

Szekunder ion tömegspektroszkópia (SIMS)

A SIMS módszer elve

A módszer alapja az a jelenség, hogy ha egy szilárdtest felületét 1-10keV energiájú nehéz részecskékkel (ionokkal esetleg atomokkal) bombázzuk, akkor a felületről pozitívan és negatívan töltött atomok és atom csoportok (cluster) lépnek ki. Az így kilépő szekunder ionokat különböző típusú tömegspektrométerekkel szét lehet választani. A módszer neve is innen adódik: Secondary Ion Mass Spectroscopy - SIMS. Az első tömegspektrométerrel kombinált porlasztó ionforrást Herzog és Viehböck [1] 1949-ben írta le. Csaknem 10 évvel később készültek el az első komplett szekunder ion tömegspektrométerek. A módszer gyakorlati, rutinszerű felhasználása a 60-as évek közepétől kezdődött (Bradley [2], Beske [3] és Werner [4]).

A szekunder ionok a bombázott felület legfelső atomi rétegéből származnak. Így a szekunder ion tömegspektroszkópia legfontosabb tulajdonsága a nagy felületi érzékenysége.

Egy adott Z rendszámú elem A tömegszámú izotópjának q töltésszámú szekunder ionjainak áramát, $I_{s,Z,A/q}$ -t a következő összefüggés adja meg:

$$I_{s,Z,A/q}^{\pm} = I_p \cdot S \cdot \gamma_{Z,q}^{\pm} \cdot a_{Z,A} \cdot c_Z \cdot \eta_{A/q}$$

ahol I_p a primer ion áramerőssége amperben mérve, S a porlasztási hatásfok atom/ion egységben, $\gamma_{Z,q}^{\pm}$ az adott ionfajta ionizációs valószínűsége ion/atom egységben, $a_{Z,A}$ megadja, hogy a Z rendszámú elem mennyiségének hányad része az A tömegszámú izotóp, c_Z a vizsgált elem koncentrációja atomtörtben ($0 < c_Z < 1$), $\eta_{A/q}$ a berendezés transzmissziós együtthatója (a kiporlódott szekunder ionok hányad része kerül detektálásra). Amennyiben $I_{s,Z,A/q}^{\pm}$ -t nem amperben, hanem cps-ben (beütésszám/s) mérjük, akkor $\eta_{A/q}$ az átszámítási faktort is tartalmazza és dimenziója cps/A.

A SIMS vizsgálatok folyamán a közvetlenül mért mennyiség az adott ionfajta szekunder ionárama, az $I_{s,Z,A/q}^{\pm}$, és többnyire az I_p primer ionáramot változtathatjuk. Az $\eta_{A/q}$ transzmissziós együttható egy adott berendezésre kísérletileg meghatározható (értéke 10^{-4} - 10^{-2} nagyságrendű). Szintén mérhető a kiporlasztott anyag mennyisége, ugyanis a porlasztáskor keletkezett kráter alakja és mélysége kb. 10nm pontossággal profilométerrel (Talysurf) mérhető, és ezekből kiszámolható S , melynek tipikus értéke 1-10 atom/ion. Az ionizációs valószínűség, $\gamma_{Z,q}^{\pm}$, igen sok paramétertől függ, (pl. a szekunder ion rendszámától, töltésétől, energiájától stb.) és értékét érzékenyen befolyásolják a kísérleti körülmények, illetve ezek megváltozása, úgymint a felület tisztasága, a minta környezetében lévő gáz összetétele, nyomása, a vizsgált minta lokális összetétele, az emisszió helye körüli mikrostruktúra stb. Általában az ionizációs valószínűség 10^{-1} - 10^{-6} ion/atom között változik. Szokás beszélni ionporlasztási határfokról: $S_{Z,q}^{\pm} = S \cdot \gamma_{Z,q}^{\pm}$ (mértékegysége ion/ion). Az ionizációs valószínűségnek a nagyfokú érzékenysége a mátrix környezetre megnehezíti a kvantitatív analízist, gyakorlatilag csak jól megválasztott standard minták használatával lehetséges. Ugyanakkor lehetőséget nyújt a kémiai kötésállapotok meghatározására.

