

5. Szekunder ion tömegspektroszkópia (SIMS)

5.1 A SIMS módszer elve

A módszer alapja az a jelenség, hogy ha egy szilárdtest felületét 1-10keV energiájú nehéz részecskéekkel (ionokkal esetleg atomokkal) bombázzuk, akkor a felületből pozitívan és negatívan töltött atomok és atom csoportok (cluster) képződnek 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 Vlahbóck [1] 1949-ben írta le. Csaknem 10 évvel később készült 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 arányát, $I_{s,Z,A/q}$ -t a következő összefüggés adja meg:

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

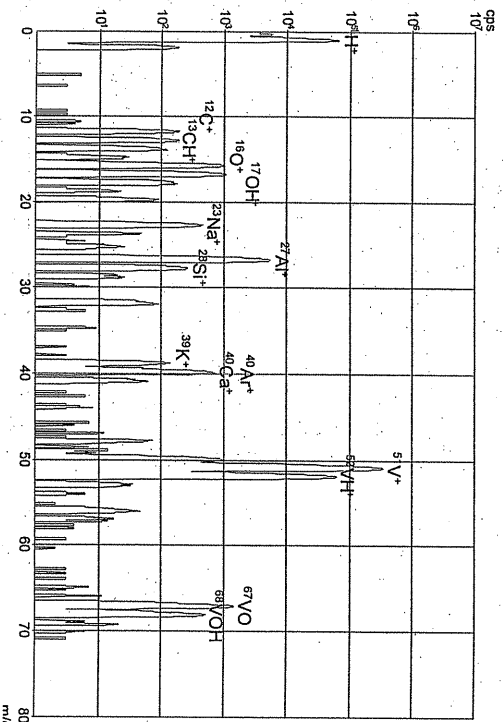
ahol I_p a primer ion áramerőssége amperben mérve, S a porlasztási hatásfok atom/ion egységben, $\gamma_{Z,q}^{\pm}$ az adott ionfajta ionizációs valószínűsége ion/atom egységben, az A megadja, hogy a Z rendszámú elem mennyiségének hányad része az A tömegszámú izotóp, c_Z a vizsgált elem koncentrációja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

A SIMS vizsgálatok folyamán a közvetlenül mért mennyiség az adott ionfajta szekunder ionáramra, az $I_{s,Z,A/q}$ 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 kiportasztott 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 értékeit 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. Alkálában az ionizációs valószínűség 10⁻¹-10⁻⁴ ion/atom között változik. Szokás beszélni ionporlasztási hatásfokról: $S_{Z,q}^{\pm} = S \cdot \gamma_{Z,q}^{\pm}$ (mértékegysége ion/ion). Az ionizációs valószínűségnek a nagyfokú érzékenysége a mátrix környezetre megnehezíti a

Kvantitatív analízis, gyakorlatilag csak jól megválasztott standard minták használatával lehetséges. Ugyanakkor lehetőséget nyújt a kémiai kötéstállapotok 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:

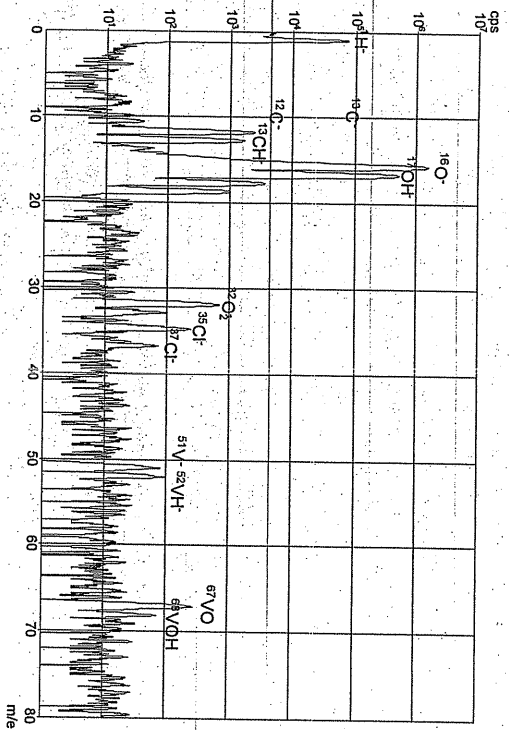
- az oxigén primer-ionok illetve a megemelt oxigén háttérnyomás csökkenteni az ionizációs valószínűség koncentráció-ill. mátrixfüggését.
- reaktív porlasztással csökkenthető a mintákban jelen lévő eredeti (és esetleg változó mennyiségű) oxigén ionhozamot befolyásoló hatása. Ennek különbözősége felületi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



