

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ ФИЗИКИ**

На правах рукописи

Еремин Сергей Александрович

УДК 537.534.8

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ НЕЙТРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ,
РАСПЫЛЕННЫХ ИОНАМИ С ЭНЕРГИЕЙ ДО 170 кэВ**

01.04.01 – физика приборов, элементов и систем

**Диссертация
на соискание научной степени
кандидата физико-математических наук**

Научный руководитель:

Батурин Владимир Андреевич

кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник

СУМЫ – 2010

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ	5
РАЗДЕЛ 1 МСВН КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ИОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ	13
1.1. Общие особенности распыления твердых тел	13
1.2. Основные экспериментальные методы исследования процессов ионного распыления.....	16
1.3. История развития метода МСВН.....	22
1.4. Методы постиионизации вторичных нейтралей.....	25
1.4.1. Электронно-лучевая постиионизация.....	25
1.4.2. Электронно-газовая постиионизация.....	29
1.4.3. Лазерная постиионизация.....	32
1.5. Постановка задачи исследования	35
1.6. Выводы к разделу 1	36
РАЗДЕЛ 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И ЕЕ ОТДЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ	38
2.1. Конструкция экспериментальной установки	38
2.1.1. Общая схема установки	38
2.1.2. Система анализа вторичных частиц и газовой среды	43
2.1.3. Программное обеспечение монопольного масс-спектрометра....	46
2.2. Энергофильтр монопольного масс-спектрометра	48
2.3. Определение коэффициента трансмиссии монопольного масс-анализатора с энергофильтром	57
2.4. Особенности работы установки в режиме счета импульсов.....	63
2.5. Выводы к разделу 2	68

РАЗДЕЛ 3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМЫ АНАЛИЗА ВТОРИЧНЫХ ЧАСТИЦ И ГАЗОВОЙ

СРЕДЫ.....	70
3.1. Общие параметры работы системы	70
3.2. Режим газового анализа	77
3.3. Режим анализа вторичных ионов.....	84
3.4. Режим анализа вторичных нейтралей	91
3.5. Выводы к разделу 3	98

РАЗДЕЛ 4 МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ ПРОЦЕССОВ ИОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

МЕТОДОМ МСВН.....	101
4.1. Исследование эмиссии нейтральных кластеров меди при распылении высокоэнергетичными ионами аргона	101
4.1.1. Методика исследования эмиссии кластеров.....	102
4.1.2. Полученные результаты.....	106
4.2. Исследование эффекта преимущественного распыления изотопов молибдена при ионной бомбардировке.....	117
4.2.1. Методика исследования преимущественного распыления.....	120
4.2.2. Полученные результаты.....	127
4.3. Выводы к разделу 4	134
ВЫВОДЫ	137
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	141

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АЦП	– аналого-цифровой преобразователь
ВИМС	– вторично-ионная масс-спектрометрия
ВИЭ	– вторично-ионная эмиссия
ВЧ	– высокочастотный
ВЭУ	– вторично-электронный умножитель
ГВЧ	– генератор высокой частоты
МСВН	– масс-спектрометрия вторичных нейтралей
СКО	– среднеквадратичное отклонение
УПТ	– усилитель постоянного тока
ЦАП	– цифро-аналоговый преобразователь
ЭЦР	– электронный циклотронный резонанс
ppm	– parts per million

ВВЕДЕНИЕ

Проблемы эмиссии атомов и молекул из мишеней под действием ионной бомбардировки привлекают внимание большого числа исследователей. Это связано как с физическим интересом к самому процессу, так и с огромным количеством известных прикладных задач [1-6]. Некоторые из этих задач требуют сепарации по массам продуктов ионного распыления. К их числу можно отнести, например, исследование эмиссии кластеров и молекулярных соединений. Так, в кластерных источниках распылительного типа желательно использовать такие параметры пучка первичных ионов, при которых относительная доля кластеров в потоке распыленных частиц максимальна. Согласно теоретической концепции эмиссии нейтральных кластеров при распылении, интенсивность эмиссии кластеров пропорциональна Y^n , где Y – коэффициент ионного распыления, n – число атомов в кластере. Хорошо известно, что коэффициент ионного распыления материала зависит от энергии пучка первичных ионов. Например, для широко используемых первичных ионов Ar^+ максимум коэффициента распыления находится в диапазоне от 15 до 120 кэВ в зависимости от материала мишени [1,4]. Для более тяжелых первичных ионов (Kr^+ , Xe^+) этот максимум находится при более высоких энергиях.

В связи с интенсивным развитием технологии ионной литографии в микроэлектронике, использующей пучки ионов с энергией до 200 кэВ, возникает необходимость детального исследования продуктов ионного распыления технологических и конструкционных материалов при данных энергиях пучка. В современных исследованиях по управляемому термоядерному синтезу также возникают задачи по исследованию продуктов эрозии конструкционных материалов высокоинтенсивными потоками заряженных частиц. Так в разрабатываемом международном проекте ITER энергия ионов, взаимодействующих с конструкционными материалами, может достигать сотен кэВ.

Еще одной важной областью исследований в физике ионного распыления, требующей масс-сепарации распыленных частиц, является преимущественное распыление компонентов исследуемого образца при ионной бомбардировке. Данный эффект необходимо учитывать при количественном анализе образцов и изотопном анализе ионно-лучевыми методами. Исследования преимущественного распыления изотопов одного элемента позволяет получить физическую информацию об особенностях перемещения атомов различных масс в приповерхностных слоях твердых тел при бомбардировке ионными пучками. Ионное распыление полиизотопных элементов при благоприятных условиях может служить инструментом для изотопной сепарации. В представленных в научной литературе работах по исследованию данного явления энергия бомбардирующих ионов находится, как правило, в интервале от нескольких сотен эВ до 10-15 кэВ.

Актуальность темы. Широкое использование ионных технологий в различных областях науки и техники (источники кластеров распылительного типа, ионная литография, термоядерный синтез, количественный анализ ионно-лучевыми методами и т. д.) требует проведения исследований ионного распыления частиц определенного сорта (изотопов, молекулярных соединений, кластеров) при энергиях первичных ионов, достигающих 150-200 кэВ. На сегодняшний день наблюдается сравнительно малое количество публикаций по масс-спектрометрическим исследованиям процессов ионного распыления в указанном диапазоне энергий. Это связано с тем, что в установках для масс-спектрометрического анализа распыленных нейтральных частиц, как показывает анализ литературных данных, из соображений компактности конструкции используются малогабаритные источники первичных ионов, генерирующие пучки с энергиями, не превышающими 20-30 кэВ. Для получения новых экспериментальных данных о физических аспектах ионного распыления в широком диапазоне энергий первичных ионов (до 150-200 кэВ) необходимо создавать новые конструкции масс-спектрометров вторичных нейтралей, построенные на

основе установок, предназначенных для генерации высокоэнергетических пучков ионов.

В данной работе впервые предложена конструкция масс-спектрометра вторичных нейтралей на основе высокодозного ионного имплантера, что позволит увеличить верхнюю границу энергий первичных ионов до 170 кэВ. Использование ионного имплантера дает следующие преимущества при исследованиях процессов ионного распыления: сепарация первичного пучка по массам, блокирование нейтралей в первичном пучке, высокая плотность тока первичных ионов (до 1 мА/см^2 при полном токе до 30 мкА), возможность изменения геометрии эксперимента (угла между осями первичного пучка и системы анализа вторичных частиц). Построение системы анализа распыленных частиц на основе монополюсного масс-анализатора с ионизатором нировского типа, энергофильтром и системой регулирования тока вторичных ионов и ионов газовой среды позволит значительно расширить экспериментальные возможности установки, поскольку дает возможность работать в одном из трех режимов – масс-спектрометрии вторичных нейтралей (МСВН), вторичных ионов (ВИМС) и ионов газовой среды.

Для эффективного использования разработанного оборудования необходимо исследовать характеристики составляющих его компонентов (в первую очередь, электростатического энергофильтра и монополюсного масс-анализатора). С этой целью актуальна разработка соответствующих методик исследований. Кроме того, остается актуальной проблемой нахождение оптимальных параметров системы анализа вторичных частиц для каждого из трех режимов работы оборудования, соответствующих максимальной чувствительности при приемлемом уровне разрешения пиков. Для этого необходимо создание компьютерной модели данной системы и расчета траекторий заряженных частиц в ней с использованием широко распространенных конечно-разностных методов решения уравнения Лапласа (Пуассона) при заданных граничных условиях. Использование режима счета

импульсов при снятии масс-спектров неизбежно влечет за собой необходимость разработки методики учета просчетов импульсов при высоких уровнях сигнала детектора. Наконец, актуальной также является разработка методик измерений, обеспечивающих получение корректных количественных данных о процессах ионного распыления с помощью разработанного оборудования. Критерием корректности полученных данных может быть их сравнение с теорией и результатами компьютерного моделирования процессов ионного распыления.

Таким образом, разработка экспериментального оборудования для масс-спектрометрии распыленных нейтральных частиц в диапазоне энергий первичных ионов до 170 кэВ, а также решение указанных выше задач позволит в итоге получить инструмент, способный расширить и дополнить наши представления о физических механизмах ионного распыления.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Диссертационная работа выполнена в отделе электростатических ускорителей Института прикладной физики НАН Украины в рамках следующих научно-технических программ: «Розробка фізичних основ та створення апаратури для дослідження методами скануючого субмікронного ядерного аналізатора модифікованої поверхні твердих тіл» (державний реєстраційний № 0196U004906), 2000-2005 рр.; «Дослідження фізичних процесів при взаємодії високоінтенсивних пучків іонів водню та гелію з речовиною» (державний реєстраційний № 102U002778), 2000-2005 рр.; «Розробка високо інтенсивних іонних джерел та експериментальні дослідження іонно-променевої модифікації матеріалів атомної техніки» (державний реєстраційний № 0107U000316), 2006-2008 рр.

Цель исследований состоит в следующем:

- разработке экспериментального оборудования и методик для исследований процессов ионного распыления в широком диапазоне энергий первичных ионов (до 150-200 кэВ) методом масс-спектрометрии вторичных нейтральных частиц;

- разработке методик определения характеристик отдельных узлов оборудования и нахождении оптимальных параметров системы анализа вторичных частиц, обеспечивающих максимальную чувствительность системы;
- установлении физических принципов ионного распыления нейтральных частиц определенного сорта в указанном диапазоне энергий первичных ионов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- разработка конструкции и создание масс-спектрометра вторичных нейтралей на основе ионного имплантера с энергией первичных ионов до 170 кэВ; разработка программного обеспечения для автоматизации управления измерительной частью системы; развитие методики корректировки сигнала детектора в режиме счета импульсов;
- создание программного обеспечения для моделирования траекторий заряженных частиц в электрических и магнитных полях с учетом объемного заряда пучка; компьютерное моделирование траекторий ионов в энергофильтре, а также электронов и ионов в системе анализа вторичных частиц;
- разработка методик и экспериментальное определение основных характеристик энергофильтра и коэффициента трансмиссии ионно-оптической системы монопольного масс-анализатора с энергофильтром как функций энергии ионов;
- разработка методик и проведение масс-спектрометрических исследований эмиссии нейтральных кластеров меди, а также процесса преимущественного распыления изотопов молибдена при бомбардировке поверхности ионами аргона в диапазоне энергий от 30 до 170 кэВ.

Объект исследования – процессы распыления, ионизации и транспортировки нейтральных частиц в системе анализа вторичных частиц.

Предмет исследования – поток нейтральных частиц, распыленных с поверхности твердого тела пучком ускоренных ионов.

Методы исследования: измерение тока и энергии пучка первичных ионов; измерение массового состава потока распыленных частиц; компьютерное моделирование траекторий электронов и ионов в системе анализа вторичных частиц; компьютерное моделирование процессов ионного распыления материалов.

Научная новизна полученных результатов.

1. Разработана экспериментальная методика определения коэффициента трансмиссии ионно-оптической системы монополюсного масс-анализатора, оборудованного электростатическим энергофильтром, как функции энергии ионов. Выяснено, что оптимальное соотношение ионной трансмиссии и разрешения пиков в масс-спектре для данной системы достигается в интервале энергий ионов 20-30 эВ.

2. Впервые проведено комплексное исследование системы анализа распыленных частиц, созданной на основе электронно-лучевого ионизатора нейтралей. Для каждого из трех режимов работы определены параметры, обеспечивающие максимальную чувствительность системы.

3. Масс-спектрометрические исследования эмиссии нейтральных кластеров впервые проведены при высоких энергиях пучка первичных ионов в широком диапазоне изменения энергии (от 30 до 170 кэВ). Показано, что вид зависимости относительной интенсивности кластеров меди (на примере кластера Cu_3) от энергии ионов аргона соответствует рекомбинационной модели формирования кластеров на участке, соответствующем умеренным значениям полного коэффициента распыления меди ($Y_{\text{полн}} < 12$).

4. Масс-спектрометрические исследования процесса преимущественного распыления изотопов проведены впервые при высоких энергиях пучка первичных ионов в широком диапазоне изменения энергии (от 30 до 170 кэВ). Получено, что параметр изотопного обогащения (на примере пары $^{92}\text{Mo} - ^{100}\text{Mo}$) в данном диапазоне энергий ионов остается стабильным (4,9%), что соответствует результатам компьютерного моделирования процессов преимущественного распыления изотопов.

5. Создано новое экспериментальное оборудование для масс-спектрометрического анализа нейтральной компоненты продуктов ионного распыления материалов, которое позволяет работать при более высоких энергиях пучка первичных ионов (до 170 кэВ), чем традиционные установки подобного типа (20-30 кэВ), а также разработаны соответствующие методики измерений. Это позволяет расширить диапазон исследований физических механизмов ионного распыления, требующих масс-сепарации потока распыленных частиц.

Практическое значение полученных результатов. Результаты диссертационной работы являются развитием методики экспериментального исследования процессов ионного распыления, основанной на масс-сепарации потока распыленных нейтральных частиц, и вносят вклад в понимание физических аспектов ионного распыления материалов в интервале энергий первичных ионов до 170 кэВ. Представленные в работе конструкция установки, полученные экспериментальные данные и методические наработки могут быть использованы в приборостроении, материаловедении, гео- и космохимии, полупроводниковой технике, термоядерных исследованиях, физике ионного распыления. Разработанная система анализа вторичных нейтралей может использоваться в качестве составной части ионно-лучевых комплексов (имплантеров, литографов и т. п.) для масс-спектрометрического анализа и контроля продуктов распыления твердотельных образцов.

Личный вклад соискателя состоит в самостоятельном поиске и анализе литературных источников, разработке методик измерений, участии в создании экспериментального оборудования. Соискатель принимал участие в разработке алгоритмов программного обеспечения для управления масс-спектрометром и расчета траекторий заряженных частиц. Самостоятельно проводил исследования характеристик отдельных узлов оборудования и определил оптимальные параметры работы. Автор лично проводил экспериментальные исследования ионного распыления, обработку и

интерпретацию полученных результатов. Постановка задач исследований и обобщение результатов проведены вместе с научным руководителем к.ф.-м.н. с.н.с. Батуриным В.А. Соискатель лично подготовил тексты публикаций [7,70,71,73,74,86,87], материалы публикаций [72,75,76] обсуждались вместе с соавторами.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты работы были представлены и обсуждены на следующих научно-технических конференциях: Научно-технической конференции преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов физико-технического факультета СумГУ (г. Сумы, 2004 г.); IX Международном семинаре «Плазменная электроника и новые методы ускорения» (г. Харьков, 2006 г.); X Международном семинаре «Плазменная электроника и новые методы ускорения» (г. Харьков, 2008 г.) – 2 доклада; VI конференции по физике высоких энергий, ядерной физике и ускорителям (г. Харьков, 2008 г.), а также научных семинарах Института прикладной физики НАН Украины.

Публикации. Основные материалы диссертации опубликованы в 10 научных работах, из которых 9 статей опубликованы в специализированных журналах, входящих в перечень ВАК Украины, и тезисах доклада в сборнике работ научно-технической конференции.

РАЗДЕЛ 1

МСВН КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ИОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

В данном разделе представлен краткий обзор экспериментальных методов исследования процессов ионного распыления. Особое внимание уделено непосредственному регистрированию распыленных нейтральных частиц методом масс-спектрометрии вторичных нейтралей. Приведена история развития данного метода. Рассмотрены физические принципы постионизации распыленных нейтральных частиц: потоком ускоренных электронов, электронной составляющей высокочастотной (ВЧ) плазмы низкого давления и фотоионизацией интенсивным лазерным излучением. При написании раздела использовались материалы, опубликованные в обзорной статье [7].

1.1. Общие особенности распыления твердых тел

Распылением называется удаление поверхностных атомов при бомбардировке твердого тела ускоренными частицами. Падающая частица, сталкиваясь с атомами твердого тела, передает им свою энергию. Если передаваемая энергия больше энергии связи атома в кристаллической решетке, то он выбивается из своего равновесного положения. Выбитые атомы сталкиваются с другими атомами мишени, теряя свою энергию в процессе целого каскада столкновений. Атом поверхности оказывается «распыленным», если переданный ему импульс имеет составляющую вдоль нормали к поверхности, достаточную для преодоления поверхностной энергии связи. Эта энергия приблизительно равна теплоте сублимации, которая в большинстве случаев меньше энергии смещения, необходимой для создания стабильного дефекта (радиационного повреждения) в объеме твердого тела.

Количественной характеристикой процесса ионного распыления является *коэффициент распыления* Y , определяемый как среднее число атомов, удаляемых с поверхности мишени одной падающей частицей [1]. При распылении многокомпонентных материалов вводят *парциальный коэффициент распыления* Y_i , равный среднему числу атомов i -ого сорта, удаляемых одной падающей частицей, причем $Y = \sum Y_i$. Коэффициент распыления зависит от энергии и массы первичных частиц, массы атомов мишени, кристаллических свойств тела и ориентации кристалла, от поверхностной энергии связи и температуры мишени. При энергии первичных частиц, меньших порогового значения, составляющего в случае падения по нормали 20-40 эВ, распыление отсутствует. Выше этого порога коэффициент распыления увеличивается с ростом энергии первичных частиц и проходит через максимум, положение которого может находится при энергиях от 5 до 500 кэВ в зависимости от массы первичных частиц и атомов мишени. Дальнейшее уменьшение коэффициента распыления связано с большей глубиной проникновения ионов в твердое тело и меньшим выделением энергии в поверхностных слоях.

При ионной бомбардировке аморфных и поликристаллических твердых тел коэффициент распыления монотонно возрастает с увеличением угла падения, достигая максимума при $70-80^\circ$. Положение максимума зависит от энергии и массы бомбардирующих частиц и от рельефа поверхности. В случае монокристаллов коэффициент распыления зависит к тому же и от направления падения частиц по отношению к кристаллической решетке. При бомбардировке вдоль основных плотноупакованных осей кристалла коэффициент распыления в 2-5 раз меньше, чем при других направлениях падения.

В случае многокомпонентных материалов на начальной стадии распыления один из компонентов обычно удаляется быстрее другого, так что поверхностный слой обогащается труднораспыляемыми компонентами [2].

При низких температурах, когда скорость диффузии мала, достигается равновесное состояние, при котором атомы удаляются стехиометрически.

Частицы, удаляемые из твердого тела при распылении, вылетают, имея некоторое распределение по энергии E , углу вылета Θ и в различных зарядовых состояниях q . Подобная эмиссия описывается дифференциальными характеристиками $\partial Y/\partial E$, $\partial^2 Y/\partial \Theta^2$ и Y_q , где $Y = \sum Y_q$. В энергетическом распределении распыленных частиц обычно имеется максимум при энергии, лежащей между половинным и полным значениями поверхностной энергии связи. При более высоких энергиях выходящих частиц, их число чаще всего убывает пропорционально E^{-2} .

Угловые распределения частиц, распыляемых из монокристаллов, обнаруживают максимумы вдоль плотноупакованных осей кристалла [1]. В случае поликристаллических материалов распределение вылетающих частиц представляет собой суперпозицию распределений от различно ориентированных кристаллитов в облучаемой области. При нормальном падении угловые распределения в первом приближении обычно соответствуют косинусоидальному закону. В случае тяжелых первичных ионов с малыми энергиями, близкими к пороговой, возрастает доля атомов, испускаемых под большими углами, тогда как в случае легких ионов и высоких энергий большая часть атомов покидает поверхность по направлению нормали. При скользящем падении ионов максимум распределения эмиссии смещается в сторону удаления от направления первичного ионного пучка.

Подавляющее большинство поверхностных частиц распыляется в виде нейтральных атомов в основном состоянии. Доля вторичных ионов в общем потоке частиц составляет максимум 10^{-2} для мишеней ионного типа связи и оксидов металлов и на несколько порядков ниже этой величины в большинстве остальных случаев [8-11]. Некоторая доля частиц может вылетать в виде атомных кластеров или молекул.

1.2. Основные экспериментальные методы исследования процессов ионного распыления

Все экспериментальные методы исследования процессов ионного распыления можно разделить на 4 группы [1,6]:

- измерения уменьшения массы мишени;
- измерения уменьшения толщины мишени;
- сбора распыляемого материала;
- непосредственного регистрирования частиц во время полета.

Первые две группы методов дают информацию о полном коэффициенте распыления, в то время как две других – о дифференциальном. Часть методов позволяет получать *абсолютные* значения коэффициентов распыления, часть – *относительные*, которые нуждаются в калибровке для получения абсолютных значений. Если методика является достаточно чувствительной и дает хорошо воспроизводимый результат после удаления менее 10 монослоев мишени, она называется *динамической*. Если для этого требуется удаление сотен монослоев, методика называется *статической*.

Метод измерения уменьшения массы мишени

Классический метод непосредственного определения полного коэффициента распыления состоит во взвешивании мишени до и после облучения с последующим вычислением уменьшения массы мишени и учетом количества имплантированного внутри мишени материала [1]

$$Y = \frac{\Delta m}{M_2 N_1} N_0 + \gamma_1 M_1 / M_2, \quad (1.1)$$

где Δm – изменение массы, M_1 , M_2 – атомные массы первичной частицы и атома мишени соответственно, N_0 – число Авогадро, N_1 – количество первичных частиц, γ_1 – коэффициент их захвата.

Измерения методом взвешивания могут производиться с помощью лабораторных микровесов [12], точность которых может достигать 10^{-6} г, хотя это обычно ограничивает максимальную массу образца на уровне 1 г. Недостатком данного метода является, во-первых, то, что при установке и изъятии образца из вакуумной камеры его масса может изменяться за счет адсорбции веществ (особенно в случае гигроскопичных образцов). Во-вторых, на значение Y влияют эффекты поверхностных загрязнений и ионной имплантации. Данные проблемы можно обойти, используя взвешивание мишени *in-situ* в вакуумной камере. Некоторые исследователи создали для этих целей ультрачувствительные (порядка 0,1 мкг) торсионные весы, работающие в вакууме [13], с помощью которых можно было следить за влиянием дозы облучения на коэффициент распыления. Самый быстрый и самый чувствительный метод измерения изменения массы в вакууме – метод генератора, стабилизированного кварцевым кристаллом [14-17]. Перед измерениями материал мишени наносится на поверхность кристалла. Изменения массы Δm во время распыления отражаются в изменениях резонансной частоты Δf кристалла

$$\Delta m / m_Q = -k \Delta f / f_R, \quad (1.2)$$

где m_Q – полная масса кварцевой пластины, f_R – ее резонансная частота, k – константа упругости. Чувствительность данного метода достигает порядка 10^{-5} мкг [16,17], то есть на несколько порядков выше, чем у торсионных микровесов.

Метод измерения уменьшения толщины мишени

Изменения толщины мишени можно измерять тремя разными способами: как изменение числа атомов мишени на единицу площади поверхности, как изменение геометрической толщины мишени и как результат полного удаления слоя материала с заранее измеренной толщиной.

Для регистрации изменений числа атомов на единицу площади поверхности широко используется метод рассеяния быстрых легких ионов, в большинстве случаев в условиях резерфордовского рассеяния [18,19]. В обычном варианте этого метода требуется, чтобы мишень была в виде тонкой пленки на подложке или без подложки. Надежные значения коэффициентов распыления можно получить при условии, что толщина мишени больше примерно половины пробега первичных ионов. Можно регистрировать изменение числа атомов на единицу площади также методом спектроскопии рентгеновского излучения, возбужденного ионной бомбардировкой [20], методом ядерных реакций [21] или путем регистрации изменений предварительно наведенной радиоактивности [22].

Изменения толщины можно определять по движению в образце имплантированной метки с низкой концентрацией примесей или по изменению профиля концентрации первичных частиц, имплантированных в мишень [19]. Определение геометрической толщины с использованием метода многолучевой интерференции [23,24] применяется уже в течение длительного времени, однако этот метод не свободен от систематических ошибок. В частности, изменения толщины могут быть не связаны непосредственно с распылением, а являться следствием радиационных повреждений под поверхностью. Изменения толщины тонких металлических проволочек или фольг во время облучения можно определять по изменениям электрического сопротивления, если допустимо пренебрегать образованием точечных дефектов и электрическими размерными эффектами.

Если мишень представляет собой тонкую пленку известной толщины без подложки или на подложке из другого материала и если обеспечена равномерность облучения по поверхности мишени, момент полного распыления материала мишени можно определять любым методом анализа поверхности. Такая методика пригодна для определения абсолютных значений коэффициентов распыления.

Метод сбора распыляемого материала

На протяжении многих лет анализ собранного распыленного материала был основным методом экспериментального исследования распыления. Во всех экспериментах со сбором частиц возможны систематические ошибки, обусловленные тем, что вероятность прилипания частиц отлична от единицы. Установлено, что в общем вероятность прилипания к стеклянной и металлической подложке для распыленных атомов больше, чем для испаренных [25]. Необходимо также считаться с возможностью повторного распыления собранного материала. Если распыление происходит в плазме разряда и значительная доля распыленных частиц представляет собой отрицательные ионы, то эти ионы могут ускоряться и вызывать существенное распыление собранного материала [26]. Значительное распыление часто могут вызывать отраженные первичные частицы [27].

Количественный анализ собранного распыленного материала можно проводить любым микроаналитическим методом. Наиболее широко распространенным методом исследований угловых распределений распыленных частиц является сбор материала на стеклянную пластинку и измерение поглощения света в собранном слое [25]. Микровесы с кристаллом кварца, о которых говорилось ранее, пригодны и для абсолютного измерения массы собираемого материала как при определении коэффициентов распыления, так и при дифференциальных измерениях угловых распределений. Собранные слои можно анализировать методом резерфордского обратного рассеяния ионов, так же как в случае тонкопленочных мишеней [27-29]. Для элементного или изотопного состава распыленного и собранного материала применяются такие чувствительные методы поверхностного анализа, как электронная Оже-спектроскопия и вторично-ионная масс-спектрометрия. Высокочувствительный метод радиоактивных индикаторов используется в измерениях как абсолютных значений коэффициентов распыления, так и угловых распределений [30,31]. Наконец, толщину нанесенных металлических слоев можно определять и по

макроскопическим параметрам, таким как электрическое сопротивление. При этом необходимо учитывать систематические погрешности, связанные с окислением пленок и электрическими размерными эффектами. Методы сбора распыленных частиц обладают несомненным преимуществом перед измерениями на мишени, когда речь идет об очень малых коэффициентах распыления.

Метод непосредственного регистрирования частиц во время полета

Вместо сбора распыленного материала зачастую бывает целесообразным непосредственно отслеживать поток частиц, которые эмитируются с поверхности твердого тела в вакуум. Методы, основанные на этом принципе, позволяют производить исследования эмиссии кластеров и молекулярных соединений, а также различных динамических процессов, происходящих при распылении. Преимуществом этих методов является их очень высокая элементная чувствительность, позволяющая измерять отношения концентраций на уровне 10^5 и выше. Распыленные ионы могут быть легко идентифицированы в масс-спектрометрах с помощью электрических и магнитных полей (ВИМС) [8-11], а распыленные возбужденные атомы – с помощью оптической спектроскопии [32]. Главным недостатком этих методов является то, что вероятность эмиссии возбужденных и ионизированных частиц при распылении очень мала и не является репрезентативной для определения поведения всего потока распыленных частиц. Более того, эти процессы подвержены сильному влиянию со стороны матрицы и поверхностных загрязнений, которое очень трудно оценить количественно.

Данного недостатка удастся избежать при регистрировании нейтральной компоненты распыленных частиц, преобладающей в общем потоке (как правило, более 99%). В состоянии динамического равновесия поток распыленных нейтралей остается стабильным и отражает реальный атомный состав исследуемого вещества. Данная методика получила название

масс-спектрометрии вторичных нейтралей. В англоязычной литературе она известна под аббревиатурой SNMS – Secondary (Sputtered) Neutral Mass Spectrometry [10,33]. Данное название является не совсем точным, поскольку вторичные нейтралы могут быть зарегистрированы с помощью масс-спектрометра только после их ионизации искусственным образом. Тем не менее, это самый используемый термин для масс-спектрометрии постионизированных распыленных частиц (термин «постионизация» означает, что процесс ионизации нейтралей происходит искусственно после их распыления, а не в одном процессе, как в методе ВИМС). Благодаря разделению процессов ионизации и распыления частиц в пространстве и времени чувствительность прибора по данному исследуемому элементу является константой для данных условий эксперимента. Это делает количественную интерпретацию результатов, то есть корреляцию между масс-спектрометрическими сигналами и соответствующими им концентрациям элементов, простой и определенной.

В методе МСВН количество постионизированных нейтралей сорта i , попавших на детектор масс-спектрометра, определяется соотношением [34]

$$I_i^+ = I_0 Y_i \eta P_i T_i, \quad (1.3)$$

где I_0 – ток первичных ионов, Y_i – парциальный коэффициент распыления нейтралей сорта i , η – доля нейтралей, распыленных в пределах эффективного телесного угла захвата ионизатора (геометрический форм-фактор), P_i – вероятность ионизации нейтралей сорта i в ионизаторе, T_i – полный коэффициент пропускания ионно-оптического тракта масс-спектрометра для ионов сорта i . Эффективность прибора для МСВН можно охарактеризовать величиной полезного выхода ионов

$$\Gamma^+ = I_i^+ / (I_0 Y_i) = \eta P_i T_i, \quad (1.4)$$

которая определяет, какая доля от общего количества распыленных нейтралей сорта i после постионизации попала на детектор масс-спектрометра. Поскольку точное значение величины Γ^+ определить очень трудно, данный метод позволяет получать не абсолютные, а относительные значения коэффициентов распыления (при условии постоянства настроек системы анализа распыленных частиц и тока первичных ионов).

1.3. История развития метода МСВН

Исторически первая попытка постионизации распыленных частиц была предпринята Хонигом в 1958 г. [35]. Ионизация производилась с помощью пучка электронов (англ. e-beam SNMS). Подобно режиму анализа остаточных газов в масс-спектрометре, электронно-лучевой ионизатор размещался между распыляемой поверхностью и входным отверстием масс-спектрометра. Использование одиночных электронно-лучевых ионизаторов [36,37] для ионизации вторичных нейтралей приводило к трудностям, связанным с низкой чувствительностью приборов и высоким фоном сигналов иного происхождения (вторичных ионов и ионов остаточных газов). Низкая эффективность первых приборов для МСВН привела к тому, что эта методика не получила широкого распространения. Напротив, ВИМС зарекомендовала себя как очень чувствительный аналитический метод [38]. В частности, ее использование для исследования полупроводниковых приборов оказалось очень успешным [39]. Электронная постионизация использовалась, в основном, в работах по физике ионного распыления [40,41]. Впоследствии были созданы более совершенные приборы, использующие ионизацию электронным пучком [42-44].

Интересная комбинация ионизации электронным ударом и термической ионизации была предложена Блейзом в работе [45]. Авторы использовали электронный ионизатор с горячими стенками и со смещенным

входом в масс-спектрометр. Распыленные частицы испытывали в ионизаторе многочисленные столкновения с нагретыми до 3000 °К стенками. Столкновения со стенками увеличивали время взаимодействия с пучком ионизирующих электронов и, таким образом, увеличивали вероятность ионизации атомов. Недостатками данного подхода являются проблемы, связанные с нагревом стенок до очень высоких температур и потерей кинетических свойств распыленных нейтралей.

Другой более эффективный способ электронной постиионизации был достигнут с применением распределенного в некотором объеме горячего максвелловского электронного газа (англ. e-gas SNMS). Это направление появилось и развивалось в 60-70 годах и связано с пионерскими работами Экснера [46,47]. При этом удалось добиться значительного увеличения эффективности ионизации вторичных нейтралей. Так для электронно-лучевой и электронно-газовой постиионизации коэффициент ионизации P_X для распыленных частиц сорта X определяется соотношением [48]

$$P_X \sim n_e L \iint \sigma_X(v_e) f(v_e) v_e N_X(v_X) v_X^{-1} dv_e dv_X, \quad (1.5)$$

где n_e – концентрация электронов, L – длина области ионизации, $\sigma_X(v_e)$ – сечение ионизации атомов сорта X как функция скорости электронов, $f(v_e)$ – распределение электронов по скоростям, $N_X(v_X)$ – распределение по скоростям атомов, подлежащих ионизации. Таким образом, P_X пропорционален электронной плотности и времени пролета частиц $t_X = L / v_X$. Для электронно-лучевой постиионизации расстояние L , в пределах которого происходит ионизация распыленных атомов, определяется диаметром пучка электронов, а функция $f(v_e)$ имеет вид узкого пика относительно номинальной скорости потока электронов, которая может быть установлена по максимальному значению $\sigma_X(v_e)$. В электронно-газовом методе постиионизации L представляет собой длину пробега распыленных частиц через ионизирующий электронный газ (как правило, около 5 см), а $f(v_e)$ в

общем случае представляет собой максвелловское распределение с максимумом, соответствующим электронной энергии около 10 эВ. График функции сечения ионизации $\sigma_X(v_e)$ начинается с конкретной для данного сорта атомов точки, соответствующей энергии ионизации атомов (несколько эВ), и имеет широкий максимум в диапазоне энергий электронов 50-100 эВ. Таким образом, благодаря значительно большей длине пробега частиц L в зоне ионизации и широкому диапазону перекрытия графиков функций $f(v_e)$ и $\sigma_X(v_e)$ электронно-газовый метод постионизации имеет более высокое значение коэффициента ионизации P_X по сравнению с электронно-лучевым (10^{-2} у электронно-газового метода против 10^{-4} - 10^{-5} у электронно-лучевого).

В последние годы с появлением новых моделей лазеров успешно развивается методика фотоионизации распыленных нейтралей, основанная на резонансной [49-51] и нерезонансной многофотонной [52-54] схемах (англ. laser SNMS). Эффективность ионизации, близкая к 1, достигается, когда резонансный механизм является составной частью многофотонного процесса поглощения (резонансно-усиленная многофотонная ионизация). Насыщение эффективности постионизации также достигается в нерезонансных схемах (нерезонансная многофотонная ионизация), если плотность фотонов в ионизационном объеме достаточно высока.

Еще одной аналитической технологией является постионизация по пеннинговскому механизму [55], то есть при взаимодействии распыленной частицы с метастабильным атомом. Процесс протекает при высокой степени соударений между тяжелыми частицами в газовом разряде. Данная технология называется масс-спектрометрией тлеющего разряда [56]. Она использует разряд на постоянном токе или ВЧ-разряд в инертном газе при давлениях 1-10 Па. Столкновительные взаимодействия в пеннинговском процессе не только разрушают кинетические свойства распыленных частиц, но и приводят к формированию новых молекулярных образований путем ассоциативной ионизации. Обратное рассеяние распыленных частиц на исследуемый образец при упругих столкновениях уменьшает показатель

разрешения по глубине при послойном анализе. Эти недостатки препятствуют широкому использованию данного метода для МСВН. Далее будут представлены физические принципы трех основных методов постиионизации: электронно-лучевого, электронно-газового и лазерного.

1.4. Методы постиионизации вторичных нейтралей

1.4.1. Электронно-лучевая постиионизация

Общим принципом работы установок МСВН с электронно-лучевой постиионизацией является ионизация электронным ударом определенной доли нейтралей, распыленных ионным пучком с исследуемой поверхности. Пучок электронов направлен, как правило, перпендикулярно потоку нейтралей на некотором расстоянии от поверхности исследуемого образца (рис. 1.1а). Источником электронов является, как правило, накаливаемый катод (рений, вольфрам, LaB₆). Энергия электронов варьируется от 40 до 300 эВ (рис. 1.1б).

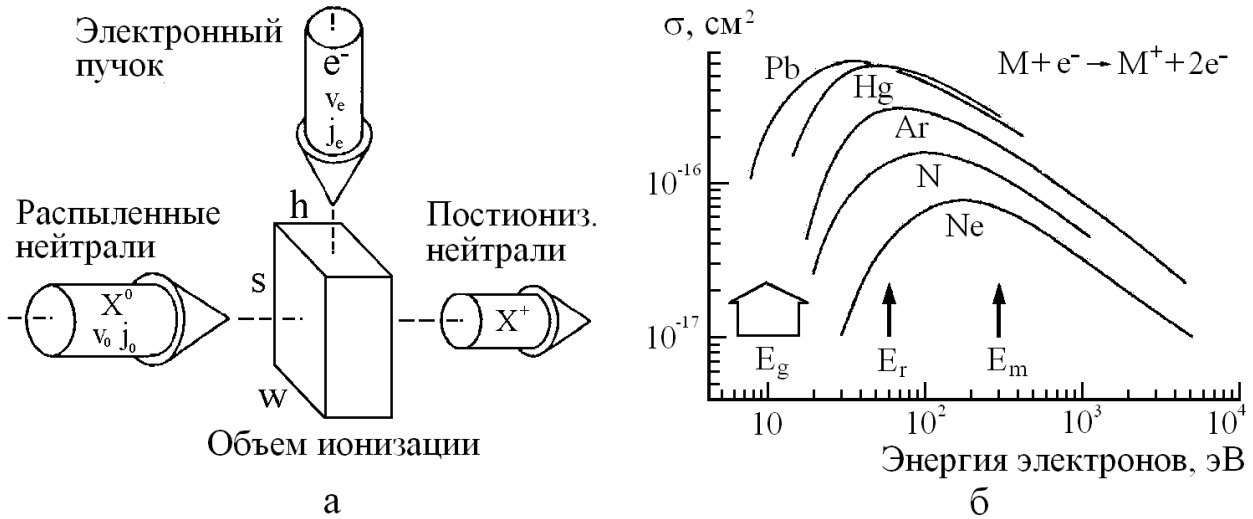


Рис. 1.1. Схема процесса ионизации в электронно-лучевой МСВН (а); зависимости сечения ионизации атомов некоторых элементов σ от энергии электронов [57] (б), где стрелками указаны энергии электронов, используемые в электронно-газовой (E_g), электронно-лучевой дальнего (E_r) и ближнего (E_m) типов

Распыленные нейтралы сорта X, летящие со скоростью v_0 и плотностью потока j_0 , пересекают под прямым углом пучок электронов, летящих со скоростью v_e , в кубе размером $w \times s \times h$. Плотность потока электронов $j_e = I_e / (ewh)$, где I_e – ток электронной эмиссии. Учитывая, что плотность потока частиц j_0 , их скорость v_0 и концентрация n связаны формулой $j_0 = nv_0$, уравнение (1.5) для коэффициента ионизации нейтралей P в случае электронно-лучевой МСВН с учетом моноэнергетичности электронного пучка примет вид [58]

$$P = \frac{\sigma j_e h}{v_0} = \frac{\sigma I_e}{ev_0 w}, \quad (1.6)$$

где $\sigma = \sigma(v_e)$ – сечение ионизации распыленных атомов, соответствующее данной скорости (или энергии) электронов. При выводе данного соотношения мы использовали тот факт, что в приборах МСВН, как правило, $v_e \gg v_0$. В общем случае в формуле должны учитываться и v_0 , и v_e . Сечение ионизации для атомов металлов достигает $5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ (рис. 1.1б), а коэффициент ионизации P находится в интервале 10^{-5} - 10^{-4} . Прибор, работающий в режиме электронно-лучевой МСВН, будет превышать по чувствительности режим ВИМС только для тех элементов, у которых вероятность вторично-ионной эмиссии $\alpha < P$.

