

УДК 537. 533 : 537. 56

Особенности анализа содержания атмосферных газов на поверхности металлов методом ВИМС / А.А. Дорожкин, А.П. Коварский, А.В. Ли-Фату // Научное приборостроение. — 1992. — Т.2. — №4: Поверхность и методы ее исследования. — С.13—16.

В статье рассмотрены особенности анализа атмосферных газов в материалах, обусловленные постоянной адсорбцией частиц остаточных газов на поверхности образцов непосредственно при проведении измерений. Предложена методика, позволяющая разделить токи вторичных ионов, образованных из адсорбированных частиц и атомов объемных примесей той же природы. Приведены конкретные примеры реализации предложенной методики. Библ. 4 назв. Ил. 1.

А. А. Дорожкин

(Санкт-Петербургский государственный технический университет)

А. П. Коварский, А. В. Ли-Фату

(АО "Механобр-Аналит", Санкт-Петербург)

ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА СОДЕРЖАНИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ВИМС

The special features of atmospheric gas analysis in the materials, which are connected with a continuous adsorption of particles from residual gases on the surface of samples during measurements are discussed. There is a possibility to separate the currents of secondary ions which are formed from adsorbed particles and the same atoms which are impurities in the analysed samples. The results of analysis of different materials are presented.

Метод вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) в настоящее время является одним из наиболее чувствительных методов анализа элементного состава приповерхностных слоев твердого тела, обнаружения и регистрации следов примесей в материалах. С его помощью достигаются пределы обнаружения на уровне атомных концентраций $10^{-9} + 10^{-10}$, а по некоторым элементам — еще ниже [1]. Однако контроль за содержанием в материалах элементов, входящих в состав атмосферных газов (кислород, азот, углерод, водород и т.д.), далеко не столь эффективен. Как правило, все эти элементы содержатся в остаточных газах аналитических приборов, используемых в методе ВИМС. При проведении измерений эти газы непрерывно адсорбируются на поверхности анализируемых образцов и распыляются ионным пучком, что создает фоновый сигнал, ограничивающий возможность обнаружения данных элементов в образцах.

Рассмотрим влияние этого процесса на результаты анализа, предполагая, что остаточное давление в приборе обусловлено каким-либо одним газом (например, кислородом). Ток вторичных ионов данного элемента (кислорода) определяется соотношением $i_2^{\pm} = k i_0 S \beta_i^{\pm} (n_i / n)$, где i_0 — ток первичных ионов, S — коэффициент распыления материала, n_i и n — концентрации соответственно атомов кислорода и атомов матрицы на поверхности, β_i^{\pm} — коэффициент ионизации распыляемых атомов кислорода, K — приборная характеристика, определяющая долю вторичных ионов, которая попадает на детектор. Для величины n_i в условиях ионной бомбардировки можно написать следующее соотношение:

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{n_0 - n_i}{n_0} \nu_{\text{над}} \alpha + \frac{i_0}{e} S \frac{N_i}{N} - \frac{i_0}{e} S \frac{n_i}{n}.$$

Здесь j_0 — плотность первичного тока ($j_0 = \frac{i_0}{s}$, где s — площадь бомбардируемой поверхности), n_0 — поверхностная плотность центров адсорбции (атомов в монослое), N , N_i — объемная концентрация атомов матрицы и атомов кислорода соответственно, $\nu_{\text{пад}}$ — поток атомов кислорода на поверхность мишени из атмосферы камеры, α — коэффициент адсорбции, t — время. При написании этого уравнения мы пренебрегли рядом процессов, сравнительно слабо влияющих на содержание кислорода на поверхности в условиях анализа (термическая десорбция, поверхностная и объемная диффузия).

Полагая при $t=0$ $n_i=0$, получаем следующее выражение для n_i :

$$n_i = \frac{\left(\nu_{\text{пад}} + \frac{i_0}{e} \frac{SN_i}{N} \right)}{\left(\frac{\nu_{\text{пад}}}{n_0} + \frac{i_0}{e} \frac{S}{n_0} \right)} \left[1 - \exp - \left(\frac{\nu_{\text{пад}}}{n_0} + \frac{i_0}{e} \frac{S}{n_0} \right) t \right].$$

Величина $1 / \left(\frac{\nu_{\text{пад}}}{n_0} + \frac{i_0}{e} \frac{S}{n_0} \right) = \tau$ — время установления стационарной концентрации кислорода на поверхности образца, а предэкспоненциальный множитель — величина этой концентрации.