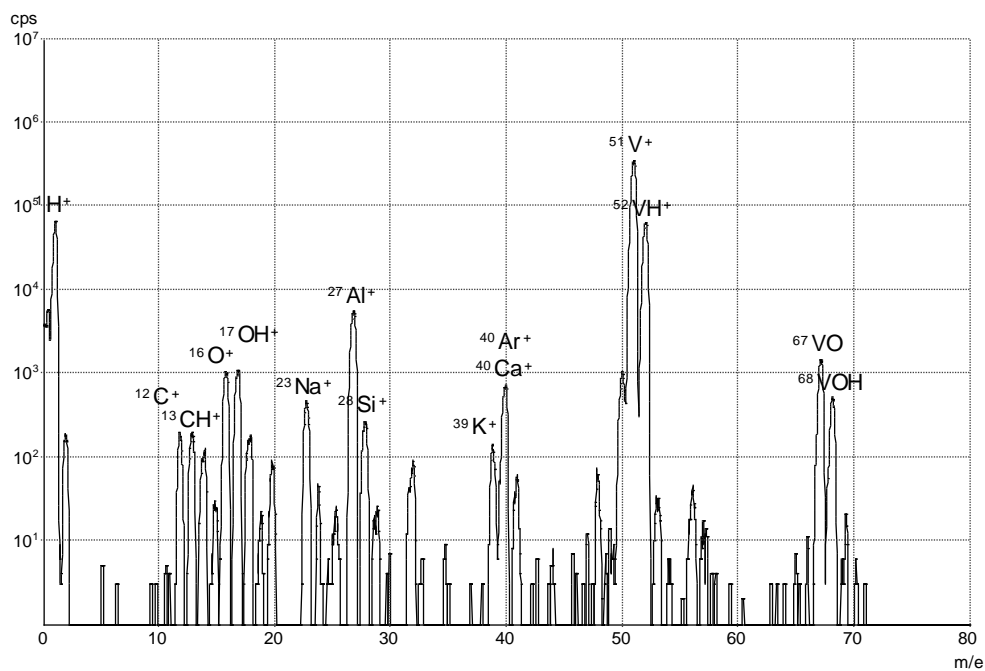
Az *oxigén alkalmazása* - akár primer-ionként, akár reaktív porlasztásnál (megemelt oxigén háttérnyomás mellett végzett SIMS mérésnél) - számos elem pozitív ionizációs valószínűségét megnöveli. Ezt gyakran felhasználják rosszul ionizálódó elemek kimutatásánál. Az érzékenységnövelő hatáson túl az ún. reaktív SIMS-nek további előnyei is vannak:

- az oxigén primer-ionok illetve a megemelt oxigén háttérnyomás csökkenti az ionizációs valószínűség koncentráció- ill. mátrixfüggését.
- reaktív porlasztással csökkenthető a mintákban jelen lévő eredeti (és esetleg változó mennyiségű) oxigén ionhozamot befolyásoló hatása. Ennek különösen felületi és határátmeneti rétegek vizsgálatánál van jelentősége.

Napjainkra a SIMS módszer következő alkalmazási területei alakultak ki:

- *Felületanalízis*: Felületek, határfelületek, vékonyrétegek analízise igen kis primer ion áramsűrűségekkel. Ezt a módszert statikus SIMS-nek (SSIMS) nevezik. A

