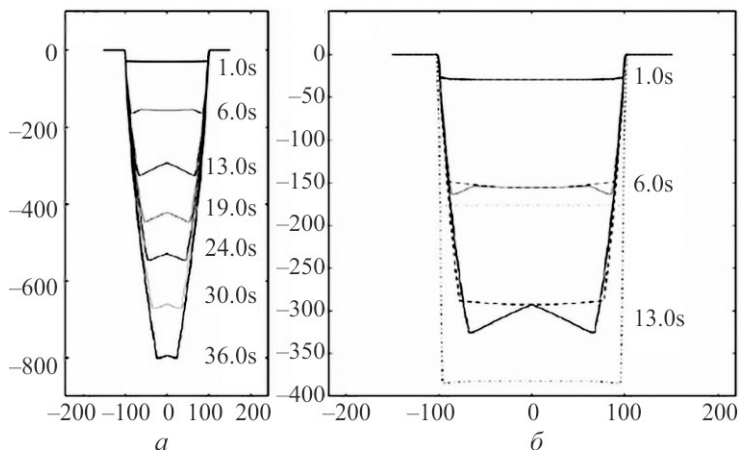


Рис. 1.36. Моделирование эволюции формы канавки, создаваемой сфокусированным ионным пучком с гауссовым профилем. Пунктирные линии – с учетом переосаждения, сплошные линии – с учетом переосаждения и распылением отраженными ионами [79].

Часть ионов первичного пучка может отражаться от поверхности мишени, сохранив достаточное количество энергии. Вероятность такого отражения увеличивается с ростом угла падения. Отраженные ионы, попадая на мишень, также приводят к распылению. За счет этого эффекта на рис. 1.36 возникли углубления вблизи стенок канавки.

1.7.2. Самоорганизация рельефа

В предыдущем пункте и мишень, и ионный пучок считались однородными, то есть не имели внутренней структуры. Идеально гладкая поверхность под действием пучка, плотность тока которого в каждой точке одинакова, в процессе распыления должна оставаться гладкой. Однако вспомним теперь, что пучок состоит из

отдельных ионов, которые движутся внутри него в одном направлении, но в случайных положениях. То есть ионы попадают в случайные точки поверхности мишени в случайные моменты времени. Напомним, что время существования каскада атомных столкновений в мишени существенно меньше, чем время, через которое следующий ион попадет в ту же область поверхности. Поэтому с точки зрения распыления столкновения можно считать независимыми. Однако существуют и другие ионно-стимулированные процессы, такие как диффузия, которые происходят на больших временных масштабах, и для таких процессов нужно рассматривать уже коллективное действие всех ионов.

Элементарные процессы, существенные для понимания закономерностей формирования рельефа, показаны на рис. 1.37. За время существования каскада столкновений формируются дефекты в объеме мишени (междоузлия и вакансии) и на поверхности мишени (адатомы и поверхностные вакансии), а также происходит удаление вещества в результате распыления. Затем происходят процессы, связанные с движением дефектов, которые могут приводить к их рекомбинации или объединению в кластеры. Эти процессы могут стимулироваться при повышении температуры мишени или за счет перемещения атомов в каскадах столкновений.

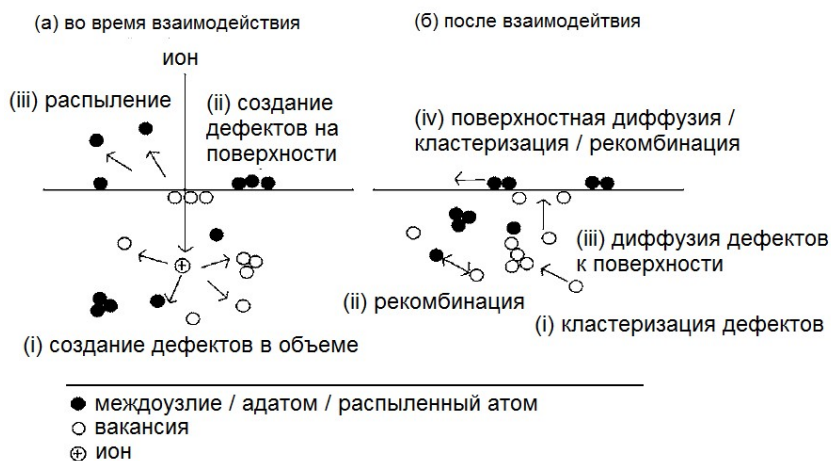


Рис. 1.37. Элементарные процессы при столкновении иона с поверхностью.

Если на единицу площади поверхности падает количество ионов существенно меньшее, чем количество атомов на поверхности (один монослой содержит около 10^{15} ат/см²), то возникающие дефекты будут уединенными. На рис. 1.38 показано изображение поверхности монокристалла платины после облучения ионами ксенона с энергией 5 кэВ и флюенсом $4 \cdot 10^{11}$ ион/см². При такой энергии коэффициент распыления составляет 14 атомов на ион. Изображение получено с помощью сканирующего туннельного микроскопа. На поверхности можно увидеть светлые выступы – кластеры адатомов, темные точки – кратеры в месте столкновения ионов с поверхностью, а также светлые петли, соответствующие, по-видимому, подповерхностным дефектам.

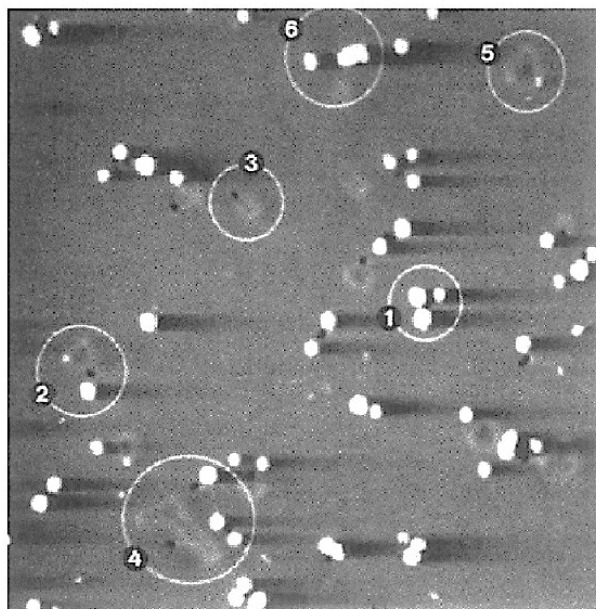


Рис. 1.38. Изображение в сканирующем туннельном микроскопе поверхности платины после облучения ионами ксенона с малой дозой. Размер 77×77 нм [80].

С увеличением ионного флюенса количество дефектов на поверхности увеличивается, и можно говорить уже не про отдельные кратеры или адатомы, а про непрерывный рельеф поверхности. Неожиданно, что такой рельеф зачастую оказывается

упорядоченным несмотря на то, что и ионы падают на поверхность хаотично, и сама поверхность может не иметь структуры, то есть быть аморфной. Существует огромное количество работ, описывающих формирование упорядоченного рельефа в различных условиях, а именно, при различных комбинациях материала мишени и типа ионов, энергиях ионов, углах падения ионного пучка, температуре мишени и т.д. На рис. 1.39 показан пример упорядоченного рельефа, образовавшегося на поверхности кремния при облучении ионами ксенона под углом 15° от нормали с энергией 1,2 кэВ и флюенсом $1,34 \cdot 10^{19}$ ион/см². Конечно, чаще всего структура поверхности оказывается не настолько совершенной.

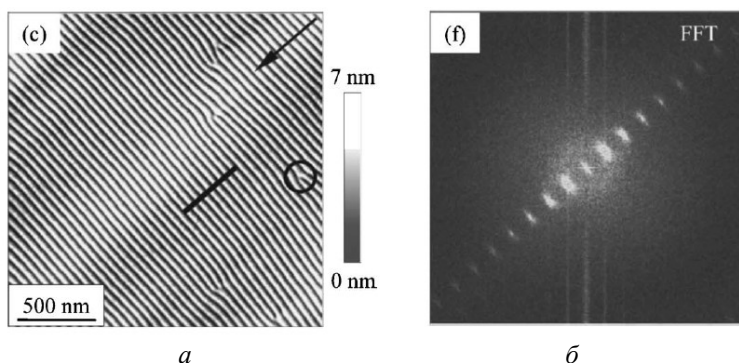


Рис. 1.39. Самоорганизация рельефа под действием ионного облучения. (а) – изображение облученной поверхности в атомно-силовом микроскопе, стрелкой показано направление падения ионов. (б) – Фурье-преобразование этого изображения [81].

Образующийся рельеф можно рассматривать как результат действия совокупности процессов, часть из которых стремится увеличить шероховатость поверхности, а часть приводит к уменьшению шероховатости. Рассмотрим некоторые из этих процессов и подходы к их описанию. Высоту поверхности в точке с координатами (x, y) будем описывать функцией $h(x, y, t)$. Одну из первых попыток математически связать формирование рельефа поверхности с характеристиками распыления предпринял Зигмунд [82]. Согласно этой модели, изменение функции $h(x, y, t)$ в данной точке с течением времени можно найти как интеграл по всем столкновениям ионов в соседних точках (x', y') , оказывающих

воздействие (за счет распыления из различных точек каскада столкновений) на данную точку. Бредли и Харпер рассмотрели область, в которой происходит выделение энергии в результате столкновения, считая, что характерный латеральный размер неровностей на поверхности значительно больше, чем размер этой области [83]. Это позволило линеаризовать интеграл и записать уравнение, описывающее эволюцию поверхности, в следующем виде:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -v_0 + \frac{\partial v_0}{\partial \theta} \frac{\partial h}{\partial x} + v_x \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + v_y \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \quad (1.35)$$

Первое слагаемое в правой части соответствует постоянной средней скорости травления мишени, которая зависит от угла падения ионного пучка.

Второе слагаемое соответствует зависимости коэффициента распыления от локального угла падения ионов – механизм, который обсуждался выше. И последние два слагаемых описывают неустойчивость Бредли-Харпера, которая и приводит к развитию рельефа в данной модели. Как видно, эти слагаемые пропорциональны второй производной функции h , то есть **локальной кривизне поверхности**. Физический смысл этой неустойчивости заключается в том, что вершины холмов распыляются медленнее, чем впадины, то есть с течением времени некоторый начальный перепад высот увеличивается. В качестве начального перепада высот может служить уже имевшийся на поверхности рельеф (идеально гладкие поверхности встречаются очень редко) или хаотический рельеф, сформировавшийся на начальном этапе распыления.

Причина, по которой вершины холмов распыляются медленнее, чем впадины, проиллюстрирована на рис. 1.40. Рассмотрим ионы, упавшие вблизи вершины холма. На рисунке показаны области энергосвободного выделения этих ионов (в модели Бредли-Харпера плотность выделяемой энергии имеет гауссову форму с центром на некоторой глубине). Коэффициент распыления из вершины холма будет тем больше, чем больше энергосвободный вклад этих областей в точку на вершине, то есть чем меньше расстояния от центров областей до вершины. Можно заметить, что при распылении впадины такие расстояния меньше, чем при распылении вершины. Именно поэтому впадины распыляются быстрее.

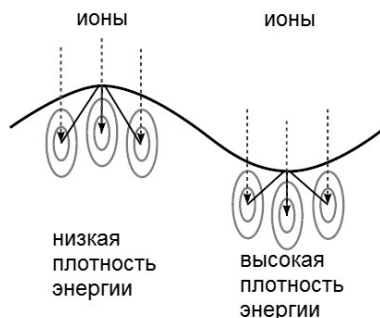


Рис. 1.40. Развитие неустойчивости Бредли–Харпера.

К сглаживанию поверхности могут приводить различные процессы. В работе Бредли и Харпера рассматривалась, в частности, **диффузия** атомов вдоль поверхности. В подходе Герринга и Муллинза [84,85] к описанию этого явления химический потенциал точки на поверхности определяется кривизной поверхности, то есть второй производной функции h по координатам. Движение атомов вдоль поверхности происходит под действием градиента химического потенциала, причем поток атомов пропорционален его градиенту. Тогда изменение количества атомов в данной точке – то есть изменение функции h – пропорционально дивергенции потока. В итоге получаем

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -B\nabla^4 h \quad (1.36)$$

где знак минус означает, что это слагаемое приводит к сглаживанию. Эффективность диффузии определяется количеством создаваемых адатомов. Однако считается, что при комнатной температуре такой диффузии недостаточно для объяснения наблюдаемой эволюции рельефа. Поэтому было предложено еще несколько механизмов, приводящих к сглаживанию.

Падающие ионы создают в приповерхностном слое мишени большое количество мобильных дефектов. Рассматривая этот слой как слой вязкой жидкости, можно отметить, что Лапласово избыточное давление, пропорциональное кривизне поверхности, приведет к перемещению жидкости таким образом, чтобы уменьшить перепады высот [86]. Такое перемещение вещества называется **ионно-индуцированным вязким потоком**. Характеристики потока определяются, в том числе, толщиной

вязкого слоя, которая приблизительно равна глубине проникновения ионов.

Еще один механизм сглаживания был предложен Картером и Вишняковым [87]. Он связан с атомами мишени, которым не хватило полученной в результате столкновений энергии для того, чтобы преодолеть энергетический барьер распыления, однако они, тем не менее, переместились вдоль направления падения ионного пучка (рис. 1.41 ,б). Такой процесс называется **баллистической диффузией**, в отличие от изотропной диффузии. Изменение рельефа поверхности, то есть функции h , пропорционально её второй производной, как и для неустойчивости Бредли-Харпера.

Подробно различные механизмы эволюции рельефа, в том числе приводящие к возникновению нелинейных слагаемых, рассмотрены, например, в обзорах [88, 89]. Отметим, что существуют и другие подходы к описанию, например, гидродинамическая модель Рудого и Смирнова [90].

В завершение этого пункта отметим, что ориентация волнообразных структур (*ripples* – рябь), самоорганизующихся под действием ионного пучка, в случае аморфных мишеней определяется направлением его падения. Например, при облучении кремния ионами аргона с энергией до 1 кэВ, при углах падения примерно от 50° до 80° волновой вектор образующейся ряби лежит в плоскости падения пучка (также, как у волн на поверхности воды, образующихся под ветром). При больших углах ориентация волн меняется, и волновой вектор становится перпендикулярен плоскости падения.

Аморфной мишенью можно считать и тот случай, когда поверхность кристалла аморфизуется под действием ионного облучения. Однако можно использовать мишень, которая в процессе облучения не будет аморфизоваться. Это может быть металл или полупроводник при температуре выше, чем температура динамического отжига дефектов. В таком случае поверхность будет представлена плоскими ступеньками – кристаллическими плоскостями кристалла. Для атомов, диффундирующих вдоль поверхности, границы ступенек являются потенциальными барьерами (**барьеры Эрлиха–Швобеля**), причем эти барьеры мешают атомам не только переместиться на более высокую ступеньку, но и спуститься ступенькой ниже [91,92]. Перемещаясь в пределах ступеньки, атомы могут прилипнуть к границе верхней

ступеньке (как это происходит при эпитаксиальном росте пленок). Другими словами, возникает эффективный поток атомов в сторону выступов, который приводит к развитию рельефа, рис. 1.41 – неустойчивость Виллана [93]. Форма и направление такого рельефа будет определяться кристаллической структурой и ориентацией мишени, а не направлением падения ионного пучка.

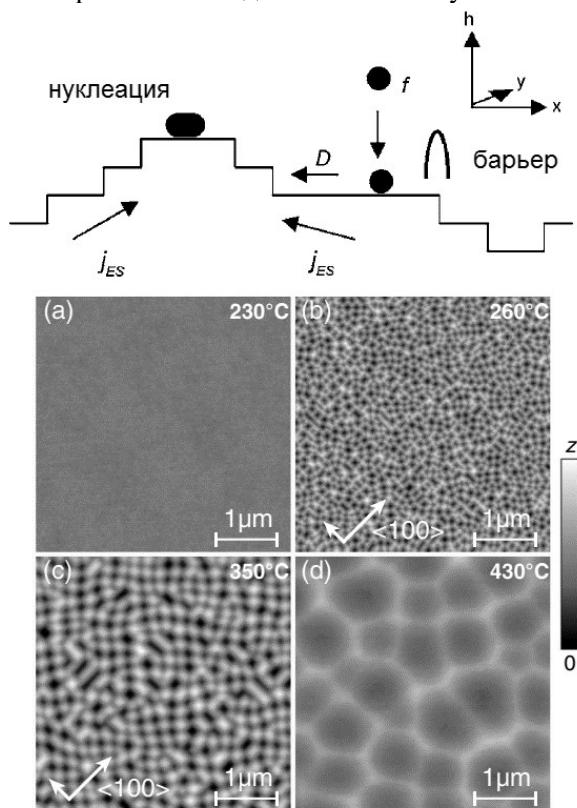


Рис. 1.41. Схема возникновения неустойчивости за счет барьеров Эрлиха-Швобеля и пример рельефа, определяемого кристаллической структурой мишени [94]. Стрелками показаны кристаллографические направления.

Аналогично потоку атомов, можно говорить и про поток вакансий («обратная эпитаксия»). Пример рельефа, определяемого кристаллической структурой мишени, показан на рис. 1.41. В данном случае поверхность (100) германия, облучалась ионами

аргона с энергией 1 кэВ и флюенсом $3 \cdot 10^{18}$ ион/см² вдоль нормали к поверхности. При температуре 230°C поверхность аморфизовалась под действием облучения, и её шероховатость даже уменьшилась. При более высоких температурах мишень сохранила кристаллическую структуру, и рельеф отражает симметрию кристаллической решетки. При максимальной температуре характер рельефа изменился из-за того, что прилипание атомов (или вакансий) к углам выступов стало неэффективным, хотя вблизи границ ступенек барьеры Эрлиха-Швобеля еще действуют.

Одно из проявлений самоорганизации поверхностного рельефа наблюдалось в работе [95], в которой исследовалось формирование рельефа на поверхности монокристаллических Si и Ge при облучении ионами Ar⁺ энергией 10 кэВ. Исследуемый образец мог перемещаться под пучком, имеющим диаметр 2 мм. Это позволило изучить дозовую зависимость формирования рельефа при одинаковых условиях облучения.

На рис. 1.42 представлены АСМ-изображения необлученных поверхностей монокристаллов Ge(111) и Si(100). Видно, что на поверхности кремния имеются хаотично расположенные отверстия, в то время как на поверхности германия можно наблюдать непрерывные прямолинейные царапины, пересекающиеся в различных направлениях. Аналогичный рельеф наблюдался на Si и Ge после их полировки нанодисперсными алмазными суспензиями. Средняя высота рельефа необлученной поверхности Ge и Si составляет 3,2 и 0,5 нм, соответственно.

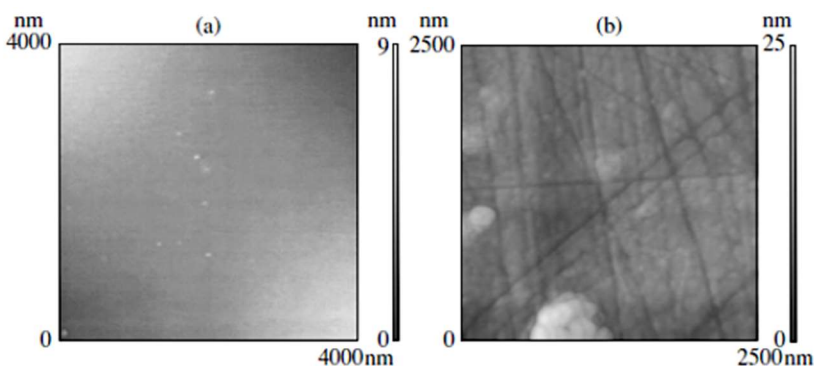


Рис. 1.42. АСМ-изображения необлученных поверхностей Si (слева) и Ge (справа).

Эволюция рельефа поверхности Ge при облучении ионами Ar^+ с энергией 10 кэВ показана на рис. 1.43.

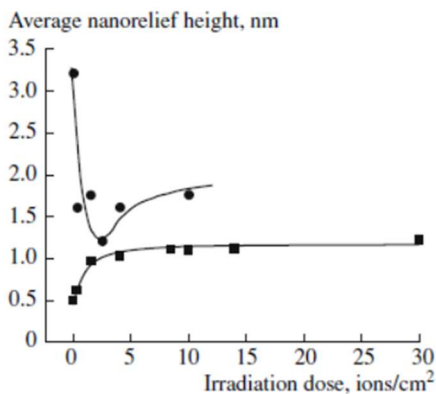
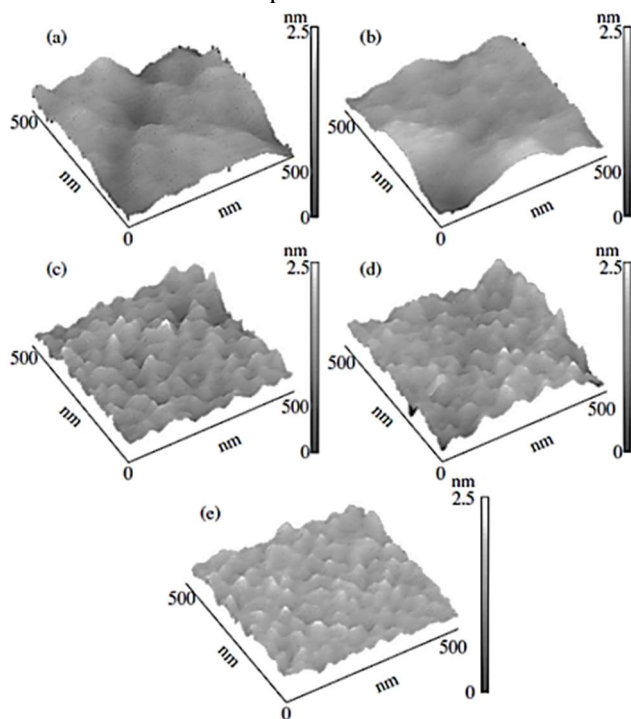


Рис.1.43. Развитие рельефа на поверхности Ge при облучении ионами Ar^+ с энергией 10 кэВ (вверху). Зависимость средней шероховатости поверхности Si и Ge от дозы ионного облучения (внизу).

Видно, что сначала сглаживаются глубокие царапины, а затем начинается процесс формирования нано-бугорков, который достигает насыщения при флюенсе 9×10^{17} ион/см². В случае облучения поверхности Si наблюдается иная картина. Первоначальный рельеф под действием ионного пучка развивается с увеличением средней шероховатости и выходит на насыщение при флюенсе 3×10^{17} ион/см².

1.7.3. Влияние неидеальности мишени

Моно- и поликристаллические материалы всегда содержат некоторое количество протяженных структурных дефектов, таких как дислокации и границы монокристаллических зерен. Поскольку связи атомов вблизи таких дефектов ослабляются, область дефекта будет распыляться более интенсивно по сравнению с бездефектной областью. На рис. 1.44. показаны две поверхности скола монокристалла цинка по плоскости (0001) после ионного травления. Углубления – ямки травления – возникают в местах выхода на поверхность скола **винтовых дислокаций**. Интересно, что картина ямок на одной поверхности является почти точным зеркальным отражением ямок на другой поверхности, что говорит о том, что до раскалывания оси дислокаций проходили сквозь эту плоскость. Аналогичные углубления могут появляться после распыления ионами вблизи границ зерен поликристалла.

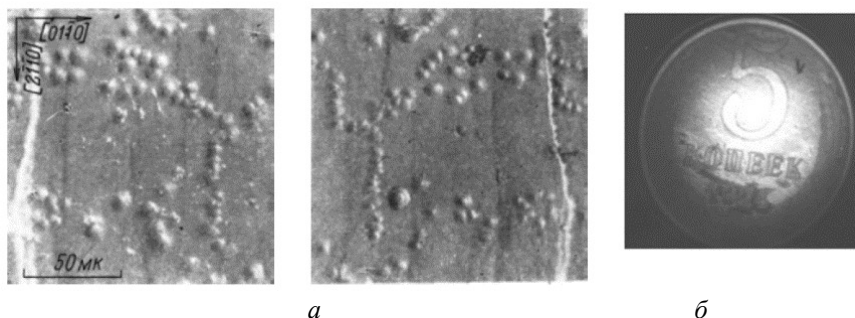


Рис. 1.44. (а) – изображения в электронном микроскопе двух поверхностей скола монокристалла цинка после ионного травления [96]. (б) – изображение, вновь появившееся на полностью сточенной поверхности пятикопеечной монеты после ее ионного травления.

Остаточные напряжения, возникающие после механической нагрузки на металл, также могут приводить к изменению коэффициента распыления [97]. На рис. 1.44 показан пример восстановления изображения на монете. Перед облучением ионами изображение было сточено, однако деформации, возникшие при чеканке изображения, затронули более глубокие слои металла и привели к выделению этих областей в результате распыления.

Каждое из зерен поликристалла представляет собой монокристалл. Кристаллографические направления таких монокристаллов ориентированы, вообще говоря, хаотически. Это значит, что если возникающий на поверхности мишени рельеф определяется кристаллической структурой, то на каждом из зерен будет возникать рельеф с ориентацией, определяемой ориентацией данного зерна. Такой пример показан на рис. 1.45. Поверхность меди облучалась кластерными ионами аргона Ar_{2500}^{+} с энергией 20 кэВ под углом 55° от нормали. На большинстве материалов облучение газовыми кластерными ионами при наклонном падении приводит к развитию волнообразного рельефа с волновым вектором, лежащим в плоскости падения ионного пучка. Однако при нагреве мишени до температуры 400°C за счет роста поверхностной диффузии формирование таких волн подавляется, и волны образовывались только на кристаллитах с определенной ориентацией, соответствовавшей направлению падения ионов.

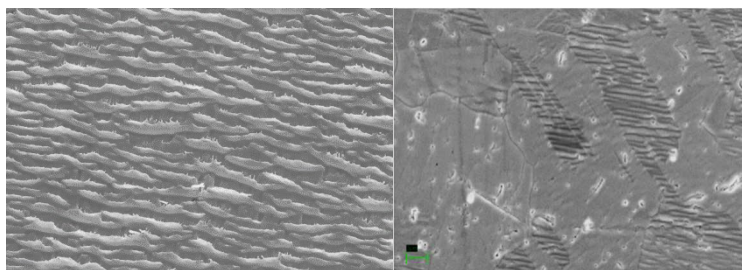


Рис. 1.45. Изображения поверхности меди, облученной наклонным пучком газовых кластерных ионов при комнатной температуре и при температуре 400°C . Направление падения пучка – снизу изображения [98].

Как отмечалось в этой главе, коэффициент распыления монокристалла зависит от кристаллографической плоскости, выведенной на поверхность и от угла падения ионов на эту

плоскость. Это обусловлено различной вероятностью каналирования и различной энергией связи атомов на поверхностях с различной ориентацией. Поскольку кристаллиты в поликристалле имеют разную ориентацию, под действием ионного пучка они будут распыляться с разной скоростью. Следовательно, после распыления **кристаллиты будут иметь разную высоту**.

Именно поэтому на рис. 1.46 хорошо видны границы зерен в составе сплава. Видны также царапины, оставшиеся после механической полировки образца и проходящие через несколько зерен.



Рис. 1.46. Поверхность поликристаллического сплава NiPd после травления ионами аргона с энергией 3 кэВ. Увеличение – 1500.

Еще одна причина, приводящая к развитию поверхностного рельефа при ионном облучении – наличие **загрязнений** на поверхности или в объеме вещества. Такие загрязнения могут присутствовать в образце изначально, или попадать на поверхность вместе с ионным пучком, например, если пучок по пути к мишени проходит через сетки или диафрагмы, распыляя их края. Если осаждаемый на мишень материал имеет коэффициент распыления меньше, чем остальная поверхность, частицы этого материала будут служить маской во время процесса распыления. Этапы формирования конических структур за счет такого механизма и вид этих структур показан на рис. 1.47. На схеме предполагается, что наночастица, ставшая причиной роста конуса, изначально находилась в объеме материала. По мере травления она вышла на

поверхность. Канавки вокруг формирующегося конуса обусловлены отражением падающих ионов от его стенок. Угол при вершине конуса определяется величиной угла падения ионов на плоскую поверхность $\varphi_{\max}$, при которой реализуется максимум коэффициент распыления, и составляет $\varphi_c = \pi - 2\varphi_{\max}$. Отметим, что зародышами при формировании таких структур могут служить также структурные дефекты мишени, а в росте участвуют диффузионные потоки атомов вдоль поверхности [99].

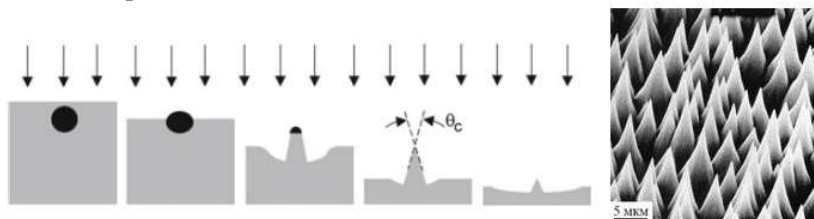


Рис. 1.47. Этапы формирования конических структур под действием ионного облучения и пример таких структур на поверхности (100) меди после облучения ионами аргона с энергией 40 кэВ.

В некоторых соединениях в результате преимущественного распыления одного из компонентов и обогащения приповерхностных слоев другим компонентом этот избыточный компонент может собираться в наночастицы. Наночастицы служат маской в процессе дальнейшего распыления, и при этом постоянно подпитываются материалом за счет диффузии и переосаждения. В результате возникает устойчивая система колонн, покрытых «шапочками» из компонента, который обогащал поверхность на этапе зарождения рельефа. Примерами таких соединений могут служить полупроводники группы $A^{III}B^V$ (где A^{III} – галлий или индий, а B^V – элемент группы азота, такой как фосфор, мышьяк или сурьма) или $A^{III}B^{VI}$ (такие, как GeTe). В процессе ионного распыления их поверхность обогащается металлическим компонентом (Ga или In), капли которого служат затравкой для дальнейшего роста. На рис. 1.48 показана поверхность фосфида индия после облучения кластерными ионами. Хотя известно, что поверхность большинства материалов под действием нормального облучения такими ионами сглаживается, в случае $A^{III}B^V$ механизмы, приводящие к развитию структуры колонн, доминируют над процессами сглаживания.

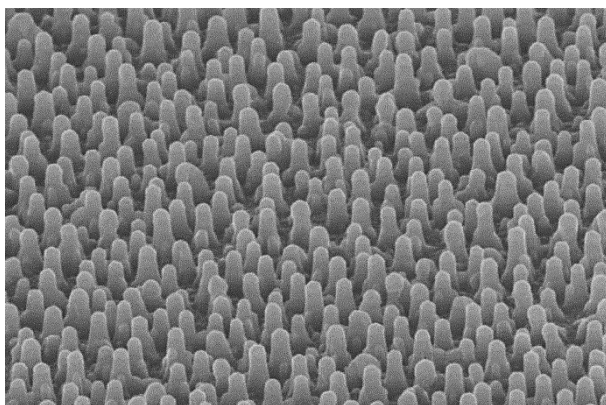


Рис. 1.48. Поверхность InP после облучения кластерными ионами Ar_{2500}^{+} с энергией 20 кэВ при нормальном падении.

В случае использования химически активных ионов (например, кислорода) источниками нестабильности, приводящей к развитию рельефа, могут быть образовавшиеся на поверхности новые соединения.

Таким образом, под действием ионного пучка на поверхности облучаемого твердого тела, в зависимости от условий облучения, характеристик этого твердого тела и ионного пучка, может возникать рельеф самой разной формы. При проведении элементного анализа часто возникает необходимость послойного удаления вещества. Понятно, что возникающий при ионном травлении рельеф будет искажать результаты анализа. Для подавления развития рельефа во многих аналитических установках, использующих наклонное падение ионов на образец, предусмотрено вращение образца вокруг нормали к его поверхности в процессе распыления. Подчеркнем, что таким образом удастся подавить далеко не все механизмы развития шероховатости, обсуждавшиеся выше.

Завершая рассмотрение процессов формирования рельефа поверхности под действием ионного облучения, отметим, что в свою очередь рельеф поверхности оказывает влияние на характеристики распыления. В одной из немногих работ, посвященных изучению этой проблеме, исследовано влияние рельефа поверхности на коэффициент распыления. В этой работе [100] поликристаллический Со облучался пучком ионов Ar^{+} с энергией 80 кэВ, падающим вдоль

нормали к поверхности. Образец облучался при температуре 250 °С. Коэффициент распыления измерялся с помощью весовой методики, а топография поверхности образца изучалась с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Результат этих измерений представлен на рис. 1.49. из которого видно, что с увеличением дозы облучения коэффициент распыления поликристалла Со плавно возрастает на 23%. И затем, после достижения флюенса 10^{20} ион/см², коэффициент распыления не изменяется с увеличением дозы облучения.

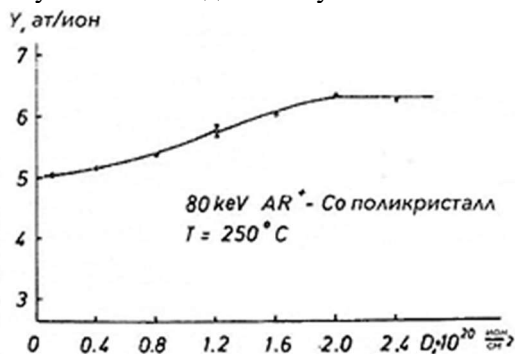


Рис. 1.49. Зависимость коэффициента распыления поликристалла Со от флюенса при облучении ионами Ag⁺ с энергией 80 кэВ.

На рис. 1.50 представлены РЭМ изображения поверхности поликристалла Со, демонстрирующие изменение рельефа с дозой облучения. Очевидно, что с увеличением дозы ионного облучения возрастает высота неровностей микрорельефа поверхности. Это приводит к тому, что увеличивается угол падения бомбардирующих ионов, а, следовательно, согласно выражению (1.28) к возрастанию распыления. Переход зависимости коэффициента распыления от дозы облучения в насыщение определяется, по-видимому, тем, что с увеличением шероховатости поверхности возрастает захват распыленных частиц неровностями поверхности. РЭМ-исследования поверхности показали, что дальнейшее увеличение дозы облучения приводят к стабилизации рельефа, вследствие чего коэффициент распыления не изменяется с дозой облучения. Отметим, что в теории Харпера–Бредли эффект перепыления не принимается во внимание.

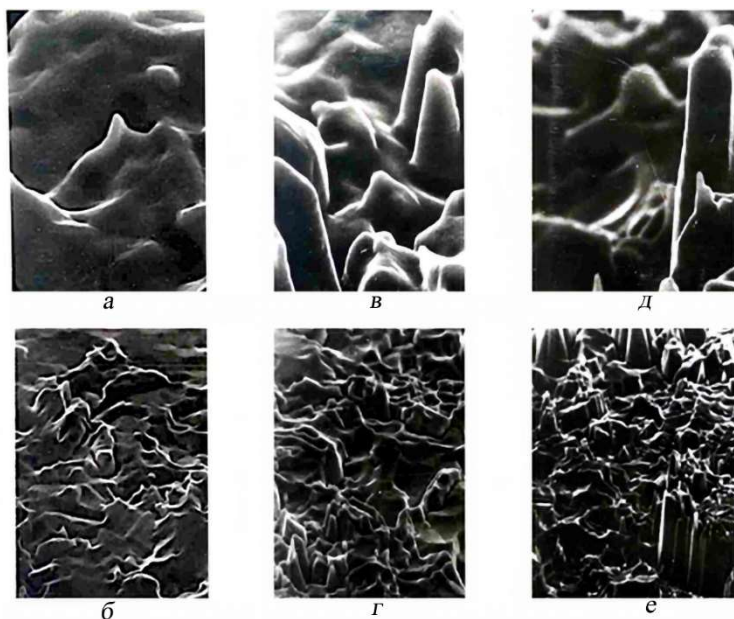


Рис. 1.50. РЭМ изображения поверхности поликристаллического Со, облученного ионами Ag^+ с энергией 80 кэВ с различными флюенсами облучения: $0,4 \times 10^{20}$ ион/см² (а -увеличение $\times 7000$ и г $\times 1500$), $1,2 \times 10^{20}$ ион/см² (б $\times 4500$ и д $\times 1000$), $2,0 \times 10^{20}$ ион/см² (в $\times 7000$ и е $\times 700$).

В работе [101] исследовалось распыление монокристалла Си нерастворимыми в мишени ионами $^{208}\text{Pb}^+$ энергией 150 кэВ наряду с растворимыми ионами $^{120}\text{Sn}^+$ с энергией 100 кэВ. Монокристаллический образец меди, на поверхность которого была выведена грань (111), облучался пучком ионов, падающим вдоль нормали к поверхности. Коэффициент распыления измерялся с помощью весовой методики. Было установлено, что коэффициент распыления свинца, измеренный при малом флуенсе облучения - 2×10^{17} ион/см², увеличивался от 15 ат/ион до 28 ат/ион при флуенсе 10^{18} ион/см². С помощью РЭМ было установлено, что выраженный рельеф начинает проявляться на поверхности меди при флуенсах облучения ионами свинца порядка 5×10^{17} ион/см². При этом на поверхности монокристалла меди формировался достаточно необычный рельеф: фасеточная структура с характерным размером около 1 мкм (см. рисунок 1.51).

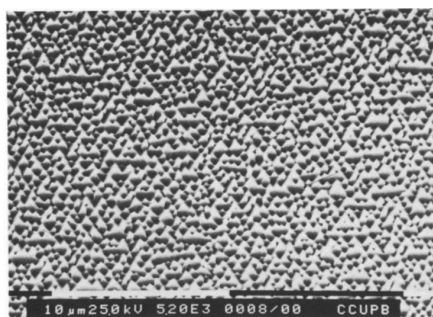


Рис. 1.51. РЭМ изображение поверхности меди после облучения ионами свинца с флуенсом 6×10^{17} ион/см².

Для поиска закономерностей в структуре фасет были выполнены исследования РОР спектров, записанных при разной геометрии. Эти измерения указывали на отсутствие регулярной структуры в рельефе поверхности.

Установлено, что облучение меди растворимыми ионами олова не приводило к формированию рельефа, который мог бы оказать сильное влияние на распыление меди как это происходит при облучении нерастворимыми ионами свинца.

Завершая рассмотрение топографии поверхности, формирующейся под действием ионного облучения отметим, что ионный пучок можно использовать для вытравливания на поверхности мишени углублений заданной формы. Форма получающихся углублений определяется не только распределением тока в первичном пучке, но и отражением ионов и перепылением атомов.

Разнообразие рельефа, самопроизвольно формирующегося на поверхности при ионной бомбардировке, обусловлено многочисленностью механизмов, участвующих в его формировании.

На такой рельеф влияют и параметры пучка (тип и энергия ионов, угол падения, ионный флюенс), и параметры мишени (состав мишени, начальный рельеф, наличие кристаллической структуры, характер дефектов и загрязнений, температура).

Заключение

Итак, давайте подведем итоги этой главы. Распыление это первое явление, открытое при взаимодействии ускоренных ионов с

поверхностью твердотельных структур. Исследования этого явления послужили началом целой эпохи в современной физике – эпохе исследований в области взаимодействия атомных частиц с твердым телом. Открытие Венером, Юрасовой, Томпсоном и Перович анизотропии распыления послужили мощным толчком в развитии исследований в этой области. Научные исследования распыления в шестидесятые годы прошлого столетия были под большим влиянием результатов этих открытий. Основное влияние уделялось изучению ориентационных эффектов при распылении монокристаллических мишеней. Однако в реальной жизни, специалисты в области изучения поверхности и её роли в различных областях науки и техники, чаще всего сталкиваются с многоэлементными материалами. Отметим, что в тот период существовало не так много методов исследования элементного состава поверхности твердых тел. Может быть поэтому, работа Гиллама, в которой был обнаружен эффект преимущественного распыления меди из упорядоченного сплава Cu_3Au , не нашла в то время адекватного отзыва у научной общественности. И тем не менее, многие работы 60-х годов прошлого столетия послужили не только развитию физики взаимодействия ионов с веществом, но создали предпосылки к развитию методов исследования элементного и структурного анализа поверхности твердотельных структур. В 80-е годы прошлого столетия с использованием электронно- и ионно-пучковых методов диагностики распыление многокомпонентных материалов стало предметом активных исследований. Но, как показывает наше знакомство с этой тематикой, представленное в этой главе, здесь до сих пор нет полного понимания процессов, отвечающих за распыление многокомпонентных материалов. Слабо изучены и такие последствия облучения многокомпонентных материалов, как формирующийся под действием ионной бомбардировки топографический рельеф.

Мы сознательно не стали включать в раздел **Распыление** теоретическое рассмотрение распыления. В ранних теориях распыления основывались на том, что коэффициент распыления пропорционален энергии, переданной бомбардирующим ионом атомам твердого тела – $S_n(E)$. В теории распыления за счет линейных каскадов Зигмунд воспользовался достаточно строгим расчетом этой величины, который был выполнен в работах Линдхарда, и получил для однокомпонентных мишеней хорошее согласие зависимости

коэффициентов распыления элементных мишеней от энергии E_0 бомбардирующих ионов. Линейная каскадная теория распыления Зигмунда внесла громадный вклад в исследование взаимодействия ионов с веществом. Однако в практической жизни и, в частности, в рамках тематики этой книги, мы всегда сталкиваемся с многокомпонентными материалами. И здесь теория пока не в состоянии описать уже большой накопившийся объем экспериментальных данных. Попытки понять эффект преимущественного распыления – явления, которое не свойственно распылению элементных мишеней предпринимались с конца 70-х годов прошлого века. Однако они не привели к желаемому результату. А связано это с тем, что эти попытки строились на приспособлении линейной каскадной теории к рассмотрению распыления многокомпонентных материалов. Все известные теории распыления строились на рассмотрении упругих столкновений типа ион-атом и атом-атом. Утрируя, можно сказать, что распыление рассматривалось как бильярд. В то же время очевидно, что твердое тело — это живой организм, который чутко реагирует, в частности, на воздействие ионного облучения. Помимо процессов атомных столкновений, которые инициируются ионным облучением, в приповерхностной области развиваются радиационно-индуцированные процессы сегрегации и диффузии, которые в определенной степени связаны со столкновительными процессами. Поэтому распыление представляет собой очень сложное переплетение этих процессов. Очевидно, что прогресс в исследовании уникального явления распыления связан с дальнейшими экспериментальными исследованиями и развитием теории распыления многокомпонентных материалов.

Литература

1. W.R. Grove.Philos. Trans. Roy. Soc. London, part 1, 87 (1852).
2. J. Stark, Zs. Electrochem., **14**, 752, (1908).
3. G.K. Wehner, Advances in Electronics and Electron Physics, **7**, 239 (1955).
4. M. Thompson, Phil. Mag., **4**, n. 37, 139 (1959).
5. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Физическое распыление одноэлементных твердых тел. Под ред. Р. Бериша. -М., «Мир», 1984, 336 с.

6. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Распыление сплавов и соединений, распыление под действием электронов и нейтронов, рельеф поверхности. Под ред. Р. Бериша. -М., «Мир», 1986, 484 с.
7. Sputtering by Particle Bombardment III. Edit. R. Behrisch and K. Wittmaack. Springer-Verlag. Berlin. 1991, 410 p.
8. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Механика. Том 1. Наука, М., 1965, 204 с.
9. Н. Бор, «Прохождение атомных частиц через вещество», Москва: Изд. иностр. лит., 1950.
10. L.H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc., **23**, 542 (1927).
11. E. Fermi. Z. Phys., **48**, 73 (1930).
12. P. Dirac. Proc. Cambridge Phil. Soc., **26**, 376 (1930).
13. P. Sigmund. P. Phys. Rev., **184**, n.2, 383 (1969).
14. H.H. Andersen, H.L. Bay, Radiat. Eff., **19**, 139 (1973).
15. H.H. Andersen, H.L. Bay, J. Appl. Phys., **45**, 953 (1974).
16. P. Sigmund. Appl. Phys.Lett.,**25**, 169 (1974).
17. P. Sigmund. Appl. Phys.Lett.,**27**, 52 (1975).
18. T. Ishitanu, R. Shimizu, Pys. Lett., **46A**, n. 7, 487-488 (1974).
19. K. Nordlund, M. Ghaly, R. S. Averback, M. Caturla, T. Diaz de la Rubia, J. Tarus, Phys. Rev., **B57**, n. 13, 7556-7570 (1998).
20. Y. Yamamura, H. Tawara, Energy Dependence of Ion-Induced Sputtering Yields from Monoatomic Solids at Normal Incidence, NIFS-DATA, Mar., 1995.
21. <https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/sputteryield>
22. V.I. Shulga, Nucl. Instr. Meth., **B 155**, 382 (1999).
23. R.H. Silsbee, J. Appl. Phys., **28**, 1246 (1957).
24. M.T. Robinson, O.S. Oen, Appl. Phys. Lett., **2**, 30 (1963).
25. M.T. Robinson, O.S. Oen, Phys. Rev.,**132**, 2385 (1963).
26. J. Lindhard, Mat. Fys. Medd . Dan. Vid . Selsk. **34**, n. 14 (1965) 1-64.
27. Д.Д.Одинцов. ФТТ, **5**, 1114 (1963).
28. D. Onderdelinden, Appl. Phys. Lett., **8**, 189 (1966).
29. P.K. Rol, J.M. Fluit, F.P. Viehbock, M. de Jong. Proc. 4th Int. Conf. Phenom. Ionized Gases, Uppsala. Ed. N.R. Nilsson, North-Holland, Amsterdam, 1959, p. 257.
30. H. Oechsner. Zs. Physik,**261**,37(1973).
31. В.А. Молчанов, В.Г. Тельковский, В.М. Чичеров. ДАН СССР, 137, 58 (1961).
32. D. Rosenberg, G. K. Wehner, J. Appl. Phys., 33, 1842 (1962).
33. G. Bruce, O. Almen, Nucl. Instr. And Meth., 11, 279 (1961).
34. C.E. Carlston, G.N. Magnuson, A. Comeaux, P. Mahadevan, Phys. Rev., 138, A759 (1965).
35. И.Н. Евдокимов, В.А. Молчанов, Д.Д. Одинцов, В.М. Чичеров, ДАН, 177, №3 550 (1967).
36. J.J. Ph. Elich, H.E. Roosendaal, D. Onderdelinden, Rad. Eff., 10, 175 (1971).
37. B.E. Chapman, J.C. Kelly, Austr. J. Phys., 20, 283 (1967).

38. R.S. Bhattacharya, D.K. Mukherjee, S.B. Karmohapatro, Nucl. Instr. And Meth., 99, 509 (1972).
39. T.S. Baer, J.N. Anno, J. Nucl. Materials, 54, 79 (1974).
40. R.S. Nelson, Phil. Mag., 11, 1385 (1965).
41. К.П. Белов. Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнитных металлах. Гос. изд. техн. – теор. лит., 1951, 254 с.
42. В.Е. Юрасова, В.С. Черныш, М.В. Кувакин, Л.Б. Шелякин, Письма в ЖЭТФ, 21, 197 (1975).
43. Л.Б. Шелякин, Т.П. Мартыненко, А. Бишофф, В.Е. Юрасова, Поверхность. Физика, химия, механика, 6, 65 (1983).
44. V.E. Yurasova. Vacuum. 33, 565 (1983).
45. G. Holmen. Rad. Eff., 24, 7 (1975).
46. E. Bogh. Proc. Cairo Solid State Conf. on Interaction of Radiation with Solids. Ed. by A. Bishay. Plenum press, 1966, p. 361-372.
47. G.K. Wehner, D. Rosenberg. J. Appl. Phys., 31, 177 (1960).
48. H.H. Andersen, B. Stenum, T. Sorensen and H.J. Whitlow, Nucl. Instr. Meth. B 6 459 (1985).
49. T.K. Chini, M. Tanemura and F. Okuyama, Nucl. Instr. Meth. B 119 387 (1996).
50. V.S. Chernysh, V.S. Kulikauskas, A.S. Patrakeev, K.M. Abdul-Cader, V.I. Shulga, Radiat. Eff. Def. Solids. 159, 149 (2004).
51. V. S. Chernysh, A. S. Patrakeev, V. I. Shulga. Radiat. Eff. Def. Solids, 161, 701 (2006).
52. P. Sigmund, Nucl. Instr. Meth. B. 27 1 (1987).
53. R.E. Honig, J. Appl. Phys., 29, 549 (1958).
54. H. Oechsner. Zs. Phys., 238, 433 (1970).
55. S.S. Elovokov, B.M. Mamaev, V.S. Chernysh V.S. Proc. conf. on Ion Surface Interaction. Minsk, 1, 84. (1978).
56. T. Taglauer, W. Heiland. Proc. Symp. on Sputtering, Perchtoldsdorf/Viena, 423. (1980).
57. H.H. Andersen, F. Besenbacher, P. Goddixsen. Proc. Symp. on Sputtering, Perchtoldsdorf/Viena, 446 (1980).
58. W. Faber, G. Betz, P. Brawn. Nucl. Instr. Meth., 132, 198 (1976).
59. K.B. Winterbon, H.M. Urbassek, P. Sigmund P. Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 39 1. (1974).
60. R. Kelly. Nucl. Instr. Meth., 149, 553 (1978).
61. H.F. Winters, P. Sigmund. J. Appl. Phys., 45, 4760 (1978)
62. Z.L. Liao, J.W. Mayer, W.L. Brown, J.M. Poate. J. Appl. Phys. 49 5295. (1978).
63. L.E. Rehn, S. Danyluk, H. Wiedersich, Phys. Rev. Lett. 43. 1764 (1979).
64. N.Q. Lam, G.K. Leaf, H. Wiedersich, J. Nucl. Mater. 88, 289 (1980).
65. D.G. Swartzfager, S.B. Ziemecki, M.J. Kelley. J. Vac. Sci. Technol., 19, 185 (1982).

66. R.R. Olson, G.K. Wehner. J.Vac.Sci.Technol., **14**, 319 (1977).
67. R.R. Olson, M.E. King, G.K. Wehner. J.Appl.Phys., **50**, 3677 (1979).
68. H.H. Andersen, J. Chevalier, V.S. Chernysh. Nucl.Instr. Meth., **191**, 241 (1981).
69. H.H. Andersen, V.S. Chernysh, B. Stenum, T. Sorensen, H.J. Whitlow. Surf. Sci., **123**, 39. (1982).
70. P. Sigmund, A. Oliva, G. Falcone. Nucl. Instr.Meth. **194** 541. (1982).
71. H.H. Andersen, B. Stenum, T. Sorensen, H.J. Whitlow. Nucl. Instr. Meth., **B2**, 623 (1984).
72. P. Sigmund. Nucl. Instr. Meth., **B27**, 1. (1987).
73. Y.G. Shen, D.J. O'Connor, K. Wandelt, R.J. MacDonald. Surf.Sci. **328**, 21. (1995).
74. V.S. Chernysh, H.H. Brongersma, P. Bruner, T. Grehl. Nucl. Instrum. Meth. **B460**, 180. (2019).
75. H.H. Brongersma, M. Draxler, M. de Ridder et al. Surf. Sci. Rep., **62**, 63. (2007).
76. H.H. Brongersma. Low-Energy Ion Scattering in: Characterization of Materials, pp. 2024–2044. Eds. Elton N. Kaufmann, J. Wiley & Sons (2012).
77. K.B. Winterbon, H.M. Urbassek, P. Sigmund. P. Mat.Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. **39**, 1. (1974).
78. S. Hamaguchi, M. Dalvie, R.T. Farouki, S. Sethuraman. J. Appl. Phys., **74**, 5172 (1993).
79. S. Lindsey, G. Hobler. Nucl. Instr. Meth., **B282**, 12 (2012).
80. T. Michely, C. Teichert. Phys. Rev., **B50**, 11156 (1994).
81. B. Ziberi, F. Frost, Th. Höche, B. Rauschenbach. Phys. Rev., **B72**, 235310 (2005).
82. P. Sigmund. J Mater Sci., **8**, 1545 (1973).
83. R.M. Bradley, J.M.E. Harper. J. Vac. Sci. Technol., **A6**, 2390 (1988).
84. C. Herring. Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena. J. Appl. Phys. **21**, p. 301 (1950). DOI: 10.1063/1.1699658.
85. W.W. Mullins. Flattening of a Nearly Plane Solid Surface due to Capillarity. J. Appl. Phys. **30**, p. 77 (1959). DOI: 10.1063/1.1734979.
86. S.E. Orchard. Appl. Sci. Res., **A11**, 451 (1963).
87. G. Carter, V. Vishnyakov. Phys. Rev., **B54**, 17647 (1996).
88. R. Cuerno, J.-S. Kim. J. Appl. Phys., **128**, 180902 (2020).
89. S.A. Norris, M.J. Aziz. Appl. Phys. Rev., **6**, 011311 (2019).
90. A.S. Rudy, V.K. Smirnov. Nucl. Instr. Meth., **B159**, 52 (1999).
91. G. Ehrlich, F. G. Hudda. Atomic view of surface self-diffusion: Tungsten on tungsten. J. Chem. Phys. **44**, p. 1039 (1966). DOI: 10.1063/1.1726787.
92. R. L. Schwoebel, E. J. Shipsey. Step motion on crystal surfaces. J. Appl. Phys. **37**, p. 3682 (1966). DOI: 10.1063/1.1707904
93. J. Villain. J. Phys. I France **1**, 19 (1991).

94. X. Ou, A. Keller, M. Helm, J. Fassbender, S. Facsko. Phys. Rev. Lett., 111, 016101 (2013).
95. V. S. Chernysh, A. S. Patrakeeve, E. S. Soldatov, D. V. Petrov, S. V. Alyshev. J. Surf. Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 1, 717 (2007).
96. А.А. Предводителев, Г.В. Спивак, А.М. Котова, В.Е. Юрасова, Ф.Ф. Кушнир. ФТТ, 5, 542 (1963).
97. Л.Б. Шелякин, В.И. Семенов, В.А. Троян, В.Е. Юрасова. Поверхность. Физика, химия, механика, 4, 51 (1982).
98. A. Ieshkin, D. Kireev, K. Ozerova, B. Senatulin. Mater. Letters. 272, 127829 (2020).
99. Л.Б. Беграмбеков. Процессы в твердом теле под действием ионного и плазменного облучения. Москва: МИФИ, 2008. 196 с.
100. V.S. Chernysh, A. Johansen, L. Sarholt-Kristensen. – DFS, Dansk Fysisk Selskab, Forarsmode. Helsingor, 1980, p.21.
101. L. Sarholt-Kristensen, A. Johansen, E. Johnson, S. Steenstmp, N. Chechenin, V.S. Chernysh. Sputtering of copper crystals by soluble and nonsoluble ions. Nuc. Instr. Meth., **B59/60** (1991) 85.

Глава. 2

СПЕКТРОМЕТРИЯ РЕЗЕРФОРДОВСКОГО ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ

2.1. Введение

Первые эксперименты, продемонстрировавшие, что пучки ускоренных ионов могут применяться для анализа элементного состава поверхности твердых тел, были опубликованы в 1951 году [1]. В этой работе в энергетическом спектре обратно рассеянных ионов при облучении литиевой мишени ионами H^+ с энергией 1,2 МэВ были обнаружены пики, соответствующие упругому рассеянию ионов на атомах углерода и кислорода, адсорбированных на поверхности. Однако интенсивное развитие спектроскопии **резерфордовского обратного рассеяния (РОР)** связано с бурным развитием микроэлектроники в 70-е годы прошлого века. Огромный вклад в развитие физических основ метода внесли исследования, проводившиеся в НИИЯФ МГУ Тулиновым, Куликаускасом, Иферовым и Похилом [2]. Метод РОР (в английской транскрипции: *rutherford backscattering spectroscopy* – RBS) успешно применялся для анализа тонкопленочных покрытий и адсорбатов на поверхности твердотельных структур, имплантации ионов в материалы, изучения формирования силицидов и др. Использования ориентационных эффектов в РОР, таких как каналирование и блокировка ионов, существенно расширили возможности метода [3,4].

Для того чтобы понять возможности РОР в диагностике твердотельных структур рассмотрим основные принципы построения метода. Схема анализа представлена во Введении на рис. 1. Зондирующий пучок (как правило, пучок ионов H^+ или He^+) с энергией порядка 1 МэВ бомбардирует поверхность исследуемого образца. Рассеянные ионы регистрируются детектором Д.

Попытаемся понять, какую информацию можно извлечь из анализа рассеянных ионов? Отсюда будут понятны и требования, предъявляемые к устройству детектора.

2.2. Основные принципы построения спектрометрии резерфордского обратного рассеяния.

Спектрометрия ROP построена на трех простых постулатах:

1. Частица изменяет свою траекторию в результате упругого столкновения с атомом мишени.
2. До и после столкновения частица движется по прямой линии, теряя энергию вследствие неупругих потерь.
3. Потери энергии при движении в твердом теле складываются аддитивно.

Для того, чтобы понять, что дает первый постулат, рассмотрим рассеяние ионов тонкой самоподдерживающейся пленкой толщиной Δx , состоящей из атомов с массой m_2 , равномерно распределенных по объему пленки (рис. 2.1). Энергия ионов E_1 , рассеявшихся при столкновении с атомами поверхности, определяется выражением (1) (см. Главу 1):

$$E_1 = kE_0 \quad (2.1)$$

Поскольку сечение резерфордского рассеяния в диапазоне используемых в ROP энергий ионных пучков достаточно мало (величина сечения составляет порядка 10^{-22} см^2), значительная часть зондирующих частиц будет проникать в пленку на некоторую глубину x . От точки 1 до точки 2, согласно второму постулату, ион движется по прямой линии, растрачивая энергию за счет неупругих потерь $(dE/dx)_{\text{вх}}$. Тогда перед рассеянием на глубине x его энергия будет:

$$E(x) = E_0 - x \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{вх}} \quad (2.2)$$

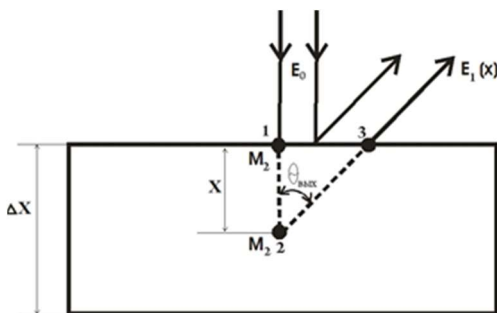


Рис. 2.1. Схема рассеяния иона на тонкой пленке.

После рассеяния на глубине ион опять движется по прямой линии между точками 2 и 3. Энергия рассеянного иона из глубины x на выходе из пленки будет определяться следующим выражением:

$$E_1(x) = kE(x) - \left(\frac{x}{\cos\theta_{\text{ВЫХ}}} \right) \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{ВЫХ}} = kE_0 - x \left[k \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{ВХ}} + \left(\frac{1}{\cos\theta_{\text{ВЫХ}}} \right) \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{ВЫХ}} \right] \quad (2.3)$$

Как видно из выражения (2.3) энергия зондирующей частицы, рассеянной атомом, находящимся в глубине мишени, зависит от x , т.е. от глубины на которой находится атом. Это означает, что шкала энергий рассеянных ионов является не только шкалой масс, но и шкалой глубины. Шкала энергий при этом многолика. Она направлена вправо, и в ту же сторону направлена шкала масс. А с другой стороны, как мы только что убедились, когда рассеяние происходит из глубины, энергия рассеянных частиц меньше, то есть шкала глубины направлена влево.

Таким образом, второй постулат дает возможность проводить анализ материалов по глубине.

Из рассмотренного выше следует, что энергетический спектр рассеянных ионов. представляет собой ступеньку, правый край которой находится при $E_1 = kE_0$ (рассеяние от поверхности пленки). Левый край ступеньки смещен в область меньших энергий. Положение левого края ступеньки можно определить, подставив в выражение (2.3) для $E_1(x)$ значение толщины пленки, равное Δx .

Энергетический спектр рассеянных ионов для рассматриваемого случая представлен на рис. 2.2. Ширину спектра ΔE можно найти как разность энергий ионов, рассеянных атомами, находящимися в верхней и нижней границах пленки:

$$\Delta E = kE_0 - E_1(\Delta x) = \Delta x \left[k \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{ВХ}} + \left(\frac{1}{\cos\theta_{\text{ВЫХ}}} \right) \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{ВЫХ}} \right] = \Delta x[\varepsilon], \quad (2.4)$$

где $[\varepsilon]$ характеризует неупругие потери зондирующего иона. $[S]$ принято называть коэффициентом энергетических потерь или тормозным сечением.

Сечение рассеяния определяется **формулой Резерфорда** (см. п. 1.4, глава 1):

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \quad (2.5)$$

Поскольку рассеяние иона на глубине x происходит с меньшей энергией зондирующей частицы, то выход рассеянных частиц – N возрастает за счет увеличения сечения рассеяния:

$$N(\theta) = Q\sigma(\theta)cd\Omega \quad (2.6)$$

где Q – число упавших ионов, $d\Omega$ – телесный угол детектирования рассеянных ионов и c – число атомов мишени в 1 см^2 .

Неупругие потери энергии иона тоже зависят от его энергии. Таким образом, форма энергетического спектра рассеянных ионов определяется зависимостью сечения и неупругих потерь от энергии ионов.

Очевидно, что увеличение толщины пленки будет приводить к смещению левого края сигнала рассеянных ионов в область более низких энергий (пунктирная линия на рис. 2.2), а для массивного образца спектр будет представлять собой «ступеньку». Высота «ступеньки» – N определяется выражением (2.6). Очевидно, что при уменьшении толщины пленки левая граница в спектре РОР, представленном на рис. 2.2, левая граница будет смещаться к энергии соответствующей kE_0 .

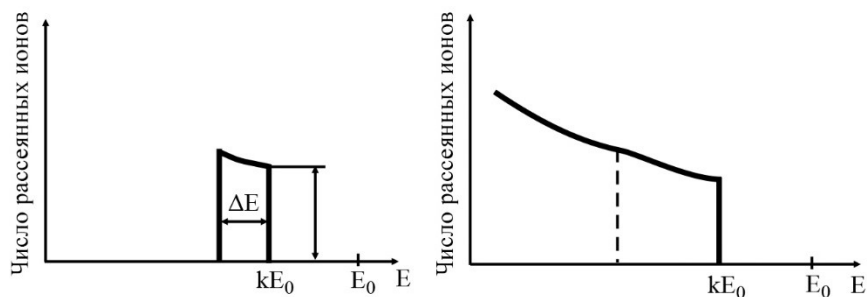


Рис. 2.2. Энергетический спектр ионов рассеянных: тонкой пленкой (тонкая сплошная), толщина пленки увеличена (штриховая линия). Жирная линия – рассеяние на массивном, одноэлементном образце.