В зависимости от того, на каком расстоянии от поверхности образца происходит ионизация распыленных частиц, приборы, использующие ионизацию пучком электронов, можно условно разделить на две группы [34]: дальнего типа (англ. remote type) и ближнего (англ. “matched” type) (рис. 1.2).

В приборах МСВН дальнего типа [42-44,59] ось ионизатора проходит через центр области бомбардировки первичными ионами (см. рис. 1.2а). Серия апертур служит для вырезания потока распыленных частиц. Ионизация происходит в строго определенном объеме бомбардировкой

широким пучком электронов, как правило, диаметром 1-3 мм. Расстояние от поверхности образца до области ионизации лежит в диапазоне 10-30 мм. Энергия электронов составляет 40-70 эВ, а ток – порядка 1 мА.

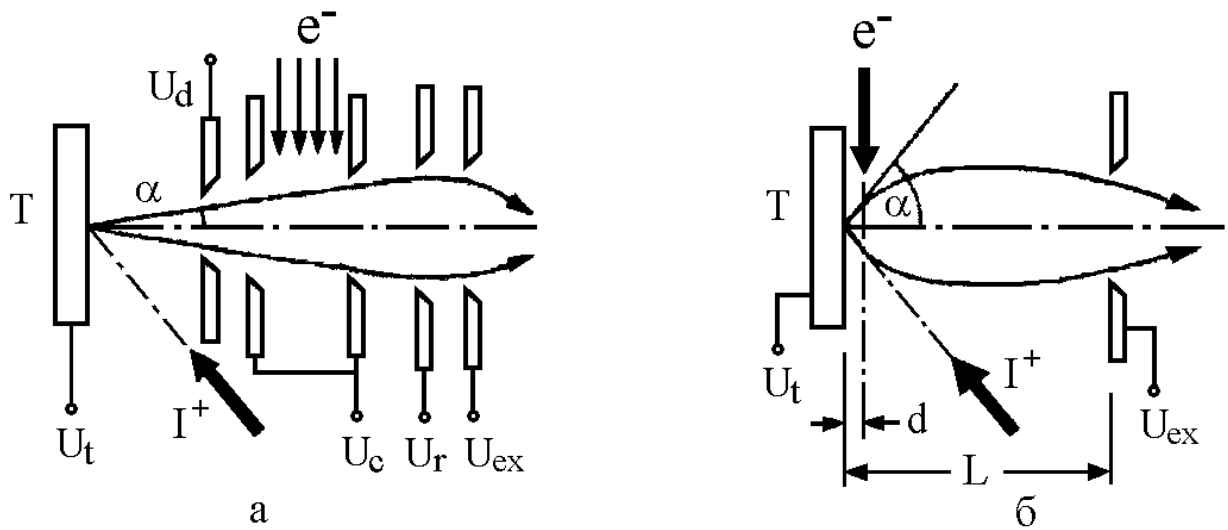


Рис. 1.2. Схемы конструкций ионизаторов, используемых в электронно-лучевой МСВН: а – дальнего, б – ближнего типа (Т – мишень; e^- – электронный пучок; I^+ – пучок ионов; U_t – потенциал образца; U_d – потенциал диафрагмы, блокирующей поток вторичных ионов; U_c – потенциал ионизационной камеры; U_r – потенциал диафрагмы, блокирующей поток газовых ионов; U_{ex} – потенциал экстрагирующего электрода; α – эффективный приемный угол ионизатора)

Приемный угол α ионизатора определяется эффективным радиусом r ограничивающей апертуры (или радиусом электронного пучка, если он меньше), а также расстоянием d между мишенью и апертурой (или пучком электронов). Для $r \ll d$ $\alpha \approx \tan \alpha = r / d$. Телесный угол сбора частиц равен $\Omega = \pi \alpha^2$, что соответствует $\alpha^2/2$ от полусферы, в сторону которой распыляются частицы. Доля частиц, доступных для ионизации η , зависит от углового распределения $N(\theta)$ распыленных частиц. Приняв $N(\theta) = N(0^0) \cos \theta$ и эмиссию из точечного источника, получим [34]

$$\eta = \sin^2 \alpha. \quad (1.7)$$

Для конструкций дальнего типа значение η составляет порядка 10^{-2} - 10^{-3} .

Общей особенностью приборов данного типа является возможность блокирования попадания вторичных ионов и ионов остаточных газов на детектор масс-спектрометра. Решение данной проблемы является очень важным при снятии спектров вторичных нейтралей. Так при эффективности постионизации 10^{-4} интенсивность вторичных ионов элемента с большим вторично-ионным выходом частиц (10^{-2} у алюминия) будет на 2 порядка выше, чем интенсивность постионизированных нейтралей. Это же относится к ионам остаточных газов. Эффективным способом блокирования вторичных ионов и ионов остаточных газов является использование задерживающих диафрагм и энергофильтра. Как показано на рис. 1.2а, это осуществляется с помощью диафрагмы с потенциалом V_r , находящейся за ионизатором, а также диафрагмы с потенциалом V_d на входе в область ионизации.

Несколько иной подход используется в приборах МСВН ближнего типа [58]. Его особенностью является возможность получения высокого значения коэффициента сбора распыленных частиц. В приборах данного типа (см. рис. 1.2б) расстояние d между осью электронного пучка и поверхностью образца очень мало (менее 0,5 мм), и ионизированные нейтралы образуются в области действия электрического поля экстрагирующего электрода с потенциалом V_{ex} . В данном случае эффективный приемный угол α намного больше, чем в приборах дальнего типа. Так для $\alpha = 30^\circ$ получаем $\eta = 0,25$, что на два порядка выше по сравнению с приборами дальнего типа.

Поскольку ионизирующий электронный пучок проходит в непосредственной близости от поверхности мишени, положительные вторичные ионы не могут быть задержаны или отклонены в сторону перед попаданием в область ионизации по конструктивным соображениям. Поэтому в данном случае разделение постионизированных нейтралей и

вторичных ионов возможно только по разнице их энергий в энергофильтре. Разность энергий, согласно рис. 1.2б, определяется соотношением [58]

$$\Delta E = ze|U_{ex} - U_t|d/L, \quad (1.8)$$

где d – расстояние от оси электронного пучка до мишени, L – расстояние от мишени до экстрагирующего электрода, U_t – потенциал мишени, U_{ex} – потенциал экстрагирующего электрода, e – заряд электрона, z – зарядовое число ионов. Так для $d = 0,2$ мм, $L = 20$ мм, $|U_{ex} - U_t| = 100$ В и $z = 1$ имеем $\Delta E = 1$ эВ, что является очень малой величиной и препятствует эффективной сепарации ионов двух типов. Поскольку основной концепцией конструкций ближнего типа является ионизация на минимальном расстоянии от образца, существует два способа увеличения ΔE : уменьшать L и повышать $|U_a - U_t|$. Малые значения L усиливают интенсивность перепыления вещества подложки на ионно-оптические элементы прибора, что приводит к так называемому «эффекту памяти» прибора, а высокие значения $|U_{ex} - U_t|$ значительно искривляют электронный пучок. Невозможность эффективного разделения вторичных ионов и постиионизированных нейтралей является главным недостатком конструкций ближнего типа, ограничивающим их применение.

1.4.2. Электронно-газовая постиионизация

После формирования в 70-х годах фундаментальных основ электронно-газовой МСВН данная методика стала очень распространенной и хорошо зарекомендовавшей себя при количественном анализе поверхности и послойном анализе твердых тел [48,60]. Сама англоязычная аббревиатура SNMS впервые была введена именно для этого типа МСВН. С помощью электронно-газовой МСВН были впервые точно измерены кривые энергетических распределений распыленных нейтральных атомов [61,62].

В данной аналитической методике высокая эффективность постионизации электронным ударом достигается, когда распыленные частицы проходят большое расстояние через объем, в котором создана высокая концентрация электронов с энергией, превышающей энергию ионизации распыленных частиц. Такого рода «электронный газ» эффективно образуется из электронной компоненты ВЧ-плазмы, получаемой в инертном газе при давлениях, меньших, чем при обычном тлеющем разряде. Электронный циклотронный резонанс (ЭЦР) [63,64] оказался подходящим способом для получения в аргоне электронных плотностей $n_e = 10^{10}-10^{11} \text{ см}^{-3}$ при давлении $10^{-2}-10^{-1} \text{ Па}$. Такое большое значение n_e оказывается возможным получить благодаря тому, что электронный пространственный заряд компенсирован фоном положительных ионов плазмы с энергией, немного превышающей тепловую энергию нейтральных газовых частиц. Поэтому в противоположность электронно-лучевому методу электронно-газовая постионизация не ограничена эффектом пространственного заряда в ионизирующем объеме. Установлено, что электронная компонента ЭЦР-плазмы в аргоне имеет максвелловское энергетическое распределение с температурой $T_e = 10-15 \text{ эВ}$ в зависимости от условий возбуждения. Поскольку давление рабочего газа мало, при длине пробега 5 см, характерной для электронно-газовой постионизации, столкновениями тяжелых частиц можно пренебречь. Способ возбуждения плазмы с помощью ЭЦР может быть реализован в специальной камере внутри сверхвысоковакуумного объема [65,66]. Исследуемый образец закрепляется на торце подложкодержателя и накрывается сверху диском с центральным отверстием так, чтобы распылялась только центральная часть образца. Через вакуумный шлюз образец вводится непосредственно в ионизирующий электронный газ плазмы. Эмиссия распыленных частиц с поверхности образца осуществляется с помощью ускоренного пучка ионов, проходящего через плазму и генерируемого отдельным источником ионов (режим отдельной бомбардировки) или с помощью бомбардировки образца экстрагированными

из ВЧ-плазмы ионами (режим прямой бомбардировки). Нейтральные частицы, ионизированные с эффективностью порядка 10^{-2} , направляются в масс-спектрометр.

В отличие от режима отдельной бомбардировки, где ионный источник дает пучок ионов с энергией несколько кэВ, в режиме прямой бомбардировки используются намного меньшие энергии ионов (порядка 100 эВ) [33]. Подбирая расстояние $D = X_2 - X_1$ для данной разности потенциалов между плазмой и образцом (рис. 1.3), можно получить идеально ровную границу плазмы вдоль плоскости образца.

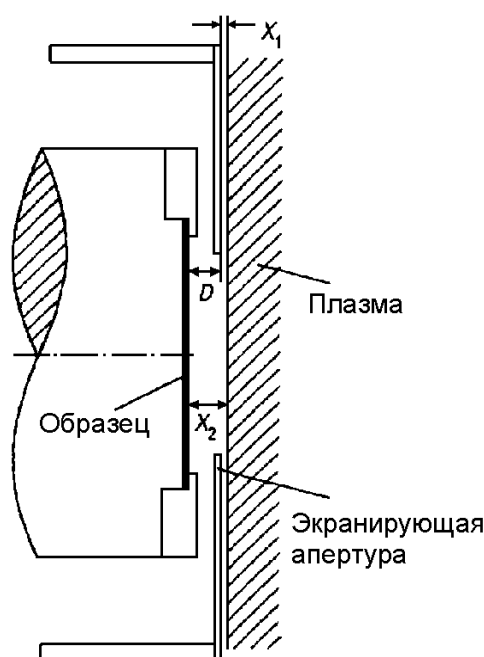


Рис. 1.3. Система экстракции ионов в режиме прямой бомбардировки

При таких условиях при энергиях бомбардировки вплоть до нескольких десятков эВ и плотности тока $1-2 \text{ мА/см}^2$ поверхность образца всегда бомбардируется под прямым углом и с очень высокой равномерностью. Таким образом, эффекты атомного перемешивания в материале образца минимизированы, а область эмиссии распыленных частиц ограничена верхним атомным слоем. Это делает режим прямой бомбардировки идеальным инструментом для послойного анализа твердых тел.

Специфическим преимуществом электронно-газовой МСВН является ее применимость для анализа диэлектрических образцов. Диэлектрический образец, размещенный на держателе образцов и находящийся в прямом контакте с плазмой, автоматически заряжается до так называемого плавающего потенциала, который является отрицательным относительно плазмы. В то время как в режиме отдельной бомбардировки дополнительный положительный заряд приносится на непроводящий образец пучком ионов из источника, отрицательный плавающий потенциал автоматически уменьшает его так, что дополнительный ток ионов строго компенсирован соответствующим локальным увеличением электронного тока из плазмы.

К недостаткам данного метода можно отнести большую площадь распыляемой поверхности образца, сравнительно низкий уровень вакуума в камере образца, высокие требования к чистоте рабочего газа. Используется, как правило, для исследований ионного распыления в припороговой (порядка 100 эВ) области энергий первичных ионов.

1.4.3. Лазерная постионизация

Среди всех методов постионизации вторичных нейтралей лазерная фотоионизация является наиболее эффективным и перспективным методом. Это связано с возможностью практически полной (100%) ионизации распыленных нейтралей, находящихся в объеме, занимаемом лазерным лучом, при достаточно высокой интенсивности лазерного излучения. Чтобы получить такой уровень интенсивности, источник лазерного излучения должен работать в импульсном режиме. Это означает, что данная методика идеально сочетается с установками вторично-ионной масс-спектрометрии на базе времяпролетных масс-спектрометров. Установка монтируется на базе сверхвысоковакуумной камеры [67]. Необходимость наличия сверхвысокого вакуума в камере объясняется тем, что время накопления спектральных данных для наиболее чувствительного анализа может достигать одного часа.

При этом требуемая доза первичных ионов эквивалентна менее чем одному монослою поверхностных атомов образца. Экспериментальный цикл инициируется импульсом пучка первичных ионов, как правило, Ar^+ с энергией 5 кэВ. Длительность импульса может варьироваться от 0,3 нс до 6 мкс. Более короткие импульсы используются, когда приоритетом является получение высоких значений полезного выхода ионов, например, при анализе очень малых количеств исследуемого материала. Более длинные импульсы используются в измерениях, в которых делается акцент на получение оптимальных значений порога обнаружения элементов. Второй этап экспериментального цикла – вспышка лазера – стартует спустя отрезок времени от 100 нс до 1 мкс относительно конца ионного импульса. Эта задержка позволяет вторичным нейтральным частицам заполнить область ионизации над образцом. Кроме того, за это время вторичные ионы и рассеянные первичные ионы успевают покинуть область ионизации. В противном случае они вносили бы значительный вклад в уровень спектрального фона и шумов. Длительность лазерной вспышки, как правило, составляет величину порядка наносекунды.

Лазерная постионизация может осуществляться по одному из трех механизмов: резонансная многофотонная, нерезонансная многофотонная и однофотонная ионизация. На рис. 1.4 изображены диаграммы энергетических уровней атомов Mo и Zr, а также принцип реализации каждого из механизмов фотоионизации [68]. На каждой диаграмме слева направо стрелками обозначены переходы электронов соответственно для резонансной многофотонной, нерезонансной многофотонной и однофотонной ионизации. Ионизационный континуум имеет структурированную поглощающую способность для каждого сорта атомов. Ее график изображен в верхнем правом углу каждой энергетической диаграммы.

В зависимости от типа фотоионизации используются различные виды лазерных систем, например, ультрафиолетовый эксимерный лазер для однофотонной ионизации, высокоинтенсивный лазер с фиксированной

длиной волны на основе иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) с добавкой неодима для нерезонансной многофотонной ионизации или перестраиваемые лазерные системы, генерирующие несколько лазерных лучей для резонансной многофотонной ионизации. После ионизации часть вторичных фотоионов экстрагируется ионной оптикой и анализируется по массам с помощью масс-спектрометра.

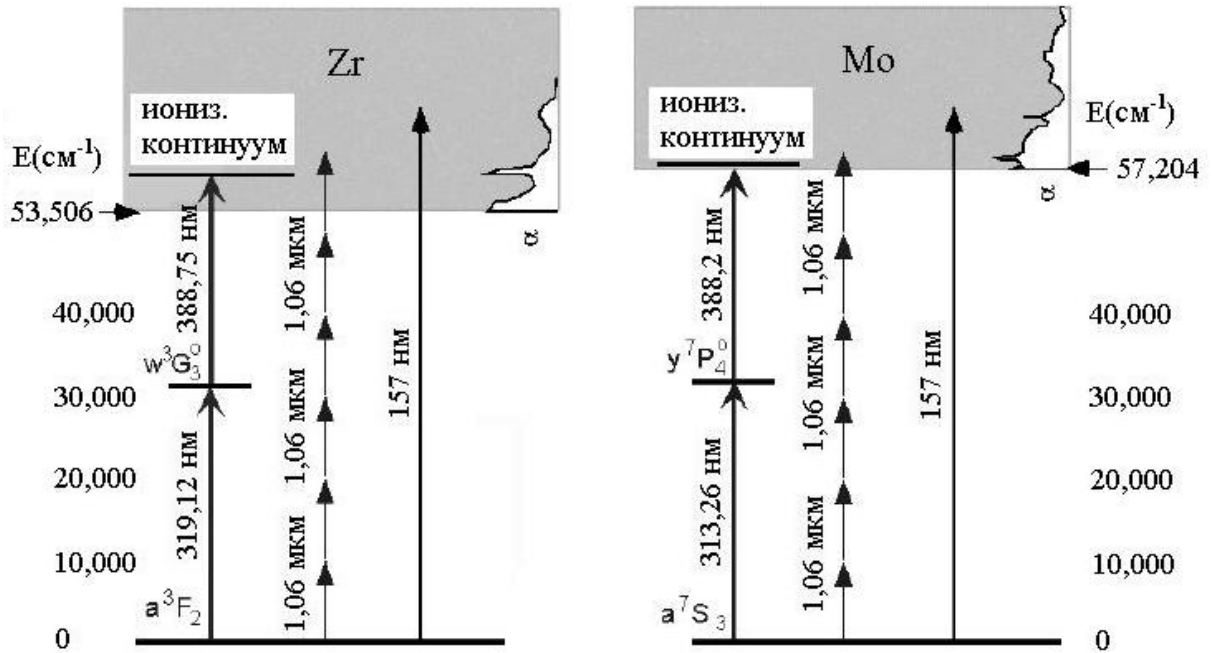


Рис. 1.4. Диаграммы энергетических уровней атомов Zr и Mo для трех режимов лазерной фотоионизации

Главной проблемой установок данного типа является получение лазерных импульсов с определенными характеристиками, необходимыми для данного механизма ионизации. Необходимость в специализированных лазерах значительно повышает стоимость такого рода установок, поэтому среди основных типов МСВН установки с лазерной постиионизацией требуют наибольших материальных затрат. Еще одним недостатком является большое время измерений для накопления необходимой величины сигналов у лазеров с малой частотой повторения импульсов. Импульсный характер работы установок лазерной МСВН не позволяет использовать этот метод для

исследований процессов ионного распыления в тех случаях, где требуется распыление большого количества материала образца. Среди возможных областей исследования по физике ионного распыления можно отметить измерения распределения распыленных частиц по скоростям (в частности, нейтральных кластеров) с помощью времяпролетной методики [69].

1.5. Постановка задачи исследования

На основе представленного обзора методов постионизации распыленных нейтралей можно сделать вывод, что для исследований процессов ионного распыления наиболее подходящими методами в общем случае являются электронно-лучевая и электронно-газовая постионизация, поскольку распыление образца в этих методах происходит в непрерывном режиме. При этом ионизация с помощью ВЧ-плазмы используется, как правило, при относительно низких энергиях первичных ионов (до 1 кэВ). При высоких энергиях первичных ионов (десятки кэВ) более подходящей является электронно-лучевая постионизация. Этот метод, несмотря на более низкий показатель эффективности ионизации, позволяет получить отношение сигнал/шум масс-спектрометрических пиков на уровне 10^5 - 10^6 , что вполне достаточно для исследований процессов ионного распыления. К достоинствам данного метода можно отнести относительно низкую стоимость реализации и простоту конструкции. Поскольку для исследований ионного распыления необходимо иметь «чистый» спектр вторичных нейтральных частиц, свободный от вторично-ионной компоненты и ионов остаточной газовой среды, необходимо создание конструкции электронно-лучевой МСВН дальнего типа.

Общей особенностью установок для масс-спектрометрического анализа потоков вторичных нейтральных частиц, представленных в зарубежных изданиях, является то, что источниками первичных ионов в них является либо ВЧ-плазма, из которой ионы экстрагируются с энергиями в несколько

сотен эВ, либо компактные ионные источники различных типов, генерирующие ионы с энергиями в несколько кэВ. Для исследований в высокоэнергетичной области энергий первичных ионов (до 150-200 кэВ) необходимо создание конструкции нового типа, использующей устройство, ускоряющее ионы до указанных энергий.

Таким образом, с целью получения новых физических данных об ионном распылении материалов при высоких энергиях первичных ионов ставится задача создания конструкции экспериментальной установки для масс-спектрометрии распыленных нейтральных частиц, использующей электронно-лучевую постioniзацию нейтралей (конструкция дальнего типа) и построенной на базе ускорителя, генерирующего пучки ионов в диапазоне энергий до 150-200 кэВ. Для исследования характеристик наиболее важных элементов оборудования (энергофильтра и монопольного масс-анализатора) ставится задача разработки соответствующих методик исследований. Помимо этого, необходимо провести комплексное исследование системы анализа вторичных частиц и оптимизировать параметры работы системы по чувствительности и разрешающей способности. Наконец, ставится задача проведения нескольких экспериментов по масс-спектрометрическому исследованию физических механизмов ионного распыления в широком интервале энергий первичных ионов, демонстрирующих возможности созданной установки. Для проверки полученных результатов могут быть использованы как аналитические теории ионного распыления, так и результаты компьютерного моделирования процессов распыления.

1.6. Выводы к разделу 1

1. Для исследований процессов ионного распыления существует большое количество методов. По принципу измерений их можно разделить на 4 группы: измерения уменьшения массы мишени, измерения уменьшения толщины мишени, сбора распыляемого материала и непосредственного

регистрации частиц во время полета. Одним из наиболее чувствительных и быстрых методов является непосредственное регистрирование распыленных частиц при их эмиссии с поверхности. Используя масс-сепарацию распыленных частиц, можно получать информацию об особенностях распыления отдельных фракций потока распыленных частиц. Поскольку поток распыленных частиц состоит преимущественно из нейтральной компоненты (как правило, более 99%), целесообразно проводить исследования, используя метод масс-спектрометрии вторичных нейтралей.

2. Существует 3 основных метода позионизации потоков распыленных нейтральных частиц: электронно-лучевой, электронно-газовый и лазерный. Каждый из перечисленных методов имеет свои преимущества и недостатки, и, соответственно, свои области применения. Для исследований процессов ионного распыления наиболее подходящими методами в общем случае являются электронно-лучевая и электронно-газовая позионизация, поскольку распыление образца в этих методах происходит в непрерывном режиме.

3. Энергия первичных ионов в традиционных установках МСВН находится в диапазоне от нескольких сотен эВ до нескольких кэВ. Для проведения масс-спектрометрических исследований процессов ионного распыления в более широком диапазоне энергий первичных ионов (до 150-200 кэВ) возникает необходимость создания установки, конструкция которой позволяет генерировать пучки первичных ионов с такими энергиями, а также исследования характеристик ее составных частей, оптимизации параметров работы и разработки методик измерений.

РАЗДЕЛ 2

КОНСТРУКЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ И ЕЕ ОТДЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

В данном разделе представлена конструкция экспериментальной установки для масс-спектрометрии распыленных нейтральных частиц, в частности, ионного имплантера как источника первичных ионов и системы анализа вторичных частиц и газовой среды. Определены основные характеристики энергофильтра ионов, а также коэффициент трансмиссии ионно-оптической системы масс-анализатора с энергофильтром. Рассмотрены особенности работы установки в режиме счета импульсов и предложена методика корректировки сигнала, учитывающая просчеты импульсов при высоких уровнях сигнала. Результаты, представленные в данном разделе, опубликованы в работах [70-76].

2.1. Конструкция экспериментальной установки

2.1.1. Общая схема установки

Как уже установлено в литературном обзоре, общей особенностью традиционных конструкций установок МСВН является то, что максимально достижимая энергия первичных ионов составляет, в лучшем случае, 20-30 кВ. Попытка увеличить эту энергию приводит к техническим проблемам, связанным с увеличением размеров изоляторов и межэлектродных промежутков. Необходимы также соответствующие высоковольтные источники питания для ускорения ионов. В результате теряется важное достоинство установок МСВН – их относительно небольшие габариты, а сама конструкция становится очень громоздкой и неуклюжей. Решить проблему повышения энергии первичных ионов до 150-200 кэВ можно, изначально сконструировав масс-спектрометр вторичных нейтралей

на базе существующей установки для получения пучков ионов высоких энергий. В нашем случае такой установкой является имеющийся в ИПФ НАН Украины высокодозный ионный имплантер, который позволяет генерировать пучки первичных ионов с энергией от 20 до 170 кэВ и током в несколько сотен мкА. Он имеет систему масс-сепарации ионного пучка и блокирования нейтральной компоненты пучка, что важно для проведения корректных измерений при исследованиях процессов ионного распыления материалов. Система анализа вторичных частиц выполнена в виде съемного модуля, вмонтированного в боковой фланец приемной камеры имплантера, что позволяет быстро перестроить установку на работу по своему прямому назначению – ионной имплантации.

Первым шагом к созданию масс-спектрометра вторичных нейтралей было создание на базе ионного имплантера вторично-ионного масс-спектрометра [70]. С помощью созданной установки ВИМС был проведен ряд работ по изучению вторично-ионной эмиссии (ВИЭ) металлов. В частности, предложена методика определения и получены энергетические спектры одно- и двухзарядных вторичных ионов алюминия Al^+ и Al^{2+} , а также одноатомных и кластерных ионов меди Cu^+ , Cu_2^+ , Cu_3^+ [77]. Было также проведено исследование относительной интенсивности ВИЭ металлов (меди) при различных параметрах (плотности тока и энергии) пучка первичных ионов [70].

Следующим этапом была модернизация установки ВИМС с целью анализа распыленных нейтральных частиц. В отличие от вторичных ионов, при анализе вторичных нейтралей их необходимо ионизировать на некотором расстоянии от распыляемого образца. Как было показано в предыдущем разделе, для исследований процессов ионного распыления в высокоэнергетической области первичных ионов целесообразно использовать электронно-лучевой метод постионизации распыленных нейтралей. Помимо анализа вторичных нейтралей конструкция установки позволяет работать также в режимах анализа вторичных ионов и ионов газовой среды, что

значительно расширяет ее экспериментальные возможности. Общая схема экспериментальной установки для исследований процессов ионного распыления показана на рис. 2.1 [71].

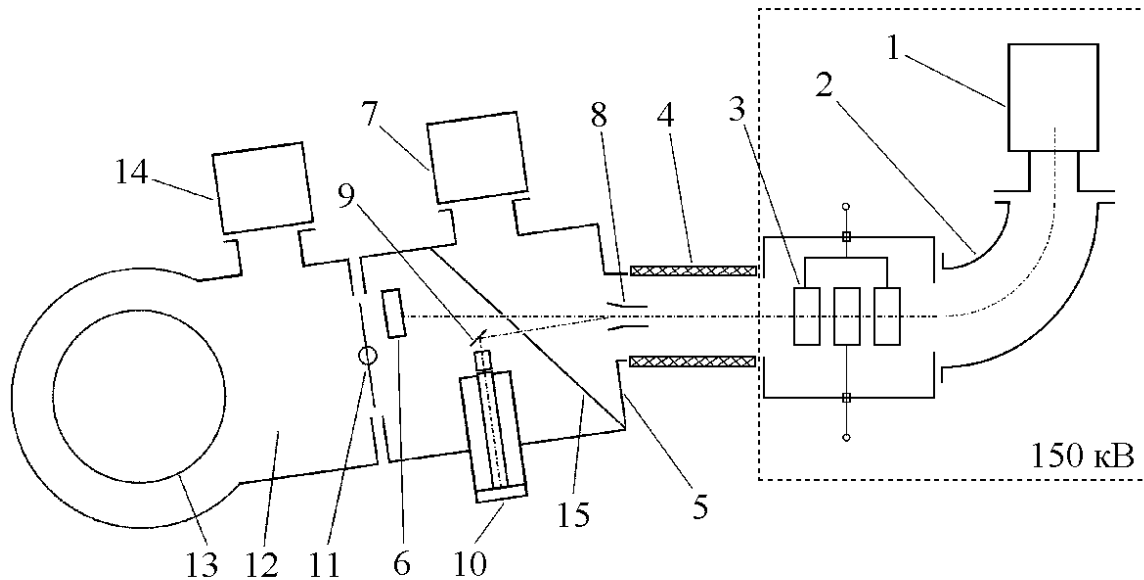


Рис. 2.1. Общая схема экспериментальной установки для исследований ионного распыления (вид сверху)

Источник ионов 1 представляет собой дуоплазматрон [11,78] с накаливаемым катодом, работающий в режиме осцилляции электронов. Источник позволяет получать ионы из газовой среды (азот, кислород, водород, инертные газы и т. д.). В экспериментах, приведенных в данной работе, использовался газ аргон. Подача рабочего газа в ионный источник осуществляется через механический игольчатый накататель. Параметры работы источника ионов следующие: ток накала катода 150 А, напряжение горения дуги 120 В, ток дуги 0,5-1 А, энергия ионов на выходе 20 кэВ, оптимальный потенциал фокусирующего электрода -2 кВ, ток ионов Ar^+ (измеренный в первой приемной камере неподвижным цилиндром Фарадея) 500 мкА. Ток ионов Ar^+ на исследуемом образце (вырезанный диафрагмой) достигает 30 мкА. Это соответствует плотности тока до 1 mA/cm^2 , достаточной для динамического режима распыления образца.

Сепарация ионов по массам осуществляется в 90^0 секторном электромагните 2 с радиусом центральной траектории 300 мм. Величина индукции магнитного поля электромагнита позволяет сепарировать по массам однозарядные ионы до массового числа 40. После сепарации ионы вторично фокусируются длиннофокусной одиночной линзой 3. Источник ионов, электромагнит, одиночная линза и их блоки питания находятся в отдельном модуле, установленном на трех керамических колоннах, под высоким потенциалом (до 150 кВ). Таким образом, максимально достижимая энергия однозарядных ионов в приемной камере с учетом их начального ускорения в источнике составляет 170 кэВ.

Ионы ускоряются до необходимой энергии в ускорительной трубке 4, которая при напряжении более 30 кВ оказывает фокусирующее действие на ионный пучок. Ускоренный пучок попадает в приемную камеру 5, находящуюся под потенциалом земли. В камере находится неподвижный цилиндр Фарадея 6 для измерения тока пучка ионов. Приемная камера соединяется через высоковакуумный клапан 11 с еще одной камерой 12, в которой находится карусель для крепления имплантируемых образцов 13. Каждая из камер присоединена к высоковакуумному насосу 7,14. Остаточный вакуум в камерах достигает $7 \cdot 10^{-6}$ Па. Для того, чтобы отсечь нейтральную составляющую пучка ионов, на входе в первую камеру установлены пластины 8, отклоняющие ускоренный пучок в горизонтальной плоскости на небольшой угол. Отклоненный пучок попадает на исследуемый образец 9, а расплывшиеся частицы попадают в систему анализа вторичных частиц и газовой среды на базе монопольного масс-анализатора 10.

Для улучшения вакуумных условий в приемной камере при работающем источнике ионов в ней была установлена перегородка (поз. 15 на рис. 2.1), разделив, таким образом, вакуумную камеру установки на две секции, каждая из которых откачивается на высокий вакуум отдельно от другой при открытом высоковакуумном клапане 11. Для проведения ионного пучка на неподвижный цилиндр Фарадея и к исследуемому образцу в

2.1.2. Система анализа вторичных частиц и газовой среды

Система анализа вторичных частиц и газовой среды (рис. 2.3) вмонтирована в боковой фланец приемной камеры. Конструктивно она может быть закреплена на фланце под определенным фиксированным углом. При этом угол между осью первичного пучка и ионно-оптической осью системы может быть равным 45° , 70° или 90° . Юстировка положения пучка первичных ионов в горизонтальной плоскости осуществляется с помощью пластин доворота пучка.

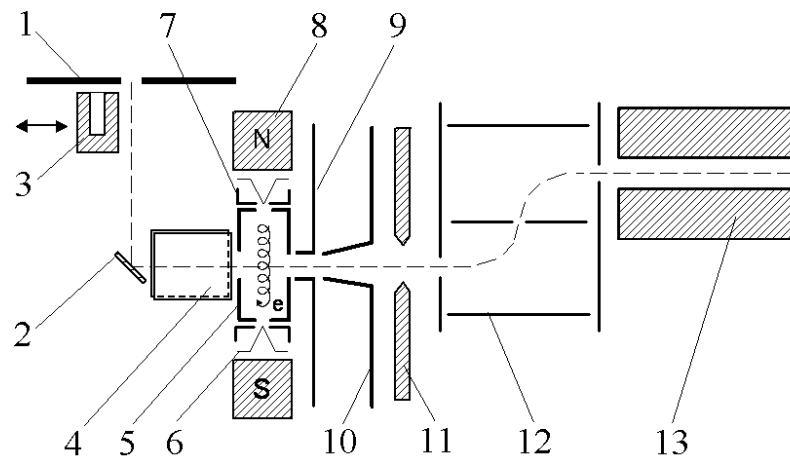


Рис. 2.3. Схема системы анализа вторичных частиц и газовой среды

Диаметр падающего на образец пучка ионов задается диаметром отверстия в вырезающей диафрагме 1 (как правило, 1-2 мм). Исследуемый образец 2 крепится на держателе под углом относительно пучка первичных ионов. За диафрагмой установлен подвижный цилиндр Фарадея 3, который служит для измерения тока первичных ионов, падающих на мишень, и одновременно выполняет функцию заслонки пучка ионов. Распыленные вторичные частицы сначала проходят через дефлектор вторичных ионов 4, представляющий собой две параллельные пластины длиной 8 мм. Расстояние между пластинами 2,5 мм. Одна из пластин дефлектора, как правило, заземлена, а на вторую подается положительный потенциал в интервале 0-100 В.

Ионизация распыленных нейтралей осуществляется в ионизаторе нировского типа [79]. Его особенностью являются малые размеры области ионизации. При этом в принципе может быть сведен к минимуму разброс энергий образовавшихся ионов. Это очень важно для эффективной сепарации постионизированных нейтралей от вторичных ионов и ионов газовой среды. Ионизационная камера 5 является анодом. Входное отверстие в камеру диаметром 2,5 мм затянуто сеткой, экранирующей поле, создаваемое дефлектором. Электроны, эмитированные двумя накаленными катодами 6, расположенными по бокам от ионизационной камеры, попадают внутрь нее через боковые отверстия диаметром 1,8 мм. Ось, проходящая через центры боковых отверстий, пересекает под прямым углом оптическую ось тракта вторичных частиц. Катоды представляют собой V-образные вольфрамовые проволочки диаметром 0,12 мм, нагреваемые постоянным током силой 2-3 А. Ток электронной эмиссии катодов стабилизируется блоком питания цепи накала катодов и может устанавливаться в диапазоне от 0 до 1 мА.

Ионизирующее напряжение, то есть напряжение между катодами и анодом (ионизационной камерой), регулируется в интервале 50-100 В. Катоды окружены экранирующими электродами 7 с отверстиями, равными по диаметру боковым анодным и расположенными так, что острия катодов находятся приблизительно в центрах этих отверстий. Экранирующие электроды находятся под отрицательным потенциалом относительно катодов величиной в 1-2 вольта. Основная их функция – формирование экстрагирующего поля вблизи острия катода, где в основном происходит эмиссия электронов. Изменяя потенциал этих электродов, можно производить фокусировку электронного пучка. Кроме того, экранирующие электроды защищают катоды от повреждений при механических работах с системой анализа вторичных частиц и газовой среды.

На траектории электронов, движущихся под действием электрического поля между катодами и анодом, накладывается продольное магнитное поле с индукцией в несколько десятков мТл, создаваемое двумя самарий-

кобальтовыми магнитами 8, расположенными за держателями катодов. Под действием магнитного поля пучок электронов, имеющий некоторую расходимость, движется по винтовой линии с ларморовым радиусом $r = mv_n / (eB)$, где v_n – поперечная составляющая скорости электрона, B – индукция магнитного поля. Этим обеспечивается магнитная фокусировка электронного пучка. Для оценки степени прохождения электронного потока через боковые отверстия анода один из катодов был удален, а на его место установлен коллектор электронов. На коллектор был подан положительный относительно анода потенциал. Измерение электронного тока, текущего на коллектор, показало, что при оптимальных значениях ионизирующего и экранирующего напряжений и индукции магнитного поля через два отверстия в ионизационной камере проходит более 80% тока эмиссии катода.

На анод подается положительный потенциал, величина которого задает энергию, приобретаемую ионами, образовавшимися в ионизаторе. Поскольку ионизация частиц происходит в малом объеме (диаметром около 2,5 мм) и с малым падением потенциала в нем, энергетический разброс ионизированных частиц, создаваемый данным ионизатором, может быть сведен к минимуму (порядка 1 эВ).