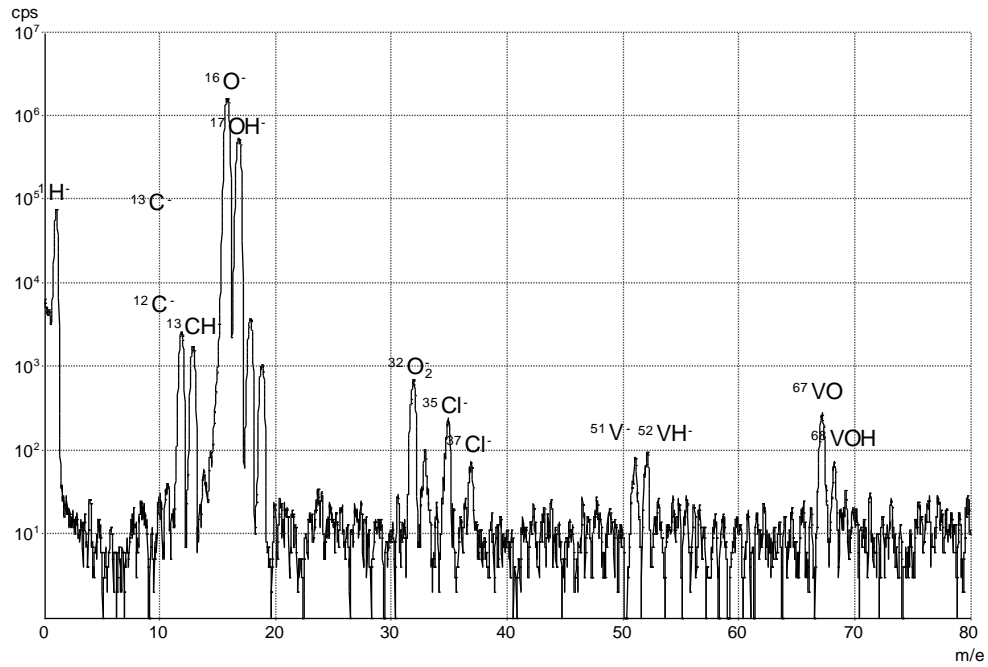
bombázott felületről emittált szekunder ionok m/e (tömeg/töltés) spektruma közvetlen információt ad a bombázott felület kémiai összetételéről. Az 1. és 2. ábrán bemutatunk egy vanádium minta felületéről nyert pozitív és negatív szekunder ion spektrumot. Az 1. ábrán megjelennek a target egyatomos ionjai ($^{51}\text{V}^+$) és molekuláris (cluster) ionjai ($^{52}\text{VH}^+$, $^{67}\text{VO}^+$), valamint a mintában kis mennyiségben jelenlévő elektropozitív elemek ionjai ($^{23}\text{Na}^+$, $^{39}\text{K}^+$). Fontos megjegyeznünk, hogy a $^1\text{H}^+$ ionokat is detektáljuk, ami egyedülálló lehetősége a SIMS módszernek. Az elektronegatív elemek ionjai a negatív szekunder ion spektrumon (2. ábra) jelentkeznek nagyobb intenzitással ($^{16}\text{O}^-$, $^{17}\text{OH}^-$, $^{32}\text{O}_2^-$, $^{35}\text{Cl}^-$). Ugyanakkor megtalálhatók kisebb intenzitással az $^{51}\text{V}^-$, $^{52}\text{VH}^-$, $^{67}\text{VOH}^-$ ionok is.