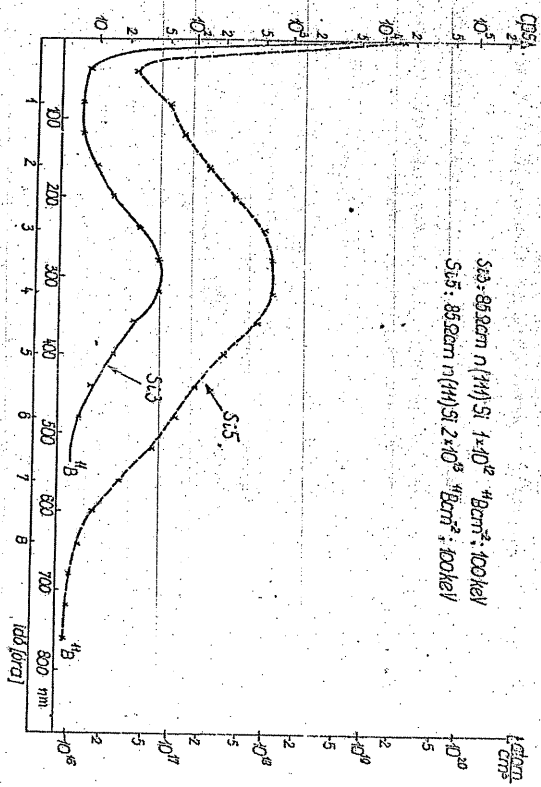
1. ábra: Vanádium pozitív szekunder ion spektruma

Négyünkra a SIMS módszer következő alkalmazási területei alakultak ki:

- **Felületanalízis:** Felületek, határfelületek, vékonyrétegek analízise igen kis primer ion áramútrisszgekkel. Ezt a módszert statikus-SIMS-nek (SSIMS) nevezik. A bombázott felületből 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 tiszta vanádium ionjai ($^{51}\text{V}^+$) és molekularis (cluster) ionjai ($^{52}\text{V}^+\text{H}^+$, $^{67}\text{VO}^+$), valamint a mintában kis mennyiségben jelenlévő elektropozitív elemek ionjai ($^{27}\text{Al}^+$, $^{39}\text{K}^+$). Fontos megjegyeznünk, hogy a $^{17}\text{O}^+$ ionokat is detektáljuk, ami egyedülálló lehetősége a SIMS módszernek. Az elektronnegatív elemek ionjai a negatív szekunder ion spektrumon (2. ábra) jelentősen nagyobb intenzitással ($^{16}\text{O}^-$, $^{17}\text{OH}^-$, $^{32}\text{O}_2^-$, $^{35}\text{Cl}^-$). Ugyanakkor megtalálhatók kisebb intenzitással az $^{51}\text{V}^-$, $^{52}\text{V}^-$, $^{67}\text{VOH}^-$ ionok is.



2. ábra: Vanádium negatív szekunder ion spektruma



3. ábra: Si-3d implantált B SIMS mélységi profílja

- Osszetétel és kötés állapot *felületment* eloszlásának analízise a szekunder ionmikroszkópia, rövidítve SIMS (Secondary Ion Imaging Mass Spectrometry).

- *Profilanalízis*: Mélységi koncentráció profílok, pl. diffúziós profílok felvétele. Az ilyen vizsgálatoknál nagy (A/cm^2 nagyságrendű) primer ion áramsterűséggel rétegről rétegre leporlasztjuk a minta felületét az analízis során. A módszer neve dinamikus SIMS (DSIMS). A 3. ábrán Si egykristály mintába implantált B mélységi koncentráció profílját mutatjuk be. (A felvétél a későbbiekben ismertetett reaktív porlasztás alkalmazásával készült.)

Az elismert évek során a felsorolt felhasználási területek szűkebbé váltak, megjelentek különböző típusú SIMS készülékek fejlesztettek ki és forgalmaztak, melyek elsősorban különböző fajta primer ionforrást és tömegspektrométert alkalmaznak. A későbbiekben ezt részletesebben ismertetjük.

A SIMS módszert a szekunder ionoknál sokkal nagyobb kihatással rendelkező szekunder részecskék analitikai felhasználására is alkalmazhatóak 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 profílok mérésével kapcsolatban fontos paraméter a mélységi felbontóképesség. Az ionporlasztás folyamatait részletesebb vizsgálatnak alávetve kiderült, hogy az információs mélységben kívül számos olyan tényező és folyamat van, amely a mélységi felbontóképességet befolyásolja, korlátozza:

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

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

Technika	Információ	Legjobb laterális felbontás	Információs mélység monoretegen	Érzékenység	Mennyiségi analízis
SSIMS	kémiai	1 μm	2	0,01%	
SIMS	elemi, kémiai	20 nm	10	<1 p.p.m.	standarddal
DSIMS	elemi, kémiai	50 μm	10	<1 p.p.m.	standarddal
SNMS	elemi	50 μm	10	<1 p.p.m.	egyszerű