За ионизатором расположена диафрагма 9 с отверстием диаметром 3 мм, затянутым сеткой. Ее функция – торможение или ускорение ионов на выходе из ионизатора, что необходимо для регулирования тока ионов газовой среды. Диафрагма имеет большую толщину (3 мм), что в сочетании с сеткой экранирует электрическое поле, создаваемого экстрагирующим электродом 10, находящимся под потенциалом -80 В. Экстрагированные ионы фокусируются электродом 11 и попадают в электростатический энергофильтр 12. Пройдя энергофильтр, ионы сепарируются по массам в монопольном масс-анализаторе 13. Данный тип масс-анализаторов является разновидностью квадрупольных [80], широко используемых за рубежом для установок ВИМС и МСВН. Широкое применение данного типа масс-анализаторов объясняется их компактностью, относительной дешевизной,

линейной шкалой масс и постоянным по шкале разрешением пиков. Детектором ионов служит вторично-электронный умножитель ВЭУ-6, работающий в аналоговом или счетном режимах. Детекторная часть масс-спектрометра экранирована от попадания пучковой плазмы и рентгеновского излучения, так как это резко увеличивает уровень фона и шумов в сигнале детектора. На рис. 2.4 представлены фотографии, на которых изображена система анализа вторичных частиц и газовой среды.

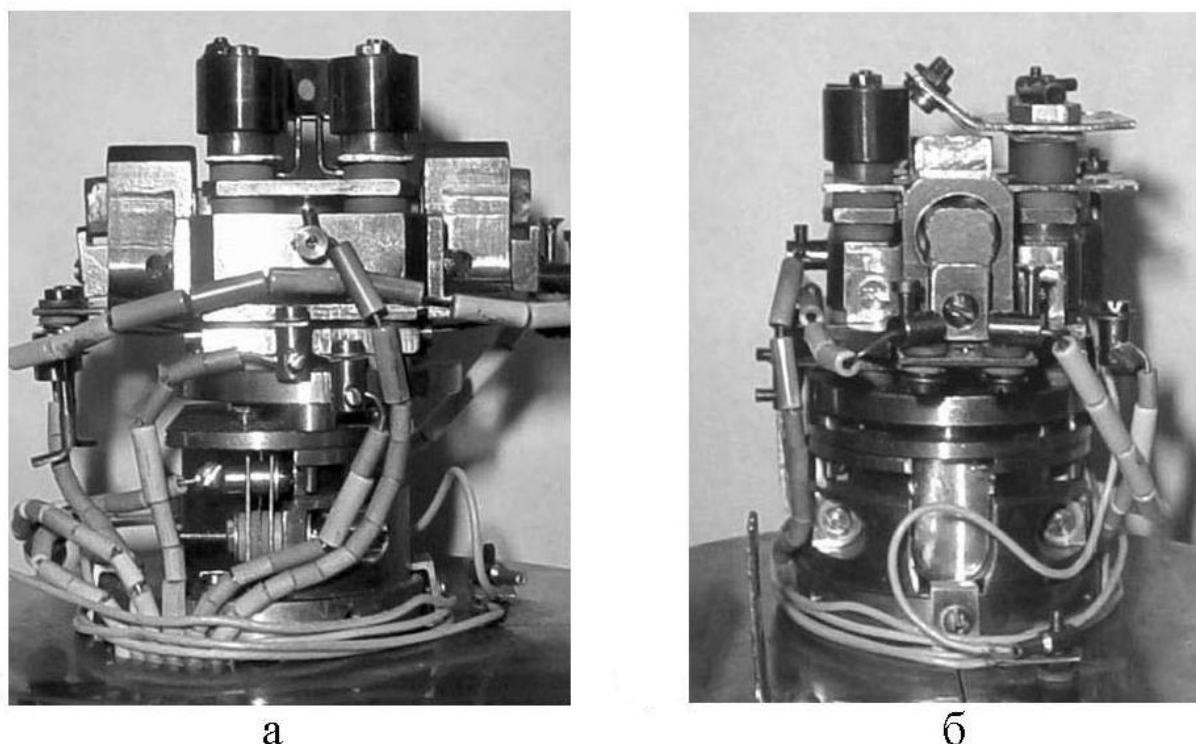


Рис. 2.4. Внешний вид системы анализа вторичных частиц и газовой среды: а – вид со стороны пучка первичных ионов; б – вид сбоку

2.1.3. Программное обеспечение монопольного масс-спектрометра

Управление масс-спектрометром и регистрация спектральной информации осуществляется через ЭВМ с помощью специально разработанной нами компьютерной программы [72]. Программное обеспечение создано в среде Delphi (версия 6) и занимает объем около 1 Мб. Программа позволяет производить следующие операции:

- снятие масс-спектра в пределах нескольких диапазонов масс (до 10), при этом возможен сплошной режим сканирования масс и пунктирный, при котором сканируются только привершинные участки пиков, а полученный спектр представляет собой столбчатую диаграмму;

- возможность калибровки шкалы масс по зарегистрированным пикам с известными массами, при этом программа автоматически пересчитывает коды ЦАП ГВЧ, по которым идет сканирование, в соответствующие им массы на основе списка калибровочных точек и интерполяции межточечных промежутков кубическими сплайнами;

- чтение показаний счетчика импульсов детектора с возможностью учета просчетов импульсов при высоких уровнях сигнала;

- общее управление прибором (переключение типа детектора и шкалы АЦП, включение расширенного диапазона масс и ослабления сигнала, установка напряжения ВЭУ, кода ЦАП ГВЧ или соответствующей массы, времени накопления импульсов);

- измерение нулевой линии детектора в пределах всей шкалы масс и представление ее в виде $Y_N = A + BN$, где Y_N – фон в точке шкалы масс, соответствующий коду ЦАП ГВЧ N ; A и B – постоянные, а также автоматическое вычитание этой линии при сканировании спектра;

- контроль основных параметров масс-спектрометра: разрешения (на уровне 10% и 50% высоты пиков), сходимости измеренных значений сигнала, чувствительности и порога чувствительности прибора на основе результатов одно- или многократного сканирования группы соседних пиков;

- возможность одновременного отображения двух спектров на графике, а также вычитания одного спектра (спектра сравнения) из другого с целью отслеживания изменений спектрального состава в процессе эксперимента;

- возможность одновременной регистрации нескольких (до 10) временных графиков интенсивности предварительно выбранных пиков (режим выборочного сканирования) с возможностью учета коэффициентов

чувствительности и фрагментации, что обеспечивает контроль изменения состава исследуемого образца (газовой смеси) во времени;

- возможность программирования пользователем процесса снятия масс-спектра, при этом для отдельно взятых участков сканирования могут быть заданы свои параметры работы (тип детектора, высокое/низкое напряжение ВЭУ, шкала АЦП, количество усредняемых замеров для каждой точки спектра, время накопления импульсов для счетного режима, направление сканирования), а программа осуществляет переключение этих параметров при переходе между участками;

- возможность цифровой обработки спектральных данных с целью уменьшения уровня шумов и улучшения разрешения пиков;

2.2. Энергофильтр монополюсного масс-спектрометра

Принцип работы и функции энергофильтра

Электростатический энергофильтр является одним из ключевых элементов масс-спектрометра вторичных нейтралей, от которого во многом зависит эффективная работа установки. Данный компонент обеспечивает пропускание в масс-анализатор положительных ионов, имеющих энергию в пределах определенного диапазона. Основными функциями энергофильтра в данной установке являются:

- уменьшение уровня шумов в сигнале детектора за счет блокирования попадания на детектор фотонов, высокоэнергетичных ионов и нейтралей;

- улучшение разрешающей способности монополюсного масс-анализатора за счет блокирования высокоэнергетичной компоненты энергоспектра анализируемых ионов;

- энергофильтр является составной частью механизма блокирования попадания вторичных ионов на детектор масс-спектрометра в режиме анализа вторичных нейтралей;

- энергофильтр позволяет провести (по крайней мере, качественно) исследование энергетического распределения данного сорта ионов.

В составе данной установки используется малогабаритный электростатический энергофильтр типа двугранный угол с торцевыми диафрагмами [81] (рис. 2.5).

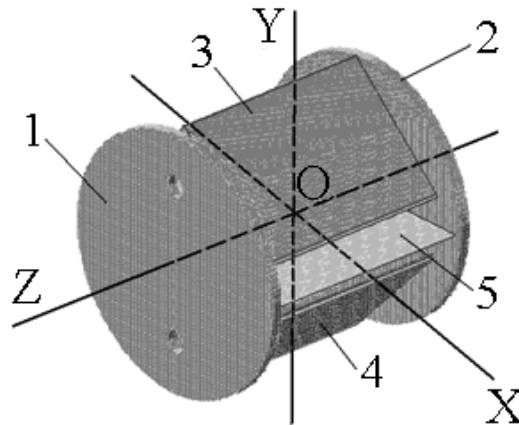


Рис. 2.5. Трехмерная компьютерная модель энергофильтра монопольного масс-спектрометра

Входная и выходная диафрагмы энергофильтра 1,2 находятся под нулевым потенциалом. Диаметры отверстий в обеих диафрагмах составляют 1,6 мм. Сепарация ионов по энергиям осуществляется с помощью двух отклоняющих пластин 3,4, выполненных в виде 90^0 уголков, между которыми расположена промежуточная диафрагма 5 со щелью, ширина которой определяет ширину полосы пропускания энергофильтра. Расстояния от центров входного и выходного отверстий до плоскости промежуточной диафрагмы равны и составляют 6 мм. Настройка энергофильтра на определенную энергию пропускания производится подачей на отклоняющие пластины одинаковых по величине положительных потенциалов при нулевом потенциале промежуточной диафрагмы. Следует отметить, что на рис. 2.5 показаны не по одному, а по два отверстия во входной и выходной диафрагмах. Это сделано с тем, чтобы показать симметрию энергофильтра относительно трех координатных осей с началом координат в центре щели промежуточной диафрагмы.

Для корректной работы с энергофильтром необходимо знать его основные характеристики, а именно:

- связь между энергией ионов, соответствующей максимуму пропускания энергофильтра, и управляющим параметром, выполняющим развертку по энергии;
- ширину полосы пропускания энергофильтра (например, на уровне 50% от максимума) для определенного значения ширины щели вырезающей диафрагмы.

Для определения данных параметров использовалось компьютерное моделирование траекторий ионов в энергофильтре и экспериментальная методика, основанная на прохождении через энергофильтр пучка ионов с малым разбросом по энергии [73,74].

Экспериментальное определение характеристик энергофильтра

Для экспериментального исследования характеристик энергофильтра необходим ионный пучок регулируемой энергии и с малым энергетическим разбросом. Чтобы получить такого рода пучок, был использован метод поверхностной ионизации – термической десорбции ионов (в данном случае положительных) с поверхности твердого тела. Для этого было изготовлено термоионизационное устройство на основе нагретой ленты из вольфрама. В качестве источника ионов использовался гидроксид калия (KOH). Температура начала эмиссии ионов калия K^+ составляет около $800^\circ C$. Насыщенный раствор гидроксида калия был нанесен на центральную часть ленты и подсушен пропусканием через нее небольшого тока. Длина ленты составляла 10 мм, ширина 1 мм, толщина 0,025 мм. Лента закреплялась так, чтобы область ионной эмиссии находилась на оси оптической системы экстракции ионов, а расстояние от этой области до апертуры вытягивающего электрода составляло около 10 мм. К ленте был подключен источник постоянного тока 1 А. Энергия пучка задавалась подачей на ленту постоянного положительного потенциала. Энергетический разброс пучка

ионов обусловлен тепловым разбросом энергий ионов (порядка 0,1 эВ) и падением потенциала ленты в пределах области ионной эмиссии. Поскольку падение напряжения на всей ленте длиной 10 мм составляло 1,5 В, а размер области термоионизации был примерно равен 2 мм, то энергетический разброс пучка ионов, обусловленный этим фактором, не превышал 0,3 эВ. При энергии пучка, например, 30 эВ энергетический разброс составлял около 1%. Спектр продуктов термоионизации показан на рис. 2.6.

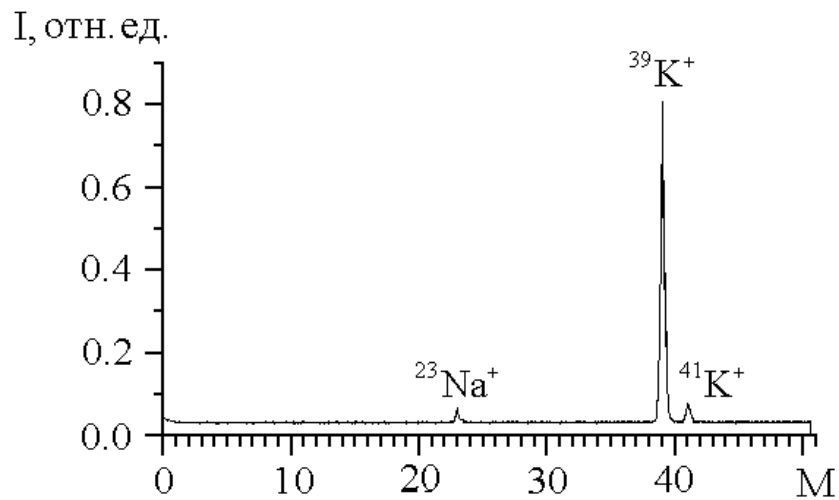


Рис. 2.6. Спектр продуктов термоионизации (натрий присутствует в качестве примеси)

Исследования характеристик энергофильтра велись по изотопу калия $^{39}\text{K}^+$, имеющего наибольшую интенсивность. В результате получена кривая, связывающая энергию пропускания энергофильтра E_0 и соответствующее ей напряжение U_0 , подаваемое на отклоняющие пластины энергофильтра (рис. 2.7а). Кривая хорошо описывается линейной зависимостью с коэффициентом пропорциональности eU_0/E_0 , близким к 1. Были определены также кривые пропускания энергофильтра (зависимость проходящего через энергофильтр ионного тока от энергии ионов) при фиксированных значениях потенциала U_0 . Измерения проводились для двух значений ширины щели диафрагмы – 0,5 и 1 мм. Для каждой полученной кривой пропускания найдено значение ширины полосы пропускания (на полувысоте). Из

полученных кривых $\Delta E/E_0(E_0)$ (рис. 2.7б) видно, что на протяжении большей части энергетического диапазона отношение $\Delta E/E_0$ постоянно.

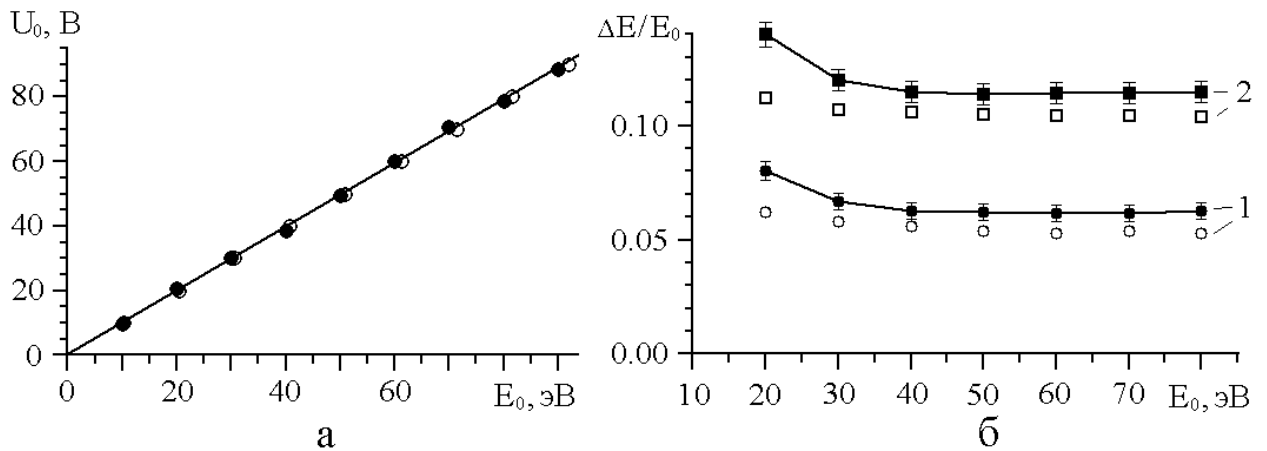


Рис. 2.7. Зависимость отклоняющего напряжения U_0 (а) и относительной ширины полосы пропускания энергофильтра $\Delta E/E_0$ (б) от энергии пропускания E_0 энергофильтра: черные значки – эксперимент, белые – моделирование на ЭВМ; 1 – щель 0,5 мм, 2 – щель 1 мм

Для ширины щели в промежуточном электроде 0,5 мм оно составляет примерно 6%, а для ширины щели 1 мм – 11,5%, т.е. почти в 2 раза больше. Отклонение экспериментальных зависимостей в большую сторону в начальном диапазоне энергии (около 20 эВ), по-видимому, обусловлено влиянием углового разброса ионов.

Компьютерное моделирование траекторий ионов

Моделирование траекторий ионов в энергофильтре производилось с помощью специальной компьютерной программы. Первоначально она была разработана нами для нахождения плазменной границы работающего ионного источника типа дуоплазматрон и исследования ее влияния на фокусировку генерируемого ионного пучка [82,83]. В дальнейшем программа использовалась для моделирования траекторий частиц (электронов и положительных ионов) в системе анализа вторичных частиц при различных режимах работы установки. Для расчета потенциалов в исследуемой области

находилось численное решение уравнения Пуассона (или Лапласа при $\rho = 0$) методом итераций по конечно-разностной схеме с шагом сетки h при заданных граничных условиях. В аксиально-симметричном случае расчетные формулы для потенциала U в точке с индексами i, k имеют вид

$$U[i-1, k] + U[i+1, k] + U[i, k+1] + U[i, k-1] - 4U[i, k] + \frac{h}{2r_0} (U[i, k+1] - U[i, k-1]) = -\frac{h^2 \rho}{\varepsilon_0}, \quad (2.1)$$

а на оси симметрии системы ($k = 0$)

$$U[i-1, k] + U[i+1, k] + 4U[i, k+1] - 6U[i, k] = -\frac{h^2 \rho}{\varepsilon_0}, \quad (2.2)$$

где r_0 – расстояние от оси симметрии до рассматриваемой точки.

В трехмерном случае (i, j, k) расчетная формула имеет вид

$$U[i-1, j, k] + U[i+1, j, k] + U[i, j-1, k] + U[i, j+1, k] + U[i, j, k-1] + U[i, j, k+1] - 6U[i, j, k] = -\frac{h^2 \rho}{\varepsilon_0}. \quad (2.3)$$

Итерации N выполнялись с использованием метода верхней релаксации

$$U^{(N)}[i, k] = WU[i, k] + (1 - W)U^{(N-1)}[i, k], \quad (2.4)$$

где W – параметр верхней релаксации ($1 < W < 2$), значительно влияющий на быстроту сходимости вычислительного процесса.

При необходимости учета эффекта объемного заряда пучок частиц разбивался на ряд трубок тока с током ΔI_k . Объемная плотность заряда ρ ,

вносимая данной трубкой тока при прохождении через ячейку сетки, ограниченную узлами A,B,C,D, в эти узлы определялась по следующей схеме (случай двумерного поля).

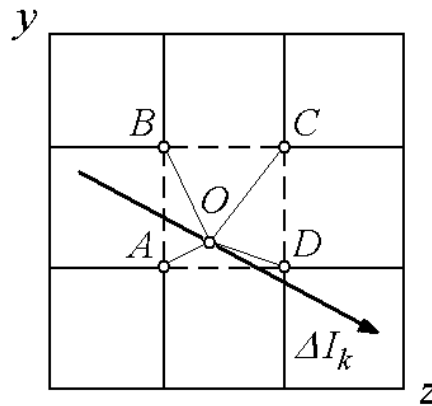


Рис. 2.8. Схема распределения заряда по узлам расчетной сетки

Так, например, в узел A вносится заряд

$$q_A = \frac{q_k}{d_A} \frac{1}{1/d_A + 1/d_B + 1/d_C + 1/d_D}, \quad (2.5)$$

где $d_A..d_D$ – расстояние от середины отрезка траектории внутри ячейки (точка O) до соответствующих вершин ячейки, q_k – заряд, вносимый трубкой тока в данную ячейку, определяемый по формуле

$$q_k = \Delta I_k \tau_k, \quad \tau_k = l_k / v_k \quad (2.6)$$

где τ_k, v_k – соответственно время пролета и средняя скорость частиц трубки тока в ячейке, l_k – длина отрезка траектории в пределах данной ячейки.

Для построения траекторий частиц производилось численное интегрирование дифференциального уравнения движения в электрическом (и магнитном) поле при заданных начальных условиях (координатах,

энергиях и углах вылета). При необходимости учета объемного заряда решалась самосогласованная задача нахождения траекторий частиц.

Симметрия энергофильтра относительно трех координатных осей значительно ускоряет процесс расчета потенциалов электрического поля методом итераций, так как расчет производится только для 1/8 части всего объема, в пределах которого должно быть определено электрическое поле. На рис. 2.9 представлены результаты компьютерного моделирования траекторий ионов в энергофильтре в проекциях на плоскости YZ и XY (согласно рис. 2.5).

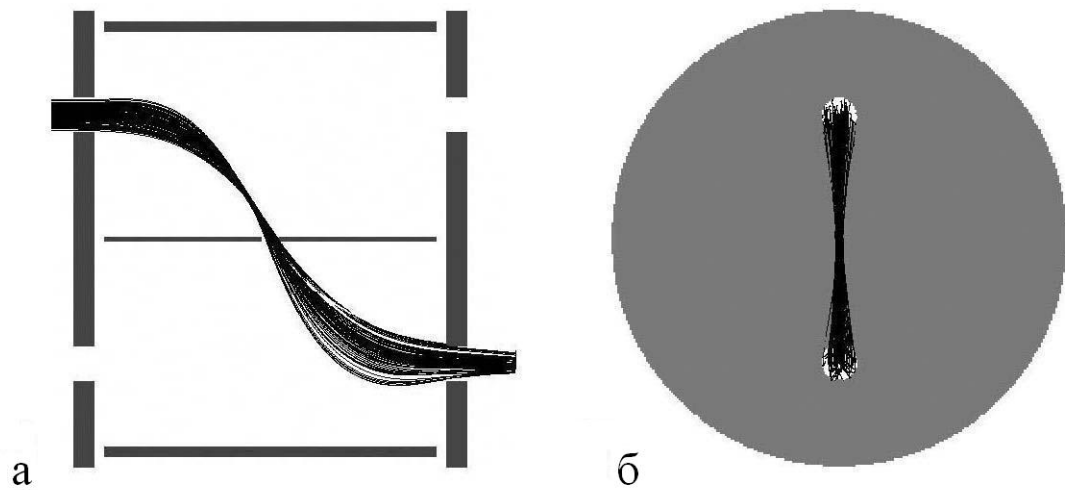


Рис. 2.9. Траектории ионов в энергофильтре в плоскости YZ (а) и XY (б), полученные в результате компьютерного моделирования (энергия частиц $E = 50,5$ эВ, потенциал отклоняющих пластин $U_0 = 50$ В)

На основе анализа траекторий частиц можно сказать, что отклоняющие пластины энергофильтра, выполненные в виде уголков, оказывают фокусирующее действие на пучок в обеих плоскостях. При этом, если в плоскости XY кроссовер пучка лежит в центре щели промежуточной диафрагмы, то в плоскости YZ кроссовер пучка лежит выше плоскости промежуточной диафрагмы. Это можно отнести к недостаткам данной модели энергофильтра, поскольку при этом несколько ухудшается его трансмиссия. Полученные результаты соответствуют ширине щели в

промежуточной диафрагме энергофильтра 1 мм. Данное значение является, по нашему мнению, компромиссным. Уменьшение ширины щели влечет за собой существенное обрезание проходящего пучка ионов и, как следствие, ухудшение чувствительности прибора. Увеличение ширины щели, в свою очередь, увеличивает полосу пропускания энергофильтра, что является нежелательным при работе прибора в режимах ВИМС и МСВН (в частности, ухудшается эффективность фильтрации вторичных ионов, повышается уровень шумов).

Определение характеристик энергофильтра производилось методом Монте-Карло путем запуска в энергофильтр определенного количества частиц (1000), начальные координаты которых распределены случайным образом в пределах его входного отверстия, и анализа их траекторий в энергофильтре. При этом начальными условиями для построения траекторий частиц были следующие:

- частицы обладают начальной энергией E , задаваемой пользователем, плюс некоторый энергетический разброс (0,3 эВ согласно экспериментальной методике);
- распределение частиц в плоскости отверстия входной диафрагмы равномерное;
- пучок частиц параллельный и направлен перпендикулярно плоскости входного отверстия.

Далее отслеживалась «судьба» каждой частицы в энергофильтре (прошла ли частица через выходное отверстие или осела на одном из электродов энергофильтра). Трансмиссия энергофильтра определялась как отношение количества ионов, прошедших энергофильтр, к общему количеству ионов, входящих в него (статистические флуктуации данного параметра составили около 3%). Для построения кривой пропускания энергофильтра (при данном потенциале отклоняющих пластин U_0) производилась серия запусков пучков частиц, при этом начальная энергия частиц в пучке E каждый раз изменялась в пределах некоторого интервала, определяемого потенциалом U_0 . По

окончании каждого запуска пучка подсчитывалась трансмиссия энергофильтра. В результате получена серия кривых $T(E)$, соответствующих различным значениям U_0 . На их основе для каждого из потенциалов U_0 определялась оптимальная энергия E_0 , соответствующая максимуму пропускания энергофильтра, а также ширина полученных кривых на полувысоте. Полученные результаты приведены на рис. 2.7, где также изображены экспериментальные данные. На основе полученных данных можно сказать, что зависимости $E_0(U_0)$, полученные экспериментальным путем и методом моделирования, практически совпадают. Что касается графиков относительных значений полосы пропускания, то значения, полученные в результате компьютерного моделирования несколько меньше (в среднем на 10%) соответствующих экспериментальных значений. Кроме того, относительные значения ширины полосы пропускания энергофильтра $\Delta E/E_0$ при компьютерном моделировании слабо зависят от энергии пропускания E_0 . Все это может быть объяснено рядом упрощений, сделанных при моделировании, в частности отсутствием углового разброса частиц входящего в энергофильтр пучка, точная величина которого неизвестна. Так, результаты моделирования, проведенные при угловом разбросе пучка ионов до 5° , дают практически совпадающие (с точностью до 2-3%) с экспериментом значения относительной ширины полосы пропускания. Еще одним выводом из результатов экспериментального и компьютерного определения ширины полосы пропускания энергофильтра является то, что она увеличивается пропорционально ширине щели в промежуточной диафрагме (примерно в 2 раза при увеличении ширины щели с 0,5 до 1 мм).

2.3. Определение коэффициента трансмиссии монопольного масс-анализатора с энергофильтром

Важной характеристикой монопольных (и других типов) масс-спектрометров является их коэффициент трансмиссии. Он определяется как

отношение тока ионов с определенным массовым числом M на выходе масс-анализатора (то есть регистрируемых детектором) $I_{вых}$ к току ионов с этим же M на входе $I_{вх}$. Данный параметр в значительной степени определяет интенсивность пиков масс-спектра во всех трех режимах работы установки (ВИМС, МСВН, анализа газовой среды).

Особенностью используемого в установке источника ионов нировского типа является возможность регулирования разброса ионов по энергии. Для определения пропускной способности масс-анализатора, оборудованного энергофильтром, необходимо иметь ионный пучок с разбросом по энергии, не превышающим пропускной способности энергофильтра. При этом коэффициент трансмиссии энергофильтра будет максимальным. В нировском источнике ионов разброс по энергии ионов газовой среды определяется изменением потенциала в пределах ионизационного объема и может контролироваться потенциалами соответствующих электродов. Однако при наличии эквипотенциальной области ионизации отсутствует электрическое поле, экстрагирующее ионы из ионизационного объема. При этом ионный ток из источника уменьшается до такой величины, которую в связи с наличием шума невозможно измерить с малой погрешностью. Поэтому разброс ионов по энергии был установлен на уровне 1,5 эВ. Такой разброс по энергии является достаточным для измерения трансмиссии ионно-оптической системы при условии, что энергия ионов не будет меньше 13 эВ (согласно полученному ранее параметру $\Delta E/E$ энергофильтра).

Методика эксперимента

Для определения коэффициента трансмиссии необходимо каким-либо образом измерить ионный ток на входе в ионно-оптическую систему. При этом ионы должны иметь одинаковое массовое число M . Для измерения ионного тока на входе в систему в качестве коллектора ионов использовалась промежуточная диафрагма энергофильтра. На рис. 2.10 изображена соответствующая схема эксперимента [75].

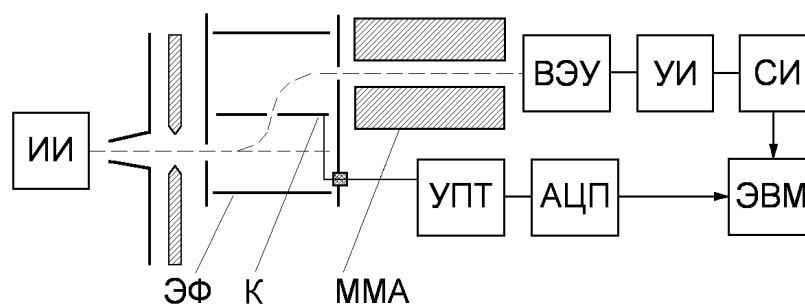


Рис. 2.10. Схема эксперимента по определению коэффициента пропускания ионно-оптической системы: ИИ – ионный источник; ЭФ – энергофильтр; К – коллектор; ММА – монопольный масс-анализатор; ВЭУ – вторично-электронный умножитель; УИ – усилитель импульсов; СИ – счетчик импульсов; УПТ – усилитель постоянного тока; АЦП – аналого-цифровой преобразователь

Эта схема позволяет измерить ток той части ионов, которая проходит через промежуточную диафрагму энергофильтра, а также среднюю кинетическую энергию ионов. Преимуществом данной схемы является то, что электронная компонента потока заряженных частиц отклоняется электрическим полем энергофильтра в противоположную ионам сторону и не попадает на промежуточную диафрагму.

Текущий на коллектор ионный ток усиливался с помощью УПТ и измерялся вольтметром или 15-разрядным АЦП масс-спектрометра с последующим считыванием результатов измерения на ЭВМ. В качестве рабочего вещества использовался газ аргон. Вначале вакуумная камера откачивалась до остаточного давления $7 \cdot 10^{-6}$ Па. Затем через механический накататель в камеру напускался чистый аргон до давления 10^{-3} Па. При ионизации аргона помимо однозарядных ионов Ar^+ могут также образовываться ионы с зарядовым числом $z > 1$. Так как отношение, в котором они присутствуют в пучке, неизвестно, необходимо понизить энергию ионизирующих электронов до значения, при котором доля многозарядных ионов станет незначительной. Вероятность образования

ионов электронным ударом определяется соответствующими сечениями ионизации, которые, в свою очередь, зависят от энергии ионизирующих электронов. Этот аспект наглядно иллюстрирует рис. 2.11 [57].

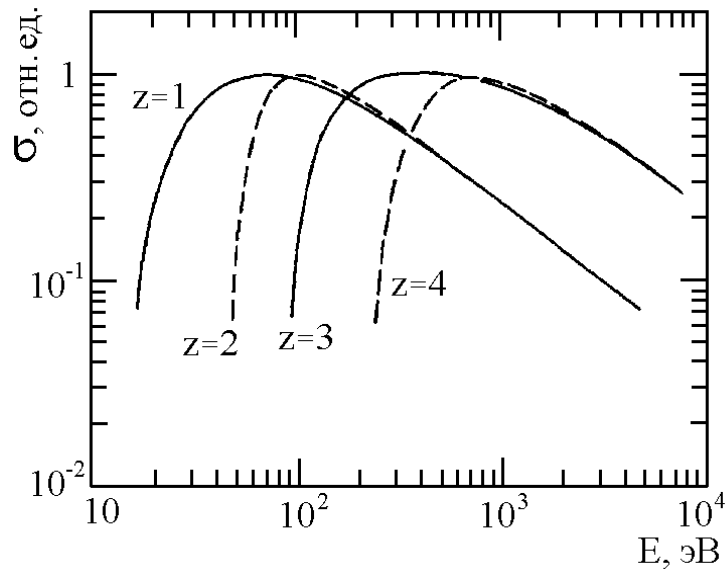


Рис. 2.11. Зависимости сечений ионизации электронным ударом атомов аргона σ от энергии электронов E при разной кратности ионизации z

Таким образом, чтобы минимизировать образование ионов аргона с зарядовым числом $z > 1$, энергия электронов E не должна превышать 50 эВ. Исследование спектра газовой среды в вакуумной камере показало, что при используемой в эксперименте энергии электронов 50 эВ (см. рис. 2.12) содержание пиков с $z > 1$ составило всего 1-2%.

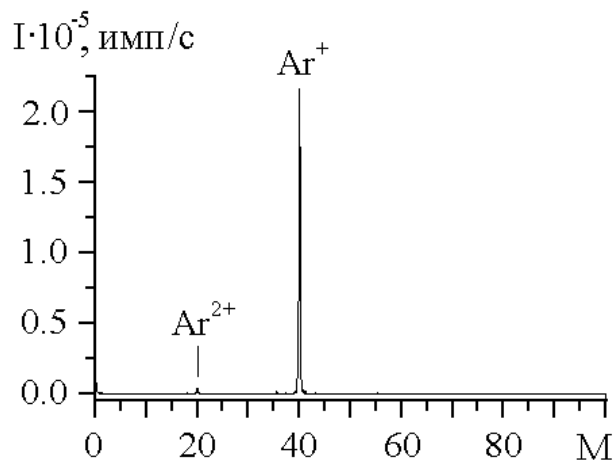


Рис. 2.12. Масс-спектр ионов газовой среды в вакуумной камере после напуска аргона при энергии электронов 50 эВ

Суммарной интенсивностью остальных компонентов спектра можно пренебречь.

Перед началом измерений было определено значение нулевого уровня УПТ (при выключенном источнике ионов), которое в дальнейшем вычиталось из полученных значений сигнала УПТ. Вычисление ионного тока, текущего на коллектор, по сигналу УПТ коллектора производилось согласно формуле

$$I = U_{УПТ} / R_{вх} , \quad (2.7)$$

где $U_{УПТ}$ – сигнал УПТ, В; $R_{вх}$ – входное сопротивление УПТ (10^{11} Ом).

Результаты исследований

Хорошо известно, что коэффициент трансмиссии T квадрупольных (и монополюсных) масс-анализаторов является функцией энергии E и массового числа M анализируемых ионов $T = f(E, M)$ [80]. В нашем случае исследования проводились при фиксированном $M = 40$ (ионы $^{40}\text{Ar}^+$). Как правило, с ростом энергии ионов коэффициент трансмиссии растет, причем нелинейно. Поскольку в нашей схеме эксперимента коэффициент трансмиссии определяется на участке ионно-оптического тракта после промежуточной диафрагмы, необходимо знать величину ионного тока, проходящего через щель в диафрагме. Для этого была снята серия зависимостей ионного тока, текущего на промежуточную диафрагму энергофильтра, от энергии E_0 , на которую настроен энергофильтр. Каждая зависимость соответствовала определенному значению потенциала анода, задающего энергию ионов. При каждом изменении анодного потенциала потенциал электрода, фокусирующего пучок ионов, устанавливался на максимум ионного тока детектора масс-спектрометра. В качестве примера на рис. 2.13 представлены зависимости ионных токов, снятых с промежуточной

диафрагмы энергофильтра и детектора масс-спектрометра, от энергии пропускания энергофильтра при анодном потенциале 30 эВ.

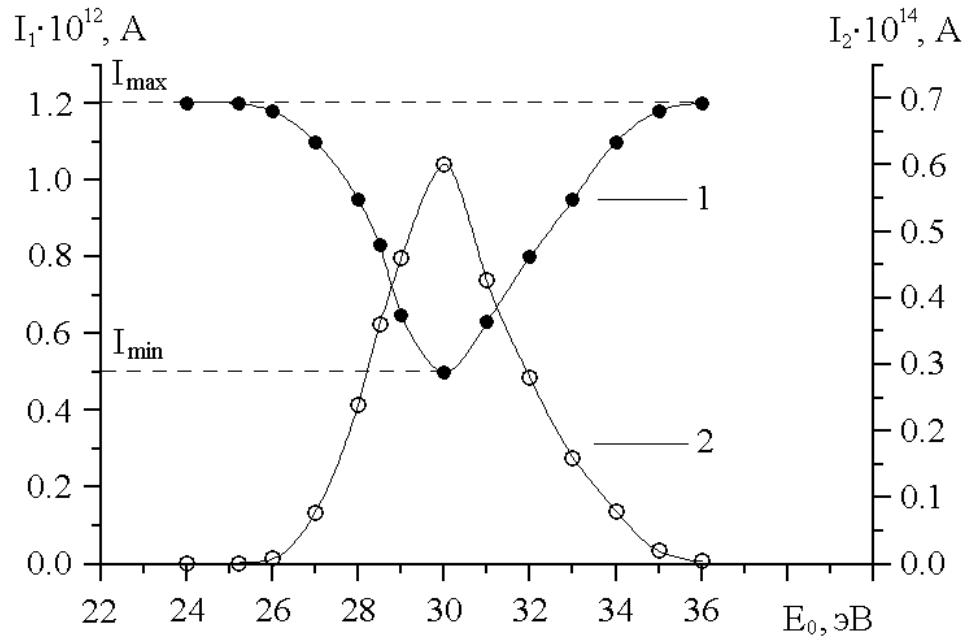


Рис. 2.13. Зависимости ионных токов, снятых с промежуточной диафрагмы энергофильтра (кривая 1, ось I_1) и детектора масс-спектрометра (кривая 2, ось I_2), от энергии пропускания энергофильтра при потенциале анода 30 эВ

Первая кривая позволяет определить количество ионов, прошедшее через щель в промежуточной диафрагме, согласно формуле

$$I_{en} = I_{max} - I_{min}, \quad (2.8)$$

где I_{max} и I_{min} – соответственно максимальное и минимальное значение ионного тока на диафрагму, выраженные в амперах. Согласно рисунку, через щель проходит более половины тока пучка. Очевидно, что при наличии более широкого разброса ионов по энергии трансмиссия энергофильтра уменьшится. При этом необходимо учитывать форму энергораспределения ионов, а также ширину полосы пропускания энергофильтра.

Коэффициент трансмиссии системы определялся по формуле

$$T = I_{det} / I_{en} , \quad (2.9)$$

где I_{det} – ток детектора, выраженный в амперах (соответствует максимуму кривой 2 на рис. 2.13). Полученный в результате график зависимости коэффициента трансмиссии от энергии ионов показан на рис. 2.14.

