

SIMS

Secondary Ions Mass Spectrometry

Vítězslav Otruba

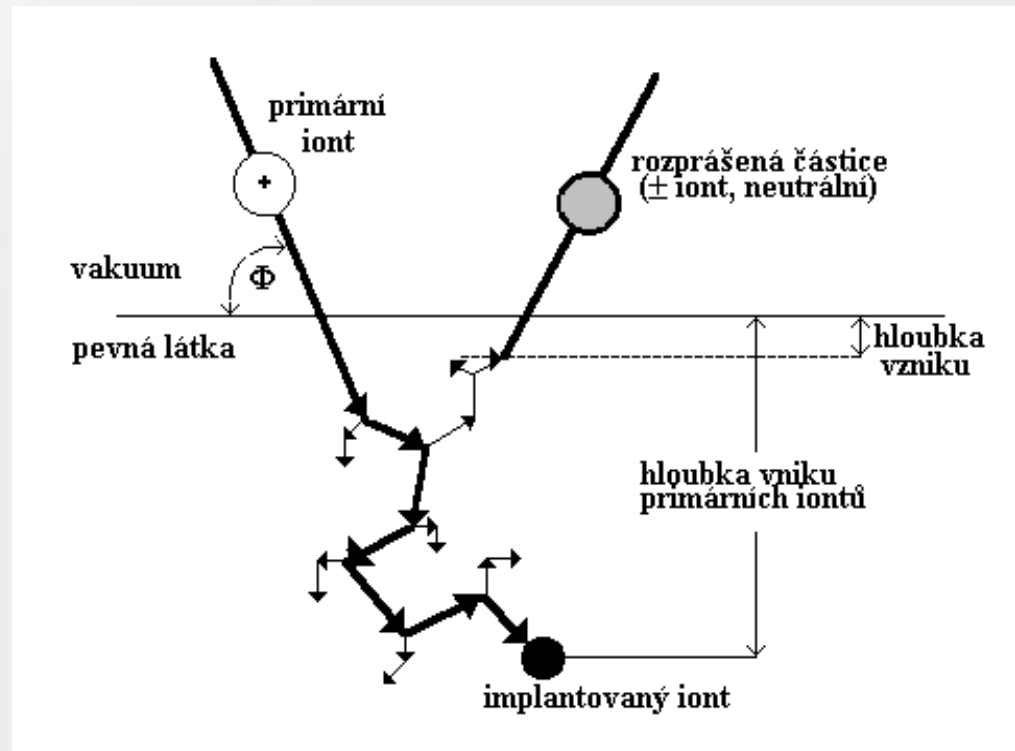
Interakce iontů s pevnou látkou

Interakce iontů o energii 1eV až 1 MeV s povrchem pevné látky je provázena řadou jevů jako je:

- - zpětný rozptyl primárních iontů
- - radiační poškození vzorku
- - odprašování povrchových vrstev vzorku
- - záchyt a reemise primárních částic
- - implantace primárních iontů ve vzorku
- - emise sekundárních iontů
- - excitace atomových hladin vzorku spojená s emisí fotonů a elektronů

Interakce iont-pevná látka

Teoretický popis jevu rozprašování vychází ze dvou různých pojetí - buď je to důsledek vypařování materiálu z "tepelných klínů", oblastí se zvýšenou teplotou vytvořených v místě dopadu jednotlivých primárních iontů nebo na základě srážkového kaskádního procesu, kdy jsou rozprašovány jednotlivé povrchové atomy, kterým při rozvoji kaskády byla předána dostatečná energie.



Mechanismus interakce iontů s pevnou látkou

- Vzhledem k tomu, že i při nejnižší energii iontů je vlnová délka de Broglieho vlny iontu v porovnání s mřížkovou konstantou pevné látky řádově menší, lze dostatečně přesně popisovat interakce iontů s pevnou látkou klasicky jako pružnou srážku dvou hmotných bodů (binární srážka), při zachování energie a hybnosti sledovaného systému. Interakce iontů s atomy lze rozdělit podle toho, zda se interakce zúčastní pouze jádra atomů nebo i elektronový obal atomů na jaderné a elektronové. Při elektronových srážkách dochází k ionizaci elektronových hladin atomů za současné emise charakteristického rtg. záření nebo Augerových elektronů při deexcitačních a deionizačních

