

УДК 537. 534. 8

О роли термического испарения во вторично-ионной масс-спектрометрии / Ю.П. Костиков, В.С. Стрыканов, Н.Л. Чернюс // Научное приборостроение. — 1992. — Т.2. — №4: Поверхность и методы ее исследования. — С.3—7.

Рассмотрена возможность применения теории термического испарения к количественному анализу во вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Проведено сопоставление результатов ВИМС-анализа с давлением насыщенных паров для ряда элементов: С, Si, Ge, Sn. Показана симбатность в изменении ионного тока и давления насыщенного пара для многоатомных матричных фрагментов.

Показано, что применение теории термического испарения позволяет в качественной форме объяснить наблюдаемые закономерности в изменении выхода кислородсодержащих комплексных ионов хрома и германия от давления кислорода над анализируемой поверхностью. Библ. 5 назв. Ил.2.

Ю. П. Костиков
(НИИ "ГИРИКОНД", Санкт-Петербург)
В. С. Стрыканов
(АО "Механобр-Аналит", Санкт-Петербург)
Н. Л. Чернюс
(НИИ "ГИРИКОНД", Санкт-Петербург)

О РОЛИ ТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ ВО ВТОРИЧНО-ИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

In this paper the ability of using the theory of the thermal evaporation in the secondary ion mass spectrometry (SIMS) quantitative analysis is regarded. The comparison of the SIMS — analysis results and saturated vapour pressure for C, Si, Ge and Sn is carried out. It is shown that the saturated vapour pressure of the polyatomic matrix fragments and ion current are varying simultaneously.

The theory of thermal evaporation is in a good agreement with the experimental data concerning the change of the oxygencontaining complex Cr and Ge ion yield with the oxygen pressure near the analysed surface.

В своей предыдущей работе [1] мы вновь обратили внимание на роль термического испарения в ВИМС. Если принять точку зрения, представленную в [1], то возможно связать регистрируемый ионный ток с давлением насыщенного пара определяемых веществ в термических условиях, создающихся при ионной бомбардировке мишени

$$I_i \sim P_i(T) \sqrt{\frac{N}{2\pi R} \cdot \frac{1}{m_i T}} \sigma_i,$$

где I_i , P_i , σ_i — ионный ток, давление насыщенного пара и сечение ионизации определяемой компоненты соответственно.

Для подтверждения существенной роли термического испарения в ВИМС-анализе в настоящей работе сделана попытка сопоставить в качественной форме результаты масс-спектрометрических измерений с известными литературными данными по давлению насыщенных паров элементов и соединений (в основном речь пойдет об оксидах), которые могут образовываться в процессе напуска активных газов (кислород).

Получить какие-либо количественные оценки пока невозможно, так как не удается с приемлемой степенью достоверности оценить величины σ . Поэто-

му при сравнении соотношений зафиксированных ионных токов с давлениями тех же компонент пара мы исходим из предположения, что в ряду однотипных молекул сечения ионизации различаются не более, чем на порядок.

Экспериментальные данные по ВИМС получены на ионном микроанализаторе IMS-300 с электростатическим энергофильтром, полоса пропускания которого 100 эВ. Источник первичных ионов — дуоплазматрон с холодным катодом. Первичные ионы — Xe^+ , плотность тока — $0,8 \text{ А/м}^2$. Первичный пучок диаметром 60 мкм разворачивается в растр 500×500 мкм. Ускоряющее напряжение — 5,5 кВ. Измерения проведены в вакууме ($8 \cdot 10^{-8}$ мм рт.ст.) и при напуске кислорода к поверхности образца ($2,5 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.).

Полученные экспериментальные данные по распылению сравниваются с известными значениями давлений пара [2,3].

Одним из таких примеров являются эксперименты по распылению кремния. В случае кремния в паре содержатся молекулы от Si до Si_7 , доля полимерных молекул при 2000 К составляет: Si_2 — 2%, Si_3 — 0,79%, Si_4 — 0,30% [3].

Ионные токи при распылении кремния ионами Xe^+ по нашим данным в относительных единицах составляют: Si — 100; Si_2 — 10; Si_3 — 2,5; Si_4 — 2; Si_5 — 1; Si_6 ~ 1; Si_7 ~ 1. Таким образом, при распылении кремния наблюдается симбатность в изменении давления пара и ионного выхода с увеличением числа атомов в регистрируемой частице.

В спектре германия, который испаряется в виде атомов — его пар не содержит ассоциированных полимерных частиц [2,3], регистрируется только германий (доля димеров и более высоких полимеров < 0,08) [4].

Что касается олова, то надежных данных по составу пара нет — приводятся результаты, утверждающие, что пар олова моноатомен и в то же время есть указания, что в паре олова содержатся димеры и тетрамеры [3]. При распылении олова ионами Xe^+ мы получили следующие соотношения ионного выхода компонентов — $\text{Sn} : \text{Sn}_2 = 100 : 3,3$.