Для конкретных условий проведения измерений на ионном микроанализаторе IMS-4f ($P = 10^{-9}$ мм рт.ст., $j_0 = 100$ мкА/см², $S \approx 5$) величин $\tau \approx 0,3$ с, т. е. практически все измерения проводятся в стационарных условиях. Кроме того, в знаменателе предэкспоненциального множителя $\frac{\nu_{\text{пад}}}{n_0} \ll \frac{i_0}{2} \frac{S}{n_0}$ ($\frac{\nu_{\text{пад}}}{n_0} \approx 4 \cdot 10^{-4}$, $\frac{i_0}{e} \frac{S}{n_0} \approx 3$) и первым слагаемым можно пренебречь. Тогда

$$i_2^{\pm} = K S \beta_i^{\pm} \frac{\left[\nu_{\text{пад}} + \frac{i_0}{e} S \frac{N_i}{N} \right]}{\left[\frac{i_0}{e} S \frac{1}{n_0} \right]} j_0 s = K S \beta_i^{\pm} s \left[\frac{\nu_{\text{пад}} s}{S / n_0 e} + j_0 s \frac{N_i}{N} n_0 \right].$$

Таким образом, ионный ток является как бы суммой двух сигналов, обусловленных адсорбирующимся на поверхности и содержащемся в материале кислородом. При $P = 10^{-9}$ мм рт.ст. и $j_0 = 100$ мкА/см² первый эквивалентен второму для $N_i / N = 10^{-4}$, т. е. предел обнаружения кислорода ограничен $N_i \approx (1 + 0,5) \cdot 10^{18} \frac{1}{\text{см}^3}$. Прямым путем для снижения этой величины являются уменьшение давления остаточных газов или увеличение плотности тока первичных ионов. Однако эти возможности весьма ограничены, а в ряде современных приборов (например, IMS-4f) их осуществление практически невозможно.

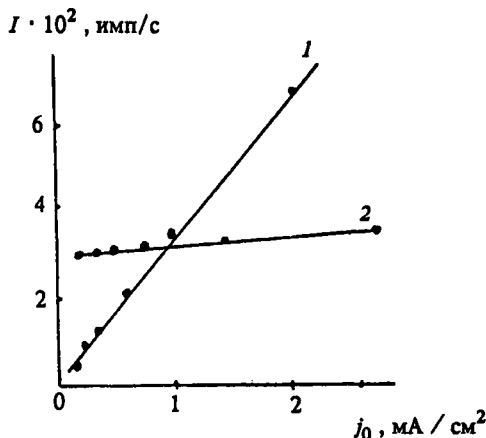
Был предложен ряд методических приемов, направленных на повышение чувствительности метода без каких-либо конструктивных изменений в аналитических приборах [2 — 4]: введение в остаточные газы изотопа кислорода

O^{18} , наблюдение за кинетикой изменения сигнала при резком изменении j_0 и т.д. Обращает на себя внимание тот факт, что токи вторичных ионов, обусловленные кислородом различного происхождения, по-разному зависят от j_0 : ток, связанный с адсорбирующимся кислородом, не зависит от j_0 , а полностью определяется парциальным давлением газа в приборе, объемный же сигнал меняется пропорционально j_0 . Следовательно, можно предложить такой методический прием: измерить зависимость $i_2^{\pm} = f(j_0)$; экстраполируя полученную зависимость к $j_0 = 0$, определить ток i_2 , обусловленный адсорбирующимся газом; вычитая этот сигнал из величины полного тока вторичных ионов при той или иной плотности тока j_0 , определить i_2 для объемного кислорода.

В качестве примера применения этой методики на рисунке приведены результаты измерений для двух образцов кремния, выращенных по методу Чохральского и по методу зонной плавки. Измерения проводились на ионном микроанализаторе IMS-4f, образцы облучались ионами Cs^+ (14,5 кэВ), регистрировались отрицательные ионы кислорода. В ходе измерений плотность первичного тока изменялась от 3 mA/cm^2 до 50 $\mu A/cm^2$.

Для проведения количественных оценок использован метод внутренних эталонов: исследуемые образцы ионно имплантировались кислородом (100 кэВ, $2 \cdot 10^{14} cm^{-2}$), измерялся профиль сигнала в максимуме профиля ($n_{max} = 2 \cdot 10^{14} / 2,5 \Delta R_p$, где ΔR_p — стратлинг пробега), устанавливалась связь между содержанием кислорода на поверхности и током i_2 [1]. Из приведенных данных непосредственно видно, что для первого образца практически весь сигнал обусловлен примесным кислородом, содержание которого в образце составляет $3 \cdot 10^{18} cm^{-3}$, тогда как для второго — основной вклад дает адсорбированный кислород, а по наклону зависимости $i_2 = f(j_0)$ объемная концентрация кислорода порядка $2 \cdot 10^{16} cm^{-3}$.

Таким образом, предложенная методика позволяет оценить содержание кислорода (и других подобных газов) на уровне фона, превышающего аналитический сигнал примерно на два порядка.



Зависимость интенсивности выхода отрицательных ионов кислорода от плотности тока первичных ионов Cs^+ для кремния, выращенного по методу Чохральского (1) и методом зонной плавки (2).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Benninghoven A., Rüdener F. G., Werner H. W.* Secondary ion mass-spectrometry. New-York, 1987. 1242 p.
2. *Achtinicht J., Burri G., Ilegems M.* // J. Vac. Sci. Technol. — 1989. — V. A7, № 9. — P. 2532.
3. *Gauneau M., Cheplain R., Rupert A. e. a.* // Ibid. — 1990. — V. A8. — P. 4039.
4. *Mertens P. W., Vanderworst W., Leclair J.* // Nucl. Instr. a. Meth. — 1990. — V. B45. — P. 586.

Рукопись поступила 28.07.92