Энергетический спектр рассеянных ионов для пленки, состоящей из двух элементов, например, А и В, представлен на рис. 2.3. В этом случае ширина спектра ΔE определяется неупругими потерями иона при взаимодействии как с атомами элемента А, так и элемента В. При этом согласно третьему постулату потери складываются аддитивно (правило Брэгга). Поскольку в мишени,

состоящей из двух или более элементов, столкновения иона с отдельными атомами не коррелированы, потери энергии складываются из потерь на отдельных компонентах мишени с весом, равным их относительному содержанию. Величина $\varepsilon = (1/N) dE/dx$ [эВ/(атом/см²)] принята за определение сечения торможения. Таким образом, если компоненты А и В входят в состав мишени с концентрациями m и n , соответственно, потери энергии в мишени определяются выражением:

$$\varepsilon^{AmBn} = m\varepsilon^A + n\varepsilon^B, \quad (2.7)$$

где ε^A и ε^B – сечения торможения на атомах элементов А и В.

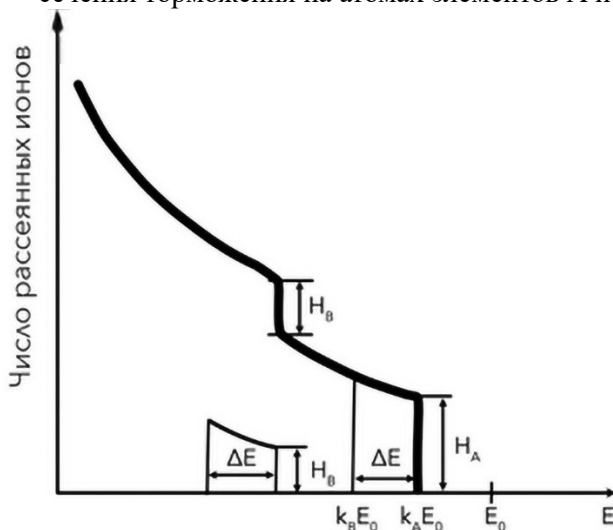


Рис. 2.3. Энергетический спектр ионов рассеянных: – тонкой пленкой, жирная линия – рассеяние на массивном образце АВ.

В рабочем диапазоне энергий РОР (0,5-3 МэВ) неупругие потери ионов определяются **формулой Бете–Блоха**:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_e = \left(\frac{4\pi n Z^2 e^4}{m_e v^2}\right) \ln\left(\frac{2m_e v^2}{I}\right) \quad (2.8)$$

где n – плотность электронов, Z – заряд иона, v – скорость иона, m_e – масса электрона и I – средний потенциал ионизации атомов мишени.

Зависимость неупругих потерь от энергии ионов H^+ и He^+ в алюминии представлена на рис. 2.4. Поскольку неупругие потери монотонно возрастают с уменьшением энергии в диапазоне 0,5 – 2 МэВ, выражение (2.3) дает однозначную связь энергии рассеянного иона и глубины, на которой произошло рассеяние.

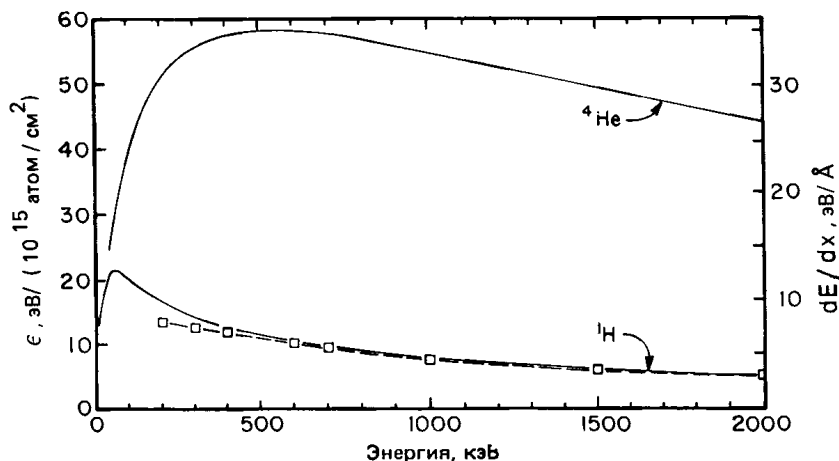


Рис. 2.4. Зависимость потерь энергии и сечения торможения от энергии ионов H^+ и He^+ в алюминии [4].

Таким образом, использование третьего постулата позволяет проводить с помощью РОР количественный элементный анализ по глубине.

На рис. 2.2 и 2.3 представлены «идеализированные» энергетические спектры рассеянных ионов. В действительности несколько факторов оказывают влияние на форму спектра. Прежде всего, это разброс энергий ионов в зондирующем пучке. Вторым фактором является разрешение детектора. В современных установках РОР удастся добиться такой ситуации, когда разброс по энергии в зондирующем пучке значительно ниже энергетического разрешения детектора. Поэтому размытие правого края сигнала в энергетическом спектре определяется в основном разрешением детектора $\delta E_{\text{дет}}$ (рис. 2.5).

Еще одним фактором, влияющим как на форму спектра, так на разрешение метода по глубине является **страгглинг**. Суть этого явления состоит в следующем. При движении в мишени ион теряет

энергию, испытывая множество отдельных столкновений. Этот процесс подвержен статистическим флуктуациям. В результате частицы, входящие в самоподдерживающуюся пленку толщиной x с одинаковой энергией E_0 , будут иметь разные энергии на выходе из пленки. Вероятность того, что потери энергии частиц пучка, проходящих через пленку, находятся в интервале от ΔE до $\Delta E + d(\Delta E)$ определяется распределением Гаусса:

$$P(\Delta E)d(\Delta E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Omega_B^2} \exp\left(-\frac{(\Delta E)^2}{2\Omega_B^2}\right) d(\Delta E) \quad (2.9)$$

где $d\Omega_B$ – среднеквадратичное отклонение. При этом предполагается, что величина ΔE мала по сравнению начальной энергией E_0 . Бор получил выражение, которое называют **формулой Бора** для энергетического страгглинга [5]:

$$\Omega_B^2 = 4\pi Z_1^2 e^4 N Z_2 x \quad (2.10)$$

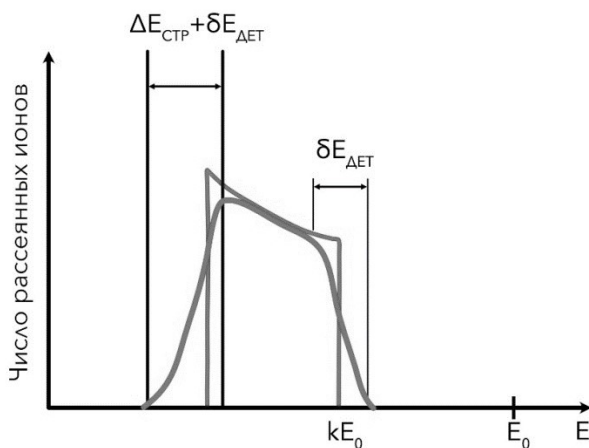


Рис. 2.5. Реальный энергетический спектр ионов, рассеянных тонкой самоподдерживающейся пленкой.

Из представленного выражения (2.9) видно, что разброс энергий, вызванный страгглингом, не зависит от энергии зондирующей частицы, но растет как квадратный корень из NZ_2x – электронной плотности на единицу площади мишени. В работе [4] показано, что при исследовании кремниевых пленок с

использованием пучка ионов He^+ разброс энергий за счет страгглинга не превышает разрешение стандартного детектора.

Возвращаясь к энергетическим спектрам рассеянных ионов, отметим, что левая часть спектра, представленного на рис. 2.2, также размывается в следствие страгглинга и конечного разрешения детектора (см. рис. 2.5).

В итоге, какую информацию из этого спектра можно извлечь? Определяя положение резких спадов в спектре рассеяния, получим кинематический фактор k_m . Зависимость кинематического фактора от соотношения масс частиц m_1 и m_2 при данном угле рассеяния θ известна. По этой зависимости найдем массу атома, на котором произошло рассеяние, m_2 . Следовательно, по положению особенностей сигнала определяем элементы, которые входят в состав мишени, а по высоте сигналов определяем концентрацию. Неупругие потери энергии зондирующих ионов хорошо известны. Это позволяет изучить распределение элементов по глубине. Таким образом, по спектру обратного резерфордовского рассеяния можно провести анализ элементного состава мишени.

2.3. Аппаратура

Рассмотрим теперь, как реализуется метод РОР на практике. Для того, чтобы получить пучок зондирующих частиц, используются ускорители ионов (рис. 2.6). Это ускорители типа Ван-де-Граафа. Ускоритель находится внутри так называемого танка – «бочки», которая заполняется газом под давлением в несколько атмосфер. Это делается для того, чтобы при подаче мегавольтного напряжения на источник ионов не возникало пробоя. В качестве газа обычно используется смесь азота и элегаза. Ускоритель выдает частицы, например ионы гелия, с энергиями порядка МэВ. Неким стандартом в спектрометрии РОР является энергия 2 МэВ. Однако энергия пучка может варьироваться так, как подсказывает задача. В конкретном эксперименте она может равняться 1,5 МэВ или 0,5 МэВ. Обычно анализ проводится пучками, размер которых не превышает 2 мм. При этом ток пучка зондирующих ионов составляет 1-10 нА. Как правило, в пучке могут быть некоторые примеси: примеси в рабочем газе или примеси, возникающие в источнике ионов вследствие распыления электродов. Но для

спектроскопии РОР важно, чтобы происходило рассеяние моноэнергетичных частиц определенного сорта. Поэтому пучок, прежде чем попасть на исследуемый объект, сепарируется по массам и энергиям магнитным сепаратором. Исследуемый образец помещается в вакуумную камеру. Камера откачивается до определенного вакуума, до какого именно – это принципиальный момент, который мы обсудим несколько ниже.

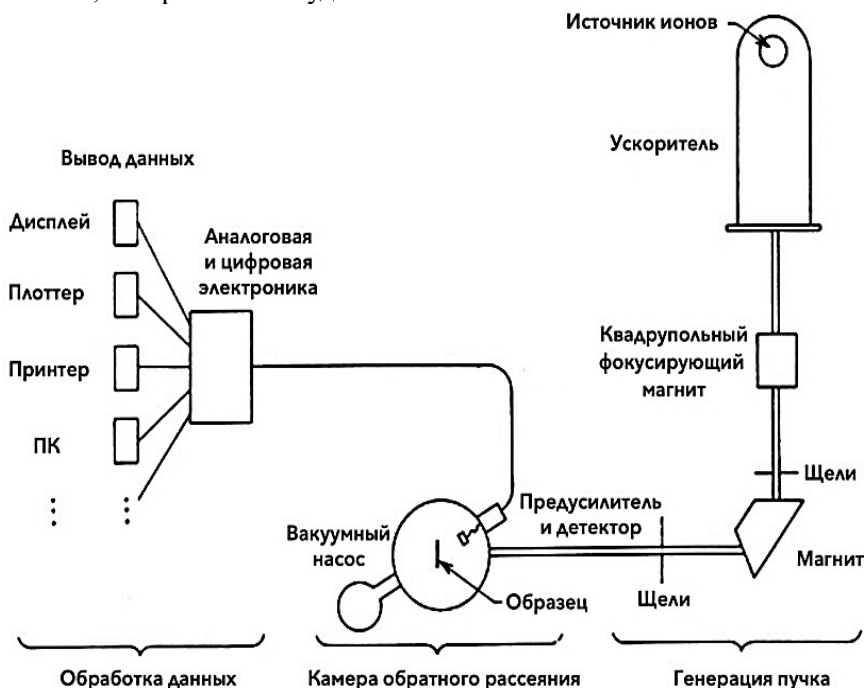


Рис. 2.6. Схема экспериментальной установки РОР.

Рассеянные частицы регистрируются детектором. Как отмечалось выше детектор должен давать информацию об энергии и количестве частиц, рассеянных на определенный угол θ . Обычно в методе РОР рассеянные ионы регистрируются полупроводниковым детектором, который представляет собой диод Шоттки (рис. 2.7). Площадь полупроводникового детектора порядка 1 см^2 . При расстоянии между детектором и мишенью 5 см телесный угол анализа Ω будет составлять 0,04стерадиан. На поверхность кремния

n-типа нанесена тонкая пленка золота. При подаче на кремний положительного напряжения на его границе формируется запирающее электрическое поле.

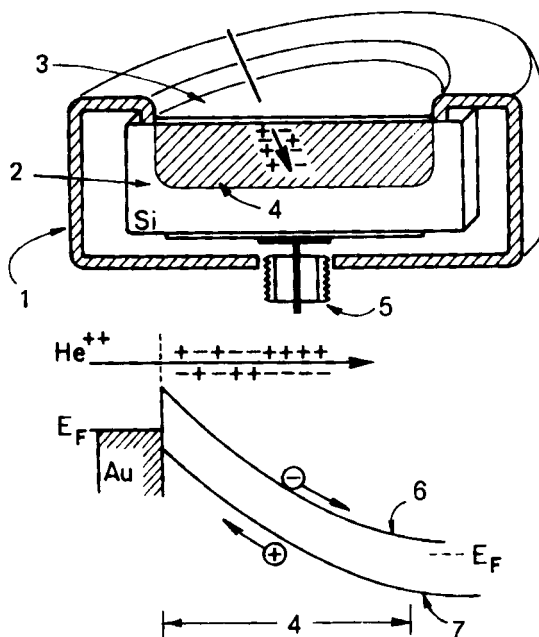


Рис. 2.7. Устройство и схема работы полупроводникового детектора. 1 – корпус детектора, 2 – пластина монокристаллического кремния, 3 – тонкая пленка золота, 4 рабочая зона, 5 – электрический разъем, 6 – зона проводимости, 7 – валентная зона [4].

Когда в диод влетает частица с определенной энергией, за счет неупругих потерь эта энергия растрачивается на ионизацию. На пути следования частицы производится генерация электронно-дырочных пар, которые разносятся полем, и в результате с диода снимается импульс длительностью наносекунды. При увеличении энергии частицы возрастает и амплитуда импульса. При попадании на детектор частицы с энергией 1 МэВ, предусилитель выдаст амплитуду импульса, скажем, A_1 . Анализатор импульсов измерит эту амплитуду, и дает один счет в некий канал, допустим, номер 100. Если на детектор попадет частица с энергией 0,5 МэВ, амплитуда импульса будет меньше. Анализатор импульсов определит эту амплитуду и подаст один счет в канал номер 50. По мере рассеяния

на детектор будут попадать частицы разных энергий, и из таких счетов будет формироваться спектр: количество рассеянных ионов от номера канала. Для перехода к шкале энергий в единицах эВ можно откалибровать систему, поставив известный образец с известной атомной массой, и тогда номер канала достаточно легко перевести в энергию.

Необходимо отметить, что статистические флуктуации числа электронно-дырочных пар, генерируемых в детекторе при прохождении иона, ограничивают разрешающую способность детектора. Современные полупроводниковые детекторы позволяют получить для ионов He^+ разрешение по энергии равное 10-20 кэВ.

Вакуумная камера установки РОР обычно снабжается гониометром, на который крепится исследуемый образец. Например, система РОР ускорительного комплекса МГУ, созданная на базе ускорителя НВЕЕ-500 (рис. 2.8), оснащена гониометром, который позволяет осуществлять вращение образца вокруг трёх осей и перемещать образец в вертикальном направлении. Это, с одной стороны, дает возможность использовать ориентационные эффекты для анализа монокристаллических образцов с помощью РОР, а с другой стороны – изучать различные участки поверхности образца без изменения ориентации относительно пучка.

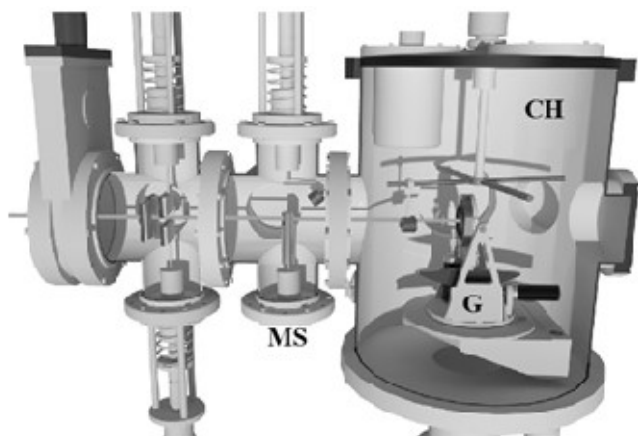


Рис. 2.8. Гониометр и система мониторинга. CH – экспериментальная камера, G – гониометр, MS – система мониторинга.

Угловые перемещения производятся с помощью шаговых двигателей, причём вращение осуществляется с шагом 0.02° , а вертикальное перемещение с помощью микрометрического винта с точностью 0.1 мм в диапазоне 20 мм. Точность выполнения поворотов на большие углы не хуже 1%. Угловое положение детектора относительно мишени можно изменять в плоскости рассеяния, что дает возможность без нарушения вакуумных условий изменять угол рассеяния θ . Управление вращением головки гониометра осуществляется с помощью шаговых двигателей, которые в свою очередь управляются дистанционно с помощью компьютерной программы, разработанной в среде программирования NI LabVIEW.

Перед входом зондирующего пучка в камеру образца в ионопроводе установлена система мониторингирования пучка, которая устроена следующим образом. Узкая полоска, изготовленная из золотой фольги, закрепляется на вращающейся платформе так, что при вращении платформы держатель Au фольги и тыльная сторона держателя дважды пересекают зондирующий пучок. Рассеянные от Au фольги ионы пучка попадают в полупроводниковый детектор. Импульсы с детектора усиливаются предусилителем и направляются к анализатору амплитуды импульсов, который, в свою очередь, отправляет импульсы, соответствующие рассеянию на атомах Au в некотором слое, в счетчик импульсов. Это позволяет точно нормировать спектры РОР по дозе облучения.

Некоторые особенности используемой аппаратуры будут обсуждаться при рассмотрении применения метода РОР в анализе твердотельных структур.

2.4. Характеристики метода

2.4.1. Разрешение по глубине

Как отмечалось уже отмечалось полупроводниковые детекторы, используемые в установках РОР, имеют разрешение по энергии $\delta E_{\text{дет}}$ от 10 до 20 кэВ, которое и определяет разрешение РОР по глубине. Обычно разрешение наиболее часто используемых детекторов составляет 12 кэВ. Для оценки разрешения по глубине воспользуемся выражением (2.4). Вместо ΔE подставим величину разрешения детектора. А сечение торможения определим следующим образом. Для оценок зачастую берут среднее значение

величины dE/dx в районе 80 эВ/Å. В коэффициент энергетических потерь входят потери как на входе, так и на выходе, а также кинематический фактор, поэтому его средняя величина составит 200 эВ/Å. Тогда:

$$\delta x = \frac{\delta E_{\text{дет}}}{[\varepsilon]} = \frac{12 \text{ кэВ}}{200 \frac{\text{эВ}}{\text{Å}}} = 60 \text{ Å}. \quad (2.11)$$

Естественно, всегда возникает вопрос, можно ли улучшить разрешение и как это сделать.

Оценки были произведены для нормального падения и рассеяния под углом, близким к рассеянию назад, на угол, скажем, 170°. Направив пучок под неким углом α к нормали, можно увеличить разрешение метода. В этом случае величину δx можно уменьшить до 20 Å. Как правило, это достигается при углах падения $\alpha \sim 60^\circ$. Казалось бы, почему не направить пучок на образец под скользящим углом? Но в этом случае проявляется роль страгглинга, а точнее его зависимость от глубины (см. выражение (2.10)). Если в обычной геометрии анализа страгглинг влияет на разрешение на глубинах порядка 2000 Å, то при скользящем падении пучка на глубинах порядка 200 Å.

Еще одним фактором, ограничивающим применение РОР анализа при больших углах падения зондирующего пучка, является рельеф поверхности. Даже в том случае, когда имеется информация о топографии исследуемого образца, ее трудно учесть в РОР анализе.

И, наконец, необходимо упомянуть о еще одной проблеме, возникающей при больших углах падения зондирующего пучка. Она связана с тем, что цилиндрический пучок диаметром 1 мм при $\alpha = 86^\circ$ будет облучать на поверхности мишени область в виде эллипса с большой полуосью равной 14 мм. Это приводит, в частности, к большому разбросу углов рассеяния.

Таким образом, разрешение по глубине полупроводникового детектора, наиболее часто используемого в РОР анализе, составляет 60 Å. Эту величину разрешения необходимо рассматривать как среднее значение, которое, как следует из выражения (2.4) может изменяться для исследуемых объектов различного состава.

Для анализа твердотельных объектов важно не только разрешение по глубине, но и латеральное разрешение. Очевидно, что латеральное разрешение определяется диаметром падающего пучка ионов. Стандартные установки, которые используются для анализа с

помощью ROP, используют пучки диаметром около миллиметра. Однако в ряде исследовательских центров созданы устройства, позволяющие получать сфокусированные до микронного размера пучки с энергиями до нескольких МэВ.

2.4.2. Разрешение по массам и чувствительность метода

Выражение (2.1) дает однозначную связь между энергией рассеянной частицы и массой рассеивающего центра и демонстрирует, что шкала глубин одновременно является шкалой масс. Поэтому очевидно, что разрешение по энергии определяет и разрешение метода по массам. Действительно, для того чтобы установить различие масс компонентов образца АВ из ROP спектра, представленного на рис.3.3, необходимо чтобы разность положения правых границ спектра была больше (или порядка) разрешения детектора по энергии:

$$k_A E_0 - k_B E_0 \geq \delta E_{\text{дет}} \quad (2.12)$$

Выражение для кинематического фактора приводилось в главе 1, и при подстановке в него численных значений получим, что с учетом реального разрешения детектора разрешение метода δm_2 для элементов из середины таблицы Менделеева составляет около четырех а.е.м. Для тяжелых элементов разрешение сильно деградирует (для элементов в районе Au ~ 20 а.е.м.). А для легких элементов ($m_2 < 40$ а.е.м) ROP позволяет разрешать изотопы.

Необходимо отметить еще один важный момент относительно разрешения по массам. Кинематический фактор зависит не только от соотношения масс налетающей и рассеивающей частиц m_1/m_2 , но и от угла рассеяния θ (рис. 2.9).

Из рисунка видно, что для рассеяния назад, когда $\theta = 180^\circ$ градусов, производная по соотношению масс самая большая. Поэтому максимальное разрешение по массам можно получить, если для анализа использовать угол рассеяния 180° . Реально это осуществляется следующим образом: в центре детектора делается отверстие, через которое проходит пучок, попадая на образец. Этот детектор анализирует ионы, рассеянные практически на 180° . Уменьшение угла рассеяния приводит к ухудшению разрешения по массам. Но анализ – это всегда компромисс. Из-за того, что сечение резерфордского рассеяния обратно пропорционально $\sin^4\theta$, при попытке получить максимальное разрешение по массам уменьшается чувствительность, потому что сечение при рассеянии

назад минимально. При анализе, например, при угле рассеяния 135° ухудшится разрешение по массам, но благодаря возрастанию сечения рассеяния с увеличением θ будет достигнут выигрыш в чувствительности.

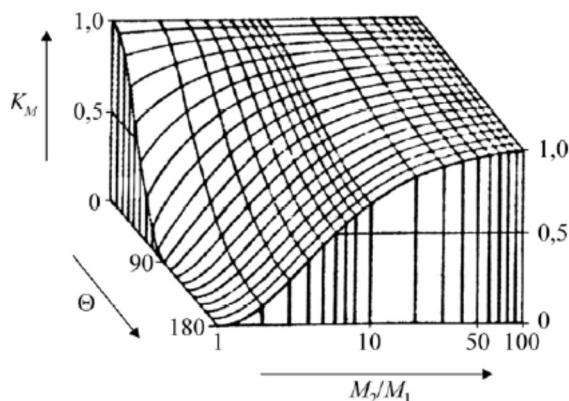


Рис. 2.9. Зависимость кинематического фактора при рассеянии на частице m_2 от соотношения масс частиц и от угла рассеяния.

Оценим чувствительность метода РОР. Считается, что предел минимально обнаружимой концентрации ограничивается распылением поверхности исследуемого образца [4]. Как практически в любом ионно-пучковом методе диагностики поверхности, распыление приводит к нарушению состава поверхности. Попытаемся понять, когда возмущение, вносимое ионной бомбардировкой, будет минимально.

Рассмотрим тонкий слой, состоящий из атомов Au с поверхностной плотностью N_s ат/см². Число рассеянных ионов N определяется выражением (6) ионов. Если за время анализа на поверхность упало Q , то $N_{ат}$ – число распыленных атомов будет равно YQ . Очевидно, что распыление будет оказывать незначительное влияние, если выполняется условие:

$$\Delta N_s = N_{ат} < N_s. \quad (2.13)$$

Выражение (2.13) приводит к ограничению на Q :

$$Q < \sqrt{\frac{H}{Y\sigma d\Omega}}, \quad (2.14)$$

А для минимально обнаружимой концентрации (т.е. минимальному значению N_s , соответствующему выполнению условия (2.13)) можно записать:

$$c_{\min} = \sqrt{\frac{HY}{\sigma d \Omega}} \quad (2.15)$$

Оценим чувствительность метода РОР на примере анализа мишени, на поверхности которой находится слой, содержащий Au. Сечение рассеяния иона He^+ с энергией 2 МэВ на атоме Au при угле рассеяния 170° составляет $10^{-23} \text{ см}^2/\text{ср}$, а коэффициент распыления Y равен 10^{-3} . Считая, что для фиксации наличия элемента в мишени, в спектре РОР достаточно зарегистрировать 100 актов рассеяния ионов пучка на атоме этого элемента, из выражения (2.15) получим, что минимальная концентрация атомов слое составляет величину $5 \times 10^{12} \text{ ат}/\text{см}^2$, что соответствует 10^{-3} монослоя.

Отметим, что полученная величина чувствительности носит оценочный характер. В реальных экспериментах эта величина может быть увеличена почти на порядок за счет выбора оптимальной геометрии и параметров облучения. Необходимо отметить также, что, поскольку сечение рассеяния прямо пропорционально зависит от Z_2^2 , чувствительность заметно уменьшается для легких элементов.

И еще об одном важном обстоятельстве. При обсуждении чувствительности метода было определено, что за время РОР анализа с помощью пучка ионов He^+ из поверхности распыляется атомы, составляющие 10^{-3} монослоя. При работе с пучками ионов H^+ , для которых коэффициент распыления уменьшается более, чем на порядок, эрозия поверхности образца за счет распыления практически отсутствует. Таким образом, можно сделать вывод о том, что методика РОР, является неразрушающим методом контроля.

Необходимо отметить так же, как параметры РОР влияют на аппаратное обеспечение. Для того, чтобы адсорбция частиц остаточного газа в камере образца не влияла на результаты анализа, толщина адсорбированного слоя не должна превышать величину разрешения детектора. Такое соотношение достаточно хорошо выполняется при давлении остаточного газа в камере образца порядка 10^{-4} Па .

2.5. Ориентационные эффекты в РОР

Рассмотрим взаимодействие пучка ионов, например, He^+ с энергией порядка МэВ, с монокристаллом Si. Если пучок падает на образец под углом ψ , когда в направлении падения пучка отсутствуют открытые каналы (неканализованное направление) (рис. 2.10, а), детектор зарегистрирует спектр, представленный на рис. 2.11, который аналогичен спектру, показанному на рис. 2.2, б. В случае, когда направление пучка совпадет с направлением низкоиндексного кристаллографического направления (рис. 2.10, б), т.е. когда реализуются условия для каналирования бомбардирующих ионов, энергетический спектр рассеянных ионов существенно изменится (рис. 2.11). При энергии вблизи $E=kE_0$ наблюдается так называемый поверхностный пик, обусловленный рассеянием на атомах поверхности. Поэтому высота пика определяется плотностью атомов на поверхности, которая различна для разных граней монокристалла. Падение интенсивности рассеяния после максимума связано с затенением атомов близлежащих атомов к поверхности конусом рассеяния на поверхностном атоме. А общее уменьшение рассеяния ионов слева от поверхностного пика вызвано влиянием явления каналирования, механизм которого рассмотрен в главе 1.

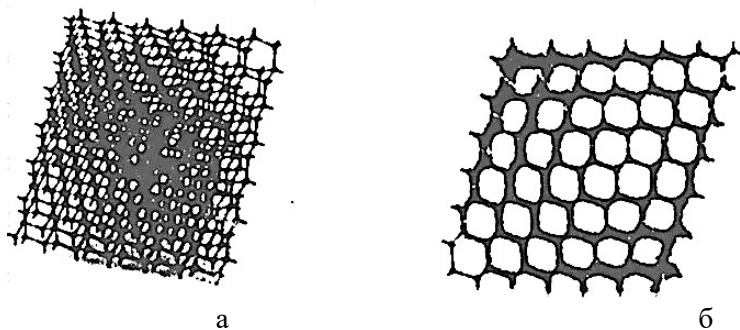


Рис. 2.10. Модель кристаллической решетки кремния.

Давайте теперь установим угол падения пучка ионов равный $-\psi$. Запишем спектр РОР при этом угле, и затем, изменив угол падения на небольшую величину, снова запишем спектр. Будем несколько раз повторять эту процедуру в интервале углов падения от $-\psi$ до $+\psi$. Если теперь в каждом из записанных спектров найти число ионов,

рассеянных в небольшой диапазон энергий ΔE_k , сразу за поверхностным пиком, получим зависимость, показанную на рис. 2.12 (так называемая кривая выхода). Величина минимума на этой кривой называется минимальным выходом – $\chi_{\min}$, а $\psi_{1/2}$ – полушириной кривой выхода. Очевидно, $\psi_{1/2} = 2 \psi_{\text{кр.}}$.

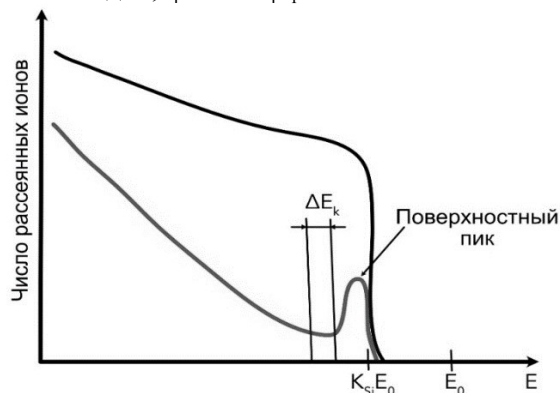


Рис. 2.11. Энергетические спектры монокристалла Si при падении зондирующего пучка: 1 – в направлении, не содержащем открытые каналы и 2 – вдоль оси канала, образованного струнами атомов.

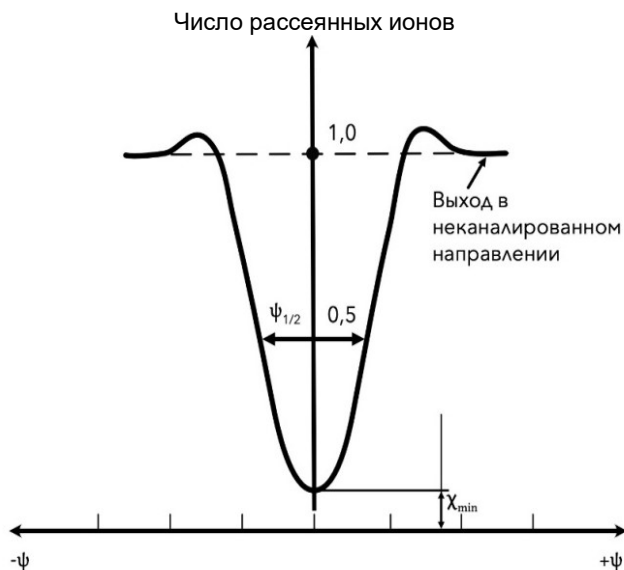


Рис. 2.12. Зависимость выхода рассеянных ионов от угла падения.

Величина минимального выхода определяется из экспериментальных спектров как отношение числа ионов, рассеянных при облучении в неканализованном направлении к числу ионов, рассеянных в том же энергетическом интервале ΔE_k в режиме каналирования. Отметим, что наименьшие значения минимального выхода были найдены в экспериментах с монокристаллом вольфрама – $\chi_{\min} = 80$, тогда как для качественных монокристаллов кремния минимальный выход составляет 30.

Для движения иона в канале, образованном цепочками атомов с периодом d и плотности атомов N в теории каналирования получено следующее выражение для величины минимального выхода рассеянных ионов:

$$\chi_{\min} = N d \pi r_{\min}^2 \quad (2.16)$$

Важно отметить, что величина $\chi_{\min}$ не зависит от параметров рассеяния и определяется только свойствами кристалла.

2.6. Использование распыления в POP

Для улучшения разрешения POP по глубине в работе [6] использовалось распыление. Исследуемый образец состоял из 10 двойных слоев Si-Ta, выращенных на кремниевой подложке методом напыления. Общая толщина многослойного покрытия составляла (185 ± 100) нм, а средний состав соответствовал $TaSi_2$.

Анализ проводился с помощью ионов He^{++} с энергией 700 кэВ. Спектр POP этой структуры представлен на рис. 2.13.

Даже при охлаждении полупроводникового детектора до температуры $T = -120^\circ C$, что позволило получить энергетическое разрешение $\delta E_{\text{дет}} = 7$ кэВ, важные детали в спектрах POP, записанных при угле входа пучка $\theta_{\text{in}} = 28^\circ$ не разрешались (см. спектр А на рис. 2.13). Значительно лучшее разрешение по глубине, как видно из рисунка 2.13 было достигнуто при скользящем падении зондирующего пучка ($\theta_{\text{in}} = 75^\circ$, спектр Б). Однако в этом случае из-за влияния страгглинга удастся улучшить разрешение только для анализа небольшой часть многослойной структуры, расположенную вблизи поверхности. Авторы решили эту проблему используя распыление. Для этого многослойная мишень облучалась пучком

ионов Ne^+ с энергией 4 кэВ, падающим к поверхности под углом 60° . Состав образца, после удаления распылением примерно семи из девяти двойных слоев, может быть получен из спектров В, представленных на рис. 2.13. С использованием распыления авторам удалось показать, например, что толщина первых двух двойных слоев, выращенных на подложке, была примерно на 15% больше, чем у остальных слоев.

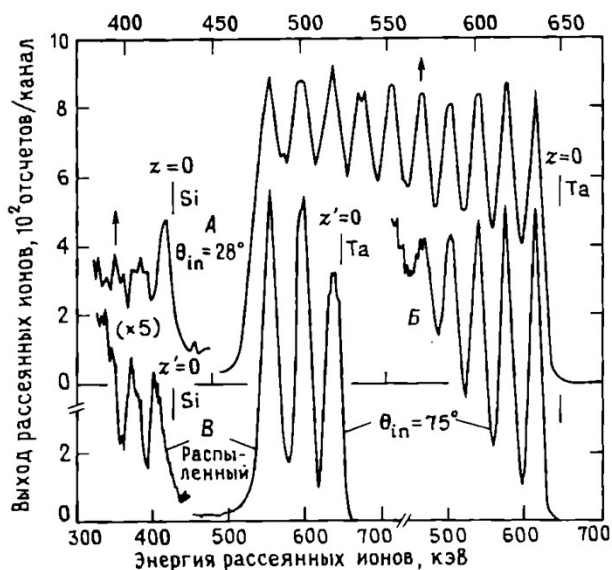


Рис. 2.13. Спектры РОР многослойного образца Si/Ta толщиной 185 нм на кремниевой подложке: А – исходный образец и Б – исходный образец, полученные при различных углах падения зондирующего пучка: $\theta_{in} = 28^\circ$ и $\theta_{in} = 75^\circ$. Вертикальные черточки обозначают энергию ионов Ne рассеянных на поверхностных атомах Si и Ta, соответственно, т. е. $z = 0$. Спектр В записан после удаления распылением распыления семи слоев Si/Ta (толщина отдельного слоя Ta составляла от 6 до 7 нм). Положение поверхности, после распыления обозначено как $z' = 0$.

Таким образом, поскольку толщина измененного слоя при облучении материалов низкоэнергетичными ионами меньше, чем разрешение РОР, послойное травление распылением может успешно применяться для анализа глубоко залегающих слоев в исследуемом материале.

2.7. Применение РОР в анализе твердотельных структур

2.7.1. Использование РОР в микроэлектронике

2.7.1.1. Контроль толщины тонкопленочных покрытий.

Спектрометрия РОР очень активно развивалась в 70-е годы прошлого столетия, когда наметился бурный прогресс в микроэлектронике. Основным материалом в микроэлектронике был кремний, на котором с помощью планарной технологии изготавливались микросхемы. Очевидно, что спектрометрия РОР очень вовремя подошла под разработку технологий производства микросхем. Так, в компании IBM, которая в те годы была лидером по производству микросхем, в середине 70-х прошлого столетия в производственной линии стояло восемнадцать ускорителей Ван де Граафа, которые на разных этапах контролировали технологические процессы создания микросхем. Ускоритель в те времена, да и сейчас, это дорогая вещь, но производители микросхем пошли на такие немалые затраты, чтобы получать качественную продукцию.

Действительно, эта методика, как будто специально была создана под производство микросхем. Сечение резерфордского рассеяния пропорционально Z_2^2 . Если возьмем кремний и нанесем тонкую углеродную пленку, то РОР спектр будет представлять собой ступеньку, соответствующую рассеянию ионов от кремния, на которой будет наблюдаться маленький пика, соответствующий рассеянию на углероде. Очевидно, что анализировать легкие элементы в тяжелых с помощью этой методики – неблагоприятная задача. Но если нанести на кремний соотную долю монослоя золота, в спектре получим разнесенные ступеньку от кремниевой подложки и значительный пик ионов, рассеянных от золота (т.е. тяжелые элементы, осажденные или внедренные в легкую мишень анализируются проще). Ниже увидим применение метода для определения толщины материалов, используемых в микроэлектронике. В первую очередь с помощью РОР с большой точностью контролировали толщину металлических и оксидных покрытий, осаждаемых на кремниевую пластину.

2.7.1.2. Формирование силицидов. При обсуждении работы полупроводникового детектора, применяемого в РОР, отмечалось, что при нанесении на кремний металлической пленки на границе раздела металл-полупроводник возникает барьер Шоттки, который

является выпрямляющим. Оказалось, что омический контакт можно создать с помощью силицида никеля. Процедура приготовления силицида состоит в следующем. На кремний напыляется пленка никеля. Затем в той же вакуумной системе структура нагревается до определенной температуры вследствие чего происходит твердофазная реакция: никель диффундирует в кремний, а кремний диффундирует в никель, что приводит к образованию силицида. Отметим, что в зависимости от температуры и времени отжига могут образовываться разные модификации силицида: Ni_2Si , NiSi или NiSi_2 . Этот процесс достаточно легко контролируется с помощью РОР.

На рис. 2.14. Представлены энергетические спектры ионов He^+ с энергией 2 МэВ, рассеянных при зондировании: а – кремниевой пластины с напыленной пленкой Ni толщиной 1000 Å и б – того же образца после отжига [4]. Особенности в представленных спектрах состоят в следующем. В спектре, изображенном на рис. 2.14,а правая граница сигнала, соответствующая рассеянию на кремнии, расположена при энергии меньше, чем kE_0 . Это связано с тем, что до столкновения с атомами Si , которые находятся в глубине образца, зондирующие ионы теряют свою энергию при прохождении слоя Ni . Поэтому рассеяние происходит с меньшей энергией. В спектре на рис. 2.14, б наблюдается уменьшение высоты ступеньки, что, согласно выражению (2.17), свидетельствует об уменьшении концентрации Ni в верхнем слое образца. А диффузия Ni в Si приводит к уширению сигнала никеля в спектре. В тоже граница правой ступеньки, соответствующей рассеянию на атомах Si , перемещается к значению энергии равной kE_0 что свидетельствует о диффузии Si в пленку Ni .

В первом приближении отношение концентраций компонентов в силициде можно оценить с помощью выражения:

$$\frac{c_{\text{Ni}}}{c_{\text{Si}}} = \left(\frac{H_{\text{Ni}}}{H_{\text{Si}}} \right) \left(\frac{\sigma_{\text{Si}}}{\sigma_{\text{Ni}}} \right) = \left(\frac{H_{\text{Ni}}}{H_{\text{Si}}} \right) \left(\frac{Z_{\text{Si}}}{Z_{\text{Ni}}} \right)^2 \quad (2.17)$$

На рис. 2.14 представлены результаты, полученные для двух крайних случаев: исходный объект и объект после отжига. Отметим, что с помощью РОР возможно контролировать все стадии трансформации объекта в процессе отжига.

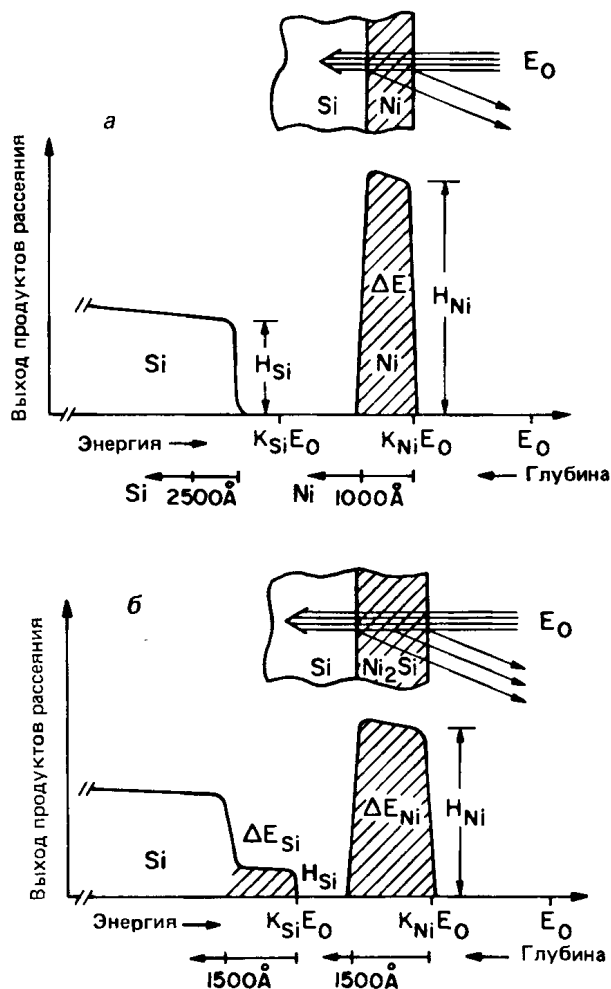


Рис. 2.14. Спектры РОР от слоя Ni толщиной 1000 Å (а) и образовавшегося после отжига слоя Ni_2Si (б) на кремниевой пластине.

В связи с рассмотрением применения РОР для анализа силицидов необходимо подчеркнуть, что методика РОР является количественным методом диагностики состава. Это обеспечивается тем, что сечение рассеяния рассчитываются аналитически с большой точностью, а потери энергии с большой точностью измерены экспериментально и табулированы.

2.7.1.3. Контроль имплантации. Для создания активных элементов микросхем (диодов и транзисторов) в планарной технологии широко применяется ионная имплантация. И здесь РОР активно используется для анализа имплантированных слоев. На рис. 2.15 представлен энергетический спектр ионов He^+ , рассеянных монокристаллическим кремнием после имплантации в образец ионов $^{75}\text{As}^+$ с энергией 250 кэВ. Энергия зондирующего пучка в этом эксперименте составляла 2 МэВ.

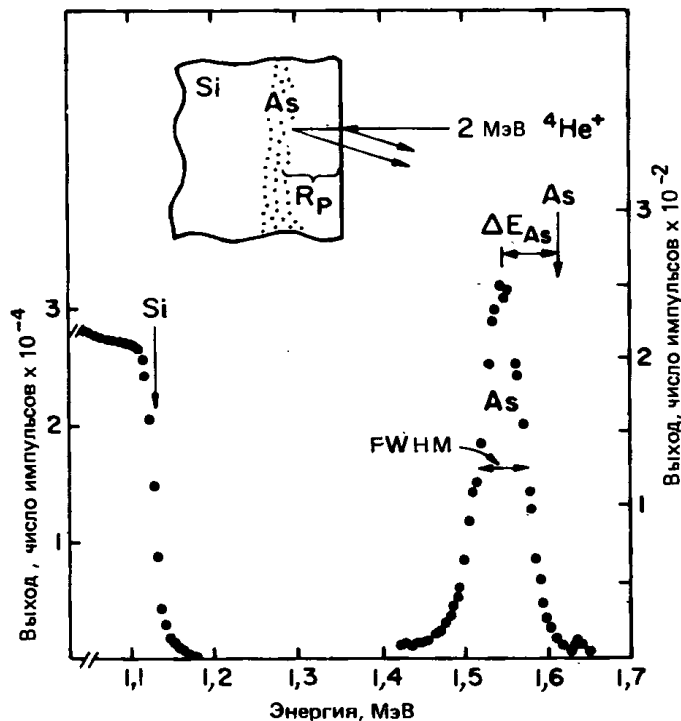


Рис. 2.15. Энергетический спектр монокристалла кремния, имплантированного мышьяком [4].

Поскольку при использованном флюенсе – $1,2 \times 10^{15}$ ион/см², концентрация внедренной примеси незначительна пересчет шкалы энергий в шкалу глубин можно проводить, пользуясь выражением (4), в котором потери энергии dE/dx берутся для Si, а значение k для As.

А в работе [7] РОР применялось для изучения местоположения внедренной в кремний примеси. Пластины (111) Si облучались ионами Yb^+ с энергией 60 кэВ, падающим под углом 10° к поверхности образца. Для предотвращения аморфизации (см. п. 4.2 главы 1) имплантация проводилась при температуре образца $T = 450^\circ\text{C}$. Флюенс облучения составлял 5×10^{14} ион/см 2 .

Анализ имплантированных образцов проводился с помощью хорошо коллимированного пучка ионов He^+ энергией 1 МэВ. Образец крепился на гониометре, позволявшем изменять азимутальный угол анализа и угол падения зондирующего пучка. В камере образца устанавливались два полупроводниковых детектора, один из которых был настроен на регистрацию импульсов, обусловленных обратным рассеянием ионов He^+ от атомов кремния, расположенных близко к поверхности кристалла, а другой – рассеянием на имплантированных атомах Yb.

Кривые выхода, измеренные вдоль различных кристаллографических направлений, показаны на рис. 2.16. В этих кривых наблюдалось необычное поведение рассеяния при углах близких к направлению каналирования: выход рассеянных на атомах был выше выхода в неканализованном направлении. Такой эффект наблюдался в работе [2] и связан с увеличением плотности пучка вблизи оси канала (flux peaking effect).

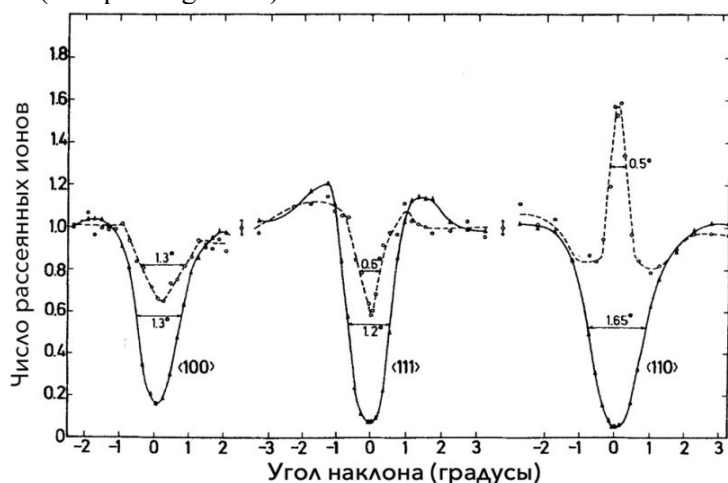


Рис. 2.16. Зависимость числа рассеянных ионов от угла между направлением зондирующего пучка и различными изокристаллографическими осями: h – рассеяние на атомах Yb, K – рассеяние на атомах Si.

Несмотря на то, что эффект увеличения плотности пучка серьезно затрудняет количественное определение местоположения незамещающих примесей, авторам удалось установить положение атомов в решетке кремния (рис. 2.17).

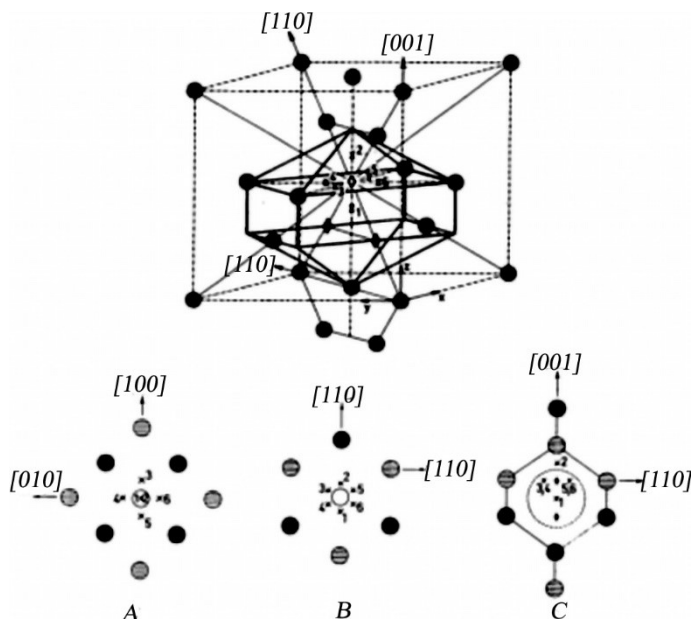


Рис. 2.17. Элементарная ячейка кремниевой решетки с проекциями, показывающими положение примесей, если смотреть вдоль направлений: А – $\langle 001 \rangle$, В – $\langle 111 \rangle$ и С – $\langle 110 \rangle$. Шесть эквивалентных положений атома Yb обозначены пронумерованными крестиками, атомы кремния – кружочками, а четырехгранные междоузлия – ромбами. Различные типы затенения используются для обозначения того, какие участки лежат в одной плоскости, перпендикулярной оси проекции.

2.7.1.4. Роль РОР в разработке технологии ультратонкого КНС. И еще об одном применении метода РОР в разработке технологии для микроэлектроники. Традиционно схема изготавливается на кремниевой пластине по планарной технологии (рис. 2.18). Толстый слой кремния представляет собой паразитную емкость, которая ограничивает рабочую частоту схемы. Уменьшение толщины кремния будет приводить к уменьшению паразитной емкости и к увеличению рабочей частоты интегральной схемы (ИС). Помимо

этого, уменьшение толщины слоя кремния должно повысить радиационную стойкость ИС, а за счет высокой теплопроводности сапфир обеспечивает эффективный отвод тепла из активной зоны микросхемы. Так возникла идея использования в микроэлектронике кремния на сапфире (КНС). Данная технология позволяет добиться существенного повышения быстродействия ИС при одновременном снижении потребляемой мощности и габаритных размеров. Первые радиационно-стойкие ИС были созданы в СССР в конце 70-х прошлого столетия. Для создания электронных устройств использовались КНС структуры с толщиной кремниевой пленки порядка 1 мкм. Однако для создания быстродействующих ИС необходимо, чтобы толщина слоя кремния на сапфире должна быть порядка 100 нм. Считается, что максимальная рабочая частота схем, выполненных по технологическому процессу 130 нм, может достигать 200 ГГц.

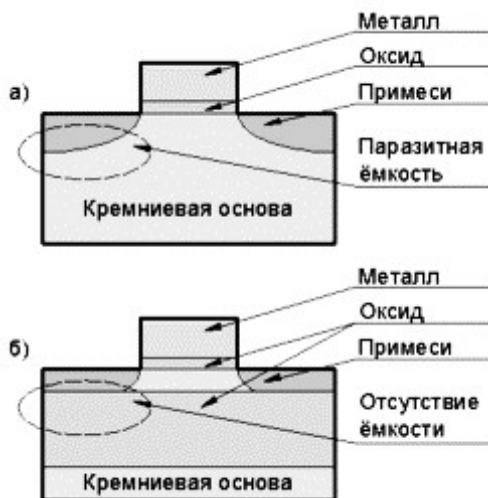


Рис. 2.18. Схемы МОП-транзисторов: а – традиционная технология, б – КНИ.

Однако оказалось, что при эпитаксиальном росте кремния на сапфире из-за различия параметров кристаллической структуры подложки и кремния (разница $\sim 6\%$) подложки в начальном переходном слое возникают сильные механические напряжения и образуются многочисленные дефекты: двойники, дислокации. При

наличии таких дефектов этот слой оказывается непригодным для создания ИС. Проблема «лечения» этого слоя была решена в США. В 2011 году М. Бургенер и Р. Риди, сооснователи компании Peregrine Semiconductor, получили премию Noble Award за исследование и разработку технологии кремния на сапфире. В это же время по инициативе Зеленоградского НИИ МВ в нашей лаборатории начались исследования, направленные на разработку ультратонкого КНС [8].

Эксперименты проводились на КНС-структурах с ориентацией кремниевой пленки (100), толщина которой составляла 300 nm. Образцы облучались на ускорительном комплексе МГУ, созданном на базе имплантатора HVEE-500 (фирма High Voltage Engineering Europa, Голландия) ионами Si^+ с энергией 200 кэВ. Для предотвращения эффекта каналирования пучок ионов падал на образец под углом $\alpha = 7^\circ$ от нормали к поверхности. Остаточное давление в камере не превышало 2×10^{-4} Па. Флюенс облучения варьировался от 10^{14} до 10^{15} ион/см². Для предотвращения нагрева образца плотность тока во время эксперимента поддерживалась постоянной и составляла 1 мА/см². Равномерность имплантации обеспечивалась сканированием ионного пучка в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Образцы крепились к держателю, охлаждаемому до температуры жидкого азота.

Поскольку вопрос о выборе оптимальной энергии имплантации не был ясен [9,10], для определения оптимальной энергии с помощью программы SRIM проводились расчеты распределения концентрации по глубине внедренных ионов Si^+ и образовавшихся радиационных дефектов при различных энергиях облучения. На рис. 2.19 показана рассчитанная концентрация радиационных дефектов, возникающих в КНС при имплантации ионов Si^+ с энергиями 150 и 200 кэВ. Кривые нормированы на максимум. Из рисунка видно, что при энергии имплантации 200 кэВ концентрация радиационных дефектов увеличивается вблизи границы раздела пленка кремния – сапфир примерно в 7 раз.

После проведения имплантации с различными флюенсами проводился двухстадийный отжиг образцов в атмосфере азота при температурах 600–950°C. Контроль кристаллической структуры образцов проводился с помощью метода рентгеноструктурного анализа (измерения ширины кривой качания (ШКК)), а также с помощью РОР. Измерения спектров РОР проводились с

использованием ионов He^+ с энергией 1.5 МэВ на ускорителе HVEE AN-2500 [11]. Угол рассеяния составлял $\theta = 120^\circ$. Результаты этих экспериментов представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Результаты измерения спектров РОР

Флюенс $\times 10^{14}$ ион/см ²	Параметр кристалличности по ШКК	Параметр кристалличности по РОР
1	0,43	0,46
2	0,42	0,46
4	0,37	0,41
6	0,36	0,31
8	0,38	0,45
10	0,67	0,48

Представленные в таблице данные показывают, что лучшая кристалличность достигается при флюенсе 6×10^{14} ион/см². Из таблицы видно, что точность определения оптимального флюенса облучения выше при использовании метода РОР. Отметим, что рентгеноструктурный анализ дает усредненную по толщине пленки информацию, а РОР позволяет получить информацию с разрешением по глубине и, таким образом дает возможность понять процессы, которые проходят на различных этапах обработки структуры КНС. Это наглядно демонстрируют энергетические спектры РОР, представленные на рис. 2.19.

Из рис. 2.19 видно, что после имплантации ионов Si^+ с флюенсом 6×10^{14} ион/см² вблизи внешней поверхности кремниевой пленки сохранилась кристаллическая структура, толщина которой составляет 30 нм. Установлено, что при имплантации с флюенсами выше 6×10^{14} ион/см² происходит полное разрушение кристаллической структуры этого слоя. В то же время установлено, что имплантация с меньшими дозами не приводит к разрушению дефектного слоя кремния вблизи границы раздела. Восстановление кристаллической структуры при отжиге, по всей видимости, идет в этом случае от кристаллического слоя, оставшегося у границы раздела кремний–сапфир, разрушенного ионной имплантацией не до конца.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что тонкая монокристаллическая область на поверхности кремния является

центром кристаллизации для аморфной части при отжиге КНС структуры. Другие возможные центры рекристаллизации, находящиеся в сильно дефектной области у границы раздела кремний–сапфир, не участвуют в рекристаллизации, по-видимому, из-за резкого уменьшения ее скорости.

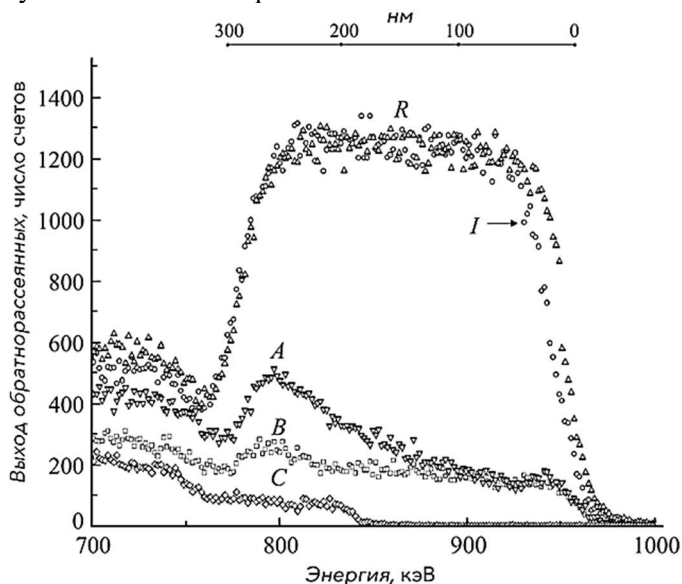


Рис. 2.19. Энергетический спектр ионов He^+ с энергией 1.5 МэВ : R – исходная структура в отсутствие каналирования; A – исходная структура в режиме каналирования; I – после имплантации (200 кэВ , $6 \times 10^{14} \text{ ион/см}^2$) в отсутствие каналирования; B – после имплантации и отжига в режиме каналирования; C – после всех стадий обработки в режиме каналирования.

Часть образцов после имплантации и отжига подвергались термическому окислению. Образовавшийся оксид удалялся химическим травлением. Это позволило получить пленку кремния на сапфировой подложке толщиной 100 см. Спектр РОР этой структуры представлен на рис. 2.19. Для удобства представления РОР спектр, утоненного до 100 нм образца, сдвинут до границы раздела кремний–сапфир.

Из рисунка видно, что качество кристаллической пленки улучшилось почти в пять раз по сравнению с исходной.

Результаты исследования полученных структур с применением методики ПЭМ (рис. 2.20) подтверждают полученные данные.

Представленный график показывает количество структурных дефектов кремниевой пленки по всей толщине. Видно, что в области толщиной 100 нм вблизи границы раздела кремний–сапфир в исходной пленке имеется большое количество дефектов двойникования. После облучения двойники практически исчезают, что говорит о рекристаллизации кремниевой пленки также и вблизи границы раздела. Сравнение кристалличности образца после имплантации и термической обработки с исходным состоянием показывает, что концентрация двойников значительно падает. Это хорошо согласуется с данными РОР в режиме каналирования. Отчетливо видно наличие высокой концентрации двойников в исходной структуре (рис. 2.20, вставка а) и их отсутствие после ионной имплантации Si^+ и последующей термической обработки (рис. 2.20, вставка б). В результате проведенных исследований получены КНС-структуры с толщиной кремниевой пленки 100 нм высокого качества кристалличности.

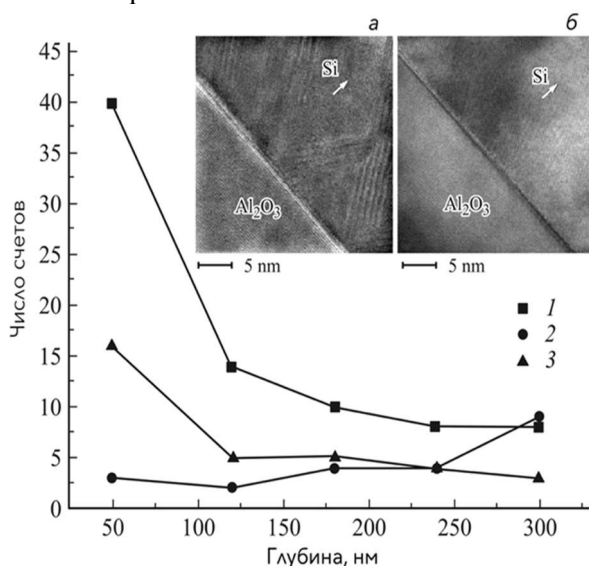


Рис. 2.20. Зависимость концентрации двойников от расстояния, отсчитываемого от границы раздела кремний–сапфир: 1 — исходная КНС-структура; 2 — после имплантации Si^+ с энергией 200 кэВ, флюенсом 6×10^{14} ион/см²; 3 — после имплантации и высокотемпературного отжига. На вставке ПЭМ-изображение КНС-структур: а — до модификации; б — после модификации.

2.7.2. РОР в исследованиях распыления

2.7.2.1. Измерение коэффициента распыления. Помимо применения РОР в решении целого ряда практических задач, рассмотренных частично в предыдущем параграфе, метод активно использовался в фундаментальных научных исследованиях. Рассмотрим примеры использования резерфордовского рассеяния в исследованиях явления распыления.