Давление пара углерода исследовалось во многих работах [2]. Было найдено, что пар над углеродом состоит из молекул C , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , C_6 и C_7 , и давление пара первых трех молекул существенно больше, чем остальных. Соотношение между давлением паров для C , C_2 и C_3 зависит от температуры. При $t < 2000$ °С давление пара монотонно уменьшается от C к C_3 ; при $t > 2000$ °С давление пара C_3 больше давления пара C_2 в 2–10 раз по разным источникам.

При распылении углерода ионами Xe^+ мы зафиксировали следующие вторичные ионы: C , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , C_6 , C_7 , C_8 , C_9 , отношения ионных токов для которых равны: $1 : 0,3 : 0,15 : 10^{-2} : 7 \cdot 10^{-3} : 1,2 \cdot 10^{-3} : 1,2 \cdot 10^{-3} : 2,4 \cdot 10^{-4} : 1,2 \cdot 10^{-4}$. Для первых трех фрагментов уменьшение ионного тока коррелирует с уменьшением парциальных давлений при температуре 1700 °С. При напуске кислорода в камеру до давления $2,5 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст. соотношение ионных токов фрагментов C , C_2 , C_3 равно $1 : 0,1 : 0,15$ и близко к соотношению парциальных давлений при температуре 2000 °С. Этот эффект можно связать с локальным повышением температуры в зоне анализа за счет экзотермической реакции окисления углерода.

Таким образом, видно, что в качественной форме регистрируемая зависимость ионного тока от числа частиц в молекуле C_n почти точно воспроизводит все особенности состава пара над углеродом.

Влияние напуска кислорода на выход ионов мы исследовали на нескольких системах, в том числе и для германия. В работе [4] нами было установлено, что при распылении германия с напуском кислорода регистрируются только Ge^+ и GeO^+ , при этом выход Ge^+ не зависит от давления кислорода, а выход GeO^+ пропорционален P_{O_2} (рис. 1).

Исходя из термодинамических данных по испарению и диссоциации германия и его оксидов, подробно изложенных в [3], можно сказать следующее по составу пара для системы $Ge-GeO_2$: германий в газовую фазу переходит в основном в виде монопара. Диоксид германия не возгоняется, а диссоциирует на газообразные компоненты — молекулярный кислород и монооксид германия. Это значит, что в системе $Ge-GeO_2$ пар содержит только Ge и GeO (конечно, и кислород, который в данном случае нас не интересует). Значит, в масс-спектре должны фиксироваться только ионы Ge^+ и GeO^+ .

Давление GeO в этой системе с хорошей точностью линейно связано с давлением кислорода ($P_{GeO} \approx 2P_{O_2}$), что находит свое отражение в линейной зависимости ионного тока GeO^+ от давления кислорода. При анализе зависимости выхода Ge^+ от давления кислорода необходимо учитывать, что давление германия определяется суммой — давление Ge , испаряющегося с поверхности твердого Ge , и давление Ge , образующегося при диссоциации газообразного GeO . При температуре 1389 К давление насыщенного пара германия характеризуется величиной $-\lg P_{Ge} = 7,092$, при той же темпе-

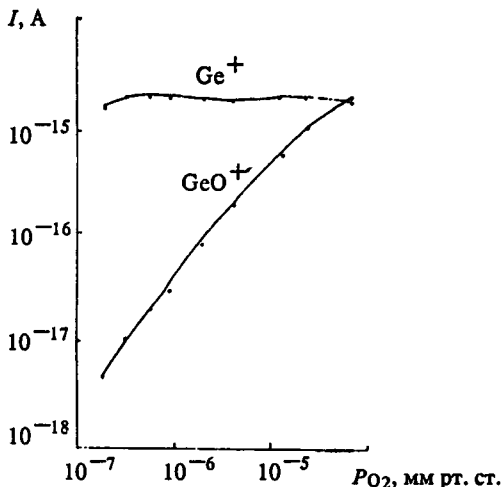


Рис. 1. Влияние напуска кислорода на выход вторичных ионов Ge^+ , GeO^+ при бомбардировке германия ионами He^+

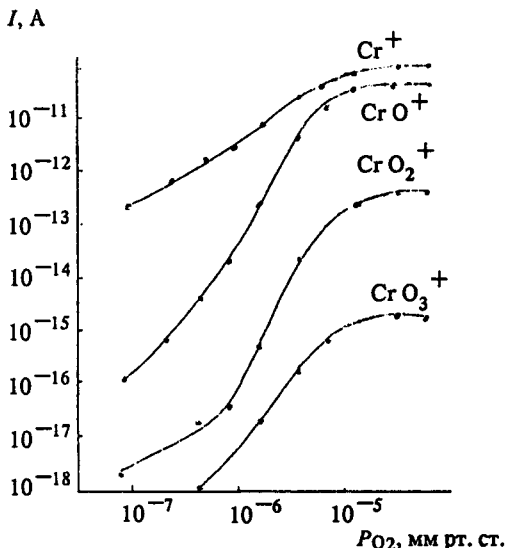


Рис. 2. Влияние напуска кислорода на выход вторичных ионов Cr^+ , CrO^+ , CrO_2^+ , CrO_3^+ при бомбардировке хрома ионами He^+