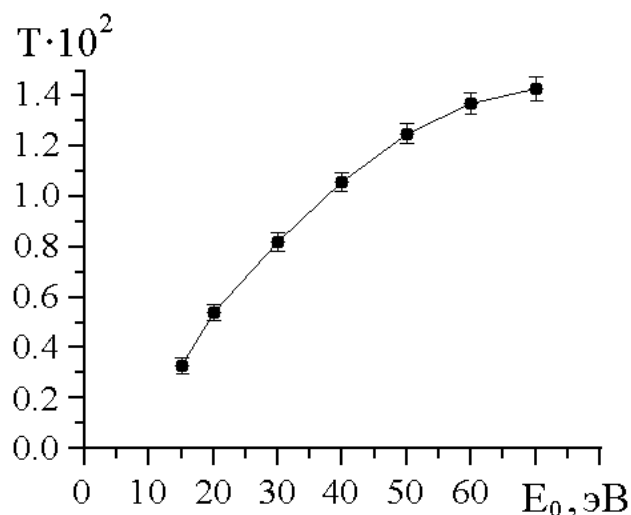


Рис. 2.14. Зависимость коэффициента трансмиссии монополярного масс-анализатора с энергофильтром от энергии ионов $^{40}\text{Ar}^+$

Согласно приведенному графику, с ростом энергии ионов коэффициент трансмиссии исследуемой системы монотонно растет и, начиная с энергии 60 эВ, постепенно переходит в насыщение, достигая величины $1,5 \cdot 10^{-2}$.

2.4. Особенности работы установки в режиме счета импульсов

Большая часть масс-спектрометрических измерений, представленных в диссертации, была выполнена в режиме счета импульсов. Данный режим имеет ряд преимуществ перед аналоговым режимом. Во-первых, нет необходимости отслеживать изменение коэффициента усиления ВЭУ в процессе измерений. Во-вторых, не нужно измерять, а затем вычитать нулевую линию. Дискриминация ионов по массам, связанная с ВЭУ, в

счетном режиме меньше, чем в аналоговом. Наконец, в счетном режиме можно изменять время накопления импульсов в очень широком диапазоне (от 1 мс до 60 с), регулируя при этом уровень шума и порог чувствительности прибора. К основным недостаткам счетного режима можно отнести большое время снятия масс-спектра при малых интенсивностях сигнала детектора. Это связано с тем, что статистическая погрешность измерения сигнала в каждой точке масс-спектра определяется величиной

$$\varepsilon \sim \frac{1}{\sqrt{N}} = \frac{1}{\sqrt{IT}}, \quad (2.10)$$

где N – количество зарегистрированных импульсов; I – интенсивность сигнала, имп/с; T – время накопления импульсов, с. Если при уровне сигнала 10^5 имп/с можно позволить себе установить время накопления 1 мс, имея погрешность около 10%, то для нижнего предела счета (он ограничен собственными шумами ВЭУ, составляющими менее 1 имп/с) даже при времени накопления 1 с погрешность будет составлять более 100%.

Для эффективной работы в режиме счета импульсов необходимо, во-первых, выбрать оптимальную величину напряжения, подаваемого на ВЭУ. На рис. 2.15 показана характерная зависимость интенсивности сигнала, измеренного счетчиком импульсов, от приложенного напряжения ВЭУ. Счетчик начинает регистрировать импульсы, начиная с определенного порогового значения напряжения ВЭУ (в данном случае 2,25 кВ). Это объясняется тем, что усилитель импульсов масс-спектрометра откликается только на те из них, которые превышают установленный уровень дискриминации. С дальнейшим ростом напряжения ВЭУ число таких прошедших импульсов растет, переходя в насыщение при высоких значениях напряжения ВЭУ (более 3 кВ).

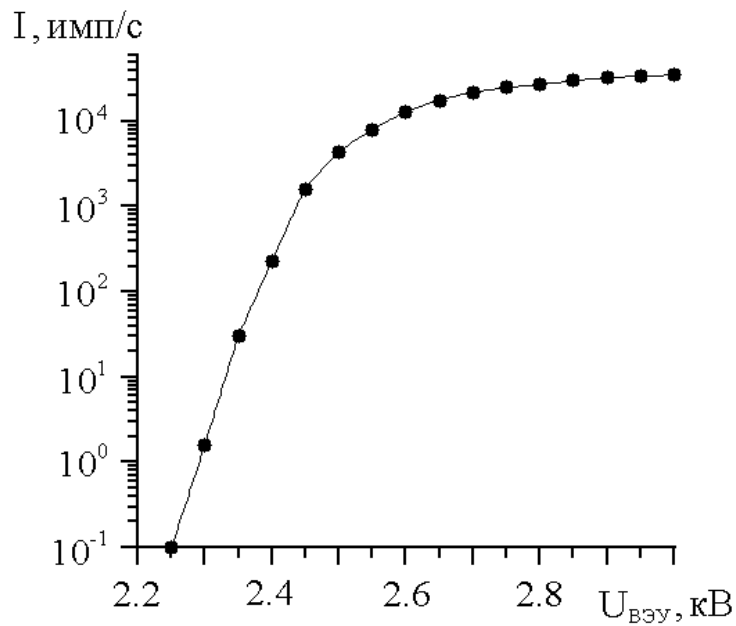


Рис. 2.15. Зависимость измеренной скорости счета ионов $^{58}\text{Ni}^+$, полученных в режиме ВИМС, от напряжения, приложенного на ВЭУ

Поэтому для работы в режиме счета импульсов целесообразно подавать на ВЭУ напряжения, соответствующие области насыщения, для которой обеспечивается надежность регистрирования импульсов, близкая к 100%, но не подается излишне высокое напряжение питания, повышающее вероятность возникновения пробоев внутри ВЭУ. Это значение индивидуально для ВЭУ и зависит от его предыстории. В нашем случае, оптимальным, на наш взгляд, является напряжение в диапазоне 3-3,2 кВ.

Серьезной проблемой при работе в счетном режиме является возникновение просчетов импульсов при высоких уровнях сигнала. Данный эффект связан с наличием так называемого «мертвого времени» после единичного импульса, генерируемого ВЭУ при попадании на него частицы. Для используемого в установке умножителя ВЭУ-6 эта величина составляет порядка 1 мкс. При высокой интенсивности ионного тока на ВЭУ идущие друг за другом импульсы могут частично перекрываться, сливаясь при этом в один импульс. В результате измеренная скорость счета для данного сигнала оказывается меньше истинной. С ростом величины сигнала эта погрешность увеличивается вплоть до перехода измеренной скорости счета в область

насыщения. Поэтому необходима методика учета просчетов импульсов и корректировки сигнала детектора.

Для корректировки измеренных сигналов в режиме счета импульсов необходимо отследить зависимость между измеренной скоростью счета и истинной. Это можно сделать методом измерения интенсивности двух пиков, один из которых значительно больше другого, причем это отношение стабильно и известно с хорошей точностью. В нашем случае для корректировки использовались пики, соответствующие изотопам никеля ^{58}Ni и ^{62}Ni , полученные при работе прибора в режиме ВИМС. Согласно табличным данным естественной распространенности изотопов [84], отношение изотопа ^{58}Ni к ^{62}Ni $C^{58/62} \approx 18,7$. Сначала, регулируя потенциал фокусирующего электрода, интенсивность двух пиков уменьшалась до уровня, при котором вероятность просчетов незначительна, но незначительна и ошибка измерения, связанная с конечным числом накопленных импульсов, – порядка 10^4 имп/с. Затем постепенно увеличивалась интенсивность пиков изотопов. При этом интенсивность более высокого пика ^{58}Ni попадала в нелинейную область, где влияние просчетов существенно, а отношение между пиками постепенно уменьшалось. Истинную интенсивность пика ^{58}Ni можно определить по формуле

$$I(^{58}\text{Ni}) = I(^{62}\text{Ni})C^{58/62}, \quad (2.11)$$

при этом интенсивность пика ^{62}Ni должна находиться в линейной области.

На рис. 2.16 представлена полученная в результате зависимость между измеренной скоростью счета $I_{\text{изм}}$, соответствующей изотопу ^{58}Ni , и истинной скоростью счета $I_{\text{ист}}$, вычисленной по (2.11). Согласно приведенному графику, влияние просчетов импульсов начинает сказываться при уровне сигнала $4 \cdot 10^4$ имп/с. При уровне сигнала 10^5 имп/с погрешность составляет 8%, а при $3 \cdot 10^5$ имп/с измеренный сигнал в полтора раза меньше истинного.

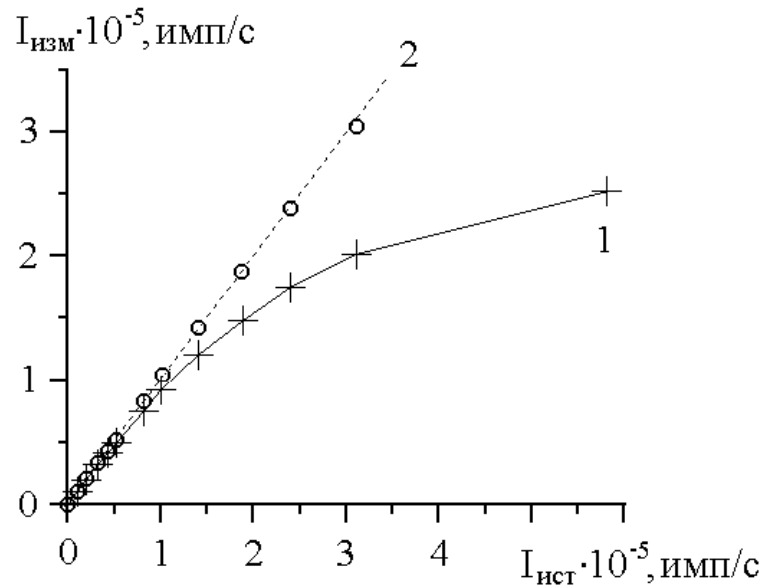


Рис. 2.16. Зависимость между измеренной $I_{\text{изм}}$ и истинной $I_{\text{ист}}$ скоростью счета: 1 – исходные значения, 2 – откорректированные

В случае вторично-электронных умножителей ВЭУ-6 зависимость $I_{\text{изм}}$ от $I_{\text{ист}}$ обычно не имеет максимума, поэтому установить максимальную скорость счета не удастся, однако зависимость можно интерполировать, воспользовавшись формулой, предложенной в работе [85]

$$I_{\text{корр}} = \frac{1 - \sqrt{1 - 4RI_{\text{изм}}}}{2R}, \quad (2.12)$$

где R – временное разрешение канала ($R = 0,386 / I_{\text{макс}}$, где $I_{\text{макс}}$ – максимальная скорость счета). Полученные в результате откорректированные значения $I_{\text{корр}}$ довольно точно (с погрешностью не более 1-2%) совпадают с истинными значениями сигнала (идеальная линия обозначена на графике пунктиром). При этом коэффициент $I_{\text{макс}}$, при котором аппроксимация является наилучшей, равен $3,3 \cdot 10^5$ имп/с. При $I_{\text{ист}} > I_{\text{макс}}$ аппроксимация данной функцией непригодна. Кроме того, при большом ионном токе малые флуктуации измеренных значений $\Delta I_{\text{изм}}$ приводят к большим флуктуациям истинного сигнала $\Delta I_{\text{ист}}$, что увеличивает

погрешность измерений. Таким образом, корректировка просчетов импульсов целесообразна в диапазоне от $4 \cdot 10^4$ до $3,3 \cdot 10^5$ имп/с. В результате динамический диапазон корректных измерений в режиме счета импульса увеличен почти на порядок. Разработанное нами программное обеспечение для управления масс-спектрометром предусматривает возможность корректировки полученных масс-спектрометрических данных.

2.5. Выводы к разделу 2

1. Построение экспериментальной установки для масс-спектрометрии распыленных частиц на базе ионного имплантера позволяет работать в диапазоне энергий первичных ионов от 20 до 170 кэВ, более высоком, чем в традиционных установках подобного типа. Использование электронно-лучевой постиионизации распыленных нейтралей, реализованной на основе ионизатора нировского типа, обеспечивает относительно простой и экономичный вариант конструкции установки. Помимо анализа вторичных нейтралей установка работает также в режимах анализа вторичных ионов и ионов остаточных газов, что значительно расширяет ее экспериментальные возможности. Разработано программное обеспечение, позволяющее автоматизировать процессы управления установкой и регистрации масс-спектрометрической информации.

2. Экспериментально определены основные характеристики энергофильтра путем анализа прохождения через энергофильтр пучка ионов с малым (менее 1 эВ) разбросом по энергии. Кроме этого, использовалось компьютерное моделирование траекторий ионов в энергофильтре. В результате получена зависимость между энергией пропускания энергофильтра E_0 и соответствующим ей потенциалом U_0 , с помощью которого производится настройка энергофильтра. Данная зависимость оказалась линейной с коэффициентом пропорциональности $eU_0/E_0 \approx 1$. При этом экспериментальная кривая очень близка к полученной в результате

компьютерного моделирования. Также определена относительная величина ширины полосы пропускания энергофильтра (на уровне 50% от максимума) $\Delta E/E_0$ как функция энергии пропускания E_0 для двух значений ширины щели промежуточной диафрагмы. Экспериментальные значения составили в среднем 6% при ширине щели 0,5 мм и 11,5% при ширине 1 мм. Данные значения несколько превышают полученные в результате компьютерного моделирования, что может быть связано с влиянием неучтенной угловой расходимости частиц в пучке.

3. Предложена методика определения и измерена величина коэффициента трансмиссии ионно-оптической системы монопольного масс-анализатора с энергофильтром для определенного сорта анализируемых ионов ($^{40}\text{Ar}^+$) как функция энергии этих ионов. Для энергии 30 эВ она составила примерно 10^{-2} . Переход кривой функции в область насыщения наблюдается при энергиях выше 60 эВ. Данная величина позволяет определить оптимальный диапазон энергий анализируемых ионов и величину полезного выхода ионов для режима анализа вторичных нейтралей.

4. Рассмотрены основные особенности работы установки в режиме счета импульсов. Исследования показали, что для максимальной эффективности регистрирования импульсов следует подавать на ВЭУ напряжения более 3 кВ. Представлена методика корректировки сигнала детектора, учитывающая потери импульсов, возникающие при высоких интенсивностях сигнала. Найдено значение параметра максимальной скорости счета для формулы корректировки сигнала, которое для данного прибора составило $3,3 \cdot 10^5$ имп/с.

РАЗДЕЛ 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМЫ АНАЛИЗА ВТОРИЧНЫХ ЧАСТИЦ И ГАЗОВОЙ СРЕДЫ

Данный раздел посвящен комплексному исследованию системы анализа вторичных частиц и газовой среды. Определены оптимальные параметры работы системы (диапазон энергий ионов в масс-анализаторе, энергия ионизирующих электронов, величина индукции магнитного поля в ионизаторе), а также оптимальные потенциалы ионно-оптической системы для трех режимов работы установки (ВИМС, МСВН, газовый анализ). Для анализа прохождения заряженных частиц (электронов и положительных ионов) в системе использовалось компьютерное моделирование траекторий частиц. Для каждого из режимов работы приведены соответствующие спектры и определены пороги чувствительности установки. Результаты, представленные в данном разделе, опубликованы в работах [86,87].

3.1. Общие параметры работы системы

Характерной особенностью данной конструкции экспериментальной установки является возможность работы в трех режимах: анализа газовой среды, вторичных ионов и вторичных нейтралей. Переключение режимов работы осуществляется путем включения/выключения пучка первичных ионов и электронного пучка, а также изменения потенциалов некоторых элементов системы анализа вторичных частиц [86]. Для каждого из режимов существует свой набор оптимальных параметров настройки, при которых чувствительность установки максимальна. К числу этих параметров относятся потенциалы ионизационной камеры (анода), диафрагмы для регулирования тока ионов остаточных газов, пластин дефлектора вторичных ионов, фокусирующего электрода.

Некоторые из настроек могут быть одинаковыми во всех трех режимах

работы. Одним из таких параметров является энергия пропускания энергофильтра. Фактически данная величина определяет (с учетом полосы пропускания энергофильтра) диапазон энергий ионов, летящих в масс-анализаторе, который, в свою очередь, определяет разрешающую способность и трансмиссию монопольного масс-анализатора. *Разрешающая способность* масс-анализатора определяется способностью разделять два смежных пика масс в заданных экспериментальных условиях. Численно разрешающая способность R выражается величиной отношения массового числа, соответствующего пику, к ширине пика (на уровне 10%), выраженной в единицах массового числа [88]

$$R = M/\Delta M . \quad (3.1)$$

Для монопольных масс-анализаторов величина разрешающей способности $R \sim k^2$ [80], где k – число периодов ВЧ-напряжения питания масс-анализатора за время пролета в нем иона. Принимая во внимание, что

$$k = f t, \quad t = L/v, \quad v = \sqrt{2E/M} , \quad (3.2)$$

где f – частота ВЧ-напряжения, t – время пролета иона, L – длина анализатора, v – скорость иона, E – энергия иона, M – массовое число иона, получаем следующее выражение

$$R \sim f^2 L^2 M/E . \quad (3.3)$$

Таким образом, разрешающая способность монопольного масс-анализатора растет по квадратичному закону с ростом частоты ВЧ-напряжения и длины электродной системы анализатора и уменьшается с ростом энергии ионов. Еще одной важной особенностью является то, что при фиксированных

параметрах f , L и E разрешающая способность пропорциональна массовому числу иона. Сопоставляя выражения (3.1) и (3.3), можно сделать вывод, что ширина пиков (равно как и расстояние между ними) постоянны в пределах всего диапазона масс, что является одним из преимуществ монопольных масс-спектрометров. Поэтому разрешающую способность данного типа приборов обычно оценивают в единицах M . Трансмиссия монопольных масс-анализаторов растет с ростом энергии ионов, причем эта зависимость нелинейная (см. подраздел 2.3). Поэтому важно определить диапазон энергий ионов, обеспечивающий оптимальное соотношение разрешающей способности и чувствительности установки. На рис. 3.1 представлены несколько пиков, соответствующих ионам определенного массового числа, снятых при различных значениях энергии анализируемых ионов (высота пиков нормирована на максимум).

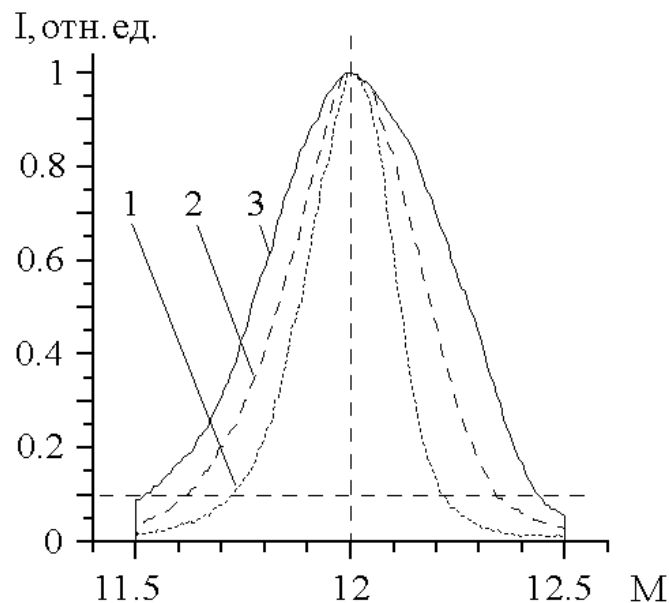


Рис. 3.1. Форма пиков монопольного масс-анализатора, соответствующая ионам определенного массового числа, при различных энергиях ионов: 1 – 20 эВ; 2 – 30 эВ; 3 – 40 эВ

Согласно приведенному рисунку, с ростом энергии анализируемых ионов ширина пиков увеличивается, и, соответственно, ухудшается их разрешение. Для данной установки мы будем считать приоритетным сохранение

разрешающей способности (на уровне 10%) в диапазоне от $1,5 \cdot M$ до $2 \cdot M$, что обеспечивает показатель изотопической чувствительности (вклад пика с массой M в интенсивность пиков с массами $M+1$ и $M-1$) на уровне, не превышающем 10^{-3} высоты исходного пика. Таким образом, энергия ионов, удовлетворяющая данному условию, не должна превышать 30 эВ. С другой стороны, при энергиях ионов менее 20 эВ интенсивность сигнала детектора резко уменьшается вследствие ухудшения трансмиссии монопольного масс-анализатора (согласно рис. 2.14). Таким образом, можно сделать вывод, что оптимальное соотношение разрешающей способности и трансмиссии ионно-оптической системы монопольного масс-анализатора с энергофильтром достигается в интервале энергий ионов 20-30 эВ.

Одним из важных параметров установки, определяющий ее чувствительность в тех режимах, где требуется ионизация исследуемого вещества, является ток электронной эмиссии катодов. Сигнал ионов, снимаемый с детектора масс-спектрометра, как правило, прямо пропорционален току эмиссии электронов (см. формулу 1.6). В данной установке суммарный ток электронной эмиссии катодов может регулироваться в диапазоне от 0 до 1 мА. Использовать токи эмиссии более 1 мА представляется затруднительным по следующим причинам: увеличение тока эмиссии означает увеличение тока накала катодов (более 3 А), что значительно сокращает срок их службы; чрезмерный разогрев катодов приводит к их деформации и смещению вершин катодов, где в основном эмитируются электроны, с оптической оси, проходящей через центры боковых отверстий ионизационной камеры. Также следует учитывать сильную тепловую нагрузку на систему анализа вторичных частиц и схему стабилизации эмиссии при большом токе накала катодов.

Потенциал вытягивающего электрода во всех трех режимах работы установлен на уровне -90 В. Это значение является компромиссным. Величина данного потенциала, с одной стороны, должна обеспечивать эффективную экстракцию ионов из ионизационной камеры. С другой

стороны, она не должна быть слишком большой, поскольку это может исказить распределение потенциала внутри области ионизации при работе в режиме МСВН.

Ионизирующее напряжение, то есть напряжение между катодами и анодом, определяющее энергию электронов, было выбрано из соображений максимума сечения ионизации электронным ударом. Положение максимума сечения ионизации на шкале энергии электронов различно для различных сортов атомов и находится в интервале 40-100 эВ (рис. 1.1). Как правило, чем выше энергия ионизации атома, тем сильнее смещен максимум сечения ионизации в сторону высоких энергий электронов. В нашем случае ионизирующее напряжение было установлено на уровне 70 В, что является типичной величиной для установок МСВН дальнего типа.

Для фокусировки электронного пучка в ионизаторе нировского типа используется продольное (относительно оси электронного пучка) магнитное поле, создаваемое двумя постоянными (в нашем случае самарий-кобальтовыми) магнитами. Они представляют собой параллелепипеды с размерами $7 \times 7 \times L$ мм, где длина магнитов L задает величину создаваемого ими магнитного поля. Расстояние между магнитами составляет 30 мм. Поскольку при использовании постоянных магнитов нет возможности оперативного изменения величины магнитной индукции в процессе масс-спектрометрических измерений, для определения оптимальной величины магнитного поля использовалось компьютерное моделирование траекторий электронов в ионизаторе. При этом для исследуемой пары магнитов, размещенных в ионизаторе, вначале экспериментально измерялось распределение магнитного поля (вдоль осей ионного и электронного пучков). Измерения производились с помощью тесламетра FH54 фирмы Magnet-Physik. Затем в программе расчета траекторий заряженных частиц задавалось распределение магнитного поля так, чтобы оно соответствовало измеренному. После этого производилось компьютерное моделирование траекторий электронов при заданных значениях ионизирующего напряжения

и потенциала экранирующего электрода [87]. Поскольку магнитное поле направлено перпендикулярно потоку ионов, оно отклоняет в сторону их траектории, что негативно сказывается на ионной трансмиссии и, соответственно, чувствительности прибора. Таким образом, необходимо минимизировать величину магнитной индукции поля. С другой стороны, величина этой индукции должна быть достаточной для прохождения электронного пучка без больших потерь через входное боковое отверстие ионизационной камеры. Кроме того, диаметр электронного пучка в центре камеры не должен превышать диаметр входного для потока нейтралей отверстия. В ходе серии экспериментов в разными магнитами была определена оптимальная величина магнитного поля в ионизаторе – 34 мТл в области вершин катодов и 22 мТл в центре ионизационного объема. На рис. 3.2 представлены соответствующие графики распределения магнитного поля, а на рис. 3.3 показаны траектории электронов в ионизаторе при данном распределении магнитного поля (в плоскости, проходящей через центр ионизатора и перпендикулярной оси ионного пучка).

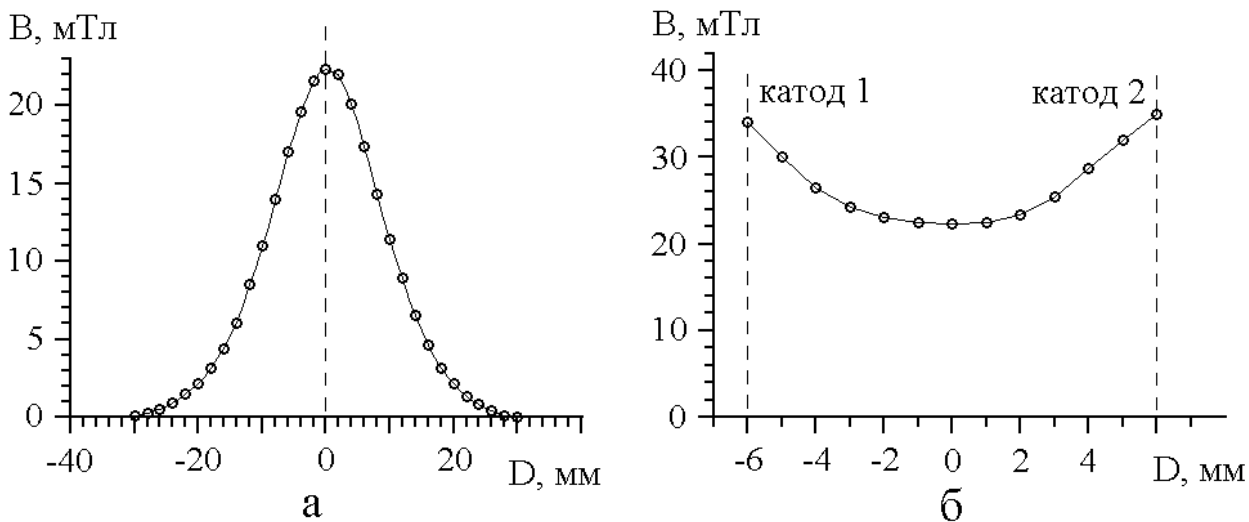


Рис. 3.2. Распределение магнитного поля в ионизаторе вдоль осей ионного (а) и электронного (б) пучков

Эмиссия электронов происходит в основном в привершинной области катодов. Это связано, во-первых, с тем, что данная область является наиболее

горячей. Во-вторых, градиент потенциала электрического поля, экстрагирующего электроны, здесь максимален. Размер области электронной эмиссии катода может контролироваться потенциалом экранирующего электрода, запирающего электронный ток с катода. Наиболее оптимальным является потенциал данного электрода, который больше потенциала катода на 0,5-2 В.

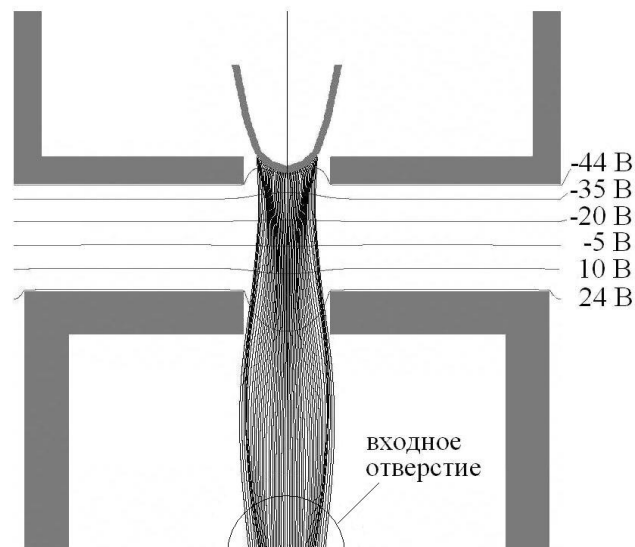


Рис. 3.3. Результат компьютерного моделирования траекторий электронов в ионизаторе при оптимальной величине магнитного поля (потенциалы: анод 25 В, катод -45 В, экранирующий электрод -45,5 В)

Как показано на рис. 3.3, при используемых значениях потенциалов электродов и индукции магнитного поля электронный пучок полностью проходит через боковое отверстие анода, а его диаметр (благодаря фокусировке продольным магнитным полем) находится в пределах диаметра входного для потока нейтралей отверстия и составляет 1,5-2 мм. Моделирование также показывает, что катод и экранирующий электрод не вносят существенных искажений в распределение потенциала внутри анода. Так, потенциал внутри анода уже на расстоянии 1 мм от бокового отверстия отличается от потенциала корпуса анода не более чем на 0,1 В.

3.2. Режим газового анализа

Режим газового анализа используется для качественного или количественного анализа газового состава в приемной камере установки. Для количественных измерений необходима предварительная калибровка масс-спектрометра по основным составляющим газовой среды. Режим анализа газовой среды может быть полезен, в частности, для контроля содержания кислорода и других веществ, существенно влияющих на интенсивность ВИЭ исследуемых образцов при работе установки в режиме ВИМС. Также может представлять интерес исследование процессов десорбции и фрагментации молекул. Для перехода в режим анализа газовой среды необходимо выполнить следующие действия:

- установить потенциал анода в диапазоне 25-50 эВ;
- установить потенциал диафрагмы, расположенной за анодом, меньшим потенциала анода;
- включить ток накала катодов;
- установить потенциал фокусирующего электрода соответствующим максимуму регистрируемого детектором тока ионов.

На рис. 3.4 изображена геометрия ионно-оптической системы, а также траектории движения ионов газовой среды, полученные в результате компьютерного моделирования, при оптимальных потенциалах электродов и наличии поперечного магнитного поля в области ионизации (сечение в плоскости, перпендикулярной направлению магнитного поля) [87]. Начальные координаты ионов лежат в пределах 1 мм относительно точки пересечения осей электронного и ионного пучков, массовое число ионов $M = 50$, начальные энергии ионов соответствуют тепловым и составляют $2,5 \cdot 10^{-2}$ эВ, а векторы начальных скоростей направлены случайным образом. Наличие поперечного магнитного поля приводит к некоторой несимметричности пучка относительно оси ионно-оптической системы.

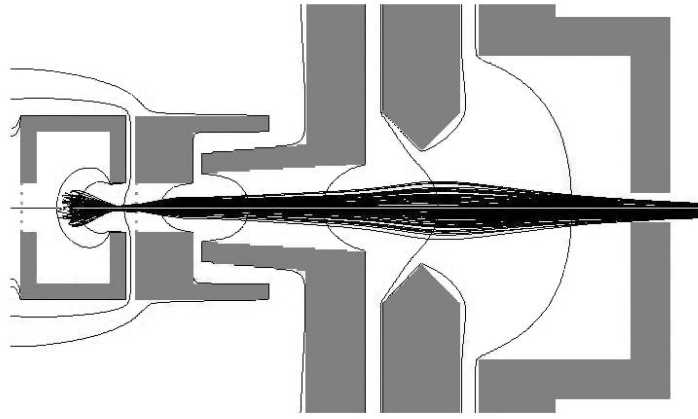


Рис. 3.4. Результат компьютерного моделирования траекторий движения ионов газовой среды в ионно-оптической системе (потенциалы: анод 30 В, диафрагма за анодом 5 В, фокусирующий электрод 20 В)

В области входного отверстия энергофильтра смещение пучка составляет 0,1-0,15 мм. Как показывает моделирование, при правильно выбранном потенциале фокусирующего электрода расходимость пучка ионов на входе в энергофильтр будет минимальной.

На рис. 3.5 представлен типичный спектр ионов остаточных газов в вакуумной камере установки при выключенном источнике ионов.

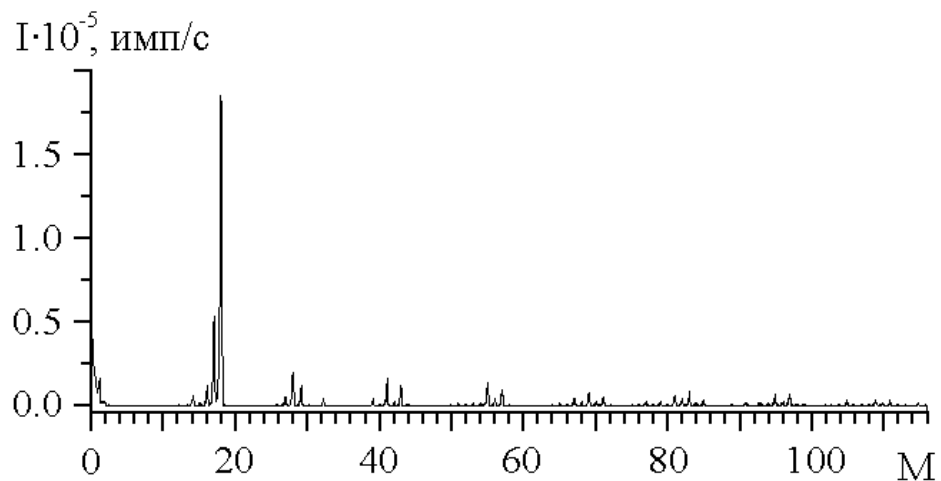


Рис. 3.5. Спектр остаточных газов в вакуумной камере (давление 10^{-5} Па)

Согласно приведенному спектру, наиболее интенсивными в данных вакуумных условиях являются пики, соответствующие ионам воды H_2O^+

($M = 18$) и ее фрагменту OH^+ ($M = 17$). В спектре также присутствуют пики водорода H^+ ($M = 1$), азота N^+ ($M = 14$) и N_2^+ ($M = 28$), кислорода O^+ ($M = 16$) и O_2^+ ($M = 32$), а также пики, соответствующие углеводородным фрагментам. При включенном источнике ионов наиболее интенсивным является пик, соответствующий рабочему газу ионного источника (например, $^{40}\text{Ar}^+$). Пик, начинающийся с $M = 0$ и постепенно спадающий, является интегральным.

При работе в режиме анализа газовой среды особое внимание необходимо уделить выбору оптимальных потенциалов анода и расположенной за ним диафрагмы. Поскольку потенциал входного отверстия энергофильтра равен нулю, энергия ионов остаточных газов на входе в энергофильтр определяется потенциалами точек, в которых произошла ионизация. Данные потенциалы находятся между потенциалами анода и диафрагмы, расположенной после анода. При этом мы предполагаем, что электрическое поле остальных элементов ионно-оптической системы не вносит существенного искажения в распределение потенциала внутри области ионизации благодаря хорошему экранированию ионизационной камеры. На рис. 3.6 представлены график зависимости тока ионов остаточных газов от энергии пропускания энергофильтра, а также график зависимости тока ионов остаточных газов от потенциала диафрагмы, расположенной за анодом, при потенциале анода $U_a = 30$ В. Потенциал фокусирующего электрода устанавливался по максимуму регистрируемого ионного тока. Кривые на рис. 3.6а качественно отражают энергетическое распределение ионов остаточных газов. Для получения точных количественных данных необходимо внести поправку, учитывающую изменение трансмиссии всей ионно-оптической системы (включая масс-анализатор) с изменением энергии ионов. Еще одним выводом является то, что интенсивность сигнала в максимуме распределения растет с ростом разности потенциалов между анодом и диафрагмой. Это объясняется более эффективной экстракцией ионов из ионизационного объема при высоких напряженностях электрического поля в нем.

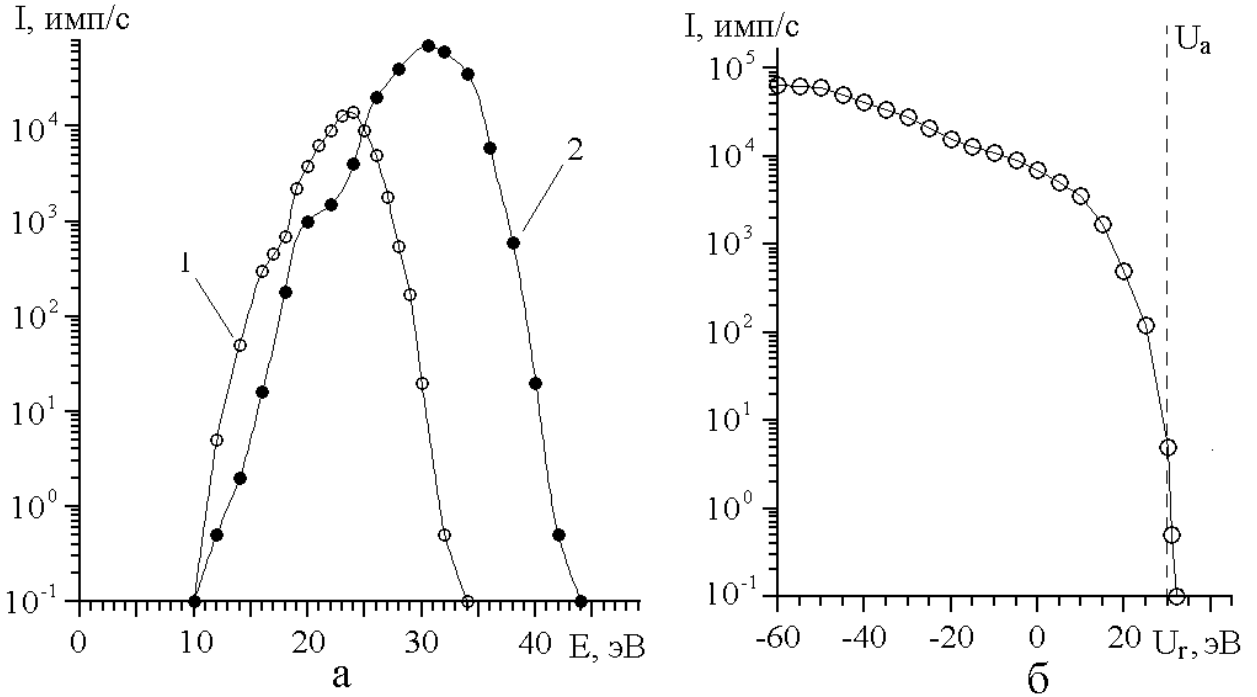


Рис. 3.6. График зависимости тока ионов остаточных газов от энергии пропускания энергофильтра (а): 1 – потенциал анода 30 В, 2 – потенциал анода 40 В (потенциал диафрагмы, расположенной за анодом, 5 В); график зависимости тока ионов остаточных газов от потенциала диафрагмы U_r , расположенной за анодом при потенциале анода $U_a = 30$ В (б)

Наибольшая величина сигнала наблюдается при большой разности потенциалов между анодом и диафрагмой, когда ускоряющее поле в ионизационной камере велико (рис. 3.6б). По мере роста потенциала U_r диафрагмы, расположенной за анодом, и приближения его к потенциалу анода U_a интенсивность тока газовых ионов уменьшается и становится близкой к уровню фона ($\sim 0,1$ имп/с), когда потенциал этой диафрагмы превышает анодный на 1-2 эВ. Это используется при работе прибора в режиме МСВН для блокирования ионов остаточной газовой среды. При этом коэффициент подавления сигнала ионов остаточных газов достигает 10^6 .