В главе 1 обсуждаются проблемы, связанные с изучением распыления многокомпонентных материалов. Показано, что важной особенностью распыления является открытый Гилламом в 1959 году эффект преимущественного распыления одного из компонентов сплава. Отмечается, что несмотря на то, что преимущественное распыление сплавов исследуется достаточно давно, многие аспекты этого явления все ещё требуют дальнейшего исследования. В частности, для того чтобы понять механизмы преимущественного распыления необходимо понять, как связан коэффициент распыления сплава с коэффициентом распыления чистых элементов.

Поэтому в работе [12] с помощью РОР были измерены коэффициенты распыления сплава CuPt и найденные значения сравнивались с коэффициентами распыления чистых элементов, входящих в сплав. В качестве экспериментальных образцов использовались сапфировые пластины, на которые термическим распылением электронным пучком последовательно наносились пленки: Pt-Cu-Pt-Cu-Pt. Толщина пленки Pt составляла 100 нм, а пленки Cu – 150 нм. Осаждение пленок из материалов чистотой 99,99% проводилось в сверхвысоковакуумной камере, откачивавшейся до 10^{-7} Па. Для формирования сплава CuPt проводился отжиг приготовленных структур при температуре 550° С в вакууме 10^{-5} Па в течение 1 часа.

Образцы облучались ионами Ag^{+} с энергией 20 и 80 кэВ. Для достижения равномерного распыления поверхности пучок сканировался в 2-х взаимоперпендикулярных плоскостях. На расстоянии 20 мм над образцом устанавливалась диафрагма диаметром 6 мм, изготовленная из тантала. Под диафрагмой помещался окружающий образец электрод с отверстием диаметром 7 мм, который использовался для подавления эмиссии электронов из мишени

Распыление поверхности пучком ионов приводит к образованию кратера. Зная параметры кратера (глубину – $H_{расп}$ и диаметр – d) можно определить число распыленных атомов:

$$N_{\text{ат}} = \frac{H_{\text{расп}} \pi d^2 N_0}{4A} \quad (2.18)$$

где ρ – плотность и A – атомный вес мишени, N_0 – число Авогадро. Профиль кратера измеряли с помощью РОР ионов He^+ с энергией 2 МэВ. Угол рассеяния составлял 178° . Сечение пучка составляло $0,2 \times 0,2$ мм. Результат измерения профиля распыления сплава CuPt с энергией 20 кэВ представлен на рис. 2.21.

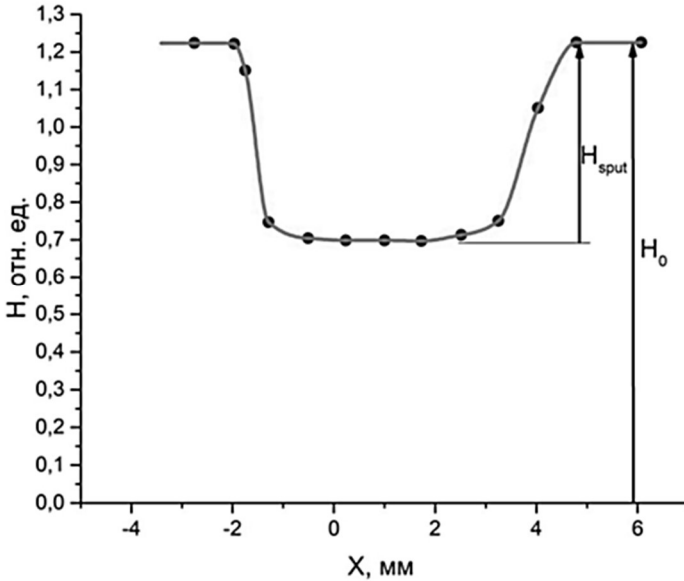


Рис. 2.21. Кратер, образованный при распылении пленки CuPt ионами Ar^+ с энергией 20 кэВ (диаметр пучка 6 мм).

Величина коэффициента распыления сплава CuPt при бомбардировке ионами Ar^+ с энергией 20 кэВ оказалась равной 5,1 ат/ион. Эксперименты показали, что коэффициент распыления сплава возрастает в 1,1 раза при увеличении энергии бомбардирующих ионов Ar^+ до 80 кэВ. Согласно данным из [13] рекомендованное значение коэффициента распыления Cu ионами Ar^+ с энергией 20 кэВ составляет $Y_{\text{Cu}} = 6,73$ ат/ион, а коэффициент распыления Pt – $Y_{\text{Pt}} = 4,24$ ат/ион. Таким образом, с использованием этих данных можно вычислить коэффициент распыления сплава CuPt следующим образом:

$$Y_{\text{CuPt}} = c_{\text{Cu}} Y_{\text{Cu}} + c_{\text{Pt}} Y_{\text{Pt}} \quad (2.19)$$

где c_{Cu} и c_{Pt} – концентрации компонентов сплава в приповерхностном слое ответственном за распыление, причем $c_{Cu} + c_{Pt} = 1$. Если предположить, что концентрации компонентов в слое ответственном за распыление равны объемным значениям, получим: $Y_{CuPt} = 5,5$ ат/ион. Видно, что эта величина незначительно превышает значение коэффициента распыления сплава, полученное в эксперименте. Различие, не превышающее 10%, может быть связано как с погрешностями метода, использовавшегося для определения коэффициента распыления, так и с разбросом экспериментальных данных, использованных в базе [12]. Что касается использованной экспериментальной методики измерения коэффициента распыления, то здесь основная погрешность определяется разрешением ROP по глубине при измерении N_0 и $N_{расп.}$. Используемая в экспериментах аппаратура обеспечивала определение этих параметров с точностью не хуже 2%.

2.7.2.2. Измерения угловых распределений распыленных частиц. Другим важным направлением в исследовании распыления является изучение угловых распределений распыленных частиц. И здесь с помощью ROP были получены результаты, позволившие не только понять справедливость предсказаний теории, но способствовать развитию новых представлений о механизмах распыления. В частности, общепринятая каскадная теория распыления Зигмунда, опубликованная в 1969 году [14] предсказывает угловое распределение распыленных частиц по закону косинуса. Однако в целом ряде экспериментальных работ было показано, что угловые распределения распыленных частиц отклоняются от закона косинуса. Поэтому Зигмунд ввел поправку в описание угловых распределений. Для проверки предположений в работах [15,16] были изучены угловые распределения частиц, распыленных из аморфных Si и Ge. Результаты этого исследования представлены в главе 1. Здесь же остановимся на использовании ROP.

Мишени Si и Ge облучались ионным пучком, падающим вдоль нормали к поверхности. Над образцом устанавливался полуцилиндрический коллектор, на который осаждался распыленный материал. Средняя толщина осажденного на коллектор материала составляла порядка 100 Å. Коллекторы с напыленным материалом анализировались с помощью ROP (2 МэВ He^+ , $\theta_{расп.} = 135^\circ$). Поскольку k_{Ge} заметно больше k_{Al} в экспериментах с Ge в качестве коллектора использовалась Al фольга. В этом случае ROP анализ

позволял определить количество напыленного материала в диапазоне углов эмиссии с точностью менее 3%. В случае распыления Si, когда k_{Si} и k_{Al} практически равны, сигнал от напыленного слоя кремния в спектре POR будет неотличим от сигнала алюминиевой основы. Поэтому в экспериментах с Si в качестве коллектора использовалась фольга Be. POR спектр Si, напыленного на Be коллектор, представлен на рис. 2.22.

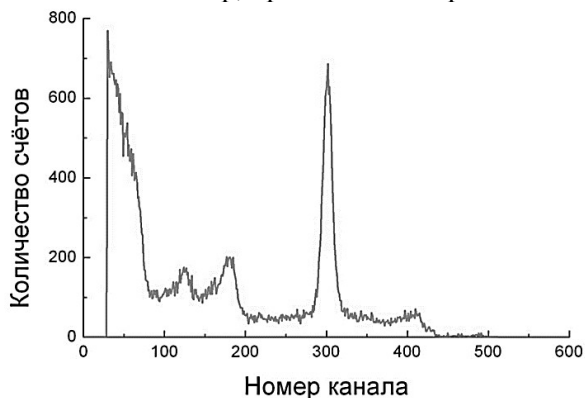


Рис. 2.22. Спектр POR тонкого слоя кремния, напыленного на бериллиевый коллектор.

А в работе [17] для измерений угловых распределений распыленных частиц использовались как алюминиевый, так и углеродный коллекторы. Необходимость использования углеродного коллектора состояла в следующем. Поскольку угловое распределение распыленных частиц косинусоидально, понятно, что на часть коллектора, соответствующую распылению при больших углах эмиссии $\theta > 70^\circ$, осаждается очень малое количество распыленного материала (рис. 2.23).

Это приводит к необходимости использования большого времени экспозиции при записи POR спектров. Увеличение тока пучка для ускорения записи имеет ограничение, связанное с работой анализатора амплитуды импульсов. При увеличении числа импульсов на входе анализатора амплитуды более, чем 600 имп/с приводит к эффекту перекрытия (или наложения) импульсов: анализатор воспринимает два близких по времени импульса как один. Это приводит к сильному искажению спектра POR. Если в качестве коллектора вместо Al использовать более легкие

материалы, то в силу зависимости сечения рассеяния от Z_2 общая нагрузка на детектор сильно уменьшается. Это дает возможность увеличить ток зондирующего пучка и заметно уменьшить время анализа.

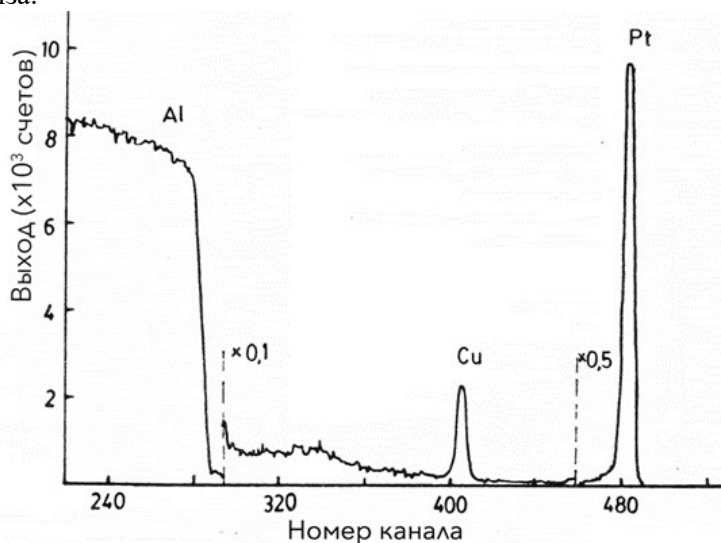


Рис. 2.23. Энергетический спектр РОР вещества, напыленного на Al коллектор при анализе угловых распределений компонентов, распыленных ионами Ag^+ сплава CuPt.

Отметим, что коллекторная методика в сочетании с РОР успешно применялась также для анализа пространственного распределения продуктов абляции при воздействии на трехкомпонентную мишень NiMoRe сверхкоротких лазерных импульсов [18]. В качестве мишени использовался механически отполированный образец трехкомпонентного сплава NiMoRe, содержащий Ni-85 %, Mo-11.5 %, Re-3.5 %. Такой процентный состав и такое соотношение атомных масс элементов позволяют при анализе образца методом обратного резерфордского рассеяния получить хорошо различимые, приблизительно одной высоты пики для каждой компоненты, входящей в состав сплава. Мишень из сплава была размещена внутри вакуумной камеры (рис. 2.24). Давление остаточного газа в камере оставляло порядка 10^{-4} торр. Мишень подвергалась воздействию серии лазерных импульсов. При этом была реализована приблизительно одинаковая плотность энергии на

поверхности мишени при разной длительности импульсов, что позволило продемонстрировать различия процессов абляции для пикосекундных и фемтосекундных импульсов.

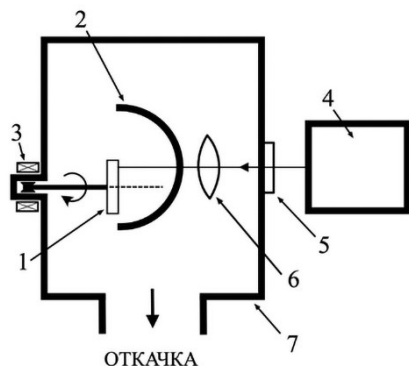


Рис. 2.24. Схема экспериментов по лазерной абляции: 1 – исследуемый образец, 2 – полуцилиндрический коллектор из алюминиевой фольги, 3 – ввод вращения (магнитная муфта), 4 – импульсный лазер (200 фс или 30пс, плотность энергии $\sim 0.2 \text{ J/cm}^2$), 5 – оптически прозрачное вакуумное окно, 6 – линза, 7 – вакуумная камера. Для устранения влияния кратера на угловые распределения испаренных частиц мишень вращалась в процессе абляции.

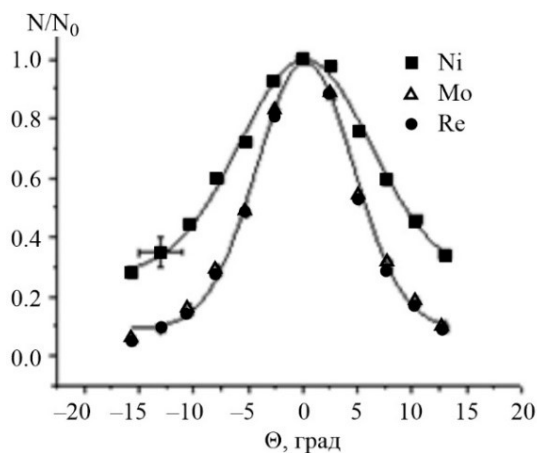


Рис. 2.25. Зависимость интенсивности абляции компонентов сплава от угла вылета.

Полученные данные (рис. 2.25) позволяют рассчитать изменение относительного содержания компонентов в напыленной пленке по сравнению с исходным составом вещества мишени. Установлено, что отношение содержания Ni/Mo изменяется в 6 раз в измеренной области. Относительное содержание Mo/Re остается

практически постоянным и равным исходному отношению в распыляемом веществе.

Для пикосекундных импульсов приблизительно той же плотности энергии картина меняется. Изменение относительного состава напыленной пленки не так велико. Отношение Mo/Re немного возрастает при смещении от центра. Приблизительно также ведет себя отношение Ni/Re, тогда как Ni/Mo убывает с ростом угла от 1.2 до единицы.

Таким образом эксперименты показали, что изменение длительности лазерных импульсов и плотности энергии оказывает существенное влияние на стехиометрический состав распыленного материала. При использовании фемтосекундных импульсов отличия стехиометрического состава напыленной пленки от состава исходного материала более существенны, чем в случае пикосекундных импульсов. Показано также, что при использовании пикосекундных импульсов увеличение плотности энергии импульса ведет к образованию пленки с постоянным стехиометрическим составом. Таким образом, продемонстрированы возможности получения покрытий с постоянным стехиометрическим составом и с существенно изменяющимся по отношению к исходному составу мишени соотношением компонент.

2.7.2.3. Радиационные дефекты при распылении монокристалла кобальта. В первых экспериментах по изучению температурной зависимости коэффициента распыления монокристалла Со ионами Ag^+ с энергией 80 кэВ был обнаружен необычный результат (рис. 2.26) [19]. Во первых найдено, что в отличие от зависимости $Y(T)$, измеренной для ионов Ag^+ энергией 10 кэВ (рис. 1.18) коэффициент распыления грани (0001) убывал при $\alpha \rightarrow \beta$ переходе, а, во-вторых, это изменение происходило при температуре ниже температуры перехода равной 427°С [20].

Для того, чтобы исключить ошибки в определении температуры и дефектность используемого кристалла были выполнен следующий эксперимент. Образец крепился в вакуумной камере на гониометре, так что зондирующий пучок падал вблизи нормали к поверхности. В камере устанавливался детектор ионов, рассеянных на угол 120°, а под углом ~ 32° устанавливался подвижный детектор. Угловое положение этого детектора можно было менять от указанного направления в пределах $\pm 5^\circ$.

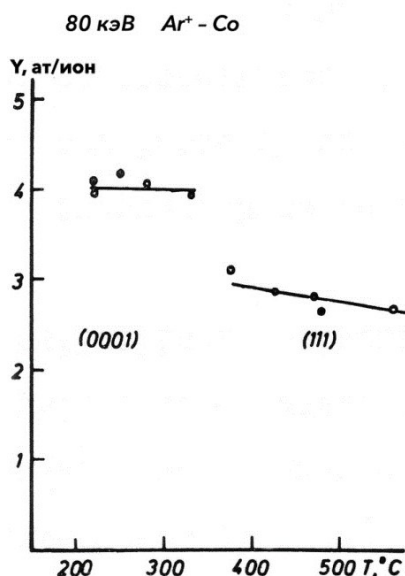


Рис. 2.26. Зависимость коэффициента распыления грани (0001) Co от температуры образца.

ному выходу рассеянных ионов. Таким образом, запись спектров проводилась в режиме каналирование-блокировка.

Результат измерения зависимости $\chi''_{\min}$ от температуры при нагревании и охлаждении образца представлен на рис. 2.27. Зависимость $\chi''_{\min}(T)$ нормирована на величину $\chi_{\min}$ исходного образца, измеренную при комнатной температуре.

Отметим, что измерение зависимости проводилось непрерывно небольшим шагом по температуре от T_k — комнатной температуры до $T=500^\circ\text{C}$ и затем при охлаждении до T_k . Поскольку в выбранной геометрии эксперимента число регистрируемых рассеянных ионов сильно уменьшается, измерение зависимости $\chi''_{\min}(T)$ продолжалось непрерывно двое с половиной суток. При переходе к г.ц.к. решетке, когда грань (0001) перестраивается в грань (111) в направлении регистрации 2-го детектора, отсутствуют какие-либо плотноупакованные направления, препятствующие движению ионов, и выход рассеянных ионов сильно возрастает (см. рис. 1. 17).

Сначала с использованием 1-го детектора по кривым выхода находилось положение образца, соответствующее режиму каналирования ионов He^{++} с энергией 400 кэВ, а при вращении образца по азимуту находилось положение, при котором вторым детектором регистрировались ионы, рассеянные в направлении близком к кристаллографическому направлению $\langle 2203 \rangle$. Угловая апертура второго детектора выбиралась из условия: $\Phi_{\text{дет}} < \Psi_{\text{кр}}^{\langle 2203 \rangle}$, где $\Psi_{\text{кр}}$ — критический угол каналирования ионов He^{++} вдоль направления $\langle 2203 \rangle$ [21] (см. рис. 1.17). При изменении положения второго детектора было найдено его положение, соответствующее минималь-

Поэтому резкое возрастание $\chi''_{\min}$ при нагревании образца указывает на изменение структуры кристалла при полиморфном превращении. Переход, как видно из рис. 2.27 происходит при температуре $T=425^{\circ}\text{C}$, что находится в согласии с результатами других измерений температуры мартенситного превращения. Отметим, что при охлаждении образца переход плавный переход наблюдается при более низкой температуре, что характерно для фазовых переходов 1-го рода.

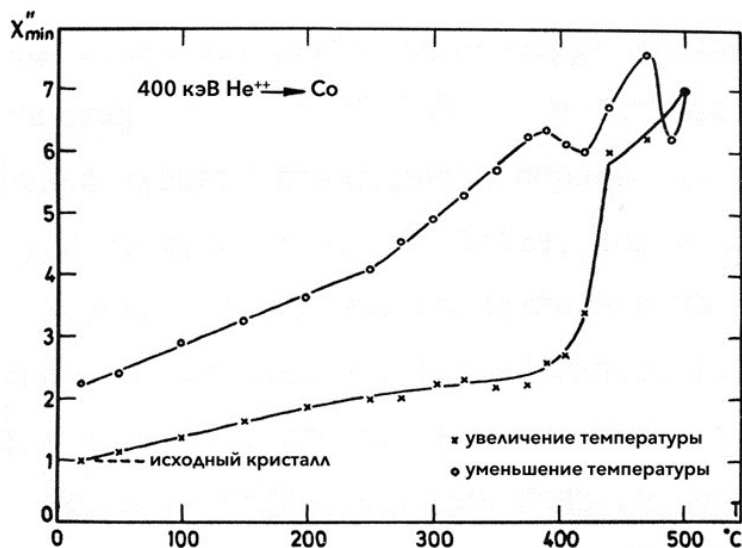


Рис. 2.27. Зависимость минимального выхода рассеянных ионов He⁺⁺ от температуры монокристалла Co.

В следующей серии экспериментов по распылению авторы расширили диапазон температур и провели исследование динамики образования радиационных дефектов в различных кристаллических фазах Co [22,23]. Результаты измерения температурной зависимости коэффициента распыления монокристалла кобальта в диапазоне температур от -100°C до 470°C представлены на рис. 2.28. Здесь же представлены результаты измерения коэффициентов распыления поликристалла Co. Коэффициенты распыления измерялись весовым методом. В измерениях коэффициентов распыления, представленных на рис. 2.26, использовались весы, обеспечивающие

точность взвешивания 1 мкг, а в измерениях, показанных на рисунке. 2.28, – 0,1 мкг.

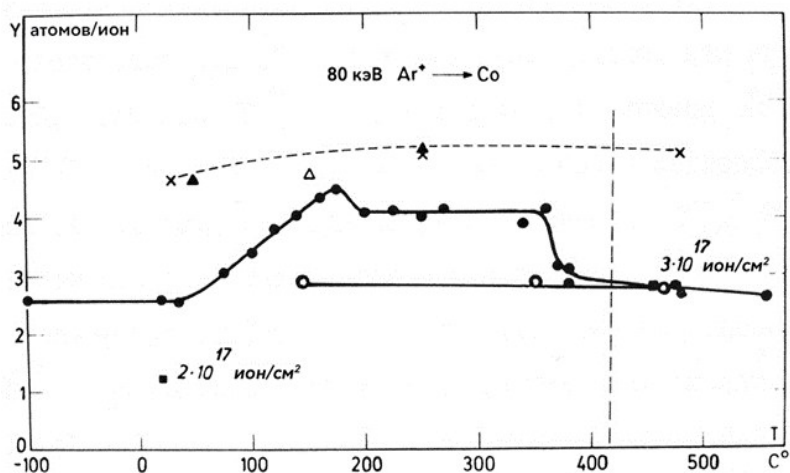


Рис. 2.28. Зависимость коэффициентов распыления Co и Ni от температуры: ● – (0001) Co, ○ – (111) Ni, × – поликристалл Co, ▲ – (0001) Co и Δ – (111) Ni – в направлении, в котором отсутствует каналирование, •. (0001) Co (низкий флуенс).

Для того, чтобы понять причины необычного поведения $Y(T)$ авторы изучили энергетические спектры ионов He^{++} с энергией 400 кэВ, рассеянных поверхностью монокристалла Co, предварительно облученной ионами Ar^+ с флуенсом от 10^{15} до 10^{18} ион/см² (рис. 2.29). Переход от бомбардировки ионами Ar^+ к ионам He^+ проходил без нарушения вакуума, температуры и положения образца.

Степень разупорядочения кристаллической решетки можно характеризовать величиной $D = (Y_a - Y_v) / Y_r$, где Y_a – для облученного ионами кристалла, Y_v – для необлученного кристалла в направлении каналирования, Y_r – для необлученного кристалла в неканализованном направлении. Высота сигнала измерялась в энергетическом окне спектров, соответствующему максимальному разупорядочению. Указанные величины находились из спектров, показанных на рис. 2.29, и представлены на рис. 2.30 в виде зависимости D от флуенса облучения:

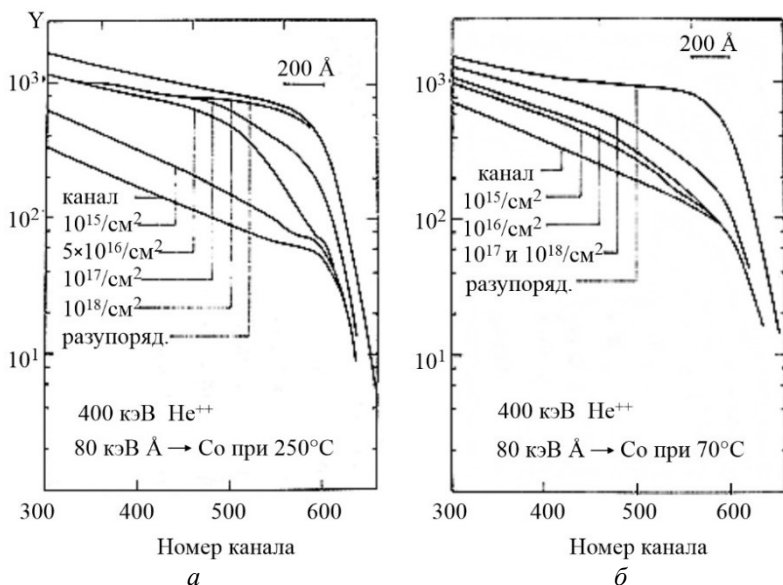


Рис. 2.29. ROP спектры, записанные до и после облучения монокристалла Co ионами Ag^+ с различной дозой: а – грань (0001) и б – грань (111).

Заметное разупорядочение для г.п.у. и г.ц.к. решетки наблюдалось уже при флюенсах 10^{16} – 10^{17} ион/см². Авторы связывали это с деформацией решетки за счет внедрения бомбардирующих ионов. Примечательно, что при таких дозах облучения степень разупорядочения г.п.у. и г.ц.к. решеток при температуре $T = 20^\circ\text{C}$ практически одинакова. При $T = 250^\circ\text{C}$ разупорядочение г.п.у. решетки сильно возрастает уже при флюенсе 5×10^{16} ион/см² превышает разупорядочение г.ц.к. фазы.

Изучение разупорядочения под действием тонного облучения и динамики накопления радиационных нарушений показало, что г.п.у. решетка очень чувствительна к ионной бомбардировке. Результат измерения коэффициента распыления (0001) Co и при малой дозе облучения ионами Ag^+ , представленный на рис. 2.28, подтверждает это предположение. Это подтверждается и тем фактом, что коэффициенты распыления г.ц.к. модификации Co (при $T=470^\circ\text{C}$) и грани (111) Ni при той же температуре близки (см. рис. 2.28).

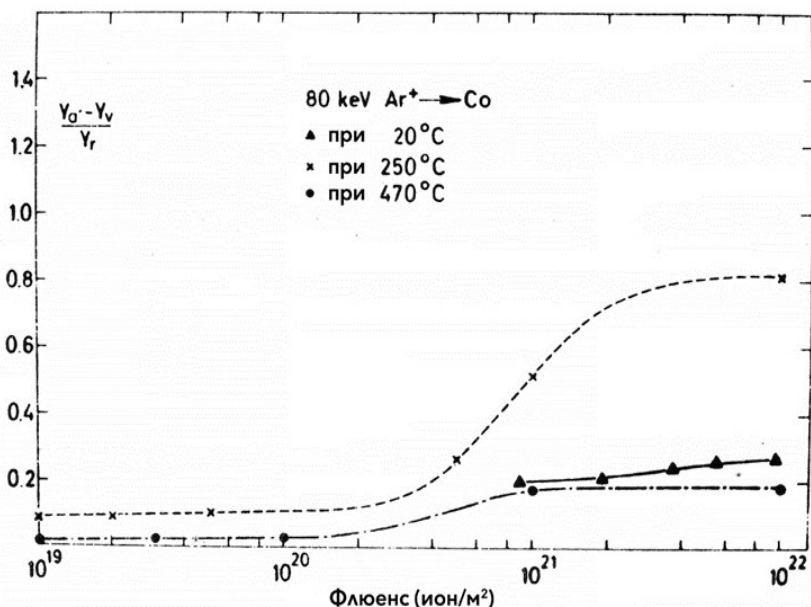


Рис. 2.30. Зависимость разупорядочения монокристалла Co от флюенса облучения ионами Ar^+ с энергией 80 кэВ.

На основании результата измерения коэффициента распыления Co при малой дозе облучения позволило авторы сделали следующее заключение. В интервале температур образца $T < 40^\circ\text{C}$ коэффициент распыления (0001) Co, измеренный при большой дозе облучения (флюенс порядка 10^{19} ион/см²), превышает «нормальный» коэффициент распыления (т.е. предсказываемый теорией прозрачности) и коэффициент распыления, измеренный в отсутствие сильного разупорядочения (при малой дозе). Такое увеличение распыления (область I на рис. 2.27) связано с малой радиационной стойкостью г.п.у. кобальта. В интервале температур 40°C – 360°C изменяется характер радиационных нарушений, что приводит к дополнительному увеличению распыления (область II). Авторы предположили, что в этом случае ионная бомбардировка стимулирует фазовый переход, происходящий при температуре ниже температуры перехода в невозмущенном кристалле. Отметим, что такой переход наблюдался в пленке кобальта [24]. Известно, что для реализации полиморфного превращения в кристалле должны

образоваться зародыши новой фазы, имеющие определенный размер [25]. Средний проективный пробег ионов Ag^+ в аморфном кобальте составляет $R_p=280 \text{ \AA}$ и значительно превосходит R_p для ионов с энергией 10 кэВ. По-видимому, когда размер каскада атомных столкновений становится сопоставим с критическим размером зародыша новой фазы, происходит полиморфное превращение. Поэтому становится понятным, почему при бомбардировке ионами Ag^+ с энергией 10 кэВ зависимость $Y(T)$ не имеет особенностей в этом температурном интервале. Соотношение величин коэффициентов распыления г.п.у. Со при температуре 250°C и г.ц.к. фазы свидетельствует о том, что включения высокотемпературной фазы ориентированы в образце хаотично. Число таких включений растет линейно при увеличении температуры от 40 до 180°C .

Таким образом использование РОР позволило изучить радиационные дефекты, сопровождающие ионное облучение, и понять их роль в распылении монокристаллов.

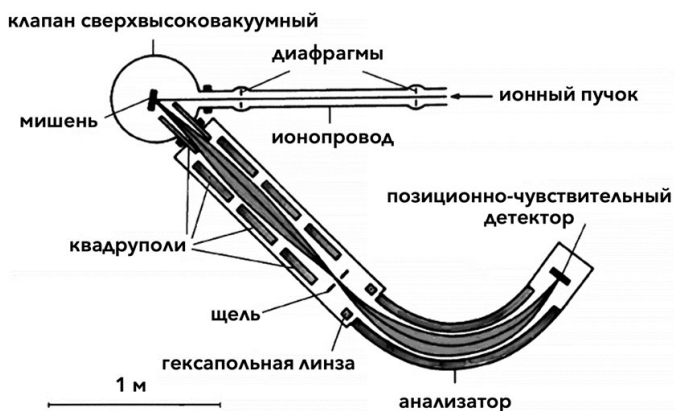
2.8. Высокоразрешающая РОР спектроскопия

В принципе, спектроскопия РОР позволяет проводить анализ по глубине тонких приповерхностных слоев с разрешением по глубине порядка атомного монослоя, поскольку средняя потеря энергии зондирующих частиц в материале на единицу длины, обеспечивающая связь между энергией рассеянных частиц и шкалой глубины, является четко определенной функцией. Действительно, ограничивающим фактором в разрешении является ограниченное энергетическое разрешение широко используемых кремниевых детекторов с поверхностным барьером, которое для стандартных детекторов составляет порядка 14 кэВ для легких ионов, таких как H^+ и He^+ . Как уже отмечалось, разрешение РОР по глубине порядка $60 \text{ \AA}$ при падении зондирующего пучка по нормали к поверхности образца может быть уменьшено до $20 \text{ \AA}$. Существенный прогресс в решении проблема улучшения разрешения был достигнут в работе за счет использования электростатического спектрометра для частиц с энергией МэВ [26]. Это позволило авторам проводить профилирование по глубине с помощью РОР с монослойным разрешением. Спектрометр, схема которого представлена на рис. 2.31, состоит из

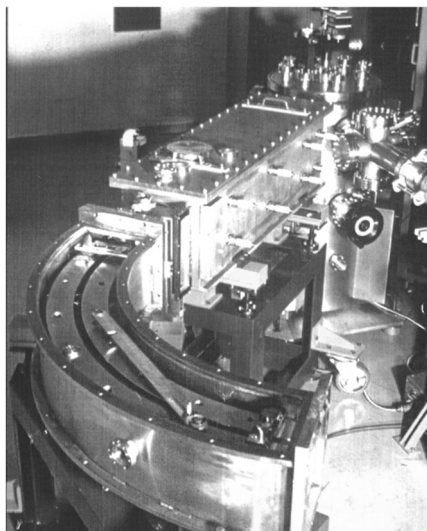
трех частей: система электростатических линз (четыре квадрупольные линзы и одна гексапольная линза), анализатор (цилиндрическое секторное поле с углом 100° и радиусом 700 мм) и одномерный позиционно-чувствительный детектор.

При максимальном напряжении ± 60 кВ, подаваемом на пластины анализатора, спектрометр позволяет анализировать однозарядные частицы с энергией 2 МэВ.

На рис. 2.32 показана высокоэнергетическая граница спектра РОР образца из чистой меди.



а



б

Рис. 2.31. Схема (а) и фотография электромагнитного спектрометра (б).

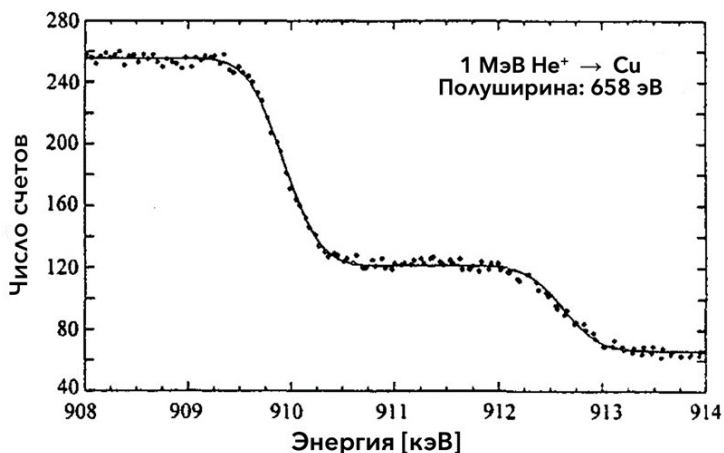


Рис. 2.32. RPS спектр образца чистой меди, полученный с помощью показанного на рис. 2.31 анализатора.

На рисунке видны две отчетливые ступени. Они обусловлены рассеянием ионов двумя изотопами меди ^{63}Cu и ^{65}Cu , концентрация которых составляют в мишени 69% и 31%, соответственно. Разница между ступеньками в спектре составляет 2,7 кэВ. Исходя из кинематики рассеяния ионов (1 МэВ He^+ , $\theta_{\text{расс}}=75^\circ$) и экспериментальными данными, получено энергетическое разрешение $\delta E_{\text{дет}}=0,658$ кэВ, что соответствует разрешению по глубине 0,3 нм.

В работе [26] с помощью высокоразрешающей RPS изучен состав поверхности сплава Cu_3Au . При температуре выше 390°C Cu_3Au находится в неупорядоченном состоянии, т.е. атомы Cu и Au случайным образом распределены по узлам решетки. Ниже этой температуры сплав начинает упорядочиваться, образуя слои чистого (100) Cu, чередующиеся слоями CuAu. Таким образом, поверхность упорядоченного сплава обогащена Au. Спектр RPS, полученный при рассеянии ионов N^+ с энергией 3 МэВ (угол рассеяния – 38° , угол падения на поверхность – 7°) показан на рис. 2.33. Из рисунка видно, что первый максимум, соответствующий рассеянию на поверхностных атомах Au и второй максимум при более низких энергиях примерно на 11,5 кэВ, что в точности соответствует положению второго слоя, содержащего Au, на расстоянии одной постоянной решетки ($= 0,377$ нм) ниже поверхности.

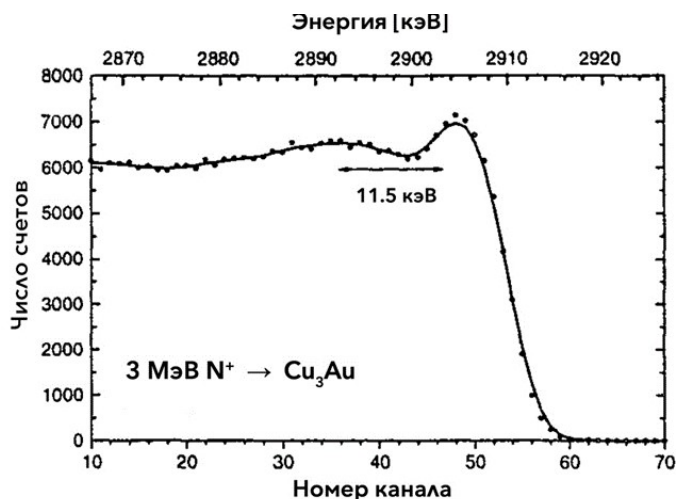


Рис. 2.33. РОР спектр упорядоченного сплава Cu_3Au .

Используя высокоразрешающее РОР, авторы по их выражению «посчитали» слои в грани (0001) высокоориентированного пиролитического графита. [26]. На рис. 2.34 представлен спектр РОР ионов N^+ с энергией 1 МэВ при скользящем рассеянии поверхностью графита.

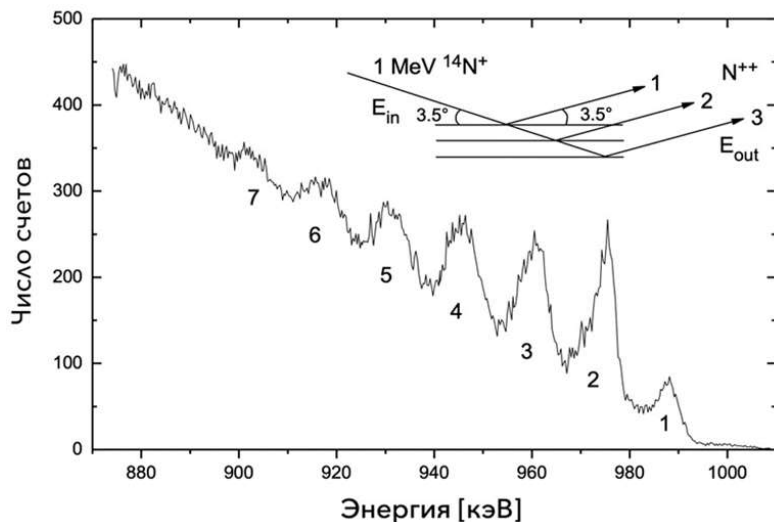


Рис. 2.34. Спектр РОР, демонстрирующий высокое разрешение при анализе поверхности пиролитического графита.

Регистрировались рассеянные ионы N^{++} . Спектр содержит пики, каждый из которых соответствует рассеянию на одном из слоев графита: отчетливо видны первые семь плоскостей решетки (0001). Фактически, было получено послойное разрешение. Величина первого пика меньше по сравнению со вторым пиком. Это связано с тем, что на поверхности образца присутствует адсорбат, уменьшающий сигнал рассеяния от атомов углерода, который уменьшает сигнал. А далее, вследствие влияния страгглинга, интенсивность пиков, следующих за вторым, спадает и слои не «считаются».

Завершая рассмотрение спектроскопии РОР отметим, что этот метод наряду с такими методами как ВИМС и фотоэлектронная спектроскопия является одним из распространенных инструментов в разработке технологий микроэлектронных приборов и устройств, изучении структуры и дефектов в кристаллических объектах. При этом одно из достоинств метода состоит в том, что метод является неразрушающим методом анализа. Несомненно, что в перспективе метод будет развиваться прежде всего за счет совершенствования аппаратуры для анализа обратно рассеянных частиц. Одно из направлений этого развития будет очевидно связано с получением 3D-изображений исследуемых объектов.

Литература

1. A.B. Brawn, C.N. Synder, W.A. Fowler and C.C. Lauritsen. Phys.Rev., **82**, 159 (1951).
2. Г.А. Иферов, Г.П. Похил, А.Ф. Тулинов. Письма в ЖЭТФ, **5**, 250 (1967).
3. W.K. Chu, J.M. Mayer, M.A. Nicolet. Backscattering spectrometry. Academic press, New York, San Francisco, London. 1978, 375 p.
4. Л. Фелдман, Д. Майер. Основы анализа поверхности и тонких пленок: Пер. с англ. –М.: Мир, 1989, 344 с.
5. Н. Бор. Прохождение атомных частиц через вещество. Под ред. Я.А. Смородинского. -М., ИЛ, 1950, 148 с.
6. K. Wittmaack, N. Menzel. Appl. Phys. Lett., **53**, 1708 (1988).
7. J. U. Andersen. Andreasen, J. A. Davies, E. Uggerhoj. Rad. Eff., **7**, 25 (1971).
8. А.А. Шемухин, Ю.В. Балакшин, В.С. Черныш, А.С. Патракеев, С.А. Голубков, Н.Н. Егоров, А.И. Сидоров, Б.А. Малоков, В.Н. Стаценко, В.Д. Чумак. Письма в ЖТФ, **38**, 83 (2012).

9. П.А. Александров, К.Д. Демаков, С.Г. Шемардов, Ю.Ю.Кузнецов. ФТП, **44**, 1433 (2010).
10. В.М. Воротынцев, Е.Л. Шолобов, В.А. Герасимов. ФТП, **45**, 1662 (2011).
11. А.Ф. Тулинов, Р.Г. Чеченин, А.А. Бедняков, К.К. Бурдель и др. Оборудование и методы, используемые в НИИЯФ МГУ для модификации и контроля свойств полупроводниковых и других материалов: Препринт НИИЯФ МГУ 88-57/76. М., 1988. 24 с.
12. В.С. Черныш, Д.К. Миннебаев, Д.С. Киреев. Вестн. МГУ, серия 3, №2, 1 (2023).
13. Y. Yamamura, H. Tawara, Energy Dependence of Ion-Induced Sputtering Yields from Monoatomic Solids at Normal Incidence, NIFS-DATA, Mar., 1995.
14. P. Sigmund. P. Phys. Rev., 184, n.2, 383 (1969).
15. V.S. Chernysh, V.S. Kulikauskas, A.S. Patrakeev, K.M. Abdul-Cader, V.I. Shulga, Radiat. Eff. Def. Solids. **159**,149 (2004).
16. V. S. Chernysh, A. S. Patrakeev, V. I. Shulga. Radiat. Eff. Def. Solids, **161**, 701 (2006).
17. H.H. Andersen, V.S. Chernysh, B. Stenum, T. Sorensen, H.J. Whitlow. Surf. Sci., **123**, 39. (1982).
18. Т.В. Власов, Р.В. Волков, В.М. Гордиенко, М.С. Джиджоев, В.С. Куликаускас, А.Б. Савельев, В.С. Черныш. Изв. РАН. Сер. физ., **66**, 1150 (2002).
19. V.S. Chernysh, A.Johansen, L.Sarholt-Kristensen. Rad. Effects Lett., 57, 119 (1980).
20. T.R. Anantharaman, J.W. Christian. Lett.Phyl.Mag., **43**, 1338 (1952).
21. D.S. Gemmell. Rev. Modern. Phys., **46**, 129 (1974).
22. V.S. Chernysh, A.Johansen, L.Sarholt- Kristensen. Nucl. Instr. Meth., **191**, 253 (1981).
23. L. Sarholt-Kristensen, A. Johansen, E.Johnson, V.S. Chernysh. Nucl. Instr. and Meth., **209/210**, 543 (1983).
24. M. Marinov, V. Dobrev. Thin Solid Films. **42**, 265 (1977).
25. F.R.N. Nabarro. Proc. Roy. Soc., **A175**, 519 (1940).
26. D. Plachke, G. Blohm, Th. Fischer, A. Khellaf, O. Kruse. H. Stoll, H. D. Carstanjen. AIP Conf. Proc. **576**, 458 (2001).

Глава 3

СПЕКТРОМЕТРИЯ РАССЕЯНИЯ ИОНОВ НИЗКИХ ЭНЕРГИЙ

3.1. Введение

Спектрометрия **рассеяния ионов низких энергий** (СРИНЭ) или в английской транскрипции: *low energy ion scattering* – (LEIS), так же, как и спектроскопия РОР основана на рассеянии ионов поверхностью твердых тел. Однако, поскольку в этом случае для анализа используются ионы с энергиями до 10 кэВ, процесс рассеяния ионов имеет специфические особенности, о которых будет сказано ниже.

Первые эксперименты, которые послужили предвестником разработки метода СРИНЭ, были выполнены советским ученым Паниным в 1962 году [1]. В этой работе с использованием электростатического цилиндрического анализатора были получены энергетические спектры ионов при облучении поликристаллических фольг из Мо и Ве различными ионами с энергиями 7,5 – 80 кэВ. Было обнаружено, что при снижении энергии ионов спектры Ar^+ , рассеянного от мишени, становились все более похожими на спектры, которые определяются одиночными упругими столкновениями иона с поверхностным атомом мишени.

Результаты этой работы стимулировали активные экспериментальные исследования в этой области. Арифовым и Груичем были начаты исследования рассеяния щелочных ионов поверхностью металлов [2]. В МГУ Молчанов и Машкова исследовали рассеяние газовых ионов поверхностью монокристаллов [3], а Юрасова, Карпузов и Шульга [4] исследовали рассеяние ионов с помощью компьютерного моделирования, Уразгильдин выполнил цикл теоретических исследований по зарядовому обмену атомной частицы с поверхностью [5]. Смит экспериментально исследовал рассеяние ионов инертных газов, бомбардирующих мишени металлов [6]. Значительный вклад в исследование физических основ рассеяния ионов внесли работы Хейланда и Таглауэра [7], Бронгерсмы [8] и О'Коннора [9].

И завершая этот краткий экскурс в историю исследования рассеяния ионов нельзя не отметить впечатляющий путь, который прошел Бронгерсма от научных исследований до создания самого

совершенного на сегодняшний день прибора для исследования поверхности с помощью рассеяния ионов низких энергий.

3.2. Физические основы метода

В отмеченные выше исследования показали, что особенности рассеяния ионов низких энергий с твердотельной поверхностью связаны с упругим взаимодействием налетающей частицы с атомом мишени. Как показано в главе 1 (выражение (1.1)), энергия частицы E_1 после рассеяния равна kE_0 , где E_0 – энергия частицы до рассеяния, а k – кинематический фактор, зависящий от m_2 – массы атома, на котором произошло рассеяние. Именно эта связь энергии E_1 с массой m_2 и позволяет, как и в случае спектрометрии РОР, проводить элементный анализ облучаемого ионами материала.

Важную роль в построении анализа на базе рассеяния ионов низких энергий играет **зарядовый обмен** между бомбардирующей частицей и поверхностью твердого тела. Действительно, поскольку потенциал ионизации атомов инертного газа составляет ~ 15 эВ, а работа выхода электрона из металла составляет величину порядка 5 эВ, подлетающий к поверхности ион представляет собой потенциальную яму, которую с большой вероятности заполнит электрон из твердого тела. Это приводит к тому, что только малая часть ионов зондирующего пучка сохранит свое зарядовое состояние. Хэгстромом [10,11] было показано, что процесс зарядового обмена между зондирующим ионом проходит по схеме, представленной на рис. 3.1. (так называемый треугольник Хэгструма), а схема процессов, представлена на рис. 3.2.

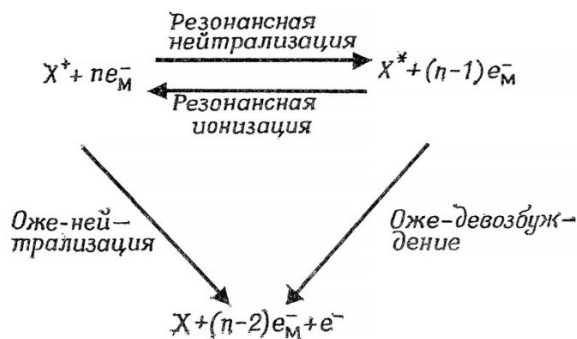


Рис. 3.1. Схема, демонстрирующая взаимосвязь между тунелированием и оже-процессами.

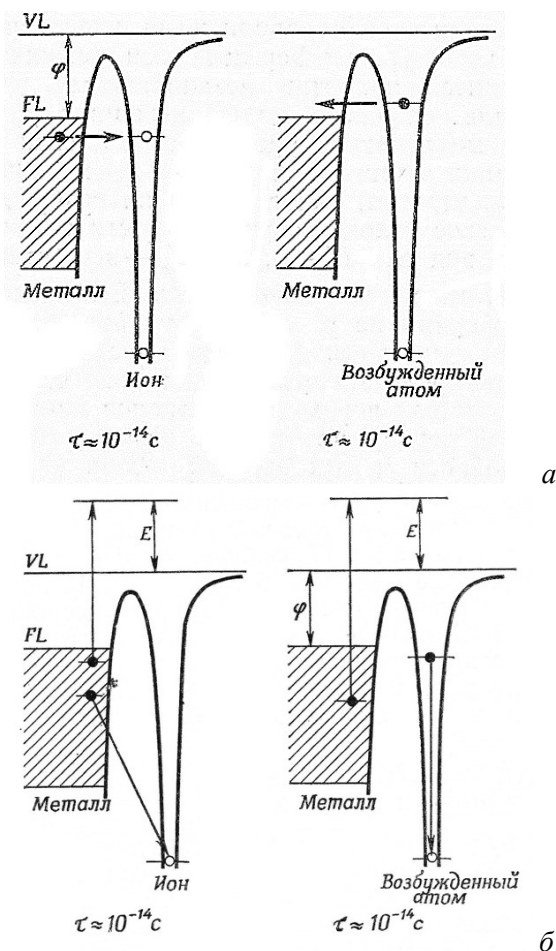


Рис. 3.2. *a* – резонансная нейтрализация(слева) и резонансная ионизация (справа); *б* – оже-нейтрализация (слева) и оже-девозбуждение (справа) [11].

Для построения анализа с использованием рассеяния ионов низких энергий важно иметь информацию о влиянии энергии ионов на интенсивность рассеяния. В [10,11] показано, что P_0 – вероятность того, что ион сохранит свое зарядовое состояние описывается выражением:

$$P_0 \sim \exp\left(-\frac{v_0}{v}\right) \quad (3.1a)$$

где v — составляющая скорости иона перпендикулярная поверхности, а v_0 — постоянная величина, характерная для каждой комбинации ион-поверхность. Если полная вероятность нейтрализации при подлете и удалении от поверхности равна $P_n(E, \theta)$, а дифференциальное сечение рассеяния равно $\sigma(E, \theta)$, то интенсивность обратного рассеяния $I(E, \theta)$ определяется выражением:

$$I(E, \theta) \sim \sigma(E, \theta) [1 - P_n(E, \theta)] \quad (3.16)$$

Таким образом, при увеличении энергии и, соответственно, скорости иона v вероятность P_n должна уменьшаться, а величина $(1 - P_n)$ возрастать. В области низких энергий этот процесс преобладает над снижением выхода рассеянных за счет уменьшения с энергией дифференциального сечения рассеяния. И, согласно выражению (3.16), это приводит к тому, что в зависимости интенсивности рассеяния от энергии в интервале $100 < E < 1000$ эВ наблюдается широкий максимум (рис. 3.3). Вместе с этим Хэгструм [12] изучил влияние начальной энергии ионов инертных газов ($E_0 = 0,2 - 1$ кэВ) на рассеяние при бомбардировке поверхности металлов. Он показал, что при нормальном падении ионов на вольфрамовую мишень коэффициент отражения ионов He^+ , Ne^+ и Ar^+ составляет $10^{-3} - 10^{-4}$ и практически не зависит от начальной энергии бомбардирующих ионов.

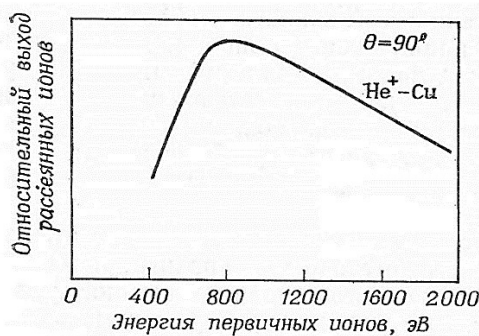


Рис. 3.3. Зависимость выхода рассеянных тонов от энергии первичных ионов.

И ещё об одном важном аспекте в рассеянии ионов низких энергий. Часть ионов зондирующего пучка, отраженных от атомов, составляющих верхний слой поверхности, сохраняет свой заряд.

В то же время ионы, рассеянные на атомах второго и более глубоких слоях, отлетают от поверхности в виде нейтральных атомов (рис. 3.4). Это приводит к существенным изменениям в энергетическом спектре рассеянных частиц. Как показано в предыдущей главе, энергетический спектр РОР, например ионов He^+ , рассеянных двухкомпонентной самоподдерживающейся пленкой АВ толщиной x , представляет собой две ступеньки (рис.3.5). Так как значительная часть рассеянных из глубины ионов покидает поверхность в нейтральном состоянии, спектр низкоэнергетичных ионов будет состоять из 2-х узких пиков (рис. 3.5). Как уже отмечалось, эти пики формируются в результате упругих столкновений ионов зондирующего пучка с атомами твердого тела, поэтому их положение, так же, как и в РОР, определяется выражением (1.1). Однако, поскольку в этом случае рассеяние происходит при значительно меньших энергиях частиц, неупругие потери могут приводить к незначительному смещению пика в область меньших энергий. Высота этих пиков будет, так же, как и в РОР, определяться выражением (2.6). При этом ширина спектра ΔE определяется разбросом энергии зондирующего пучка, энергетическим и угловым разрешением системы регистрации рассеянных ионов. Фундаментальным фактором, который ограничивает максимально достижимое разрешение по массам, является ширина пика, которая определяется тепловым движением атома в твердом теле. Этот вклад по оценкам работы [13] составляет около 0,5-0,8%.

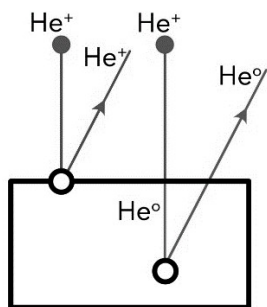


Рис. 3.4. К вопросу о зарядовом состоянии рассеянных частиц.

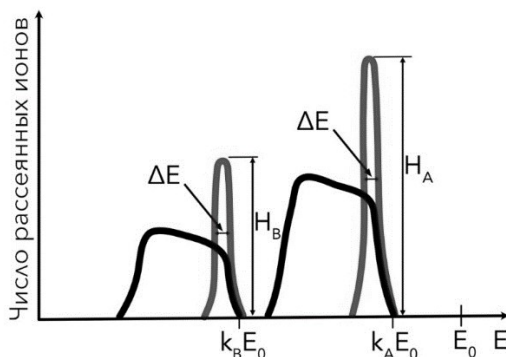


Рис.3.5. Энергетические спектры РОР и СРИНЭ ионов, рассеянных самоподдерживающейся тонкой пленкой АВ.

Обсуждая ширину ΔE сигнала рассеянных ионов, отметим, что Машкова и Молчанов при изучении рассеяния ионов Ag^+ монокристаллом меди обнаружили **эффект двукратного рассеяния** [14]. Эффект состоит в том, что при определенных условиях в высокоэнергетической части распределения рассеянных ионов (выше энергии равной kE_0) появляется характерный пик. Установлено, что пик двукратного рассеяния наблюдается в определенном диапазоне углов рассеяния и его интенсивность может быть сопоставима с интенсивностью с пиком однократного рассеяния (рис. 3.6). В то же время слева от пика однократного рассеяния (т.е. при энергиях рассеянных ионов меньше kE_0) в ряде работ наблюдались так называемые хвосты, наличие которых связывается с процессом ре-ионизации ионов, рассеянных в подповерхностных слоях мишени [15]. Процесс ре-ионизации связывают с наличием кислорода на исследуемой поверхности.

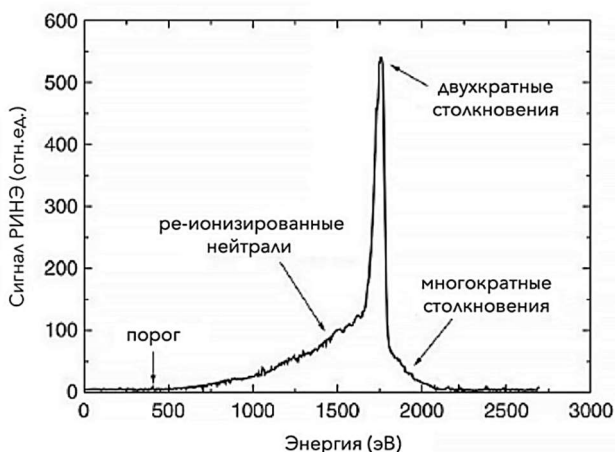


Рис. 3.6. Сигнал двукратно и многократно рассеянных ионов в спектре СРИНЭ. Показано также возможное влияние ре-ионизации на форму спектра.

Поскольку энергия зондирующих частиц, используемых в СРИНЭ, на два-три порядка меньше чем в РОР, рассеяние происходит по другому сценарию. При относительно небольших относительных энергиях электронные оболочки перекрываются лишь в степени, которая определяется относительной кинетической энергией. Таким образом, этой области энергий взаимодействие

частиц описывается экранированным кулоновским потенциалом (см. глава 1):

$$U(r) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \right) f\left(\frac{r}{a}\right) \quad (3.2)$$

где eZ_1 и eZ_2 – заряд зондирующей частицы и заряд ядра атома, на котором происходит рассеяние, $f(r/a)$ – функция и a – радиус экранирования. На сегодняшний день не получено точное аналитическое выражения для функции экранирования. Предложены различные приближения функции экранирования, представленные на рис. 3.7. Очевидно, что неоднозначность в определении потенциала взаимодействия приводит к неоднозначности в определении сечения рассеяния, которое, согласно выражению (2.6), определяет величину выхода рассеянных ионов.

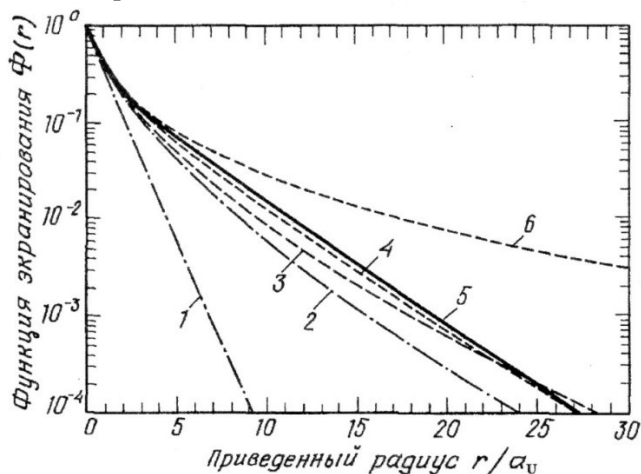


Рис. 3.7. Зависимость функций экранирования :1 – Бора, 2 – Ленца–Йенсена, 3 – ZBL, 4 – Кг-С, 5 – Мольера, 6 – Томаса–Ферми. [16].

Очевидно, что экранирование приводит к ослаблению взаимодействия налетающего иона и атома мишени. Это приводит к тому, что заметно изменяется дифференциальное сечение рассеяния: если в области действия РОР величина сечения составляет $\sim 10^{-22}$ см², то в диапазоне энергий СРИНЭ – $(0.1-1) \times 10^{-16}$ см². Однако несмотря на особенности, связанные с потенциалом взаимодействия зависимость дифференциального рассеяния от угла рассеяния сохраняет черты, присущие РОР (рис. 3.8) [17].

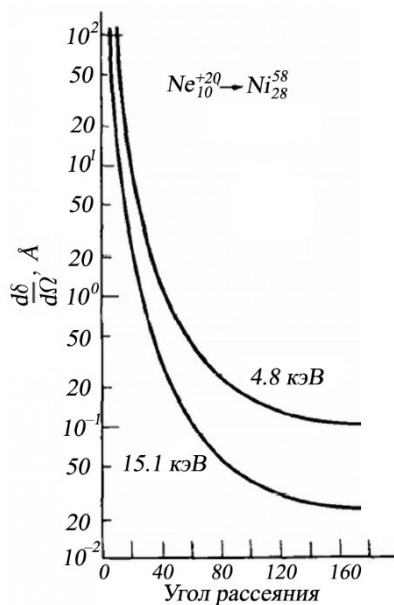


Рис. 3.8 Зависимость дифференциального сечения рассеяния коэффициента рассеяния ионов Ne^+ с энергиями 4,8 и 15,1 кэВ поверхностью Ni от угла рассеяния (в лабораторной системе) [17].

Отметив особенности взаимодействия ионов низких энергий с поверхностью твердых тел, давайте рассмотрим, как это явление может быть использовано в анализе поверхности.

3.3. Аппаратура

Первым применением СРИНЭ в анализе поверхности можно считать работу [1], использовавшей схему эксперимента, представленную на рис. 3.9. Долгое время геометрия экспериментов не подвергалась изменениям до того момента, когда Бронгерсма предложил схему, изображенную на рис. 3.10 [18, 19].

Пучок ионов инертных газов с энергией от 1 до 5 кэВ падает на мишень вдоль нормали к поверхности. Обычно ток пучка составляет от 0,1 до 50 нА. Ось пучка совпадает с осью двойного тороидального электростатического анализатора (ДТА). Рассеянные ионы проходят через систему диафрагм и попадают в систему

регистрации. При угле рассеяния 145° угол обзора системы составляет $1^\circ-4^\circ$, что обеспечивает высокое разрешение по массе. Тороидальные электроды анализатора настроены на одну энергию пропускания. Все обратно рассеянные ионы ускоряются/замедляются с помощью дополнительной линзы примерно до одинаковой энергии, прежде чем они попадают в анализатор. Конструкция этой дополнительной линзы гарантирует, что во всем диапазоне потенциалов ускорения/замедления ионы не будут потеряны на пути к анализатору. После прохождения ДТА ионы попадают на позиционно чувствительный детектор. Такая схема регистрации повышает чувствительность примерно на 3 порядка по сравнению с СМА и полусферическими анализаторами.