5.2 Kísérleti technikák

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

Ionforrások

Az elektron ütközéssel 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 hisztérisz nélkül változtatható és szabályozható. Általában az izzó katód anyaga volfrám, ezen ionforrások nemegész ionok előállítására alkalmasak. Tórium, cirkónium vagy indium bevonati katódoikkal O_2 és N_2 gázból is lehet előállítani ionokat. Az elektron ütközéssel ionforrások típusok paraméterei:

- ion energia: 0.1-5keV
- nyaláb méret: 0.1-2mm
- maximális ionáram: 10^{-3} A

A plazma ion forrásoknál (dioplazmatron) sűrű plazmát hoznak létre, amiből kis nyíláson elektrostatikusan húzzák ki az ionokat. Elterjedten használják dinamikus SIMS készletekben, elsősorban "microprobe" és mikroscop rendszerekben, ahol a kis foltméret (2-100 μ m) és a nagy áramsűrűség (20-150mA/cm²) kívánatos. Az ún. forró szálas dioplazmatromokban volfrám vagy tantál szálat használnak katódként. Ezek csak nemegész ionok előállítására alkalmasak. A hideg katódos dioplazmatronok 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) mélyseégi profilkül portasztásnál alkalmazzák szekunder ion mikroscopokban. Előnyei: A vizsgálat során a felületre jutó cézium nagymértékben növeli elsősorban az elektronegyetv 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 μ m alá csökkenthető. Cs^+ ionágyúval 200nm folt méret érhető el 15pA áramerősség és 15keV ion energia mellett.

A Cs^+ ionágyúban az ion keletés termikus ionizációval történik. Ha egy adszorbeált atom egyszerűen van egy fém felülettel, akkor töltéssere történik a fém vezetési sávjának teleje és az atom vegyérték elektronjának alapállapoti energia szintje közöti. Ennek a töltéssereinek a mértékét a hőmérséklet határozza meg. Az atomok ionizációja annál nagyobb mértékű, minél kisebb az atom ionizációs energiája és minél nagyobb a felület kilepési munkája. Ezért adatokként céziumot, fém felületként volfrámot vagy rézmet használnak az ionforrásokban. A gyakorlati megoldásoknál céziumot párolgatnak, amit átvezetnek egy potenzus volfrám dugón.

A folyékony fém ion források működése tér ion emissziós folyamaton alapszik. Nagy elektronos tér ($\sim 10^8$ V/cm) a fém felületi potenciál gúnyát olyan nagy mértékben módosítja hogy az elektronok alagútfekvésűssel könnyen keresztül jutnak rajta. A kisló tér polaritásától független elektronok emittálódnak vagy belépnek a szilárd testbe. Az utóbbi esetben a felületi atomok ionizálódnak és deszorbiálódnak. A gyakorlati megvalósításokban volfrám tít használnak, amit különböző módon az ionizálni kívánt fémekkel (leggyakrabban Ga, esleg In vagy Au) borítják. A folyékony fém ion forrásokat az utóbbi években egyre elterjedtebben használják ion "microprobe" és ion mikroscop típusú SIMS készletekben. Ezen forrásokra jellemző a nagyon kis folt méret (20-200nm) és a nagy áramsűrűség (~ 1 A/cm²).

Újra szemlészített ion nyaláb: A SIMS vizsgálatoknál nagy gondot jelent a szigetelő minél felületi töltés. 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 térben vezetik keresztül, ahova viszonylag magas ($\sim 10^{-3}$ mbar) nyomású az ionokkal azonos anyagi minőségű gázt vezetnek 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 téreerjű elektrostatikus térrel távolítják el.

Tömegspektrométerek

A kvadrupól tömegspektrométer tisztán elektronos teret alkalmaz, felépítése aránylag egyszerű és viszonylag kis méretű. Négy egymással párhuzamos rúd áll, melyek között két-két átlósan szemben lévő galvankusan össze van kötve. Erre az elektroda rendszerre MHz frekvencia tartományba eső váltófeszültséget (U_{ac} osot) és erre szuperponálva egyenfeszültséget (U_{dc}) kapcsolnak. Az egyik rúdpar potenciálja $U_0 = U_{dc} + U_{ac}$ osot, a másiké $-U_0$. A kvadrupól rúdra adott egyen és váltó feszültséget változtatva más-más tömegű ionok jutnak át a rúdak 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 rúdak méretétől függően 250-től 1000 atomi tömegűség-főté-ig terjed. Tipikus átérésztőképessége 10^{-4} . A kvadrupóllal működő SIMS berendezések sokszor előnyben vannak a későbbiekben ismertetett mágneses szektor rendszerekkel szemben, bár transzmissziójuk általában kisebb azoknál, nagyobb a begyűjtési területük és könnyebb a mikódításuk. 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 mágnesség térbé az indukcióra merőlegesen azonos sebességgel belépő különböző tömegű töltött részecskék különböző sugárú körpályán mozognak. A szekunder ionok energia szórása lerontja a mágnesség tömegszűrő tömegfelbontását. Ha azonban megfelelő irányú elektronos elterítést is alkalmazunk a mágnesség elterítés után, ez kompenzálható. Az ilyen tömegszűrőket kettős fókuszálási rendszereknek nevezik.