При блокировании ионов газовой среды задерживающей диафрагмой необходимо учитывать эффект отрицательного объемного заряда пучка

электронов и связанное с ним понижение потенциала в ионизационном объеме (потенциальная яма, являющаяся ловушкой для ионов газовой среды, обладающих тепловыми энергиями). С помощью компьютерного моделирования получено распределение потенциала вдоль оси тракта распыленных частиц в пределах анода и расположенной за ним диафрагмы при включенном и выключенном электронном пучке (рис. 3.7).

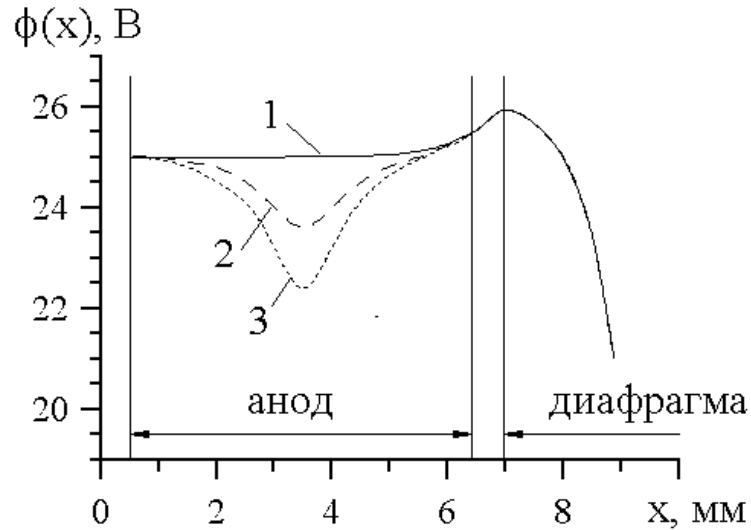


Рис. 3.7. Распределение потенциала вдоль оси тракта распыленных частиц при токе электронного пучка: 1 – 0 мА; 2 – 0,5 мА; 3 – 1 мА (потенциалы: анода $U_a = 25$ В, диафрагмы за анодом $U_r = 26$ В; энергия электронов 70 эВ)

Учет эффекта объемного заряда электронного пучка приводит к понижению потенциала в центре анода на 1,4 В при токе электронов 0,5 мА и на 2,6 В при токе 1 мА. В реальной ситуации отрицательный объемный заряд пучка частично компенсируется положительным зарядом ионов остаточных газов, имеющих в ионизаторе меньшие по сравнению с электронами скорости.

Для определения чувствительности и порога чувствительности прибора в режиме газового анализа (по аргону-40) была построена зависимость ионного тока детектора, соответствующего данному изотопу, от парциального давления аргона в камере, где проводятся измерения (рис. 3.8). Давление аргона в камере варьировалось напуском через игольчатый

натекатель системы подачи рабочего газа в ионный источник, а измерение давления в камере проводилось с помощью одного из магниторазрядных преобразователей, который расположен вблизи ионизатора масс-спектрометра. Сигнал детектора снимался при оптимальных настройках масс-спектрометра.

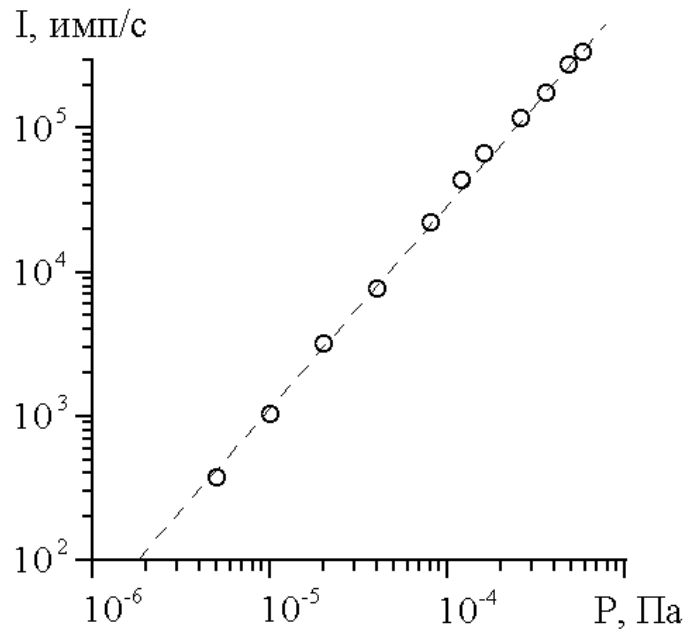


Рис. 3.8. График зависимости сигнала, соответствующего ионам $^{36}\text{Ar}^+$, от парциального давления аргона в вакуумной камере (потенциалы: анода 50 В, диафрагмы за анодом -10 В, ток электронной эмиссии 0,5 мА)

Поскольку интенсивность основного пика аргона $^{40}\text{Ar}^+$ при напуске газа в камеру значительно превышала максимально допустимую скорость счета ($3,3 \cdot 10^5$ имп/с, см. подраздел 2.4), вместо изотопа ^{40}Ar использовался изотоп ^{36}Ar , содержание которого составляет примерно 0,34% [84]. Перед началом измерений был снят спектр остаточных газов и измерено соответствующее давление в вакуумной камере. Напуск аргона производился до давления 10^{-3} Па. При построении графика из измеренных значений сигнала детектора и давления в камере вычитались соответствующие им фоновые значения, согласно спектру остаточных газов и давлению до напуска. График показывает линейную зависимость между парциальным давлением аргона и соответствующим ему ионным током детектора.

Чувствительность масс-спектрометра по некоторому образцу определяется как мера отклика прибора на единицу образца по молекулярным или осколочным ионам одного массового числа при определенных рабочих условиях [88]. В нашем случае в режиме анализа газовой среды чувствительность прибора (по аргону-40) S_{Ar} выражается отношением приращения регистрируемого тока изотопа ^{40}Ar к приращению вызвавшего его парциального давления аргона.

$$S_{Ar} = R_{Ar}^{40/36} \frac{I_2 - I_1}{p_2 - p_1}, \quad (3.4)$$

где $R_{Ar}^{40/36}$ – отношение природной концентрации изотопа аргона 40 к изотопу аргона 36; I_1, p_1 и I_2, p_2 – соответственно ионный ток изотопа аргона 36 и парциальное давление аргона для двух точек линейной зависимости на рис. 3.8. Подставляя соответствующие значения, получаем $S_{Ar} = 2,13 \cdot 10^{-8}$ А/Па. Данное значение соответствует току электронной эмиссии 0,5 мА. Очевидно, при токе эмиссии 1 мА это значение будет в 2 раза выше – $4,26 \cdot 10^{-8}$ А/Па. Имея значение чувствительности, можно оценить порог чувствительности (предел обнаружения) прибора.

Порог чувствительности масс-спектрометра определяется минимальным надежно регистрируемым количеством анализируемого вещества. Численно порог чувствительности в нашем случае выражается значением парциального давления аргона, которое создает сигнал изотопа аргона ^{40}Ar , в 2 раза превышающий шум прибора [88]

$$L_{Ar} = \frac{2\sigma}{S_{Ar}}, \quad (3.5)$$

где σ – уровень шума, выражаемый среднеквадратичным отклонением (СКО) сигнала (пересчитанного на ионный ток), полученного в точке шкалы масс,

где пик заведомо отсутствует (например, $M = 5,5$). Главным источником шума при анализе газовой среды являются собственные шумы ВЭУ (0,1 имп/с, согласно паспортным данным на ВЭУ-6). Подставляя значения в формулу, получаем величину порога чувствительности прибора $1,5 \cdot 10^{-12}$ Па (для тока эмиссии 0,5 мА), что является типичной величиной для монопольных масс-спектрометров при работе в режиме счета импульсов.

3.3. Режим анализа вторичных ионов

В режиме масс-спектрометрии вторичных ионов производится масс-спектрометрический анализ заряженной компоненты потока атомов и молекул, распыленных с поверхности исследуемого образца пучком первичных ионов. Данный режим может использоваться для качественного анализа состава образцов, изотопного анализа, а также исследований влияния различных параметров эксперимента (ток и энергия первичного пучка, состав газовой среды в приемной камере и т. п.) на вторично-ионную эмиссию с поверхности образцов. Для перехода в режим анализа вторичных ионов необходимо выполнить следующую последовательность операций:

- установить потенциал исследуемого образца в диапазоне 0-20 В;
- подать на пластины дефлектора равные по величине потенциалы в диапазоне 0-25 В;
- включить пучок первичных ионов;
- установить на подвижном цилиндре Фарадея, выполняющем одновременно функцию заслонки пучка первичных ионов, требуемую величину ионного тока;
- открыть заслонку;
- выставить потенциалы анода, диафрагмы, находящейся за анодом, и фокусирующего электрода соответствующими максимуму регистрируемого детектором тока вторичных ионов.

На рис. 3.9 изображена геометрия ионно-оптической системы, а также траектории движения вторичных ионов, полученные в результате компьютерного моделирования, при оптимальных потенциалах электродов и наличии поперечного магнитного поля в области ионизации (сечение в плоскости, перпендикулярной направлению магнитного поля) [87].

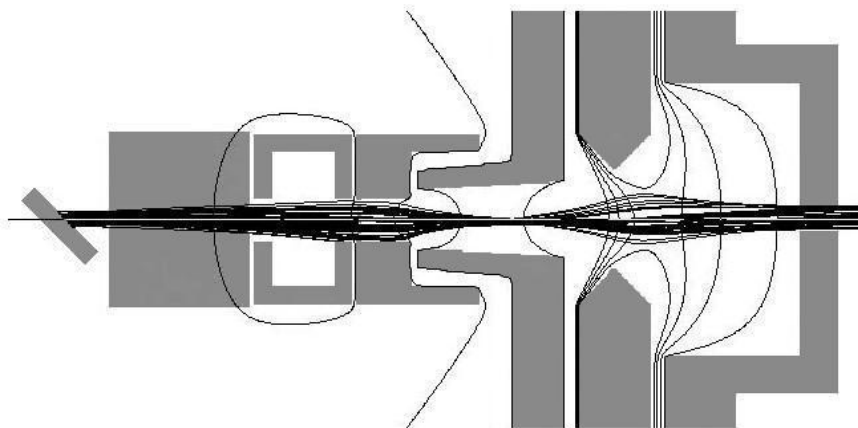


Рис. 3.9. Результаты компьютерного моделирования траекторий вторичных ионов в ионно-оптической системе (потенциалы: исследуемый образец 20 В, пластины дефлектора 20 В, анод 15 В, диафрагма за анодом 10 В, фокусирующий электрод 40 В)

Начальные координаты вторичных ионов лежат на поверхности исследуемого образца в пределах эллипса, соответствующего бомбардировке образца пучком ионов диаметром 1 мм. Начальные энергии ионов составляют 10 эВ, что, как правило, соответствует максимуму в энергораспределении вторичных ионов. Поскольку вторичные ионы имеют широкий разброс по углу вылета, моделирование проводилось только для тех ионов, чьи траектории проходят в пределах входного отверстия ионизатора. Наличие поперечного магнитного поля, как это видно на рисунке, приводит к некоторой несимметричности пучка ионов относительно оси ионно-оптической системы.

На рис. 3.10 представлен типичный спектр вторичных ионов медного образца, полученный на данной установке. На спектре помимо пиков

собственно ионов меди Cu^+ (изотопы 63 и 65) наблюдаются также довольно интенсивные пики, соответствующие изотопным комбинациям кластерных ионов Cu_2^+ и Cu_3^+ .

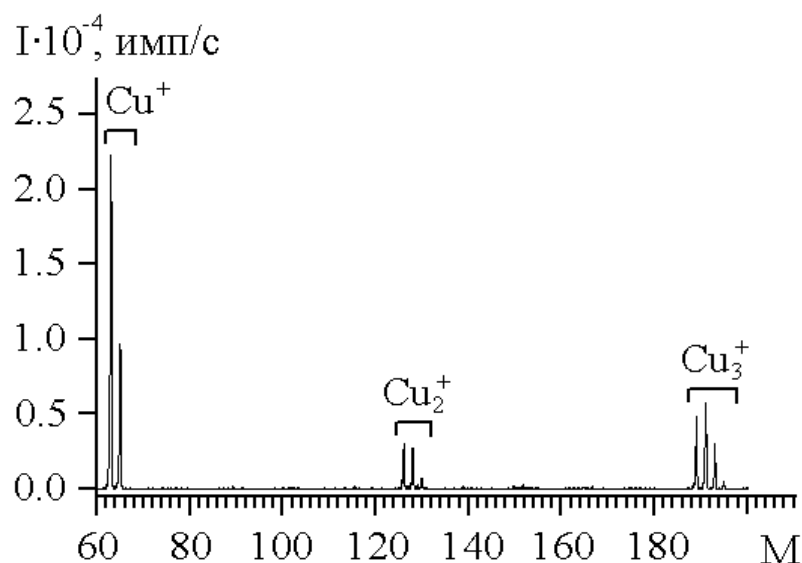


Рис. 3.10. Спектр вторичных ионов медного образца

При использовании расширенного диапазона массовых чисел масс-спектрометра (до 400) в спектре наблюдались кластерные ионы вплоть до Cu_6^+ . Характерно, что с ростом числа атомов в кластере увеличивается число возможных комбинаций изотопов ^{63}Cu и ^{65}Cu и, соответственно, количество пиков, принадлежащих данному кластерному иону. Еще одной особенностью является то, что интенсивность кластерных ионов меди Cu_n^+ не уменьшается монотонно с ростом числа n (как у большинства металлов), а наблюдается периодическая вариация интенсивности эмиссии кластеров с четным и нечетным количеством атомов, что отмечалось, например, в работе [89].

Чувствительность установки в режиме ВИМС в значительной степени определяется потенциалом исследуемого образца. Кроме того, потенциал образца задает энергию вторичных ионов в монопольном масс-анализаторе. При выборе потенциала образца необходимо знать энергораспределение исследуемых вторичных ионов. На рис. 3.11 представлены типичные энергоспектры (с нормировкой на максимум) одноатомных и кластерных вторичных ионов меди, полученные в работе [77].

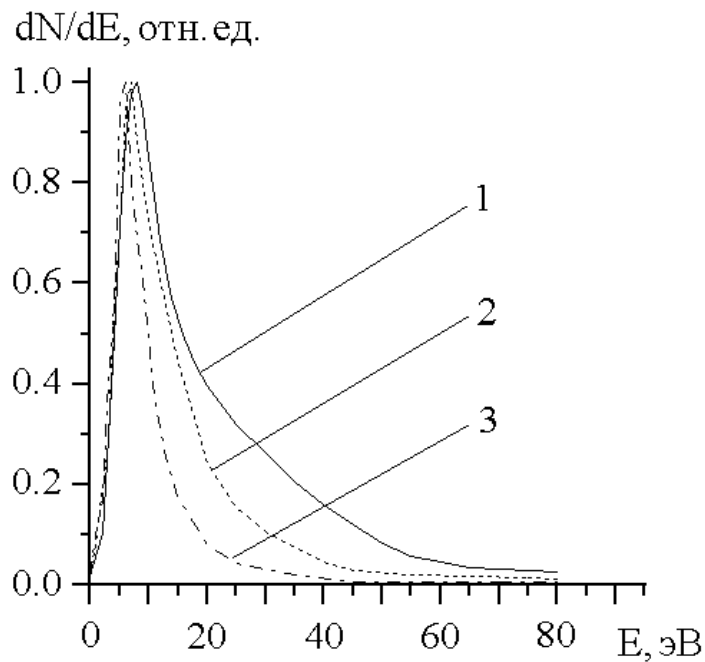


Рис. 3.11. Энергетическое распределение одноатомных и кластерных ионов меди: 1 – Cu^+ , 2 – Cu_2^+ , 3 – Cu_3^+ (первичные ионы – Ar^+ , энергия пучка 100 кэВ, плотность тока $0,4 \text{ mA/cm}^2$)

Общей особенностью энергоспектров вторичных ионов является их непрерывный характер с максимумом в диапазоне 5-15 эВ и плавно спадающим «хвостом», простирающимся до 100 эВ и далее. Поэтому для получения максимальной чувствительности прибора через энергофильтр должна проходить доля общего потока вторичных ионов, которая приходится на максимум энергораспределения. Добиться этого можно доускорением потока вторичных ионов путем подачи на исследуемый проводящий образец некоторого положительного потенциала U_T (в пределах 10-20 эВ), так чтобы выполнялось следующее равенство

$$E_i = E_0 + eU_T, \quad (3.6)$$

где E_i – энергия пропускания энергофильтра, E_0 – начальная энергия вторичных ионов, соответствующая максимуму их энергораспределения.

Характерной особенностью данной конструкции установки является наличие дефлектора типа плоский конденсатор на входе в ионно-оптическую систему. Он используется для блокирования вторично-ионной компоненты при анализе вторичных нейтралей. На рис. 3.12 представлен график зависимости ионного тока детектора, соответствующего вторичным ионам с определенным массовым числом M (в данном случае Ta^+), от величины разности потенциалов между пластинами дефлектора $U_{дефл.}$.

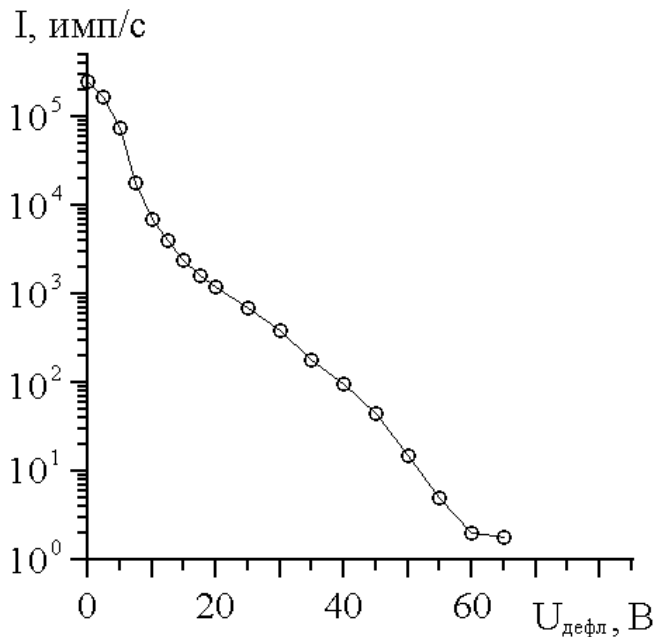


Рис. 3.12. Зависимость сигнала вторичных ионов Ta^+ от разности потенциалов между пластинами дефлектора (энергофильтр настроен на энергию 30 эВ, потенциал образца 0 В, потенциал анода 25 В)

Согласно приведенному графику, наибольший сигнал детектора, как и следовало ожидать, наблюдается при нулевой разности потенциалов между пластинами дефлектора. С ростом этой разности потенциалов сигнал резко уменьшается и уже при $U_{дефл.} = 60$ В становится соизмеримым с уровнем шумов, что используется при работе в режиме МСВН для блокирования вторично-ионной компоненты. При этом коэффициент подавления сигнала вторичных ионов достигает 10^5 .

Для определения порога чувствительности прибора (по какому-либо элементу) в режиме ВИМС необходимо измерить интенсивность пиков

данного элемента и его концентрацию в исследуемом образце. Ток вторичных ионов данного элемента, попавших на детектор масс-спектрометра, определяется соотношением

$$I = I_0 Y \beta C T, \quad (3.7)$$

где I_0 – ток первичных ионов, Y – коэффициент распыления, β – доля вторичных ионов в потоке распыленных частиц, C – относительная атомная концентрация элемента, T – полный коэффициент пропускания тракта вторичных ионов. Поскольку величина тока вторичных ионов пропорциональна вероятности ионизации частиц при распылении, чувствительность метода существенно зависит от природы химического элемента и от того, в какой матрице он находится. Матричные эффекты затрудняют количественный анализ и снижают его точность. Более благоприятная ситуация возникает при количественном анализе микропримесей. Поскольку в широком диапазоне концентраций (от 1% до 10^{-8} %) матрица практически не меняется (и, соответственно, матричный эффект также постоянен), ток вторичных ионов, образуемых атомами примеси, пропорционален ее концентрации [90]. Поэтому порог чувствительности прибора по данному элементу в данной матрице можно оценить по формуле

$$C_{\min} = \frac{2C_0\sigma(I)}{I}, \quad (3.8)$$

где C_0 – концентрация исследуемого элемента в матрице ($C_0 < 1\%$), $\sigma(I)$ – уровень шума, определяемый как СКО сигнала в точке шкалы масс, где пик отсутствует (наличие пика определяется условием, что его интенсивность больше удвоенного значения величины СКО шума), I – сигнал исследуемого элемента при концентрации C_0 . Благодаря использованию энергофильтра,

внеосевому расположению ВЭУ и экранированию детекторной части масс-спектрометра компоненту шума, связанную с попаданием на детектор фотонов, высокоэнергетичных нейтральных частиц и ионов, удалось свести к минимуму. В целом же уровень шума в режиме ВИМС составляет порядка 1 имп/с.

На рис. 3.13 показан участок спектра вторичных ионов титанового образца с примесью железа 0,9%.

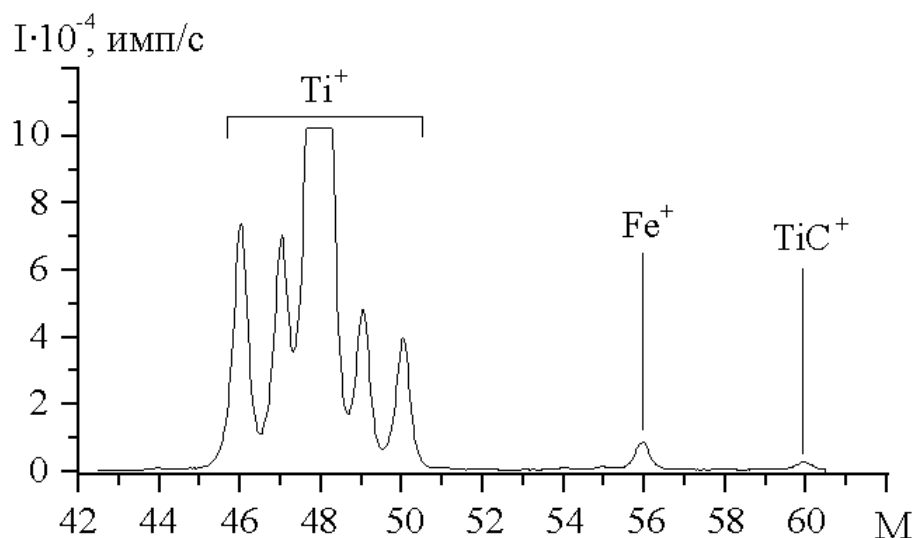


Рис. 3.13. Спектр ВИМС титанового образца с примесью железа 0,9% (первичные ионы – Ar, энергия 90 кВ, ток 15 мкА; потенциал образца 15 В, время накопления импульсов 500 мс, сигнал ограничен на уровне 10^5 имп/с)

Количественный анализ образца проведен на электронном микроскопе РЭММА-102. Интенсивность пика Fe^+ ($M=56$) составляет $8,8 \cdot 10^3$ имп/с при уровне шума (измеренном при $M=5,5$) около 0,5 имп/с. Соответствующее значение порога чувствительности по ионам Fe^+ , вычисленное по формуле (3.8), составляет около 1 ppm. Данное значение в 1,5 раза выше, чем в первоначальном варианте установки, представлявшей собой исключительно масс-спектрометр вторичных ионов. Это связано с худшими условиями прохождения вторичных ионов: наличием сеток на пути движения частиц и увеличением длины ионно-оптического тракта за счет установки ионизатора.

3.4. Режим анализа вторичных нейтралей

В режиме масс-спектрометрии вторичных нейтралей производится масс-спектрометрический анализ нейтральной компоненты потока частиц, распыленных с поверхности образца пучком ускоренных ионов. Для перехода в режим анализа вторичных нейтралей необходимо выполнить следующую последовательность операций:

- установить потенциал исследуемого образца равным нулю;
- включить ионный пучок;
- установить на подвижном цилиндре Фарадея, выполняющем одновременно функцию заслонки пучка ионов, требуемую величину тока первичных ионов;
- открыть заслонку пучка;
- уменьшить интенсивность тока вторичных ионов до фонового уровня путем установки необходимой величины разности потенциалов между пластинами дефлектора (согласно графику на рис. 3.12);
- установить потенциал анода в диапазоне 20-30 В;
- включить электронную эмиссию;
- уменьшить интенсивность тока ионов остаточных газов до фонового уровня путем установки необходимого потенциала диафрагмы, расположенной за анодом (согласно графику на рис. 3.6);
- установить потенциал фокусирующего электрода соответствующим максимуму регистрируемого детектором тока ионизированных вторичных нейтралей.

На рис. 3.14 изображена геометрия ионно-оптической системы, а также траектории движения постиионизированных вторичных нейтралей, полученные в результате компьютерного моделирования, при оптимальных потенциалах электродов и наличии поперечного магнитного поля в области ионизации (сечение в плоскости, перпендикулярной направлению магнитного поля) [87].

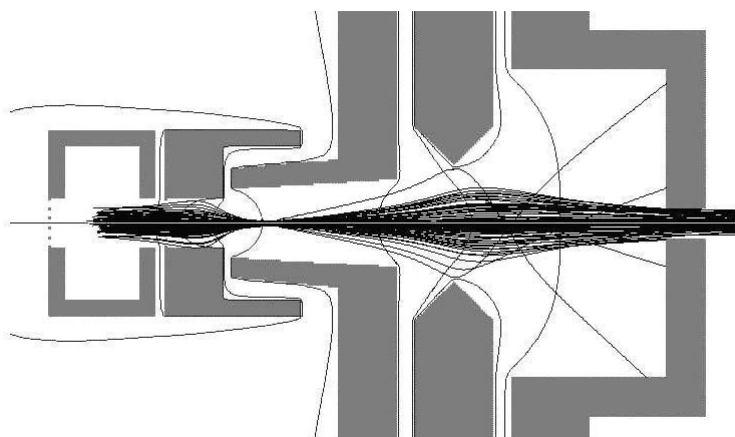


Рис. 3.14. Результат компьютерного моделирования траекторий постиионизированных нейтралей в ионно-оптической системе (потенциалы: анод 25 В, диафрагма за анодом 26 В, фокусирующий электрод 30 В)

Начальные координаты ионов лежат в пределах 1 мм относительно точки пересечения осей электронного и ионного пучков, массовое число ионов $M = 50$, начальные энергии ионов соответствуют максимуму энергораспределения распыленных нейтралей и составляют 5 эВ, а начальный угловой разброс пучка частиц относительно оси ионно-оптической системы равен 5° . Оптимальная фокусировка пучка достигается в режиме МСВН при более высоком потенциале фокусирующего электрода, чем в режиме анализа газовой среды. Ионизированные нейтралы, летящие в ионизаторе на расстоянии более 1 мм относительно ионно-оптической оси, не проходят через входное отверстие энергофильтра. Данный факт определяет величину максимального диаметра входного отверстия ионизационной камеры.

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

GaAs, в котором ВИЭ Ga почти на 3 порядка превышает ВИЭ As. В качестве альтернативы для данных целей нами использован бинарный сплав $\text{Ni}_{40}\text{Au}_{60}$. Известно, что среди всех металлов Периодической системы золото обладает наименьшим (не считая ртути) коэффициентом ВИЭ. В частности, ВИЭ Au на 2-3 порядка меньше ВИЭ Ni (в зависимости от типа первичных ионов и их энергии) [11]. На рис. 3.15 представлены спектры ВИМС и МСВН данного образца, полученные при максимально близких между собой настройках ионно-оптической системы масс-спектрометра, что позволяет сравнить интенсивности соответствующих пиков на этих двух спектрах.

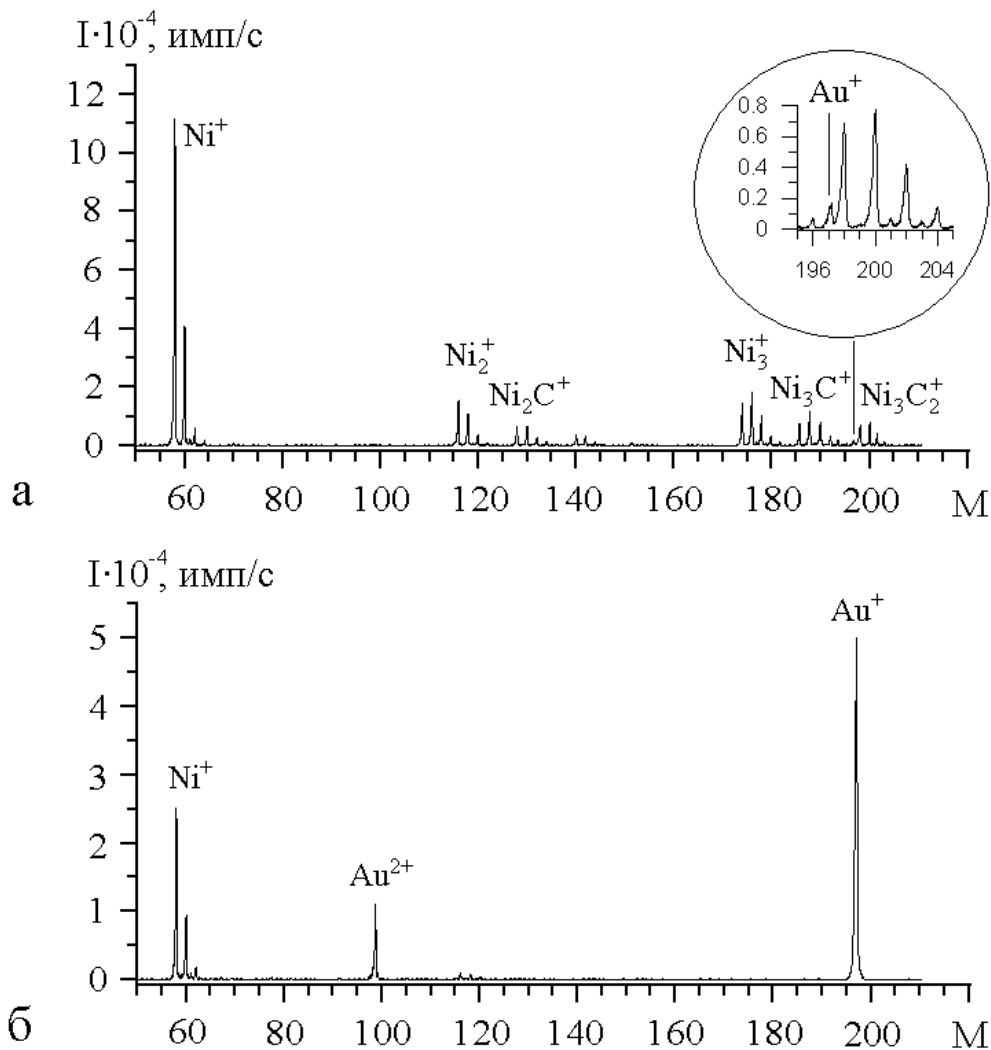


Рис. 3.15. Спектры ВИМС (а) и МСВН (б) бинарного сплава $\text{Ni}_{40}\text{Au}_{60}$ (первичный пучок – Ar^+ , энергия 100 кэВ, ток 5 мкА; параметры пучка электронов: энергия 100 эВ, ток эмиссии 1 мА; потенциал образца 0 В)

Согласно рис. 3.15а, суммарная интенсивность пиков изотопов Ni^+ на 2 порядка превышает интенсивность пика Au^+ , хотя атомное содержание Au в образце в 1,5 раза превышает содержание Ni . В то же время спектр вторичных нейтралей показывает соотношение пиков данных элементов, близкое к стехиометрическому. При сравнении двух спектров также следует отметить, что спектр вторичных нейтралей является более «чистым». В нем значительно меньше интенсивность пиков молекулярных ионов (в частности, карбидов типа $Ni_nC_m^+$, образующихся при наличии в вакуумной среде углеводородных компонентов). То же самое касается кластерных ионов типа Ni_n^+ . При этом в спектре вторичных нейтралей присутствует пик Au^{2+} . Пики многозарядных ионов, как правило, в спектрах ВИМС не наблюдаются (исключение составляют некоторые легкие элементы: Al , Mg , Si и т. п.). Однако при ионизации распыленных нейтралей электронным пучком они присутствуют в значительных количествах, если энергия ионизирующих электронов достаточно высока. В данном случае энергии электронов 100 эВ вполне достаточно для двукратной ионизации атомов золота. На основе сравнения двух спектров можно сделать вывод, что по ионам Ni^+ метод ВИМС в несколько раз превосходит метод МСВН по чувствительности, в то время как по ионам Au^+ наблюдается противоположная картина.

Для получения оптимальной чувствительности масс-спектрометра в режиме анализа вторичных нейтралей необходимо согласовать между собой потенциал анода и энергию пропускания энергофильтра. При этом полоса пропускания энергофильтра должна проходить через максимум энергораспределения ионизированных нейтралей. На рис. 3.16 представлена полученная в режиме МСВН зависимость между измеренным сигналом детектора, соответствующим постиионизированным нейтралам золота Au^+ , и энергией пропускания энергофильтра. В ходе снятия данной кривой при каждой перенастройке энергофильтра потенциал фокусирующего электрода устанавливался по максимуму ионного тока детектора.

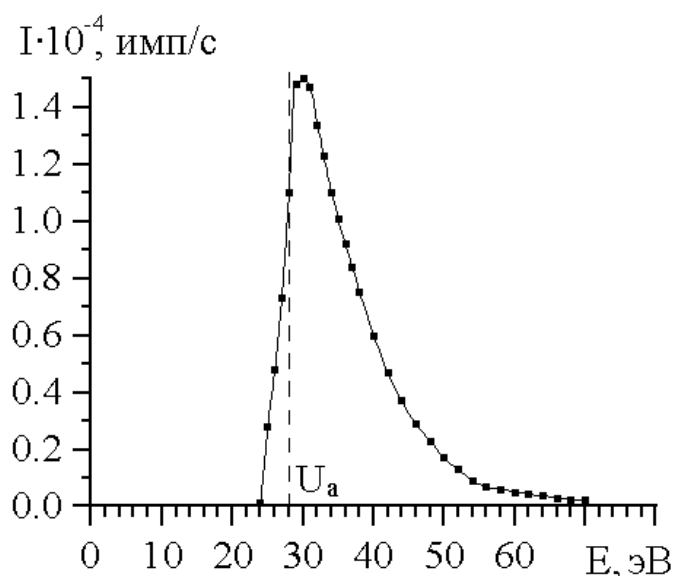


Рис. 3.16. Кривая зависимости сигнала постионизированных атомов золота от энергии пропускания энергофильтра (потенциалы: анод 28 В, диафрагма за анодом 29 В; ток электронной эмиссии 0,15 мА)

Вид полученной кривой качественно отображает энергораспределение распыленных нейтральных атомов золота. При задержке дефлектором вторичных ионов их остаточный сигнал, дающий вклад в полученную кривую, растет с ростом энергии ионов. Однако, поскольку в целом количество постионизированных нейтралей золота более чем на 2 порядка превосходит количество вторичных ионов золота, вкладом вторичных ионов можно пренебречь. Для получения точной формы энергораспределения атомов необходимо вносить поправки, связанные со следующими факторами: уменьшением вероятности ионизации распыленных атомов с ростом их начальной энергии E_0 , увеличением абсолютного значения полосы пропускания энергофильтра ΔE с ростом энергии пропускания энергофильтра E ($\Delta E/E = \text{const}$) и изменением вместе с энергией анализируемых ионов трансмиссии ионно-оптической системы масс-спектрометра.

Теоретическая модель каскадов случайных столкновений при ионном распылении твердых тел [91] предсказывает, что энергетическое распределение нейтральных атомов описывается формулой

$$\frac{dY}{dE_0} = \frac{CE_0}{(E_0 + E_s)^{n+1}}, \quad (3.9)$$

где C – константа для данной комбинации первичный ион – атом мишени, E_0 – энергия атома при распылении, E_s – поверхностная энергия связи ($E_s \sim 2-8$ эВ), n – параметр межатомного взаимодействия при упругих столкновениях ($1 < n \leq 2$). Распределение распыленных атомов по энергии имеет максимум при $E_0 \approx E_s/2$ и дальнейшее спадание интенсивности по закону примерно E_0^{-2} . Поверхностная энергия связи атомов золота составляет 3,9 эВ [11], что соответствует максимуму энергораспределения при энергии около 2 эВ. При ионизации нейтралей они приобретают дополнительную кинетическую энергию, величина которой определяется потенциалом точки, в которой образовался ион. Разброс потенциала в ионизационном объеме контролируется потенциалом диафрагмы, расположенной за анодом. В режиме МСВН данный разброс находится на уровне 1-2 эВ. Если пренебречь разбросом потенциала и эффектом объемного заряда в ионизационном объеме, то энергия ионизированных нейтралей на входе в энергофильтр E будет определяться соотношением

$$E = E_0 + eU_a, \quad (3.10)$$

где U_a – потенциал анода. Представленная на рис. 3.16 кривая была снята при $U_a = 28$ В и, соответственно, имеет максимум при $E = 2+28 = 30$ эВ. Обращает на себя внимание также то, что кривая начинается не с энергии $eU_a = 28$ эВ, а несколько раньше. Это объясняется конечной величиной энергетического разрешения энергофильтра.

Порог чувствительности установки в режиме МСВН будем определять по аналогии с режимом ВИМС в соответствии с формулой (3.8). Для этого воспользуемся спектром на рис. 3.15б. Интенсивность пика изотопа никеля

^{58}Ni равна $1,1 \cdot 10^5$ имп/с, а концентрация изотопа 0,27. При этом следует заметить, что в отличие от метода ВИМС в спектрах МСВН линейная связь между сигналом и концентрацией элемента сохраняется и при высоких концентрациях элементов ($\gg 1\%$). Уровень шума при снятии спектра составил около 2 имп/с. Соответствующее ему значение порога чувствительности (по ионам Ni^+), согласно формуле (3.8), составляет 10^{-5} или 10 ppm.