Rozptyl

1 - 30 eV	30 - 1000eV	1 - 30 keV	30 - 1000keV
$P \approx 1$ -současná in- terakce s po- vrchovými atomy. -iont neproniká	P klesá - u 1 kV $P=0,5$ -binární srážky	P klesá k 0,1 -binární srážka je dostatečnou aproximací	P 0,1 -binární srážka je vyhovující aproximací

Odprašování

1 – 30 eV	30 – 1000 eV	1 – 30 keV	30 – 1000 keV
<ul style="list-style-type: none">-začíná od 20eV-malý výtěžek pod 0,001	<ul style="list-style-type: none">-pro všechny ionty i atomy-výtěžek roste lineárně k 1 při 1keV-kontaminace ovlivňuje odprašování	<ul style="list-style-type: none">-maximum pro lehké ionty při cca.10keV, pro těžké 100keV-výtěžek řádu 1 atom/iont	<ul style="list-style-type: none">-výtěžek klesá-některé odprašené atomy jsou ionisovány a excitovány.

Radiační poškození

1 – 30 eV	30 – 1000 eV	1 – 30 keV	30 – 1000 keV
<ul style="list-style-type: none">-malé-vyšší práh než u odprašování-vibrace atomů-povrchové poškození	<ul style="list-style-type: none">-vznik desítek párů vakance intersticiál na iont.-spojování defektů a dislokací	<ul style="list-style-type: none">-tepelné klíny-spojování defektů mříže	<ul style="list-style-type: none">-silné poškození a spojování defektů do hloubky.-poškození se snižuje kanálováním.

Záchyt a re-emise

1 – 30 eV	30 – 1000 eV	1 – 30 keV	30 – 1000 keV
$-P_{\text{zách.}} \ll 1$	$-P \approx 0,5$ při 1kV -spontánní re-emise	$-P \approx 1$ -reemise nízká	$-P = 1$ -re-emise za- nedbatelná

Implantace

1 – 30 eV	30 – 1000 eV	1 – 30 keV	30 – 1000 keV
-P=0	-do 300eV průnik jen několik atomových vrstev -kanálování slabé -orientace krystalu důležitá vůči pr. svazku	-kanálování ovlivňuje hloubku vniku -hloubka vniku 1000 d v krystalech, v amorfních materiálech menší	-kanálování velmi důležité -velké doběhy

Emise sekundárních iontů

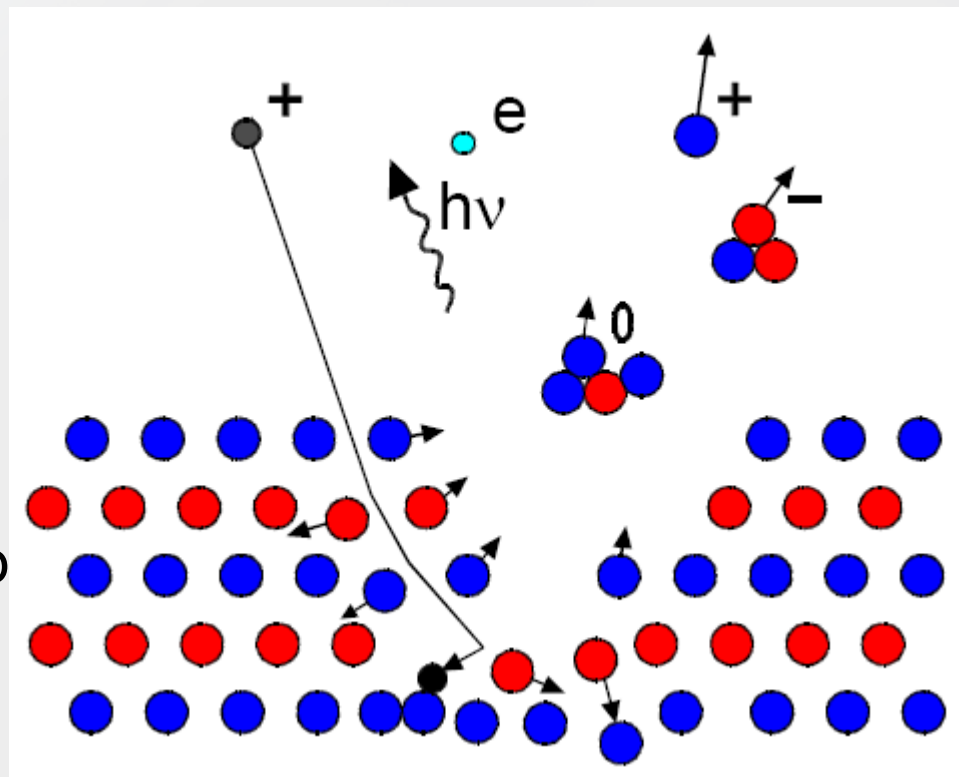
1 – 30 eV	30 – 1000 eV	1 – 30 keV	30 – 1000 keV
-potenciální emise -kinetická emise nulová -výtěžek 0,25	-potenciální emise převládá -práh kinetické emise $\approx 500\text{eV}$	-potenciální emise klesá -kinetická emise několik eV/iont	-výtěžek kinetické emise klesá pro lehké ionty, pro těžké stoupá