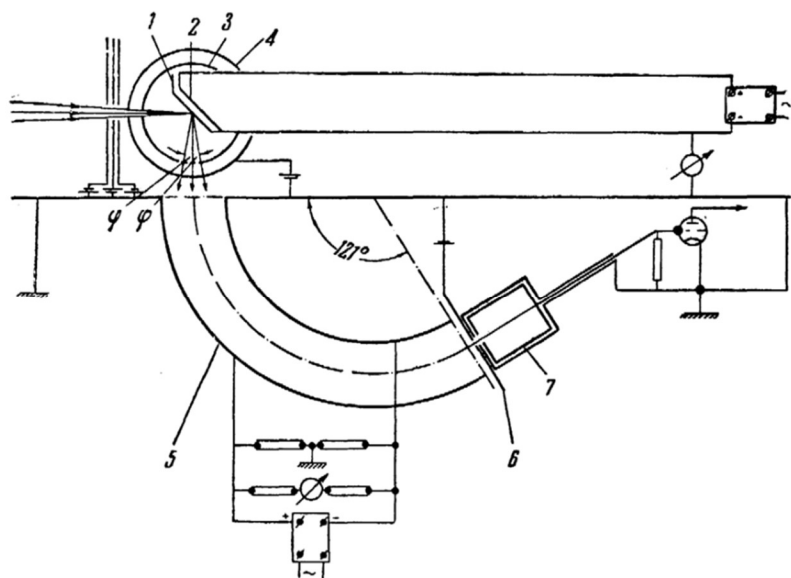
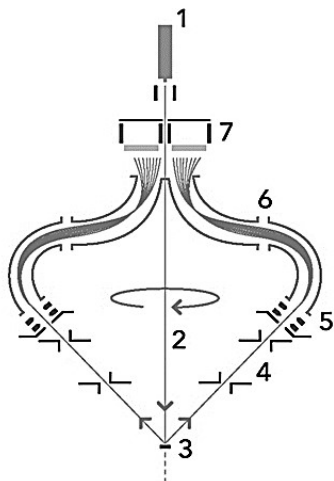


Рис. 3.9. Схема измерения распределения вторичных частиц при облучении материалов ионными пучками (рис.1 из [1]).

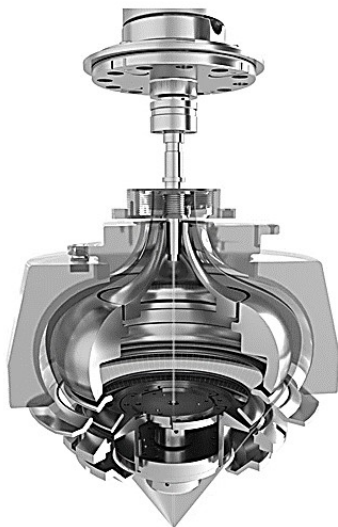
Ещё одна важная особенность системы регистрации $Qtak^{100}$ состоит в том, что в позиционно чувствительный детектор входят ионы с приблизительно одной энергией. За счет этого устраняются возможные искажения регистрируемого энергетического спектра, которые возникают вследствие зависимости коэффициента вторичной электронной эмиссии от энергии упавшего на динод иона.



a



б



в

Рис. 3.10. *a* – общий вид установки Qtac¹⁰⁰; *б* – схема анализа, использованная в установке [14,15]: 1 – источник ионов, 2 – ионный пучок, 3 – мишень, 4 – система диафрагм, 5 – линза, 6 – двойной электростатический энергоанализатор, 7 – позиционно чувствительный детектор; *в* – 3Д-изображение измерительного тракта.

И здесь уместно рассмотреть особенности системы регистрации Qtac¹⁰⁰. Экспериментатором важно осознавать, что физика развивалась во многом благодаря созданию приборов и устройств для регистрации слабых сигналов. Рассматривая

распыление, мы говорили, что, когда в вакуумной камере мишень облучается пучком ионов, необходимо измерение токов, величина которых составляет от микроампер до наноампер. Измерение таких токов сегодня не представляет проблем, поскольку промышленностью налажено производство пико амперметров. Фемтоампер – это ток 10^{-15} А, т.е. за секунду через сечение проводника прилетает порядка 10^4 электронов. Но, амперметр такой ток не регистрирует из-за так называемого теплового шума. Для измерения слабых сигналов был создан прибор, который называется ВЭУ – вторичный электронный умножитель. Принцип действия ВЭУ основан на явлении вторичной электронной эмиссии и состоит в следующем. Если на поверхность какого-то материала падает электрон с энергией E_0 , то этот электрон может выбивать вторичные электроны из материала. Это явление можно характеризовать коэффициентом **вторичной электронной эмиссии** γ . Было установлено, что γ в зависимости от энергии налетающих электронов может быть как меньше единицы, так и больше единицы. Измерения показали, что в общем случае зависимость выглядит так, как показано на рис. 3.11.

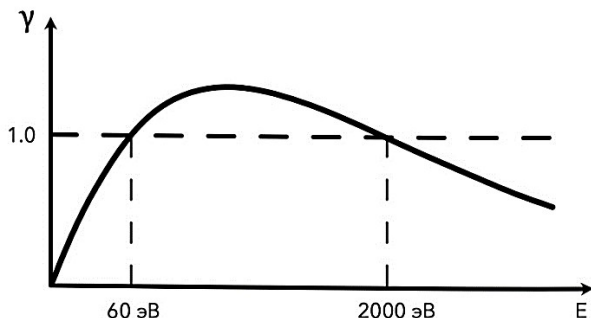


Рис. 3.11. Схематическая зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии от энергии первичных электронов.

Таким образом, при энергиях первичных электронов в диапазоне, где $\gamma > 1$, будет происходить усиление выхода вторичных ионов: упал один электрон, а выбилось, например, два. Таким образом, сигнал увеличился в 2 раза. Направим эти вторичные электроны на такой же электрод (которые называются динодами). При этом между первым и вторым динодами приложим напряжение, чтобы опять попасть в диапазон энергий, соответствующий усилению. Тогда каждый электрон снова будет выбивать два

электрона. Таким образом, коэффициент усиления будет равняться γ^n , где n – число динодов. Отметим, что для некоторых материалов коэффициент γ достигает значения 20.

Но электроны могут улетать в стороны, не долетая до очередного динода, не приводя к увеличению усиления. Для преодоления этих потерь был предложен **канальный электронный умножитель** (рис. 3.12). На внутреннюю поверхность каналтрона, изготовленного из стекла, наносятся слои, показанные в левой нижней части рисунка. Верхний – активный слой этого покрытия имеет $\gamma > 1$. Тонкий проводящий слой служит для того, чтобы напряжение $+V$ к плавно увеличивалось от входа в каналтрон к выходу. Когда в каналтрон влетит электрон, он выбьет два электрона, и они из этой трубки уже никуда не денутся. А поскольку напряжение вдоль трубки каналтрона возрастает, то, естественно, будет происходить умножение электронов. Такие умножители имеют коэффициент усиления $10^4 - 10^6$.

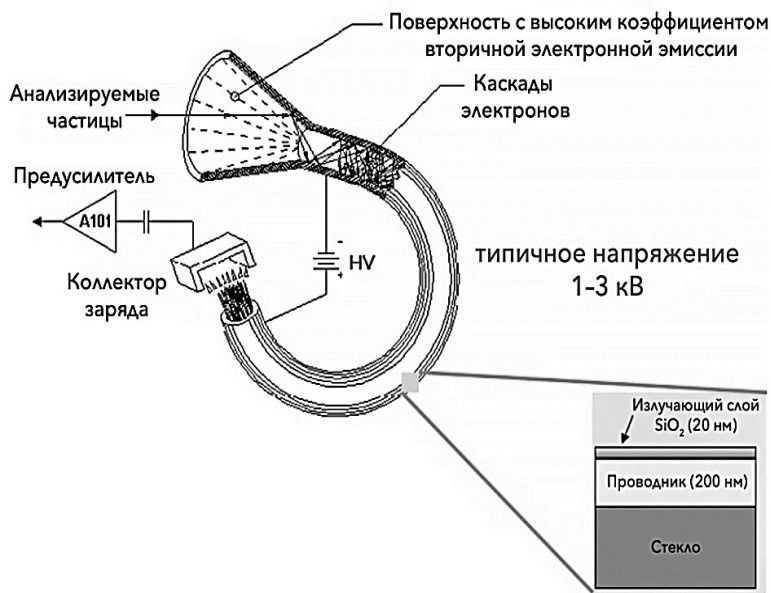


Рис. 3.12. Устройство каналтрона и схема измерения сигнала.

Позже появилась модификация каналовых умножителей — **микрочанальные пластины** (рис. 3.13). Это достаточно тонкая

пластина из диэлектрика, в которой сформированы каналы микронного диаметра, пронизывающие пластину насквозь. Внутренняя поверхность каналов покрывается веществом, у которого коэффициент вторичной электронной эмиссии выше единицы. Тогда если с одной стороны пластины идет поток частиц, а с другой стороны стоит позиционно-чувствительный детектор, то с помощью ухищрений электроники можно не только усиливать сигнал, но еще и получать его с пространственным разрешением по координатам x и y . Поэтому за счет измерения положения вылетающей частицы можно еще и увеличить разрешение детектора по энергии.

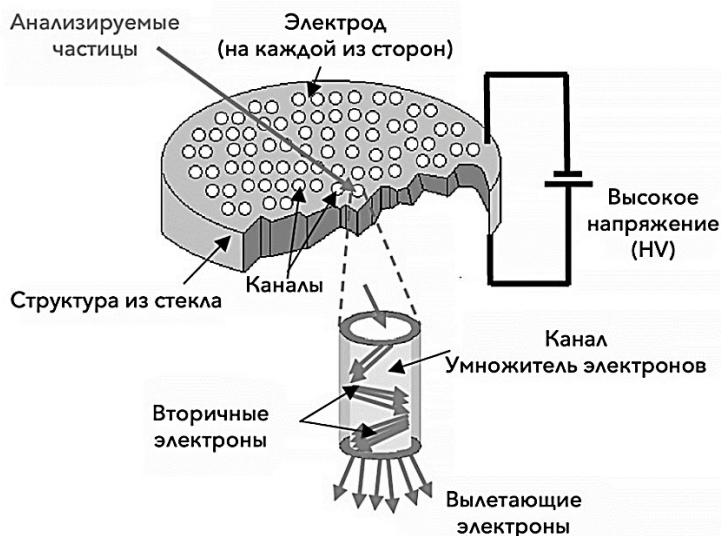


Рис. 3.13. Схема микроканальной пластины.

Такие, казалось бы, простые устройства, но они очень важны для проведения анализа заряженных частиц.

На рис. 3.14 показаны энергетические спектры ионов Ne^+ и Ne^{2+} , рассеянных поверхностью сплава NiPd , полученные на установке Qtac¹⁰⁰.

Оценка с использованием данных о коэффициентах распыления показывает, что за время записи спектра для рассеяния ионов Ne^+ с поверхности сплава распыляется порядка 0,6% монослоя.

Таким образом, можно рассматривать эту методику как неразрушающий метод диагностики элементного состава.

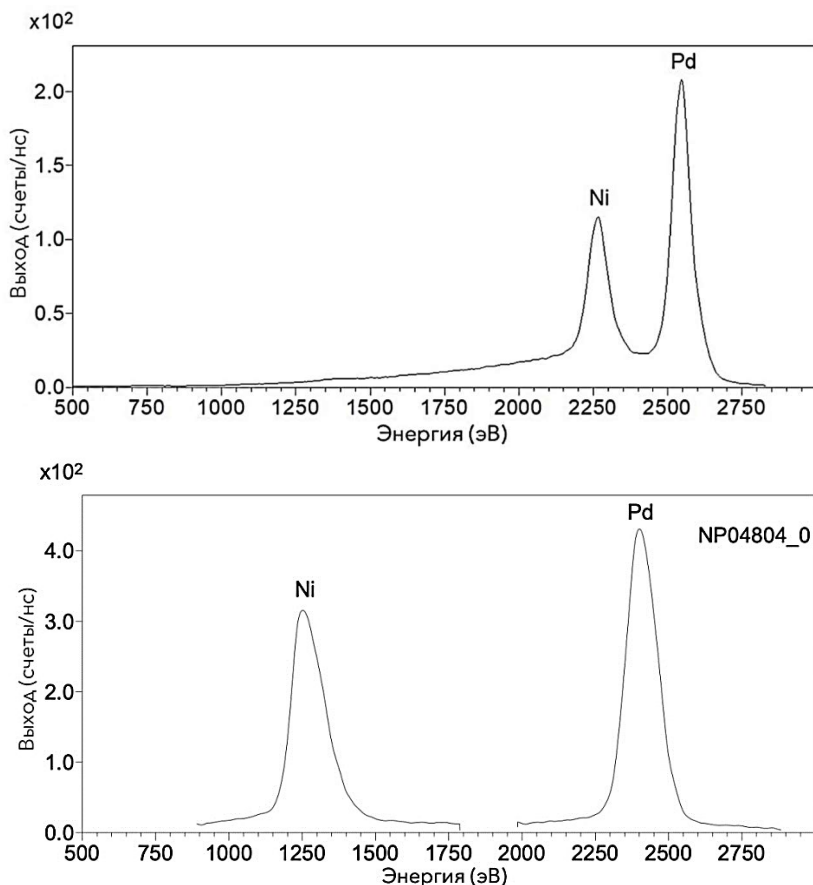


Рис. 3.14. Энергетические спектры ионов He^+ (3 кэВ) и Ne^+ (5 кэВ), рассеянных поверхностью поликристаллического сплава NiPd.

3.4. Характеристики метода

Смит исследовал достоверность выражения (1.1), которое предсказывает энергию зондирующей частицы после столкновения для случая рассеяния ионов He^+ и Ar^+ с энергией 8 кэВ на поверхности Ni, загрязненной кислородом, в большом диапазоне углов [20]. Он обнаружил хорошее соответствие между теорией и

экспериментом. Однако для полной оценки потенциала метода необходимо обсудить вопросы, касающиеся того, в какой степени интенсивность определенного пика в спектре дает абсолютную оценку поверхностной концентрации наблюдаемого вещества, чувствительности в определении концентрации элемента, а также зависимости этих факторов от условий проведения эксперимента.

3.4.1. Разрешение по массам

Связь между энергией рассеянной зондирующей частицы и массой атома мишени m_2 , на которой произошло рассеяние, определяется выражением (1.1). Используя это выражение можно получить:

$$\frac{M_2}{\Delta M_2} = g(A, \theta) \frac{E}{\Delta E}, \quad (3.3)$$

где

$$g(A, \theta) = \frac{2A}{A+1} \cdot \frac{A + \sin^2\theta - \cos\theta(A^2 - \sin^2\theta)^{1/2}}{A^2 - \sin^2\theta + \cos\theta(A^2 - \sin^2\theta)^{1/2}} \quad (3.4)$$

где $A = \frac{m_2}{m_1}$

Зависимость функции $g(A, \theta)$ от угла рассеяния показана на рис.3.15 для различных сочетаний масс зондирующих ионов и атомов мишени. Из рисунка следует, что высокое разрешение по массе наблюдается при больших углах рассеяния и для тяжелых зондирующих ионов.

Как следует из выражения (1.1), кинематический фактор зависит от угла рассеяния. Поэтому очевидно, что так же, как и в случае РОР, максимальное разрешение по массам достигается при углах рассеяния близких к $\theta=180^\circ$. При этом зависимость энергии рассеянной частицы от m_1 оказывает сильное влияние на разрешение по массам, что будет продемонстрировано ниже в разделе применения СРИНЭ.

Очевидно, что величина разрешения СРИНЭ по массам определяется разрешением детектора. Действительно, для того чтобы различить элементы А и В в исследуемом образце, разность энергий E_1^A и E_1^B должна быть меньше величины энергетического разрешения детектора $\delta E_{\text{дет}}$:

$$E_1^A - E_1^B < \delta E_{\text{дет}} \quad (3.5)$$

где E_1^A и E_1^B – энергии ионов после рассеяния на атомах А и В, соответственно. Поскольку разрешение электростатических анализаторов при оптимальной чувствительности составляет 1-5 % процентов, среднее разрешение (разрешение для элементов из середины таблицы Менделеева) согласно выражению (3.3), можно оценить как несколько а.е.м.

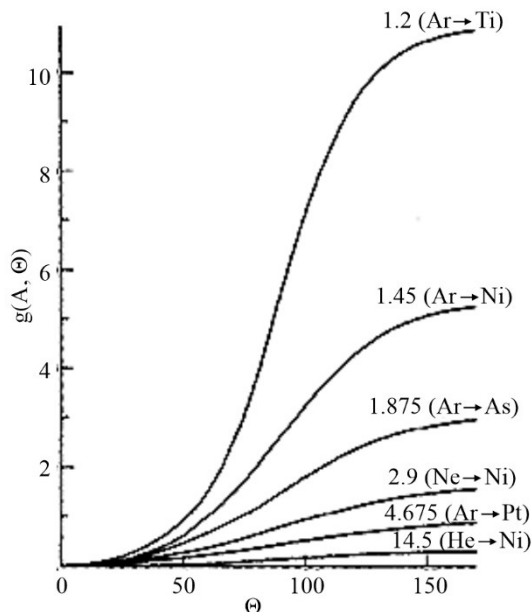


Рис. 3.15. Зависимость $g(A, \Theta)$ от угла рассеяния для различных соотношений m_2/m_1 .

3.4.2. Чувствительность метода

Основную формулу СРИНЭ можно записать в виде:

$$I_i = I_0 S P_i^+ \left(\frac{d\sigma_i}{d\Omega} \right) \Delta\Omega c_i f \quad (3.6)$$

где I_i – ток рассеянных ионов, I_0 – ток пучка зондирующих ионов, S – площадь перекрытия зондирующего пучка и площади обзора анализатора, P_i^+ – вероятность того, что зондирующий ион сохранит свое зарядовое состояние, $d\sigma_i/d\Omega$ – дифференциальное сечение рассеяния в телесный угол – $\Delta\Omega$, c_i – концентрация i -го компонента и f – коэффициент пропускания тракта регистрации.

Воспользовавшись выражением (1.6), оценим чувствительность метода. Учитывая, что $d\sigma/d\Omega \sim (0.1 - 1) \text{ \AA}^2$, $c_i \sim 10^{15} \text{ ат/см}^2$, и принимая K^+ равным 10^{-3} , а $S=0.1 \text{ см}^2$, получим $I_i = I_0(10^{-7} - 10^{-10})$.

Поскольку в спектре СРИНЭ содержится информация о самом верхнем слое поверхности, для того чтобы не нарушить этот слой, необходимо использовать пучки зондирующих ионов с плотностью тока не более $0,1 \text{ мкА/см}^2$ и небольшие дозы облучения. Это условие совместно с выражением для чувствительности предполагает, что регистрирующая система должна иметь высокий коэффициент пропускания f . Современные системы регистрации слабых сигналов имеют шумы на уровне 1 ипм/сек. На основании выполненной оценки величины сигнала, рассеянного монослоем, метод позволяет регистрировать сигнал на уровне 10^{-3} монослоя (МС).

Экспериментальные данные подтверждают выполненную оценку чувствительности СРИНЭ. Бронгерсма, используя данные по рассеянию ионов He^+ поверхностью Si, загрязненной Br, оценил чувствительность равную 10^{-3} МС [21]. А Таглауэр установил, что предел обнаружения поверхностного загрязнения Ni серой при использовании ионов Ne^+ составляет 10^{-3} МС, для кислорода – 3×10^{-3} МС [22]. Для Au предел обнаружения равный 5×10^{-4} МС был обнаружен в работе [23].

Таким образом, спектрометрия рассеяния ионов низких энергий сравнима по чувствительности с резерфордовским обратным рассеянием.

3.4.3. Количественный анализ

Проблемы с нахождением потенциала взаимодействия приводят к тому в СРИНЭ не удастся точно рассчитать дифференциальное сечение. Поэтому, как отмечалось, спектроскопия рассеяния ионов низких энергий, в отличие от РОР не является количественным методом анализа элементного состава. И тем не менее, благодаря отсутствию матричного эффекта, получение количественной информации с помощью рассеяния низкоэнергетичных ионов все же возможно.

В случае, когда чувствительность i -го элемента не зависит от наличия соседних с ним атомов (“матрицы”), количественная оценка

состава поверхности возможна с использованием эталонного образца с известной поверхностной концентрацией $c_i^{\text{эт}}$:

$$I_i = I_i^{\text{эт}} \left(\frac{c_i}{c_i^{\text{эт}}} \right) \quad (3.7)$$

где I_i определяется выражением (3.7). Тогда отношение поверхностных концентраций элементов в исследуемом двухкомпонентном материале c_i/c_j определяется выражением:

$$\frac{c_i}{c_j} = \frac{I_i c_i^{\text{эт}} I_j^{\text{эт}}}{I_j c_j^{\text{эт}} I_i^{\text{эт}}} \quad (3.8)$$

где $c_i^{\text{эт}}$ и $c_j^{\text{эт}}$ – поверхностные атомные плотности чистых элементов, сигналы рассеянных ионов I_i , I_j , $I_i^{\text{эт}}$ и $I_j^{\text{эт}}$ i -го и j -го компонентов для исследуемого образца и чистых элементов. Применимость метода эталонных образцов для количественной оценки СРИНЭ подтверждена многочисленными исследованиями, рассмотренными в работе [18].

Таким образом, метод эталонных образцов позволяет получать количественную информацию об элементном составе, обходя проблемы с неопределенностью в определении как дифференциального сечения рассеяния, так и с вероятностью нейтрализации рассеянных ионов.

3.5. Примеры применения СРИНЭ.

В настоящее время области применения СРИНЭ включают в себя: анализ модификации поверхности твердотельных структур под действием различного рода воздействий, включая облучение ионами, электронами и фотонами; адсорбция и катализ с целью понимания и совершенствования катализаторов; эмиссия электронов – изучение материалов с низкой работой выхода и разработка новых катодов; смачивание – разработка поверхностей, предотвращающих смачивание; биосовместимость – биосенсоры, рост костей и т.д.

Первостепенную роль в анализе структур с помощью СРИНЭ играет выбор зондирующего пучка. В работе [24] при температуре 1030°C изучалась поверхность термоэлектронного катода с верхним слоем, содержащим Os и Ru. На рис. 3.16 показано, как различные типы зондирующих ионов могут быть выбраны для определения различных элементов на поверхности.

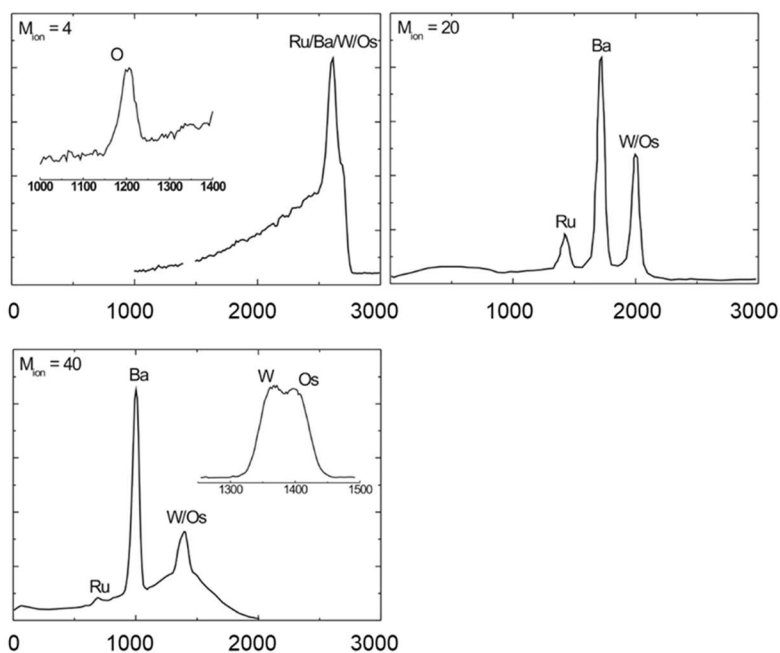


Рис. 3.16. Энергетические спектры термокатода, содержащего Os и Ru, полученные при облучении образца различными типами ионов [23].

Из рисунка видно, что в спектре He^+ пики, обусловленные рассеянием на Ru, Ba, W и Os, со средними атомными массами 101, 137, 184 и 190, соответственно, перекрываются. На вставке показан пик для элемента с низкой массой O, полученный для катода после выдержки в кислороде при комнатной температуре. При анализе образца с использованием ионов Ne^+ пики Ru и Ba хорошо разделены, и только пики W и Os все еще не разрешены. Однако при облучении ионами Ar^+ разрешаются даже эти элементы.

В главе 1 (п. 6.2) обсуждалась роль поверхностной энергии связи компонентов в формировании измененного ионной бомбардировкой поверхностного слоя. Отмечалось, что под поверхностной энергией в области взаимодействия частиц с веществом принято считать теплоту сублимацию вещества. Отмечалось, что, если для одноэлементных материалов имеется полная информация об этой величине, то в случае многокомпонентных материалов, в частности, для сплавов, такая информация отсутствует. Поскольку движущей

силой **гиббсовской сегрегации** является различие в поверхностной энергии связи компонентов, в работе [24] СРИНЭ применялась для изучения гиббсовской сегрегации в сплавах.

В этих экспериментах поликристаллические сплавы NiPd и NiPd₅ нагревались в камере мишени до 450°C, и во время процедуры нагрева регистрировались спектры СРИНЭ. Перед экспериментами с нагревом, поверхность образцов сначала очищали путем нагревания до 400°C (удаление слабосвязанных примесей и поверхностная сегрегация приповерхностных примесей С и S), а затем подвергали бомбардировке ионами Ag⁺ с энергией 2 кэВ для удаления, сегрегированных С и S. Затем образцы охлаждали до комнатной температуры. Из рис. 3.17 видно, что при включении нагрева сигнал, соответствующий рассеянию 3 кэВ ионов He⁺ на атомах Pd возрастает при температуре 150°C, а сигнал, соответствующий рассеянию на Ni убывает. Это говорит о том, что наблюдается термически активируемая гиббсовская сегрегация Pd, увеличивающая количество Pd на поверхности.

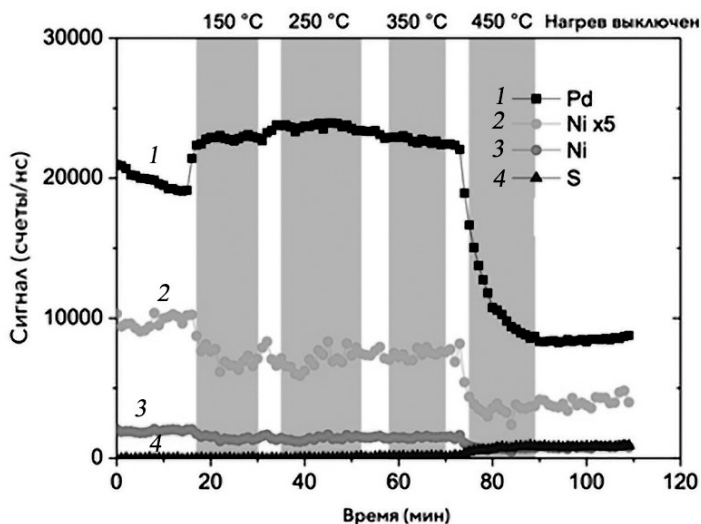


Рис.3.17. Зависимость сигнала рассеяния 3 кэВ ионов He⁺ поверхностью сплава NiPd₅ от времени при *in-situ* нагреве образца.

При повышении температуры образца до 350 °C сигналы Ni и Pd снижаются. Скорее всего, это связано с поверхностной сегрегацией С, причем сигнал рассеяния ионов на атомах Ni

подвергается более сильному воздействию чем Pd. Отметим, что из-за низкой чувствительности СРИНЭ к С, пик углерода в спектре рассеянных ионов в этом эксперименте не наблюдался. И, наконец, при температуре 450°C S начинает сегрегировать на поверхность. Зависимость СРИНЭ от m_2 объясняет значительное снижение интенсивности сигналов Ni и Pd, в то время как повышение интенсивности сигнала рассеяния на S значительно ниже. Аналогичный результат был получен и сплава NiPd. Таким образом, исследование гиббсовской сегрегации в никель-палладиевых сплавах с использованием СРИНЭ показало, что Pd сегрегирует на поверхность сплава и, следовательно, энергия поверхностной связи Pd в сплавах меньше соответствующего значения для Ni.

Таким образом, продемонстрировано, что поверхностная энергия связи U_{Pd} в сплавах Ni_xPd_y меньше, чем U_{Ni} .

3.6. Рассеяние щелочных ионов

В п. 3.2 отмечалось, что низкий коэффициент отражения ионов инертных газов поверхностью металлов связан с тем, что потенциал ионизации атомов этих газов значительно превышает работу выхода электронов из металлической поверхности. Известно, что величина потенциала ионизации атомов щелочных металлов составляет величину порядка 4-5 эВ, которая близка к работе выхода электронов из большинства металлов. Это приводит к тому, что при рассеянии ионов щелочных металлов, таких, как например, Li^+ , K^+ и Na^+ , 80-90 % рассеянных ионов сохраняет свое зарядовое состояние. Было показано, что рассеяние щелочных ионов подчиняется законам упруго рассеяния и также, как рассеяние ионов инертных газов, может использоваться для анализа элементного состава [2]. Брюнне [26], исследуя отражение ионов щелочных металлов от молибденовой поверхности, установил, что, как и в случае рассеяния инертных газов, коэффициент отражения ионов не зависит от их начальной энергии E_0 , за исключением области низких энергий $E_0 < 1$ кэВ, где коэффициент рассеяния резко возрастает с уменьшением E_0 . Аналогичные результаты были получены У. А. Арифовым с соавторами [2].

Очевидно, что применение щелочных ионов в качестве зондирующего пучка увеличивает чувствительность метода СРИНЭ.

Однако использование этих ионов имеет ряд недостатков. Во-первых, меньшая степень нейтрализации при взаимодействии с подповерхностными слоями мишени приводит к снижению чувствительности к поверхностному слою. Во-вторых, рассеянные из глубины ионы создают большой фон в области энергий ниже $k_t E_0$ (k_t – кинематический фактор самого тяжелого компонента исследуемого материала), что создает большие проблемы с детектированием легких компонентов мишени. Поэтому рассеяние щелочных ионов эффективно используется в тех случаях, когда тяжелые элементы присутствуют в субмонослойных количествах на более легких подложках [27,28].

В работах [29,30] изучалось рассеяние ионов K^+ поверхностями поликристаллов Mg и Cu, а также монокристаллом (001) Ni. Пучок ионов с энергиями от 0,5 до 2 кэВ падал под углом 11° - 15° к поверхности образца. Энергетические спектры ионов, рассеянных поверхностью монокристалла Ni показаны на рис. 3.18. Из рис. 3.18,а видно, что в спектре наблюдаются два пика, соответствующих упругому рассеянию ионов K^+ на атомах Ni – пик В и пик С – на атомах К, внедренных в поверхность в процессе ионного облущения.

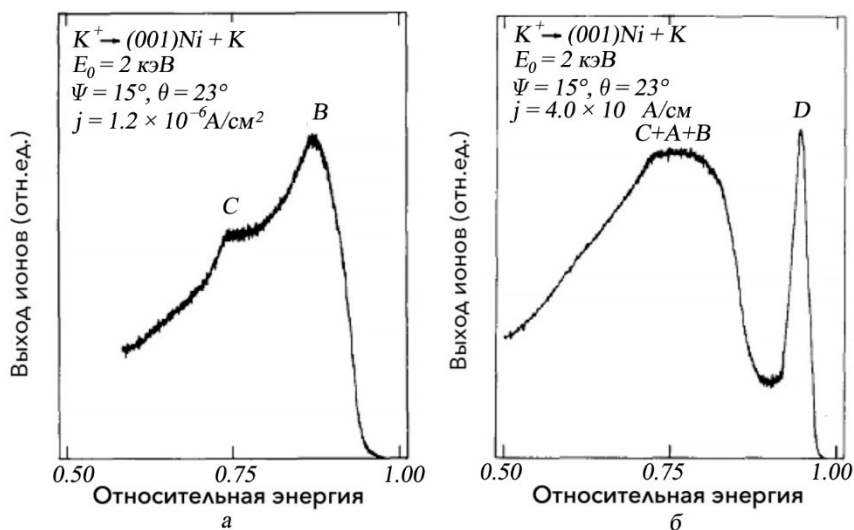


Рис. 3.18. Энергетические спектры ионов K^+ , рассеянных поверхностью монокристалла (001) Ni, записанные при различных плотностях тока зондирующего пучка: а – $1,2 \times 10^{-7} \text{ А/см}^2$ и б – $4,0 \times 10^{-6} \text{ А/см}^2$.

При увеличении плотности тока зондирующего пучка в спектре рассеянных ионов появлялся пик D, энергетическое положение которого было близко к E_0 . Авторы предположили, что при определенной плотности тока атомы адсорбированного К образуют на поверхности области, в которых К находится в виде диполя в силу того, что потенциал ионизации атомов К меньше работы выхода электронов из металла. Таким образом этот пик определяется рассеянием на дальнедействующем дипольном потенциале. Наличие в энергетическом спектре пиков А, В и С свидетельствует о том, что не вся поверхность образца покрыта островками К. Авторы установили, что уменьшение плотности тока зондирующего пучка до прежнего уровня приводило к восстановлению формы спектра, представленного на рисунке 3.18,а.

Интересное исследование было выполнено в работе [31], в которой авторы исследовали **рассеяние наночастицами**. В экспериментах изучалось влияние размера наночастиц, на которых происходит рассеяние на процесс нейтрализации зондирующих ионов. Нанокристаллы диаметром от 1 до 100 нм были выращены путем осаждения Au на подложке из монокристалла (110) TiO_2 . Исследования показали, что первоначально Au растет в виде 2D островков, которые переходят в 3D островки после покрытия порядка 0,15 МЛ.

Для изучения распределения кинетической энергии рассеянных ионов с разрешением по состоянию заряда использовалось время пролетная методика (TOF). Пучок ионов Na^+ с энергией 2,0 кэВ отклонялся от диафрагмы $1,0 \text{ мм}^2$, что позволяло генерировать импульсы тока ионов Na^+ продолжительностью 40 нс. Ионный пучок падал перпендикулярно к поверхности образца, а рассеянные на угол 150° ионы и нейтралы регистрировались с помощью матрицы микроканальных пластин (МКП) после прохождения через направляющую трубу длиной 0,55 м. Время пролетная труба оснащена парой отклоняющих пластин.

Спектры «общего выхода» – т.е. нейтральных и заряженных частиц, были получены в отсутствие напряжения на отклоняющих напряжений на отклоняющих пластинах время пролетной трубы. В то время как спектры «только нейтральных» ионов были получены путем подачи на отклоняющие пластины 300 В, что удаляло из потока рассеянные ионы.

На рис. 3.19 показаны времяпролетные спектры, полученные при рассеянии ионов Na^+ с энергией 2 кэВ на Au, выращенном на TiO_2 . Спектры отображаются в зависимости от времени пролета, причем более длительное время соответствует более низким энергиям рассеяния. В каждом спектре преобладает одиночный пик, соответствующий однократному рассеянию Na^+ на поверхностном атоме Au. Степень нейтрализации однократно рассеянных частиц Na определяли путем деления выхода «нейтральных» частиц на общий выход.

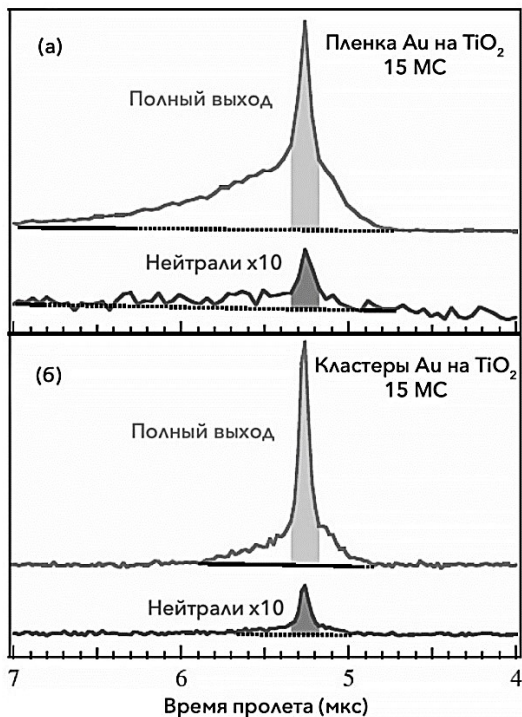


Рис. 3.19. Времяпролетные спектры суммарного и нейтрального выходов, полученные при угле рассеяния 150° для нормально падающего пучка ионов Na^+ с энергией 2 кэВ, рассеянного на: а – пленке Au и б – кластерах Au на TiO_2 (110). Цветом обозначены зоны, использованные при анализе, а области интегрирования заштрихованы.

На рисунке 3.20 представлена зависимость степени нейтрализации в зависимости от среднего значения покрытия поверхности TiO_2 , в котором 1 МЛ соответствует толщине 2,6 А. Увеличение

степени покрытия приводит к увеличению размеров кластеров. Таким образом при рассеянии на самых маленьких кластерах составляет порядка 50%, и она уменьшается с увеличением осаждения Au, достигая предельного значения около 3% для максимального покрытия, что соответствует рассеянию от объемной пленки Au.

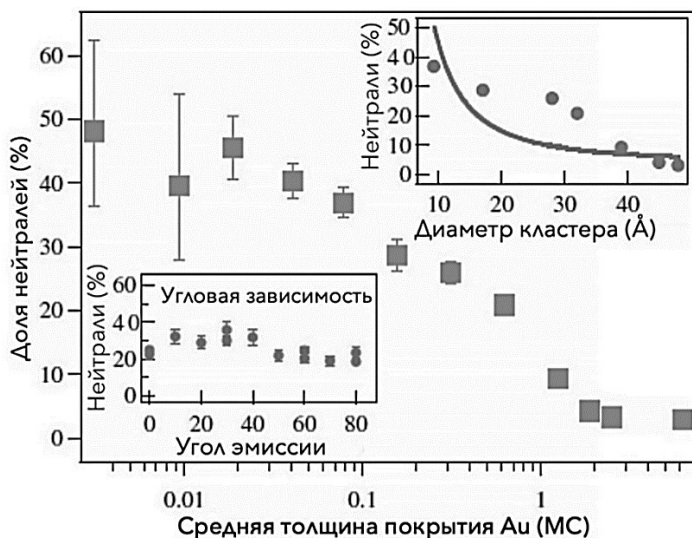


Рис. 3.20. Зависимость коэффициента нейтрализации рассеянных ионов Na^+ от степени среднего покрытия Au на поверхности TiO_2 . На врезке справа показано соотношение коэффициента нейтрализации и диаметра кластера, при этом символы обозначают экспериментальные данные, а сплошная линия – теоретическое соответствие (см. текст). На левой боковой вставке показано значение коэффициента нейтрализации для Na^+ , рассеянного покрытием 0,15 МС Au, в зависимости от угла выхода относительно нормали к поверхности.

Большой коэффициент нейтрализации при рассеянии ионов кластерами Au малого размера по мнению авторов связан с тем, что в нейтрализации участвуют дискретные электронные состояния, характерные для нанокластеров (рис. 3.21).

Представленная работа показывает, что рассеяние щелочных ионов является уникальным инструментом для исследования электронных состояний в нанокластерных системах.

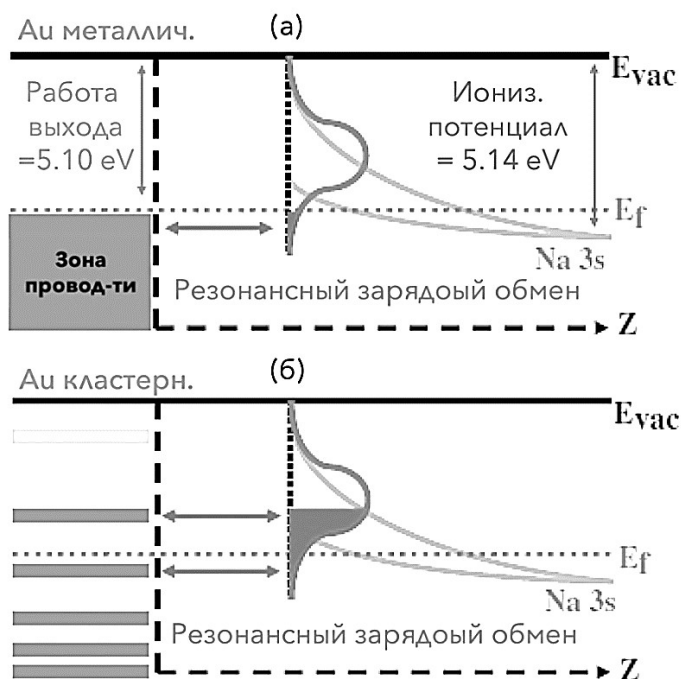


Рис. 3.21. Схема резонансного обмена зарядами между уровнем Na3s и: (а) зоной проводимости металла Au, (б) дискретными состояниями в наноклстерах Au.

В работе [32], которой было выполнено теоретическое исследование нейтрализации ионов щелочных металлов на наноклстерах золота, отмечается, что предложенное ранее объяснение усиления нейтрализации ионов щелочных металлов на наноклстерах [31] не полностью объясняют существующие экспериментальные данные. Альтернативное объяснение повышения вероятности нейтрализации для небольших кластеров основано на сдвиге уровня энергии ионов из-за взаимодействия с изображением/наведенными зарядами, который существенно отличается как в случае металлического наноклстера, так и в случае плоской сплошной металлической поверхности. Другим известным механизмом по мнению автора [32] является более высокая скорость нейтрализации положительно заряженных краевых атомов наноклстера Au. Сочетание двух механизмов и различия в атомных

радиусах, возможно, объясняет большее повышение вероятности нейтронизации для Na^+ по сравнению с Li^+ .

Завершая рассмотрение метода, отметим его уникальность, состоящую в том, что среди многих методов анализа, включая электронную и фотонную спектроскопии, рассеяние ионов низких энергий позволяет изучать состав одного, самого верхнего слоя поверхности. Очевидно, что это создает перспективы в разработке новых технологий не только в нанoeлектронике, но и областях науки, связанных с катализом. По нашему мнению, одним из перспективных применений метода представляется изучение точечных структурных дефектов на поверхности, которые могут оказывать сильное влияние на электронные свойства границ раздела.

Литература

1. Б.В. Панин. ЖЭТФ, **42**, 313 (1962)
2. У.А. Арифов, У. А. Взаимодействие атомных частиц с поверхностью твердого тела. – М., Наука, 1968. 370 с.
3. Е.С. Машкова, В.А. Молчанов. ФТТ, **8**, 1206 (1966).
4. V.E. Yurasova, V.I. Shulga, D. Karpuzov. Canad. J. Phys., **46**, 759 (1968).
5. D.V. Klushin, M.Y. Gusev, I.F. Urazgil'din. F. Velocity dependence of ionization probability of secondary ions emitted from metal surfaces. Nucl.Instr.Meth., **B100**, 316 (1995).
6. I.F. Urazgil'din. Chemical effects in secondary ion emission from metal surfaces. Phys. Rev. B, **47**, 4139 (1993).
7. D.H. Smith. Bul. Am.Phys. Soc., **11**, 770 (1966).
8. E. Taglauer, W. Heiland. Appl.Phys., **9**, 261 (1976).
9. H. Y. Brongersma. J.Vac.Sci. Techn., **11**, 231 (1973).
10. D. O'Connor, R.J. MacDonald. Rad.Eff., **34**, 247 (1977).
11. H.D. Hagstrum. Phys. Rev. **96**, 336 (1954)
12. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел. Под ред. Л. Фримэнса, Дж. Вэнника и В. Декейсераю. -М., Мир, 1981, 467 с.
13. H. D. Hagstrum. Phys. Rev., **96**. 325 (1954).
14. J A Van den Berg, PhD Thesis (I 979) University of Salford.
15. E.S. Mashkova, V.A. Molchanov, E.S. Parilis, N.Yu. Turaev. Phys. Lett., **18**, 7 (1965).
16. M. Sasaki, P.J. Scanlon, S. Ermolov, H.N. Brongersma. Nucl. Instr. Meth., **B190**, 127 (2002).
17. Е.С. Машкова. Основы взаимодействия ионов с материалами.-М., Изд. МГУ, 2005, 103с.

17. W Eckstein, H G Schaffler and H Verbeek, Report IPP 9116, Garching (1974).
18. H.H. Brongersma, M. Draxler, M. de Ridder, P. Bauer, Surf. Sci. Rep. **62**, 63 (2007).
19. www.iontof.com.
20. D P Smith, J.Appl.Phys., **38**, 340 (1967).
21. H H Brongersma, P M Mul. Surf. Sci **35**, 355 (1973).
22. E. Taglauer, W Heiland. Appl.Phys.Lett., **24**, 437 (1974).
23. D.J. Ball, T.M. Buck, D. MacNair, G.H. Wheatly. Surf.Sci., **30**, 69 (1972).
24. A.W. Denier van der Gon, R Cortenraad, W.P.A. Jansen, M.A. Reijme, H.H. Brongersma. Nucl. Instr. Meth., **B 161–163**, 56 (2000).
- 25 V.S. Chernysh, H.H. Brongersma, P. Bruner, T. Grehl. Nucl. Instrum. Meth. B460, 180. (2019).
26. C. Brunne. Zeitschrift für Physik., **147**, 161 (1957).
27. J.A. Yarmoff, C. Salvo. Surf. Sci., **681**, 59 (2019).
28. C.R. Salvo, J.A. Yarmoff. Langmuir, **33**, 5439 (2017).
29. I. Terzic, N. Neshkovic, D. Ciric. Surf. Sci., **88**, L71 (1979).
30. I. Terzic, N. Neshkovic, D. Ciric, V.S. Chernysh, B. Perovic. Nucl. Instr. Meth., **170**, 509 (1980).
31. G. F. Liu, Z. Sroubek, J. A. Yarmoff. Phys.Rev.Lett., 92, 216801 (2004).
32. I.K. Gainullin. Theoretical explanation of strong enhancement of alkali metal ion neutralization on au nanoclusters. Surf. Sci., **681**, 158 (2019).

Глава 4

СПЕКТРОСКОПИЯ РАССЕЯНИЯ ИОНОВ СРЕДНИХ ЭНЕРГИЙ

4.1. Введение

Спектроскопия **рассеяние ионов средней энергии** (СРИСЭ) или *medium energy ion scattering* (MEIS), основанная на бинарном взаимодействии между падающими ионами с энергиями 50-400 кэВ и атомами-мишени, является уникальным методом анализа поверхности. Метод часто рассматривается как один из вариантов РОР. И хотя в основном физический базис метода полностью определяется гипотезами, заложенными в разработку метода РОР, спектроскопия ионов средних энергий (СРИСЭ) имеет свои особенности, которые будут рассмотрены в этой главе.

Историю создания метода СРИСЭ можно отсчитывать от 1977 года, когда в Москве на конференции по атомным столкновениям в твердом теле Ф.Сарис сообщил о разработке в ФОМ институте (FOM Institute AMOLF, Голландия) новой конструкции энерго-анализатора рассеянных частиц. Новизна нового подхода состояла в том, что для анализа рассеянных ионов предложено использовать тороидальный электростатический анализатор с высоким энергетическим разрешением. Таким образом, при использовании более низких энергий чем в РОР энергий зондирующих пучков и детекторов с более высоким разрешением может быть достигнуто гораздо более высокое разрешение по глубине чем в методе РОР. В принципе, это может быть разрешение на уровне монослоя.

Поскольку основные физические принципы, лежащие в основе СРИСЭ аналогичны принципам построения РОР, приступим к описанию аппаратуры для реализации метода. Некоторые особенности будут обсуждаться при рассмотрении конкретных применений СРИНЭ для анализа твердотельных структур.

4.2. Аппаратура

Остановимся на описании системы СРИСЭ, имеющейся в распоряжении лаборатории ионно-пучковых нанотехнологий МГУ. В лаборатории на базе имплантатора HVEE-500 создан

ускорительный комплекс, имеющий четыре линии пучка: линия РОР, линия имплантации, линия СРИСЭ и линия со сверхвысоковакуумной камерой для исследования распыления. Фотография рабочей камеры и схема тракта СРИСЭ представлены на рис. 4.1.

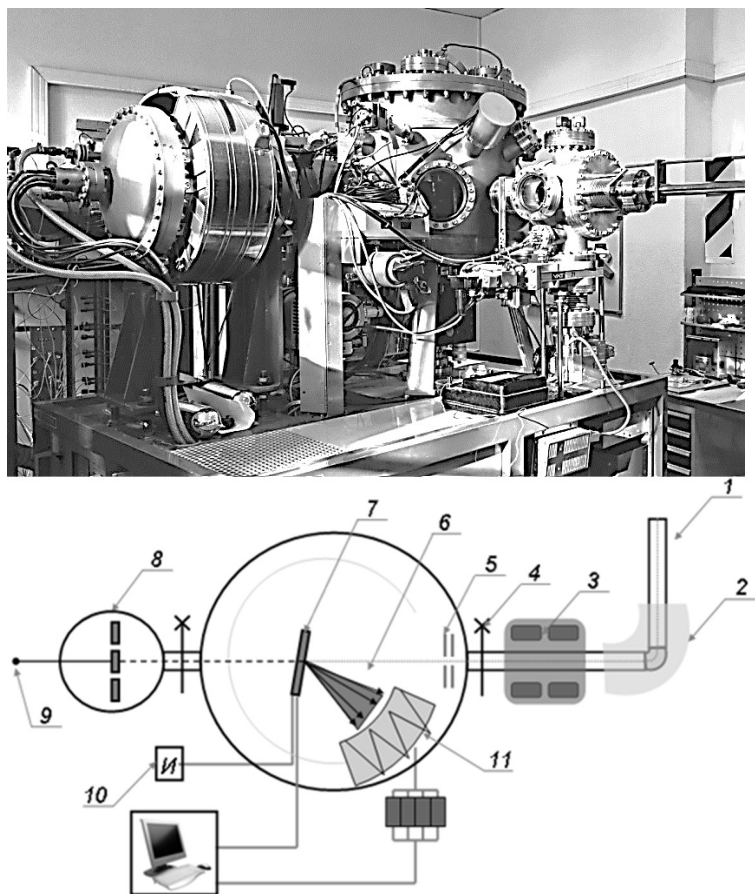


Рис. 4.1. Экспериментальный комплекс СРИСЭ исследования поверхности
 1 – пучок ионов, 2 – сепарирующий электромагнитный анализатор, 3 – система квадрупольных линз, 4 – вакуумная задвижка, 5 – система диафрагм, 6 –обратно рассеянные ионы, 7 – исследуемый образец, 8 –шлюзовая камера смены образцов, 9 – шток, 10 – интегратор тока на мишени, 11 – тороидальный электростатический анализатор и позиционно-чувствительный детектор, 12 – блок обработки сигнала с детектора.

На входе в экспериментальную камеру зондирующий пучок ионов проходит систему диафрагм, после которой он попадает на исследуемый образец, закрепленный на головке гониометра, позволяющем осуществлять вращение образца вокруг трёх осей. Вращение гониометра производится с помощью шаговых двигателей, управляемыми с помощью компьютера. Заряд, попадающий на исследуемый образец, регистрируется интегратором тока. Ионы, рассеянные на атомах исследуемой поверхности, попадают в тороидальный электростатический анализатор. Угловое положение анализатора относительно мишени (т.е. угол рассеяния θ) можно изменять в плоскости рассеяния по окружности, центр которой совпадает с центром вращения осей гониометра.

Электростатический анализатор – тороидальный сектор с радиусом центральной траектории равной 200 мм, состоит двух электродов с расстоянием между ними 12 мм. Разрешение электростатического анализатора ΔE составляет 110 эВ. В направлении перпендикулярном плоскости падения зондирующего пучка входная апертура составляет 20° , что увеличивает регистрируемый сигнал без изменения дифференциального сечения рассеяния. Напомним, что для этих целей в установке Qtak¹⁰⁰ использовался диапазон полярных углов входа $\Delta\varphi=360^\circ$ (см. глава 3). На выходе электростатического анализатора расположены микроканальные пластины и позиционно-чувствительный детектор (рис. 4.2 и 4.3).

Заряд, созданный на позиционно-чувствительном детекторе падающей электронной лавиной, разделяется между двумя выходами детектора. По отношению величин зарядов на каждом из выходов можно определить точное место попадания иона, а, следовательно, и его угол рассеяния. На рис. 4.4 представлена схема обработки сигнала с позиционно-чувствительного детектора. В качестве платы оцифровки сигнала используется PXI-6115 с частотой дискретизации 10 МГц, что позволяет производить оцифровку сигнала с высокой точностью.

Для управления работой системы регистрации было разработано программное обеспечение для управления и анализа данных, написанное на языке программирования LabView. Был разработан набор программ, позволяющий производить весь спектр исследований на экспериментальном комплексе, такие как: сбор

данных, анализ экспериментальных данных, ориентирование образца на определенное направление, поиск кристаллических направлений и др. Так же реализована возможность сбора данных с позиционно-чувствительного детектора и предварительного анализа в автоматическом режиме. Для этого пользователю достаточно ввести пределы сканирования по энергии и необходимую статистику для каждого из спектров. Весь сбор, сохранение и предварительную обработку данных программа производит самостоятельно. Ионы, прошедшие через систему диафрагм, попадают на исследуемый образец, который устанавливается на гониометрической системе, позволяющей осуществлять вращение образца вокруг трёх осей. Вращение гониометра, производимое с помощью шаговых двигателей, проводилось с точность выполнения поворотов на большие углы не хуже 1%.

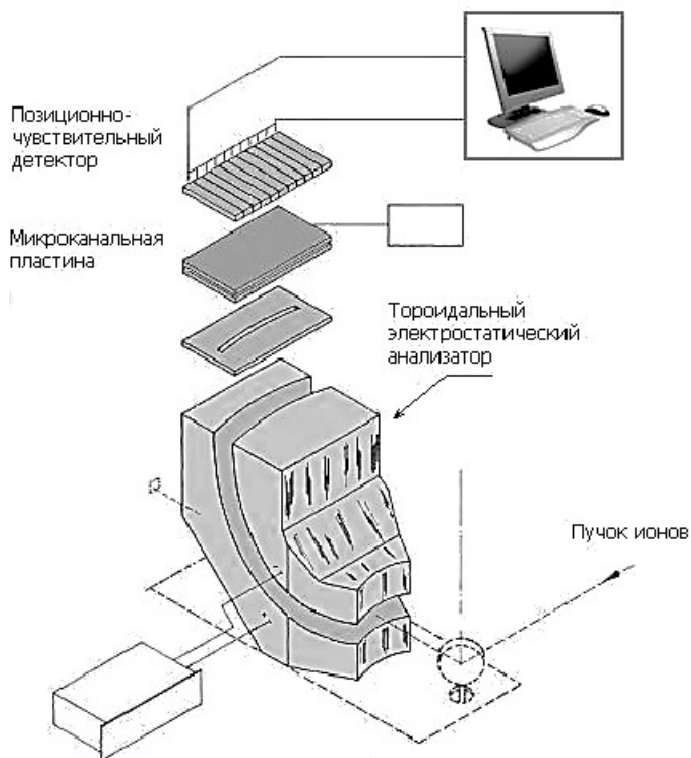


Рис. 4.2. Система регистрации тракта СРИСЭ.

Детектор представляет из себя специальный коллектор, который имеет вид «поля для нарда» с упорядоченными по дуге секторами (рис. 4.3).

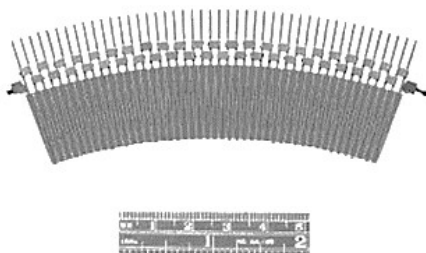


Рис. 4.3. Позиционно-чувствительный детектор.

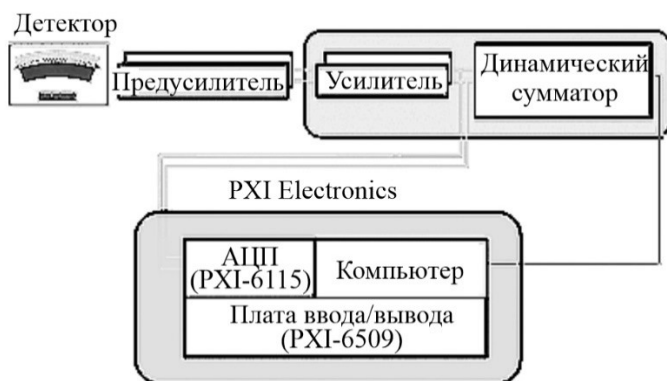


Рис. 4.4. Схема обработки сигнала с позиционно-чувствительного детектора.

Исследование поверхностных слоев материала подразумевает наличие чистой поверхности с минимальным количеством адсорбированных атомов. Поэтому экспериментальная камера оснащена дифференциальной системой откачки, позволяющей получать степень вакуума до 10^{-10} торр. Это означает, что в спектроскопии СРИСЭ предъявляются более жесткие условия к вакуумным условиям проведения эксперимента по сравнению с РОР.

В качестве зондирующих пучков в спектроскопии СРИСЭ обычно используются ионы H^+ и He^+ с энергиями 100-400 кэВ. Токи пучка, как и в РОР, составляют 1-10 нА. Диаметр пучка определяется

размером разделительной вакуумной диафрагмы на входе в рабочую камеру и составляет 1 мм.

4.3. Характеристики метода

Одной из особенностей метода по сравнению с РОР является то обстоятельство, что в СРИСЭ регистрируются заряженные рассеянные частицы. Это приводит к заметному уменьшению полезного сигнала. В то же время вследствие уменьшения энергии зондирующих частиц дифференциальное сечение рассеяния возрастает более чем на два порядка. Поэтому можно считать, что чувствительность СРИСЭ сопоставима с чувствительностью РОР составляющей 10^{-3} МС.

Другая особенность метода состоит в том, что детектор в СРИСЭ обладает высоким разрешением по энергии, составляющим $\Delta E_{\text{дет}} = 110$ эВ. Если для получения пучка зондирующих ионов использовать ионный источник с разбросом энергии ионов порядка нескольких эВ, то согласно выражению (2.10), разрешение СРИСЭ составляет 0,2 нм.

Для расчета неупругих потерь $(-dE/dx)$ в рабочем диапазоне энергий E_0 зондирующих ионов обычно используется теория Линдхарда-Шарфа-Шиота [2]. Для неупругих потерь ЛШШ-теория приводит к выражению:

$$\left(-\frac{d\varepsilon}{d\rho}\right)_{\text{неупр}} = k\varepsilon^{1/2} \quad (4.1)$$

где k – параметр электронного торможения, определяемый выражением:

$$k = \xi_e \frac{0.0793 \cdot \frac{1}{2} Z_2^{1/2} (m_1 + m_2)^{3/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4} m_1^{3/2} m_2^{1/2}}; \quad \xi_e = Z_1^{1/6} \quad (4.2)$$

а ρ и ξ – безразмерные пробег и энергия:

$$\rho = \frac{4\pi R a_L^2 n_0 m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2}, \quad \varepsilon = \frac{m_2 E_0 a_L}{(m_1 + m_2) Z_1 Z_2 e^2} \quad (4.3)$$

где a_L – радиус экранирования по Линдхарду, а R – полный пробег частицы в мишени. Из выражения (1) следует, неупругие потери линейно зависят от скорости зондирующей частицы в мишени. Это

согласно выражениям (2.2) и (2.3) установить связь между энергией рассеянной частицы и глубиной её выхода. Таким образом в СРИСЭ шкала энергий так же, как и в РОР является шкалой глубин. Необходимо отметить, что расчеты неупругих потерь основаны на предположении о непрерывной потере энергии с глубиной. Однако, как показано экспериментально и теоретически в работах [3-5], это предположение нереалистично в приповерхностной области. Действительно, в рассматриваемом диапазоне начальных энергий E_0 бомбардирующие ионы рассеиваются в приповерхностной области в результате одного или нескольких столкновений. Поэтому неупругие потери могут различаться в зависимости от последовательности столкновений, что, согласно выражениям (2.2) и (2.30), приводят к сильному искажению зависимости разрешения по глубине вблизи поверхности. Эти отклонения постепенно исчезают с увеличением глубины и приблизительно ограничивается первыми 5 нм или потерями энергии до 3 кэВ [6].

Ещё один фактор отличающий СРИСЭ от РОР состоит в следующем. В спектроскопии РОР используются полупроводниковые поверхностно барьерные детекторы, которые одинаково эффективно регистрируют энергии ионов и нейтралов. Однако в СРИСЭ, электростатический секторный анализатор детектирует только заряженные частицы со сравнительно небольшой скоростью, и по этой причине нельзя игнорировать степень нейтрализации рассеянных частиц при выходе из образца. Вероятности нейтрализации ионов известны не очень точно. Имеющиеся данные о вероятности нейтрализации ионов, рассеянных поверхностью твердого представлены на рис. 4.5.

Основываясь на имеющихся данных, вероятность выживания ионов может быть выражена следующим образом [6]:

$$P_{\text{ион}} = 1 - e^{-\alpha E} \quad (4.4)$$

где E – энергия частицы при отлете от поверхности, а α – постоянная, зависящая от типа зондирующего иона. Для ионов He^+ значение $\alpha = 0,0064 \text{ кэВ}^{-1}$ соответствует имеющимся данным. Однако следует иметь в виду, что использование выражения (1.3) для оценки рассеяния He^+ при определенных условиях может к ошибкам до 50% при энергиях ионов ниже 150 кэВ. При этом результаты, представленные на рис. 4.6 свидетельствуют о том, что влияние нейтрализации на сигнал рассеянных ионов является наибольшим при рассеянии на более легких атомах-мишенях.

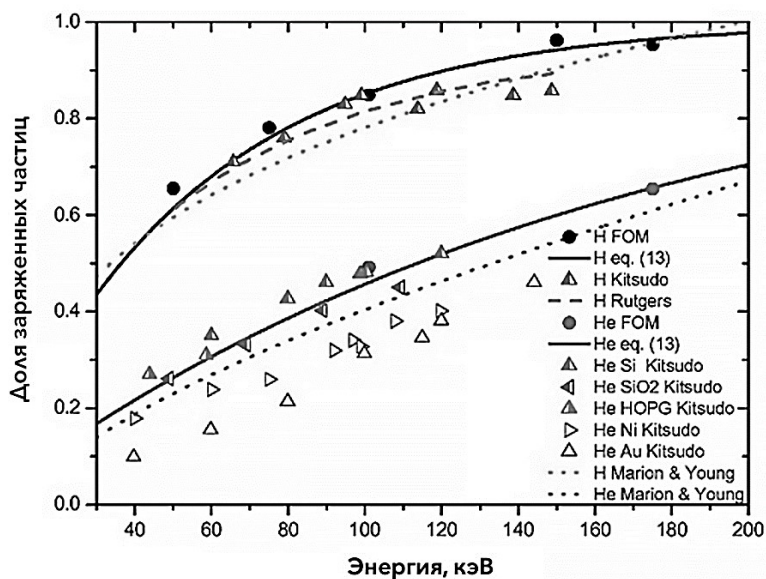


Рис. 4.5. Зависимость степени нейтрализации зондирующего пучка от его энергии для различных типов бомбардирующих ионов [6].