Еще одной важной характеристикой установки при анализе вторичных нейтралей является полезный выход ионов. Для оценки данной величины воспользуемся формулой (1.4). При этом нам необходимо знать составляющие этой величины: геометрический форм-фактор, определяющий долю потока нейтралей, попавшую в ионизатор, вероятность их ионизации и коэффициент пропускания всей ионно-оптической системы. Геометрический форм-фактор определяется радиусом электронного пучка r и расстоянием от поверхности исследуемого образца до центра электронного пучка d . Поскольку $r \ll d$, приемный угол ионизатора $\alpha \approx \tan \alpha = r / d$ (см. раздел 1). В нашем случае $r \approx 1$ мм, а $d = 12$ мм. Таким образом, $\alpha \approx 8,3 \cdot 10^{-2}$, а геометрический форм-фактор η , согласно формуле (1.7), равен примерно $7 \cdot 10^{-3}$. Для оценки вероятности ионизации распыленных нейтралей воспользуемся формулой (1.6). Сечение ионизации электронным ударом σ для атомов металлов составляет в приборах дальнего типа величину, равную примерно $5 \cdot 10^{-16}$ см² (рис. 1.1б). Приняв энергию распыленных нейтралей равной 2 эВ, получим для атомов с $M = 40$ скорость нейтралей $v = 3,1 \cdot 10^3$ м/с. Приняв значение тока электронной эмиссии $I_e = 1$ мА, а ширину пучка электронов $w = 2$ мм, в итоге имеем вероятность ионизации нейтралей $P = 5 \cdot 10^{-5}$. Коэффициент пропускания ионно-оптической системы после энергофильтра был определен в подразделе 2.3. Для ионов с $M = 40$ и энергией 30 эВ он составляет примерно 10^{-2} . Наличие энергофильтра, вырезающего часть потока анализируемых ионов, уменьшает эту величину на порядок – до 10^{-3} . Таким образом, теоретическая оценка полезного выхода ионов дает величину $\Gamma_{теор}^+ \approx 3,5 \cdot 10^{-10}$. Полезный выход ионов можно также

определить экспериментально на основе спектра на рис. 3.15б. Для ионов никеля Ni^+ суммарная интенсивность сигнала по всем изотопам составляет $3,5 \cdot 10^4$ имп/с. Парциальный коэффициент распыления никеля Y_{Ni} в сплаве $Ni_{40}Au_{60}$ при бомбардировке ионами аргона с энергией 100 кэВ и углом падения на образец 45^0 составляет 4,1 (программа SRIM). Таким образом, при токе первичных ионов 5 мкА получим, согласно формуле (1.4), $\Gamma_{эксн}^+ \approx 2,7 \cdot 10^{-10}$, что близко к теоретической оценке. Данное значение полезного выхода ионов по порядку величины совпадает с полученным на установке МСВН дальнего типа в работе [43].

3.5. Выводы к разделу 3

1. Определены общие для трех режимов работы оптимальные параметры системы анализа вторичных частиц и газовой среды. Выяснено, что наилучшее соотношение разрешающей способности и трансмиссии ионно-оптической системы вторичных частиц достигается в интервале энергий ионов 20-30 эВ. Методом компьютерного моделирования определена оптимальная величина индукции магнитного поля, с помощью которого осуществляется фокусировка электронного пучка в ионизаторе. Так величина магнитной индукции в области вершин катодов 34 мТл обеспечивает прохождение пучка электронов без потерь через боковое отверстие ионизационной камеры (ионизирующее напряжение 70 В). При этом диаметр пучка электронов в центре ионизационного объема составляет около 2 мм.

2. Рассмотрены принципы работы установки в режиме анализа газовой среды. Представлены результаты компьютерного моделирования траекторий ионов газовой среды в ионно-оптической системе при оптимальных потенциалах электродов и наличии поперечного магнитного поля. Получен график зависимости тока ионов газовой среды от потенциала диафрагмы, расположенной после анода, при фиксированном потенциале анода. Согласно этому графику, если потенциал диафрагмы превышает анодный на

1-2 В, интенсивность сигнала ионов газовой среды падает до уровня фона, что используется при работе установки в режиме МСВН. При этом коэффициент подавления тока ионов газовой среды достигает 10^6 . На основе графика зависимости сигнала изотопа ^{36}Ar от давления аргона в приемной камере определены чувствительность и порог чувствительности установки в режиме газового анализа (по аргону). Чувствительность прибора составила $2,13 \cdot 10^{-8}$ А/Па, а порог чувствительности составил $1,5 \cdot 10^{-12}$ Па при работе в режиме счета импульсов и токе электронной эмиссии 0,5 мА.

3. Рассмотрены принципы работы установки в режиме масс-спектрометрии вторичных ионов. Представлены результаты компьютерного моделирования траекторий вторичных ионов в ионно-оптической системе при оптимальных потенциалах электродов и наличии поперечного магнитного поля. Рассмотрена методика выбора оптимального потенциала исследуемого образца на основе энергораспределения вторичных ионов. Построен график зависимости ионного тока детектора, соответствующего вторичным ионам Ta^+ , от величины разности потенциалов между пластинами дефлектора $U_{\text{дефл}}$. Согласно данному графику, уже при $U_{\text{дефл}} = 60$ В сигнал вторичных ионов становится соизмеримым с уровнем фона при работе в режиме ВИМС (1-2 имп/с), что используется при работе установки в режиме МСВН. При этом коэффициент подавления тока вторичных ионов составляет порядка 10^5 . На примере спектра вторичных ионов титанового образца с малой примесью железа определен порог чувствительности установки в режиме ВИМС (по ионам железа), который составил 1 ppm.

4. Рассмотрены принципы работы установки в режиме масс-спектрометрии вторичных нейтралей. Представлены результаты компьютерного моделирования траекторий постиионизированных вторичных нейтралей в ионно-оптической системе при оптимальных потенциалах электродов и наличии поперечного магнитного поля. Получены спектры ВИМС и МСВН бинарного сплава $\text{Ni}_{40}\text{Au}_{60}$. На спектре вторичных ионов суммарная интенсивность пиков изотопов Ni^+ на 2 порядка превышает

интенсивность пика Au^+ , в то время как на спектре вторичных нейтралей данное соотношение близко к стехиометрическому. На основе полученных спектров можно сделать вывод, что по ионам Ni^+ более высокую чувствительность имеет режим ВИМС, тогда как по ионам Au^+ чувствительность установки значительно выше в режиме МСВН. Получена кривая зависимости тока постиионизированных вторичных нейтралей золота от энергии пропускания энергофильтра, которая позволяет согласовать потенциал анода и энергию пропускания энергофильтра. Определен порог чувствительности установки в режиме МСВН (по ионам никеля), который составил 10 ppm. Произведена теоретическая оценка величины полезного выхода ионов при работе в режиме МСВН. Она составила примерно $3,5 \cdot 10^{-10}$, что близко к экспериментально измеренному значению на примере ионов Ni^+ ($2,7 \cdot 10^{-10}$). Полученные значения порога чувствительности и полезного выхода ионов находятся на уровне зарубежных установок подобного типа.

РАЗДЕЛ 4

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ ПРОЦЕССОВ ИОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ МЕТОДОМ МСВН

В данном разделе представлены методика и результаты экспериментов по исследованию процессов ионного распыления, которые проведены с помощью представленной установки (исследование эмиссии нейтральных кластеров меди, а также исследование эффекта преимущественного распыления изотопов молибдена в диапазоне энергий первичных ионов аргона от 30 до 170 кэВ). Результаты, представленные в данном разделе, опубликованы в работах [70,87].

4.1. Исследование эмиссии нейтральных кластеров меди при распылении высокоэнергетичными ионами аргона

При бомбардировке поверхности твердого тела пучком ускоренных ионов помимо нейтральных и заряженных одноатомных частиц распыляются также нейтральные и заряженные кластеры. В последнее время им уделяется значительное внимание в связи с ростом популярности методов количественного анализа образцов, основанных на ионном распылении частиц с поверхности, поскольку эмиссию кластеров необходимо учитывать при определении атомного содержания элемента в образце. Также следует отметить использование процесса ионного распыления в источниках кластерных ионов [92-94]. Данного рода источники позволяют получать интенсивные пучки нейтральных либо заряженных кластеров, состоящих из небольшого количества атомов (как правило, менее 10) с энергетическим разбросом порядка 10 эВ. В кластерных источниках распылительного типа целесообразно использовать такие параметры пучка первичных ионов, при которых относительное содержание кластеров в потоке распыленных частиц

максимально. Поэтому представляют как физический так и прикладной интерес исследования процессов эмиссии кластеров при различных параметрах облучения. Практически все полученные разными авторами результаты относятся к случаю распыления поверхности ионами с энергиями менее 1 кэВ [95,96] или несколько кэВ [97-99]. Использование предложенной в данной работе установки позволяет провести исследования эмиссии кластеров при более высоких энергиях первичных ионов и широком диапазоне изменения этой энергии (в данном случае от 30 до 170 кэВ). В качестве примера ниже будут представлены результаты исследований эмиссии постиионизированных нейтральных и вторично-ионных кластеров меди Cu_2^+ и Cu_3^+ при различных параметрах пучка первичных ионов Ar^+ (плотности тока и энергии) и углах эмиссии распыленных частиц. Возможность работы установки в режимах ВИМС и МСВН позволяет нам сравнить между собой результаты исследований эмиссии вторично-ионных и постиионизированных нейтральных кластеров.

4.1.1. Методика исследования эмиссии кластеров

Исследования процессов кластерообразования при распылении атомов элемента X осуществляются путем анализа отношения ионного тока детектора, соответствующего постиионизированным (или вторично-ионным) кластерам с числом атомов n , к ионному току, соответствующему постиионизированным атомам (или вторичным ионам) $I(X_n^+) / I(X^+)$. К сожалению, эта величина не равна отношению количества распыленных частиц данных сортов в общем потоке. Это связано с особенностями процесса постиионизации нейтралей и транспортировки ионов к детектору масс-спектрометра. Ниже перечислены основные из этих особенностей:

- эффективность постиионизации электронным ударом зависит не от потока F , а от концентрации ρ распыленных нейтралей в ионизаторе; при этом выполняется соотношение $\rho = F / v$, где v – скорость частиц (при данной

энергии кластеры с большей массой имеют меньшие скорости и, соответственно, более высокие концентрации в ионизаторе);

- величина сечения ионизации электронным ударом индивидуальна для данного сорта частицы (кластеры с разным количеством атомов имеют разные сечения ионизации);

- дискриминация по массам, связанная с наличием поперечного магнитного поля в ионизаторе;

- дискриминация по массам монопольного масс-анализатора.

Тем не менее, мы можем исследовать процессы эмиссии кластеров, если проводить эксперимент при фиксированных настройках системы анализа вторичных частиц. В таком случае для потоков частиц будет выполняться соотношение

$$\frac{F(X_n)}{F(X)} = \frac{I(X_n^+)}{I(X^+)} C_n, \quad (4.1)$$

где C_n – постоянная для данного числа n , соответствующая определенным настройкам системы анализа вторичных частиц.

При масс-спектрометрическом исследовании процессов ионного распыления необходимо иметь ввиду, что в связи с наличием энергофильтра на пути движения анализируемых ионов мы регистрируем ионы определенного участка энергетического спектра распыленных частиц. В подразделе 2.2 было установлено, что ширина полосы пропускания энергофильтра (на полувисоте) пропорциональна его средней энергии пропускания. Чтобы охватить максимальную часть энергоспектров частиц, энергофильтр был настроен на более высокую, чем обычно, энергию пропускания – 60 эВ. При ширине щели в промежуточной диафрагме энергофильтра, равной 1 мм, ширина полосы пропускания составляет 7 эВ. Ухудшение разрешающей способности монопольного масс-анализатора, возникающее при увеличении энергии анализируемых ионов, не приводит к

взаимному наложению пиков атомов и кластеров меди, поскольку минимальное расстояние между данными рода пиками на шкале массовых чисел равно 2. На рис. 4.1 представлены типичные энергораспределения распыленных нейтральных атомов и кластеров, полученные в работе [100] путем лазерной фотоионизации и времяпролетных измерений.

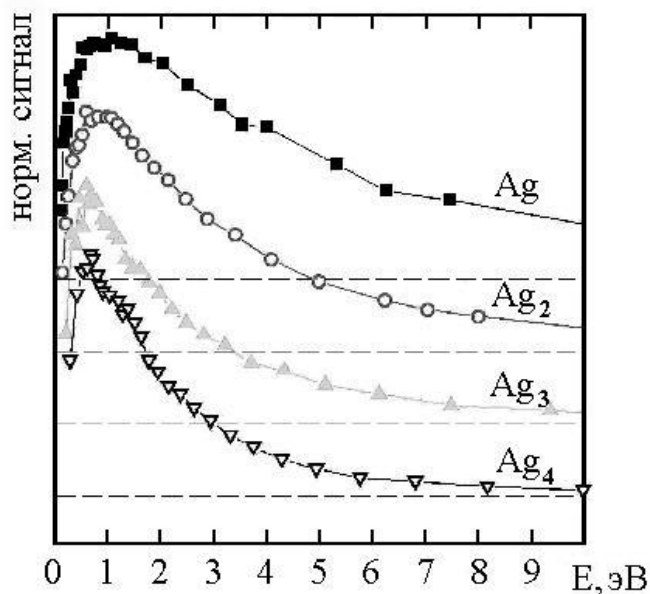


Рис. 4.1. Энергетическое распределение распыленных нейтральных атомов и кластеров серебра (первичные ионы – Ar^+ , энергия 5 кэВ)

Максимум энергораспределения нейтральных кластеров серебра с ростом числа атомов в нем смещается в сторону меньших энергий, а скорость спада «хвоста» энергораспределений становится выше. В случае атомов и кластеров меди кривые энергораспределений будут примерно такими же, поскольку величины поверхностной энергии связи атомов, определяющие положения максимумов кривых, у серебра и меди близки между собой (3,52 эВ и 2,97 эВ соответственно).

Поскольку в литературе отсутствуют экспериментальные данные об энергораспределениях нейтральных атомов при высоких энергиях первичных ионов (более 30 кэВ), для их определения использовалось компьютерное моделирование процесса распыления с помощью программы SRIM. Исследование интегральных кривых энергораспределений атомов меди

показало, что в интервале энергий первичных ионов Ar^+ 30-170 кэВ их форма практически не меняется, а доля атомов с энергией от 0 до 7 эВ (т.е. соответствующих полосе пропускания энергофильтра) составляет примерно 65%. Для нейтральных кластеров, согласно рис. 4.1, эта доля будет еще выше. Таким образом, в целом можно сделать вывод, что через энергофильтр проходит большая часть потока нейтральных атомов и кластеров меди, при этом она остается постоянной при изменении энергии первичных ионов в указанном диапазоне.

Важным вопросом, заслуживающим отдельного рассмотрения, является влияние диссоциации кластеров при постиионизации на их относительное содержание в потоке анализируемых частиц. В данной работе энергия электронов в ионизаторе была снижена до уровня 50 эВ. Дальнейшее снижение ионизирующего напряжения приводит к сокращению срока службы катодов. В зарубежных публикациях, посвященных исследованиям эмиссии нейтральных кластеров при распылении [97,99], также используется данное значение энергии электронов. Авторы этих работ доказывают, что диссоциативная ионизация, хотя и имеет место при ионизации распыленных нейтральных кластеров металлов, не играет существенной роли. Так как при столкновении с электронами ядер атомов в кластере передается очень малая часть энергии электронов, весомую роль при диссоциации кластеров могут играть только косвенные процессы. Это может быть, например, нарушение стабильности кластера из-за изменения количества электронов на внешней оболочке атомов. Соотношение обычной и диссоциативной ионизации тяжело оценить в связи с недостатком соответствующих экспериментальных данных для металлических кластеров. Известно, что для кластера Cu_2 отношение энергии ионизации к энергии диссоциации I_p/D примерно равно 3. Также известно, что, например, для молекулы H_2 , имеющей примерно то же отношение I_p/D , при энергии ионизирующих электронов 50 эВ сечение диссоциативной ионизации в 20 раз меньше, чем обычной [97]. Поскольку энергия и ток электронного пучка в ионизаторе во время

проведения экспериментов были зафиксированы, коэффициент фрагментации (и ионизации) кластера из атомов n является константой.

При снятии масс-спектров сканировались только те участки диапазона масс, которые содержат исследуемые пики. Затем суммировались интенсивности пиков, соответствующих изотопам или изотопным комбинациям данного сорта частиц. Ток первичных ионов, текущий на образец, варьировался фокусировкой пучка с помощью одиночной линзы, расположенной перед ускорительной трубкой. Диаметр вырезающей диафрагмы перед образцом составлял 2 мм. Измерение тока первичных ионов производилось подвижным цилиндром Фарадея, расположенным между диафрагмой и образцом.

4.1.2. Полученные результаты

Вначале сравним между собой интенсивности сигналов, соответствующих кластерам с различным числом атомов n , в полученных спектрах ВИМС и МСВН. На рис. 4.2 представлен масс-спектр постиионизированных нейтралей, распыленных с медного образца.

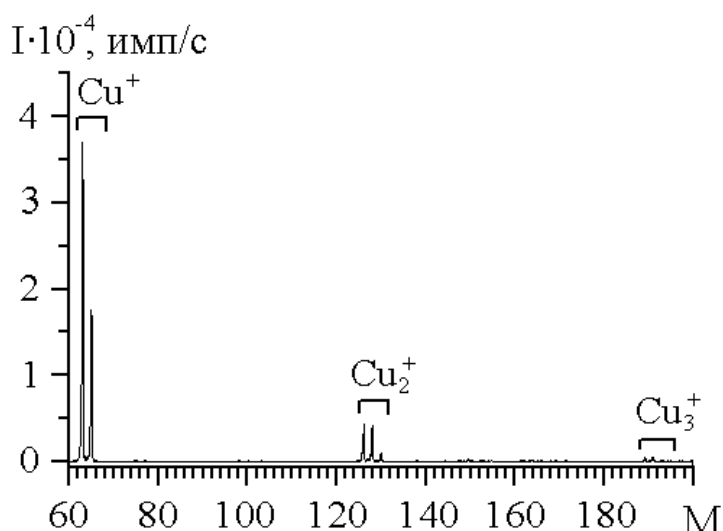


Рис. 4.2. Масс-спектр постиионизированных нейтралей, распыленных с медного образца (первичные ионы – Ar^+ , энергия 75 кэВ, плотность тока 0,17 mA/cm^2 , угол падения 45° ; ток эмиссии электронов 1 мА)

Для сравнения на рис. 3.10 представлен спектр вторичных ионов медного образца. Число атомов в кластерах в спектре МСВН ограничено тремя, так как интенсивность постионизированных кластеров с $n > 3$ составляет порядка 10 имп/с, что означает высокую погрешность измерения интенсивности. В режиме ВИМС максимальное n ограничено не столько интенсивностью сигналов кластеров, сколько диапазоном масс масс-спектрометра (например, в расширенном диапазоне (1 - 400) n достигает 6).

Согласно полученным данным, в режиме МСВН наблюдается монотонное и довольно резкое спадание интенсивностей сигналов кластеров $I(\text{Cu}_n^+)$ с ростом n . При этом $I(\text{Cu}_{n+1}^+) / I(\text{Cu}_n^+) \sim 0,1$. Совсем иная картина наблюдается в режиме ВИМС. Здесь имеет место периодическая вариация интенсивностей сигналов кластеров с четными и нечетными n . При этом $I(\text{Cu}_{2k+1}^+) > I(\text{Cu}_{2k}^+)$ для $k > 0$. Подобные вариации интенсивности в спектре ВИМС могут быть объяснены соответствующими вариациями вероятности ионизации кластеров при распылении $\beta(\text{Cu}_n^+)$, согласно следующей зависимости [101]

$$\ln[\alpha(\text{Cu}_n^+) / \alpha(\text{Cu}_n^+)] \sim E_i(\text{Cu}^+) - E_i(\text{Cu}_n^+), \quad (4.2)$$

где под E_i подразумевается эффективная энергия ионизации соответствующего кластера. Вследствие того, что некоторые кластеры распыляются в возбужденном состоянии, данная величина может существенно отличаться в меньшую сторону от энергии ионизации «холодного» кластера.

На рис. 4.3 представлены зависимости относительной интенсивности сигналов детектора, соответствующих постионизированным кластерам меди Cu_2^+ и Cu_3^+ , от энергии первичных ионов при фиксированном токе (и плотности тока) первичных ионов.

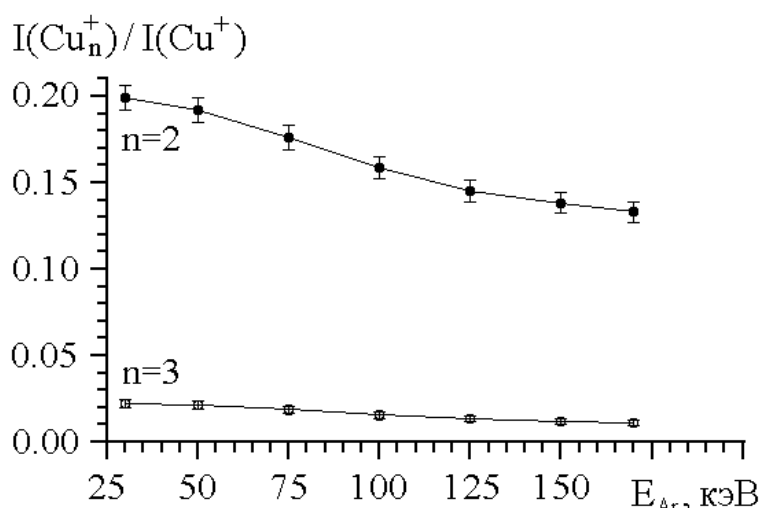


Рис. 4.3. Зависимости относительной интенсивности сигналов постioniзированных кластеров меди Cu_2^+ и Cu_3^+ от энергии первичных ионов (первичные ионы – Ar^+ , плотность тока $0,17 \text{ mA/cm}^2$, угол падения 45° ; угол сбора частиц 0° , время накопления импульсов при регистрации Cu^+ и Cu_2^+ 200 мс, при регистрации Cu_3^+ 2000 мс)

Согласно полученным графикам, максимум относительного содержания кластеров меди в потоке распыленных частиц находится в области энергии бомбардирующих ионов 30 кэВ. С ростом энергии в диапазоне 30-170 кэВ относительная интенсивность кластеров уменьшается. При этом скорость спада относительной интенсивности выше у Cu_3^+ .

Для объяснения такого поведения кривых необходимо рассмотреть теоретические модели образования молекул и кластеров при распылении. Они предусматривают два подхода. В так называемой модели прямого выбивания (англ. direct emission model) [102] испускаемая в результате единичного соударения молекула рассматривается как часть решетки поверхности и состоит поэтому из атомов, которые были ближайшими соседями на поверхности. Эта модель широко применяется для объяснения масс-спектров при исследованиях химических реакций на поверхности образца. Методом МСВН было установлено [103], что данная модель работоспособна для объяснения эмиссии из материалов с сильной (ионной)

связью между атомами – ближайшими соседями – и большой разницей в атомных массах компонентов. Она не может быть применена для описания эмиссии кластеров в связи с малой энергией диссоциации кластера. Вторым подход известен в зарубежной литературе как механизм атомного комбинирования (англ. atomic combination mechanism, АСМ). Это статистическая модель, которая оказалась эффективной при исследовании распыления чистых металлов, а также сплавов и систем со сравнимыми массами компонентов, особенно при использовании для бомбардировки ионов инертных газов. Данная модель была впервые предложена в работе [104] и была разработана независимо Кененом [105] и Герхардом [106]. Образование распыленных молекул (в т. ч. кластеров), согласно данной модели, происходит следующим образом. Два или более необязательно ближайших поверхностных атома, индивидуально выбитых при двойных столкновениях в пределах одного каскада соударений, могут объединиться между собой в процессе выхода с поверхности, если их импульсы взаимно согласованы так, что образовавшаяся молекула является энергетически более предпочтительной по сравнению с одиночными атомами. Вероятность такого рода объединения и, соответственно, коэффициент распыления кластера из n атомов сорта X $Y(X_n)$ определяется соотношением

$$Y(X_n) \sim (Y_{полн})^n. \quad (4.3)$$

Полный коэффициент распыления $Y_{полн}$ определяется выражением

$$Y_{полн} = \sum_{n=1}^{\infty} nY(X_n) \approx Y(X) + 2Y(X_2). \quad (4.4)$$

В общем случае, коэффициенты распыления, входящие в уравнения (4.3) и (4.4), зависят от энергии и угла падения первичных ионов. Таким образом, для объяснения эмиссии нейтральных кластеров меди мы воспользуемся

данной рекомбинационной моделью. Для определения коэффициента распыления меди как функции энергии первичных ионов аргона использовалось компьютерное моделирование с помощью программы SRIM (рис. 4.4).

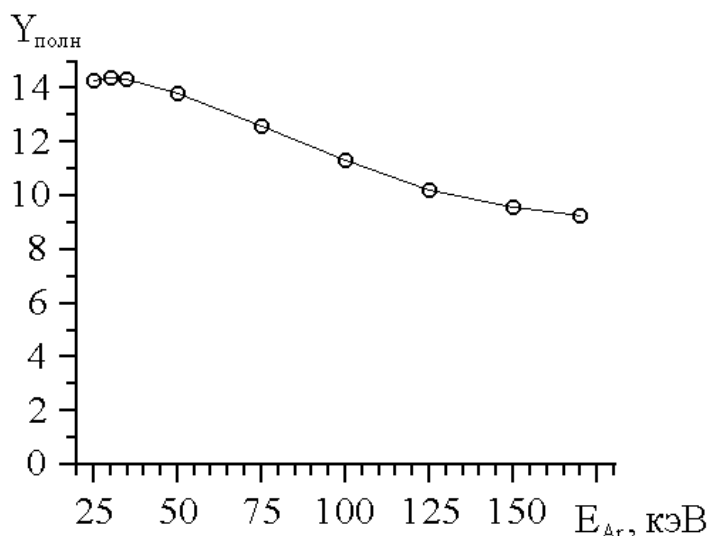


Рис. 4.4. Зависимость полного коэффициента распыления меди от энергии бомбардирующих ионов аргона при угле падения 45° (компьютерное моделирование с помощью программы SRIM)

Коэффициент распыления в каждой точке зависимости определялся путем запуска 10^4 ионов, что соответствует статистической погрешности определения порядка 1%. Согласно данному графику, коэффициент распыления меди монотонно снижается с ростом энергии первичных ионов аргона в диапазоне 30-170 кэВ. Подробное исследование показывает, что максимум коэффициента распыления находится в диапазоне 30-35 кэВ.

Воспользовавшись формулами (4.3), (4.4) и приняв во внимание формулу (4.1), где поток частиц F можно заменить на их парциальный коэффициент распыления Y , в общем случае для кластера Cu_n ($n > 2$) получаем следующее соотношение

$$n^{-1} \sqrt{\frac{I(Cu_n^+)}{I(Cu^+)}} \sim Y_{полн} \quad n^{-1} \sqrt{1 + \frac{2I(Cu_2^+)}{I(Cu^+)}} C_2. \quad (4.5)$$

Для оценки величины калибровочного коэффициента C_2 , зависящего от настроек системы анализа вторичных частиц, мы воспользовались экспериментальными результатами в работе [99], где приведены данные по относительному содержанию распыленных нейтральных кластеров серебра и меди при энергии пучка ионов Ar^+ 5 кэВ и угле падения 45° . Поскольку минимальная энергия пучка ионов, генерируемого ионным имплантером, находится в пределах 20-30 кэВ, для воспроизведения необходимых параметров пучка ионов система анализа вторичных частиц была установлена на другой установке, представляющей собой стенд для испытания ионных источников. Установленный на нем источник ионов мог генерировать пучки ионов аргона с энергиями в интервале 1-15 кэВ. Путем сравнения интенсивностей пиков кластера Cu_2 в полученном на стенде спектре с данными в работе [99] был вычислен коэффициент C_2 , который составил 0,94. Аналогичный коэффициент для кластера Cu_3 составил $C_3 = 0,91$. Таким образом, измеренные значения относительной интенсивности ионных токов кластеров близки к величинам их реального относительного содержания в потоке распыленных частиц. Это частично объясняется тем, что с ростом массового числа кластеров ухудшение трансмиссии монополярного масс-анализатора компенсируется увеличением вероятности ионизации кластеров вследствие увеличения его сечения ионизации и уменьшения скорости движения в ионизаторе.

В качестве примера рассмотрим случай, когда $n = 3$ в формуле (4.5). Выражение $[1+2C_2 I(\text{Cu}_2^+)/I(\text{Cu}^+)]^{1/2}$ слабо зависит от энергии первичных ионов. Так, согласно рис. 4.3, при уменьшении энергии со 170 до 30 кэВ оно увеличивается примерно на 4%, в то время как полный коэффициент распыления меди $Y_{\text{полн}}$, согласно рис. 4.4, увеличивается на 40%. В первом приближении влиянием данного выражения в формуле можно пренебречь. Таким образом, согласно рекомбинационной модели, квадратный корень из относительной интенсивности сигнала кластера Cu_3 примерно

пропорционален полному коэффициенту распыления меди. На рис. 4.5 представлен соответствующий график, построенный на основе точек графиков на рис. 4.3 и 4.4.

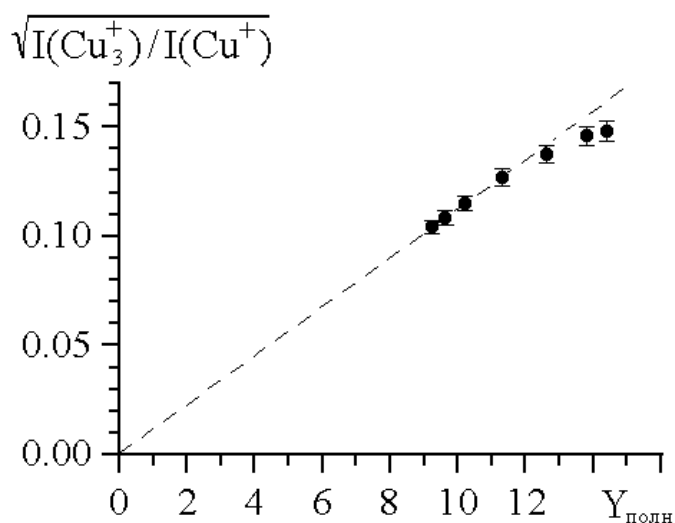


Рис. 4.5. График зависимости величины $[I(\text{Cu}_3^+)/I(\text{Cu}^+)]^{1/2}$ от полного коэффициента распыления меди $Y_{\text{полн}}$

Согласно полученному графику, линейная зависимость действительно имеет место при $Y_{\text{полн}} < 12$. Однако при более высоких значениях $Y_{\text{полн}}$ наблюдается значительное отклонение от линейности и постепенный переход в насыщение. Это означает, что рекомбинационная модель формирования кластеров становится непригодной при высоких значениях коэффициентов распыления металлов.

Были получены также зависимости относительной интенсивности сигналов детектора, соответствующих постиионизированным кластерам меди Cu_2^+ и Cu_3^+ , от угла эмиссии частиц (рис. 4.6). Установка угла эмиссии осуществлялась перед началом эксперимента путем крепления системы анализа вторичных частиц под необходимым углом на боковом фланце приемной камеры (0° , 25° или 45°). При этом эффективный угол сбора вторичных нейтралей α (см. подраздел 1.4.1), который определяется радиусом ионизирующего электронного пучка (1 мм) и расстоянием между

образцом и пучком электронов (12-15 мм в зависимости от конкретной геометрии эксперимента), составил $4 \cdot 5^0$.

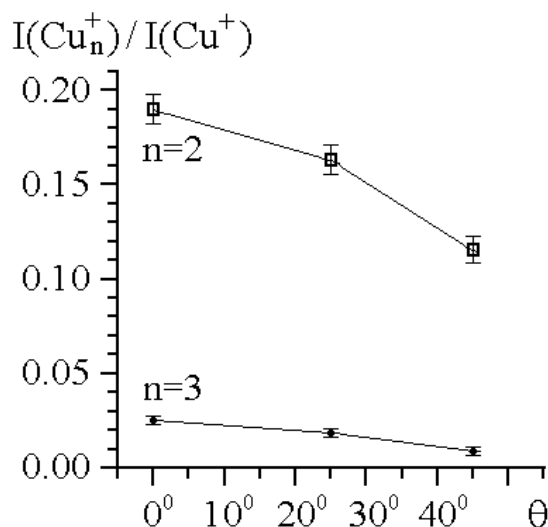


Рис. 4.6. Зависимости относительной интенсивности сигналов постioniзированных кластеров меди Cu_2^+ и Cu_3^+ от угла эмиссии частиц (первичные ионы – Ar^+ , энергия 75 кэВ, угол падения 45^0 , плотность тока $0,3 \text{ мА/см}^2$; время накопления импульсов при регистрации Cu^+ и Cu_2^+ 200 мс, при регистрации Cu_3^+ 2000 мс)

Измерения проводились при фиксированных значениях энергии, плотности тока и угла падения на образец пучка первичных ионов, а также настроек системы анализа вторичных частиц. Согласно полученным данным, с ростом угла эмиссии распыленных частиц относительное содержание кластеров в потоке частиц сильно уменьшается, причем относительная скорость уменьшения содержания выше у кластеров с большим n . Это может быть объяснено различиями в угловых распределениях кластеров с разными n .

Результаты исследований угловых распределений распыленных атомов при наклонном падении пучка первичных ионов показывают, что данные распределения наиболее сильно меняются с изменением энергии первичных ионов в области относительно низких энергий ионов (до 10 кэВ). При этом направление максимальной эмиссии с поверхности распыленных атомов смещено в сторону, зеркальную относительно первичного пучка ионов, а

угол между данным направлением и нормалью к поверхности меняется с изменением энергии бомбардирующих ионов. В диапазоне энергий первичных ионов от 30 до 170 кэВ (используемом в проведенных нами исследованиях) направление максимальной эмиссии распыленных частиц практически совпадает с нормалью к поверхности [107], а угловые распределения описываются функцией вида $(\cos \theta)^p$, где параметр $p > 1$ [6]. С другой стороны, рекомбинационная модель формирования кластеров при распылении предсказывает, что если угловое распределение распыленных атомов можно описать функцией $f(\theta)$, то аналогичное распределение для кластера с числом атомов n будет описываться функцией $f^n(\theta)$. Таким образом, для относительной интенсивности сигналов кластеров можно получить следующую зависимость от угла эмиссии θ (при прочих равных условиях)

$$\frac{I(\text{Cu}_n^+)}{I(\text{Cu}^+)} \sim (\cos \theta)^{p(n-1)} \quad (4.6)$$

Графики на рис. 4.6 удовлетворительно описываются данной функцией при условии, что параметр p равен примерно 1,6.

На рис. 4.7 представлены зависимости сигналов детектора, соответствующих постиионизированным кластерам меди Cu_2^+ и Cu_3^+ , от плотности тока первичных ионов аргона при фиксированной энергии первичных ионов. Плотность тока первичных ионов, текущего на образец, регулировалась фокусировкой ионного пучка с помощью одиночной линзы. Диаметр вырезающей диафрагмы составлял 2 мм. Поскольку ширина ионного пучка значительно превышала эту величину, профиль той части пучка, которая вырезана диафрагмой, можно считать ровным, а величину плотности тока можно определить согласно формуле

$$j_{Ar} = \frac{I_{Ar} \cos \varphi}{S} = \frac{4I_{Ar} \cos \varphi}{\pi d^2}, \quad (4.7)$$

где I_{Ar} – ток первичных ионов, прошедший через вырезающую диафрагму и измеряемый подвижным цилиндром Фарадея, S – площадь отверстия диафрагмы, d – диаметр диафрагмы (2 мм), φ – угол падения на образец пучка первичных ионов (45°).

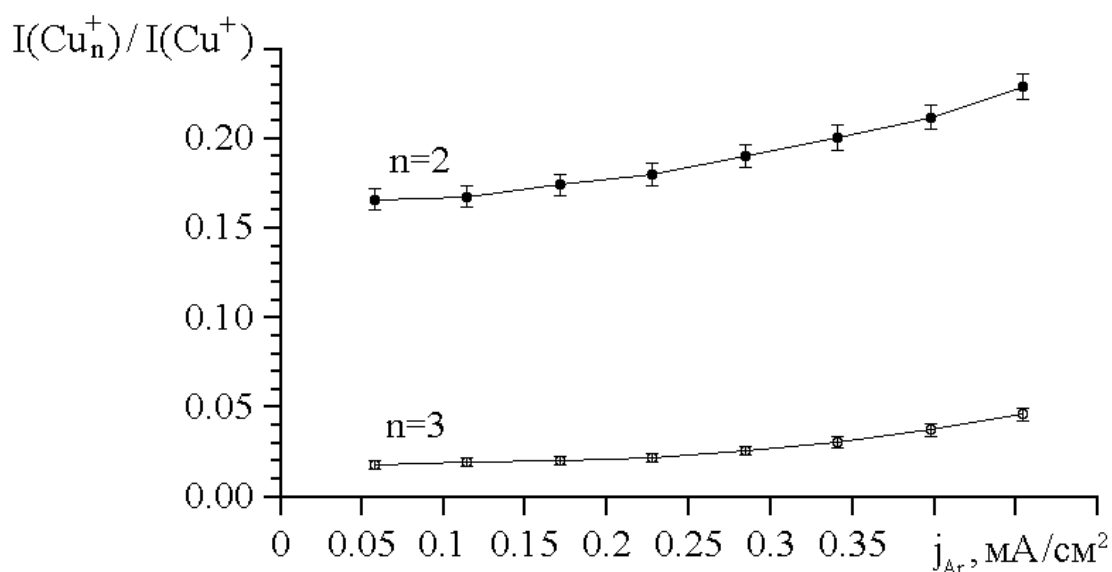


Рис. 4.7. Зависимости относительной интенсивности сигналов постioniзированных кластеров меди Cu_2^+ и Cu_3^+ от плотности тока первичных ионов (первичные ионы – Ar^+ , энергия 75 кэВ, угол падения 45° ; угол сбора частиц 0° , время накопления импульсов при регистрации Cu^+ и Cu_2^+ 200 мс, при регистрации Cu_3^+ 2000 мс)

Согласно приведенному графику, относительная интенсивность сигналов кластеров с ростом плотности тока пучка первичных ионов монотонно увеличивается, причем сильнее увеличивается относительная интенсивность сигнала Cu_3^+ (почти в 2 раза при увеличении плотности тока с 0.05 до 0.45 mA/cm^2). Это объясняется тем, что с ростом плотности тока пучка увеличивается плотность атомов меди, эмитируемых поверхностью, а это означает увеличение вероятности их рекомбинации. При этом, чем больше

число атомов в кластере, тем сильнее рост вероятности образования данного кластера с ростом плотности тока.