Excitace

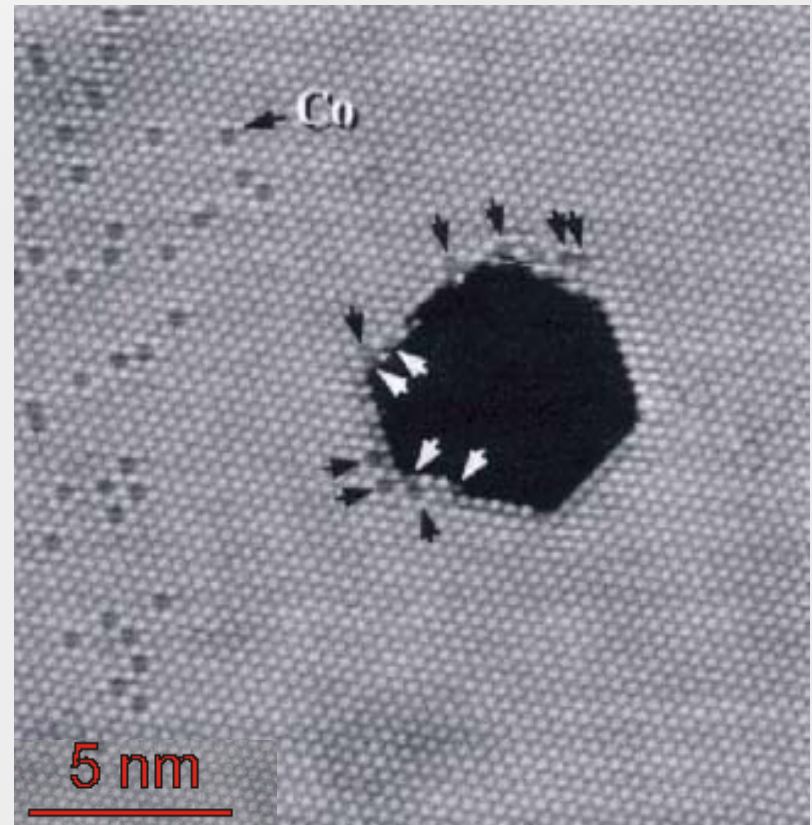
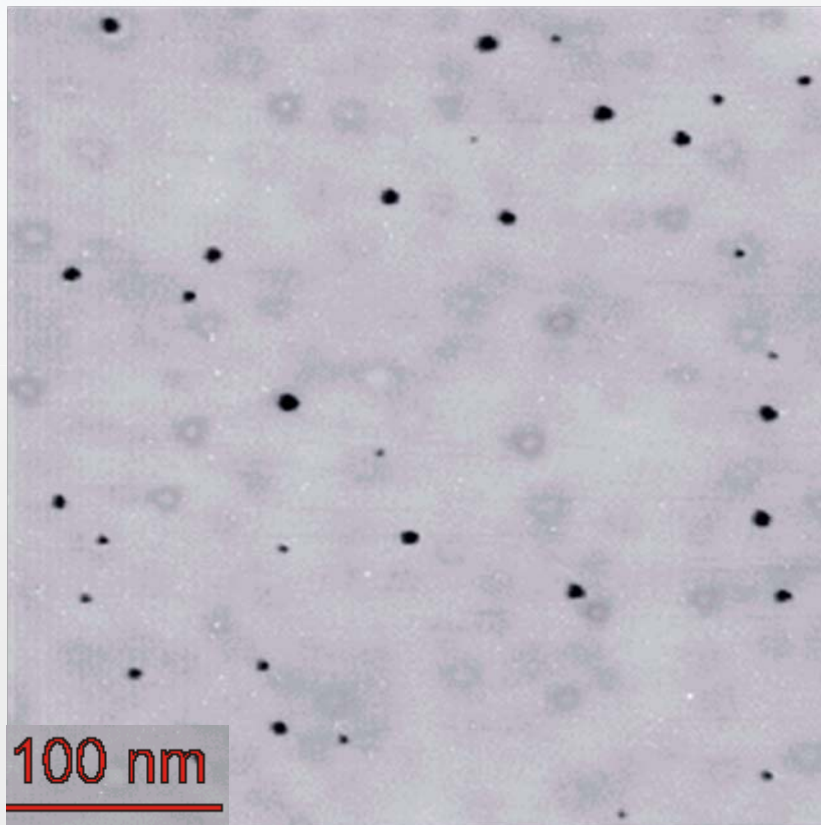
1 – 30 eV	30 – 1000 eV	1 – 30 keV	30 – 1000 keV
-žádná	-práh asi 1keV	-pravděpodobnost excitace monotonně roste -velké ztráty změnou hybnosti	-excitace atomů velká -deexcitace provázena fotony a elektrony