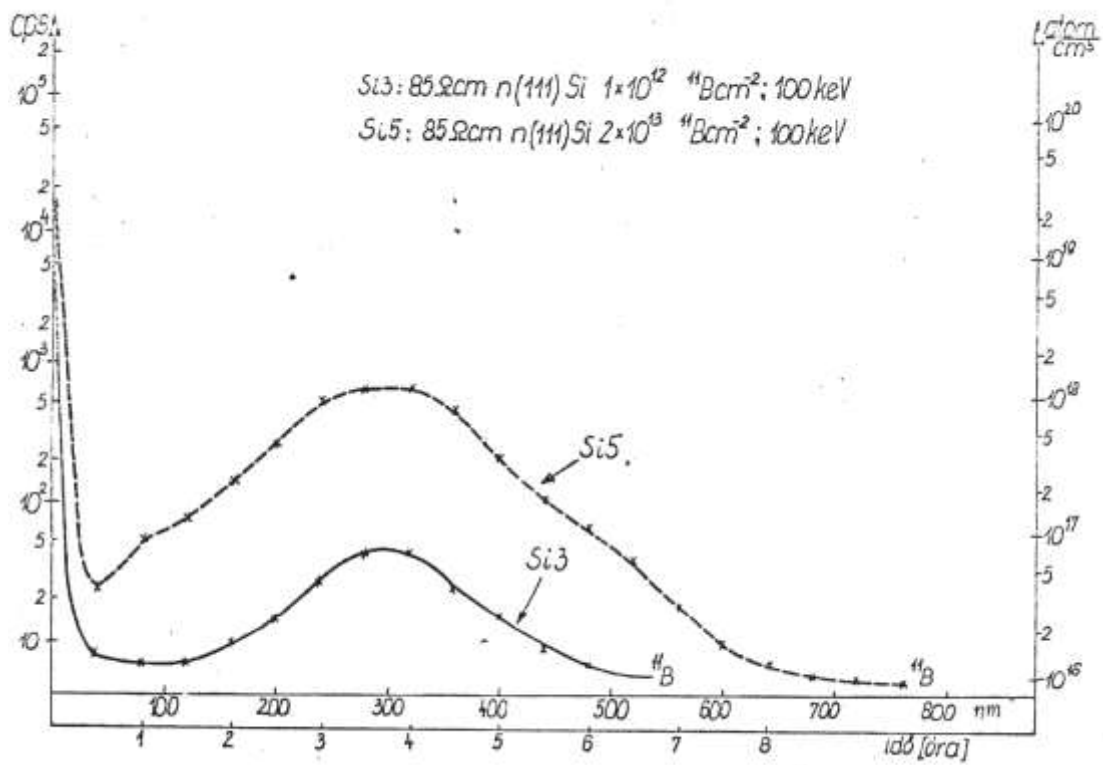
1. ábra: Vanádium pozitív szekunder ion spektruma

- Összetétel és kötés állapot *felületmenti eloszlásának* analízise a szekunder ionmikroszkópia, rövidítve SIIMS (Secondary Ion Imaging Mass Spectrometry).

- *Profilanalízis*: Mélységi koncentráció profilok, pl. diffúziós profilok felvétele. Az ilyen vizsgálatoknál nagy (A/cm^2 nagyságrendű) primer ion áramsűrűséggel rétegről rétegre leporlasztjuk a minta felületét az analízis során. A módszer neve dinamikus SIMS (DSIMS). A 3. ábrán Si egykristály mintába implantált B mélységi



2. ábra: Vanádium negatív szekunder ion spektruma



3. ábra: Si-ba implantált ^{11}B SIMS mélységi profilja

koncentráció profilját mutatjuk be. (A felvétel a későbbiekben ismertetett reaktív porlasztás alkalmazásával készült.)

Az elmúlt évek során a felsorolt felhasználási területek szükségleteinek megfelelően különböző típusu SIMS készülékeket fejlesztettek ki és forgalmaztak, melyek elsősorban különböző fajta primer ion forrást és tömegspektrométert alkalmaznak. A későbbiekben ezt részletesebben ismertetjük.

A SIMS módszert a szekunder ionoknál sokkal nagyobb kihazatalú semleges szekunder részecskék analitikai felhasználására is alkalmassá tették Oechsner és munkatársai [5] a minta felületéről kilépő semleges szekunder részecskék utóionizációjával. E módszer neve SNMS (Sputtered Neutral Mass Spectroscopy). Előnye a nagyobb érzékenység mellett a standardok nélküli mennyiségi analízis lehetősége.

A mélységi profilok mérésével kapcsolatban fontos paraméter a mélységi felbontóképesség. Az ionporlasztás folyamatát részletesebb vizsgálatnak alávetve kiderül, hogy az információs mélységen kívül számos olyan tényező és folyamat van, amely a mélységi felbontóképességet befolyásolja, korlátozza:

- instrumentális tényezők: a primer ionsugár inhomogenitása, a kráter szélének hatása
- a minta sajátosságai: kezdeti felületi érdesség, kristály orientáció, mátrixhatás
- a porlasztás során fellépő folyamatok: preferenciális porlasztás, az atomoknak a minta belseje felé történő elmozdulása, kaszkádkeveredés.