Típus jellemzői: a kettős fókuszálású mágneses tömegspektrométerrel működő SIMS berendezéseknek:

átlagenergia:	2-8keV, mindkét polaritással
tömegtartomány:	1200 ate. 8keV-nél
m/Δm:	300-30000
transzmisszió:	12% m/Δm=500-nál

4. repülési idő-tömegspektrométer—Time-of-Flight—TOF—elvé igen egyszerű. Gyorsításunk fél töltött részecskéket egy állandó U feszültséggel (=0 időpillanatban elindítva futni az ionokat erőmentes térben adott úthosszon, ezáltal mintegy színhúzza időben a különböző sebességű ionokat. A tömeginvariációt az indítás és a megérkezés között eltelt idő keskeny indítóimpulzus szűkséges, azaz pulzus üzem módban működő primer ionforrást igényel. A detektálás időfelbontásának rendkívül jónak kell lennie. További problémát okoz az indító ionok energiaszórása.

A TOF SIMS berendezések előnyei: Igen magas tömegtartományok is vizsgálhatók vele, valamint egyidejűleg több tömegvonal analízise is lehetséges. A kvadrupólus és a transzmissziója állandónak tartható még a magas tömegtartományokban is. Ezen tulajdonságainak köszönhetően elsősorban szerves vegyületek vizsgálatánál alkalmazható előnyösen.

TOF SIMS mikroanalizátor típusos paraméterei:

Primer ion ágyú:	energia	6-30keV
	pulzus időtartam	0.4-25ns
	pulzus frekvencia	1-20kHz
	egy pulzusra jutó ionszám	1-104
Analizátor:	nyaláb átmérő	0.1-500μm
	transzmissziós energia	1-4.5keV
	tömegfelbontás	800-3000 28ate-nél
	maximális beállítás	10 ⁴ -10 ⁶ cps
	szokásos tömegtartomány	20000ate

5.3 Mérés feladatok

Ácél minta összetétel vizsgálata

Cél: F6 komponensek koncentrációjának ismeretében a vasra vonatkoztatott ionporlasztási hatások meghatározása. Ezek összevetése az irodalomból ismert tiszta anyagra vonatkozó porlasztási hatásokkal.

A felületi szennyező réteg leporlasztása után 0.80ate tömegtartományban pozitív és negatív spektrumot veszünk fel tisztán argonos és reaktív porlasztással. Kvalitatíve meghatározzuk az összetevőket. A fő komponensek mért intenzitásából számoljuk mindkét esetben a relatív ionporlasztási hatásfokokat. Összehasonlítjuk az irodalmi adatokkal.

Nb hordozóba anódosan növeztett Nb₂O₅ réteg mélyéki 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 profilmerést addig folytatjuk, amíg a Nb hordozóba nem jutunk. Meghatározzuk az Nb₂O₅ réteg leporlasztásához szükséges időt és ebből becsüljük a réteg vastagságát.

5.4 Általános irodalom

- [1]. V.K. Josepovits, F. Pavlyák: Szekunder ion emissziós tömegspektroszkópia alkalmazása a felületvizsgálatokban. A szilárdtestkutatók újabb eredményei 5. Akadémia Kiadó, Budapest, 1979.
- [2]. O. Brümmer, J. Heydenreich, K.H. Krebs, H.G. Schneider: Szilárd testek vizsgálata elektronokkal, ionokkal és röntgensugárzással. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1984.
- [3]. A. Benninghoven, F.G. Rüdenauer, H.W. Werner: Secondary Ion Mass Spectrometry. John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [4]. D. Briggs, M.P. Seah: Practical Surface Analysis, Vol 2. Ion and Neutral Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, 1992.

5.5 Hivatkozott irodalom

- [5]. R.F.K. Herzog, F. Viehböck: Phys. Rev. 76. (1949) 855.
- [6]. R. C. Bradley, E. Ruedl: J. Appl. Phys. 33. (1962) 880.
- [7]. H.E. Beske: Z. Angew. Phys. 14. (1962) 30.
- [8]. H.W. Werner: Philips Tech. Rev. 27. (1966) 344.
- [9]. H. Oechner, E. Stumpe: Appl. Phys. 14. (1977) 43.