Metoda SIMS

- využívá energetického svazku částic (0,2 keV – 20 keV) k erozi povrchu studovaného materiálu.
- Odprášené částice nesou informaci o studovaném povrchu materiálu. Jistá frakce těchto částic je během odprašování ionizována. Tyto tzv. **sekundární ionty** jsou analyzovány pomocí **hmotnostního spektrometru**



Zobrazení skutečného povrchu po dopadu vysokoenergiiových částic



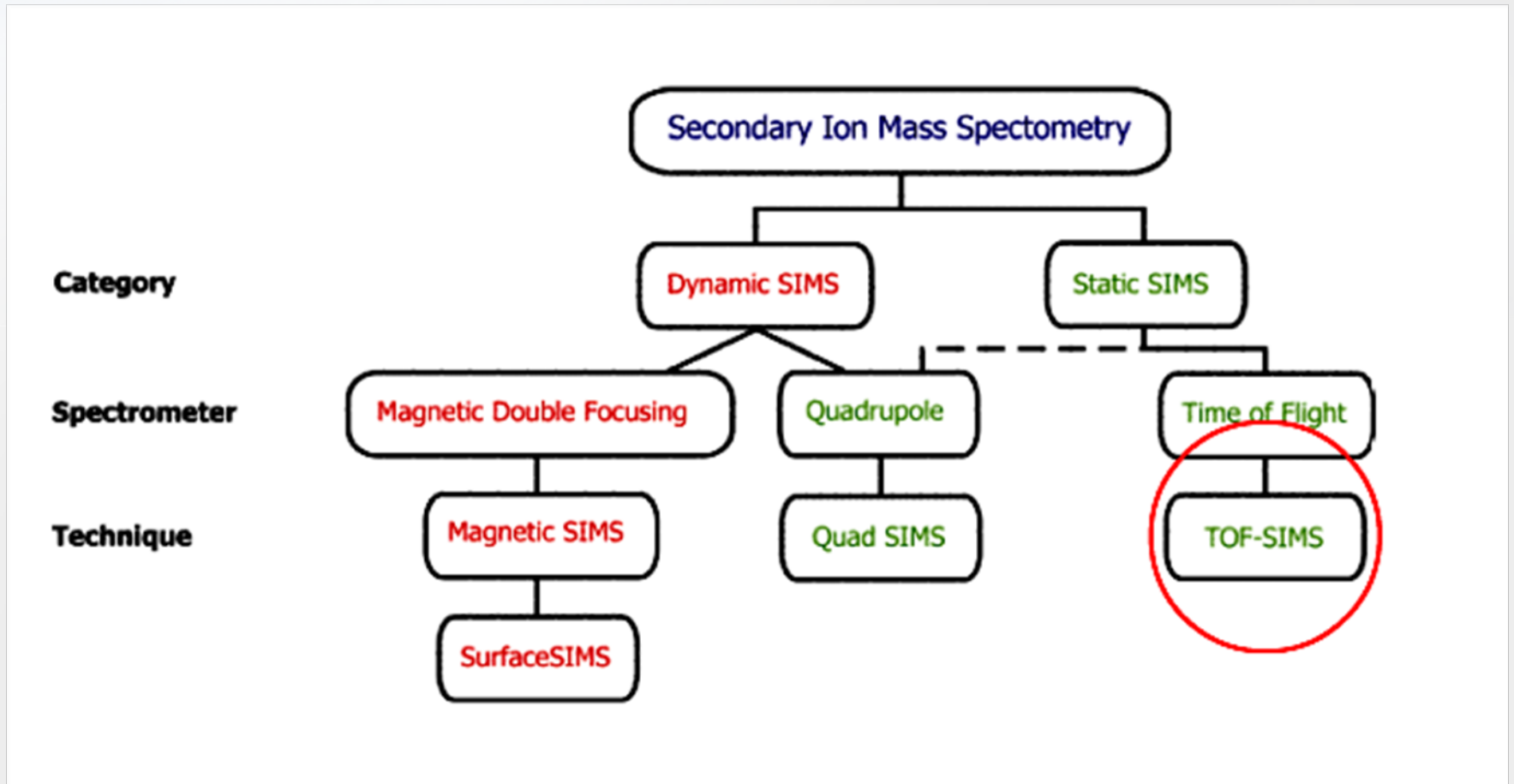
Povrch platiny (111) po dopadu argonových iontů (5 keV), rastrovací tunelová mikroskopie (STM). Každý z kráterů je způsoben dopadem jednoho argonového iontu