A következő táblázatban összefoglalást adunk a fent ismertetett SIMS technikák jellemzőiről:

Technika	Információ	Legjobb laterális felbontás	Információs mélység monorétegben	Érzékenység	Mennyiségi analízis
SSIMS	kémiai	1µm	2	0.01%	
SIIMS	elemi, kémiai	20nm	10	<1p.p.m.	standarddal
DSIMS	elemi, kémiai	50µm	10	<1p.p.m.	standarddal
SNMS	elemi	50µm	10	<1p.p.m.	egyszerű

Kísérleti technikák

A SIMS módszer éppen úgy, mint a többi felületanalitikai eljárás (XPS, AES) ultranagy vákuum körülményeket igényel. A vákuumtérbe merülő két fő egység az ionforrás és a tömegspektrométer.

Ionforrások

Az *elektron ütközéses forrásokban* izzó katódból kilépő termikus elektronok gázfázisú atomokkal ütközve plazma keletkezése nélkül hozzák létre az ionokat. Így a keletkező ionok száma széles tartományban arányos a gáz nyomásával és az elektron árammal. Ezért e két paraméter változtatásával az ionok árama több mint hat nagyságrendet gyorsan és hiszterézis nélkül változtatható és szabályozható. Általában az izzó katód anyaga volfrám, ezen ionforrások nemesgáz ionok előállítására alkalmasak. Tórium, cirkónium vagy iridium bevonatú katódokkal O_2 és N_2 gázból is lehet előállítani ionokat. Az elektron ütközéses ionforrások tipikus paraméterei:

ion energia: 0.1-5keV

nyaláb méret: 0.1-2mm

maximális ionáram: $10^{-5}A$

A *plazma ion forrásoknál (duoplazmatron)* sűrű plazmát hoznak létre, amiből kis nyíláson elektrosztatikusan húzzák ki az ionokat. Elterjedten használják dinamikus SIMS készülékekben, elsősorban "microprobe" és mikroszkóp rendszerekben, ahol a kis foltméret (2-100 μm) és a nagy áramsűrűség (20-150mA/cm²) kívánatos. Az ún. forró szálas duoplazmatromokban volfram vagy tantál szálat használnak katódként. Ezek csak nemesgáz ionok előállítására alkalmasak. A hideg katódos duoplazmatronok használhatók O_2^+ és O^+ ionok előállítására is. Ezekben a forrásokban elsősorban az ion bombázás által indukált szekunder elektronok eredményezik az ionizációt.

A *felületi ionizáción alapuló ionforrásokat* (gyakorlatilag Cs^+ források) mélységi profilok porlasztásánál alkalmazzák szekunder ion mikroszkópokban. Előnyei: A vizsgálat során a felületre jutó cézium nagymértékben növeli elsősorban az elektronegetív elemek (P, As stb.), de még a nemes fémek (Au, Pt) negatív szekunder ion hozamát is. (Hasonló a jelenség mint az, oxigénnek az elektropozitív elemek

pozitív ion hozamra gyakorolt hatása.) A foltméret $1\mu\text{m}$ alá csökkenthető. Cs^+ ionágyúval 200nm folt méret érhető el 15pA áramerősség és 15keV ion energia mellett.

A Cs^+ ionágyúban az ion keltés termikus ionizációval történik. Ha egy adszorbeált atom egyensúlyban van egy fém felülettel, akkor töltéscsere történik a fém vezetési sávjának teteje és az atom vegyérték elektronjának alapállapotú energia szintje között. Ennek a töltéscserének a mértékét a hőmérséklet határozza meg. Az adatomok ionizációja annál nagyobb mértékű, minél kisebb az adatom ionizációs energiája és minél nagyobb a felület kilépési munkája. Ezért adatomként céziumot, fém felületként volframot vagy réniomot használnak az ionforrásokban. A gyakorlati megoldásoknál céziumot párologtatnak, amit átvezetnek egy porózus volfram dugón.