ратуры 1389 К давление насыщенного пара германия характеризуется величиной $-\lg P_{Ge} = 7,092$, при той же темпе-

ратуре давление пара германия в реакции $\text{GeO}_r = \text{Ge}_r + \text{O}$ имеет величину $-\lg P_{\text{Ge}} = 7,13$. Это означает, что в рассматриваемой системе при переходе от "чистой" поверхности германия (при низких P_{O_2}) к окисленной поверхности (при повышении давления кислорода) давление Ge, а по нашим представлениям и ионный ток, будут практически постоянными.

На графиках влияния напуска кислорода на распыление хрома (рис. 2) показаны выходы ионов в зависимости от давления кислорода при бомбардировке мишени ионами Xe^+ . Основными хромсодержащими компонентами в газовой фазе над оксидом хрома являются Cr, CrO, CrO_2 и CrO_3 [3]. Рост интенсивности сигналов CrO^+ , CrO_2^+ и CrO_3^+ с увеличением давления кислорода совершенно ясен — по мере увеличения давления кислорода мы переходим от распыления металлического хрома к распылению систем Cr— Cr_3O , Cr—CrO и Cr— Cr_2O_3 . Считая, что вероятность ионизации газообразных оксидов хрома примерно одинакова, можно сопоставить относительные величины зарегистрированных сигналов и давлений газообразных оксидов. Давления CrO, CrO_2 и CrO_3 над системой CrO—Cr при 1773 К относятся как $1 : 10^{-2} : 10^{-5}$ [3], отношение сигналов $1 : 10^{-2} : 4 \cdot 10^{-5}$ (см. рис. 1). Это означает, что и в данном случае наблюдается симбатность изменения давления пара и сигнала соответствующих компонент. Помимо основных компонентов в спектре должны еще наблюдаться малоустойчивые полимерные молекулы (ионы) Cr_3O_9 , Cr_4O_{12} , Cr_5O_{15} [5] и их фрагменты, которые могут возникать в процессе ионизации рассматриваемых молекул.

Повышение выхода Cr^+ обусловлено несколькими факторами, действующими в одном направлении, разграничить которые не удастся:

1) образование на поверхности металла оксидов CrO и Cr_2O_3 , обладающих существенно меньшей теплопроводностью, чем металлический хром, с неизбежностью приведет к повышению температуры в зоне анализа и, тем самым, к повышению давления Cr ;

2) рост содержания хрома происходит за счет диссоциации как твердых оксидов (диссоциация оксида хрома является газообразной [3], т.е. идет по реакции $\text{Cr}_2\text{O}_3_{\text{тв}} = \text{Cr}_{\text{газ}} + \text{CrO}_{\text{газ}} + \text{O}_2$), так и газообразных CrO, CrO_2 и CrO_3 ;

3) повышению выхода (точнее ионного тока) Cr^+ должно способствовать увеличение при окислении поверхности числа вторичных электронов, возникающих при ионной бомбардировке, которая, на наш взгляд, играет решающую роль в ионизации газообразных продуктов, испаряющихся с поверхности анализируемого образца.

Таким образом, использование представлений о решающей роли термического испарения во вторично-ионном распылении материалов позволяет в качественной форме объяснить наблюдаемые особенности при распылении различных объектов. Вместе с тем, отчетливо проявляется вся многосложность процесса образования ионов. Для проведения количественных оценок необходимо иметь представление о фазовом составе многокомпонентных образцов (хотя бы на уровне — имеем ли мы дело с твердым раствором или гетерогенной (микрорегетерогенной) системой).

Для преодоления трудностей на пути к количественному ВИМС-анализу и построению адекватной модели распыления материалов необходимо дальнейшее систематическое сопоставление данных по распылению с термодинамическими характеристиками термического испарения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чернюс Н. Л., Костиков Ю. П., Стрыканов В. С. // Тез. докл. VI Всес. семинара по вторично-ионной и ионно-фотонной эмиссии. Харьков, 1991.— С. 47.
2. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. 1961. 312 с.
3. Куликов И. С. Термическая диссоциация соединений. 1961. 574 с.
4. Чернюс Н. Л., Дорожкин А. А., Коварский А. П. // Поверхность. Сер. физика, химия, механика.— 1985. — Т. 6. — С. 112.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание / Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев и др. — Т. IV, кн. 2. М., 1982. 497 с.

Рукопись поступила 17.11.92