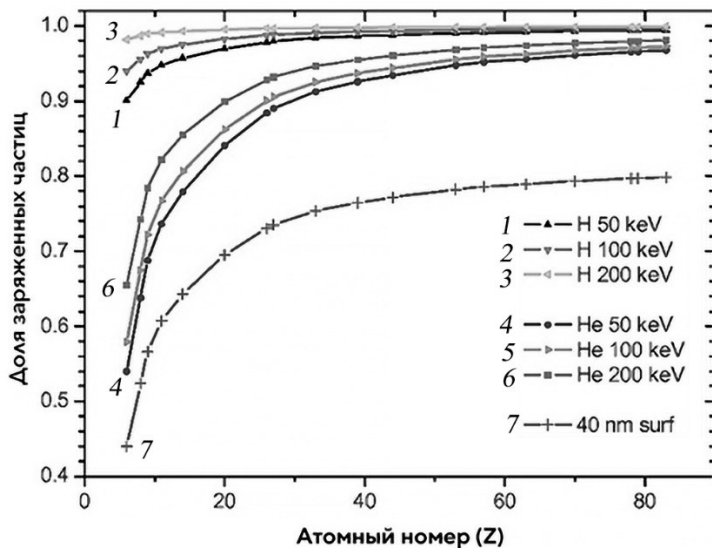


Рис. 4.6. Вероятность выживания H^+ и He^+ с энергией 50, 100 и 200 кэВ в зависимости от атомного номера мишени. Угол рассеяния более 90° [6].

В диапазоне рабочих энергий СРИСЭ кулоновское взаимодействие сталкивающихся частиц экранируется частично перекрывающимися электронными оболочками. Здесь складывается ситуация, обсуждавшаяся в предыдущей главе: кулоновское отталкивание ядер экранируется частично перекрывающимися электронными оболочками сталкивающихся частиц. Поэтому для расчета характеристик рассеяния используются различные потенциалы, учитывающие экранирование (см. п. 1.4). Использование эмпирических потенциалов не позволяет рассчитать с необходимой точностью, в частности, дифференциальное сечение, определяющее количественный выход рассеянных частиц. Таким образом СРИСЭ не является количественным методом элементного состава.

При движении внутри твердого тела бомбардирующие ионы в упругих столкновениях передают свою энергию атомам. Если эта энергия атомов отдачи (см. выражение (1.2)) больше энергии связи U_d атома в решетке, в мишени возникают дефекты. Поскольку глубина проникновения ионов в РОР анализе значительно превышает глубину проникновения ионов в СРИСЭ, и дифференциальное сечение рассеяния также возрастает в силу энергетического фактора, плотность генерируемых дефектов в анализе СРИСЭ значительно выше. Это накладывает определенные ограничения на дозу облучения (особенно для полупроводниковых материалов (см. п. 4.2 глава1),

4.4. Примеры применения

В первых экспериментах была продемонстрирована возможность исследования структуры атомарно-чистых поверхностей кристаллов, ее релаксации и реконструкции с помощью пучка протонов с энергией 100 кэВ [2]. На рис. 4.7 представлена схема изучения поверхностной релаксации. Из рисунка видно, что, определив смещение положения минимума в зависимости выхода отраженных ионов от угла рассеяния, можно установить величину поверхностной релаксации.

С использованием СРИСЭ было обнаружено увеличение амплитуды колебаний атомов металлов в поверхностных слоях по сравнению с колебаниями внутри кристалла [7-8] и установлено, что плавление поверхности кристалла происходит при температуре,

меньшей $T_{\text{плавл.}}$ [8]. Проводились исследования начального механизма роста тонких пленок [9,10].

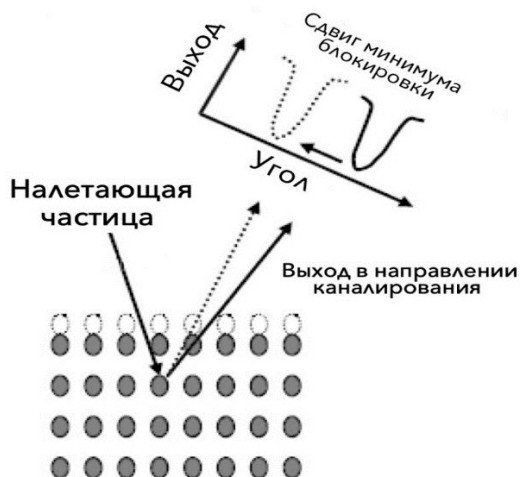


Рис. 4.7. Схема исследования поверхностной релаксации.

Фирмой IBM проведены исследования, являющиеся показательным примером использования методики СРИСЭ. Эти исследования связаны с поиском материалов с высокой диэлектрической проницаемостью, которые могут быть использованы в качестве материала для изготовления подзатворного диэлектрика. В качестве материалов кандидатов рассматривались такие оксиды металлов, как ZrO_2 , Al_2O_3 , $La_2Si_2O_7$. На рис. 4.8 представлен спектр СРИСЭ, полученный при исследовании пленки $La_2Si_2O_7$, выращенной на поверхности кремниевой пластины. Из рисунка видно, что метод обеспечивает количественную информацию о составе покрытия, и обладает высоким разрешением по глубине.

Толщина аморфизованной приповерхностной области Ge составляет 50 Å. Моделирование процесса облучения германия ионами аргона с энергией 500 эВ, выполненное с помощью программы SRIM-2010, показало, что глубина проникновения, определяющая толщину аморфизованного слоя, равна 48 Å. Оценка показала, что в этих экспериментах получено разрешение по глубине равное 6 Å. Очевидно, что

трехкратное отклонение от расчетной величины, предсказываемой для анализатора с $\Delta E_{\text{дет}}=110$ эВ, связано с разбросом энергий ионов зондирующего пучка. Было установлено, что даже при относительно низком напряжении 600 В, прикладываемом в газоразрядном источнике Пеннинга, разброс энергий ионов в пучке $\Delta E_{\text{пучка}}$ превышает 400 эВ. В дальнейшем для улучшения разрешения по глубине комплекса СРИСЭ предполагается использование дуоплазматрона Арденне, что позволит получить разрешение близкое к расчетному.

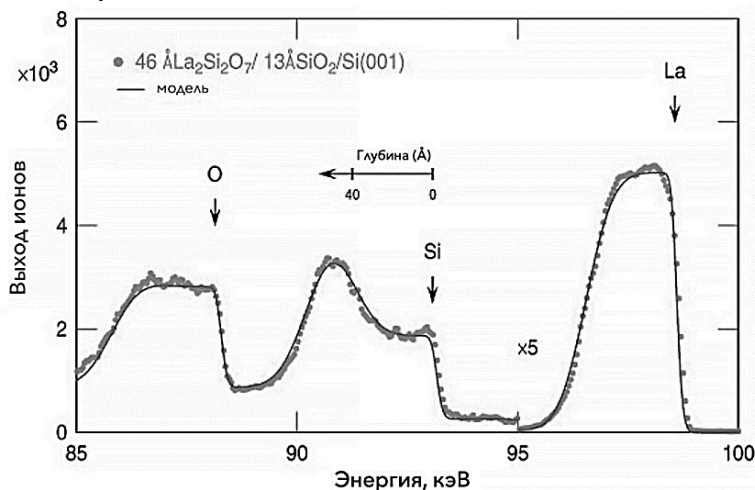


Рис. 4.8. Спектр рассеяния ионов средних энергий от поверхности кремниевой пластины (001) Si с осажденным слоем 46 Å $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ /13 Å SiO_2 [11].

В работе [12] с помощью СРИСЭ изучалось состояние поверхности монокристалла Ge, облученного ионами Ag^+ . Для проведения экспериментов были приготовлены образцы размером 10×20 мм, вырезанные из монокристаллических пластин Ge (110). Образцы облучались ионами Ag^+ с энергией 500 эВ. Известно, что полупроводниковые материалы, такие как кремний или германий, аморфизуются при малых дозах ионного облучения, причем толщина аморфного слоя определяется глубиной проникновения бомбардирующих ионов (см. п. 4.2 глава 1). Топография поверхности

облученных и необлученных образцов изучалась в атомно-силовом микроскопе (АСМ) Solver P47-PRO,

После облучения ионами Ag^+ образцы исследовались с помощью методики СРИСЭ на экспериментальном комплексе, описанном в п. 4. Энергия анализирующего пучка ионов He^+ составляла 180 кэВ, угол рассеяния 130° .

На рис. 4.9 представлены АСМ изображения поверхности Ge до и после облучения ионами Ag^+ , которые не выявили значительного изменения рельефа. Анализ АСМ изображений показал, что средняя шероховатость рельефа в обоих случаях не превышает 15 Å.

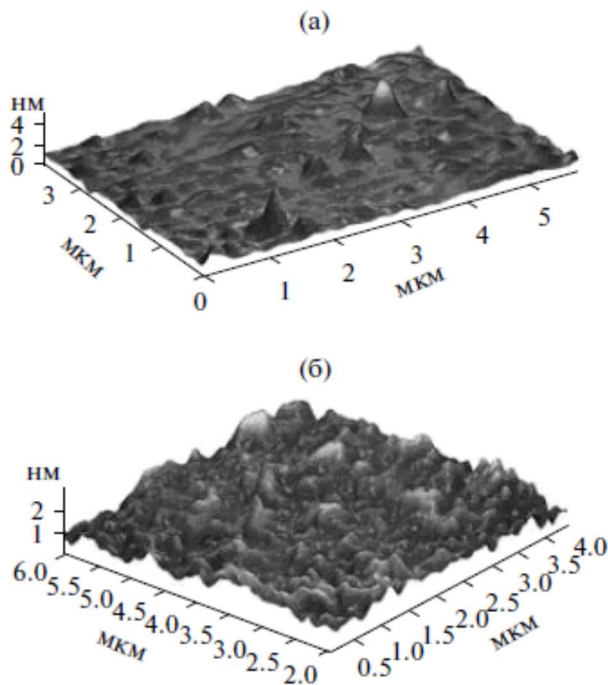


Рис. 4.9. АСМ изображения топографии поверхности кристалла Ge: а – до облучения и б – после облучения ионами Ag^+ .

Энергетические спектры ионов He^+ , рассеянных от необлученной и облученной ионами Ag^+ поверхности Ge (рис. 4.10), демонстрируют наличие аморфизованного слоя после облучения ионами аргона.

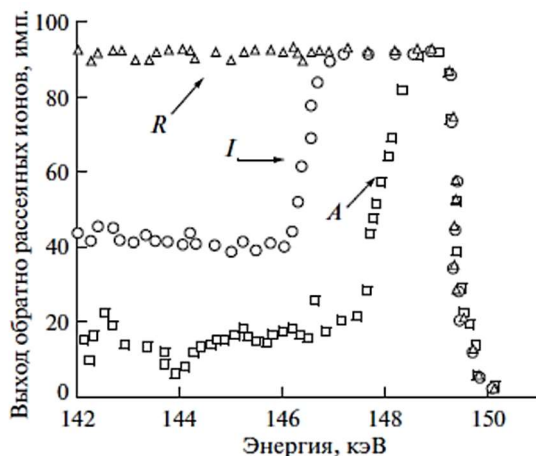


Рис. 4.10. Энергетический спектр обратно рассеянных ионов He^+ с энергией 180 кэВ для угла рассеяния 130° : А – исходный кристалл Ge, R – направление, в котором каналирование отсутствует и I – после облучения ионами Ar^+ с энергией 500 эВ и флюенсом 10^{17} ион/см².

Завершая рассмотрение этой уникальной методики, которую несомненно представляет собой СРИСЭ, отметим, что эта методика не получила такого широкого распространения как, например фотоэлектронная спектроскопия или масс-спектрометрия вторичных ионов. В работе [13] высказывается мнение, что причиной этому является высокая стоимость системы СРИСЭ, которая выходит за рамки бюджета обычных промышленных компаний или научно-исследовательских институтов. Поэтому только в нескольких странах, таких как Соединенные Штаты, Япония, Корея, Великобритания, Канада, Германия, Бразилия, Сингапур, Швеция и Франция имеется всего около 20-ти СРИСЭ комплексов. Несмотря на это, представляется, что возможности СРИСЭ далеко не раскрыты и эта методика, будет активно развиваться в исследованиях наносистем. Надеемся, что с помощью СРИСЭ удастся найти ответы на вопросы, поставленные в последнее время при изучении распыления сплавов (см. п. 6.4 главы 1).

Литература.

1. Van der Veen JF. Ion beam crystallography of surfaces and interfaces. Surf Sci Rep.,5, 199 (1985).

2. J. Lindhard, M. Scharff, H. E. Scharff. Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. **33**, no. 14 (1963).
3. W.H.Schulte, B.W. Busch, E. Garfunkel, T. Gustafsson, G. Schiwietz, P.L. Grande. Nucl. Instr. Meth., **B183**, 16 (2001).
4. P.L. Grande, A. Hentz, G. Schiwietz, W.H. Schulte, B.W. Busch, D. Starodub, T. Gustafsson. Phys. Rev., **B69**, 104112 (2004).
5. M.A. Munoz-Marquez, G.S. Parkinson, D.P. Woodruff, A. Hentz, P.L. Grande, G. Schiwietz, T.J. Wood, C. Bonet, S.P. Tear, P. Bailey, T.C.Q. Noakes. Phys. Rev., **B72**, 075415 (2005).
6. P.C. Zalma, P. Bailey, M.A. Reading, A.K. Rossalla, J.A. van den Berg. Nucl.Instr.Meth., **B387**, 77 (2016).
7. E. P. Gusev, H. C. Lu, E. Garfunkel, and T. Gustafsson. Surf. Sci., **352/354**, 21 (1996).
8. B.W.Busch, T.Gustafsson. Phys.Rev., **B61**, 16097 (2000).
9. S.S. Iyer, J.C. Tsang, M.W. Copel, P.R. Pukite, R.M. Tromp. Appl Phys Lett., **54**, 219 (1989).
10. S-J Kahng, Y. Ha, J-Y Park, S. Kim, D.W. Moon, Y. Kuk. Phys Rev Lett., **80**, 4931 (1998).
11. <http://www.research.ibm.com/meis/>
12. А.А. Шемухин, Ю.В. Балакшин, П.Н. Черных, В.С. Черныш. Поверхность. Рентг., синхр. и нейтр.иссл., **№ 4**, 1 (2013).
13. D.W. Moon. Recent advances in MEIS. Surf Interface Anal., **52**:63 (2020). <https://doi.org/10.1002/sia.6708>.

Глава 5

СПЕКТРОСКОПИЯ АТОМОВ ОТДАЧИ

5.1. Введение

В 1976 году группа канадских ученых впервые использовала детектирование атомов отдачи для определения распределения легких элементов в тяжелых металлах. В этом эксперименте они использовали ионы $^{35}\text{Cl}^+$ с энергией 25–40 МэВ [1]. Авторами были подчеркнуты две основные характеристики **спектроскопии атомов отдачи** (CAO) – (*elastic recoil detection analysis* (ERDA)): чувствительность к распределению по глубине и способность обнаруживать легкие элементы в тяжелых матрицах. В 1979 году были опубликованы первые результаты по использованию CAO для определения профилей концентрации изотопов водорода по глубине в приповерхностной области твердотельных структур [2]. Впоследствии диапазон энергий различного типа зондирующих частиц был расширен до сотен МэВ, что дало возможность изучать профили концентрации тяжелых элементов в твердотельных структурах с высоким разрешением по глубине и массам. Отмеченные работы проводились на больших дорогостоящих ускорителях. Однако в настоящем разделе рассмотрение методики CAO будет ограничено диапазоном энергии зондирующего пучка до 3 МэВ. Это продиктовано тем, что метод, во-первых, частично восполняет недостатки ROP при анализе легких элементов в тяжелых мишенях и, во-вторых, является доступным в связи с наличием большого числа ускорителей на энергии до 3 МэВ во многих научных центрах и лабораториях.

5.2. Физические принципы метода

Методы анализа, представленные в трех предыдущих главах построены на рассеянии ионов зондирующего пучка атомами поверхности твердого тела. Знакомству с этими методиками предшествовало рассмотрение взаимодействия двух атомных частиц (см. п. 1.1), где показано, что рассеянная зондирующая частица содержит информацию о массе частицы, на которой произошло

рассеяние. Покоящаяся до столкновения частица в результате столкновения получает энергию, определяемую выражением (1.2) и, если эта энергия выше энергии смещения атома из узла решетки E_d , начинает двигаться в направлении, составляющем угол φ с первоначальным движением зондирующей частицы. Такие, так называемые атомы отдачи играют большую роль в распылении, участвуя в образовании каскадов атомных столкновений, которые в итоге и приводят к распылению. В то же время при рассмотрении методов анализа, построенных на рассеянии, судьба атомов отдачи оставалась в тени. Однако и атомы отдачи могут быть использованы для элементного анализа. В настоящей главе будет показано как спектроскопия атомов отдачи (САО) дополняет РОР при измерении легких элементов в матрицах со средним или высоким атомным номером. Спектрометрия атомов, рассеянных вперед, позволяет получить количественный профиль концентрации этих частиц по глубине в исследуемом образце.

Рассмотрим схему анализа с использованием атомов отдачи на примере взаимодействия зондирующего пучка с энергиями 1-3 МэВ с тонкой самоподдерживающейся пленкой, состоящей из атомов с массой m_2 (рис. 5.1). Поскольку, как показано в п.1.1, угол рассеяния атомов отдачи не может превышать угол φ равный $\pi/2$, в методе используется наклонное падение зондирующего пучка. Так же, как и РОР, спектроскопия атомов отдачи строится на простых предположениях:

1) до и после столкновения частицы (зондирующая и атом отдачи) движутся по прямой линии, теряя энергию вследствие неупругих потерь;

2) потери энергии частиц при движении в твердом теле складываются аддитивно.

Согласно схеме, представленной на рис. 5.1, энергию атома отдачи, находящегося на поверхности пленки, после столкновения можно записать в виде:

$$E_2 = kE_0 \quad (5.1)$$

А энергия атома отдачи, вышедшего из глубины x определяется выражением:

$$E_2(x) = kE_0 - \left[\left(\frac{k}{\cos\theta_{\text{вх}}} \right) \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{вх}} + \left(\frac{1}{\cos\theta_{\text{вых}}} \right) \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{вых}} \right] x = kE_0 - [\varepsilon]x, \quad (5.2)$$

где $k = 4m_1m_2 \cos^2\theta/(m_1+m_2)^2$ – кинематический фактор, θ – угол рассеяния атома отдачи, m_1 и m_2 – массы зондирующей частицы и атома мишени, соответственно и $[\varepsilon]$ – сечение торможения.

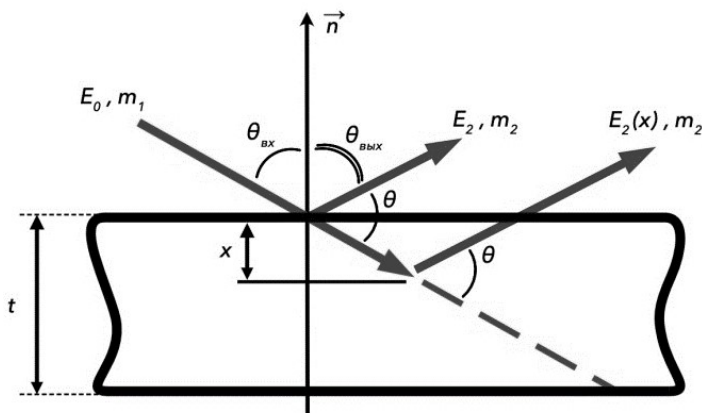


Рис. 5.1. Геометрия рассеяния в спектроскопии атомов отдачи.

Дифференциальное сечение образования атомов отдачи определяется следующим выражением:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2 (m_1 + m_2)}{8\pi\epsilon_0 E_1 m_2} \right]^2 \frac{1}{\cos^3\theta} \quad (5.3)$$

Для тонкой мишени количество атомов отдачи, рассеянных на угол φ в телесном угле $\Delta\Omega$ в диапазоне глубин $(x, x + dx)$, определяется выражением:

$$\frac{dN(x)}{dx} = N_0 Q \frac{d\sigma(E, \varphi)}{d\Omega} \Delta\Omega, \quad (5.4)$$

где N_0 – атомная плотность мишени и Q – общее число упавших ионов. Общий коэффициент отдачи определяется путем интегрирования выражения (5.3) по толщине образца мишени, в предположении, что дифференциальное сечение образования атомов отдачи является постоянным вдоль t . Для толстой мишени аналитическое выражение, дающее коэффициент отдачи, немного сложнее, поскольку оно должно учитывать изменение дифференциального сечения в зависимости от энергии и всех других факторов.

По аналогии с ROP, зная сечение образования атомов отдачи, с использованием выражения (2.6) можно определить концентрацию

анализируемой примеси $N(t)$ по высоте сигнала в энергетическом спектре атомов отдачи, заменив дифференциальное сечение резерфордского рассеяния на сечение образования атомов отдачи. Для анализа профилей распределения водорода и его изотопов по глубине используются зондирующий пучок ионов He^+ .

5.3. Анализ водорода в твердотельных структурах

В работах [3,4] САО применялась для определения концентрации водорода в водородсодержащих аморфных углеродных покрытиях с зёрнами TiC , встроенными в матрицу $a-C:H$. Информация о содержании водорода в микроструктуре важна, поскольку, как показано в работах [5-7], концентрация водорода влияет на соотношение связей sp^2 / sp^3 .

Исследуемые образцы представляли собой аморфную водородсодержащую углеродную матрицу ($a-C:H$) и нанокристаллы карбида титана TiC , внедренные в матрицу после осаждения ($nc-Ti/a-C:H$). Процедура приготовления образцов подробно описана в работах [8,9]. Состав приготовленных образцов контролировался с помощью РОР ионов He^+ с энергией 2.3 МэВ (рис. 5.2).

Анализ содержания водорода в структурах $nc-TiC/a-C:H$ проводился с помощью САО ионов He^+ энергией 2,3 МэВ. Схема эксперимента представлена на рис. 5.3. Геометрия эксперимента продиктована условиями, сформулированными в п. 1.1. главы 1 на основании рассмотрения взаимодействия двух частиц:

1. Если масса налетающей частицы $m_1 > m_2$, то налетающая частица может рассеяться на углы θ от 0° до $\theta_{max} = \arcsin(m_2/m_1)$. Это означает, что зондирующие ионы He^+ могут быть рассеяны атомами водорода на угол θ не более чем $14,7^\circ$.

2. Угол рассеяния атома отдачи ϕ всегда меньше $\pi/2$.

Поэтому детектор устанавливается под углом рассеяния равным 2θ , учитывая, что дифференциальное сечение образования атомов отдачи быстро убывает с увеличением угла отдачи (см. выражение (5.3)). Очевидно, что при наклонном падении зондирующего пучка на детектор попадают частицы с большим разбросом угла рассеяния, что затрудняет количественную оценку

результатов. Поэтому между образцом и детектором устанавливались щелевая диафрагма, которая ограничивала телесный угол анализа.

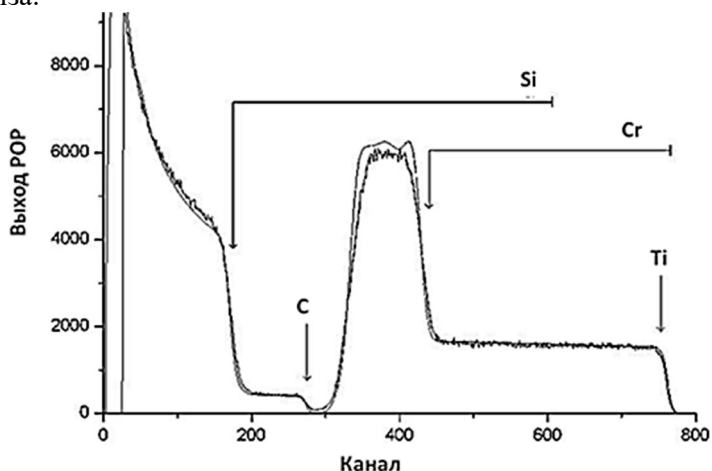


Рис. 5.2. Спектр ROP структуры ps-TiC/a-C:H. Сплошная линия – расчет SIMNRA [10].

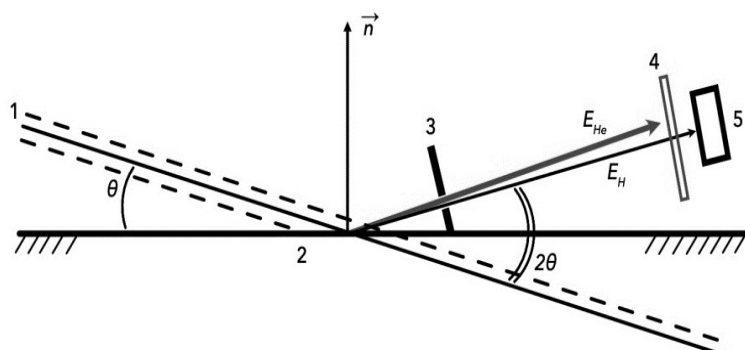


Рис. 5.3. Схема эксперимента по регистрации атомов отдачи.

И ещё об одной особенности в экспериментах по регистрации атомов отдачи. Для того, чтобы избежать перекрытия энергетических спектров рассеянных ионов He^+ и энергетических спектров атомов отдачи перед полупроводниковым детектором устанавливалась майларовая пленка ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$). Особенность этого материала состоит в том, что как видно из рис. 5.4, пленка толщиной 10 мкм полностью задерживает ионы He^+ с энергией 2,5 МэВ.

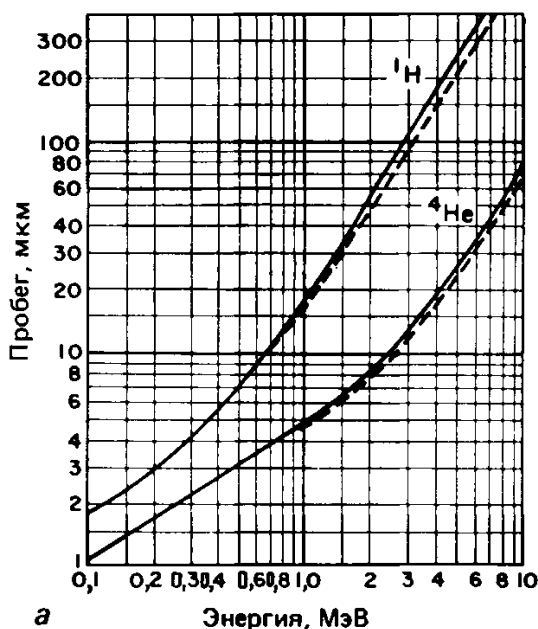


Рис. 5.4. Пробег ионов H^+ и He^+ в майларе (сплошная линия) и в кремнии (пунктирная линия).

На рис. 5.3 представлен спектр САО атомов водорода, выбиваемых из структуры пс-TiC/a-C:H ионами He^+ с энергией 2.3 МэВ. Плавными линиями показаны моделированные спектры САО для покрытия $\text{C}_x\text{H}_y\text{Ti}_z$ при концентрации водорода $y=31$, $y=37$ и 40%.

В сочетании с данными РОР метод САО позволяет определить стехиометрию сложных водородсодержащих покрытий. Таким образом в описанных экспериментах прямой и количественный метод исследования содержания водорода в покрытии, базирующийся на методах ионно-пучкового анализа, развитых в МГУ, дает уникальную возможность прямого неdestructивного измерения концентрации водорода. Это позволило установить зависимость, представленную на рис. 5.5 и демонстрирующую, что в исследованных образцах явно доминирует связь sp^2 . Однако в представленной зависимости наблюдается тенденция к увеличению связи sp^3 с уменьшением содержания водорода.

Итак, САО представляет собой уникальный метод измерения содержания Н и D в тонких пленках с пределом обнаружения $\geq 0,01$

атомного процента. Из-за относительно небольших потерь энергии Н в твердых телах разрешение этого метода по глубине обычно составляет $\approx 30\text{-}60$ нм.

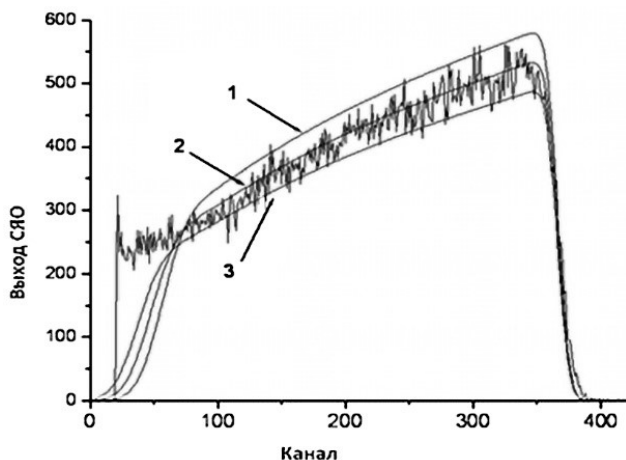


Рис. 5.4. Энергетический спектр ядер отдачи (водорода) при облучении структуры $C_xH_yTi_z$ ионами He^+ с энергией 2.3 МэВ. Гладкие линии демонстрируют чувствительность метода к концентрации водорода в покрытии: 1 – $Ti_{10}C_{64}H_{26}$; 2 – $Ti_{10}C_{62}H_{28}$; 3 – $Ti_{10}C_{60}H_{30}$. Видно, что описание экспериментального спектра оптимально при $y=31\%$.

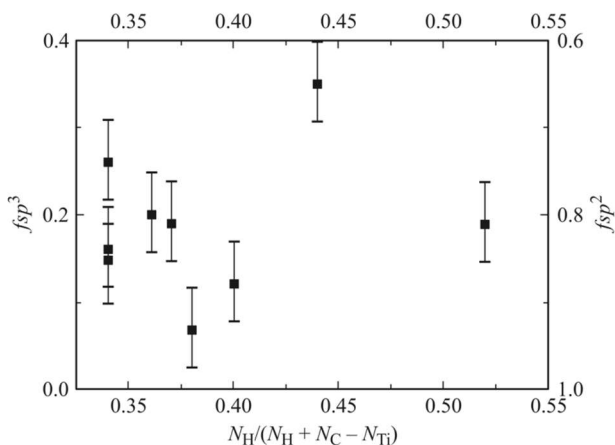


Рис. 5.5. Зависимость алмазоподобной sp^3 и графитоподобной sp^2 фракций в покрытиях от содержания водорода.

Методика спектрометрии атомов отдачи является методом неразрушающего анализа распределения легких элементов по глубине в твердых телах.

При количественном анализе следует учитывать возможность значительного отклонения значения сечения от величины резерфордовского сечения, задаваемого выражением (5.3). Это связано с сильным влиянием ядерных сил при взаимодействии иона и атома и может приводить к отличию в величине сечения на порядок. Поэтому при количественном анализе часто необходимо использовать либо ранее экспериментально определенные или рассчитанные значения, либо эталон приблизительно такого же элементного состава.

Литература

1. J. L'Ecuyer, C. Brassard, C. Cardinal, J. Chabbal, L. Deschênes, J.P. Labrie, B. Terreault, J.G. Martel, R. Jacques. *J.Appl.Phys.*, **47**, 381 (1976).
2. B.L. Doyle, P.S. Peercy. *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 811 (1979).
3. N. G. Chechenin, P. N. Chernykh, V. S. Kulikauskas, Y. Pei, D. Vainstein, J. Th. M. de Hosson. *J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, **1**, 674 (2007).
4. Н.Г. Чеченин, П.Н. Черных. В.С. Куликаускас, Y. Pei, D. Vainshtein, J.Th.M. De Hosson. *Письма ЖТФ*, **33**, 47 (2007).
5. Dischler B., Bubenzer A., Koidl P. *Solid State Commun.*, **48**, 105 (1983).
6. T. Mikami, H. Nakazawa, M. Kudo, M. Mashita. *Thin Solid Films*, **488**, 87 (2005).
7. Коробова Ю.Г., Бажанов Д.И. *Письма в ЖЭТФ*, **93**, 730 (2011).
8. C. Strondl, N. M. Carvalho, J. Th. M. de Hosson, and G. J. van der Kolk. *Surf. Coat. Technol.*, **162**, 288 (2003).
9. Y. T. Pei, D. Galvan, and J. Th. M. de Hosson, *Acta Mater.* **53**, 4505 (2005).
10. M. Mayer, in *Proc. 15th Int. Conf. on Appl. of Accelerators in Res. and Ind.*, Am. Inst. Phys. Conf. Proc. **475**, 541 (1999).

Глава 6

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ

6.1. Введение

Рассмотренные в предыдущих главах методы анализа были основаны на рассеянии падающих ионов атомами мишени. Однако при рассмотрении процессов, происходящих при бомбардировке поверхности ионным пучком, была выделена еще группа явлений, связанных с эмиссией вторичных атомарных частиц под действием первичного ионного пучка. Во Введении к этой книге отмечалось, что часть вторичных частиц может вылетать в виде положительных или отрицательных ионов – то есть может происходить эмиссия вторичных ионов. Напомним, что коэффициент распыления составляет обычно порядка единиц, то есть каждый ион в среднем выбивает из мишени один или несколько атомов. Заряженная фракция чаще всего составляет доли процента от этого количества. Но поскольку заряженными частицами достаточно легко управлять с помощью электрического и магнитного полей, можно определить их массы (точнее, чаще всего определяется отношение массы к заряду) и таким образом выяснить состав исходной мишени. Метод анализа, основанный на явлении вторичной ионной эмиссии, называется **масс-спектрометрией вторичных ионов (МСВИ) - (*Secondary Ion Mass Spectrometry*, SIMS)**. Современное состояние метода подробно описано, например, в монографиях и обзорах [1-5].

Одно из первых наблюдений эмиссии вторичных ионов было сделано Томсоном в 1910 году [6]. Позже, в 1930-е годы Арно провел серию работ по исследованию закономерностей формирования ионов на поверхности твердого тела [7]. Первые ионные источники, пригодные для исследования материалов методом масс-спектроскопии вторичных ионов, были предложены Херцогом и Фибексом в 1949 году [8]. В СССР подробные исследования эмиссии вторичных ионов провел Векслер с коллегами (г. Ташкент) в 1950-е годы [9]. Черепин внес большой вклад в создание аппаратурной базы и в применение МСВИ для решения практических задач [10-11]. Фундаментальные исследования Юрасовой и Бухановым, выполненные на физическом факультете МГУ, улучшили понимание физической природы явления эмиссии вторичных ионов [12-14].

6.2. Физические основы метода

В работах [12,13] исследовался выход вторичных ионов при облучении грани (001) монокристалла Cu ионами Ne^+ с энергией 20 кэВ. Пучок падал по нормали к поверхности образца. Под полярным углом θ был установлен коллектор, регистрирующий положительно заряженные частицы. Выбор напряжений, прикладываемых к электродам коллектора, позволил регистрировать положительно заряженные ионы (подробное описание коллекторной методики приведено в [10]. При вращении мишени вокруг нормали к поверхности при различных полярных углах была измерена зависимость выхода положительно заряженных частиц от азимутального угла φ , представленная на рис. 6.1.

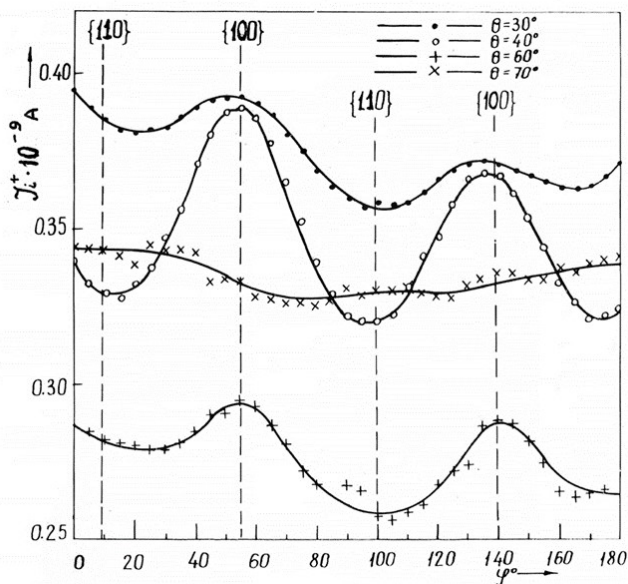


Рис. 6.1. Зависимость выхода вторичных ионов от азимутального угла вылета.

В измеренной зависимости $Y(\varphi)$ наблюдались четыре максимума, следующие один за другим с интервалом 90° . Авторы связали эти максимумы с эмиссией вдоль направления $\langle 110 \rangle$. Вдоль этого же направления наблюдается максимум выхода распыленных частиц (пятна Венера). Таким образом, было обнаружено, что при

ионной бомбардировке монокристаллов максимумы эмиссии распыленных атомов и вторичных ионов совпадают. Позднее выводы этих исследований были подтверждены в исследованиях авторов, выполненных с масс-сепарацией вторичных ионов [14], и в работах французских исследователей [15].

Установлено также, что угловые распределения вторичных ионов, эмитированных из поликристаллических мишеней при ионной бомбардировке, показанные на рис. 6.2, аналогичны угловым распределениям распыленных атомов (см. Главу 1).

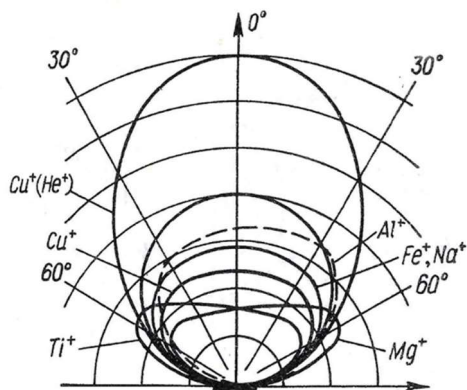


Рис. 6.2. Угловые распределения вторичных ионов при бомбардировке мишеней ионами Ar^+ с энергией 8 кэВ [10].

На основании описанных исследований был сделан важный вывод о том, что вторичная ионная эмиссия является зарядовой составляющей распыления. Поэтому коэффициент вторичной ионной эмиссии i -го компонента мишени (для положительных ионов) можно представить в виде произведения парциального коэффициента распыления этого компонента и вероятности выхода распыленных частиц в виде положительных ионов:

$$Y_i^+ = Y_i \cdot R_i^+ \quad (6.1)$$

Таким образом, процесс вторичной ионной эмиссии можно описать следующим образом. При облучении ионами в твердом теле возникают каскады атомных столкновений, приводящие к эмиссии распыленных частиц. Число этих частиц определяется распылением, а зарядовое состояние этих частиц формируется при отлете от поверхности. Поэтому многие закономерности вторичной ионной

эмиссии (от энергии бомбардирующих ионов, угла падения зондирующего пучка, температуры мишени и т.д.) определяются распылением (см. главу 1). А некоторые особенности, связанные с вероятностью ионизации R_i^+ отлетающих от поверхности ионов, будут обсуждаться при рассмотрении конкретных случаев применения МСВИ в элементном анализе.

Не вдаваясь в детали, отметим, что процесс зарядового обмена за счет механизма электронного туннелирования или механизма разрыва связи.

При рассмотрении устройства аппаратуры будет продемонстрировано, что для построения анализа с помощью МСВИ большое значение имеет информация об энергетических распределениях. В главе 1 показано, что распыленные атомы имеют распределение по энергиям, с максимумом приблизительно при половине энергии связи атома на поверхности образца, и простирающееся до сотен электронвольт. Распределение по энергиям вторичных ионов имеет такой же характер, но максимум в энергетическом распределении вторичных ионов смещен в сторону больших энергий, около 10 – 15 эВ. Это связано с процессами зарядового обмена, обсуждавшимся в п. 3.2 главы 3 (см. выражение (3.1, а) и (3.1,б)).

Ещё одной особенностью является чрезвычайная чувствительность выхода вторичных ионов к адсорбатам или загрязнениям. Например, коэффициенты распыления металлов и их оксидов различаются менее, чем на порядок. А присутствие на поверхности кислорода увеличивает выход вторичных ионов на три порядка (так называемый **химический эффект**) [16].

Очевидно, что информация о составе исследуемого с помощью МСВИ объекта содержится в составе потока распыленных ионов, т.е. в масс-спектрах. Поэтому, прежде чем перейти к рассмотрению характеристик метода и примеров его применения, опишем устройство различных вариантов детекторов МСВИ, позволяющих получать масс-спектры вторичных ионов.

6.3. Аппаратура и методы исследования

На рис. 6.3 представлена схема прибора для анализа элементного состава поверхности, разработанного фирмой Самеса (Франция).

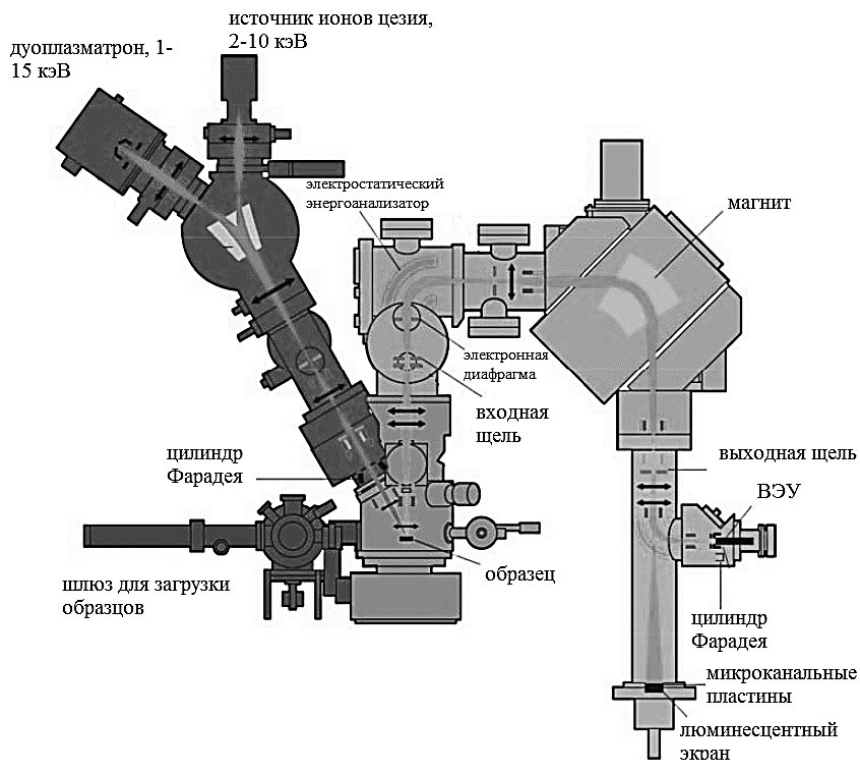
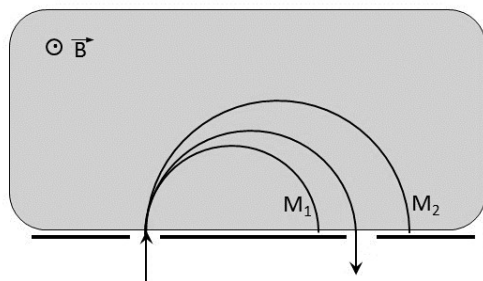


Рис. 6.3. Схема установки для анализа поверхности методом масс-спектрометрии вторичных ионов [17].

В случае **сепарации частиц в магнитном поле** магнит в виде сектора создает в зазоре поперечное магнитное поле, и в этот зазор направляется поток заряженных частиц с разными массами. Когда частица влетает в магнитное поле, перпендикулярное вектору её скорости, на нее действует сила Лоренца, и частица движется по окружности определенного радиуса (рис. 6.4). Тяжелая частица будет двигаться по окружности с большим радиусом, а легкая – по окружности с меньшим радиусом. Полезно запомнить формулу для радиуса частицы с массой M , ускоренной напряжением U , в поле с индукцией B :

$$R[\text{см}] = \frac{144\sqrt{M[\text{а.е.м.}] \cdot U[\text{эВ}]}}{B[\text{Гс}]} \quad (6.2)$$

Пусть имеется поток частиц, который содержит частицы от массы M_1 до массы M_2 , и требуется определить массовый спектр этих частиц. Поставим на входе в магнит диафрагму, которая будет определять начальное положение пучка, и поставим диафрагму на выходе. Положение диафрагм задает радиус траектории частиц, которые смогут пройти сквозь область магнитного поля. Ускорив эти частицы до определенной энергии и изменяя магнитное поле, будем пропускать через эти диафрагмы частицы с разной массой.



a



б

Рис. 6.4. *a* – траектории частиц в магнитном поле (поворот на 180°);
б – внешний вид установки МСВИ с магнитным масс-анализатором.

Таким образом будет осуществляться запись масс-спектра, то есть интенсивность потока вторичных ионов в зависимости от массы. Фактически при этом по горизонтальной оси откладывается индукция магнитного поля B , что тождественно массе (точнее, отношению масс к заряду). То есть если в потоке, допустим, присутствуют ионы с тремя различными массами, увидим на спектре три пика. По положению этих пиков можно рассчитать массы в атомных единицах, следовательно, можно определить тип вторичных ионов, а по интенсивности сигнала можно сделать выводы об их количестве, о концентрации элементов в исследуемом объекте.

Разрешение магнитного масс-спектрометра определяется диаметром диафрагм и радиусом центральной траектории. Продифференцировав выражение для радиуса траектории частицы в магнитном поле, при постоянном ускоряющем напряжении получим для разрешения $\Delta M/M$ выражение

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{1}{2} \frac{\Delta M}{M}, \quad (6.3)$$

то есть разрешение по массам зависит от разброса траекторий ΔR . Если ширина каждой диафрагмы ΔL , то разброс радиусов траекторий, которые пройдут через обе диафрагмы в геометрии, показанной на рис. 6.4, это $2\Delta L$. Поэтому чтобы получить достаточно хорошее разрешение, необходимо делать достаточно маленькие диафрагмы (их ширина обычно составляет несколько микрон) при большом радиусе траектории в магните.

Отметим, что угол поворота частиц в магнитном поле определяется геометрией, используемой в конкретной установке. Магнитные масс-сепараторы могут обладать высокой разрешающей способностью, $M/\Delta M > 25000$. В качестве недостатков можно отметить большие размеры (до 5 – 10 метров) и высокую стоимость таких установок, достаточно ограниченный диапазон масс (обычно $M/q < 500$) и низкую скорость переключения магнитного поля, ограничивающую скорость работы прибора.

На примере магнитной системы масс-сепарации хорошо видно, зачем на рисунке 6.3 перед магнитным сектором размещен электростатический анализатор. Как отмечалось в п. 6.2, вторичные ионы имеют достаточно широкое энергетическое распределение, простирающееся до сотен электронвольт. Наличие таких ионов в потоке вторичных частиц приводит к уменьшению разрешения по

массам (за счет увеличения ΔE). Поэтому перед входом в анализирующий магнит устанавливается электростатический анализатор, который пропускает вторичные ионы с энергиями ($E_0 + \Delta E_0$), обеспечивая требуемое разрешения по массам.

Наконец, поскольку и энергоанализатор, и магнит можно рассматривать как элементы ионной оптики, такие установки могут работать в двух режимах: **изображения** (*microscope*) и **сканирующем** (*microprobe*). В первом случае изображение области анализа переносится на позиционно-чувствительный детектор (люминесцентный экран на рисунке 6.3, стоящий после электронного умножителя в виде микроканальных пластин). Во втором случае сфокусированный первичный пучок сканирует вдоль области анализа, последовательно проходя её точка за точкой, а детектор (цилиндр Фарадея, динод или микроканальные пластины) определяет количество ионов, пришедших от каждой из точек. И в том, и в другом случае появляется возможность определить место на поверхности образца, из которого возник конкретный вторичный ион. Пример изображения, полученного во вторичных ионах, показан на рис. 6.5.

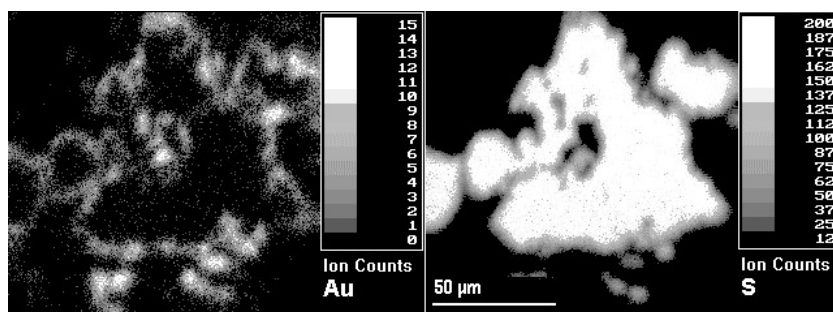


Рис. 6.5. Изображение пирита во вторичных ионах золота (слева) и серы (справа).

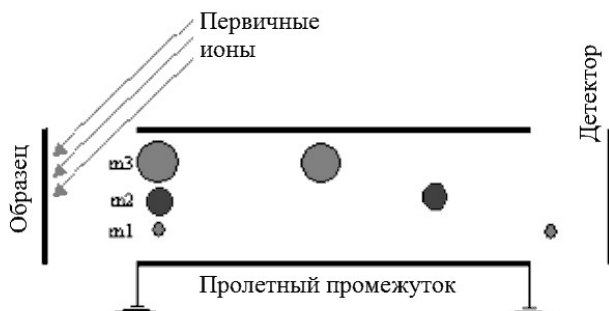
Еще один способ определения масс-спектра ионов – это использование **времяпролетного** (*ToF*, *Time-of-Flight*) спектрометра. Принцип его работы изображен на рис.. 6.6. При облучении образца импульсным пучком первичными ионами из поверхности выбивается сгусток ионов с разными массами. До входа во времяпролетную часть этот сгусток вторичных частиц электростатически ускоряют до определенной энергии qU . Поскольку

энергия частиц одинакова, по закону сохранения энергии тяжелые ионы будут двигаться медленнее:

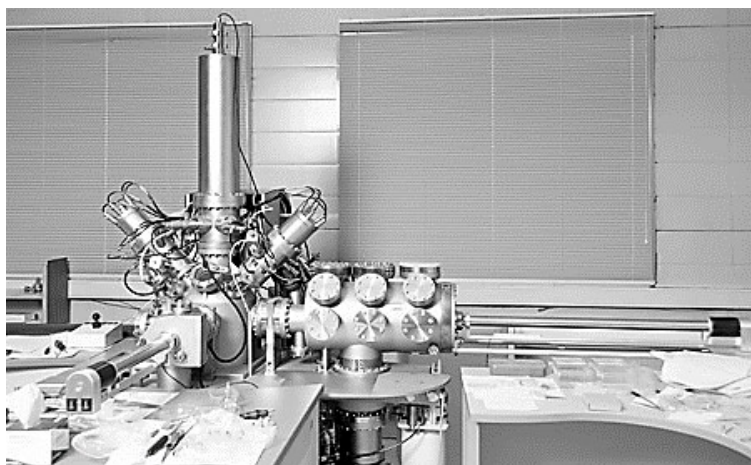
$$\frac{Mv^2}{2} = qU \quad (6.4)$$

Поэтому при записи сигнала ионов, допустим, трех различных масс, в конце времяпролетного промежутка увидим три пика, разнесенные по времени. Зная длину промежутка L , по отметке времени t легко определить скорость иона и, следовательно, узнать с помощью закона сохранения энергии его массу:

$$M = \frac{2qUt^2}{ML^2} \quad (6.5)$$



a



б

Рис. 6.6. а) Принцип действия времяпролетного масс-спектрометра.
б) Установка МСВИ с времяпролетным масс-анализатором.

Важным достоинством времяпролетной системы является теоретически неограниченный диапазон масс (хотя, конечно, имеются практические ограничения, обычно $M/q < 10000$). Конечно, для определения химических элементов такой большой диапазон не требуется, но это позволяет исследовать тяжелые молекулярные ионы, в том числе органические. Разрешающая способность этих систем тоже достаточно высока ($M/\Delta M > 10000$ при $M \sim 100$), хотя и падает с ростом массы ионов. Она определяется продолжительностью импульса анализирующего пучка (то есть неопределенностью во времени старта вторичных ионов) и параметрами масс-анализатора.

Третий способ определения массового спектра ионов, который мы рассмотрим, это использование **квадрупольного масс-спектрометра**. Его схема показана на рисунке. 6.7. Он состоит из 4 стержней, на которые подается высокочастотное напряжение $V = \cos(\omega t)$, вместе с постоянной составляющей U . На входе и выходе, конечно, расположены диафрагмы, которые определяют разрешение прибора. Снова направим на входную диафрагму поток частиц, состоящий из ионов трех различных масс. При определенных условиях через выходную диафрагму будут проходить только ионы заданной массы. А именно, частицы будут «раскачиваться» высокочастотным полем, причем несложно показать, что уравнения их движения будут определяться уравнением Матьё:

$$\frac{d^2x}{d\tau^2} + (a_x + 2q_x \cos 2\tau)x = 0 \quad (6.6)$$

$$a_x = \left(\frac{8U}{r_0^2 \omega^2} \right) \left(\frac{q}{m} \right)$$

$$q_x = \left(\frac{4V}{r_0^2 \omega^2} \right) \left(\frac{q}{m} \right)$$

В зависимости от параметров a_x и q_x , решения этого уравнения могут быть устойчивыми (то есть ион движется по периодической траектории и попадает на выходную диафрагму) либо неустойчивыми (колебания иона нарастают, и он погибает либо на стержнях, либо выходит в пространство между ними). Меняя величину постоянной и переменной составляющей напряжения, можно последовательно настраиваться на различные массы ионов, в результате наблюдая полный массовый спектр.

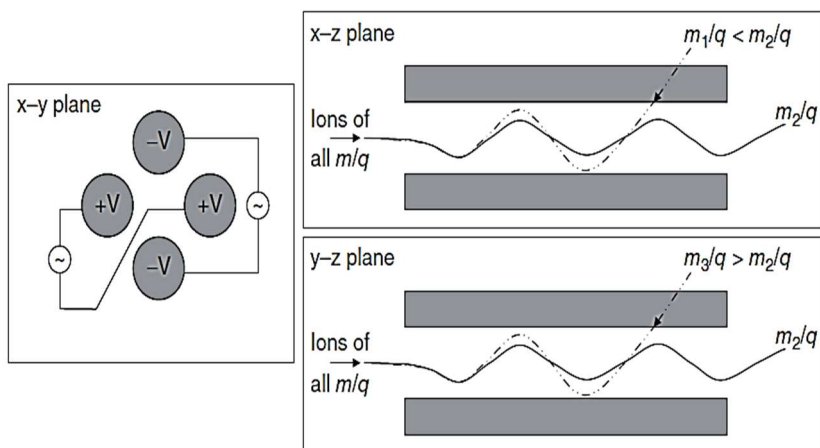


Рис. 6.7. Схема квадрупольного масс-спектрометра и траектории ионов различной массы в направлении анализа.

Поскольку величину напряжения можно варьировать достаточно быстро, квадрупольные масс-фильтры обладают большим быстродействием по сравнению с магнитными анализаторами. Серьезными недостатками являются невысокое разрешение (ширина пика на масс-спектре сравнима с 1 а.е.м.) при ограниченном диапазоне масс ($M/q < 500$) и невысоком пропускании. Тем не менее, квадрупольные масс-спектрометры очень удобны для быстрого анализа достаточно простых образцов.

6.4. Вероятность выхода вторичных ионов

Рассмотренные выше системы масс-сепарации позволяют получать масс спектры вторичных ионов. Пример такого спектра показан на рисунке 6.8. В спектре присутствуют пики атомарных ионов: H^+ ($m/q = 1$), Na^+ ($m/q = 23$), Al^+ ($m/q = 27$), молекулярных и кластерных ионов: Al_2^+ ($m/q = 54$), Al_2OH^+ ($m/q = 71$), Al_3^+ ($m/q = 81$), а также многозарядных ионов: Al^{2+} ($m/q = 13,5$), Al^{3+} ($m/q = 9$). На первый взгляд, по записанному спектру можно определить концентрацию химических элементов, которые входят в состав мишени. Рассмотрим подробнее, чем определяется величина пика, соответствующего данному элементу.

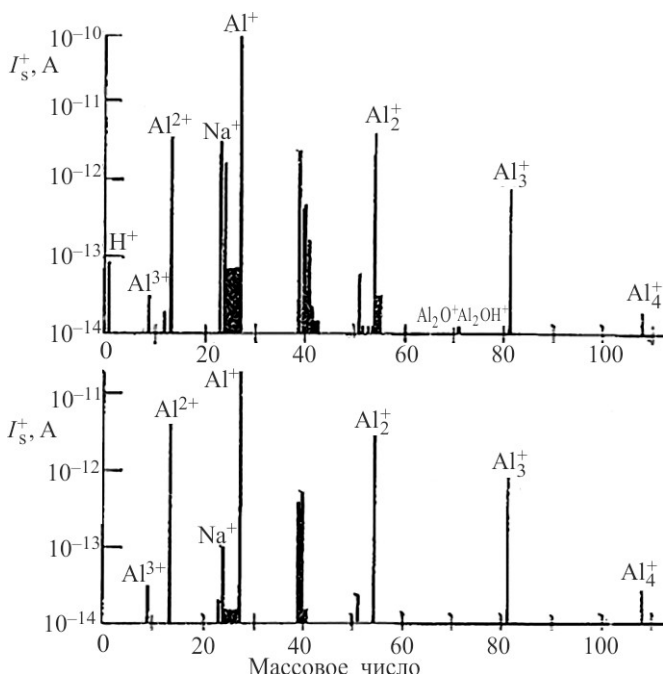


Рис. 6.8. Примеры спектров МСВИ.

Детектор измеряет ток вторичных ионов сорта i , которые до него долетели, обозначим этот ток I_i^+ . Очевидно, ток вторичных ионов пропорционален току первичного пучка. Каждый из первичных ионов, попавших на мишень, выбивает некоторое количество атомарных частиц, часть из которых выходит в виде ионов. Другими словами, среднее количество вторичных ионов сорта i , созданных одним первичным, равно $Yc_i \cdot R_i^+$ — произведению полного коэффициента распыления на вероятность выхода распыленной частицы в заряженном (положительном) состоянии. Понятно, что если мишень состоит из многих элементов, то выход распыленных частиц будет прямо пропорционален процентной концентрации выбранного элемента мишени c_i (конечно, это относится к установившемуся режиму распыления, когда процессы, связанные с преимущественным распылением, привели к такому составу приповерхностных слоев, что состав распыленного вещества соответствует составу мишени). Наконец, не все вторичные

ионы попадают на коллектор, поскольку как минимум на входе в масс-спектрометр и на выходе из него стоят диафрагмы, то есть из всего потока распыленных частиц вырезается только часть. Следовательно, нужно учесть функцию пропускания прибора f , которая определяется как отношение доли прошедших через масс-спектрометр частиц к их количеству на входе в него. В итоге получим:

$$I_i^+ = I_0 Y R_i^+ c_i f \quad (6.7)$$

Это выражение называется основной формулой МСВИ. Воспользуемся этой формулой, чтобы оценить минимальную концентрации примеси, которую можно обнаружить, то есть **предел чувствительности** метода.

Образец облучается зондирующим ионным пучком, характерный ток I_0 которого составляет 1 мкА. Коэффициент распыления Y при используемых энергиях составляет порядка единицы. Вероятность выхода атомарной частицы в зарядовом состоянии примем равной 0,001. Вообще говоря, эта вероятность может меняться в широких пределах, от более чем 0,1 до менее чем 10^{-6} , поэтому здесь берется некоторое среднее её значение. Функция пропускания зависит от типа используемой системы масс-сепарации и от используемых настроек этой системы. Например, можно пытаться улучшить разрешение системы по массам, то есть отсеивать большее количество вторичных ионов, что означает уменьшение функции пропускания. Примем значение f равным 0,01. Тогда получим регистрируемый ток всех вторичных ионов I_i^+ равным 10^{-11} А, что соответствует приблизительно 10^8 ион/с (*cps – counts per second*). Поскольку уровень шумов детектора может составлять не более 0,1 счета в секунду, вполне реально обнаружить единственный ион примеси среди этих вторичных ионов. Таким образом, чувствительность метода достигает 10^{-8} . Другими словами, в матрице кремния (объемная плотность атомов $5 \cdot 10^{22}$ ат/см³) можно обнаружить 10^{13} ат/см³ примеси, например, бора. Такая высокая чувствительность делает МСВИ незаменимым методом, например, в микроэлектронике для исследования легирования полупроводников, при котором в полупроводник внедряется небольшая добавка примеси (для кремния обычно от 10^{13} ат/см³ до 10^{18} ат/см³). Напомним, что чувствительность методики РОР находится на уровне 10^{-3} .

Рассмотрим подробнее вероятность выхода атомарной частицы в заряженном состоянии R_i^+ . Если коэффициент распыления различных материалов при конкретной энергии первичных ионов меняется не слишком сильно и составляет несколько единиц, то вероятность R_i^+ изменяется в очень широком диапазоне. Эта вероятность определяется целой совокупностью различных процессов, связанных с электронным обменом между отлетающим атомом и поверхностью. Не вдаваясь в подробности этих процессов и описывающих их моделей, отметим, что R_i^+ сильно зависит от локальной энергетической структуры поверхности и атома. Важным параметром поверхности является работа выхода электрона ϕ , равная энергии, которую необходимо затратить для непосредственного удаления электрона из вещества. Для металлов и полупроводников работу выхода сопоставляют с уровнем Ферми E_F . Атом можно охарактеризовать потенциалом ионизации I – это наименьшая энергия, которую нужно затратить для удаления электрона из атома, и сродством к электрону EA (*electron affinity*) – это энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к атому. Эти величины показаны на рис. 6.9. Если потенциал ионизации лежит выше, чем уровень Ферми, то атому при отлете выгодно отдавать электрон, то есть образовывать положительный ион. Если же атом обладает высоким сродством к электрону, то он с большой вероятностью присоединит электрон и образует отрицательный ион.