A folyékony fém ion források működése tér ion emissziós folyamaton alapszik. Nagy elektromos tér ($\sim 10^8\text{V/cm}$) a fém felületi potenciál gátját olyan nagy mértékben módosítja hogy az elektronok alagúteffektussal könnyen keresztül jutnak rajta. A külső tér polaritásától függően elektronok emittálódnak vagy belépnek a szilárd testbe. Az utóbbi esetben a felületi atomok ionizálódnak és deszorbeálódnak. A gyakorlati megvalósításokban volfram tűt használnak, amit különböző módon az ionizálni kívánt fémmel (legtöbbször Ga, esetleg In vagy Au) borítják. A folyékony fém ion forrásokat az utóbbi években egyre elterjedtebben használják ion "microprobe" és ion mikroszkóp típusú SIMS készülékekben. Ezen forrásokra jellemző a nagyon kis folt méret (20-200nm) és a nagy áramsűrűség ($\sim 1\text{A/cm}^2$).

Újra semlegesített ion nyaláb: A SIMS vizsgálatoknál nagy gondot jelent a szigetelő minták feltöltődése. Ennek megakadályozására többféle lehetőség van, az egyik leghatékonyabb módszer a FAB (Fast Atom Beam) ágyú alkalmazása. Lényege, hogy a már felgyorsított és fókuszált ionokat egy olyan térrészen vezetik keresztül, ahova viszonylag magas ($\sim 10^{-3}\text{mbar}$) nyomású az ionokkal azonos anyagi minőségű gázt vezettek be. Itt a nagy energiájú irányított ionok ütköznek a rendezetlen termikus mozgást végző semleges atomokkal. Az ütközés során az ionok átadják töltésüket az atomoknak, ugyanakkor impulzus átadás nem történik. Ennek eredménye képpen nagy energiájú irányított semleges atomok lépnek ki az ágyúból, a visszamaradó kis energiájú rendezetlen mozgást végző ionokat oldal irányban alkalmazott kis térererjű elektrosztatikus térrel távolítják el.

Tömegspektrométerek

A kvadrupól tömegspektrométer tisztán elektromos teret alkalmaz, felépítése aránylag egyszerű és viszonylag kis méretű. Négy egymással párhuzamos rúdból áll, melyek közül két-két átlósan szemben lévő galvanikusan össze van kötve. Erre az elektróda rendszerre MHz frekvencia tartományba eső váltófeszültséget ($U_{AC} \cos \omega t$) és erre szuperponálva egyenfeszültséget (U_{DC}) kapcsolnak. Az egyik rúdpár potenciálja $U_0 = U_{DC} + U_{AC} \cos \omega t$, a másiké $-U_0$. A kvadrupól rudakra adott egyen és váltó feszültséget változtatva más-más tömegű ionok jutnak át a rudak között kiszóródás nélkül. A tömegfelbontást, $m/\Delta m$ -et az egyen és váltó feszültség aránya (U_{DC}/U_{AC}) szabja meg.

A kvadrupóllal vizsgálható felső tömegtartomány a rudak méretétől függően 250-től 1000 atomi tömegegység fölé is terjed. Tipikus áteresztőképessége 10^{-4} . A kvadrupóllal működő SIMS berendezések sokszor előnyben vannak a későbbiekben ismertetett mágneses szektor rendszerekkel szemben, bár transzmissziójuk általában kisebb azokénál, nagyobb a begyűjtési területük és könnyebb a működtetésük. Viszonylag kis méretei és súlya miatt gyakran használják vele egy analízis pontban működő elektron spektroszkópiai technikákkal kiegészítve.

A mágneses térrel működő tömegspektrométerek azt a jól ismert tényt használják ki, hogy homogén mágneses térbe az indukcióra merőlegesen azonos sebességgel belépő különböző tömegű töltött részecskék különböző sugarú körpályán mozognak. A szekunder ionok energia szórása lerontja a mágneses tömegszűrő tömegfelbontását. Ha azonban megfelelő irányú elektromos eltérítést is alkalmazunk a mágneses eltérítés után, ez kompenzálható. Az ilyen tömegszűrőket kettős fókuszálású rendszereknek nevezik.