В работе [70] нами были получены зависимости, аналогичные приведенным выше, но касающиеся вторично-ионной компоненты потока распыленных частиц (рис. 4.8).

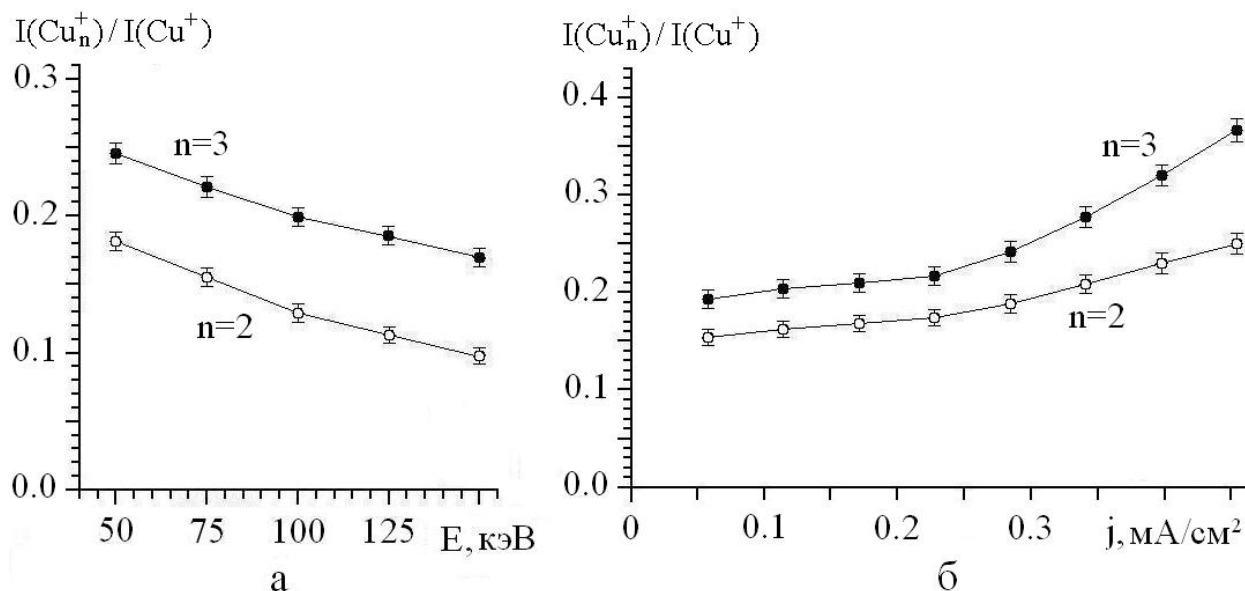


Рис. 4.8. Графики зависимостей относительной интенсивности сигналов, соответствующих вторичным ионам меди Cu_2^+ и Cu_3^+ , от энергии первичного пучка ионов Ar^+ при $j = 0,25 \text{ mA/cm}^2$ (а) и от плотности тока первичного пучка ионов Ar^+ при $E = 100 \text{ кэВ}$ (б) (угол падения первичного пучка 45° , угол сбора частиц 45° , на образец подан потенциал $+15 \text{ В}$, энергофильтр настроен на энергию 25 эВ)

Исследования были проведены на представленной в диссертации установке, которая на тот момент представляла из себя исключительно масс-спектрометр вторичных ионов. В соответствии с формулой (3.7), интенсивность вторично-ионной эмиссии определенного сорта частиц при фиксированных настройках системы регистрации вторичных частиц определяется произведением $I_0 Y(E_0) \beta(E_0)$, где I_0 – ток первичного пучка, Y и β – соответственно коэффициент распыления данного сорта нейтральных частиц (в направлении системы регистрации) и вероятность их ионизации

при распылении, E_0 – энергия первичного пучка. Сходство поведения соответствующих кривых для постioniзированных и вторично-ионных кластеров на рис. 4.8б указывает на то, что основным фактором, определяющим изменение интенсивности вторично-ионной эмиссии кластеров при изменении плотности тока первичного пучка, является в данном случае изменение соответствующих значений интенсивности нейтральных кластеров. В то же время наблюдаются существенные отличия поведения кривых для постioniзированных и вторично-ионных кластеров в зависимости от энергии первичных ионов. Хотя в целом кривые монотонно спадают с ростом энергии пучка, однако скорость спадания вторично-ионной компоненты отличается от нейтральной. Как показано Виттмаком в работе [108], при изменении энергии первичного пучка ионов аргона в интервале от 2 до 15 кэВ изменение вторично-ионной эмиссии облучаемых мишеней не может быть объяснено только лишь соответствующим изменением их коэффициентов распыления – изменяется также вероятность их ионизации. Очевидно, это справедливо и для области высоких энергий, причем вероятность ионизации кластеров изменяется по-разному в зависимости от числа атомов в кластере.

4.2. Исследование эффекта преимущественного распыления изотопов молибдена при ионной бомбардировке

Процесс распыления твердых тел потоком ускоренных ионов имеет ряд характерных особенностей, одной из которых является так называемый эффект преимущественного распыления. Он выражается в том, что для многокомпонентного материала состав эмитируемого в процессе распыления потока частиц может отличаться от стехиометрического состава мишени [2]. Более того, обнаружено, что этот эффект проявляется даже на уровне различных изотопов одного и того же элемента [109]. Для многокомпонентных материалов, кроме различия в массах компонентов,

важным и зачастую доминирующим в этом явлении является эффект химической связи компонентов [110]. А для изотопов одного элемента это явление связано исключительно с их различием в массах. Поэтому изотопные системы особенно хорошо подходят для исследований перераспределения частиц с различными массами в приповерхностных слоях твердого тела при ионной бомбардировке. Исследование процессов преимущественного распыления является также важным для корректного проведения количественного анализа соединений и изотопного анализа ионно-лучевыми методами, поскольку позволяет определить относительную величину и длительность нарушения стехиометричности потока распыленных частиц.

Предложенная Зигмундом аналитическая теория преимущественного распыления [111], базирующаяся на концепции линейных каскадов столкновений, предсказывает, что для двух изотопов одного элемента с массовыми числами M_1 и M_2 и объемными концентрациями C_1 и C_2 в гомогенном образце отношение их коэффициентов распыления при малых флюенсах бомбардирующих ионов $(Y_1/Y_2)_0$ определяется соотношением

$$\left(\frac{Y_1}{Y_2}\right)_0 = \frac{C_1}{C_2} \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{2m}, \quad (4.8)$$

где m – безразмерный параметр, зависящий от потенциала взаимодействия между атомами мишени ($0 < m < 1$). Его появление связано с хорошо известной формулой сечения взаимодействия между движущимся атомом (или ионом) 1 и покоящимся атомом 2

$$d\sigma(E, T) = CE^{-m}T^{-1-m}dT, \quad (4.9)$$

где E – кинетическая энергия атома 1, T – энергия отдачи атома 2, C – константа, определяемая выражением

$$C = \frac{1}{2} \pi \lambda_m a^2 \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^m \left(\frac{2Z_1 Z_2 e^2}{a} \right)^{2m}, \quad (4.10)$$

где λ_m – безразмерная функция параметра m , a – радиус экранирования межатомного потенциала.

Поскольку в состоянии равновесия при распылении $(Y_1/Y_2)_\infty = C_1/C_2$, уравнение (4.8) определяет начальное отклонение состава потока распыленных частиц от объемной стехиометрии. Величина изотопного обогащения характеризуется следующим параметром

$$\delta_0 = \frac{(Y_1/Y_2)_0}{(Y_1/Y_2)_\infty} - 1 = \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{2m} - 1. \quad (4.11)$$

В начале процесса ионного распыления наблюдается обогащение потока распыленных частиц более легким изотопом. По ходу процесса распыления это обогащение уменьшается и, в конце концов, достигается состояние равновесия. При этом отношение содержания этих двух изотопов на поверхности образца отличается от объемного на величину δ_0^{-1} . Согласно приведенной выше формуле, параметр изотопного обогащения не зависит от начального соотношения изотопов в исследуемом образце, что было подтверждено в экспериментальных исследованиях. Также установлено, что параметр m не является константой, а зависит от типа и энергии первичных ионов. Тем не менее, результаты исследований преимущественного распыления принято выражать через эффективное значение параметра m в исходных формулах (4.8) и (4.11), обозначенное как m_{eff} . Подобного подхода мы будем придерживаться в данной работе.

В зарубежной литературе опубликовано множество работ, посвященных экспериментальному изучению преимущественного

распыления изотопов, проведенных как с помощью метода МСВН [112-114], так и с помощью метода ВИМС [115-118]. В большинстве из этих работ используются ионы с энергиями, не превышающими 20 кэВ. Представленная в данной работе установка позволяет провести исследования эффекта преимущественного распыления при бомбардировке ионами более высоких энергий и широком диапазоне изменения энергии (от 30 до 170 кэВ).

4.2.1. Методика исследования преимущественного распыления

При исследовании процессов преимущественного распыления изотопов более предпочтительным в нашем случае выглядит использование метода МСВН. Это связано с тем, что в режиме ВИМС интенсивность пиков двух исследуемых изотопов определяется их коэффициентами ионизации при распылении β_1 и β_2 , которые в общем случае не равны между собой, а являются функциями скорости соответствующих атомов в момент их распыления с поверхности [119]. Хорошо известно, что интенсивность ВИЭ очень сильно зависит от состояния поверхности образца и количества химически активных газов в вакуумной среде установки. В процессе ионного распыления вариация коэффициентов β_1 и β_2 может существенно исказить измеряемое отношение пиков двух изотопов. При работе в режиме МСВН, согласно формуле (1.3), отношение ионных токов двух изотопов (при условии постоянства тока первичных ионов) определяется соотношением

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{Y_1}{Y_2} \frac{P_1}{P_2} \frac{T_1}{T_2}, \quad (4.12)$$

где P_i и T_i – соответственно вероятность ионизации и полный коэффициент пропускания ионно-оптической системы для изотопа i . Вследствие использования энергофильтра в масс-анализатор попадают ионы в пределах некоторого энергетического диапазона. Для двух изотопов одного элемента с

разными массовыми числами M_1 и M_2 их скорости $v_1 \neq v_2$ и, согласно формуле (1.6), $P_1 \neq P_2$. Поскольку трансмиссия монопольного масс-анализатора зависит от массового числа анализируемого иона, и, кроме того, присутствует поперечное магнитное поле в ионизаторе, то и $T_1 \neq T_2$. Таким образом, отношение интенсивностей пиков изотопов будет отличаться от реального соотношения изотопов в потоке распыленных частиц на определенный множитель, который определяется параметрами ионно-оптической системы. Если параметры ионно-оптической системы зафиксированы на время распыления образца, то $(P_1/P_2)(T_1/T_2) = \text{const}$. С учетом этого, подставляя (4.12) в (4.11), получаем формулу для параметра изотопного обогащения, выраженную через ионные токи двух изотопов I_1 и I_2 , регистрируемые детектором масс-спектрометра

$$\delta_0 = \frac{(I_1/I_2)_0}{(I_1/I_2)_\infty} - 1 \quad (4.13)$$

Поскольку для нас желательным является получение максимальных значений параметра обогащения δ_0 , то, согласно уравнению (4.11), необходимо выбрать такой элемент Периодической системы, который имеет два стабильных изотопа с максимальным отношением их массовых чисел M_2/M_1 . Кроме того, должны отсутствовать изотопы с массовыми числами M_1-1 и M_2-1 , так как пики их гидридов могут накладываться на пики исследуемых изотопов. Перечисленным требованиям хорошо удовлетворяет германий (^{70}Ge и ^{76}Ge), а также молибден (^{92}Mo и ^{100}Mo). В нашем случае исследовался молибден, спектр изотопов которого представлен на рис. 4.9. Согласно данному спектру, в состоянии равновесия отношение высоты пика изотопа ^{92}Mo к ^{100}Mo составляет $1,529 \pm 0,002$. Согласно табличным данным содержания изотопов в природе [84], отношение содержания изотопа ^{92}Mo к ^{100}Mo составляет 1,540. Расхождение в цифрах связано с разной чувствительностью установки по двум данным изотопам в режиме МСВН, а

также с погрешностью определения интенсивностей пиков. Поскольку в методе МСВН регистрируются частицы, распыленные в пределах некоторого телесного угла, определенное влияние на данное изотопное отношение оказывает различие угловых распределений для частиц с разными массами, о чем будет сказано далее.

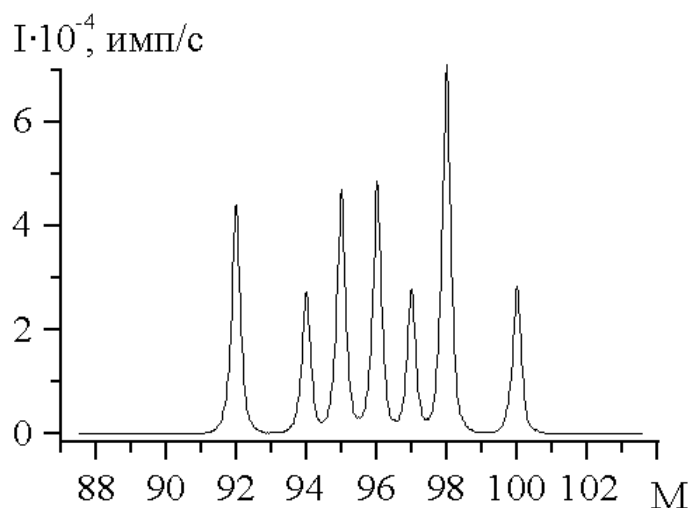


Рис. 4.9. Масс-спектр изотопов молибдена, полученный в режиме МСВН в состоянии равновесия при распылении (первичные ионы – Ar^+ , энергия 80 кэВ, ток 10 мкА, угол падения 45° ; угол сбора вторичных частиц 0° , ток эмиссии электронов 1 мА, время накопления импульсов 500 мс)

Перед тем, как поместить молибденовые образцы в рабочую камеру, с них была снята окисная пленка путем погружения в соляную кислоту. Затем они были промыты водой, этанолом и высушены в сушильном шкафу. В ходе экспериментов температура образцов поддерживалась на уровне $150\text{-}200^\circ\text{C}$ для обезгаживания поверхности. Перед началом исследований была уточнена калибровка шкалы масс с тем, чтобы вершины исследуемых пиков точно соответствовали их массовым числам. Согласно формуле (2.10), чтобы уменьшить погрешность измерения интенсивности пиков, необходимо использовать большие времена накопления импульсов (более 1 с). С другой стороны, скорость сканирования двух исследуемых пиков должна быть достаточно быстрой (несколько секунд), чтобы дрейф величины тока

первичных ионов не отразился на измеренном отношении пиков. Чтобы обеспечить высокую скорость сканирования пиков при большом времени накопления импульсов, использовался режим выборочного сканирования, т.е. измерялась интенсивность сигнала в привершинной области пика. При этом время снятия одного спектра из двух пиков составило около 12 с при времени накопления импульсов 3 с. Чтобы интенсивности сигналов двух изотопов при определении изотопного отношения соответствовали одному моменту времени их регистрации, использовалась линейная интерполяция двух смежных значений сигнала изотопа в массиве типа значение сигнала – время его измерения. Представленное выше программное обеспечение для управления масс-спектрометром предусматривает эту возможность.

Диаметр диафрагмы, задающей размеры пучка на поверхности образца, составлял 1,5 мм. Ток пучка ионов, текущий на образец, в ходе эксперимента поддерживался постоянным и составлял 2,5 мкА, что соответствовало плотности тока $0,1 \text{ мА/см}^2$. Поскольку пучок ионов во время измерений был сильно расфокусирован, диаметр пучка (около 30 мм) значительно превышал диаметр вырезающей диафрагмы. Это значит, что профиль пучка, прошедшего через диафрагму, близок к прямоугольному, что позволяет свести к минимуму так называемый «эффект кратера», вносящий погрешность в полученные результаты при распылении образца.

Исследования проводились путем регистрации отношения интенсивности пика изотопа ^{92}Mo к ^{100}Mo как функции времени распыления исследуемого образца и ионного флюенса при данной энергии первичных ионов Ar^+ (3 серии измерений на разных молибденовых образцах). Флюенс первичных ионов F вычислялся по формуле

$$F = j_{Ar} t / e, \quad (4.14)$$

где j_{Ar} – плотность тока первичных ионов аргона Ar^+ ($j_{Ar} = 10^{-4} \text{ А/см}^2$), t – время распыления образца, e – заряд электрона ($e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$).

После этого определялись величины t_{st} , F_{st} и d_{st} – соответственно время распыления, ионный флюенс и глубина кратера, соответствующие выходу изотопного отношения на стационарный уровень, а также параметр изотопного обогащения δ_0 , согласно формуле (4.13), и эффективное значение параметра m в формуле (4.11). Глубина распыленного кратера d_{st} , соответствующая равновесному состоянию, вычислялась как

$$d_{st} = \frac{F_{st} Y_{Mo} m_{Mo}}{\rho_{Mo}}, \quad (4.15)$$

где Y_{Mo} – коэффициент распыления молибдена при данной энергии и угле падения пучка ионов аргона (программа SRIM), m_{Mo} – атомная масса молибдена ($m_{Mo} = 1,6 \cdot 10^{-22}$ г), ρ_{Mo} – плотность молибдена ($\rho_{Mo} = 10,2$ г/см²).

При определении величины d_{st} необходимо иметь ввиду следующее обстоятельство. В момент начала облучения поверхности пучком ионов коэффициент распыления молибдена начинает расти и выходит на стационарный уровень спустя некоторый промежуток времени. Это иллюстрирует зависимость на рис. 4.10, где индикатором коэффициента распыления служит сигнал вторичных нейтралей молибдена на примере его наибольшего изотопа ⁹⁸Mo, измеренный при фиксированном токе первичных ионов и настройках системы регистрации частиц. Сигнал вторичных нейтралей молибдена увеличивается примерно на 40% за время, соответствующее флюенсу первичных ионов $8,5 \cdot 10^{15}$ см⁻². Данное явление связано с наличием тонкой окисной пленки на поверхности молибденового образца, в результате чего в начальный момент времени происходит распыление не только молибдена, но и кислорода. Это подтверждает аналогичная зависимость, полученная в режиме ВИМС.

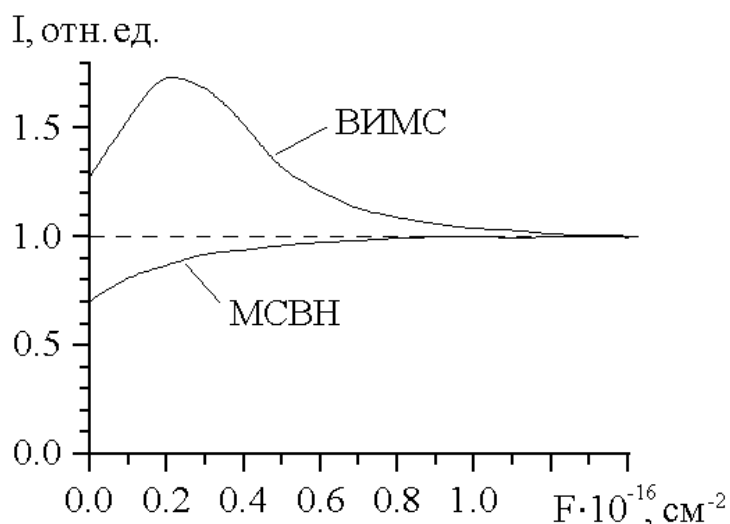


Рис. 4.10. Зависимости интенсивности постioniзированных вторичных нейтралей и вторичных ионов молибдена (^{98}Mo) на начальном отрезке времени распыления (первичные ионы – Ar^+ , энергия 80 кэВ, угол падения 45° ; обе зависимости нормированы на стационарное значение сигнала)

Здесь наблюдается скачок интенсивности вторичных ионов молибдена и постепенное уменьшение до стационарного уровня примерно за тот же промежуток времени, что и в режиме МСВН. Скачок интенсивности объясняется тем, что эмиссия вторичных ионов металлов из оксидных пленок значительно выше, чем из чистого образца [10]. В формуле (4.15), строго говоря, вместо произведения $Y_{\text{Mo}} t$ нужно использовать интеграл $\int Y_{\text{Mo}}(t) dt$, где функция $Y(t)$ определяется кривой на рис. 4.10, полученной в режиме МСВН. Однако, поскольку время распыления оксидной пленки на порядок меньше времени, соответствующего равновесному состоянию изотопного состава молибдена ($\sim 10^{17} \text{ см}^{-2}$), зависимость коэффициента распыления от времени можно в первом приближении считать постоянной. При этом связанная с этим погрешность определения величины d_{st} составляет около 1%.

Важным вопросом является также оценка степени влияния адсорбированных атомов и молекул на величину коэффициента распыления молибдена. Здесь необходимо учитывать величины остаточного давления в вакуумной камере, где размещен образец, и плотности тока пучка первичных

ионов. В качестве критерия динамической чистоты поверхности образца Андерсен и Бэй ввели следующее неравенство [1,6]

$$F_i > 10\zeta_g F_g / Y_g, \quad (4.16)$$

где F_i – флюенс первичных ионов в единицу времени, ζ_g – коэффициент прилипания атомов и молекул газа к поверхности образца, Y_g – коэффициент распыления адсорбированных частиц, F_g – количество атомов и молекул остаточных газов, приходящих на поверхность мишени, в единицу времени, которое можно определить по формуле [6]

$$F_g = 3,5 \cdot 10^{22} P_g / \sqrt{M_g T_g} \text{ [см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}\text{]}, \quad (4.17)$$

где P_g , T_g , M_g – соответственно давление (Торр), температура и молекулярная масса газа. Как правило, коэффициент ζ_g в формуле (4.16) значительно меньше 1, однако мы примем наихудший вариант, когда $\zeta_g = 1$. Коэффициент распыления адсорбатов в зависимости от параметров ионного пучка и сортов частиц может быть как больше, так и меньше коэффициента распыления материала подложки [120]. Приняв, что коэффициент распыления адсорбатов меньше, чем у подложки ($Y_g \sim 1$), в результате мы получаем довольно жесткое условие для динамической чистоты поверхности образца $F_i/F_g > 10$. В нашем случае плотность тока пучка первичных ионов равна 10^{-4} А/см², что соответствует потоку первичных частиц $F_i = 6 \cdot 10^{14}$ см⁻²·с⁻¹. Основным компонентом вакуумной среды в процессе экспериментов был аргон ($M_g = 40$, $T_g = 300$ °К). Остаточное давление в вакуумной камере составляло $1,2 \cdot 10^{-5}$ Па $\approx 10^{-7}$ Торр. Согласно формуле (4.17), $F_g = 2,5 \cdot 10^{13}$ см⁻²·с⁻¹. Таким образом, в нашем случае $F_i/F_g \approx 24$. Это означает, что влиянием адсорбированных частиц на процесс распыления молибдена можно пренебречь (за исключением начального отрезка времени распыления).

4.2.2. Полученные результаты

На рис. 4.11 представлена полученная в ходе эксперимента зависимость отношения сигнала изотопа молибдена ^{92}Mo к ^{100}Mo от времени распыления и флюенса ионов.

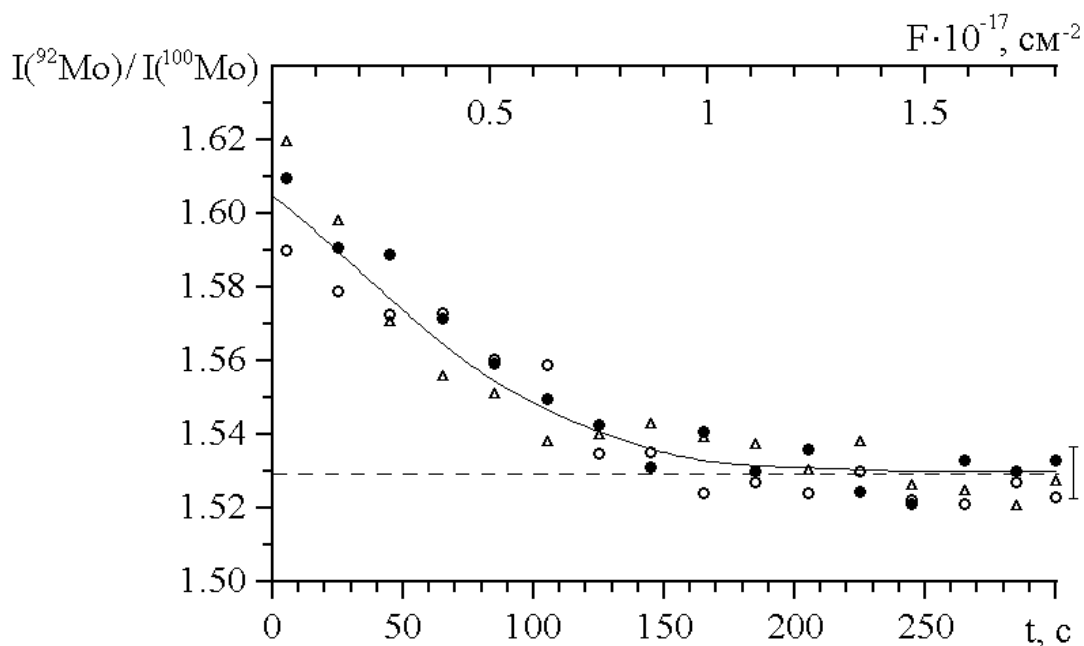


Рис. 4.11. График отношения сигналов изотопов молибдена $I(^{92}\text{Mo}) / I(^{100}\text{Mo})$ от величины ионного флюенса F и времени распыления t (первичные ионы — Ag^+ , энергия 80 кэВ, угол падения 45° , угол сбора вторичных частиц 0°)

Величина параметра изотопного обогащения δ_0 , вычисленная на основе формулы (4.11), составляет в данном случае $(4,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-2}$. Согласно графику, состояние равновесия достигается примерно через 230 с, что соответствует ионному флюенсу $F_{st} = 1,37 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. При подстановке значений в (4.15) получаем $d_{st} = 1,23 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 1230 \text{ \AA}$.

Зависимости отношения сигналов изотопов $I(^{92}\text{Mo}) / I(^{100}\text{Mo})$ от ионного флюенса получены также при других значениях энергии

бомбардирующих ионов. Полученные на основе этих зависимостей результаты представлены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Результаты исследований преимущественного распыления в паре $^{92}\text{Mo} - ^{100}\text{Mo}$ при разных энергиях первичных ионов Ar^+ (угол падения пучка 45° , угол сбора частиц 0°)

E_{Ar}	30	80	130	170
$\delta_0, \%$	$5,2 \pm 0,6$	$4,9 \pm 0,6$	$4,7 \pm 0,6$	$5,1 \pm 0,6$
m_{eff}	0,30	0,29	0,28	0,30
$F_{st}, \text{см}^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{16}$	$1,4 \cdot 10^{17}$	$2,2 \cdot 10^{17}$	$2,7 \cdot 10^{17}$
$Y_{Mo} (45^{\circ})$	6,4	5,7	5,1	4,8
$d_{st}, \text{Å}$	640	1230	1728	2030
$R_p, \text{Å}$	200	430	640	810

Согласно этим результатам, с ростом энергии бомбардирующих ионов величина параметра δ_0 остается примерно на одном уровне. Полученные значения глубин d_{st} , соответствующие переходу в стационарный режим распыления, значительно превышают среднюю глубину эмиссии распыленных атомов (порядка 1 нм [1,4]). Кроме того, данная величина растет с ростом энергии первичных ионов. Это означает, что помимо собственно процесса преимущественного распыления на изотопный состав потока распыленных атомов значительное влияние оказывают еще два сопутствующих транспортных механизма – имплантация атомов отдачи при соударениях и каскадное перемешивание атомов под действием ионной бомбардировки. Это приводит к миграции к поверхности атомов глубоколежащих слоев, имеющих естественный изотопный состав. Действие этих процессов распространяется на глубину, соизмеримую с пробегом первичных ионов в материале образца, величина которого растет с ростом энергии первичных ионов. Для определения величины пробега ионов в

исследуемых образцах использовалось компьютерное моделирование с помощью программы SRIM. Пробег ионов R_p определялся как сумма нормальных составляющих средней глубины проникновения и страгглинга. Согласно табличным данным, глубина, на которой достигается состояние равновесия, в 2,5-3 раза превосходит пробег ионов. Данные результаты можно сравнить, например, с полученными в работе [113], где проведены исследования методом МСВН преимущественного распыления молибдена ионами аргона при низких энергиях первичных ионов (5 кэВ). Согласно этим результатам, стационарное состояние достигается при флюенсе $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. При этом глубина, на которой достигается стационарный режим, в 4 раза превосходит пробег ионов.

Были также проведены исследования зависимости изотопных отношений в пределах нулевого и бесконечного флюенса первичных ионов, а также соответствующего показателя изотопного обогащения от угла эмиссии распыленных частиц при прочих равных условиях (рис. 4.12).

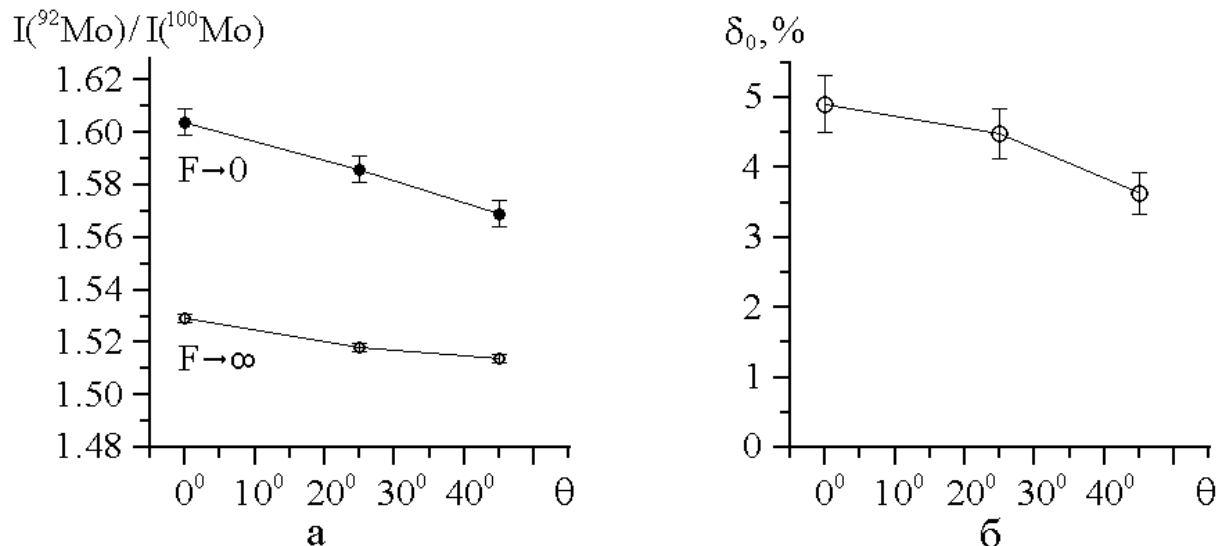


Рис. 4.12. Зависимости отношений интенсивности сигналов изотопов молибдена $I(^{92}\text{Mo}) / I(^{100}\text{Mo})$ в пределах нулевого и бесконечного флюенса первичных ионов (а), а также соответствующего показателя изотопного обогащения (б) от угла эмиссии распыленных частиц (первичные ионы – Ar^+ , энергия 80 кэВ, угол падения 45°)

Установка угла эмиссии осуществлялась так же, как при исследованиях эмиссии кластеров. Согласно полученным данным, изотопные отношения и величина показателя изотопного обогащения уменьшаются с ростом угла эмиссии распыленных частиц. Это является следствием различия угловых распределений распыленных изотопов. Как было отмечено ранее, при высоких энергиях первичных ионов (десятки и сотни кэВ), используемых в эксперименте, максимум углового распределения распыленных атомов направлен по нормали к поверхности даже при наклонном падении пучка первичных ионов, однако форма распределения может быть различна для различных типов частиц.

Для исследования процессов преимущественного распыления широко применяется компьютерное моделирование с помощью специально разработанных программ (OKSANA, TRIDYN, TRIM.SP и др.). В нашем случае для проверки полученных экспериментальных данных были использованы результаты компьютерного моделирования преимущественного распыления изотопов молибдена при бомбардировке ионами Ar^+ с энергиями в диапазоне от 0,1 до 100 кэВ, проведенного Шульгой в работе [121]. На рис. 4.13 представлен один из результатов данного моделирования. Моделирование производилось с помощью компьютерной программы OKSANA [122]. Траектории бомбардирующих ионов и атомов отдачи, генерируемых в процессе каскада соударений, рассчитывались в данной программе в приближении двойных соударений, учитывая при этом взаимодействие движущихся частиц одновременно с несколькими атомами. Одновременные соударения описывались в линейном приближении. При моделировании каскада соударений отслеживались траектории всех генерируемых атомов отдачи. Те, которые вылетали с поверхности с энергией, превышающей поверхностную энергию связи, считались распыленными. Моделирование производилось для плоского потенциального барьера, что позволяло учитывать изменение энергии и

направления движения частиц в момент отрыва с поверхности образца за счет притягивающего поля потенциального барьера.

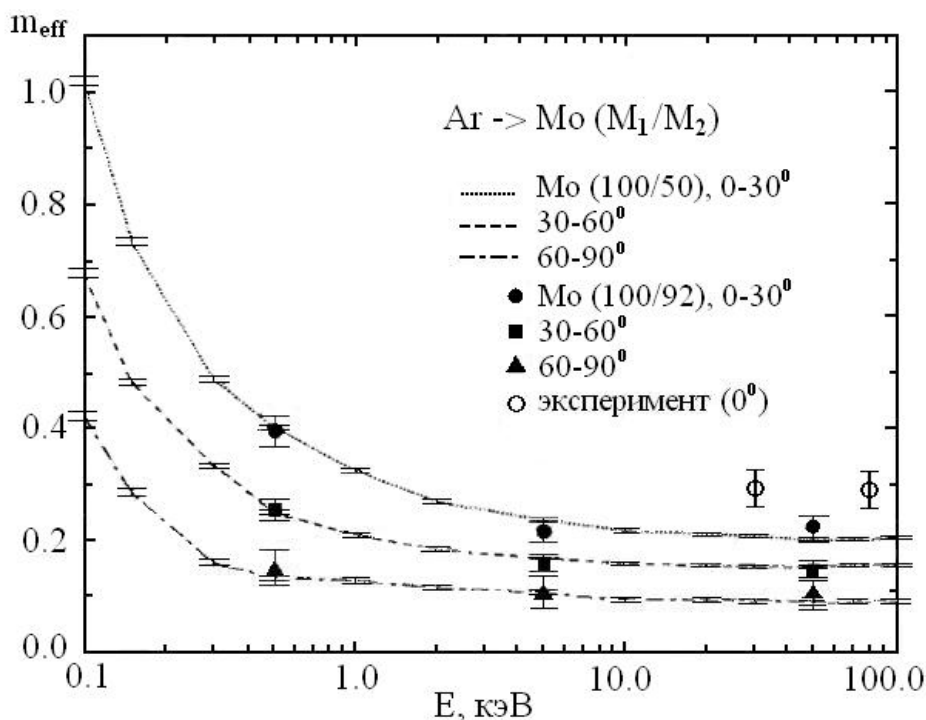


Рис. 4.13. Зависимость параметра m_{eff} от энергии бомбардирующих ионов Ar^+ для трех интервалов углов эмиссии распыленных частиц (компьютерное моделирование, изотопные смеси $^{100}Mo/^{50}Mo$ и $^{100}Mo/^{92}Mo$ в соотношении 1:1, для сравнения на графике приведены также полученные в диссертации экспериментальные значения)

Согласно представленному графику, наибольшие значения параметра m_{eff} и, соответственно, показателя изотопного обогащения δ_0 наблюдаются при энергиях ионов, близких к пороговым для ионного распыления (порядка 100 эВ). С ростом энергии ионов в интервале от 0,1 до нескольких кэВ эти показатели значительно уменьшаются и, начиная с энергии примерно 10 кэВ, переходят на стационарный уровень. Это соответствует полученным экспериментальным данным (табл. 4.1), согласно которым в интервале энергий ионов от 30 до 170 кэВ параметр изотопного обогащения остается стабильным. Результаты компьютерного моделирования показывают, что с ростом угла эмиссии частиц параметры m_{eff} и δ_0 уменьшаются, что также

находится в согласии с полученными нами экспериментальными данными (рис. 4.12). Эффективное значение параметра m , полученное в эксперименте, составляет в среднем 0,29 для энергий ионов в несколько десятков кэВ и угла эмиссии $\theta = 0^0$ (более точно $\theta = 0-5^0$ с учетом величины угла захвата распыленных частиц системой анализа). Оно несколько превышает соответствующее значение, полученное в результате моделирования ($m_{eff} \approx 0,23$ для углов эмиссии $0-30^0$). Однако следует заметить, что моделирование производилось для широкого диапазона углов эмиссии, а поскольку, как было установлено, с ростом угла эмиссии изотопное обогащение потока распыленных частиц уменьшается, то средняя величина параметра m_{eff} будет меньше, чем для угла $\theta = 0^0$. Эффективные величины параметра m , полученные в этой и других [113,117,118] экспериментальных работах, а также в результате моделирования на ЭВМ [122-124], значительно выше теоретического значения, предложенного Зигмундом ($m = 0,055$), соответствующего потенциалу взаимодействия Борна - Майера [111]. Кроме того, теория Зигмунда не предусматривает зависимости показателя изотопного обогащения от угла эмиссии распыленных частиц. Согласно данной теории, главной причиной возникновения изотопного обогащения при распылении является различие в сечениях рассеяния атомов различных масс в каскадах столкновений. Значительные расхождения экспериментальных и теоретических значений объясняются авторами перечисленных выше работ рядом недостатков и упрощений теоретической модели Зигмунда, в частности, пренебрежением поверхностными эффектами.

Доминирующим фактором в процессе преимущественного распыления, согласно компьютерному моделированию, является асимметрия распределения импульсов между легкими и тяжелыми атомами в каскадах столкновений. Доля легких атомов, несущих импульс в направлении поверхности образца, значительно выше, чем тяжелых. Это связано с тем, что более легкие атомы в каскаде столкновений могут рассеиваться в пределах большего диапазона углов при столкновении с более тяжелыми атомами. Это

в результате приводит к обогащению потока более легкими изотопами. Важную роль в формировании угловых распределений распыленных изотопов, согласно исследованиям Шульги [121], играют последние столкновения при выходе частиц с поверхности, а также их взаимодействие с притягивающим полем поверхностного барьера. Суммарный учет каскадных и поверхностных эффектов при моделировании в результате приводит к монотонному уменьшению содержания более легких изотопов с ростом угла эмиссии частиц, что соответствует кривой для $F \rightarrow 0$ на рис. 4.12а.