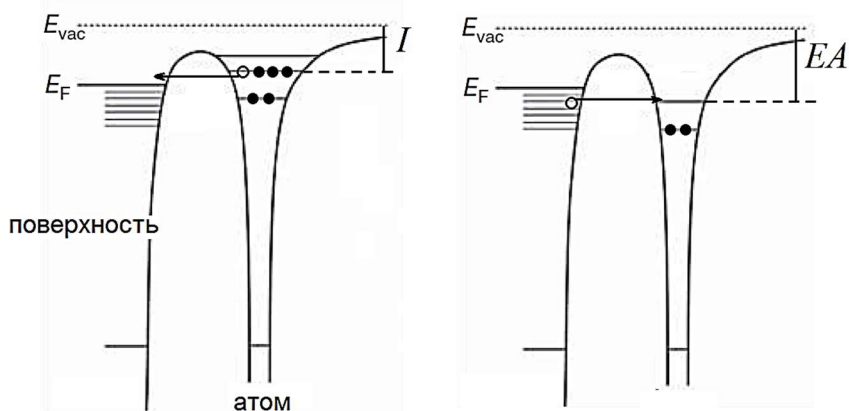


Рис. 6.9. Энергетические диаграммы твердого тела и атома.

Классический пример, иллюстрирующий влияние свойств атома на величину R_i^+ – спектры положительных и отрицательных ионов при анализе арсенида галлия GaAs (рисунок 6.10). Это полупроводниковое соединение, то есть состав его строго фиксирован – на один атом галлия приходится один атом мышьяка. При детектировании положительных ионов на спектре имеется два пика, соответствующих двум стабильным изотопам галлия, и пик ионов мышьяка, причем он на три порядка менее интенсивный по сравнению с пиками галлия. Действительно, галлий (металл) обладает меньшим потенциалом ионизации (6 эВ) по сравнению с мышьяком (9,81 эВ), то есть легче отдает электроны и образует положительные ионы.

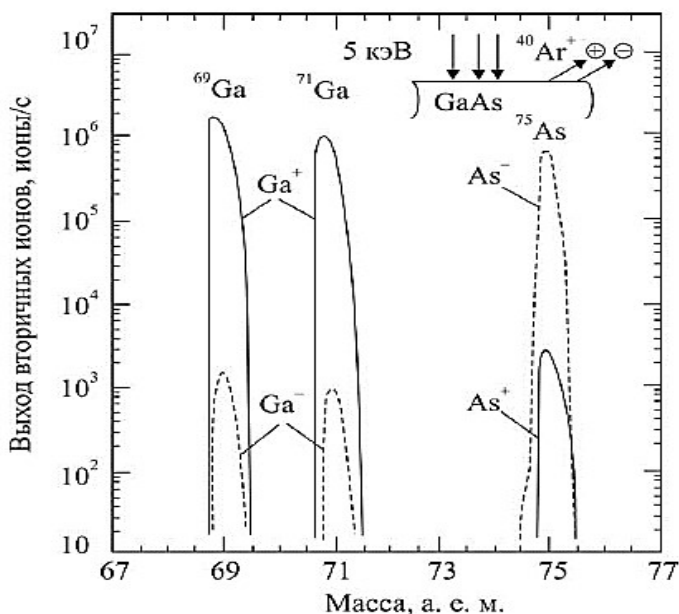


Рис. 6.10. Спектры вторичных и отрицательных вторичных ионов при анализе арсенида галлия.

При детектировании отрицательных ионов имеем обратную ситуацию: интенсивный пик мышьяка и слабые пики галлия. Сродство к электрону у галлия (0,3 эВ) меньше, чем у мышьяка (0,8 эВ), то есть мышьяк присоединяет дополнительные электроны с большей вероятностью.

Это пример демонстрирует, что метод МСВИ имеет проблемы с количественностью, поскольку даже при анализе такого простого соединения интенсивность пиков галлия и мышьяка не только не одинакова, но и меняется в зависимости от заряда детектируемых ионов. Более того, как уже было указано, вероятность образования ионов зависит не только от свойств атома, но и от свойств поверхности. Другими словами, вероятность выхода одного и того же элемента в заряженном состоянии из различных образцов зависит от состава данного образца. Это называется **матричным эффектом**.

Влияние состава образца на вероятность выхода вторичных ионов очень ярко проявляется при исследовании оксидов металлов и полупроводников. Наличие кислорода сильно повышает вероятность выхода положительных ионов металла (см. табл. 6.1). Вероятность может меняться на несколько порядков, а для некоторых веществ практически все частицы с окисленной поверхности выходят в виде положительных ионов. Поэтому, например, при исследовании распределения кремния в структуре SiO_2/Si (пленка оксида кремния на кремнии) анализ может показать, что в оксиде содержится гораздо больше кремния, чем в самом кремнии.

Таблица 6.1. **Выход ионов (на один первичный ион) из чистой и покрытой кислородом поверхности металла. Бомбардировка ионами Ar^+ с энергией 3 кэВ. [18]**

Металл	Чистая поверхность	Окисленная поверхность
Mg	0,01	0,9
Si	0,0084	0,58
Ni	0,0006	0,045
Nb	0,0006	0,05
Mo	0,00065	0,4
W	0,00009	0,035

Локальная работа выхода электрона из образца может сильно изменяться при наличии на поверхности адсорбированных загрязнений, таких как кислород, азот, углеродосодержащие соединения (химический эффект). Поэтому результаты анализа

очень чувствительны к изменению окружающих условий. В частности, поэтому коммерческие установки МСВИ стали доступны только в 1960-е годы после того, как появились достаточно совершенные системы откачки.

С другой стороны, влияние состояния поверхности на величину выхода вторичных ионов можно использовать для улучшения чувствительности анализа. Поскольку присутствие на поверхности кислорода, обладающего окислительными свойствами, стимулирует выход положительных ионов, этот кислород можно помещать на поверхность искусственно. Это делается либо за счет небольшого потока газообразного кислорода из сопла, расположенного вблизи анализируемой поверхности, либо при использовании ионов кислорода в составе первичного пучка при анализе. Наоборот, присутствие на поверхности цезия, легко отдающего электроны, стимулирует выход отрицательных вторичных ионов. Цезий также может вводиться в виде паров или в результате действия первичного ионного пучка. Зачастую в одной и той же установке можно переключаться между различными ионными источниками. Именно поэтому на рисунке 6.3. показаны два источника — дуоплазматрон, создающий ионы кислорода, и источник ионов цезия.

Таким образом, метод МСВИ в большинстве случаев не является количественным, то есть не удастся непосредственно определить концентрацию того или иного химического элемента в образце. Тем не менее, можно использовать сравнение полученных при анализе результатов с данными, полученными с помощью эталонных образцов. Эталонные образцы должны содержать хорошо известное количество исследуемой примеси в той же матрице (например, примесь бора в кремнии), что и исследуемый образец. Понятно, что прочие условия анализа, такие как вакуумные условия, сорт ионов, их энергия и другие характеристики первичного пучка, также должны быть фиксированы, поскольку они могут сильно влиять на выход вторичных ионов. Тогда атомную плотность примеси ($\text{шт}/\text{см}^3$) можно определить по формуле

$$n_i = RSF \left(\frac{I_i}{I_m} \right), \quad (6.8)$$

I_i и I_m — интенсивность сигналов исследуемого химического элемента и элемента, составляющего матрицу. Величина RSF

называется **относительным коэффициентом элементной чувствительности** (*relative sensitivity factor*). Сигнал матрицы используется в формуле для того, чтобы компенсировать возможные нестабильности работы первичного пучка ионов. Подчеркнем, что концентрация матричного элемента должны быть постоянной, то есть таким образом с хорошей точностью можно анализировать только достаточно малые концентрации примеси.

Как видно из последней формулы, коэффициент элементной чувствительности измеряются в шт/см³, и его величина тем меньше, чем больше вероятность образования данного вторичного иона. Примеры значений *RSF* для некоторых химических элементов в кремниевой матрице показаны в табл. 6.2. Можно обратить внимание, что для гелия, – благородного газа, обладающего высокой энергией ионизации, вероятность образования положительных ионов очень низка, а молекулярные и отрицательные ионы не образуются. Вероятность выхода положительных и отрицательных ионов галлия и мышьяка, как уже обсуждалось, отличаются на три порядка. *RSF* для положительных и отрицательных ионов кремния, который и составляет матрицу, равны атомарной плотности кремния.

Таблица 6.2. Относительные коэффициенты элементной чувствительности некоторых химических элементов и молекулярных ионов в матрице кремния при анализе с помощью ионов кислорода (столбцы 2 – 4) и цезия (столбцы 5 – 6) [2]

Элемент (A)	A ⁺	AO ⁺	ASi ⁺	A ⁻	ASi ⁻
H	6.0E+24	4.E+26	1.4E+25	4.8E+23	
He	3.6E27				
Li	6.0E+20	1.5E+24	2.4E+23	5.9E+24	
Be	3.2E+22	5.E+23	1.6E+24		5.1E+23
B	7.E+22	3.2E+25	4.E+24	2.4E+24	
Si	[5.0E22]	2.2E+23	2.7E+23	[5.0E22]	
Ga	1.4E+21		2.9E+23	1.6E+26	
As	2.2E+24	8.E+24	5.E+24	4.6E+23	1.2E+22

6.5. Характеристики метода

Рассмотрев принципы детектирования вторичных ионов и некоторые особенности явления вторичной ионной эмиссии, рассмотрим основные характеристики метода.

Чувствительность метода была оценена в предыдущем пункте. Оказалось, что МСВИ обладает очень высокой чувствительностью, достигающей значений 10^{-6} ат. % и лучше. Напомним, что при использовании РОР чувствительность была пропорциональна Z^2 , то есть обнаруживать тяжелые примеси было гораздо проще, чем легкие, а МСВИ позволяет регистрировать все элементы с высокой чувствительностью включая водород.

Разрешение по массам также уже обсуждалось. В методе РОР оно составляет около 4 а.е.м. (для элементов в середине таблицы Менделеева), а МСВИ обеспечивает разрешение на изотопном уровне. В зависимости от используемой системы масс-сепарации разрешение может достигать значений, позволяющих разделять не только элементы с различным атомным номером, но и молекулярные ионы, обладающие приблизительно одинаковой массой. Например, масса молекулы СО близка к массе атома кремния, однако немного отличается от неё за счет дефекта масс. На рис. 6.11 приведен участок спектра, полученного от загрязненного образца кремния, вблизи значения $m/q = 56$, что соответствует атомной массе железа, массе иона Si_2^+ и большому количеству других комбинаций.

Кроме высокого разрешения по массам, важным преимуществом метода является возможность детектирования водорода, как видно из спектра на рис. 6.8, 6.15 и табл. 6.2. Напомним, что, рассмотренные ранее методы, связанные с рассеянием ионов, не способны обнаруживать водород из-за невозможности обратного рассеяния на легких атомах. Методы, связанные с созданием вакансии в электронной системе атома и наблюдением характеристического излучения при переходе электрона с более высокого уровня на эту вакансию, такие как PIXE или рентгеновский микроанализ, также не обнаруживают водород, поскольку в нем имеется всего один электрон. При этом наличие водорода может сильно влиять на механические и электрофизические свойства различных материалов, поэтому его обнаружение и исследование – важная задача элементного анализа.

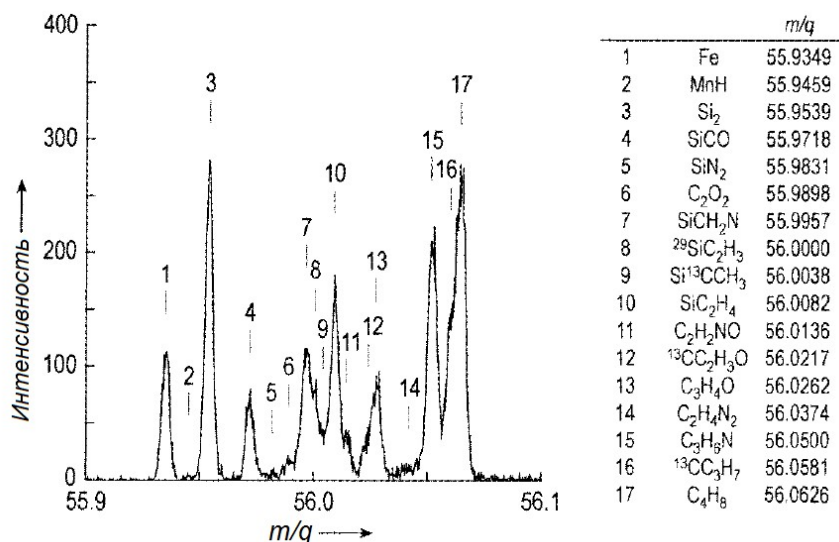


Рис. 6.11. Участок спектра загрязненной кремниевой пластины, полученный с помощью времяпролетного анализатора [19].

Со стороны больших масс диапазон детектируемых значений ограничен возможностями системы масс-сепарации. Эти значения могут достигать нескольких сотен или тысяч атомных единиц массы.

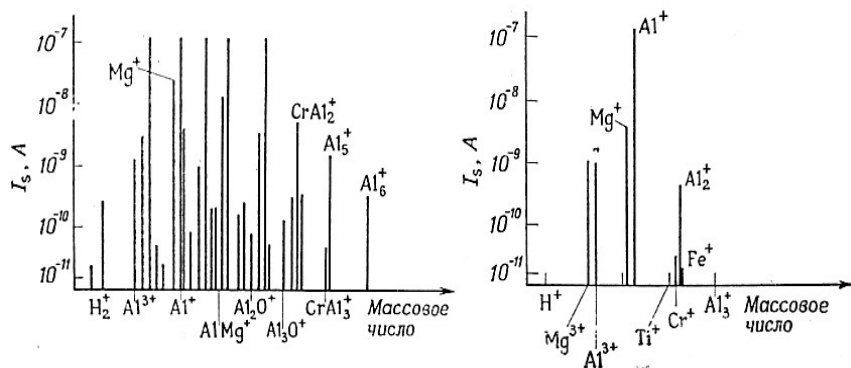


Рис. 6.12. Масс-спектр сплава Al-Mg при регистрации ионов с низкой энергией (а) и высокой энергией (б). Бомбардировка ионами Ag^+ с энергией 15 кэВ. [20].

Зачастую регистрируемый спектр достаточно сложен из-за большого количества различных вторичных ионов, как атомарных, так и молекулярных, в том числе и с накладываются (интерферирующими) массами. Фильтрация вторичных ионов по энергиям позволяет значительно снизить сигнал многоатомных ионов. Это происходит благодаря тому, что энергетические распределения атомарных и кластерных ионов различаются: многоатомные ионы имеют меньшие энергии. Результат применения энергетической фильтрации показан на рис. 6.12, где исходный спектр имеет большое количество пиков и достаточно сложен для интерпретации, а спектр, полученный при пропускании только высокоэнергетических ионов, регистрирует только атомарные и многозарядные ионы.

6.5.1. Разрешение МСВИ по глубине

Переходя к рассмотрению разрешения метода по глубине, напомним, что глубины выхода распыленных частиц составляет 1-2 атомных слоя. Таким образом, можно ожидать, что толщина слоя, из которого получается информация, составляет менее 1 нм. Это выполняется для статического режима работы прибора. В статическом режиме используется низкая плотность тока первичного ионного пучка (менее 1 нА/см², в зависимости от диаметра анализируемой области). Поскольку чувствительность метода очень высока, для детектирования определенного элемента достаточен флюенс облучения менее чем 10¹³ ион/см², то есть достаточно распылить менее чем 1 % монослоя атомов. Это значит, что образец практически не разрушается, а информационная глубина составляет менее 1 нм.

Будем теперь увеличивать плотность тока. Это значит, что за единицу времени удаляется большее количество вещества, и поверхность постепенно "перемещается" вглубь образца. В детектор будут попадать ионы тех элементов, которые находились под поверхностью. Таким образом, можно осуществлять профилирование образца по глубине, то есть определять изменение концентрации компонентов по мере продвижения вглубь. Конечно, если при этом состав образца заметно меняется, надо учитывать возможные матричные эффекты. Такой режим работы называется **динамическим**. В процессе профилирования записывается интенсивность интересующего нас пика в зависимости от времени.

Затем реальную глубину кратера травления измеряют каким-либо методом (например, с помощью контактного профилометра), и шкалу времени сопоставляют с отсчетами глубины. Конечно, при таком методе могут возникать ошибки из-за разных скоростей травления слоев различного состава, поэтому он применим прежде всего для достаточно однородных образцов. Понятно, что динамическая МСВИ является разрушающим методом анализа.

В динамическом режиме в начале эксперимента разрешение по глубине также составляет около 1 нм. Однако в процессе распыления оно ухудшается до значений порядка 10 нм и более за счет ряда негативных эффектов. Так, при распылении на поверхности может развиваться топографический рельеф. В этом случае разрешение определяется уже перепадом высот рельефа, как показано на рис. 6.13,а, поскольку в детектор поступают ионы как из впадин рельефа (из более глубоких слоев), так и из выступов (менее глубоких слоев).

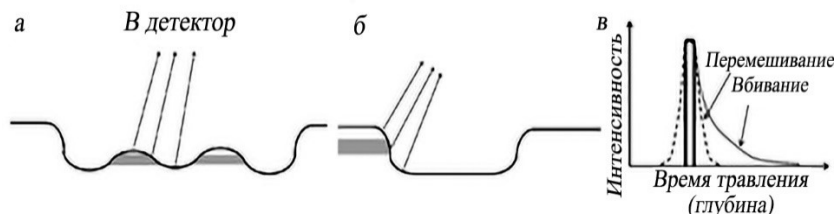


Рис. 6.13. Влияние рельефа (а), эффекта кратера (б) и перемешивания (в) на разрешение по глубине.

Ионный пучок практически всегда имеет неоднородное распределение плотности тока вдоль радиуса пучка: вблизи оси плотность тока максимальна, к периферии пучка она уменьшается. Такое распределение можно аппроксимировать Гауссовой функцией. Поэтому стенки кратера травления, как при распылении неподвижным пучком, так и при сканировании вдоль анализируемой области, не вертикальны. Они представляют собой плавный переход от исходной поверхности ко дну кратера, повторяющий форму распределения плотности тока. Таким образом, в систему анализа могут попадать вторичные ионы, эмитированные со стенок кратера, искажая профиль распределения элементов по глубине. Чтобы избежать **эффекта кратера** необходимо обеспечить равномерное распыление поверхности. Для этого применяется

сканирование пучка за счет системы отклоняющих пластин, на которые подается пилообразное напряжение. Естественно, что положение пучка определяется напряжением, приложенным к отклоняющим пластинам. Это напряжение синхронизируется с напряжением на отклоняющих пластинах, установленных на входе в систему анализа вторичных ионов. Когда зондирующий пучок находится у края кратера, система анализа вторичных ионов запирается и открывается только тогда, когда зондирующий пучок проходит по гладкому дну кратера. Описанная система называется электронной диафрагмой.

Еще одним эффектом, приводящим к искажению измеряемого с помощью МСВИ профиля концентраций компонентов по глубине, является эффект **вбивания** или, как иногда называют, имплантация атомов отдачи. Допустим, на некоторой глубине в образце находится узкий слой атомов примеси. Налетающие ионы первичного пучка в лобовых столкновениях будут передавать этим атомам достаточно энергии для того, чтобы они пришли в движение и переместились вглубь образца. В результате вместо узкого слоя с резкими границами анализ покажет некоторое распределение примеси, уходящее своим хвостом в глубину.

Другим негативным фактором, оказывающим влияние на результаты анализа, является **перемешивание**. Это изотропное (в отличие от вбивания) перемещение атомов в объеме образца. При энергиях ионного пучка менее 100 кэВ перемешивание доминирует над вбиванием. Оно возникает в результате большого количества низкоэнергетических столкновений в пределах каскада атомных столкновений. Энергия смещения атома из узла кристаллической решетки составляет порядка 30 эВ, и энергия атома отдачи в каскаде может превосходить эту величину. Таким образом атомы из более глубоких слоев могут перемещаться в менее глубокие слои, и наоборот. Распределение примеси по глубине, которое получается в результате перемешивания при анализе слоя примеси с резкими границами, показано на рисунке 6.13,б. И левый, и правый фронты распределения достаточно плавные, в отличие от реальных резких границ примеси. Уменьшить негативное влияние эффектов вбивания и перемешивания можно за счет выбора геометрии эксперимента – если использовать не нормальное, а наклонное падение ионного пучка, то каскад столкновений будет распространяться под углом к поверхности, то есть на меньшую

глубину. Кроме того, размер каскада можно уменьшать, снижая энергию первичных ионов.

В главе 1 рассматривалось явление преимущественного распыления, которое приводило к тому, что состав верхнего слоя однородной многокомпонентной мишени отличался от объемного состава. При этом в стационарном режиме распыления измененный слой организуется таким образом, что состав распыленного вещества соответствует объемному составу. Поэтому непосредственно на результаты анализа селективное распыление влияния не оказывает. Но стационарный режим устанавливается не сразу, для его достижения необходимо удалить слой вещества толщиной порядка глубины проникновения первичного иона. Этот эффект необходимо учитывать при анализе вещества с резкими границами слоев. Кроме того, в самом начале профилирования с поверхности постепенно удаляются практически всегда присутствующие там химически активные химически активные загрязнения, а ионы первичного пучка накапливаются в приповерхностном слое. Эти процессы влияют на вероятность выхода распыленных частиц в ионизированном состоянии. Такие **переходные эффекты** делают анализ начальных нескольких нанометров не вполне достоверным. Борьба с ними можно, нанося перед анализом на образец тонкий слой того же вещества, из которого состоит матрица и в котором переходные слои сформируются до того, как распыление достигнет исходной поверхности.

6.5.2. Латеральное разрешение

В сканирующем режиме МСВИ, то есть при поточечном анализе образца, латеральное разрешение определяется возможностями фокусировки первичного пучка ионов и обычно составляет от 50 нм до нескольких мкм. Современные ионные источники с высокой яркостью, такие как жидкометаллические ионные источники или газовые автоионизационные источники, позволяют фокусировать первичные ионы в субнанометровую область на поверхности мишени. Однако в этом случае разрешение ограничивается не локальностью отклика: вторичные ионы выходят из области, соответствующей размеру каскада атомных столкновений, то есть около 10 нм. Надо отметить, что при уменьшении диаметра первичного пучка уменьшается также и количество

распыленного вещества, что приводит к ухудшению чувствительности.

В режиме изображения латеральное разрешение не зависит от фокусировки первичного пучка и определяется ионно-оптическими свойствами регистрирующего тракта. В современных ионных микроскопах, например в NanoSIMS 50L фирмы Cameca, достигается разрешение менее 1 мкм (см. рисунок 6.14).

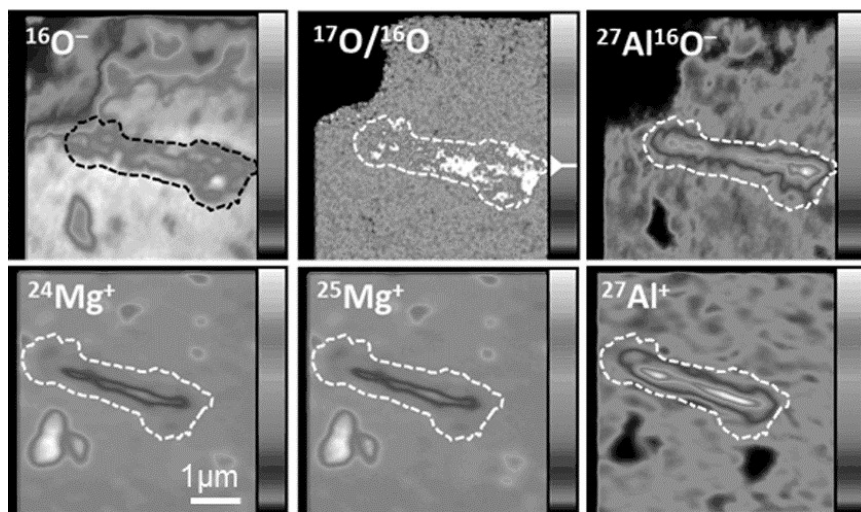


Рис. 6.14. МСВИ изображение объекта в различных ионах [17].

6.6. Примеры применения

Такие достоинства, как высокая чувствительность, высокое разрешение по глубине и возможность анализа верхнего слоя атомов в статическом режиме, высокое разрешение по массам, сделали МСВИ незаменимым инструментом при решении широкого круга задач в различных научных и практических областях. Одна из таких областей – материаловедение и науки о поверхности. Свойства многих металлов и сплавов определяются наличием небольших концентраций добавок или присутствием легких элементов, таких, как водород, бор или литий, которые трудно обнаружить и локализовать другими методами. При исследовании поверхностей

полимеров или каталитических поверхностей МСВИ позволяет определить и картировать не только состав поверхности, но и обнаружить разделение фаз, проследить процессы диффузии и сегрегации вблизи поверхности. В науках о земле на использовании МСВИ для определения соотношения стабильных изотопов построены методики геохронологии. Идея заключается в том, что различные изотопы урана превращаются в различные изотопы свинца, причем каждая реакция имеет свой период полураспада. Поэтому возраст минерала (например, ортосиликата циркония $ZrSiO_4$, который в момент образования в различных геологических условиях обычно удерживает следовые количества урана и не содержит свинца) может быть определен, если точно определить соотношение различных изотопов. Например, таким образом был установлен возраст лунных базальтов, доставленных на Землю миссией Чаньэ-5 в 2020 году. Возраст составил около 2 миллиардов лет [21].

Быстро развивается использование МСВИ в области биомедицины. Возможность определять малые количества различных веществ, таких как лекарства, метаболиты, конкретные белки или следовые элементы в тканях или клетках позволяет определить и локализовать реакцию организма на различные воздействия, исследовать различия между здоровыми и поврежденными тканями и клетками.

Традиционной областью применения МСВИ остается разработка и производство электронных устройств. Ключевой задачей в этой области является определение профилей концентрации легирующих примесей. При этом очень важна не только высокая чувствительность метода, но и широкий динамический диапазон, то есть способность давать информацию о концентрации, различающейся на несколько порядков в пределах одного профиля. Постоянная миниатюризация электронных схем постоянно повышает требования к разрешению по глубине, вплоть до единиц нанометров, что также обеспечивается МСВИ.

Рассмотрим в качестве примера использование МСВИ для определения профиля концентрации примеси алюминия в кремнии [22]. Алюминий является для кремния примесью n-типа, однако его растворимость в алюминиевой матрице невысока, поэтому он редко используется для создания p-n переходов. В качестве легирующей добавки чаще используется бор. Однако необходимость создавать

более тонкие области легирования стимулирует интерес к алюминию. Действительно, основной метод легирования – ионная имплантация, а ионы алюминия за счет большей тормозной способности проникает на меньшую глубину, чем ионы бора с той же энергией. Кроме того, можно проводить имплантацию кластерными ионами алюминия, при этом энергия иона делится между всеми его атомами, то есть глубина проникновения в мишень будет еще ниже.

Анализ производился на установке IONTOF TOF.SIMS5. Как видно из названия, в ней используется времяпролетный метод определения масс вторичных ионов. Для их создания использовался импульсный (с частотой до 50 кГц) пучок ионов висмута с энергией 25 кэВ и током 1 пА. Тяжелые ионы висмута (атомная масса 209) обеспечивают высокий коэффициент распыления. Они создаются с помощью жидкометаллического ионного источника (*LMIS – liquid metal ion source*) [23]. Такой источник содержит иглу, смачиваемую жидким металлом из подогреваемого резервуара (температура плавления чистого висмута 271 °C). Между иглой и вытягивающим электродом с диафрагмой притягивается разность потенциалов. Электрическое поле вблизи острия иглы усиливается настолько, что из жидкого металла вырываются отдельные ионы и ионизированные кластеры. Далее с помощью фильтра Вина (то есть в скрещенных электрическом и магнитном полях, позволяющих проходит без отклонения только ионам с заданным значением m/q) можно выделить из этого потока конкретную фракцию, например, Bi_3^{++} , и использовать её для анализа. Широко используются именно кластерные ионы, поскольку их взаимодействие с мишенью происходит в режиме теплового пика. Это приводит к высокому коэффициенту распыления и повышает чувствительность, а также увеличивает вероятность вылета многоатомных вторичных ионов. Кроме того, жидкометаллический источник близок к точечному и имеет малый разброс по энергиям. Значит, по законам геометрической оптики ионный пучок можно сфокусировать в область, близкую к точке, и достичь высокого пространственного разрешения.

Однако тока в 1 пА недостаточно для того, чтобы достаточно быстро удалять слои образца и осуществлять профилирование. Для этого используется второй ионный источник, с большим током. Он работает с той же частотой, но направляет ионы (профилирующий

пучок) на поверхность в те промежутки времени, когда ионы висмута (анализирующий пучок) на поверхность не попадают. Профилирующий источник обычно создает ионы кислорода (что дополнительно стимулирует выход положительных вторичных ионов) или ионы цезия (стимулируя выход отрицательных вторичных ионов). В данном случае для травления использовались ионы O_2^+ с энергией 1 кэВ и током 150 нА. Профилирующий пучок сканировался по области в виде квадрата со стороной 250 мкм, а анализирующий – по области размером 50 мкм в центре этого квадрата. Это позволяло избежать эффекта кратера.

Полученные профили показаны на рис. 6.15. Вместе с сигналом алюминия записывался сигнал изотопа кремния ^{30}Si для контроля стабильности процесса. Видно, что в первый момент анализа этот сигнал растет, что связано с переходным эффектом, а затем остается практически на одном уровне. Сигнал алюминия достаточно хорошо соответствует распределению, полученному с помощью моделирования. Однако он имеет хвост, распространяющийся вглубь образца, из-за эффектов перемешивания и вбивания. Другой причиной его появления может служить частичное каналирование ионов алюминия при имплантации, которое не учитывается в моделировании.

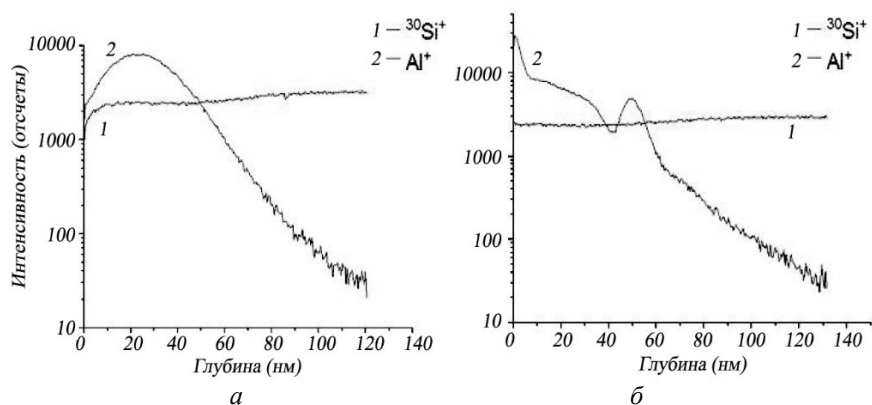


Рис. 6.15. Профили алюминия и кремния, полученные после имплантации ионов алюминия с энергией 20 кэВ в кремниевую пластину (а) и после её отжига при температуре 600 °С (б). [22]

Профиль алюминия при его имплантации в виде кластерных ионов Al_2^+ с той же энергией, как и следовало ожидать, расположен ближе к поверхности. Отжиг образцов после имплантации осуществляется для рекристаллизации образца, кристаллическая решетка которого была нарушена при имплантации, и для активации примеси, то есть встраивания её атомов в решетку. Интересно, что после отжига образца произошло неравномерное перераспределение алюминия: на профиле появились два дополнительных максимума, вблизи поверхности и на глубине около 50 нм. Это можно объяснить тем, что в процессе отжига активируется диффузия. Часть атомов алюминия начинает перемещаться вместе с фронтами рекристаллизации в сторону максимально поврежденной области, из глубины и от поверхности образца. Однако часть атомов остается «вмороженной» в образец и образуют алюминиевые наночастицы в кремниевой матрице, которые и соответствуют дополнительным максимумам.

Еще один пример демонстрирует влияние структуры образца на сигнал вторичных ионов [24]. В качестве образцов использовались кремниевые периодические структуры в виде прямоугольных выступов, показанные на рис. 6.16, а. Эти структуры были созданы с помощью электронной литографии. Исследование образцов также осуществлялось на установке IONTOF TOF.SIMS5. Перед анализом структуры очищались от химически активных загрязнений, которые могут остаться после литографии и привести к изменению вероятности выхода вторичных ионов. Для очистки использовался пучок цезия с энергией 1 кэВ и током 250 нА, который последовательно направляли вдоль выступов и перпендикулярно им. Анализ осуществлялся с помощью ионов Bi_3^+ с энергией 25 кэВ и током 1 пА. Длительность импульса ионов висмута составляла 1 нс.

Полученный спектр отрицательных ионов содержит большое количество пиков. Они соответствуют как одно- и многоатомным ионам кремния, так и различным электроотрицательным загрязнениям (C, O, Cl, OH), которые, конечно, полностью удалить не удастся. Кроме того, часть пиков относится к оставшимся после процесса литографии примесям F и S, а также различным сочетаниям кремния с поверхностными загрязнениями и внедренными ионами цезия.

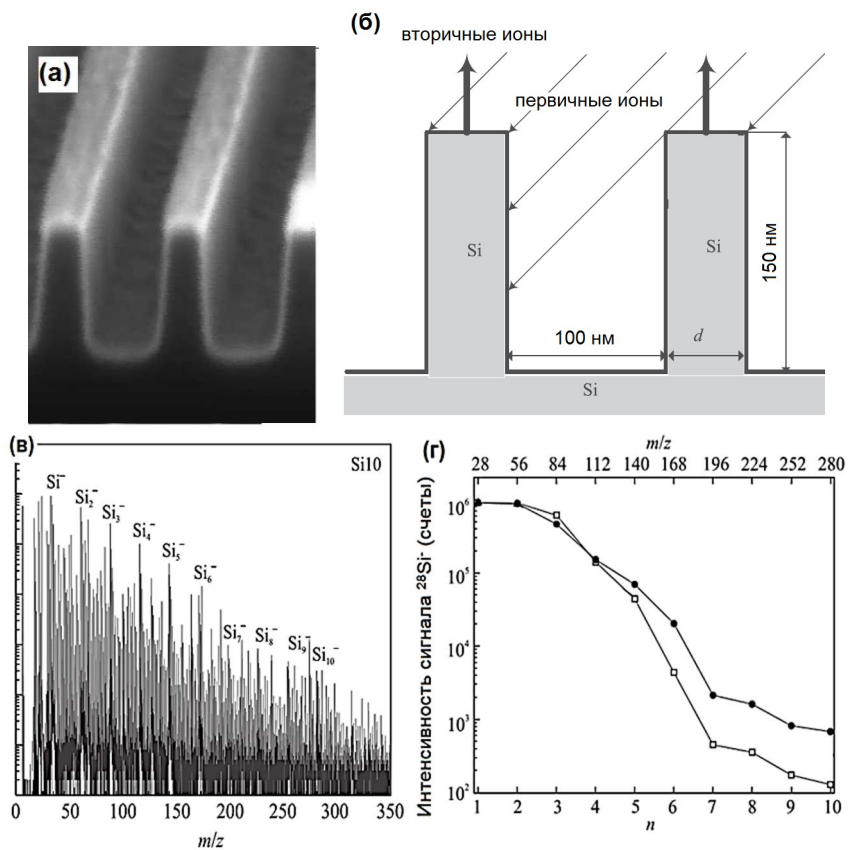


Рис. 6.16. Электронно-микроскопическое изображение (а) и схема (б) структуры поверхности, масс-спектр отрицательных ионов (в), интенсивность пиков вторичных ионов кремния Si_n^- различного размера.

Если обратить внимание на интенсивности пиков, соответствующих кластерам кремния, рисунке 6.16,г, то окажется, что при анализе структуры в виде гребенки детектируется большее количество больших кластеров, чем при анализе гладкой кремниевой пластины. Это объясняется тем, что глубина проникновения ионов висмута с указанной энергией (средний проективный пробег) составляет около 12 нм, что соответствует ширине выступа. Таким образом, каскад атомных столкновений, создаваемых падающим ионом, ограничен внутри выступа, и каналы для диссипации энергии отсутствуют. Следовательно, развивается

более плотный нелинейный каскад, что, как известно, приводит к росту распыления в виде кластеров. Таким образом, еще одним фактором, который может влиять на результаты исследования с помощью МСВИ, является геометрическая структура образца. Отметим также, что кривые на рисунке 6.16,г по оси ординат простираются примерно на 4 порядка, что демонстрирует широкий динамический диапазон метода.

6.7. Применение МСВИ для исследования кристаллической структуры поверхности

До сих пор МСВИ рассматривался как метод высокочувствительного анализа элементного состава материалов. В работах [25- 26] описаны устройства для изучения вторичной ионной эмиссии с угловым и энергетическим разрешением. Исследования, выполненные с использованием этих устройств, продемонстрировали, что МСВИ с угловым и энергетическим разрешением может использоваться для определения кристаллической структуры поверхностных слоев.

Так в работе [25] представлено устройство для анализа вторичных ионов с угловым и энергетическим разрешением, представленное на рис. 6.17. Первичный источник ионов, установленный в фиксированном положении, фокусирует пучок ионов Ag^+ на мишень, которую можно поворачивать в плоскости, перпендикулярной оси падающих ионов, чтобы изменять азимутальный угол сбора вторичных ионов. Вращение масс-фильтра вокруг оси, которая пересекает центральную линию образца, таким образом, эффективно позволяет собирать вторичные ионы, эмитированные под полярным углом θ . Минимальный угол θ ограничивается геометрическими размерами полупространства перед мишенью, связанного с размерами энергоанализатора. Квадрупольный масс-спектрометр установлен на верхнем фланце камеры образца, который вращается при сохранении сверхвысокого вакуума. Во фланцевом уплотнении используются три подпружиненные тефлоновые прокладки с двухступенчатой дифференциальной откачкой. Первая и вторая области откачиваются соответственно до $5 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-9}$ торр механическим

ротационным и ионным насосами. Базовое давление в основной вакуумной камере установки достигалось $1 \cdot 10^{-10}$ торр после прогрева при температуре 110°C . Типичные рабочие давления во время МСВИ экспериментов составляли $1\text{--}2 \cdot 10^{-9}$ торр.

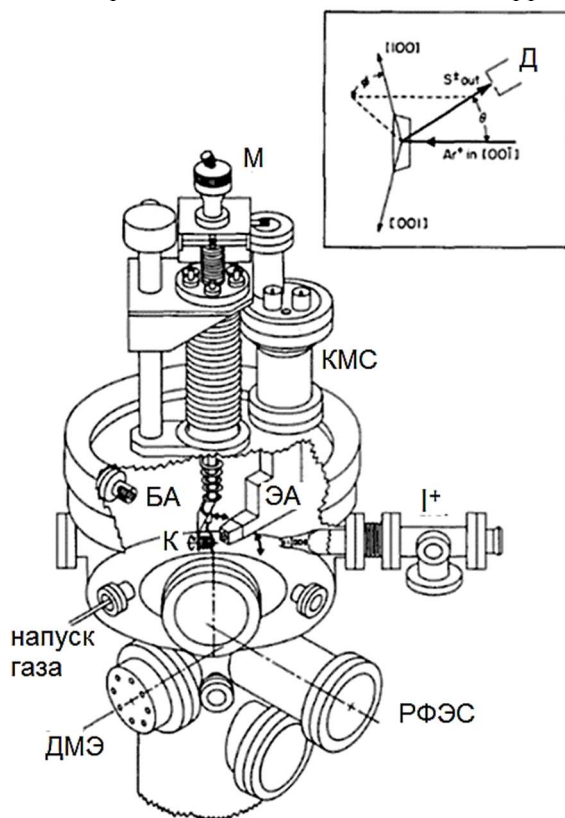


Рис. 6.17. Схематический вид спектрометра. В число показанных компонентов входят М – манипулятор кристаллами; КМС – квадрупольный масс-спектрометр; I^+ – первичный источник ионов.; ЭА – энергоанализатор, БА – вакуумный датчик Байярда-Альперта ; К – кристаллическая мишень. Вспомогательные компоненты опущены для наглядности. Геометрия эксперимента МСВИ и система координат указаны на вставке.

На представленном приборе проводились измерения угловых распределений ионов O^- и Cu^+ , распыленных при бомбардировке

хемосорбированного кислорода на поверхности монокристалла (001) Cu [28].

Поверхность облучалась ионами Ag^+ с энергией 1500 эВ. На рис. 6.18 представлены зависимости выхода вторичных ионов O^- и Cu^+ от азимутального угла наблюдения при полярном угле $\theta=45^\circ$, которые демонстрируют анизотропию выхода ионов, изменяющуюся более чем в 2 раза.

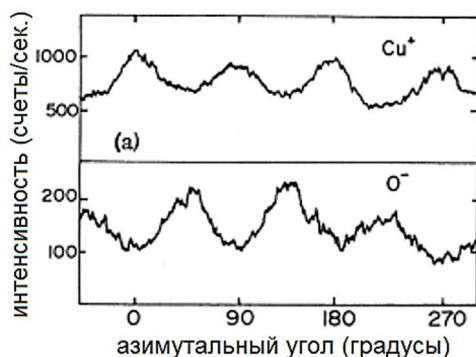


Рис. 6.18. Азимутальные распределения ионов Cu^+ и O^- .

Молекулярно-динамические расчеты показали хорошее согласие с экспериментальными данными, если что предположить четырехкратная координационная площадка атомов кислорода располагается на 1,2-1,5 Å выше плоскости (001) Cu. Таким образом, масс-спектрометрия вторичных ионов с угловым разрешением предлагается в качестве нового мощного метода определения положения адсорбатов.

В главах 1 и 2 отмечалось, что полиморфное превращение в кобальте оказывает влияние как на распыление, так и на РОР. В работе [29] экспериментально изучено как переход г.п.у в г.ц.к. решетку в кобальте влияет на выход вторичных ионов. В эксперименте использовался монокристалл кобальта, на поверхность которого была выведена грань (0001). Образец облучался ионами Ag^+ с энергией 8 кэВ по нормали к поверхности, а под углом около 35° располагался квадрупольный масс-спектрометр. В наблюдавшемся масс-спектре, представленном на рис. 6.19, а, присутствуют водород, примеси Li, Na, Al, Ca, и собственно кобальт. Масс-спектрометр настраивался на пропускание ионов

кобальта, и образец начинали вращать мишень по азимутальному углу. В результате была получена зависимость выхода вторичных ионов от угла поворота (рис. 6.19,б). В этой зависимости наблюдаются три совершенно одинаковых максимума, соответствующие эмиссии вторичных ионов вдоль плотноупакованных направлений типа $\langle 110 \rangle$. Если продлить вращение до 360° , то появится шесть пиков, что соответствует симметрии гексагональной структуры. Затем образец нагрели до температуры 450°C . При этом произошел фазовый переход, и грань (0001) г.п.у. структуры перестроилась в грань (111) г.ц.к. (см. рис. 1.17). Поэтому в азимутальном распределении вторичных ионов, измеренном при температуре кристалла $T=450^\circ\text{C}$, наблюдаются два одинаковых пика и еще один с большей интенсивностью. Это происходит потому, что для г.ц.к. решетки три одинаковых пятна расположены под азимутальным углом 120° в направлении плотной упаковки $\langle 110 \rangle$, а между этими максимумами расположены еще три других пика, соответствующих эмиссии в направлении $\langle 100 \rangle$. Поэтому в азимутальном распределении вторичных ионов при температуре $T=450^\circ\text{C}$ наблюдаются пики разной интенсивности, соответствующие эмиссии вдоль кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ в г.ц.к. кобальте.

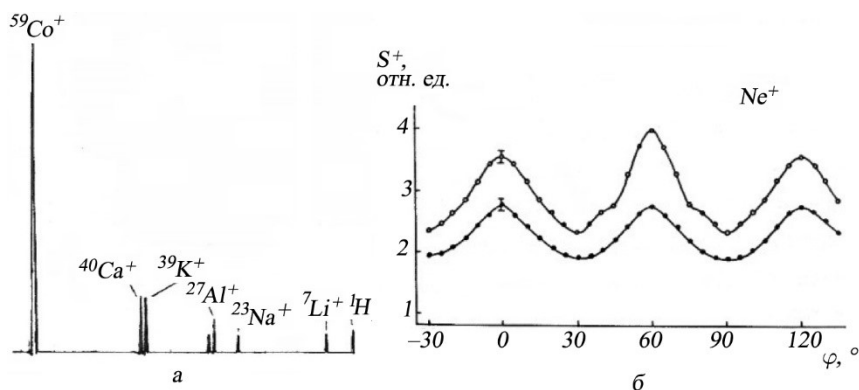


Рис. 6.19. Масс-спектр положительных вторичных ионов при распылении монокристалла кобальта (а) и интенсивность пика кобальта в различных азимутальных направлениях (б).

Таким образом, хотя метод МСВИ исходно не подразумевает исследование кристаллической структуры и фазовых переходов он

может быть использован для изучения кристаллической структуры материалов. Причем очевидно, что за счет фокусировка зондирующего пучка, метод позволяет проводить исследование малоразмерных объектов, изучение фазовых переходов в которых другими методами может быть невозможно.

Еще один пример связан с исследованием кристаллической структуры сплава Al-Li [30]. Анизотропия угловых распределений распыленных ионов из имплантированных литием монокристаллов алюминия, измеренная с помощью МСВИ, была использована для получения информации о кристаллической структуре имплантированных слоев.

Для проведения экспериментов были подготовлены монокристаллические образцы (111) и (001) Al имплантированные ионами Li^+ с энергией 40 кэВ. С использованием программы SRIM было установлено, что средний проективный пробег ионов Li^+ составляет 200 нм при страгглинге порядка 100 нм, что дает концентрацию Li, усредненную по профилю имплантации, равную - 20 ат. %.

Анализ имплантированных слоев проводился на ускорителе ионов на энергии до 10 кэВ. В вакуумной камере ускорителя был установлен подвижный энергоанализатор [27]. За счет вакуумного ввода анализатор мог вращаться вокруг оси X, проходящей через поверхность исследуемого образца. Таким образом можно было изменять полярный угол детектирования вторичных ионов. Минимальный полярный угол определялся размерами энергоанализатора и составлял 11° . Вторичные ионы попадали в линзу, состоящую из пяти электродов, в которой происходило ускорение или замедление ионов до энергии пропускания 180-градусного полусферического электростатического анализатора. После из анализатора вторичные ионы, пройдя линзу Эйнзеля, разворачивались на 90° и фокусировались на вход масс-спектрометра. Неподвижный масс спектрометр крепился на фланце вакуумной камеры ускорителя. Сканирование по азимутальному углу осуществлялось за счет вращения образца вокруг оси, совпадающей с осью зондирующего пучка. Схема эксперимента представлена на рис. 6.20. Масс-сепарированный пучок ионов Ar^+ падал вдоль нормали к поверхности образца. Плотность тока зондирующего пучка диаметром 2 мм составляла 100 нА/мм². Давление остаточных

газов в камере мишени составляло $1,1 \cdot 10^{-9}$ торр и ухудшалось при введении пучка в камеру до $3,5 \cdot 10^{-9}$ торр.

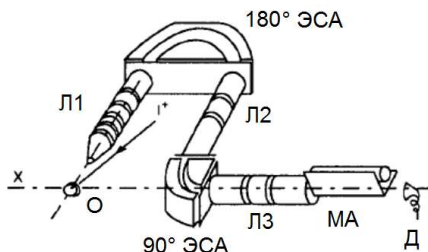


Рис. 6.20. Схема подвижного анализатора энергии, (O) образец; (Л1) первая входная линза (пять электродов); (I^+) первичный ионный пучок; (180° ЭСА) 180 -градусный полусферический электростатический анализатор; (90° ЭСА) 90 -градусный полусферический электростатический анализатор; (Л2 и Л3) транспортные линзы; (МА) масс-анализатор; (X) ось вращения энергoанализатора; (Д) детектор ионов.

Измеренные азимутальные распределения вторичных ионов представлены на рис. 6.21.

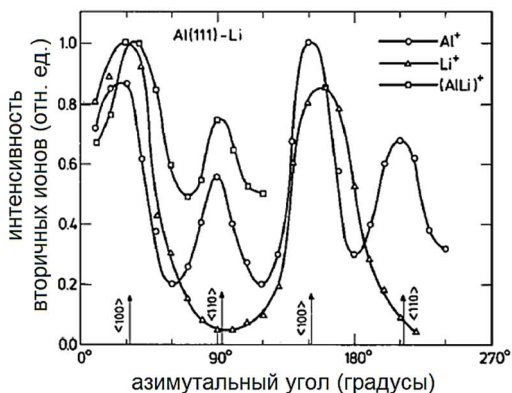


Рис. 6.21. Азимутальный выход вторичных ионов при облучении монокристалла (111) Al имплантированного Li.

Анализ азимутальных распределений в сочетании с измерениями зависимости выхода вторичных ионов от полярного угла вылета при азимутальных углах, при которых наблюдались максимумы и минимумы, показал, что такие распределения

соответствуют выходу распыленных частиц из упорядоченной фазы сплава Al_3Li .

Таким образом продемонстрировано, что с помощью МСВИ можно изучать кристаллическую структуру достаточно тонких слоев, создаваемых на поверхности в результате ионной имплантации или какого-либо другого воздействия.

6.8. Применение МСВИ в изучении механизмов распыления

В главе 1 показано, что пространственные распределения распыленных атомов содержат богатую информацию о механизмах распыления. Отмечалось, что коллекторная методика является на сегодняшний день единственным методом изучения угловых распределений эмитированных атомов. Особенность этой методики состоит в том, что при измерении угловых распределений автоматически происходит интегрирование по энергии распыленных частиц. Отмеченный недостаток коллекторной методики может быть устранен с помощью МСВИ с угловым и энергетическим разрешением. Действительно, поскольку эмиссия вторичных ионов является зарядовой составляющей распыления (см. выражение (6.1)), то угловые распределения распыленных частиц можно исследовать с помощью изучения угловых распределений вторичных ионов.

Такое исследование было выполнено в работе [31], в которой поликристаллическая мишень Al облучалась пучком ионов Ar^+ с энергией 4 кэВ, падающим по нормали к поверхности. С использованием анализатора, показанного на рис. 6.20, измерялись зависимости интенсивности выхода от полярного угла θ для вторичных ионов Al^+ разных энергий от 5 до 200 эВ. Результаты экспериментов представлены на рис. 6.22. Угловое распределение, измеренное для ионов с энергиями 5 эВ определяется каскадным механизмом распыления и может быть описано законом косинуса: $Y \sim \cos^n\theta$.

При увеличении энергии регистрируемых ионов в угловых распределениях наблюдается анизотропия, возрастающая с ростом энергии вторичных ионов. В этом случае угловые распределения распыленных частиц формируются за счет механизма первичного прямого выбивания (см. [5] в Главе 1). Поскольку этот механизм

реализуется за счет небольшого числа ион-атомных столкновений вблизи поверхности, распыленные частицы сохраняют память о первоначальном направлении движения ионов бомбардирующего пучка. Поэтому с ростом энергии регистрируемых частиц возрастает величина $\theta_{\max}$ и степень анизотропии угловых распределений распыленных частиц ($\theta_{\max}$ – угол, при котором наблюдается максимальный выход частиц в угловых распределениях).

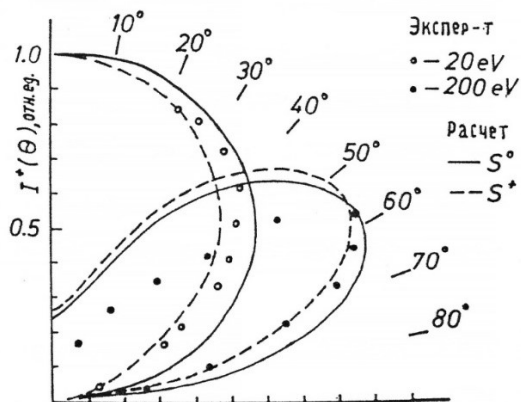


Рис. 6.22. Угловые распределения вторичных ионов Al⁺ различных энергий, распыленных из поликристалла Al ионами Ag⁺ с энергией 4 кэВ.

Таким образом в работе [31] продемонстрировано, что МСВИ с угловым и энергетическим разрешением может успешно применяться для изучения вклада различных механизмов в распыление.

6.9. МСВИ с использованием газовых кластеров и высокоэнергетических ионов

В заключение обсудим развивающиеся направления МСВИ, в которых зондирующие ионные пучки существенно отличаются от традиционных. Одно из таких направлений – МСВИ с зондированием газовыми кластерными ионами (*cluster SIMS*).

Пучки газовых кластерных ионов (*GCIB – gas cluster ion beam*) получили широкое применение после работ И. Ямады (Университет Киото, Япония) [32]. Газовый кластерный ион представляет собой

совокупность атомов или молекул, например аргона или азота, связанных вместе слабыми силами ван дер Ваальса. Такой ион может нести заряд величиной в одну или несколько единиц элементарного заряда.

Нейтральные кластеры формируются при адиабатическом расширении газа в вакуум через сверхзвуковое сопло. Диаметр самого узкого (критического) сечения сопла составляет около 100 мкм. Расширяясь, газ охлаждается настолько, что начинается его конденсация, то есть образование кластеров. Затем эти кластеры ионизируют электронным ударом, ускоряют в постоянном электрическом поле до необходимой энергии и после фокусировки направляют на мишень [33].

Размеры кластеров, используемых в МСВИ, обычно составляют от нескольких сотен до нескольких тысяч или даже десятков тысяч атомов. Кинетическая энергия кластерного иона, составляющая порядка 10 кэВ, делится между всеми его атомами, то есть на каждый атом приходится очень маленькая энергия, порядка единиц или десятков электронвольт. При взаимодействии отдельных ионов с такой энергией распыления не происходит, так как она лежит ниже порога распыления. Однако в случае кластерного иона все его атомы практически одновременно сталкиваются с атомами мишени в области, размер которой соответствует размеру кластера. Вся энергия иона выделяется в этой области (а не распределяется вдоль траектории частицы, как это происходит при распылении атомарными ионами), что приводит к развитию сильно нелинейного каскада столкновений, большая часть атомов которого находится в движении. Температура в области столкновения может достигать десятков тысяч градусов.

Такие особенности взаимодействия приводят к тому, что, во-первых, с поверхности могут десорбироваться практически не фрагментированные большие молекулы, и, во-вторых, в подповерхностные слои мишени не вносятся повреждений (что позволяет избежать накопления дефектов при профилировании). Это определило широкое применение кластерных ионов для анализа и профилирования органических материалов (в том числе, в органических полупроводниковых приборах – светоизлучающих диодах, фотоэлементах и т.д.) и биологических тканей и клеток.

Недостатком кластерных ионов аргона является невысокий выход вторичных ионов. Для увеличения вероятности ионизации в

аргон, поступающий в сопло, добавляют химически активные газы, такие как хлор или углекислый газ. Возможно также использование кластеров, состоящих только из молекул углекислого газа или воды. Еще один недостаток источников кластерных ионов – невысокая степень фокусировки пучка на мишени. Её ограничивают особенности конструкции ионного источника. Латеральное разрешение не превосходит нескольких микрон.

Пример использования кластерных ионов аргона для профилирования образца и последующего трехмерного восстановления его состава показан на рис. 6.23. Образец представлял собой часть OLED дисплея. Для анализа использовались кластеры висмута Bi_3^+ . Каждый цвет соответствует определенной массе вторичного иона в диапазоне от 500 до 800 а.е.м. Видна многослойная структура образца, в том числе, слои, используемые для переноса электронов, дырок, флуоресцентные и изолирующие слои.

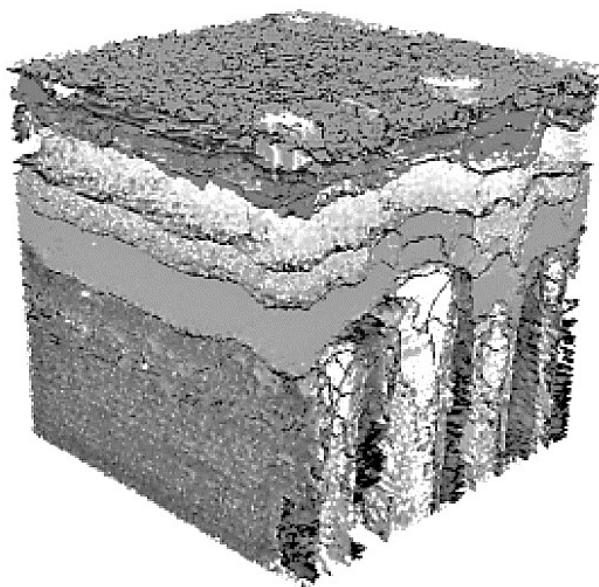


Рис. 6.23. Трехмерное изображение состава органической светоизлучающей структуры, полученное с помощью МСВИ газовыми кластерными ионами. Размер анализируемой области $200 \text{ мкм} \times 200 \text{ мкм} \times 150 \text{ нм}$ [34]

Второе направление, которое мы рассмотрим, это МСВИ с зондированием ионами МэВ-ных энергий (*MeV-SIMS*) (рис. 6.24). Это направление также связано прежде всего с исследованием органических материалов. Мы подчеркивали, что анализ МСВИ всегда осуществляется в сверхвысоком вакууме. Однако в случае биологических образцов это создает дополнительные сложности, поскольку такие образцы всегда содержат жидкость, которая, попадая в вакуумную камеру, начинает испаряться. В результате с одной стороны становится невозможно поддерживаться необходимые вакуумные условия, а с другой стороны – образец может существенно разрушиться. Поэтому для того, чтобы исследовать биологические объекты в условиях высокого или сверхвысокого вакуума, их предварительно высушивают или замораживают, поддерживая низкую температуру на протяжении всего эксперимента. Понятно, что эти процедуры тоже не способствуют сохранению структуры объекта, а живые ткани или клетки исследовать и вовсе невозможно.

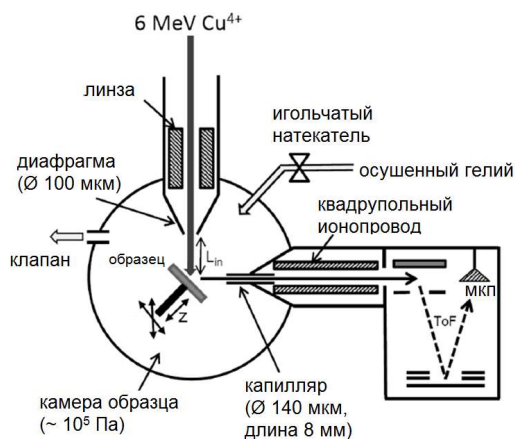


Рис. 6.24. Схема реализации МСВИ с использованием ионов МэВ-ных энергий для анализа в условиях окружающей среды [35].

Таким образом, возникает желание иметь методику, позволяющую анализируемому образцу находиться в условиях низкого вакуума или даже в атмосферных условиях. Добиться этого позволяет использование первичных ионов с энергиями порядка нескольких мегаэлектронвольт. Если пробеги традиционных ионов с энергиями порядка кэВ в низком вакууме недостаточны для того,

чтобы долететь до образца и воздействовать на него, то указанные энергии позволяют преодолеть небольшой участок в условиях высокого (атмосферного) давления. Чтобы уменьшить поток молекул из области высокого давления в ионопровод и другие системы ускорителя, первичные ионы проходят через диафрагму или капилляр диаметром порядка 100 мкм. Расстояние между диафрагмой и образцом около 1 мм. Аналогично, распыленные частицы попадают в масс-анализатор через узкую диафрагму.

Для зондирования используются тяжелые ионы, например ионы меди или хлора. Такие ионы могут быть одноатомными или состоять из нескольких атомов и нести заряд в одну или несколько единиц элементарного. Взаимодействие ионов с веществом при указанных энергиях происходит практически полностью в режиме неупругого (электронного) торможения. Это означает, что энергия иона передается в электронную подсистему образца. Затем эта энергия передается атомной подсистеме, разогревая её. При этом могут возникать ударные волны температуры и давления. В результате испарения или под действием ударных волн с поверхности десорбируются, в том числе, крупные нефрагментированные молекулы.

Пример результатов анализа с помощью ионов $^{35}\text{Cl}^{6+}$ с энергией 5,8 МэВ [36] показан на рис. 6.25. Исследовался продольный срез волоса человека, употреблявшего кокаин. Масса его молекулы составляет 304 а.е.м. В масс-спектрах от волоса человека, не употреблявшего его, соответствующего пика зарегистрировано не было, поэтому можно утверждать, что сигнал соответствует именно его молекулам. Считая, что средняя скорость роста человеческого волоса составляет 0,4 мм в день, по максимумам концентрации вдоль волоса можно определить режим употребления наркотика.

Завершая рассмотрение метода МСВИ отметим, что для реализации масс-спектрометрии вторичных ионов можно использовать различные системы масс-сепарации: магнитную, времяпролетную квадрупольную радиочастотную.

МСВИ выделяется среди других методов высокой чувствительностью (10^{-6} ат. %) и высоким разрешением по массам; разрешение по глубине достигает 1 нм, латеральное разрешение – десятки нанометров.

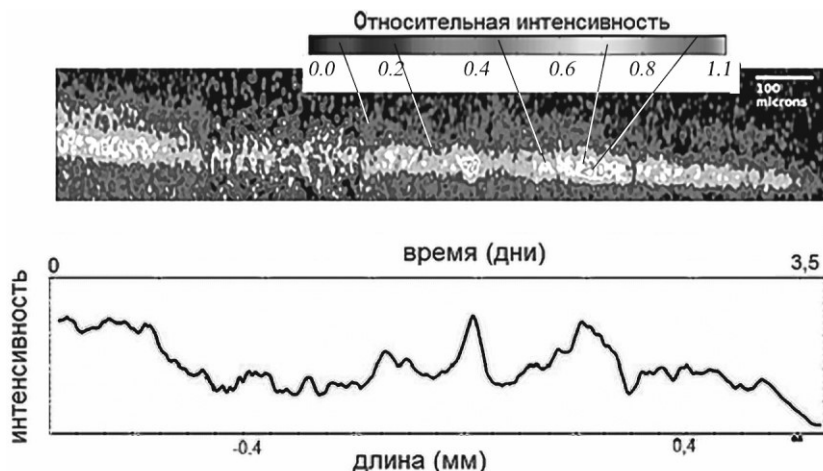


Рис. 6.25. Распределение интенсивности сигнала вторичных ионов кокаина по сечению человеческого волоса (а) и вдоль его оси (б). [36]

МСВИ чаще всего не является количественным методом анализа. Однако метод дает возможность детектировать не только атомарные, но и тяжелые молекулярные ионы и позволяет анализировать органические материалы, особенно с использованием кластерных или МЭВ-ных ионов.