Tipikus jellemzői a kettős fókuszálású mágneses tömegspektrométerrel működő SIMS berendezéseknek:

átmenő energia: 2-8keV, mindkét polaritással

tömegtartomány: 1200 ate. 8keV-nél

$m/\Delta m$: 300-30000

transzmisszió: 12% $m/\Delta m=500$ -nál

A repülési idő tömegspektrométer (*Time-of-Flight, TOF*) elve igen egyszerű. Gyorsítsunk fel töltött részecskéket egy állandó U feszültséggel $t=0$ időpillanatban elindítva őket. A gyorsítás végén a különböző tömegű ionok sebessége különböző lesz. Ezután hagyjuk futni az ionokat erőmentes térben adott úthosszon, ezáltal mintegy széthúzva időben a különböző sebességű ionokat. A tömeginformációt az indítás és a megérkezés között eltelt idő adja. Az egyszerű mérési elv ellenére számos méréstechnikai nehézséget kell leküzdeni: Igen keskeny indítóimpulzus szükséges, azaz pulzus üzemmódban működő primer ionforrást igényel. A detektálás időfelbontásának rendkívül jónak kell lennie. További problémát okoz az induló ionok energiaszórása.

A TOF SIMS berendezések előnyei: Igen magas tömegtartományok is vizsgálhatók vele, valamint egyidejűleg több tömegvonal analízise is lehetséges. A kvadrupólos és mágneses tömegspektrométerrel működő SIMS készülékekkel szemben további előnye, hogy a transzmissziója állandónak tartható még a magas tömegtartományokban is. Ezen tulajdonságainak köszönhetően elsősorban szerves vegyületek vizsgálatánál alkalmazható előnyösen.

TOF SIMS mikroanalizátor tipikus paraméterei:

Primer ion ágyú:	energia	6-30keV
	pulzus időtartam	0.4-25ns
	pulzus frekvencia	1-20kHz
	egy pulzusra jutó ionszám	$1-10^4$
	nyaláb átmérő	0.1-500 μ m
Analizátor:	transzmissziós energia	1-4.5keV
	tömegfelbontás	800-3000 28ate-nél 13000 500ate-nél
	maximális beütésszám	10^4-10^6 cps
	szokásos tömegtartomány	20000ate

Mérési feladat

Nb hordozóra anódosan növesztett Nb₂O₅ réteg mélységi analízise

Cél: Az oxidréteg vastagságának és összetételének meghatározása.

A minta felületén 0-256 ate tömegtartományban pozitív és negatív spektrumokat veszünk fel. Azonosítjuk a csúcsokat, megállapítjuk, hogy mely tömegszámoknál jelentkező csúcsok intenzitását célszerű detektálnunk a porlasztási idő függvényében. A profilmérést addig folytatjuk, amíg a Nb hordozóba nem jutunk. Meghatározzuk a Nb₂O₅ réteg leporlasztásához szükséges időt és ebből becsüljük a réteg vastagságát.

Általános irodalom

V.K. Josepovits, F. Pavlyák: Szekunder ion emissziós tömegspektroszkópia alkalmazása a felületvizsgálatokban. A szilárdtestkutatás újabb eredményei 5. Akadémia Kiadó, Budapest, 1979.

O. Brümmer, J. Heydenreich, K.H. Krebs, H.G. Schneider: Szilárd testek vizsgálata elektronokkal, ionokkal és röntgensugárással. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1984.

A. Benninghoven, F.G. Rüdener, H.W. Werner: Secondary Ion Mass Spectrometry. John Wiley & Sons, New York, 1987.

D. Briggs, M.P. Seah: Practical Surface Analysis, Vol 2. Ion and Neutral Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, 1992.

Hivatkozott irodalom

[1] R.F.K. Herzog, F. Viehböck: Phys. Rev. 76. (1949) 855.

[2] R. C. Bradley, E. Ruedl: J. Appl. Phys. 33.(1962) 880.

[3] H.E. Beske: Z. Angew. Phys. 14. (1962) 30.

[4] H.W. Werner: Philips Tech. Rev. 27. (1966) 344.

[5] H. Oechner, E. Stumpe: Appl. Phys. 14. (1977) 43.