Следует отметить, что компьютерное моделирование (равно как и аналитические теории) преимущественного распыления имеют дело только с первичными изотопными эффектами, то есть соответствуют пределу нулевого флюенса, когда поверхностные слои образца имеют изначальный состав. Между тем, первичные эффекты приводят к возникновению вторичных, то есть изменению поверхностного состава образца, что также влияет на конечную величину показателя изотопного обогащения. Так, согласно теории [125], в стационарном состоянии (предел бесконечного флюенса) различия изотопных отношений распыленных атомов при разных углах эмиссии являются следствием измененного изотопного состава приповерхностных слоев облучаемой мишени. Более тяжелые изотопы, имеющие повышенное содержание на поверхности, могут свободно распыляться во всех направлениях, в то время как более легкие изотопы, эмитируемые с больших глубин, проявляют склонность к распылению в направлении нормали к поверхности. Таким образом, в потоке распыленных частиц в состоянии равновесия при малых углах эмиссии преобладают более легкие изотопы, а при больших – более тяжелые, что отражает зависимость на рис. 4.12а (для $F \rightarrow \infty$). В целом же изотопный состав интегрального потока частиц в стационарном состоянии соответствует объемным концентрациям изотопов.

4.3. Выводы к разделу 4

1. Представлена методика регистрации нейтральных кластеров методом масс-спектрометрии вторичных нейтралей. Получены зависимости относительной интенсивности сигналов постioniонизированных кластеров меди $I(\text{Cu}_n^+) / I(\text{Cu}^+)$, где $n = 2$ и 3 , от энергии и плотности тока первичных ионов аргона, а также угла эмиссии распыленных частиц.

С ростом энергии пучка первичных ионов в диапазоне 30-170 кэВ при фиксированном токе пучка наблюдается постепенное уменьшение относительной интенсивности сигналов кластеров, причем быстрее спадает интенсивность кластера Cu_3^+ . Вид полученной кривой для кластера Cu_3^+ на участке, соответствующем умеренным величинам полного коэффициента распыления меди ($Y_{\text{полн}} < 12$), находится в соответствии с рекомбинационной моделью формирования нейтральных кластеров при распылении, согласно которой квадратный корень из относительной интенсивности сигнала кластера Cu_3 пропорционален $Y_{\text{полн}}$. При более высоких значениях $Y_{\text{полн}}$ наблюдается существенное отклонение от линейности и переход кривой в область насыщения.

С ростом угла эмиссии частиц при прочих равных условиях относительное содержание кластеров в потоке распыленных частиц сильно уменьшается, причем относительная скорость уменьшения содержания выше у кластеров с большим n . Это соответствует рекомбинационной модели, согласно которой угловые распределения кластеров описываются функцией $(\cos \theta)^{p(n-1)}$, где θ – угол эмиссии частиц. При этом коэффициент p в нашем случае равен примерно 1,6.

С ростом плотности тока пучка первичных ионов при фиксированной энергии пучка относительная интенсивность кластеров увеличивается, причем быстрее растет интенсивность кластера Cu_3 . Это связано с увеличением плотности распыленных атомов меди у поверхности образца, что означает увеличение вероятности их рекомбинации.

В режиме ВИМС характер зависимостей в целом аналогичен полученным в режиме МСВН. Но есть отличия в скорости уменьшения относительной интенсивности постиионизированных нейтральных и вторично-ионных кластеров с ростом энергии первичных ионов. Это означает, что изменение интенсивности вторично-ионных кластеров в данном случае не может быть объяснено только лишь соответствующим изменением их коэффициентов распыления – изменяется также вероятность их ионизации при распылении, причем вероятность ионизации кластеров изменяется по-разному в зависимости от числа атомов в кластере.

2. Представлена методика измерения показателя изотопного обогащения с помощью метода масс-спектрометрии вторичных нейтралей. Проведены исследования процесса преимущественного распыления изотопов на примере пары ^{92}Mo – ^{100}Mo при бомбардировке молибденового образца с естественным изотопным составом ионами аргона в широком интервале энергий (от 30 до 170 кэВ). Эксперимент показал, что в начальной стадии процесса ионного распыления (ионный флюенс менее 10^{17} см $^{-2}$) в потоке частиц наблюдается повышенное по сравнению с естественным отношение содержания более легкого изотопа молибдена ^{92}Mo к содержанию более тяжелого ^{100}Mo . По мере протекания процесса распыления это изотопное обогащение уменьшается и, в конце концов, достигается равновесное состояние, при котором изотопный состав потока в целом соответствует изотопному составу образца.

С ростом энергии первичных ионов в диапазоне от 30 до 170 кэВ увеличивается глубина, на которую необходимо распылить образец для перехода в равновесное состояние. В среднем она в 2,5-3 раза превосходит пробег ионов в образце при соответствующей энергии. Поскольку данные величины глубин значительно превосходят глубины эмиссии распыленных атомов, можно сделать вывод, что на процесс преимущественного распыления изотопов значительное влияние оказывают механизмы имплантации атомов отдачи при соударениях и каскадного перемешивания

атомов под действием ионной бомбардировки. Полученные в результате параметр изотопного обогащения δ_0 (4,9%) и параметр межатомного взаимодействия m (0,29) остаются стабильными в данном диапазоне энергий. Данные значения близки к полученным в подобных экспериментальных исследованиях других авторов, но значительно превышают значения, предсказанные теорией Зигмунда. В то же время они хорошо согласуются с результатами компьютерного моделирования процессов преимущественного распыления изотопов.

С увеличением угла эмиссии распыленных частиц наблюдается уменьшение изотопного отношения в пределах нулевого и бесконечного флюенсов первичных ионов, а также соответствующего показателя изотопного обогащения. Это соответствует результатам компьютерного моделирования угловых распределений изотопов в начальный момент процесса распыления. Уменьшение изотопного отношения с ростом угла эмиссии частиц в пределах нулевого флюенса вызвано суммарным действием каскадных и поверхностных эффектов, а именно асимметрией распределения импульсов между легкими и тяжелыми изотопами, а также влиянием притягивающего поля поверхностного барьера. В пределах бесконечного флюенса уменьшение изотопного отношения связано с влиянием вторичных эффектов, а именно формированием поверхностного слоя, обогащенного более тяжелым изотопом.

ВЫВОДЫ

В ходе выполнения диссертационной работы разработано новое экспериментальное оборудование и методики для масс-спектрометрии распыленных нейтральных частиц при энергиях первичных ионов до 170 кэВ, проведена оптимизация параметров оборудования и получены новые экспериментальные данные по физическим механизмам ионного распыления материалов.

1. Разработана и построена новая экспериментальная установка для масс-спектрометрического анализа распыленных нейтральных частиц. В отличие от традиционных установок подобного типа основой данной конструкции является высокодозный ионный имплантер, что позволило увеличить верхнюю границу диапазона энергий первичных ионов до 170 кэВ.

2. Разработаны методики и проведены исследования отдельных частей экспериментальной установки, в частности, энергофильтра ионов и монопольного масс-анализатора. Получены следующие результаты:

- относительная ширина полосы пропускания энергофильтра (на уровне 50% от максимума) $\Delta E/E_0$ составила в среднем 6% (ширина щели промежуточной диафрагмы 0,5 мм) и 11,5% (ширина щели 1 мм);

- с ростом энергии ионов растет коэффициент трансмиссии ионно-оптической системы монопольного масс-анализатора, оборудованного энергофильтром (с переходом в насыщение при энергиях выше 60 эВ), и ухудшается разрешающая способность; оптимальное соотношение этих двух параметров достигается в интервале энергий ионов 20-30 эВ;

- предложена методика учета просчетов импульсов при высоких уровнях сигнала детектора (выше $4 \cdot 10^4$ имп/с); параметр максимальной скорости счета импульсов для формулы корректировки сигнала составил $3,3 \cdot 10^5$ имп/с.

3. При комплексном исследовании системы анализа вторичных частиц на основе электронно-лучевого ионизатора, проведенном впервые, получены следующие результаты:

- методом компьютерного моделирования определена оптимальная величина индукции магнитного поля, фокусирующего электронный пучок в ионизаторе, (34 мТл в области вершин катодов при ионизирующем напряжении 70 В), при этом диаметр пучка электронов в центре ионизационного объема составляет около 2 мм;

- методом компьютерного моделирования для каждого из трех режимов работы установки (ВИМС, МСВН и газовый анализ) определены потенциалы ионно-оптических элементов системы анализа вторичных частиц, обеспечивающие оптимальную транспортировку ионов;

- выяснено, что разработанная система блокирования прохождения вторичных ионов и ионов газовой среды позволяет снизить уровень этих сигналов в режиме МСВН в 10^5 и 10^6 раз соответственно;

- теоретическая оценка величины полезного выхода ионов при работе в режиме МСВН ($3,5 \cdot 10^{-10}$) близка к экспериментально измеренной на примере ионов Ni^+ ($2,7 \cdot 10^{-10}$) и находится на уровне зарубежных установок МСВН подобного типа, построенных на основе квадрупольных масс-анализаторов.

4. Разработана методика и проведены исследования относительной интенсивности эмиссии нейтральных кластеров меди при различных параметрах пучка первичных ионов аргона и углах эмиссии распыленных частиц. Получены следующие новые физические результаты:

- с ростом энергии первичных ионов аргона в диапазоне от 30 до 170 кэВ наблюдается уменьшение относительной интенсивности кластеров меди в спектре распыленных частиц; вид полученной кривой для кластера Cu_3 соответствует рекомбинационной модели формирования кластеров при ионном распылении на участке кривой, соответствующем умеренным значениям полного коэффициента распыления меди ($Y_{полн} < 12$);

- с ростом угла эмиссии относительное содержание кластеров в потоке распыленных частиц уменьшается в соответствии с рекомбинационной моделью, предусматривающей угловые распределения данного параметра в виде $(\cos \theta)^{p(n-1)}$, где θ – угол эмиссии частиц, n – число атомов в кластере (в нашем случае $p \approx 1,6$);

- с ростом плотности тока первичных ионов относительная интенсивность кластеров меди увеличивается, что связано с увеличением плотности распыленных атомов меди у поверхности образца и, соответственно, вероятности их рекомбинации.

5. Разработана методика и проведены исследования процесса преимущественного распыления изотопов (в паре $^{92}\text{Mo} - ^{100}\text{Mo}$) при бомбардировке ионами аргона в диапазоне энергий от 30 до 170 кэВ. Получены следующие новые физические результаты:

- параметр изотопного обогащения δ_0 и, соответственно, параметр межатомного взаимодействия m остаются стабильными в указанном интервале энергий ($\delta_0 \approx 4,9\%$, $m \approx 0,29$), что находится в соответствии с результатами компьютерного моделирования процесса преимущественного распыления изотопов молибдена;

- с ростом энергии первичных ионов в указанном диапазоне увеличивается глубина, на которую необходимо распылить образец для перехода процесса в равновесное состояние (с 640 до 2030 Å), что в 2,5-3 раза больше пробега ионов в образце при соответствующей энергии;

- с увеличением угла эмиссии распыленных частиц наблюдается уменьшение изотопного отношения в пределах нулевого и бесконечного флюенсов первичных ионов, а также соответствующего показателя изотопного обогащения.

Автор выражает искреннюю благодарность:

научному руководителю кандидату физико-математических наук Батурину Владимиру Андреевичу за постановку задачи, постоянное внимание и руководство при выполнении работы;

Суркову Владимиру Анатольевичу (в прошлом ведущему инженеру ОАО «SELMI») за ценные советы и помощь в процессе создания установки;

младшему научному сотруднику ИПФ НАН Украины Пустовойтову Сергею Александровичу за помощь в ремонте и обслуживании экспериментальной установки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Физическое распыление одноэлементных твердых тел / [под ред. Р. Бериша]. – М. : Мир, 1984. – 336 с.
2. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Выпуск 2: Распыление сплавов и соединений, распыление под действием электронов и нейтронов, рельеф поверхности / [под ред. Р. Бериша]. – М. : Мир, 1986. – 488 с.
3. Behrisch R. Sputtering by Particle Bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies / R. Behrisch, W. Eckstein. – Springer. – Berlin. – 2007. – 508 p.
4. Плетнев В. В. Современное состояние теории физического распыления неупорядоченных материалов / В. В. Плетнев // Итоги науки и техники. Серия: Пучки заряженных частиц и твердое тело. – М. : ВИНТИ, 1991. – 115 с.
5. Smentkowski V. S. Trends in sputtering / V. S. Smentkowski // Progress in Surface Science. – 2000. – V. 64. – P. 1–58.
6. Zalm P. C. Quantitative sputtering / P. C. Zalm // Surface and Interface Analysis. – 1988. – V. 11, № 1–2. – P. 1–24.
7. Батурин В. А. Масс-спектрометрия вторичных нейтральных частиц (обзор) / В. А. Батурин, С. А. Еремин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. – № 7. – С. 87–107.
8. Schwarz A. Secondary Ion Mass Spectroscopy / A. Schwarz // Encyclopedia of Materials: Science and Technology. – Elsevier – 2008. – P. 8283–8290.
9. Walker A. V. Secondary Ion Mass Spectrometry / A. V. Walker // Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. – Elsevier. – 2009. – P. 2504–2510.
10. Bubert H. Surface and Thin Film Analysis / H. Bubert, H. Jenett. –Wiley.– 2002. – 336 p.
11. Черепин В. Т. Ионный микрозондовый анализ / В. Т. Черепин. – К. : Наук. думка, 1992. – 344 с.

12. Holmen G. Self-sputtering of Ge single crystals / G. Holmen // Radiation Effects and Defects in Solids. – 1975. – V. 24, № 1. – P. 7–11.
13. Wolsky S. P. Sputtering of Silicon with A^{+2} Ions / S. P. Wolsky, E. J. Zdanuk // Physical Review. – 1961. – V. 121, № 2. – P. 374–375.
14. Total sputtering yields of solids under MeV-energy Si ion bombardment / [S. Ninomiya, C. Imada, M. Nagai, Y. Nakata et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2005. – V. 230, № 1-4. – P. 483–488.
15. Carbon sputtering yield measurements at grazing incidence [R. D. Kolasinski, J. E. Polk, D. Goebel, L. K. Johnson] // Applied Surface Science. – 2008. – V. 254, № 8. – P. 2506–2515.
16. Ion-induced erosion of tungsten surfaces studied by a sensitive quartz-crystal-microbalance technique / [A. Golczewski, A. Kuzucan, K. Schmid, J. Roth et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 2009. – V. 390-391. – P. 1102–1105.
17. A quartz-crystal-microbalance technique to investigate ion-induced erosion of fusion relevant surfaces / [A. Golczewski, K. Dobes, G. Wachter, M. Schmid et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2009. – V. 267, № 4. – P. 695–699.
18. Sputtering yields, range and range straggling in Al following Kr^+ ions bombardment in the energy range (20–160) keV / [S. Mammeri, S. Ouichaoui, R. Zemih, H. Ammi] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2005. – V. 240, № 1-2. – P. 162–167.
19. Kusanagi S. Study of SiO_2 surface sputtering by a 250-550 keV He^+ ion beam during high-resolution Rutherford backscattering measurements / S. Kusanagi, H. Kobayashi // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2006. – V. 249, № 1-2. – P. 421–424.
20. Giannuzzi L. A. Particle-induced x-ray analysis using focused ion beams / L. A. Giannuzzi // Scanning. – 2006. – V. 27, № 4. – P. 165–169.
21. Pacheco de Carvalho J. Computer Simulation and Depth Profiling of Light Nuclei by Nuclear Techniques / J. Pacheco de Carvalho, C. Pacheco, A. Reis // Advanced Materials Research. – 2010. – V. 107. – P. 123–128.

22. The sputtering of radioactive recoil nuclides induced by fast neutron / [B. Ye, Y. Kasugai, Y. Ikeda, Y. Fan et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – V. 87. – P. 2581–2586.
23. Hariharan P. *Multiple-Beam Interference* / P. Hariharan // *Optical Interferometry (Second Edition)*. – Elsevier. – 2003. – P. 59–78.
24. Hariharan P. *Multiple-Beam Interference* / P. Hariharan // *Basics of Interferometry (Second edition)*. – Elsevier. – 2007. – P. 31–37.
25. Roth J. Sticking coefficient and surface loss probability of eroded species during bombardment of carbon with deuterium / J. Roth, C. Hopf // *Journal of Nuclear Materials*. – 2004. – V. 334, № 2-3. – P. 97–103.
26. The effect of target aging on the structure formation of zinc oxide during reactive sputtering / [D. Severin, O. Kappertz, T. Nyberg, S. Berg] // *Thin Solid Films*. – 2007. – V. 515, № 7-8. – P. 3554–3558.
27. Angular distribution and differential sputtering yields for low-energy light-ion irradiation of polycrystalline nickel and tungsten / [H. L. Bay, J. Bohdansky, W. O. Hofer, J. Roth] // *Applied Physics*. – 1980. – V. 21, № 4, P. 327–333.
28. Trapping coefficients of energetic hydrogen (0.3–8 keV) in Ti at high doses / [J. Bohdansky, J. Roth, M. K. Sinha, W. Ottenberger] // *Journal of Nuclear Materials*. – 1976. – V. 63. – P. 115–119.
29. Hofer W. O. Sputter-erosion and impurity emission from titanium and vanadium at low-energy ion bombardment / W. O. Hofer, H. L. Bay, P. J. Martin // *Journal of Nuclear Materials*. – 1978. – V. 76–77. – P. 156–162.
30. An apparatus for ion-beam sputtering and its application to high-resolution radiotracer depth profiling of diffusion samples / [F. Faupel, P. Huppe, K. Ratzke, R. Willecke] // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. – 1992. – V. 10, № 1. – P. 92–97.
31. Versatile use of ion beams for diffusion studies by the modified radiotracer technique / [P. Laitinen, I. Riihimaki, J. Huikari, J. Raisanen] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2004. – V. 219-220. – P. 530–533.

32. Qayyum A. Light emission from sputtered aluminum atoms and ions produced by ion bombardment / A. Qayyum, M. N. Akhtar, T. Riffat // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2005. – V. 72, № 6. – P. 663–667.
33. H. Oechsner. Secondary neutral mass spectrometry / H. Oechsner // *Encyclopedia of Analytical Science*. – Academic Press Limited. – London. – 2005. – P. 514–526.
34. Wittmaack K. Electron impact postionization of sputtered neutrals: basic aspects and recent progress / K. Wittmaack // *Proceedings of the 9th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS IX)*. – Yokohama. – Japan. – 1993. – November 7–12. – P. 309–315.
35. Honig R. Sputtering of Surfaces by Positive Ion Beams of Low Energy / R. Honig // *Journal of Applied Physics*. – 1958. – V. 29, № 3. – P. 549–555.
36. Woodyard J. R. Mass Spectrometric Study of Neutral Particles Sputtered from Cu by 0- to 100-eV Ar Ions / J. R. Woodyard, B. C. Cooper // *Journal of Applied Physics*. – 1964. – V. 35, № 4. – P. 1107–1117.
37. Smith A. J. Mass Analysis of Sputtered Particles / A. J. Smith, L. A. Cambray, D. J. Marshall // *Journal of Applied Physics*. – 1963. – V. 34, № 8. – P. 2489–2490.
38. Benninghoven A. Aspects of quantitative elemental SIMS / A. Benninghoven, F. G. Rudenauer, H. W. Werner // *Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Applications and Trends*. – Wiley. – New York. – 1987. – 1227 P.
39. Wilson R. G. Secondary Ion Mass Spectrometry: A Practical Handbook for Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis / R. G. Wilson, F. A. Stevie, C. W. Magee. – Wiley. – New York. – 1989. – 165 P.
40. Hofer W. O. Festkörperanalysen mittels Nachionisation zerstäubter Neutralteilchen / W. O. Hofer, J. Giber, J. Schou // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. – 1983. – V. 314, № 3. – P. 220–221.
41. Mass and energy distribution of particles sputter etched from Si in a XeF₂ environment / [R. A. Haring, A. Haring, F. N. Saris, A. E. de Vries] // *Applied Physics Letters*. – 1982. – V. 41, № 2. – P. 174–176.

42. Gnaser H. Analysis of solids by secondary ion and sputtered neutral mass spectrometry / H. Gnaser, J. Fleischhauer, W. O. Hofer // *Applied Physics A.* – 1985. – V. 37, № 4. – P. 211–220.
43. Performance of a new ion optics for quasisimultaneous secondary ion, secondary neutral, and residual gas mass spectrometry / [D. Lipinsky, R. Jede, O. Ganschow, A. Benninghoven] // *Journal of Vacuum Science and Technology A.* – 1985. – V. 3, № 5. – P. 2007–2017.
44. Wilson R. Quantitative surface analysis using electron beam SNMS: calibrations and applications / R. Wilson, J. A. Van den Berg, J. C. Vickerman // *Surface and Interface Analysis.* – 1989. – V. 14, № 6–7. – P. 393–400.
45. Blaise G. Methode d'analyse fondee sur l'ionisation par electrons des produits de pulverisation thermalises / G. Blaise, R. Castaing, R. Quettier // *Journal de Physique Colloques.* – 1984. – V. 45, C 2. – P. 125–128.
46. Oechsner H. A method for surface analysis by sputtered neutrals / H. Oechsner, W. Gerhard // *Physics Letters A.* – 1972. – V. 40, № 3. – P. 211–212.
47. Oechsner H. Sputtered neutral mass spectrometry (SNMS) as a tool for chemical surface analysis and depth profiling / H. Oechsner, E. Stumpe // *Applied Physics.* – 1977. – V. 14, № 1. – P. 43–47.
48. Oechsner H. Secondary neutral mass spectrometry (SNMS) – recent methodical progress and applications to fundamental studies in particle/surface interaction / H. Oechsner // *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes.* – 1995. – V. 143. – P. 271–282.
49. Kubota N. Application of resonant laser postionization SNMS for quantitative depth profiling in stainless steel with oxide film / N. Kubota, S. Hayashi // *Applied Surface Science.* – 2008. – V. 255, № 4. – P. 1516–1518.
50. Atom Counting at Surfaces / [D. L. Pappas, D. M. Hrubowchak, M. H. Ervin, N. Winograd] // *Science.* – 1989. – V. 243, № 4887. – P. 64–66.
51. Resonance ionization mass spectrometry for trace analysis of long-lived radionuclides/ N. Erdmann, G. Passler, N. Trautmann, K. Wendt // *Radioactivity in the Environment.* – 2008. – V. 11. – P. 331–354.

52. Nonresonant Laser-SNMS and TOF-SIMS analysis of sub- μm structures / [F. Kollmer, N. Bourdos, R. Kamischke, A. Benninghoven] // *Applied Surface Science*. – 2003. – V. 203-204. – P. 238–243.
53. Song Kyuseok. Application of non-resonant laser ionization mass spectrometry for a fast isotope analysis of metal microparticles / Kyuseok Song, Yongjoon Park, Wonho Kim // *International Journal of Mass Spectrometry*. – 2006. – V. 254, № 1-2. – P. 122–126.
54. Laser-SNMS analysis of apatite formation in vitro / [S. Dambach, M. Fartmann, C. Kriegeskotte, C. Brüning et al.] // *Applied Surface Science*. – 2004. – V. 231-232. – P. 506–509.
55. Zhao Y. A spectral study of charge transfer and Penning processes for Cu, Zn, Ag, and Cd in a glow discharge / Y. Zhao, G. Horlick // *Spectrochimica Acta B*. – 2006. – V. 61, № 6. – P. 660–673.
56. Quarles C. D. Glow Discharge Mass Spectrometry / C. D. Quarles Jr, J. Castro, R. K. Marcus // *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. – Elsevier. – 2009. – P. 762–769.
57. Tawara H. Total and partial ionization cross sections of atoms and ions by electron impact / H. Tawara, T. Kato // *Atomic Data & Nuclear Data Tables*. – 1987. – V. 36, № 2. – P. 167–353.
58. Gersch H. U. Postionization of sputtered neutrals by a focused electron beam / H. U. Gersch, K. Wittmaack // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. – 1993. – V. 11, № 1. – P. 125–135.
59. Insertion of an electron beam ionizer in a quadrupole spectrometer for secondary neutral mass analysis / [O. Ameziane, J. M. Blanco, J. J. Serrano, B. Guzman] // *European Physical Journal Applied Physics*. – 2003. – V. 22, № 3. – P. 231–235.
60. Bock W. Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie SNMS - derzeitiger Stand und weitere Entwicklungen / W. Bock, M. Kopnarski, H. Oechsner // *Vakuum in Forschung und Praxis*. – 1998. – V. 10, № 1. – P. 21–28.

61. Oechsner H. Energy distribution of neutral particles sputtered by low energy ion bombardment / H. Oechsner // Proceedings of the 8th International Conference on Phenomena in Ionized Gases. – Vienna. – Austria. – 1967. – August 27. – P. 31.
62. Oechsner H. Energy distribution in sputtering process / H. Oechsner // Physical Review Letters. – 1970. – V. 24, № 11. – P. 583–584.
63. Oechsner H. Electron cyclotron wave resonances and power absorption effects in electrodeless low pressure h.f. plasmas with a superimposed static magnetic field / H. Oechsner // Plasma Physics. – 1974. – V. 16, № 9. – P. 835–844.
64. Theoretical and experimental characterization of a low-pressure rf plasma and its optimization in electron-gas secondary-neutral mass spectrometry / [W. Bieck, E. Merz, H. Gnaser, and H. Oechsner] // Journal of Vacuum Science and Technology A. – 2001. – V. 19, № 1. – P. 108–117.
65. Detection in the ppm range and high-resolution depth profiling with the new SNMS instrument INA-X / [J. Jorzick, J. Lösch, M. Kopnarski, H. Oechsner] // Applied Physics A. – 2004. – V. 78. – P. 655–658.
66. INA-X: An Advanced Instrument for Electron-Gas SNMS / [H. Oechsner, W. Bock, M. Kopnarski, M. Müller] // Mikrochimica Acta. – 2000. – V. 133. – P. 69–73.
67. Pellin M. J. Laser ionization of sputtered atoms: trace analysis of samples with atomic dimensions / M. J. Pellin // Pure & Applied Chemistry. – 1992. – V. 64, № 4. – P. 591–598.
68. Pellin M. J. Quantitative Elemental Analysis Using Laser Postionization Secondary Neutral Mass Spectrometry / M. J. Pellin, W. F. Calaway, I. Veryovkin // ToFSIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry. – IM Publications. – UK. – 2001. – P. 375–415.
69. Samartsev A. V. Kinetic energy distributions of neutral In and In₂ sputtered by polyatomic ion bombardment / A. V. Samartsev, A. Wucher // Applied Surface Science. – 2006. – V. 252, № 19. – P. 6470–6473.

70. Батулин В. А. Вторично-ионный масс-спектрометр на базе высокодозного ионного имплантера / В. А. Батулин, **С. А. Еремин**, С. А. Пустовойтов // Журнал технической физики. – 2007. – № 6. – С. 93–98.
71. Батулин В. А. Масс-спектрометр вторичных нейтралей на базе ионного имплантера / В. А. Батулин, **С. А. Еремин**, С. А. Пустовойтов // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Плазменная электроника и новые методы ускорения. – 2006. – № 5. – С. 222–224.
72. Батулин В. А. Особенности программного обеспечения однополюсных масс-спектрометров типа MX7304A / В. А. Батулин, **С. А. Еремин**, В. А. Сурков // Вісник Сумського державного університету. Серія: Фізика, математика, механіка. – 2003. – № 8 (54). – С. 65–71.
73. Батулин В. А. Экспериментальное исследование характеристик энергофильтра к монополюсному масс-спектрометру MX7304A / В. А. Батулин, **С. А. Еремин** // Приборы и техника эксперимента. – 2005. – № 2. – С. 120–122.
74. Батулин В. А. Экспериментальное исследование характеристик энергофильтра к монополюсному масс-спектрометру MX7304A / В. А. Батулин, **С. А. Еремин** // Научно-техническая конференция преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов физико-технического факультета СумГУ, Сумы, Украина. – 14–28 апреля 2004 г. Тезисы докладов. – Сумы: 2004. – С. 57–59.
75. Батулин В. А. Определение коэффициента пропускания ионов монополюсных масс-спектрометров типа MX7304A / В. А. Батулин, **С. А. Еремин** // Вісник Сумського державного університету. Серія: Фізика, математика, механіка. – 2007. – № 2. – С. 127–133.
76. Батулин В. А. Особенности работы монополюсных масс-спектрометров MX7304A в режиме счета импульсов / В. А. Батулин, **С. А. Еремин** // Приборы и техника эксперимента. – 2007. – № 6. – С. 114–116.
77. Батулин В. А. Исследование энергетических спектров вторичной ионной эмиссии металлов / В. А. Батулин, С. А. Еремин // Вісник Сумського

державного університету. Серія: Фізика, математика, механіка. – 2004. – № 10 (69). – С. 225–230.

78. Габович М. Д. Физика и техника плазменных источников ионов / М. Д. Габович. – М. : Атомиздат, 1972. – 357 с.

79. Nier A. O. A mass spectrometer for isotope and gas analysis / A. O. Nier // Review of Scientific Instruments. – 1947. – V. 18, № 6. – P. 398–411.

80. Слободенюк Г. И. Квадрупольные масс-спектрометры / Г. И. Слободенюк. – М. : Атомиздат, 1975. – 272 с.

81. А. с. 1275587 СССР Электростатический энергоанализатор заряженных частиц / Т. Я. Фишкова (СССР) – заявл. 30.01.84 ; опубл. 07.12.86, Бюл. № 45.

82. Батулин В. А. Программа для численного моделирование системы извлечения ионного пучка в плазменном источнике ионов / С. А. Еремин, А. Ю. Карпенко, С. А. Пустовойтов // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Плазменная электроника и новые методы ускорения. – 2008. – № 4. – С. 280–283.

83. Батулин В. А. Численное моделирование системы извлечения ионного пучка в плазменном источнике ионов и его сравнение с экспериментальными данными / С. А. Еремин, А. Ю. Карпенко, С. А. Пустовойтов // VI конференция по физике высоких энергий, ядерной физике и ускорителям – Харьков, ННЦ ХФТИ, 25-29 февраля 2008.

84. Rosman K. Isotopic compositions of the elements 1997 (Technical Report) / K. Rosman, P. Taylor // Pure & Applied Chemistry. – 1998. – V. 70, № 1. – P. 217–235.

85. Kristo M. J. System for simultaneous count/current measurement with a dual-mode photon/particle detector / M. J. Kristo, Ch. G. Enke // Review of Scientific Instruments. – 1988. – V. 59, № 3. – P. 438–442.

86. Батулин В. А. Экспериментальная установка для анализа вторичных нейтральных частиц / В. А. Батулин, С. А. Еремин // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Плазменная электроника и новые методы ускорения. – 2008. – № 4. – С. 255–259.

87. Батулин В. А. Масс-спектрометрическое исследование процессов ионного распыления при высоких энергиях первичных ионов / В. А. Батулин, С. А. Еремин // Журнал нано- і електронної фізики. – 2009. – Т. 1, № 1. – С. 80–103.
88. Техническое описание на монополярный масс-спектрометр MX7304A (АО «SELMИ», г. Сумы, 1992 г.).
89. Joyes P. Alternations in the secondary emission of molecular ions from noble metals / P. Joyes // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1971. – V. 32, № 6. – P. 1269–1275.
90. Клячко Д. В. Вопросы количественного анализа микропримесей методом масс-спектрометрии вторичных ионов / Д. В. Клячко, В. В. Угаров // Поверхность. – 1991. – № 8. – С. 5–16.
91. Energy distributions of neutral atoms sputtered from Cu, V and Nb under different bombardment and ejection angles / [J. Dembowski, H. Oechsner, Y. Yamamura, M. Urbassek] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1986. – V. 18, № 1–6. – P. 464–470.
92. Development of compact cluster ion sources using metal cluster complexes: Ionization properties of metal cluster complexes / [T. Mizota, H. Nonaka, T. Fujimoto, A. Kurokawa] // Applied Surface Science. – 2004. – V. 231–232. – P. 945–948.
93. Sputtering source of cluster ions and surface-ionization source of polyatomic ions of organic compounds / [U. Kh. Rasulev, S. N. Morozov, U. Khasanov, D. T. Usmanov] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2007. – V. 258, № 1. – P. 234–237.
94. Jacquet D. Cluster impacts on solids / D. Jacquet, Y. Le Beyec // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2002. – V. 193, № 1–4. – P. 227–239.
95. Gnaser H. Low-energy sputtering of small neutral clusters from alloys / H. Gnaser, H. Oechsner // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1993. – V. 82, № 2. – P. 347–351.

96. Gnaser H. Emission-angle integrated yields of neutral clusters in sub-keV-energy sputtering / H. Gnaser, H. Oechsner // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1991. – V. 58, № 3–4. – P. 438–442.
97. Schou J. Sputtered clusters from niobium-vanadium alloys / J. Schou, W. O. Hofer // Applied Surface Science. – 1982. – V. 10, № 3. – P. 383–404.
98. Sputtering of neutral clusters from silver-gold alloys / [B. V. King, J. F. Moore, I. V. Veryovkin, A. V. Zinovev] // Applied Surface Science. – 2009. – V. 256, № 4. – P. 991–994.
99. Franzreb K. Formation of neutral and positively charged clusters (Ag_n and Ag_n^+ ; $n \leq 4$) during sputtering of silver / K. Franzreb, A. Wucher, H. Oechsner // Surface Science Letters. – 1992. – V. 279, № 3. – P. L225–L230.
100. Wahl M. VUV photoionization of sputtered neutral silver clusters / M. Wahl, A. Wucher // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1994. – V. 94, № 1–2. – P. 36–46.
101. Franzreb K. Formation of secondary cluster ions during sputtering of silver and copper / K. Franzreb, A. Wucher, H. Oechsner // Physical Review B. – 1991. – V. 43, № 18. – P. 14396–14399.
102. Benninghoven A. Surface investigation of solids by the statical method of secondary ion mass spectroscopy (SIMS) / A. Benninghoven // Surface Science. – 1973. – V. 35. – P. 427–457.
103. Benninghoven A. Secondary Ion Mass Spectrometry / A. Benninghoven, F. G. Rudenauer, H. W. Werner. – Wiley. – New York. – 1987. – 1227 p.
104. Oechsner H. Mass spectroscopy of sputtered neutrals and its application for surface analysis / H. Oechsner, W. Gerhard // Surface Science. – 1974. – V. 44, № 2. – P. 480–488.
105. Konnen G. P. On the energy distribution of sputtered dimers / G. P. Konnen, A. Tip, A. E. De Vries // Radiation Effects. – 1974. – V. 21, № 4. – P. 269–274.
106. Gerhard W. A model calculation of the neutral molecule emission by sputtering processes / W. Gerhard // Zeitschrift für Physik B. – 1975. – V. 22, № 1. – P. 31–39.

107. Angular distribution of particles sputtered from Cu, Zr and Au / [G. Brauer, D. Hasselkamp, W. Kruger, A. Scharmann] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1985. – V. 12, № 4. – P. 458–463.
108. Wittmaack K. Energy dependence of the secondary ion yield of metals and semiconductors / K. Wittmaack // Surface Science. – 1975. – V. 53, № 1. – P. 626–635.
109. Wehner G. K. Isotope enrichment in sputter deposits / G. K. Wehner // Applied Physics Letters. – 1977. – V. 30, № 4. – P. 185–187.
110. Transients in the composition of material sputtered from alloy targets / [H. H. Andersen, B. Stenum, T. Sorensen, H. J. Whitlow] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1984. – V. 2, № 1–3. – P. 601–605.
111. Sigmund P. Preferential sputtering from isotopic mixtures and alloys of near-neighbor elements / P. Sigmund // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1986. – V. 18, № 1–6. – P. 375–387.
112. Gnaser H. Isotopic mass effects in sputtering: dependence on fluence and emission angle / H. Gnaser, H. Oechsner // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1990. – V. 48, № 1–4. – P. 544–548.
113. Gnaser H. Preferential Sputtering of Isotopes: Fluence and Emission-Angle Dependence / H. Gnaser, H. Oechsner // Physical Review Letters. – 1989. – V. 63, № 24. – P. 2673–2676.
114. Bieck W. Isotopic mass effects in low-energy sputtering of copper and molybdenum / W. Bieck, H. Gnaser, H. Oechsner // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1995. – V. 101, № 4. – P. 335–342.
115. SIMS investigations of isotope effects at a processed solid surface / [N. N. Nikitenkov, D. Yu. Kolokolov, I. P. Chernov, Yu. I. Tyurin] // Vacuum. – 2006. – V. 81, № 2. – P. 202–210.
116. Shutthanandan V. Energy and mass dependence of isotopic enrichment in sputtering / V. Shutthanandan, J. Zhang, P. Ray // Applied Physics A. – 2003. – V. 76, № 7. – P. 1093–1097.

117. Baumel L. M. Isotopic composition of boron secondary ions as a function of ion-beam fluence / L. M. Baumel, M. R. Weller, T. A. Tombrello // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1988. – V. 34, № 4. – P. 427–438.
118. Isotopic fractionation in the sputtering of ^{92}Mo - ^{100}M targets / [D. L. Weathers, S. J. Spicklemire, T. A. Tombrello, I. D. Hutcheon] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1993. – V. 73, № 2. – P. 135–150.
119. Wucher A. Formation of atomic secondary ions in sputtering / A. Wucher // Applied Surface Science. – 2008. – V. 255, № 4. – P. 1194–1200.
120. Organic mass spectrometry with low-energy projectiles / [B. Czerwinski, Ch. Palombob, L. Rzeznik, B.J. Garrison] // Vacuum. – 2007. – V. 81 – P. 1233–1237.
121. Shulga V. I. Angular dependence of preferential emission in isotope sputtering / V. I. Shulga // Radiation Effects and Defects in Solids. – 1997. – V. 142, № 1. – P. 351–367.
122. Shulga V. I. Computer simulation of single-crystal and polycrystal sputtering I / V. I. Shulga // Radiation Effects and Defects in Solids. – 1983. – V. 70, № 1. – P. 65–83.
123. Eckstein W. Computer simulation of two-component target sputtering / W. Eckstein, J. P. Biersack // Applied Physics A. – 1985. – V. 37, № 2. – P. 95–108.
124. Simulation of isotopic mass effects in sputtering / [M. H. Shapiro, P. K. Haff, T. A. Tombrello, Don E. Harrison Jr.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1985. – V. 12, № 1. – P. 137–145.
125. Sigmund P. Sputtering of multicomponent materials: Elements of a theory / P. Sigmund, A. Oliva, G. Falcone // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1982. – V. 194. – P. 541–548.