Литература

1. P. van der Heide. Secondary ion mass spectrometry: an introduction to principles and practices. John Wiley & Sons, 2014.
2. F.A. Stevie. Secondary ion mass spectrometry applications for depth profiling and surface characterization. Momentum Press, 2016.
3. N.P. Lockyer, S. Aoyagi, J.S. Fletcher et al. Nat Rev Methods Primers **4**, 32 (2024).
4. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел. Под ред. Л. Фримэнса, Дж. Вэнника и В. Декейсерау. -М., Мир, 1981, 467 с.
5. Л. Фелдман, Д. Майер. Основы анализа поверхности и тонких пленок: Пер. с англ. -М.: Мир, 1989, 344 с.
6. Sir J.J. Thomson. Philosophical Magazine Series 6, **20**, 752 (1910).
7. F.L. Arnot, C.Beckett. Proc. R. Soc. Lond., **A168**, 103 (1938).
8. R.F.K. Herzog, F.P. Viehböck. Phys. Rev., **76**, 855 (1949).

9. В.И. Векслер, М.Б. Бенъяминович, ЖТФ **26**, 1671 (1956).
10. В.Т. Черепин, М.А. Васильев. Вторичная ионно-ионная эмиссия металлов и сплавов. -Киев, Изд. «Наукова думка», 1975, 239 с.
11. В.Т. Черепин, М.А. Васильев. Методы и приборы для анализа поверхности материалов. -Киев, Изд. «Наукова думка», 1982, 399 с.
12. V.E Yurasova, V.M. Buhanov and M. Golo, Phys. Status Solidi, **17**, K187 (1966).
13. V.E. Yurasova, A.A. Sysoev, G.A. Samsonov, V.M. Buhanov, L.N. Nevzorova, LB. Shelyakin. Rad.Eff., **20**, 89 (1973).
14. В.М. Буханов и др. ФТТ, **12**, 394 (1970).
15. G. Slodzian. Rev.Phys. Appl., **3**, 360 (1968).
16. I. F. Urazgil'din I. F. Chemical effects in secondary ion emission from metal surfaces Phys.Rev., **B47**, 4139 (1993).
17. www.cameca.com
18. A. Benninghoven. Surf. Sci., **53**, 596 (1975).
19. H.F. Arlinghaus. Static Secondary Ion Mass Spectrometry (SSIMS). in: G. Friedbacher, H. Bubert (Eds.), Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications. Wiley-VCH (2011).
20. R.F.K. Herzog et al., В кн.: Proc. Int. Conf. Ion Surf. Interaction, eds. R. Behrisch and W. Heiland, Gordon and Breach, London, 1972, p. 173.использование энергофилтра не понял, что означает эта ссылка!
21. Ql. Li, Q. Zhou, Y. Liu et al. Nature, **600**, 54 (2021).
22. X. Zeng, V. Pelenovich, A. Ieshkin et al. Rapid Commun. Mass Spectrom. **33**, 1449 (2019).
23. П.А. Мажаров, В.Г. Дудников, А.Б. Толстогузов. УФН, **190**, 1293 (2020).
24. А.Е. Иешкин, А.Б. Толстогузов, С.Е. Свяховский и др. Письма в ЖТФ, **45**, 39 (2019).
25. R. A. Gibbs, N. Winograd. Rev. Scient. Instr., **52**, 1148 (1981).
26. V T Cherepin. A A Kosyachkov, I N Dubinsky and V E Isyanov. Rev.Scient. Instr., **1**, 77 (1986).
27. I Neshev, S Tzanev, K F Minnebaev, V S Chernysh. Vacuum, **43**, 627 (1992).
28. S. P. Holland, B. J. Garrison, N. Winograd. Phys. Rev. Lett. **43**, 220 (1979).

29. А.А.Андреев, В.И. Бачурин, С.П. Линник, В.С. Черныш. Сверхвысоковакуумная установка для МСВИ. В сб.: «Вторичная ионная и ионно-фотонная эмиссия», Харьков, 1983, с. 309.
30. A. Johansen, E. Johnson, L. Sarholt-Kristensen et al. Angular distributions of sputtered particles from lithium-implanted aluminium and copper crystals. Nucl. Instr. Meth., **61**, 21 (1991).
31. V.M. Bukhanov, K.F. Minnebaev, I.F. Urazgil'din, V.S. Chernysh. Vestnik Moskovskogo Universiteta, Fizika, **45**, 28 (1990)).
32. I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, A. Kirkpatrick. Mater. Sci. Eng., **R34**,. 231 (2001).
33. А.Е. Иешкин, А.Б. Толстогузов, Н.Г. Коробейщиков, В.О. Пеленович, В.С. Черныш. Газодинамические источники кластерных ионов для решения фундаментальных и прикладных задач. УФН, **192**, 722 (2022).
33. M. Jacoby. Sci. & Techn., 2012. www.cen-online.org
34. T. Seki, T. Nonomura, T. Aoki, J. Matsuo. NIMB, **479**, 229 (2020).
35. L. Jeromel, N. Ogrinc, Z. Siketić et al. PLoS ONE, **17**, 3, e0263338.

Глава 7

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ РАСПЫЛЕННЫХ НЕЙТРАЛЬНЫХ АТОМОВ

7.1. Введение

Подавляющее большинство распыленных ионным пучком атомарных частиц эмитируется в нейтральном состоянии. Всего лишь около процента распыленных частиц составляют вторичные ионы. Благодаря тому, что движением ионов легко управлять с помощью электрических и магнитных полей, именно эта фракция используется при анализе с помощью масс спектрометрии вторичных ионов. Однако вероятность ионизации частицы при распылении сильно зависит от энергетического состояния поверхности – химических элементов, составляющих образец, наличия абсорбированных атомов или молекул, – и может изменяться на несколько порядков. Это делает МСВИ во многих случаях неколичественным методом. Напомним, что, например, метод спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния (РОР) является количественным и позволяет непосредственно определять процентное соотношение различных элементов в составе образца без использования дополнительных эталонов.

С другой стороны, коэффициент распыления не так сильно зависит от изменений состояния поверхности. Поэтому возможность использования не заряженной фракции распыленных частиц, а нейтральной, приблизила бы метод анализа к количественности. Однако собирать, направлять и анализировать нейтральные частицы не просто. Поэтому для измерения их масс будем их предварительно ионизировать, после чего появляется возможность применять метода масс-анализа, рассмотренные в предыдущей главе. Получившийся метод анализа называется **масс-спектрометрией распыленных нейтральных атомов – МСРН** (*Sputtered Neutrals Mass Spectrometry, SNMS*).

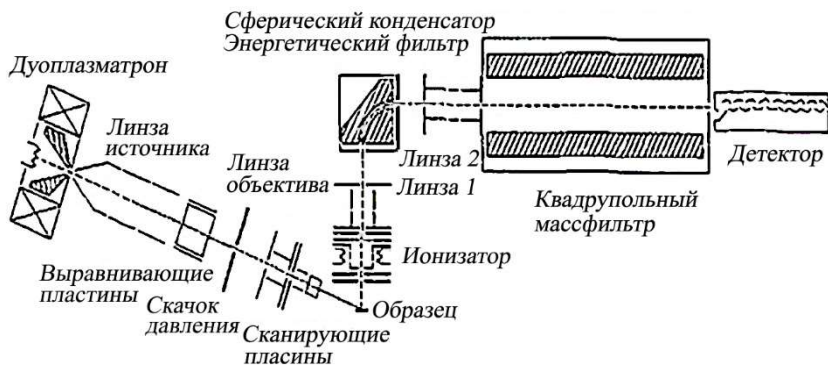
Появление МСРН связано с работами Окснера [1]. Изначально его целью было исследование энергетических распределений распыленных частиц. Но, как и при измерении массы, частицы удобно предварительно ионизировать. Для такого эксперимента

была создана установка, в которой вблизи поверхности образца создавался высокочастотный плазменный разряд низкого давления. Ионы плазмы бомбардировали поверхность, осуществляя распыление. Затем распыленные частицы, проходя область плазмы, ионизировались за счет взаимодействия с присутствующими в ней электронами. И уже после ионизации с помощью задерживающего потенциала определялось энергетическое распределение частиц.

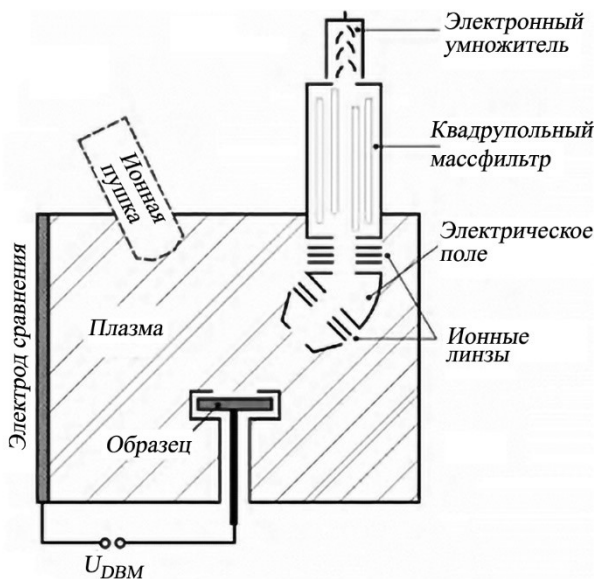
Однако скоро стало понятно, что при наличии масс-спектрометра такой принцип позволяет проводить анализ элементного состава, и в начале 1970-х годов появились установки МСРН. В настоящее время используются различные способы постионизации распыленных частиц. Рассмотрим их далее.

7.2. Постионизация

Исторически первым способом ионизации распыленных атомов была **ионизация электронным ударом** [2]: $A_i + e \rightarrow A_i^+ + 2e$ для атомов сорта i . Понятно, что энергия электронов должна превышать потенциал ионизации атома, то есть быть больше, чем 10-20 эВ. При этом можно использовать поток ускоренных электронов или электроны плазмы. В первом случае поток электронов эмитируется из катода и ускоряется к аноду, пересекая траекторию распыленных частиц в перпендикулярном направлении (рисунок 7.1, а). Использование плазмы показано на рисунке 7.1, б. В данном случае создается индуктивно-связанная плазма, то есть плазма, возбуждаемая высокочастотным магнитным полем от катушки, окружающей разрядную камеру. Возможно распыление образца ионами самой плазмы. Для этого к образцу прикладывают отрицательное напряжение относительно опорного электрода, задающего потенциал плазмы. Однако если образец диэлектрический, то для предотвращения его зарядки можно использовать не постоянное напряжение, а напряжение в виде прямоугольных импульсов. Тогда электроны плазмы будут компенсировать заряд, создаваемый на поверхности ионами. Наконец, для распыления образца можно использовать ионную пушку. Если при этом выключить генератор плазмы, то будем иметь традиционную масс-спектроскопию вторичных ионов.



а



б

Рис. 7.1. Постионизация электронным ударом с помощью потока электронов (а) [3] и в области плазмы (б) [4]

Найдем вероятность ионизации распыленных атомов. Количество атомов dn_i^+ , ионизированных потоком электронов $j_e = n_e v_e$ [шт/(с·см²)] за время dt , составит

$$dn_x^+ = n_x^0 \cdot n_e \cdot v_e \cdot \sigma(v_e) \cdot dt \quad (7.1)$$

где n_i^0 – количество нейтральных атомов, $\sigma(v_e)$ – сечение ионизации, зависящее от скорости электрона. Учитывая, что частота

столкновений, приводящих к ионизации, $f_c = j_e \cdot \sigma(v_e)$, получим для вероятности ионизации α_i за время взаимодействия Δt

$$\alpha_x^0 = \frac{\Delta n_x^+}{n_x^0} = f_c \cdot \Delta t \quad (7.2)$$

При этом мы считали, что вероятность ионизации достаточно мала, настолько, что изменением количества атомов в нейтральном состоянии можно пренебречь.

Если поток электронов не моноэнергетический, то частота столкновений выражается уже не с помощью произведения, а через интеграл от распределения по энергиям в их потоке:

$$f_c = \int_0^\infty \frac{dj_e(E)}{dE} \cdot \sigma(E) dE \quad (7.3)$$

Типичные распределения электронов по энергиям в плазме и в потоке электронов показаны на рис. 7.2.

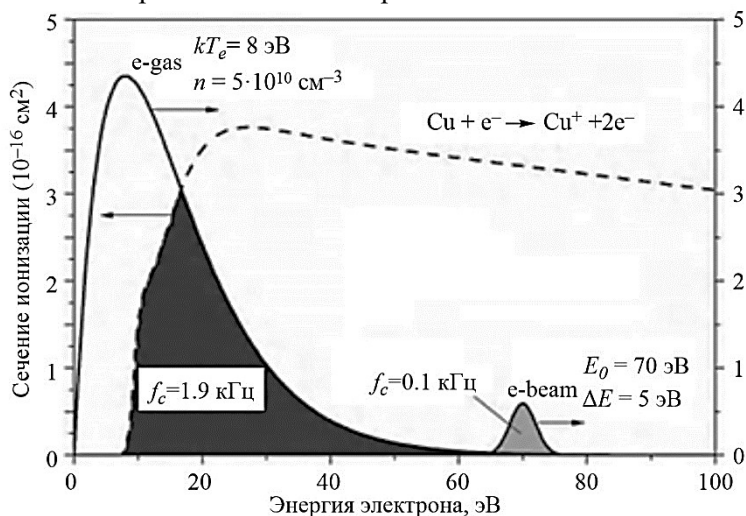


Рис. 7.2. Распределения электронов в потоке по энергиям для плазмы и электронного пучка (сплошная линия), сечение ионизации атомов меди электронным ударом (штриховая). Заштрихованы области, в которой распределения перекрываются с сечением ионизации.

Частота ионизирующих столкновений, как следует из формулы (7.3), определяется областью, где это распределение накладывается на сечение ионизации. Величина потока свободных электронов ограничена из-за расталкивания этого потока собственным

пространственным зарядом. В плазме же отрицательный заряд электронов компенсируется положительным зарядом ионов, что позволяет достигать гораздо большей плотности электронов, порядка 10^{11} шт/см³. Поэтому из рис. 7.2 видно, что хотя в плазме ионизация происходит только за счет электронов на хвосте распределения по энергиям, частота ионизации существенно выше, чем для электронного потока. Рассчитанные значения частот указаны на рисунке.

При ионизации потоком электронов длина промежутка, в котором происходит ионизация, составляет порядка нескольких миллиметров. Поскольку наиболее вероятная энергия распыленных частиц известна, можно оценить время Δt , в течение которого происходит ионизация. Оно составляет несколько микросекунд. Умножая это время на 0,1 кГц, получим вероятность ионизации α_i около 10^{-4} . При ионизации в области плазмы распыленная частица проходит в пределах разряда расстояние в несколько сантиметров. Поэтому, учитывая соответствующее значение частоты ионизации, получаем вероятность ионизации около 10^{-2} .

Для исследования распыленных нейтральных атомов необходимо, чтобы в масс-анализатор не попадали вторичные ионы, выбитые из мишени, и ионы газа, образующего плазменный разряд. Чтобы положительные вторичные ионы не выходили из мишени, вблизи её поверхности создается небольшое задерживающее поле (если для распыления образца используются ионы плазмы, а не отдельный ионный пучок, то вторичные ионы задерживает то же поле, которое ускоряет ионы плазмы к поверхности). Поскольку вторичные ионы и ионы плазмы имеют различные распределения по энергиям, предотвратить попадание в масс-анализатор ионов плазмы можно с помощью энергофильтра, показанного на рисунке 7.1,б перед квадрупольным масс-анализатором. Этот же энергофильтр задерживает отрицательные вторичные ионы.

Кроме рассмотренной постионизации электронным ударом, возможно использование для этой цели **лазерной постионизации**. В случае многофотонной **нерезонансной** постионизации используется лазерное излучение высокой мощности, фокусируемое в небольшой области, которую проходят распыленные частицы. В этой области ионизируются атомы или молекулы всех типов, причем вероятность ионизации близка к насыщению [5]. Можно также использовать **резонансную** постионизацию, то есть подбирать

энергию лазеров таким образом, чтобы ионизировать только необходимый элемент. Следовательно, устраняется наложение пиков элементов с близкой массой, затрудняющее МСВИ. Можно использовать масс-анализатор с невысоким разрешением по массам. Кроме того, это позволяет достигать практически полной ионизации в достаточно большой области (существенно больше, чем область, где ионизация неполная), что дает высокую чувствительность и точность измерений. Очевидным недостатком резонансной ионизации является то, что за один эксперимент исследуется только один химический элемент.

7.3. Количественный анализ и примеры применения

Серьезный недостаток МСВИ заключается в сильном влиянии матричных эффектов на величину выхода вторичных ионов, которая для одного и того же элемента может изменяться на несколько порядков в зависимости от состава поверхности. В МСРН используется ионизация нейтральных вторичных частиц, на вероятность которой состав поверхности повлиять уже не может. Однако понятно, что для того, чтобы заранее предсказать зарегистрированный ток полученных ионов, необходимо знать вероятности ионизации. Они далеко не всегда точно известны, как из-за неточного знания сечения ионизации, так и из-за особенностей конкретной экспериментальной установки. Поэтому обычно используется идея относительных коэффициентов элементной чувствительности, аналогично тому, как это было сделано при рассмотрении МСВИ.

Ток, регистрируемый детектором в установившемся режиме распыления (то есть когда процесс изменения состава поверхности в результате преимущественного распыления завершился, и состав распыленного вещества совпадает с составом мишени), составит

$$I_i^+ = I_0 Y (1 - R_i^+ - R_i^-) \alpha_i^0 c_i f_i \quad (7.4)$$

где учтено, что используются только нейтральные вторичные частицы. Поскольку вероятность их выхода чаще всего мала, величина в скобках близка к единице, и

$$\frac{c_i}{c_j} = \frac{I_i}{I_j} \cdot \frac{\alpha_j^0 f_j}{\alpha_i^0 f_i} \quad (7.5)$$

Таким образом, определив с помощью эталона, содержащего оба элемента в известных концентрациях, значение правого множителя, можно узнать их соотношение в неизвестном образце.

В качестве примера рассмотрим спектры арсенида галлия [3]. Напомним, что при обсуждении метода МСВИ мы видели, что сигнал положительных ионов галлия на три порядка выше, чем мышьяка. Аналогичная ситуация показана на рис. 7.3, а. Однако если использовать постиионизацию нейтральных распыленных частиц (рис. 7.3, б), то сигналы галлия и мышьяка становятся близка друг к другу. В данном случае распыленные атомы ионизировались потоком электронов с энергией около 50 эВ и током 5 мА. Сигналы все же не равны, поскольку вероятности ионизации этих элементов различны. Однако различия в вероятностях постиионизации существенно меньше, чем различия в вероятностях образования вторичных ионов. Напомним, кроме того, что вероятность детектирования иона, полученного при постиионизации, слабо зависит от состава поверхности.

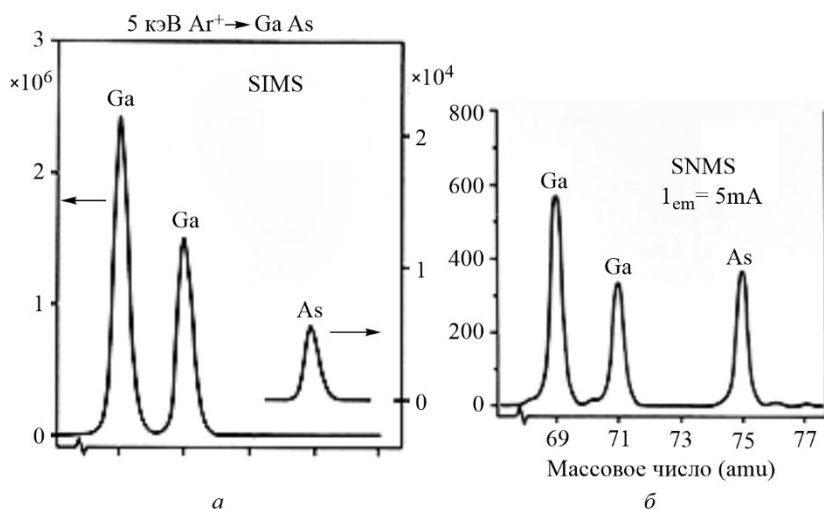
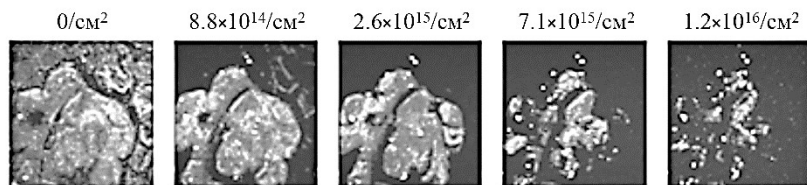


Рис. 7.3. Участок масс-спектра при исследовании арсенида галлия с помощью МСВИ (а) и МСРН (б) [3].

Еще один пример – использование МСРН с лазерной постиионизацией для исследования клеток и распределения в них наночастиц серебра [6]. Такие наночастицы обладают

антибактериальной активностью и исследуются с точки зрения их применения в медицине. Частицы внедрялись в клетки на стадии их роста. Затем клетки замораживались и высушивались для исследований в условиях высокого вакуума. Для распыления мишени при профилировании использовался пучок газовых кластерных ионов Ar_{2000}^{+} с энергией 10 кэВ, поскольку они позволяют однородно распылять органический образец, не внося изменений в его подповерхностные слои. Пучок перемещался внутри квадратной области размеров 200 мкм. Для анализа использовались ионы висмута Bi_3^{+} с энергией 30 кэВ. Этот пучок зондировал квадрат со стороной 90 мкм в центре распыляемой области. Размер каждой точки на изображении – около 700 нм. Для получения каждого из изображений, показанных на рисунке 7.4, потребовался флюенс ионов висмута всего $9 \cdot 10^{11}$ ион/см². Напомним, что плотность атомов на поверхности материала можно оценить как 10^{15} ат/см², то есть анализирующий пучок изменяет мишень очень слабо.

Оказалось, что в данном случае сигнал серебра слишком слабый, чтобы надежно зарегистрировать его с помощью МСВИ, поэтому использовалась нерезонансная постиионизация распыленных частиц с помощью эксимерного лазера с длиной волны 193 нм.



Красный: $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^{+}$
 Синий: PO^{+}
 Зеленый: sum Ag^{+}

Рис. 7.4. Карты распределения некоторых вторичных ионов при различной дозе травления. Размер изображения 90 мкм. [6]

$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^{+}$ – ион, представляющий собой фрагмент белков, содержащихся во всем объеме клеток, кроме ядра. Ион PO^{+} также формируется при распылении всего объема клетки, но его сигнал максимален при распылении ядра. Таким образом, можно

определить положение наночастиц серебра внутри клетки. Кроме того, можно заметить, что на последнем изображении, полученном при максимальной дозе распыления, клетки практически полностью распылились, в то время как сигнал серебра все еще достаточно интенсивный. Это происходит из-за того, что коэффициент распыления серебра меньше, чем у органической ткани.

Завершая рассмотрение метода, основанного на анализе распыленных нейтралей, отметим, что этот метод позволяет избежать матричных эффектов, затрудняющих количественный анализ при использовании МСВИ.

Для постионизации можно использовать электроны (в виде потока электронов или в составе плазмы) или лазерное излучение (резонансное или нерезонансное). Предпринимались попытки расширить возможности метода, однако высокая стоимость лазерного оборудования, которое перекрывало бы диапазон лазерной генерации необходимой для полноценной постионизации всего набора элементов, приостановила развитие этого, несомненно, перспективного метода диагностики элементного состава.

Литература

1. H. Oechsner, L. Reichert. Energies of neutral sputtered particles. *Phys. Lett.* **23**, 90 (1966). DOI: 10.1016/0031-9163(66)90273-3
2. R.E. Honig. Sputtering of Surfaces by Positive Ion Beams of Low Energy J. *Appl. Phys.*, **29**, 549 (1958). DOI: 10.1063/1.1723219
3. H. Gnaser, J. Fleischhauer, W.O. Hofer. Analysis of solids by secondary ion and sputtered neutral mass spectrometry. *Appl. Phys. A* **37**, p. 211 (1985). DOI: 10.1007/BF00614819
4. H. Oechsner, M. Müller. INA-X: A novel instrument for electron-gas secondary neutral mass spectrometry with optional in situ x-ray photoelectron spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, p. 3401 (1999). DOI: 10.1116/1.582073
5. C. He, J. Basler, C. Becker. Uniform elemental analysis of materials by sputtering and photoionization mass spectrometry. *Nature* **385**, p. 797 (1997). DOI: 10.1038/385797a0
6. R. Nees, A. Pelster, M. Körsgen et al. ToF-SIMS and laser-SNMS analysis of Madin–Darby canine kidney II cells with silver nanoparticles using an argon cluster ion beam. *Biointerphases* **11**, 02A305 (2016). DOI: 10.1116/1.4937466

8.1. Ионно-фотонная спектроскопия

Методы РОР, СРИСЭ, СРИНЭ связаны с анализом энергий ионов, падающих на образец и отражающихся от неё. В методах МСВИ и МСРН исследуются массы атомарных частиц (нейтральных или заряженных), выбитых из мишени первичным ионным пучком. Но кроме атомарных частиц при облучении вещества потоком ионов могут возникать элементарные частицы, в том числе, фотоны. Фотоны испускаются либо атомами, составляющими твердое тело (в этом случае говорят про **ионолюминесценцию**), либо распыленными атомами или ионами, то есть теми, которые это тело уже покинули. Ионолюминесценция возникает в результате возбуждения оптических переходов внутри мишени, то есть отражает её электронную структуру, наличие оптически-активных микропримесей, неоднородности кристаллической структуры. Все это не является непосредственной задачей элементного анализа. В данном разделе будем рассматривать использование излучение, создаваемое покидающими поверхность атомарными частицами.

Физические закономерности возникновения такого излучения рассмотрены, например, в [1,2]. При столкновении ускоренного иона с поверхностью его энергия передается атомам мишени, формируется каскад атомных столкновений. Интуитивно понятно, что поскольку распыление происходит в результате передачи некоторого количества энергии атомам поверхности, то часть этой энергии может пойти на возбуждение электронов выбиваемого атома или даже их отрыв от атома. В случае отрыва электрона – то есть ионизации – возникает вторичный ион. Энергия ионизации составляет от несколько единиц до двух десятков электронвольт, обычно это довольно небольшая энергия по сравнению с энергией первичной частицы. Энергия, необходимая для возбуждения электрона без его отрыва, еще меньше. Таким образом, часть выбитых атомов, молекул или ионов распыляется в возбужденном состоянии. Это возбуждение снимается в результате испускания фотона. Подтверждением связи ионно-фотонной эмиссии с

распылением могут служить эксперименты, в которых изучалось влияние на ионно-фотонную эмиссию перестройки решетки монокристалла Со из α -фазы (г.ц.к) в β -фазу (г.п.у), происходящее при температуре $T=415^\circ\text{C}$ [3,4]. На рис. 8.1 показана зависимость выхода фотонов от температуры кристалла Со при облучении ионами K^+ с энергией 10 кэВ. Из рисунка видно, что изменение выхода фотонов соответствует изменениям коэффициента распыления (см. рис. 1.18).

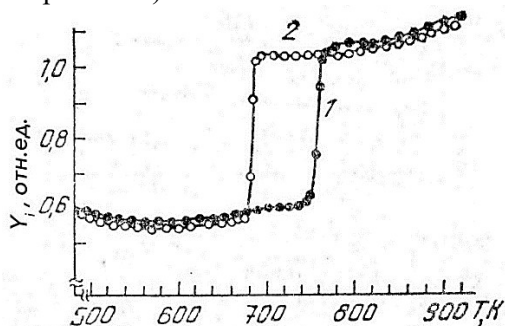


Рис.8.1. Зависимость выхода фотонов от температуры монокристалла (0001) Со в интервале, включающем температуру $\alpha \rightarrow \beta$ полиморфного превращения: 1 – нагрев, 2 – охлаждение.

Однако полного понимания механизма формирования возбужденных состояний при отлете частицы от поверхности на сегодняшний день нет. Можно говорить о различных моделях, таких как модель разрыва связей, основанная на теории Ландау–Зенера [5], модели зарядового обмена [6], модель локального термодинамического равновесия [7], ни одна из которых не способна описать все наблюдаемые закономерности.

Каждый из элементов таблицы Менделеева обладает своей собственной системой электронных уровней и, следовательно, каждому атому будет соответствовать индивидуальный набор оптических переходов. Поэтому определяя оптический спектр ионно-фотонной эмиссии, можно выяснить, из каких атомов состоит исследуемый образец. Такой метод анализа называется **ионно-фотонной спектроскопией (ИФС) (IBSCA – ion beam spectrochemical analysis, SCANIR – surface composition by analysis of neutral and ion impact radiation)**.

Схема метода показана на рис. 8.2. На поверхность исследуемого образца направляется анализирующий ионный пучок. Обычно это ионы благородных газов с энергиями в единицы или десятки кэВ. Распыленные атомарные частицы в возбужденном состоянии отлетают от поверхности. Характерное время жизни возбужденных атомов составляет порядка 10^{-9} с, приблизительно за такое время происходит время оптический переход. Как мы уже обсуждали, наиболее вероятные энергии распыленных частиц составляют несколько электронвольт. Поэтому можно оценить расстояние от поверхности, на котором наблюдается ореол свечения – 1-2 см. При достаточно мощном пучке первичных ионов этот ореол можно наблюдать невооруженным глазом через прозрачное окно вакуумной камеры.

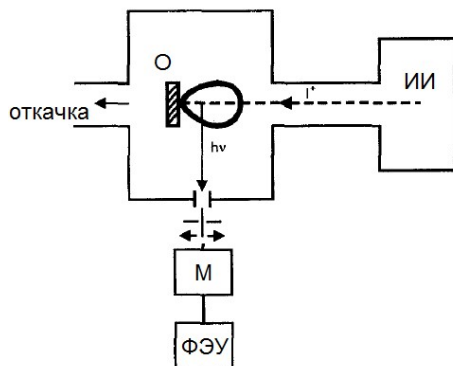


Рис.8.2. Схема регистрации оптических спектров ИФС. ИИ – источник ионов, О – образец, М – монохроматор.

Для того, чтобы записать спектр излучения, на светящийся ореол направляют входную щель оптического монохроматора. Удобно, что при этом сам монохроматор находится снаружи вакуумной камеры. Ось входной щели ориентируется вдоль поверхности, таким образом, чтобы в монохроматор не попадало излучение от поверхности мишени. Наиболее интенсивные линии практически всех элементов лежат в диапазоне длин волн 110–800 нм. Для регистрации спектра обычно используется дифракционная решетка, передающая спектр на ПЗС матрицу или фотоприемник (ФЭУ). В первом случае одновременно измеряется спектр во всем диапазоне исследуемых длин волн. Во втором случае за счет перемещения элементов монохроматора на ФЭУ

последовательно попадают различные длины волн. Это может создавать неудобства, однако такой способ обеспечивает большую чувствительность. Оптическое разрешение монохроматора может составлять 0,5 – 0,05 нм.

Пример спектра ионно-фотонной эмиссии меди при бомбардировке ионами калия показан на рис. 8.3. Рядом с линиями показаны длины волн. Линии, которые создаются возбужденными нейтральными атомами, на спектре обозначаются римской цифрой I, линии, создающиеся возбужденными однократно ионизированными атомами, обозначаются цифрой II, и т.д. В спектре видны как линии, соответствующие излучению атомов меди, так и линии калия. Линии калия возникают как из излучения первичного пучка ионов, так из-за того, что часть этих ионов имплантируется в мишень и затем распыляется. Кроме того, видна примесь натрия.

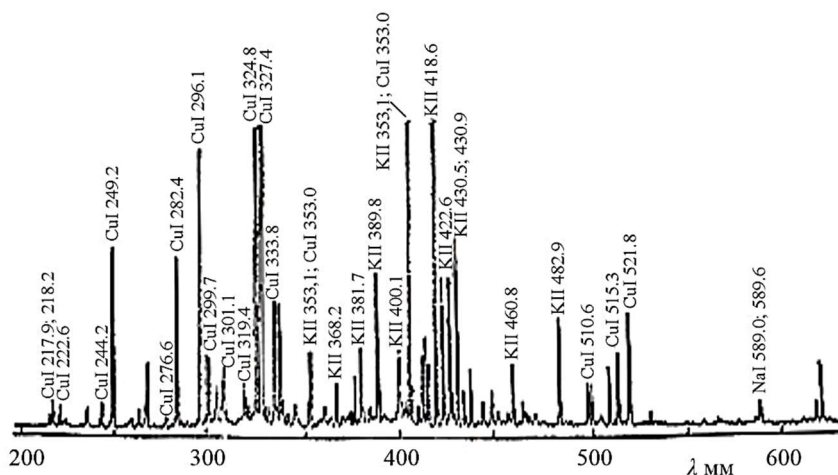


Рис. 8.3. Спектр ИФЭ меди при бомбардировке ионами K^+ с энергией 10 кэВ.

Подчеркнем, что даже в случае такой простой системы спектр состоит из большого количества линий, которые может быть непросто интерпретировать. Идентификация линий осуществляется с помощью таблиц и баз данных [8.9]. Сразу же отметим, что набор линий однозначно определяет химический элемент, однако не позволяет различать различные изотопы одного и того же элемента

(за исключением водорода, для которого спектр дейтерия хорошо отличим от основного изотопа). Интенсивность различных линий одного и того же элемента сильно различается. Она определяется вероятностью выхода частицы в соответствующем возбужденном состоянии и вероятностью излучения фотона с данной длиной волны. Для того, чтобы проводить элементный анализ, необходимо выбирать линии исследуемых элементов таким образом, чтобы они были достаточно интенсивными и не накладывались на другие линии.

Рассмотрим, чем определяется регистрируемая интенсивность линии (в единицах [фотон/с]), соответствующей переходу из начального состояния i в конечное состояние j в распыленных атомах сорта x – формула (8.1). Падающий ионный пучок с током I_0 выбивает из мишени $I_0 Y_x / e$ штук частиц сорта x . Если достигнут стационарный режим распыления, то есть состав распыленного вещества соответствует составу мишени, то парциальный коэффициент распыления равен произведению концентрации исследуемого компонента (в атомных долях) на полный коэффициент распыления: $Y_x = c_x Y$. Следующий множитель – отношение частиц сорта x , выбитых в возбужденном состоянии, к общему количеству частиц этого сорта, представляет собой вероятность выхода в возбужденном состоянии. Затем возбужденная частица может излучить фотон, перейдя в одной из более низких энергетических состояний. Таким образом, надо учесть отношение скорости перехода в интересующее нас состояние j к скоростям переходов в другие состояния. Множитель p описывает вероятность того, что возбуждение снимается именно излучательным образом (для диэлектриков эта вероятность близка к единице). Наконец, $f(\lambda)$ – эффективность системы регистрации фотонов, включающая телесный угол сбора фотонов, пропускание оптической системы и квантовую эффективность их детектора. Эта эффективность зависит, вообще говоря, от длины волны регистрируемого излучения.

$$I_x^{ij} = \frac{I_0}{e} Y_x \frac{N_x^i}{N_x} \frac{A_{ij}}{\sum_f A_{if}} p \cdot f(\lambda) \quad (8.1)$$

Чтобы осуществить без эталонный количественный анализ, то есть измерив интенсивность линии, рассчитать концентрацию

соответствующего химического элемента в образце, необходимо знать величины, входящие в последнюю формулу. Наибольшую сложность здесь вызывает вероятность выхода частицы в возбужденном состоянии, поскольку, как уже отмечалось, модели, точно описывающей эту вероятность, на сегодняшний день не существует. Другие проблемы связаны, например, с тем, что различные переходы имеют разные вероятности, и не все возбужденные атомы могут успевать высвечиваться в области, из которой собирается излучение. Поэтому на практике для количественного анализа используется методика эталонов, то есть мишеней с известной концентрацией примеси в такой же матрице. Тогда все вероятности, входящие в формулу (8.1), будут одними и теми же для эталонного (*standard*) и для исследуемого образцов, и, как несложно видеть, концентрация анализируемого элемента будет пропорциональна отношению интенсивности линий:

$$c = c_{st} \frac{I}{I_{st}}. \quad (8.2)$$

Это выражение верно для небольших примесей исследуемого элемента, для которых интенсивность линии пропорциональна концентрации. В более общем случае необходимо знать зависимость интенсивности от концентрации. При использовании относительных коэффициентов элементной чувствительности (*RSF*) (аналогично тому, как это делалось в МСВИ), эталонные образцы не требуются. Интенсивность линии анализируемого элемента сравнивается с интенсивностью линии элемента, составляющего матрицу.

При анализе МСВИ серьезное влияние на точность эксперимента оказывало наличие в вакуумной камере химически активных газов (химический эффект). Такие газы, адсорбируясь на поверхности, могли на несколько порядков менять вероятность ионизации распыленных частиц при выходе из мишени. В случае ИФС химически активные газы, такие как кислород, угарный газ, пары воды, аммиак, также могут менять вероятность выхода частицы в возбужденно состоянии. Поэтому анализ необходимо проводить в высоком или сверхвысоком вакууме (обычно $< 10^{-7}$ торр).

Чувствительность метода ИФЭ можно оценить аналогично тому, как это было сделано для МСВИ. Не рассматривая отдельно

значения вероятностей, входящих в формулу (8.1), приведем характерную величину квантового выхода ИФЭ (то есть среднего количества фотонов, эмитированных в расчете на один падающий ион). Эта величина составляет 10^{-5} фотон/ион (хотя и может меняться в пределах нескольких порядков в зависимости от сорта атомов и условий эксперимента). Тогда для телесного угла сбора излучения 10^{-2} страд (апертурный угол около 30°), пропускания оптической системы 0,5 и величине квантового выхода детектора 0,1 получим:

$$I_x^{ij} = \frac{I_0}{e} c_x \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2} \cdot 0,5 \cdot 0,1. \quad (8.3)$$

Тогда для того, чтобы сигнал превышал шум детектора (порядка 1 имп/с), для тока первичных ионов 10 мкА получим предельно обнаружимую концентрацию $c_x \sim 10^{-6}$ (концентрационных долей). На практике предельно обнаружимая концентрация ИФЭ для большинства элементов несколько больше (то есть чувствительность хуже), чем для МСВИ, а для щелочных и легких металлов эти величины близки для обоих методов.

Поскольку метод возбуждения отклика мишени – бомбардировка ионным пучком – в методе ИФС тот же, что и в случае МСВИ, возможна совершенно аналогичная процедура профилирования концентрации примеси по глубине. В качестве примера использования рассмотрим анализ многослойного покрытия $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ на натриево-известковом стекле, рисунок 8.4. Во время высокотемпературной обработки, используемой при создании такого покрытия, происходит диффузия щелочных металлов из стекла в покрытие.

Формы профилей концентрации кремния и титана, полученные разными методами, близки друг к другу. Однако профиль натрия существенно различается. В частности, на границах раздела сигнал даже выше, чем в матрице, откуда происходила диффузия натрия. Это объясняется сильными матричными эффектами, возникающими на поверхности и на границе раздела слоев. ИФЭ также показывает максимум на границе раздела оксидов кремния и титана, демонстрируя, что слой оксида кремния служит барьером для диффузии натрия. Однако этот максимум не так ярко выражен, как в МСВИ. Поэтому ИФЭ в данном случае дает более реалистичные результаты. Эти результаты были подтверждены

независимым исследованием с помощью другого метода анализа (РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия).

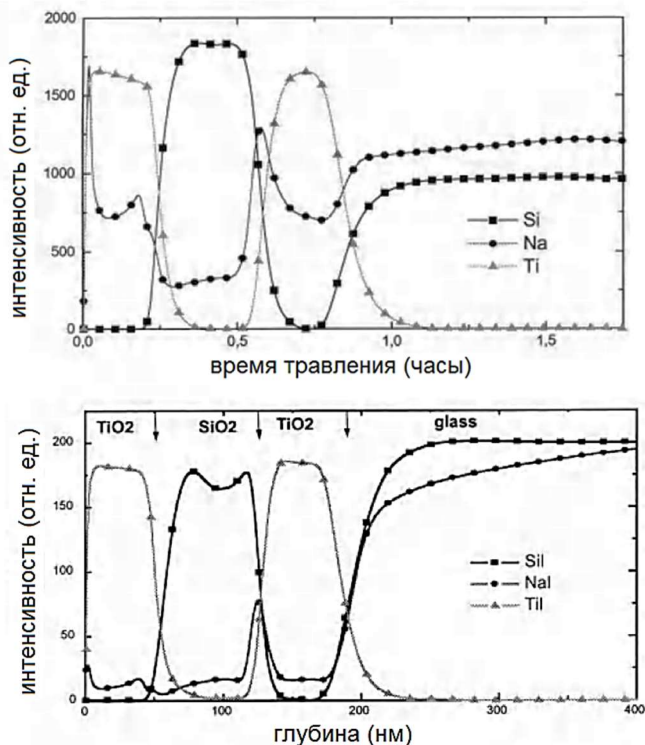


Рис. 8.4. Профили распределения концентрации компонентов по глубине, полученные методом МСВИ (а) и ИФС (б) в системе $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ на натриево-известковом стекле [10].

Еще один пример – анализ загрязнения почвы вблизи автомобильной дороги тяжелыми металлами, такими как Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn [11]. Прежде всего, сравнением с другим методом анализа (ААС – атомно-эмиссионная спектроскопия) было показано, что интенсивность аналитической линии каждого из компонентов пропорциональна его концентрации. Поскольку исследуемая система содержит очень большое количество компонентов, их предельно обнаруживаемая концентрация возрастает на 1–3 порядка из-за наложения линий. Поэтому для исследования выбирались линии достаточно интенсивные и разделяемые системой анализа. Было

обнаружено, что предельно обнаружимые концентрации указанных металлов составляют 10^{-7} – 10^{-5} атомных %, что превосходит чувствительность других методов, традиционно используемых для исследования примесей металлов в почвах.

8.2. Оптическая спектроскопия в тлеющем разряде

Распыленные ионным пучком возбужденные атомарные частицы высвечивают на расстоянии в 1-2 см от поверхности мишени. Однако если над поверхностью создать область плазмы, то возбуждение частиц (в основном электронным ударом или при столкновении с метастабильными атомами) и их последующее высвечивание будет происходить уже в этой области. Это позволяет описывать процессы распыления и возбуждения/высвечивания по отдельности. Образец выступает в роли, и для его распыления используются ионы плазмы, бомбардирующие поверхность. Метод анализа, основанный на таком принципе, называется **оптическая эмиссионная спектроскопия в тлеющем разряде** (*GD-OES – glow discharge optical emission spectroscopy*) [12-14]. Слово «эмиссионная» указывает, что измеряется именно излучение, а не поглощение. Эта методика развивалась с 1960-х годов и исторически использовалась прежде всего для исследования металлов и сплавов, затем распространившись на различные покрытия и полупроводниковые материалы.

Тлеющий разряд возникает при давлениях порядка 0,1–10 торр, если напряжение между электродами превышает пробойное напряжение. Это пробойное напряжение описывается законом Пашена (рис. 8.5) и зависит от сорта газа (в данном случае обычно используется аргон) и произведения расстояние между электродами на давление. Для возникновения разряда количество электронов, возникающих между катодом и анодом, должно увеличиваться по мере их распространения. Слева от минимума на кривой Пашена концентрация газа слишком маленькая, и для возникновения разряда нужно увеличивать давление или длину разрядного промежутка (увеличивать количество столкновений электронов с атомами, в результате которых может произойти ионизация), либо увеличивать напряжение (увеличивать вероятность ионизации). Справа от минимума концентрация, наоборот слишком большая, и

электрон, проходя расстояние между столкновениями, не успевает получить от электрического поля достаточно энергии для эффективной ионизации. Подробно закономерности тлеющего разряда описаны, например, в [15].

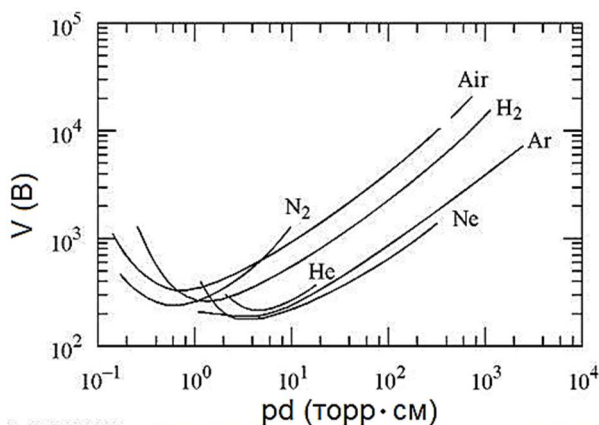


Рис. 8.5. Кривая Пашена для различных газов.

Одна из конфигураций области разряда, используемых для реализации методики, разработана Гриммом [16] и показана на рисунке 8.6. Выбрана конфигурация с полым катодом. Держатель образца через вакуумное уплотнение закрепляется на аноде, система откачивается до высокого вакуума. Поскольку, в отличие от МСВИ, сверхвысокий вакуум не требуется, откачка небольшого объема лампы происходит достаточно быстро. В полость лампы напускается аргон, и между катодом и образцом возникает тлеющий разряд. Особенность такого источника заключается в маленьком расстоянии между краем катода и поверхностью образца составляет $0,1 - 0,2$ мм. Это расстояние соответствует положению слева от минимума кривой Пашена, и разряд в этом месте не возникает. Раз область разряда ограничена апертурой катода (около 5 мм), стенки камеры не распыляются и не вносят вклад в спектр исследуемого материала. Разряд возникает в тех местах, где расстояние между электродами больше, и занимает всю камеру. В аномальном режиме тлеющего разряда (при достаточно высоком напряжении между катодом и анодом) разряд достаточно равномерно распределен по всей поверхности образца внутри апертуры катода. Конфигурация

Гримма обеспечивает высокую стабильность анализа. Для того, чтобы исследовать диэлектрические мишени, используется высокочастотное переменное напряжение. Меняющийся потенциал на непроводящей мишени предотвращает её зарядку, которая сделала бы невозможным анализ при постоянном потенциале.

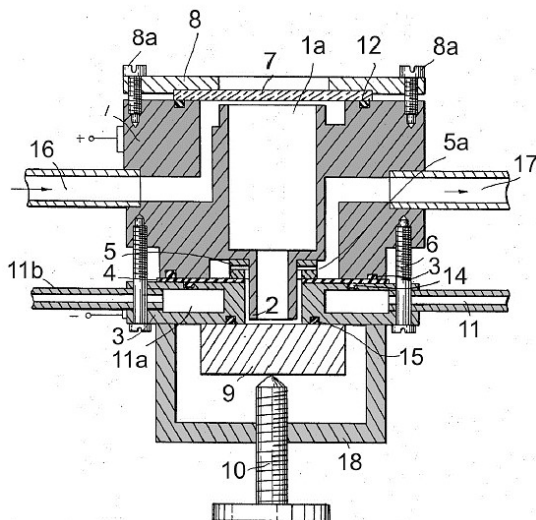


Рис. 8.6. Конструкция лампы Гримма (из патента). 2 – полый катод, 7 – прозрачное окно, 9 – образец, 11 – подвод воды для охлаждения образца, 16, 17 – напуск и откачка газа.

Как и ионно-фотонная спектроскопия, с точки зрения количественного анализа данный метод не является безэталонным. Для того, чтобы численно определить концентрацию химических элементов в мишени, необходима калибровка. В первом приближении для калибровки можно использовать уравнение, описывающее интенсивность линии на длине волны λ элемента сорта E , содержащегося в мишени M концентрации $c_{E,M}$:

$$I_{E,M}^{\lambda} = R_E^{\lambda} c_{E,M} q_M. \quad (8.4)$$

В этом уравнении подразумевается, что процессы распыления (описываемый скоростью травления q_M в [мг/с] и зависящей от материала мишени) и излучения (описываемый выходом излучения R_E) независимы. В этом случае интенсивность линии излучения пропорциональна концентрации атомов данного сорта в объеме

разряда, которая, в свою очередь, пропорциональна произведению общей скорости травления на концентрацию атомов данного сорта в мишени. Процессы распыления и излучения независимы, если распыленный материал, попадая в разряд, не меняет существенным образом его свойств. В большинстве случаев это так, поскольку концентрация распыленного материала мишени в объеме плазмы не превосходит 10^{-3} от собственных атомов плазмы. Поэтому матричные эффекты проявляются в данном методе анализа очень слабо.

Коэффициент распыления зависит от свойств разряда – в первую очередь, тока и напряжения. Если используются одни и те же условия анализа, то можно использовать для калибровки скорости травления и выхода излучения эталоны близкого состава. После этого по измеренной интенсивности выбранной линии определяют концентрацию элемента. Такая калибровка в данном методе анализа называется нормальной. Ещё один вариант калибровки – относительная: использование отношения интенсивностей линий различных элементов в одном и том же образце:

$$\frac{I_{E,M}}{I_{P,M}} = \frac{R_E}{R_P} \frac{c_{E,M}}{c_{P,M}}. \quad (8.5)$$

В этом случае скорость травления сокращается, и необходимо знать только отношение выходов излучения элементов. Считая, что при анализе записаны линии всех элементов, составляющих образец, и суммарная концентрация этих элементов равна единице, можно рассчитать концентрацию каждого из них. Более точный количественный анализ возможен при учете возможного наложения линий различных элементов, фонового сигнала детектора, квадратичных поправок из-за самопоглощения линий в области плазмы и т.д. [17].

Чувствительность метода составляет до 10^{-6} в зависимости от анализируемого элемента и скорости травления. Современные детекторы на основе ФЭУ с автоматически изменяемым усилением позволяют получать соответствующий динамический диапазон измерений. Латеральное разрешение определяется диаметром области разряда на образце – несколько миллиметров. Одновременно исследуется вся эта область, то есть данные о составе получаются усредненными. Можно уменьшить диаметр области анализа до

значений около миллиметра, используя катод с меньшей апертурой, однако тогда ухудшится и чувствительность методики.

Во время проведения анализа записывается зависимость интенсивности выбранных линий от времени. Чтобы пересчитать её в зависимость концентрации от глубины, то есть восстановить профиль распределения элементов, после проведения эксперимента измеряют общую глубину кратера травления и определяют среднюю скорость движения поверхности при травлении [нм/с]. Скорость травления, в зависимости от параметров разряда и материала мишени, обычно лежит в пределах 0,1 – 100 нм/с. Нужно понимать, что при таком способе пересчета могут возникать ошибки из-за различного коэффициента распыления слоев разного состава, то есть неравномерного по глубине травления. Пример формы кратера травления, определенной с помощью оптического интерферометра, показан на рис. 8.7. Поскольку в основе метода лежит распыление поверхности ионами плазмы, в первый момент анализа разрешение по глубине определяется глубиной выхода распыленных атомов, то есть составляет менее чем 1 нм. Однако по мере продвижения в глубину образца разрешение ухудшается из-за того, что травление происходит неравномерно по площади. Понятно, что метод принципиально является разрушающим.

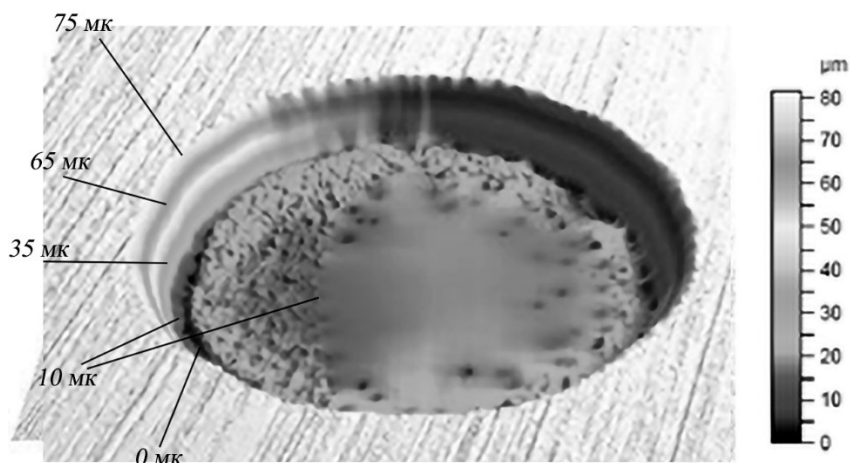


Рис. 8.7. Кратер травления на поверхности магния. Напряжение разряда 800 В, ток 20 мА, время травления 265 с, диаметр кратера 4 мм [17].

Пример анализа, демонстрирующий высокое разрешение метода по глубине, показан на рис. 8.8 [18]. Исследовалось композитное покрытие MoS_2/Pb , нанесенное на поверхность стали с помощью магнетронного напыления. Перед осаждением покрытия на поверхности формировался слой титана толщиной 200 нм для улучшения адгезии покрытия и для повышения прочности системы. MoS_2 – твердый лубрикант, структура которого аналогична графиту. Антифрикционные свойства таких систем обусловлены тем, что отдельные слои (плоскости углерода в графите или MoS_2 в дисульфиде молибдена) слабо связаны между собой и легко смещаются при нагрузке. В отличие от графита, MoS_2 может использоваться в вакуумных условиях, но в атмосферных условиях он чувствителен к парам воды. Легирование свинцом было использовано для снижения влияния влажности. В результате легирования вместо разупорядоченной структуры, возникающей при магнетронном осаждении чистого дисульфида молибдена, возникла слоистая структура, показанная на рис. 8.8. Толщина слоя составляет 2-5 нм.

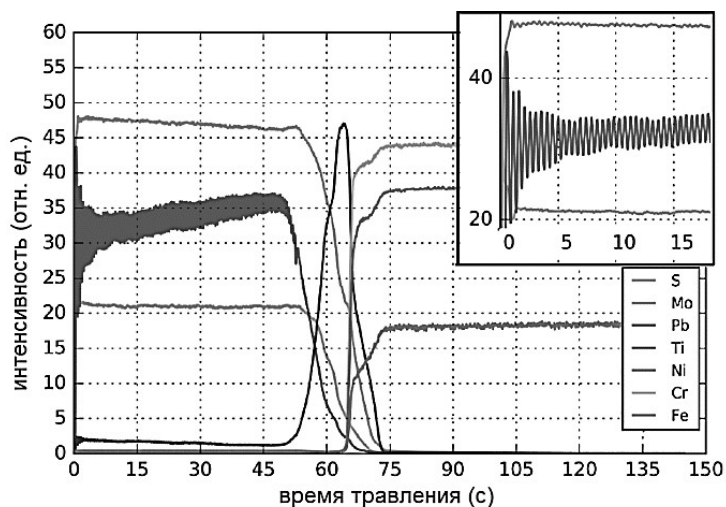


Рис. 8.8. Зависимости интенсивности сигналов различных химических элементов в покрытии MoS_2/Pb на стали. На врезке показан участок спектра, содержащий начало сигнала свинца [18].

Еще один пример связан с исследованием дейтерия, имплантированного в вольфрам [19]. Такая задача обусловлена с тем, что удержание и накопление изотопов водорода в приповерхностных слоях стенки термоядерного реактора сильно влияет на свойства материала, из которого сделана эта стенка. Один из используемых материалов – вольфрам. Ионы D_2^+ с энергией 3 кэВ имплантировали с различными флюенсами. Глубина проникновения ионов в таких условиях составляет около 20 нм, однако профили на рис. 8.9. простираются до глубин в десятки мкм. Это вызвано диффузией дейтерия. Кроме того, можно обратить внимание на то, что по оси ординат значения меняются в пределах трех порядков, и на больших глубинах сигнал все еще надежно регистрируется. Это говорит о высокой чувствительности методики к дейтерию. Для каждой дозы показаны несколько экспериментальных кривых, полученных на разных образцах. Кривые повторяют друг друга с высокой точностью, это говорит о воспроизводимости результатов.

Завершая рассмотрение ионно-фотонной спектроскопии отметим, что часть распыленных в возбужденном состоянии атомов приводит к эмиссии фотонов. Поэтому ионно-фотонная спектрометрия меньше подвержена матричным и химическим эффектам, чем МСВИ.

Оптическая эмиссионная спектрометрия в тлеющем разряде использует возбуждение распыленных атомов в области плазмы, которая и распыляет образец.

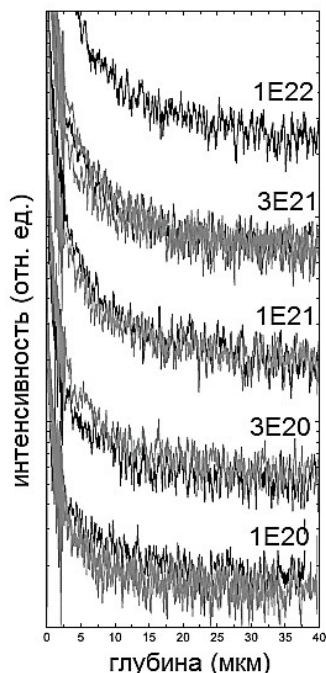


Рис. 8.9. Профили распределения дейтерия, имплантированного при энергии 3 кэВ на молекулу в вольфрам. Глубина травления 40 мкм. Указаны дозы облучения [19].

Для количественного определения концентрации примеси можно использовать внешние эталоны или относительные коэффициенты элементной чувствительности.

Литература

1. С.С. Поп, С.Ф. Белых, В.Г. Дробнич, В.Х. Ферлегер. Ионно-фотонная эмиссия металлов. Ташкент: ФАН. (1989).
2. M. Suchańska. *Progr. Surf. Sci.* **54**, 165 (1997).
3. Ю.А. Бандурин, В.И. Бачурин, В.Г. Дробнич, С.С. Поп., В.С. Черныш, В.Е. Юрасова. Письма в ЖТФ, 1982, **8**, 760 (1982).
4. Y.A. Bandurin, V.I. Bachurin, V.G. Drobnich, S.S. Pop, V.S. Chernysh, V.E. Yurasova. *Proc. of X Vacuum Congress, Madrid*, 1983, p. 73.
5. M.L. Yu. *Nucl. Instr.. Meth.*, В **18**, 642 (1986).
6. J.M. Schroeer. *Surf. Sci.* **35**, 485 (1973).
7. C.A. Andersen, J.R. Hinthorne. *Anal. Chem.* **45**, 1421 (1973).
8. А.Н. Зайдель, В.К. Прокофьев, С.М. Райский, В.А. Славный, Е.Я. Шрейдер. Таблицы спектральных линий. Наука, 1969.
9. grotrian.nsu.ru
10. V. Rupertus. *Ion Beam Spectrochemical Analysis (IBSCA)*. In: G. Friedbacher, H. Bubert (Eds.), *Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications*. Wiley-VCH (2011)
11. І.Є. Митропольський, В.В. Кузьма, В.Г. Дробнич. Аналітичні можливості іон-фотонної спектроскопії для екологічного моніторингу. Журнал нано- та електронної фізики, **5**, 03051 (2013).
12. R. Payling, D. Jones, A. Bengtson (Eds.). *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*. Wiley, 1997.
13. T. Nelis, R. Payling. *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy. A Practical Guide*. RSC, 2003.
14. A. Vesel, R. Zaplotnik, G. Primc, M. Mozetic.. *J. Vac. Sci. Tech.*, **A 41**, 040801 (2023).
15. Ю.П. Райзер. Физика газового разряда. Интеллект, 2009.
16. W. Grimm. *Spectrochim. Acta B* **23**, 443 (1968).
17. Z. Weiss. *J. Anal. At. Spectrom.* **10**, 1038 (2015).
18. H. Li, G. Zhang, L. Wang. *Wear*, **350–351**, 1 (2016).
19. C.N. Taylor, M. Shimada. *Nuclear Materials and Energy*, **16** 29 (2018)

Глава 9

СПЕКТРОСКОПИЯ ИОННО-ИНДУЦИРОВАННОГО ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

9.1. Введение

Как отмечалось во Введении к этой книге взаимодействие пучка ускоренных ионов с поверхностью твердых тел сопровождается целым рядом разнообразных явлений. Одним из них является испускание характеристического рентгеновского излучения, которое лежит в основе метода элементного анализа **ионно-индуцированного характеристического рентгеновского излучения (ИИХРИ)** или PIXE (*particle induced x-ray emission*). Эмиссия рентгеновского излучения впервые наблюдалась в работах Джеймса Чедвика в 1913 году, однако интенсивность процесса не позволяла использовать его в аналитических методах [1]. В процессе развития ускорительной техники, а также развития рентгеновской спектрометрии было признано, что метод ИИХРИ позволяет проводить многоэлементный анализ даже на сложных матрицах. Ценность этого метода была впервые продемонстрирована в Лундском технологическом институте (Швеция) в 1970 году Йоханссоном. В последствии метод разрабатывался его коллегами Аксельссоном и Йоханссоном [2]. Суть метода состоит в том, что пучок протонов или других атомных частиц, ускоренных до энергии от сотен кэВ до нескольких МэВ, возбуждает в атомах исследуемого материала характеристическое рентгеновское излучение, которое регистрируются с помощью детектора. Поскольку характер рентгеновского излучения определяется электронной структурой атома, находящегося в составе облучаемой мишени, спектр излучения содержит информацию об элементном составе облучаемого материала и позволяет получить качественную и количественную информацию об исследуемом объекте.

Этот метод получил широкое распространение в лабораториях многих стран, занимающихся диагностикой элементного состава вещества за счет простоты подготовки образцов, быстрого проведения неразрушающих высокочувствительных измерений и относительно несложного анализа результатов. В НИИЯФ МГУ метод ИИХРИ разрабатывался Петуховым [3].