Režimy SIMS

Podle intenzity odprašování a způsobu práce dělíme SIMS na:

- dynamický (intenzivní odprašování)
- statický (povrch není odprašováním prakticky narušen)
- rastrovací (fokusovaný paprsek primárních iontů vytváří rastr na povrchu vzorku podobně jako elektronový rastrovací mikroskop).
- iontový mikroanalyzátor pracující se sekundárními ionty (obvykle v dynamickém režimu).

SIMS techniky



Instrumentace SIMS

Přístroje SIMS se skládají obvykle z těchto částí:

- zdroje primárních iontů s urychlovací, fokuzální a rastrovací iontovou optikou
- hmotnostního filtru primárních iontů
- komory vzorku s manipulátorem vzorků
- optiky sekundárních iontů a analyzátoru energie
- hmotnostního spektrometru
- detektoru a registrace hmotnostního spektra
- vakuového systému

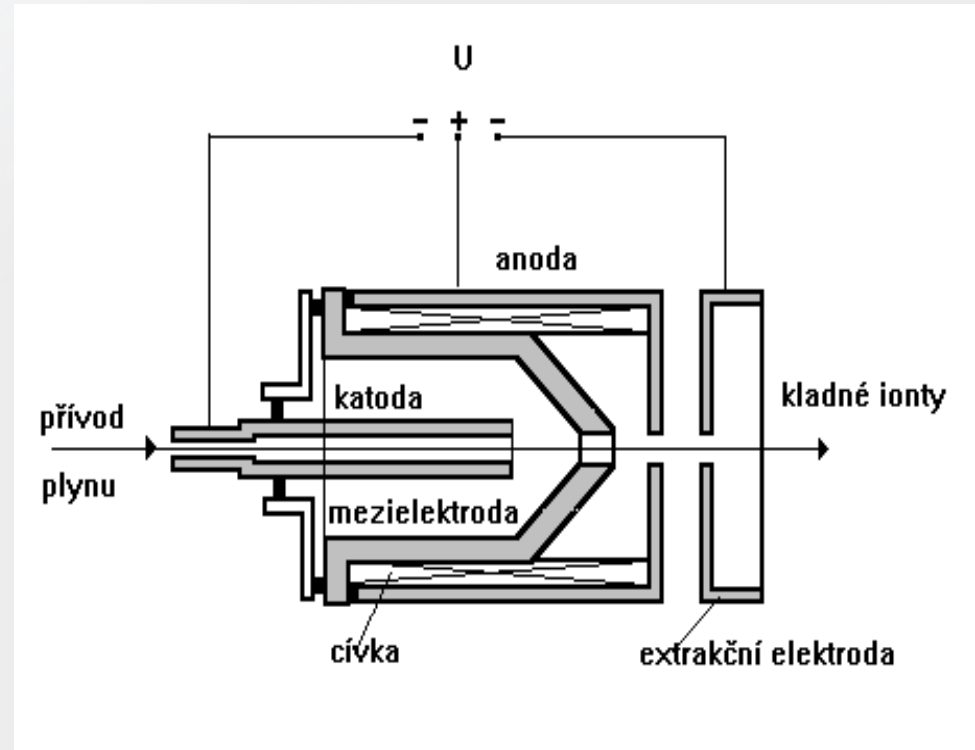
Iontová tryska

Požadavky kladené na zdroj primárních iontů -
iontovou trysku jsou:

- dostatečně veliký proud sekundárních iontů obvykle v mezích $10^{-9}A$ až $10^{-2}A$
- měnitelná energie primárních iontů
- vysoká stabilita obou těchto parametrů
- malá divergence iontového svazku

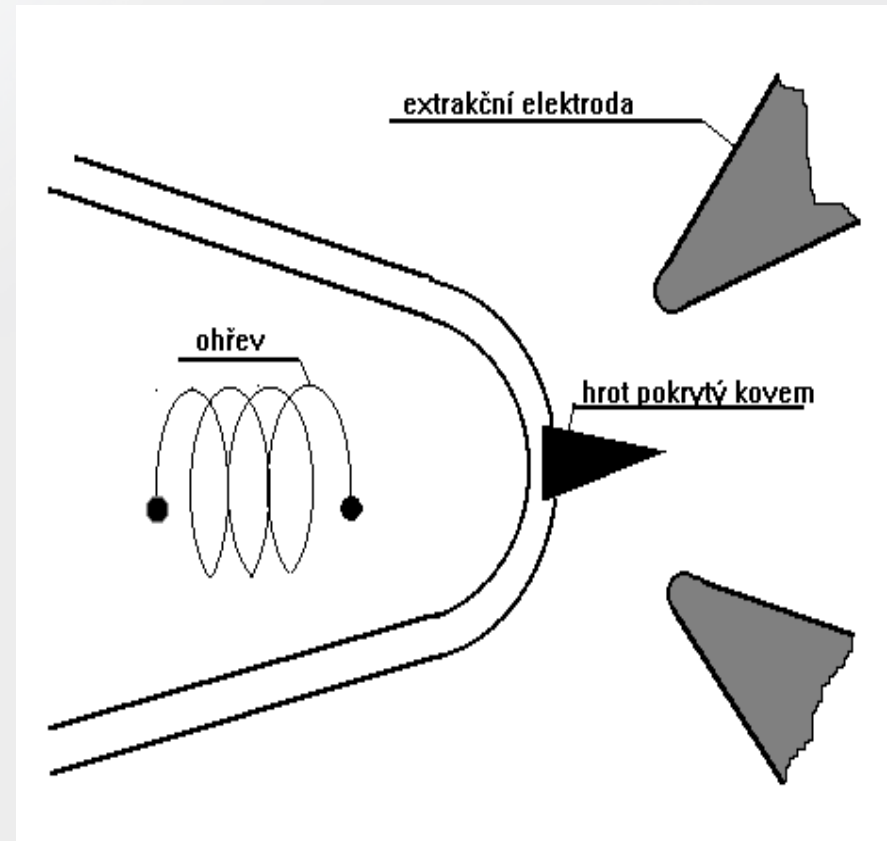
Duoplazmatron

- Mezi katodu a anodu se vkládá napětí, které zapálí při relativně vysokém tlaku okolo 1Pa doutnavý výboj, který je vlivem mezielektrody a přiloženého magnetického pole koncentrován do úzkého kanálku mezielektrody. Elektrony ze vzniklého plazmatu ionizují plyn přiváděný do iontové trysky a vzniklé ionty jsou odsávány extrakční elektrodou.