9.2. Физические основы метода

Рассмотрим механизм возникновения характеристического рентгеновского излучения, возникающего при облучении материалов пучками ускоренных протонов. Двигаясь в твердом теле, протон сталкивается с составляющими его атомами. При достаточно высокой энергии начальной энергии E_p протон «пронизывает» электронную оболочку атома и сталкивается с электроном, находящемся на одной из внутренних К, L или M-оболочек, оставляя атом образца в энергетически возбужденном состоянии. Энергия, переданная электрону в таком столкновении, определяется выражением (1.2). Если эта энергия выше энергии связи электрона на соответствующем уровне, электрон покинет атом, и на его месте возникнет вакансия. Данные, представленные в Таблице 1, показывают, что энергия связи электронов на внутренних оболочках составляют для разных атомов величину от десятков эВ и выше. Поэтому, поскольку масса протона в 1830 раз выше массы электрона, согласно выражению (1.2), энергия пучка протонов в ИИХРИ должна составлять сотни кэВ и выше. Необходимо отметить, что при оценке энергии протонов E_p , необходимой для ионизации оболочки оценка согласно выражению (1.2), предполагалось взаимодействие протона со свободным электроном. Однако, поскольку электроны находятся на К и L оболочках в связанном состоянии, их эффективная масса больше массы свободного электрона. Это приводит к тому, что энергия ионизации оболочки за счет соотношения m/M может достигаться при более низких энергиях E_p .

Обычно в методе используются зондирующие частицы в диапазоне 1-5 МэВ/а.е.м. Однако в связи с тем, что ионы с энергией близкой к величине 100 кэВ проникают в мишень на относительно небольшие глубины, многие исследователи использовали указанные энергии зондирующих ионов для изучения приповерхностных слоев.

Образовавшиеся в результате протонного облучения вакансии заполняются переходами электронов с более высоких энергетических уровней. При этом разность энергий связи на уровнях, участвующих в таком переходе, может выделяться в виде кванта рентгеновского излучения (см. рисунок 9.1,а).

Таблица 9.1. Энергии фотонов в электронвольтах для основных линий излучения K-, L- и M-оболочек [4].

Элемент	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$	$L\alpha_1$	$L\alpha_2$	$L\beta_1$	$L\beta_2$	$L\gamma_1$	$M\alpha_1$
3 Li	54.3								
4 Be	108.5								
5 B	183.3								
6 C	277								
7 N	392.4								
8 O	524.9								
9 F	676.8								
10 Ne	848.6	848.6							
11 Na	1,040.98	1,040.98	1,071.1						
12 Mg	1,253.60	1,253.60	1,302.2						
13 Al	1,486.70	1,486.27	1,557.45						
14 Si	1,739.98	1,739.38	1,835.94						
15 P	2,013.7	2,012.7	2,139.1						
16 S	2,307.84	2,306.64	2,464.04						
17 Cl	2,622.39	2,620.78	2,815.6						
18 Ar	2,957.70	2,955.63	3,190.5						
19 K	3,313.8	3,311.1	3,589.6						
20 Ca	3,691.68	3,688.09	4,012.7	341.3	341.3	344.9			
21 Sc	4,090.6	4,086.1	4,460.5	395.4	395.4	399.6			
22 Ti	4,510.84	4,504.86	4,931.81	452.2	452.2	458.4			
23 V	4,952.20	4,944.64	5,427.29	511.3	511.3	519.2			
24 Cr	5,414.72	5,405.509	5,946.71	572.8	572.8	582.8			
25 Mn	5,898.75	5,887.65	6,490.45	637.4	637.4	648.8			
26 Fe	6,403.84	6,390.84	7,057.98	705.0	705.0	718.5			
27 Co	6,930.32	6,915.30	7,649.43	776.2	776.2	791.4			
28 Ni	7,478.15	7,460.89	8,264.66	851.5	851.5	868.8			
29 Cu	8,047.78	8,027.83	8,905.29	929.7	929.7	949.8			
30 Zn	8,638.86	8,615.78	9,572.0	1,011.7	1,011.7	1,034.7			
31 Ga	9,251.74	9,224.82	10,264.2	1,097.92	1,097.92	1,124.8			
32 Ge	9,886.42	9,855.32	10,982.1	1,188.00	1,188.00	1,218.5			
33 As	10,543.72	10,507.99	11,726.2	1,282.0	1,282.0	1,317.0			
34 Se	11,222.4	11,181.4	12,495.9	1,379.10	1,379.10	1,419.23			
35 Br	11,924.2	11,877.6	13,291.4	1,480.43	1,480.43	1,525.90			
36 Kr	12,649	12,598	14,112	1,586.0	1,586.0	1,636.6			
37 Rb	13,395.3	13,335.8	14,961.3	1,694.13	1,692.56	1,752.17			
38 Sr	14,165	14,097.9	15,835.7	1,806.56	1,804.74	1,871.72			
39 Y	14,958.4	14,882.9	16,737.8	1,922.56	1,920.47	1,995.84			
40 Zr	15,775.1	15,690.9	17,667.8	2,042.36	2,039.9	2,124.4	2,219.4	2,302.7	2,302.7

Таблица 9.1 (Продолжение)

Элемент	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$	$L\alpha_1$	$L\alpha_2$	$L\beta_1$	$L\beta_2$	$L\gamma_1$	$M\alpha_1$
41 Nb	16,615.1	16,521.0	18,622.5	2,165.89	2,163.0	2,257.4	2,367.0	2,461.8	
42 Mo	17,479.34	17,374.3	19,608.3	2,293.16	2,289.85	2,394.81	2,518.3	2,623.5	
43 Tc	18,367.1	18,250.8	20,619	2,424	2,420	2,538	2,674	2,792	
44 Ru	19,279.2	19,150.4	21,636.8	2,558.55	2,554.31	2,683.23	2,836.0	2,964.5	
45 Rh	20,216.1	20,073.7	22,723.6	2,696.74	2,692.05	2,834.41	3,001.3	3,143.8	
46 Pd	21,177.1	21,020.1	23,818.7	2,838.61	2,833.29	2,990.22	3,171.79	3,328.7	
47 Ag	22,162.92	21,990.3	24,942.4	2,984.31	2,978.21	3,150.94	3,347.81	3,519.59	
48 Cd	23,173.6	22,984.1	26,095.5	3,133.73	3,126.91	3,316.57	3,528.12	3,716.86	
49 In	24,209.7	24,002.0	27,275.9	3,286.94	3,279.29	3,487.21	3,713.81	3,920.81	
50 Sn	25,271.3	25,044.0	28,486.0	3,443.98	3,435.42	3,662.80	3,904.86	4,131.12	
51 Sb	26,359.1	26,110.8	29,725.6	3,604.72	3,595.32	3,843.57	4,100.78	4,347.79	
52 Te	27,472.3	27,201.7	30,995.7	3,769.33	3,758.8	4,029.58	4,301.7	4,570.9	
53 I	28,612.0	28,317.2	32,294.7	3,937.65	3,926.04	4,220.72	4,507.5	4,800.9	
54 Xe	29,779	29,458	33,624	4,109.9	—	—	—	—	
55 Cs	30,972.8	30,625.1	34,986.9	4,286.5	4,272.2	4,619.8	4,935.9	5,280.4	
56 Ba	32,193.6	31,817.1	36,378.2	4,466.26	4,450.90	4,827.53	5,156.5	5,531.1	
57 La	33,441.8	33,034.1	37,801.0	4,650.97	4,634.23	5,042.1	5,383.5	5,788.5	833
58 Ce	34,719.7	34,278.9	39,257.3	4,840.2	4,823.0	5,262.2	5,613.4	6,052	883
59 Pr	36,026.3	35,550.2	40,748.2	5,033.7	5,013.5	5,488.9	5,850	6,322.1	929
60 Nd	37,361.0	36,847.4	42,271.3	5,230.4	5,207.7	5,721.6	6,089.4	6,602.1	978
61 Pm	38,724.7	38,171.2	43,826	5,432.5	5,407.8	5,961	6,339	6,892	—
62 Sm	40,118.1	39,522.4	45,413	5,636.1	5,609.0	6,205.1	6,586	7,178	1,081
82 Pb	74,969.4	72,804.2	84,936	10,551.5	10,449.5	12,613.7	12,622.6	14,764.4	2,345.5
83 Bi	77,107.9	74,814.8	87,343	10,838.8	10,730.91	13,023.5	12,979.9	15,247.7	2,422.6
84 Po	79,290	76,862	89,800	11,130.8	11,015.8	13,447	13,340.4	15,744	—
85 At	81,520	78,950	92,300	11,426.8	11,304.8	13,876	—	16,251	—
86 Rn	83,780	81,070	94,870	11,727.0	11,597.9	14,316	—	16,770	—
87 Fr	86,100	83,230	97,470	12,031.3	11,895.0	14,770	14,450	17,303	—
88 Ra	88,470	85,430	100,130	12,339.7	12,196.2	15,235.8	14,841.4	17,849	—
89 Ac	90,884	87,670	102,850	12,652.0	12,500.8	15,713	—	18,408	—
90 Th	93,350	89,953	105,609	12,968.7	12,809.6	16,202.2	15,623.7	18,982.5	2,996.1
91 Pa	95,868	92,287	108,427	13,290.7	13,122.2	16,702	16,024	19,568	3,082.3
92 U	98,439	94,665	111,300	13,614.7	13,438.8	17,220.0	16,428.3	20,167.1	3,170.8
93 Np	—	—	—	13,944.1	13,759.7	17,750.2	16,840.0	20,784.8	—
94 Pu	—	—	—	14,278.6	14,084.2	18,293.7	17,255.3	21,417.3	—
95 Am	—	—	—	14,617.2	14,411.9	18,852.0	17,676.5	22,065.2	—

Энергия образованного кванта зависит только от энергии переходов между электронными уровнями, которые являются характерными для каждого элемента. Поскольку каждый атом имеет определенное конечное число уровней, между которыми возможны

переходы определенного типа, **характеристическое рентгеновское излучение (ХРИ)** представляет собой дискретный линейчатый спектр.

Рентгеновские линии, возникающие при переходах электронов на одноименную оболочку, составляют одну спектральную серию (K-, L-, M- серии), представлены на рис. 9.1,б. Таким образом информация о составе облучаемого протонами материала содержится в спектре рентгеновского излучения (см. рис.9.2).

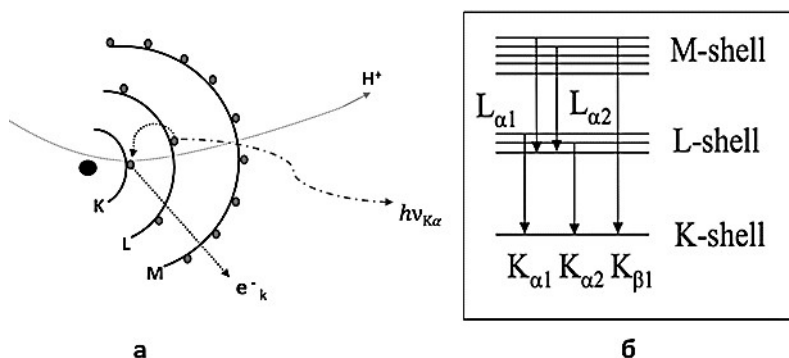


Рис. 9.1. а – схема возникновения ИИХРИ, б – спектральные линии ХРИ.

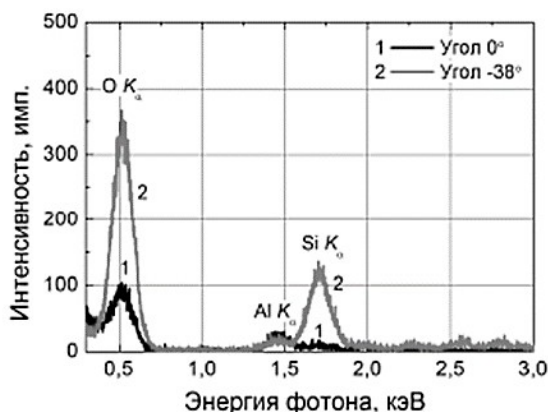


Рис. 9.2. Спектр ИИХРИ от подложки Al_2O_3 с массивом ориентированных углеродных нанотрубок (УНТ) толщиной 4-6 мкм. Образец облучался протонами с энергией 150 кэВ, падающими под различными углами к поверхности. В спектре выделяются линии $K\alpha$ Al и $K\alpha$ O, а также наблюдается линия $K\alpha$ Si, по мнению авторов покрывающего стенки УНТ [5].

Как уже отмечалось энергия испускаемого фотона определяется разностью энергий уровней n , между которыми был совершен переход $f \rightarrow i$:

$$E = |E_{nf} - E_{ni}| = h\nu. \quad (9.1)$$

Поскольку внутренние электроны испытывают экранирование кулоновского потенциала со стороны внешних оболочек, можно сказать, что они находятся в поле с зарядом:

$$Ze_{\text{эф}} = (Z - a_{\text{эк}}). \quad (9.2)$$

где $a_{\text{эк}}$ – постоянная полного экранирования. Тогда энергию внутреннего электрона можно будет представить по аналогии с атомом водорода в виде:

$$E_n = -(Z - a_{\text{эк}})^2 Ry \frac{1}{n^2}. \quad (9.3)$$

где Ry (Ридберг) – потенциал ионизации атома водорода равный 13.6 эВ.

В таком случае энергия, соответствующая переходу внешнего электрона на вакантное состояние внутренней оболочки, будет представлена в виде:

$$E = |E_{n_f} - E_{n_i}| = h\nu = \left[\frac{(Z - a_{\text{эк}}^f)^2}{n_f^2} - \frac{(Z - a_{\text{эк}}^i)^2}{n_i^2} \right] Ry. \quad (9.4)$$

Теоретический расчет постоянной экранирования представляет трудоемкую задачу поэтому на практике используются экспериментальные данные. Величина $a_{\text{эк}}$ зависит от главного и орбитального квантовых чисел, величины заряда ядра и варьируется в масштабах от 1 до 20. Для упрощения аналитических выражений вводится средняя величина постоянной экранирования и тогда выражение 9.4 принимает следующий вид:

$$E = h\nu = (Z - a)^2 Ry \left[\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right] \quad (9.5)$$

или:

$$\sqrt{\frac{E}{Ry}} = (Z - a) \sqrt{\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}}. \quad (9.6)$$

известное как закон Мозли, позволяющее вычислять порядковый номер Z элемента, испускающего ХРИ. На рис. 9.3 представлен пример диаграммы Мозли.

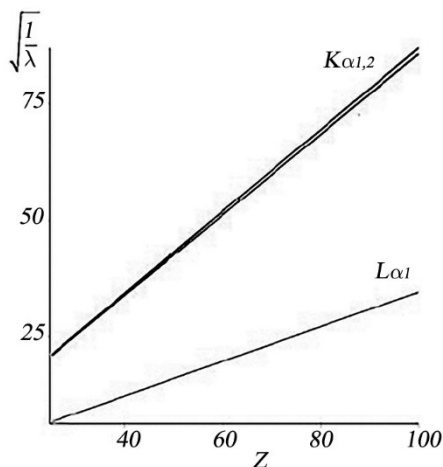


Рис. 9.3. Диаграммы Мозли для $K\alpha_{1,2}$ линий К-серии и $L\alpha_1$ линии L-серии.

С развитием экспериментальной техники и разрешающей способности детектирующих систем была обнаружена тонкая структура линий ХРИ. Набор тесно расположенных энергетических уровней в электронных оболочках объясняется взаимодействием собственного магнитного момента электрона с орбитальным моментом, т.е. спин-орбитальным взаимодействием и зависимости энергии электронного уровня от квантового числа j . Учет этого процесса приводит выражение 9.3 к виду:

$$E_{nlj} = -Ry \left[\frac{(Z - a_{\text{ЭК}}^1)^2}{n^2} + \frac{\alpha^2 (Z - a_{\text{ЭК}}^2)^4}{n^3} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right] \quad (9.7)$$

В одноэлектронном атоме энергия состояния вырождена по орбитальному квантовому числу l , которое определяет квадрат модуля орбитального момента импульса электрона $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$. В многоэлектронных атомах это вырождение снимается, и энергия одноэлектронного состояния дополнительно зависит от квантового числа j , определяющего квадрат модуля полного момента импульса электрона $J^2 = \hbar^2 j(j+1)$. Полный момент импульса электрона включает орбитальный момент импульса и спин электрона:

$$j = \begin{cases} l \pm s, l \neq 0 \\ s, l = 0 \end{cases} \quad (9.8)$$

где s модуль спина электрона равный $1/2$.

Для описания одноэлектронных состояний вводится понятие электронной подоболочки, описываемой квантовыми числами n , l и j и содержит $2j+1$ одноэлектронных состояний. Переходы между состояниями подчиняются правилам отбора, являющимися законами сохранения момента импульса и четности квантовой системы:

$$\Delta l = \pm 1; \Delta j = \pm 1, 0. \quad (9.9)$$

Пример энергетической схемы электронных переходов с учетом тонкой структуры атома представлен на рис. 9.4, а на рис. 9.5 показаны расщепленные К и L серии циркония.

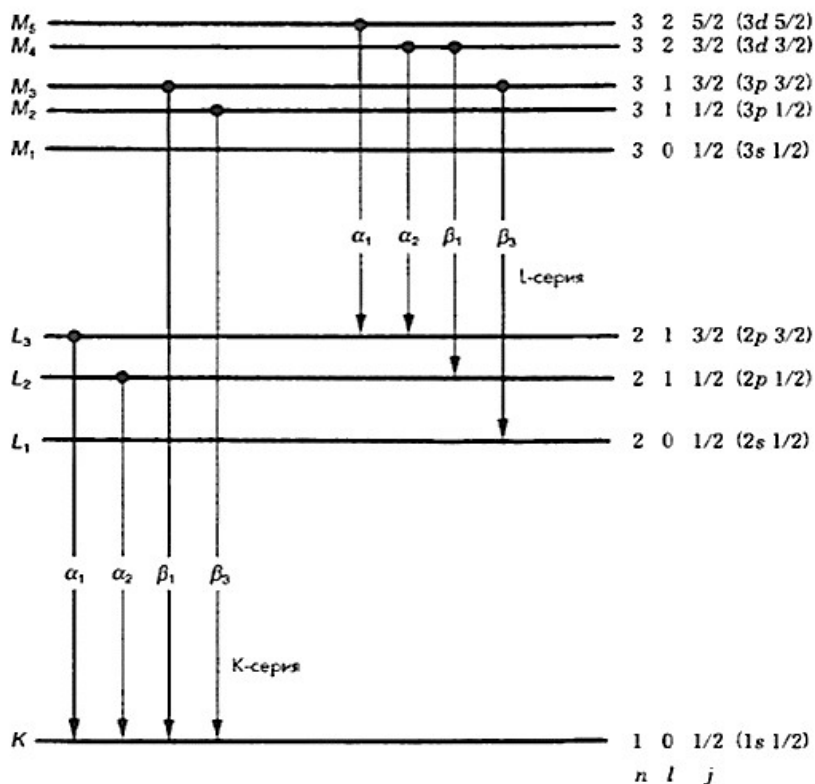


Рис. 9.4. Диаграмма К и L линий с учетом тонкой структуры.

Определение абсолютной концентрации элементов составляющих исследуемую мишень представляет достаточно сложную

задачу. Возбуждаемое ИИХРИ ослабляется атомами мишени из-за его поглощения при прохождении через структуру образца. Ослабление описывается формулой Бугера–Ламберта–Бера.

$$I(t) = I(0)e^{-\mu t}. \quad (9.10)$$

Сигнал рентгеновского излучения, возникающего в слое толщиной Δx при взаимодействии пучка протонов с многокомпонентной мишенью, регистрируемого детектором, может быть записан в виде:

$$Y_i(x) = QN\Delta x\sigma(x)\omega I(0)e^{-\mu t/\cos\theta}\eta\frac{d\Omega}{4\pi} \quad (9.11)$$

где Y_i – излучение атомов i – го сорта на глубине x , Q – число упавших на мишень протонов, N – объемная концентрация атомов, $\sigma(x)$ – сечение ионизации на глубине x , μ – коэффициент поглощения рентгеновского излучения, ω – выход флуоресценции, θ – угол детектирования, $\eta d\Omega$ – эффективность детектора и его телесный угол, $I(0)$ – плотность потока налетающих частиц на глубине x .

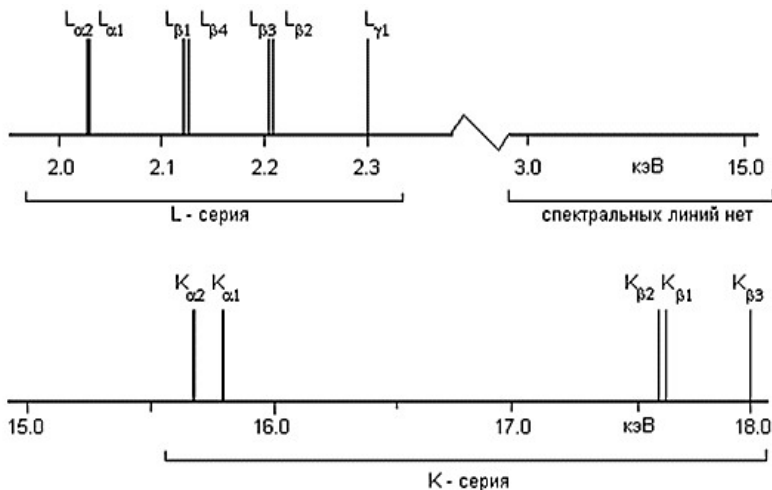


Рис. 9.5. К и L серии циркония.

Полный регистрируемый выход рентгеновского излучения тогда можно описать:

$$Y = \int_{i=1}^n \int_{x=0}^R Y_i(x) dx \quad (9.12)$$

где n – количество элементов в матрице, R – пробег протонов в

мишени. Вторичная флуоресценция генерируется вследствие поглощения атомами i -типа рентгеновского излучения от более тяжелых атомов j -типа.

Из выражения (9.12) следует разрешающая способность метода ИИХРИ по глубине. Как отмечалось выше, за возникновение ХРИ ответственны столкновения протонов с атомами мишени. Такие столкновения могут происходить на разных глубинах. Однако сигнал ХРИ не несет информации на какой глубине произошло событие. Регистрируемый сигнал ХРИ является интегральным по отношению ко всем событиям индуцирования излучения. Таким образом, разрешение по глубине метода ИИХРИ практически определяется пробегом зондирующих ионов в мишени до момента, когда переданная K и L электронам энергия будет превышать энергию связи этих электронов.

Сечение ионизации K -оболочки различных атомов в зависимости от энергии протонов показана на рис. 9.6. Как видно из рис. 9.6 максимальная величина сечения ионизации убывает с ростом атомного номера мишени, причем положение максимума кривой смещается в область более высоких начальных энергий протонов E_p . Очевидно, что смещение максимума связано с возрастанием энергии связи K -электронов с увеличением порядкового номера элемента.

Представленные на рис. 9.6 зависимости показывают, что ИИХРИ обладает по сравнению с другими методами ионно-пучкового анализа чувствительностью высокой к легким элементам, это позволяет успешно детектировать легкие элементы в тяжелой матрице. Кроме того, из рисунка видно, что, изменяя энергию E_p зондирующего пучка можно «включать» в анализ более тяжелые элементы.

Итак, записав спектр ХРИ и определив положение максимумов в спектре и их интенсивность, используя выражения (9.1) или (9.2), можно сделать заключение о составе исследуемого образца.

Одним из главных преимуществ ИИХРИ является высокая чувствительность метода. Отметим, что детектор регистрирует не только ХРИ, но фоновое излучением матрицы, обусловленное индуцированным тормозным излучением. А поскольку M – масса протона много больше массы электрона – m , интенсивность фонового излучения более, чем на порядок меньше при использовании протонов. Низкий энергетический фон может быть связан с

тормозным излучением вторичных электронов. Это предположения основывается на том факте, что спектр тормозного излучения быстро уменьшается при превышении E_x энергии рентгеновского излучения (см. выражение (1.2), рис. 9.7 и работы [7, 8]).

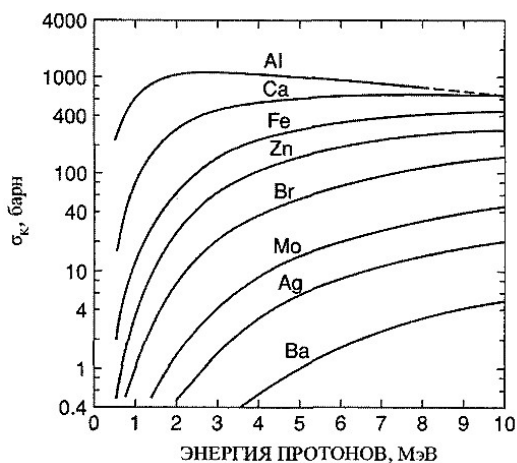


Рис. 9.6. Зависимость сечения (σ_K) возбуждения рентгеновского $K\alpha$ излучения от энергии протонов E_p [6]

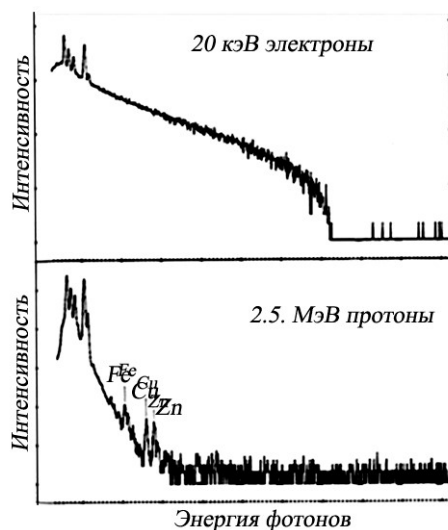


Рис. 9.7. Спектры железа, записанные с использованием рентгеновского микроанализа и ИИХРИ [8].

Зависимость чувствительности ИИХРИ (т.е. минимально обнаружимой концентрации) от атомного номера исследовалась в работе [9], результаты которой представлены на рис. 9.8.

Авторы считают, что для легких элементов чувствительность снижается, главным образом, из-за снижения интенсивности флуоресценции. Снижение чувствительности для более тяжелых элементов они связывают с тем, что для тяжелых элементов поперечное сечение рентгеновских лучей уменьшается, в то время как фон остается относительно постоянным.

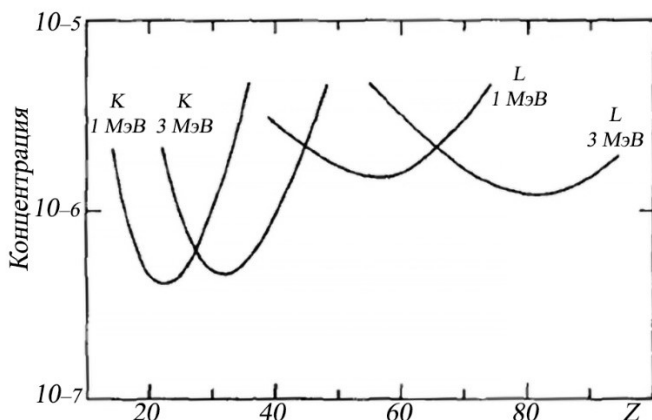


Рис. 9.8. Минимальная обнаруживаемая концентрация в зависимости от атомного номера для энергий протонов 1 и 3 МэВ [9].

Отметим, что положение максимальной чувствительности зависит от энергии падающих протонов. Кроме этого, практическое значение имеет тот факт, что наибольшая чувствительность достигается при $Z \sim 20-30$, что является областью, представляющей наибольший интерес для многих практических применений.

Для более тяжелых элементов ($Z > 40$) K-линии имеют малую интенсивность. Однако использование в этой области L-линий также обеспечивает высокую чувствительность метода.

Таким образом, при элементном анализе материалов с помощью ИИХРИ можно достичь минимальной обнаруживаемой концентрации $\sim 10^{-6}$ практически для всех элементов периодической таблицы Менделеева.

9.3. Аппаратура

ИИХРИ как правило реализуется с использованием электро-статического ускорителя заряженных частиц (типа Ван-де-Граафа, tandemные, каскадные). Высокая стабильность тока пучка и низкий разброс частиц по энергиям позволяют существенно повысить точность измерений.

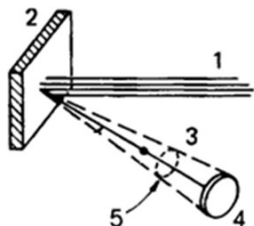


Рис. 9.9. Схема измерений: 1 – пучок протонов, 2 – исследуемый образец, 3 – рентгеновское излучение, 4 – детектор, 5 – телесный угол анализа.

Схема эксперимента по исследованию элементного состава с помощью ХРИ показана на рис. 9.9.

Для регистрации рентгеновского излучения применяется энергодисперсионный спектрометр (ЭДС) (рис. 9.10), в состав которого входят полупроводниковый детектор рентгеновского излучения и анализатор амплитуды импульсов.

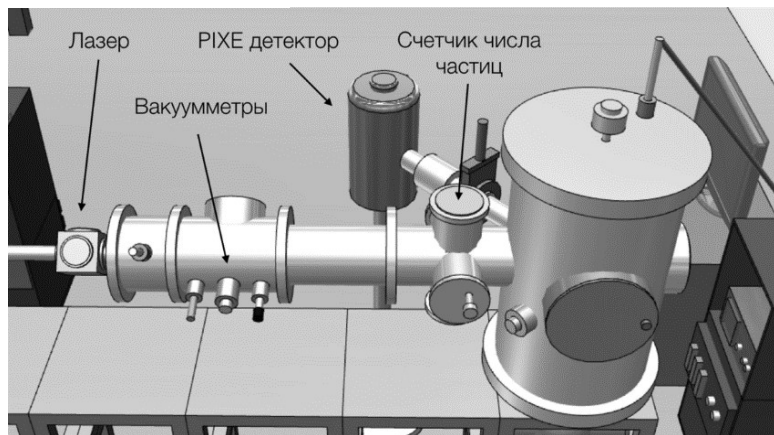


Рисунок 9.10. Экспериментальная камера и детектор PIXE.

Принцип действия ЭДС подобен работе полупроводникового детектора, применяемого в спектрометрии Резерфордского обратного рассеяния, и основан на преобразовании энергии ХРИ в импульс тока, амплитуда которого пропорциональна этой энергии

рентгеновских фотонов. Падающие на кристалл детектора рентгеновские фотоны теряют свою энергию на ионизацию атомов, генерируя определенное количество электронно-дырочных пар, обладающих высокой подвижностью. Приложенное внешнее поле приводит к возникновению электрического тока, который регистрируется. Накопленный заряд преобразуется предусилителем в сигнал напряжения в виде ступеньки напряжения, высота которой прямо пропорциональна энергии индивидуального фотона, и обрабатывается импульсным анализатором. Собственная проводимость из-за наличия примесных носителей заряда в полупроводниковом материале является причиной возникновения тока даже в отсутствии падающих фотонов и такой ток является шумом. Поэтому в качестве материала рентгеновского детектора используются кристаллы высокочистых кремния или германия, также, для компенсации собственной проводимости применяют легирование литием. Для компенсации шума в кристалле создается р-п переход, включенный в обратном направлении. В таком случае дрейфовый ток собственных носителей компенсируется диффузионным током примесных носителей, а тепловые флуктуации подавляются путем охлаждения детектора [10].

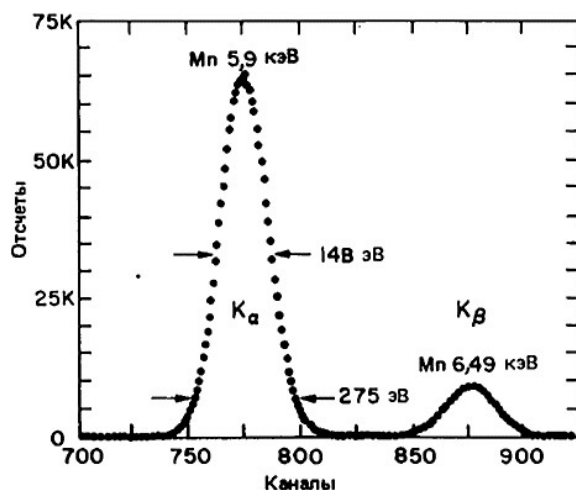


Рис. 9.11. ХРИ марганца, полученные с помощью Si(Li) детектора. Линия K_{α} соответствует энергии 5.89 кэВ, а линия K_{β} энергии 6.49 кэВ.

Малый размер активной области и большая подвижность носителей заряда определяют величину разрешения по времени на уровне 10^{-7} с. Диапазон детектируемого излучения в случае применения германия составляет 100 эВ – 100 кэВ, а типичное разрешение по энергии около 150 эВ, на рис. 9.11 представлен спектр излучения Mn на линиях $K\alpha$ и $K\beta$ полученный с помощью кремниевого детектора, легированного литием Si(Li) [11]. Линии $K\alpha$ и $K\beta$ однозначно разрешаются на спектре, ширина на половине высоты максимума линии $K\alpha$ определяет разрешение по энергии детектора в 148 эВ.

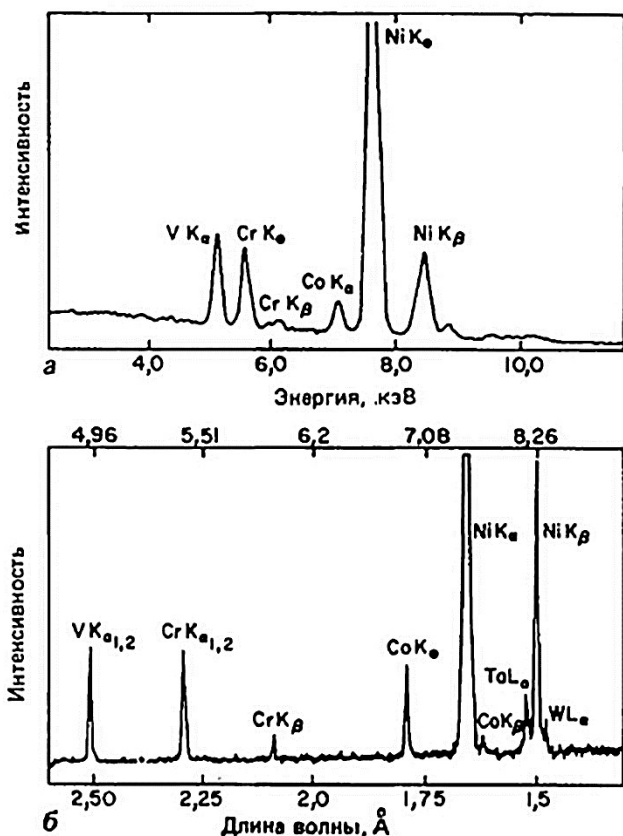


Рис. 9.12. Спектры ХРИ Ni-сплава, полученные без применения методов дисперсии длин волн (а) и с применением дифракции на кристалле LiF (б) [10].

Улучшение разрешения по энергии достигается применением методики дисперсии по длинам волн. Однако при этом снижается эффективность регистрации ХРИ. Метод основан на дифракции рентгеновского излучения на кристаллической структуре анализатора. На детектор попадает отраженное и усиленное в результате интерференции излучение, удовлетворяющее условию Брегга, а также отражения более высокого порядка [10]. На рис. 9.12 представлены спектры ХРИ никелевого сплава, полученные без и с применением методов дисперсии по длинам волн.

9.4. Примеры использования ИИХРИ

9.4.1. Определение толщины пленки с помощью ИИХРИ

Необходимо сделать некоторые оговорки о сигнале ХРИ. Как отмечалось выше за возникновение ХРИ ответственны столкновения протонов с атомами мишени. Такие столкновения могут происходить на разных глубинах. Однако сигнал ХРИ не несет информации на какой глубине произошло событие. Поэтому сигнал ХРИ интегрирует все события индицирования излучения в области мишени, когда энергия бомбардирующих ионов находится в соответствии с энергией связи К и L электронов на соответствующих уровнях. Таким образом, разрешение по глубине метода ИИХРИ практически определяется пробегом зондирующих ионов в мишени метод до момента, когда переданная К и L электронам энергия будет превышать энергию связи этих электронов. Очевидно, в случае, когда с использованием ИИХРИ необходимо изучить профиль распределения компонентов исследуемого образца по глубине, самым подходящим способом является применение ионного травления ионами, например Ag^+ , с энергиями порядка нескольких кэВ.

Однако в работе [12] предложен способ определения толщины пленочного покрытия с использованием ИИХРИ. Авторы изучили однородные пленки Cr, осажденные на кремниевую подложку с помощью ХРИ. Анализ приготовленных структур проводили на ускорителе протонов с энергиями до 3 МэВ. Рентгеновские спектры регистрировались с помощью Si(Li)

детектора с разрешением порядка 200 эВ. Параллельно подготовленные структуры изучались с помощью РОР.

Для нормализации выхода ХРИ авторы использовали теоретический расчет рентгеновского излучения и экспериментальный выход, используются полуэмпирическую параметризацию поперечного сечения потока рентгеновского излучения. Толщина рассчитывалась на основе калиброванного выхода i линии К путем сравнения, измеренного и рассчитанного нормализованного выхода:

$$i = \frac{I_{n,\text{exp}}(D)}{I_{n,\text{exp}}(\infty)} = \frac{\int_0^D \sigma_x(E_p(x)) e^{-\mu x} dx}{\int_0^\infty \sigma_x(E_p(x)) e^{-\mu x} dx} \quad (9.13)$$

где D – толщина пленки, μ – коэффициент поглощения.

Результаты измерений и расчетов представлены на рис. 9.13 и в табл. 9.2. Здесь же представлены результаты исследования структур с помощью РОР. Представленные результаты показывают, что метод ИИХРИ является точным аналитическим инструментом для определения толщины пленки.

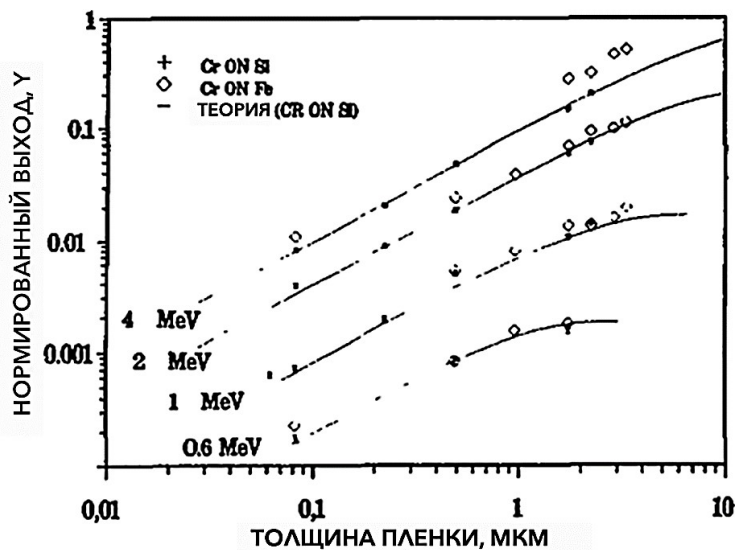


Рис. 9.13. Теоретический анализ результатов и экспериментальный анализ результатов, полученные с помощью ИИХРИ [12].

Представленные результаты показывают, что выход ХРИ линейно возрастает с увеличением толщины покрытия. Отклонения от линейности, проявляющиеся при анализе протонами с энергией 0,6 МэВ, связаны, по-видимому с поглощением ХРИ в толщине пленки.

Таблица 2. Сравнение толщины пленки Сг методами РОР и ИИХРИ при различной энергии протонов

$d_{\text{ном}}, \text{нм}$	$d_{\text{RBS}}, \text{нм}$	$d_{4 \text{ МэВ}}, \text{нм}$	$d_{2 \text{ МэВ}}, \text{нм}$	$d_{1 \text{ МэВ}}, \text{нм}$	$d_{0,6 \text{ МэВ}}, \text{нм}$
105	82± 3	84± 3	88± 4	82± 3	89± 4
220	224± 4	218± 9	227± 9	224± 9	260± 12
700	491± 6	500± 20	490± 20	520± 30	496± 25
2200	1740±50	1620± 70	1720± 80	1630± 90	1700±600
2400	2240±80	2330±100	2200±100	2420±180	—

9.4.2. Применение ИИХРИ в биомедицине

В работе [13] проводился количественный элементный анализ костей крыс с использованием ИИХРИ. Это исследование обусловлено тем, что основным компонентом костной ткани является гидроксиапатит (ГК), который состоит из Са и Р [14]. В биологическом ГК молярное соотношение Са/Р составляет <1,67. Это соотношение может использоваться в качестве показателя для оценки состояния здоровья. Установлено, например, что соотношение Са/Р в костях с остеопорозом меньше, чем в нормальных костях [15]. Отметим, что степень формирования кости и микроструктура изменяются в различных областях: диафиз - длинная и стержневая часть бедренной кости, трабекулярная часть - внутренняя часть кости и губчатая костная ткань, а эпифиз - концевой отдел трубчатой кости.

Измерения микро-ИИХРИ были выполнены с помощью системы OM 2000 (Оксфорд, Великобритания) с рентгеновским детектором Si(Li). Двумерный анализ образцов бедренной кости проводился с использованием пучка протонов с энергией 2,6 МэВ. Размер пучка составлял 1 мкм × 1 мкм, а площадь сканирования - 500 мкм× 500 мкм.

Для получения количественной информации авторами были подготовлены образцы с известным составом. Результаты измерений представлены на рис. 9.14. и в табл. 3.

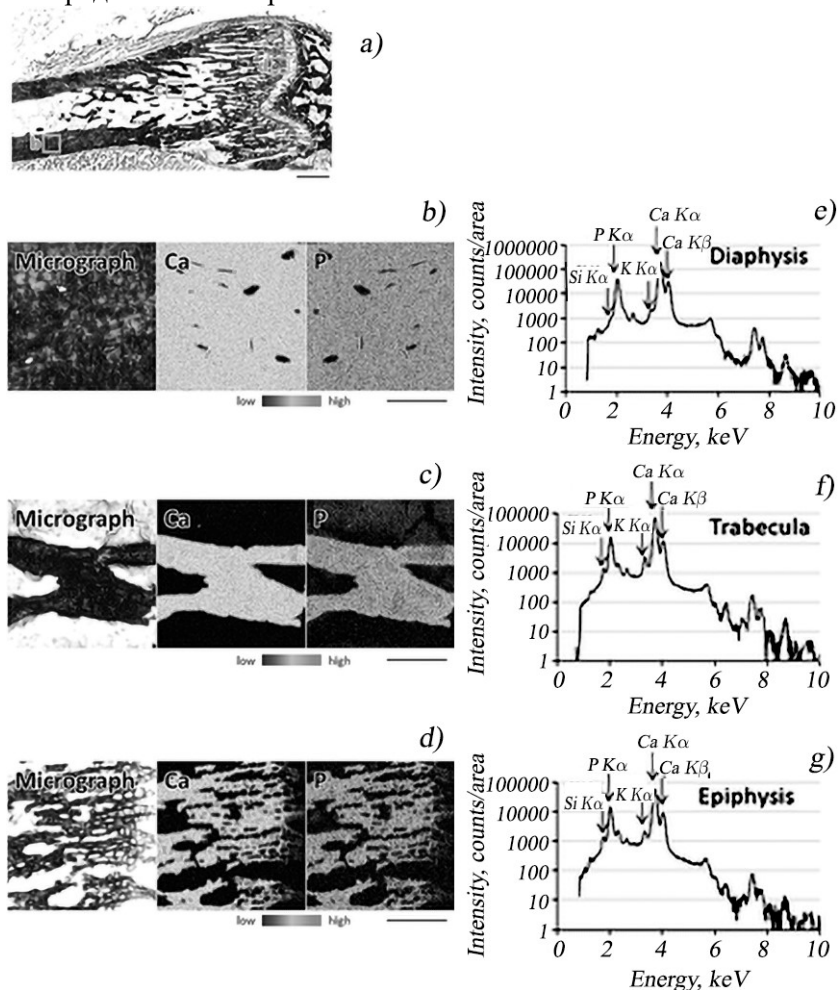


Рис. 9.14. а) Микроскопическое изображение образца бедренной кости (масштабная линейка: 1 мм). Квадратные области обозначают б: диафиз, с: трабекулу и д: эпифиз. (b–d) Элементные карты квадратов областей (а), измеренных с помощью микро-ИИХРИ: (b) диафиз, (c) трабекула, (d) эпифиз (масштабная линейка, 200 мкм). (e–g) Рентгеновские спектры квадратных участков (а), измеренные с помощью микро-ИИХРИ: (e) - диафиз, (f) - трабекулы и (g) - эпифиз.

Таблица 3. Соотношение Са/Р по результатам измерений ИИХРИ

Область измерений	Молярное соотношение Са/Р
Диафизарный	1.48 ± 0.11
Трабекулярный	1.32 ± 0.06
Эпифиз	1.39 ± 0.04

Как видно из представленных результатов соотношение Са/Р отличается в различных частях кости.

Таким образом, продемонстрировано, что методика микро-ИИХРИ может эффективно использоваться для оценки состояния здоровья костной ткани.

Завершая рассмотрение метода, отметим, что ИИХРИ активно используется и продолжает применяться для решения большого круга задач, связанных с изучением материалов для электроники и других отраслей промышленности. Наряду с этим, ИИХРИ широко используется для анализа элементного состава геологических образцов, археологических находок, изучения и консервации предметов искусства. Это обусловлено тем, метод является неразрушающим и не наносит вреда артефакту. ИИХРИ с использованием фокусированного пучка (1-10 мкм) используется также в анализе белков для определения элементного состава жидких и кристаллических белков в биомедицине.

Метод достаточно просто комбинируется с РОР анализом материалов. При этом ИИХРИ помогает идентифицировать тяжелые элементы в спектрах РОР. Из-за малого разрешения РОР по массам для больших Z идентификация элементов затруднена. Однако эти элементы могут быть выявлены в спектре ХРИ, что помогает определить элементный состав

Литература.

1. J. Chadwick, The Excitation of gamma Rays by alpha Rays, Philos. Mag. Series 6, **25** (1913) 193.
2. T.B. Johansson, R. Akselsson and S.A.E. Johansson, Nucl. Instr. Meth., **84** (1970) 141.
3. V.P. Petukhov, M. Terasawa, I. Török, Nucl. Instr. Meth., **B150** (1999)103.
4. A. Thompson, I. Lindau, D. Attwood et.al., X-ray data booklet, Berkley, 2009.

5. А.В. Степанов, Г.М. Филиппов, А.Н. Михайлов, Д.В. Гусейнов, В.К. Васильев, Д.И. Тетельбаум, Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, **2** (2013) 39.
6. T.A. Cahill, Annu.Rev. Nucl. Part. Sci. **30** (1980).
7. M. Kavčič, Nucl. Instr. Meth., **B268** (2010) 3438.
8. E.E. Anderson, Modern Physics and Quantum Mechanics, W. B. Saunders, Philadelphia, 1971, 430 p.
9. S.A.E. Johansson, T.B. Johansson. Analytical application of particle induced X-ray emission. Nucl. Instr. Meth., **137** (1976) 473.
10. Л. Фелдман, Д. Майер. Основы анализа поверхности и тонких пленок: Пер. с англ. –М.: Мир, 1989, 344 с.
11. W.J. Teesdale et.al., Nucl. Instr. and Meth., **B35** (1988) 57.
12. C.Klatt, W.Ensinger, H. Martin, G. K. Wolf, P. Obeschachtsiek, D. Niemann, S. Kalbitzer. Film thickness determination with PIXE. Nucl. Instr. Meth., **B68** 1992) 277.
13. Y. Kato, H. Yakumaru, K. Ayama, M. Oikawa S. Homma-Takeda. Quantitative elemental analysis of rat bone using micro-PIXE analysis. Nucl. Instr. Meth., **B555** (2024) 165473.
14. S.V. Dorozhkin, M. Epple, Biological and medical significance of calcium phosphates, Angew. Chem. Int. Ed. **41** (2002) 3130.
15. N. Kourkoumelis, I. Balatsoukas, M. Tzaphlidou. Ca/P concentration ratio at different sites of normal and osteoporotic rabbit bones evaluated by Auger and energy dispersive X-ray spectroscopy. J. Biol. Phys., **38** (2012) 279.

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Физические постоянные и соотношения

Число Авогадро, N_A	$6,022 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Постоянная Больцмана, k	$1,381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К $1,381 \cdot 10^{-16}$ эрг/К $8,617 \cdot 10^{-5}$ эВ/К
Масса протона, m_p Масса электрона, m_e	$1,673 \cdot 10^{-27}$ кг ($m_p c^2 = 938$ МэВ) $9,109 \cdot 10^{-31}$ кг ($m_e c^2 = 0,511$ МэВ) $m_p / m_e = 1836,1$
Элементарный заряд, e	$1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл $4,803 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ
Постоянная планка, h	$6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с $4,136 \cdot 10^{-10}$ эВ·с
Скорость света, c	$2,998 \cdot 10^8$ м/с
Радиус Бора, a_0	$0,529$ Å
Скорость Бора, v_0	$2,188 \cdot 10^6$ м/с
Энергия связи электрона в атоме водорода	$13,606$ эВ

$$1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ см} = 10^{-1} \text{ нм}$$

$$1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 1,602 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}$$

$$1 \text{ эВ/частица} = 23,06 \text{ ккал/моль}$$

2. Таблица химических элементов

Изотоп			Относительная атомная масса	Изотопный состав
1	H	1	1,008	0,999885
	D	2	2,014	0,000115
	T	3	3,016	
2	He	3	3,016	0,00000134
		4	4,003	0,99999866
3	Li	6	6,015	0,0759
		7	7,016	0,9241
4	Be	9	9,012	1
5	B	10	10,013	0,199
		11	11,009	0,801
6	C	12	12	0,9893
		13	13,003	0,0107
		14	14,003	
7	N	14	14,003	0,99636
		15	15	0,00364
8	O	16	15,995	0,99757
		17	16,999	0,00038
		18	17,999	0,00205
9	F	19	18,998	1
10	Ne	20	19,992	0,9048
		21	20,994	0,0027
		22	21,991	0,0925
11	Na	23	22,99	1
12	Mg	24	23,985	0,7899
		25	24,986	0,1
		26	25,983	0,1101
13	Al	27	26,982	1
14	Si	28	27,977	0,92223
		29	28,976	0,04685
		30	29,974	0,03092

Изотоп			Относительная атомная масса	Изотопный состав
15	P	31	30,974	1
16	S	32	31,972	0,9499
		33	32,971	075
		34	33,968	0,0425
		36	35,967	001
17	Cl	35	34,969	0,7576
		37	36,966	0,2424
18	Ar	36	35,968	03336
		38	37,963	00629
		40	39,962	0,996035
19	K	39	38,964	0,932581
		40	39,964	00117
		41	40,962	0,067302
20	Ca	40	39,963	0,96941
		42	41,959	0647
		43	42,959	0135
		44	43,955	0,02086
		46	45,954	0004
		48	47,953	0187
21	Sc	45	44,956	1
22	Ti	46	45,953	0,0825
		47	46,952	0,0744
		48	47,948	0,7372
		49	48,948	0,0541
		50	49,945	0,0518
23	V	50	49,947	025
		51	50,944	0,9975
24	Cr	50	49,946	0,04345
		52	51,941	0,83789
		53	52,941	0,09501
		54	53,939	0,02365
25	Mn	55	54,938	1

Изотоп			Относительная атомная масса	Изотопный состав
26	Fe	54	53,94	0,05845
		56	55,935	0,91754
		57	56,935	0,02119
		58	57,933	0,0282
27	Co	59	58,933	1
28	Ni	58	57,935	0,68077
		60	59,931	0,26223
		61	60,931	0,011399
		62	61,928	0,036346
		64	63,928	0,09255
29	Cu	63	62,93	0,6915
		65	64,928	0,3085
30	Zn	64	63,929	0,4917
		66	65,926	0,2773
		67	66,927	0,0404
		68	67,925	0,1845
		70	69,925	0,061
31	Ga	69	68,926	0,60108
		71	70,925	0,39892
32	Ge	70	69,924	0,2057
		72	71,922	0,2745
		73	72,923	0,0775
		74	73,921	0,365
		76	75,921	0,0773
33	As	75	74,922	1
34	Se	74	73,922	0,089
		76	75,919	0,0937
		77	76,92	0,0763
		78	77,917	0,2377
		80	79,917	0,4961
		82	81,917	0,0873

Изотоп			Относительная атомная масса	Изотопный состав
35	Br	79	78,918	0,5069
		81	80,916	0,4931
36	Kr	78	77,92	0355
		80	79,916	0,02286
		82	81,913	0,11593
		83	82,914	0,115
		84	83,911	0,56987
		86	85,911	0,17279
37	Rb	85	84,912	0,7217
		87	86,909	0,2783
38	Sr	84	83,913	056
		86	85,909	0,0986
		87	86,909	0,07
		88	87,906	0,8258
39	Y	89	88,906	1
40	Zr	90	89,905	0,5145
		91	90,906	0,1122
		92	91,905	0,1715
		94	93,906	0,1738
		96	95,908	0,028
41	Nb	93	92,906	1
42	Mo	92	91,907	0,1453
		94	93,905	0,0915
		95	94,906	0,1584
		96	95,905	0,1667
		97	96,906	0,096
		98	97,905	0,2439
		100	99,907	0,0982
43	Tc	97	96,906	
		98	97,907	
		99	98,906	

Изотоп			Относительная атомная масса	Изотопный состав
44	Ru	96	95,908	0,0554
		98	97,905	0,0187
		99	98,906	0,1276
		100	99,904	0,126
		101	100,906	0,1706
		102	101,904	0,3155
		104	103,905	0,1862
45	Rh	103	102,905	1
46	Pd	102	101,906	0,0102
		104	103,904	0,1114
		105	104,905	0,2233
		106	105,903	0,2733
		108	107,904	0,2646
		110	109,905	0,1172
47	Ag	107	106,905	0,51839
		109	108,905	0,48161
48	Cd	106	105,906	0,0125
		108	107,904	0,089
		110	109,903	0,1249
		111	110,904	0,128
		112	111,903	0,2413
		113	112,904	0,1222
		114	113,903	0,2873
		116	115,905	0,0749
49	In	113	112,904	0,0429
		115	114,904	0,9571
50	Sn	112	111,905	0,097
		114	113,903	0,066
		115	114,903	0,034
		116	115,902	0,1454
		117	116,903	0,0768

Изотоп			Относительная атомная масса	Изотопный состав
50	Sn	118	117,902	0,2422
		119	118,903	0,0859
		120	119,902	0,3258
		122	121,903	0,0463
		124	123,905	0,0579
51	Sb	121	120,904	0,5721
		123	122,904	0,4279
52	Te	120	119,904	009
		122	121,903	0,0255
		123	122,904	089
		124	123,903	0,0474
		125	124,904	0,0707
		126	125,903	0,1884
		128	127,904	0,3174
		130	129,906	0,3408
53	I	127	126,904	1
54	Xe	124	123,906	00952
		126	125,904	0089
		128	127,904	0,019102
		129	128,905	0,264006
		130	129,904	0,04071
		131	130,905	0,212324
		132	131,904	0,269086
		134	133,905	0,104357
		136	135,907	0,088573
55	Cs	133	132,905	1
56	Ba	130	129,906	0106
		132	131,905	0101
		134	133,905	0,02417
		135	134,906	0,06592
		136	135,905	0,07854

Изотоп			Относительная атомная масса	Изотопный состав
56	Ba	137	136,906	0,11232
		138	137,905	0,71698
57	La	138	137,907	008881
		139	138,906	0,9991119
58	Ce	136	135,907	0185
		138	137,906	0251
		140	139,905	0,8845
		142	141,909	0,11114
59	Pr	141	140,908	1
60	Nd	142	141,908	0,27152
		143	142,91	0,12174
		144	143,91	0,23798
		145	144,913	0,08293
		146	145,913	0,17189
		148	147,917	0,05756
		150	149,921	0,05638
61	Pm	145	144,913	
		147	146,915	
62	Sm	144	143,912	0,0307
		147	146,915	0,1499
		148	147,915	0,1124
		149	148,917	0,1382
		150	149,917	0,0738
		152	151,92	0,2675
		154	153,922	0,2275
63	Eu	151	150,92	0,4781
		153	152,921	0,5219
64	Gd	152	151,92	02
		154	153,921	0,0218
		155	154,923	0,148
		156	155,922	0,2047

Изотоп			Относительная атомная масса	Изотопный состав
64	Cd	157	156,924	0,1565
		158	157,924	0,2484
		160	159,927	0,2186
65	Tb	159	158,925	1
66	Dy	156	155,924	0056
		158	157,924	0095
		160	159,925	0,02329
		161	160,927	0,18889
		162	161,927	0,25475
		163	162,929	0,24896
		164	163,929	0,2826
67	Ho	165	164,93	1
68	Er	162	161,929	0139
		164	163,929	0,01601
		166	165,93	0,33503
		167	166,932	0,22869
		168	167,932	0,26978
		170	169,935	0,1491
69	Tm	169	168,934	1
70	Yb	168	167,934	0123
		170	169,935	0,02982
		171	170,936	0,1409
		172	171,936	0,2168
		173	172,938	0,16103
		174	173,939	0,32026
		176	175,943	0,12996
71	Lu	175	174,941	0,97401
		176	175,943	0,02599
72	Hf	174	173,94	016
		176	175,941	0,0526
		177	176,943	0,186

Изотоп			Относительная атомная масса	Изотопный состав
72	Hf	178	177,944	0,2728
		179	178,946	0,1362
		180	179,947	0,3508
73	Ta	180	179,947	001201
		181	180,948	0,9998799
74	W	180	179,947	012
		182	181,948	0,265
		183	182,95	0,1431
		184	183,951	0,3064
		186	185,954	0,2843
75	Re	185	184,953	0,374
		187	186,956	0,626
76	Os	184	183,952	002
		186	185,954	0,0159
		187	186,956	0,0196
		188	187,956	0,1324
		189	188,958	0,1615
		190	189,958	0,2626
		192	191,961	0,4078
77	Ir	191	190,961	0,373
		193	192,963	0,627
78	Pt	190	189,96	0012
		192	191,961	0782
		194	193,963	0,3286
		195	194,965	0,3378
		196	195,965	0,2521
		198	197,968	0,07356
79	Au	197	196,967	1
80	Hg	196	195,966	015
		198	197,967	0,0997
		199	198,968	0,1687

Изотоп			Относительная атомная масса	Изотопный состав
80	Hg	200	199,968	0,231
		201	200,97	0,1318
		202	201,971	0,2986
		204	203,973	0,0687
81	Tl	203	202,972	0,2952
		205	204,974	0,7048
82	Pb	204	203,973	0,014
		206	205,974	0,241
		207	206,976	0,221
		208	207,977	0,524
83	Bi	209	208,98	1
84	Po	209	208,982	
		210	209,983	
85	At	210	209,987	
		211	210,987	
86	Rn	211	210,991	
		220	220,011	
		222	222,018	
87	Fr	223	223,02	
88	Ra	223	223,019	
		224	224,02	
		226	226,025	
		228	228,031	
89	Ac	227	227,028	
90	Th	230	230,033	
		232	232,038	1
91	Pa	231	231,036	1
92	U	233	233,04	
		234	234,041	00054
		235	235,044	07204
		236	236,046	
		238	238,051	0,992742

Изотоп			Относительная атомная масса	Изотопный состав
93	Np	236	236,047	
		237	237,048	
94	Pu	238	238,05	
		239	239,052	
		240	240,054	
		241	241,057	
		242	242,059	
		244	244,064	
95	Am	241	241,057	
		243	243,061	
96	Cm	243	243,061	
		244	244,063	
		245	245,065	
		246	246,067	
		247	247,07	
		248	248,072	
97	Bk	247	247,07	
		249	249,075	
98	Cf	249	249,075	
		250	250,076	
		251	251,08	
		252	252,082	
99	Es	252	252,083	
100	Fm	257	257,095	
101	Md	258	258,098	
		260	260,104	
102	No	259	259,101	
103	Lr	262	262,11	
104	Rf	267	267,122	
105	Db	268	268,126	
106	Sg	271	271,134	

Изотоп			Относительная атомная масса	Изотопный состав
107	Bh	272	272,138	
108	Hs	270	270,134	
109	Mt	276	276,152	
110	Ds	281	281,165	
111	Rg	280	280,165	
112	Cn	285	285,177	
113	Nh	284	284,179	
114	Fl	289	289,19	
115	Mc	288	288,193	
116	Lv	293	293,204	
117	Ts	292	292,207	
118	Og	294	294,214	

3. Заряд ядра, атомная масса и энергия связи атомов на поверхности для некоторых элементов [20] в Главе 1.

Элемент	Заряд ядра	Атомная масса, а.е.м.	Энергия связи на поверхности, эВ
Be	4	9,01	3,32
B	5	10,81	5,77
C	6	12,01	7,37
Al	13	26,98	3,39
Si	14	28,08	4,63
Ti	22	47,87	4,85
V	23	50,94	5,31
Cr	24	52,00	4,10
Mn	25	54,94	2,92
Fe	26	55,85	4,28
Co	27	58,93	4,39
Ni	28	58,69	4,44
Cu	29	63,55	3,49
Ge	32	72,64	3,85
Zr	40	91,22	6,25
Nb	41	92,91	7,57
Mo	42	95,94	6,82
Ru	44	101,07	6,74
Rh	45	102,91	5,75
Pd	46	106,42	3,89
Ag	47	107,87	2,95
Sn	50	118,71	3,14
Tb	65	158,93	4,05
Tm	69	168,93	2,42
Hf	72	178,49	6,44
Ta	73	180,95	8,1
W	74	183,84	8,9
Re	75	186,21	8,03
Os	76	190,23	8,17
Ir	77	192,22	6,94
Pt	78	195,08	5,84
Au	79	196,97	3,81
Th	90	232,04	6,2
U	92	238,03	5,55

Y. Yamamura, H. Tawara. Atomic Data And Nuclear Data Tables 62 (1996) 149–253.

Учебное издание

*ЧЕРНЫШ Владимир Савельевич
ИЕШКИН Алексей Евгеньевич
БАЛАКШИН Юрий Викторович
ШЕМУХИН Андрей Александрович*

**МЕТОДЫ
ИОННО-ПУЧКОВОГО АНАЛИЗА
ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

Подписано в печать 01.04.2025 г.

Формат 60×90/16. Объем 18,5 п.л. Тираж 30 экз.

Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