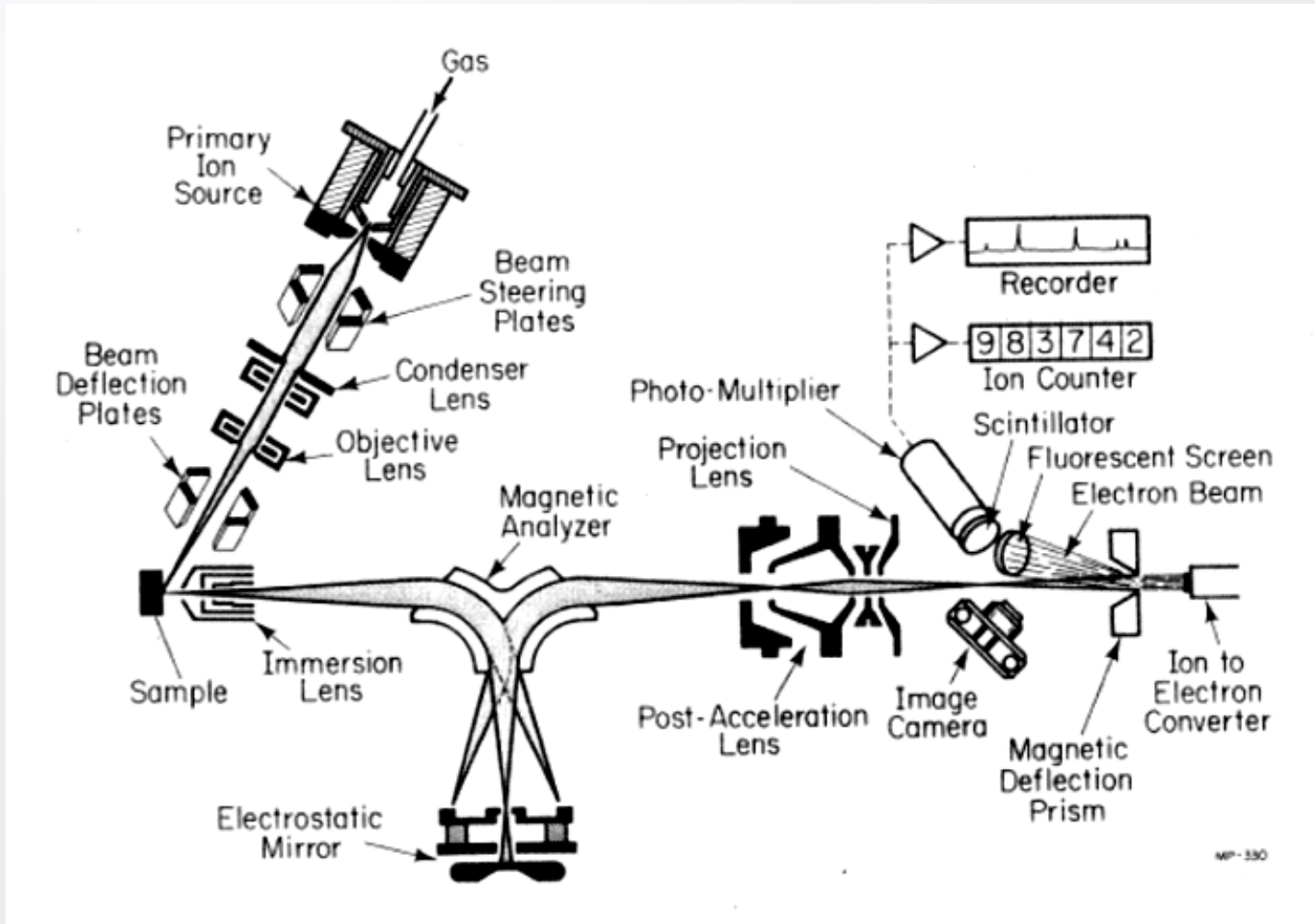


Iontové zdroje elektrohydrodynamické

- jsou používány jako zdroje primárních svazků s velmi malou divergencí pro iontové mikroanalyzátoary. Lze v nich získat ionty kovů, kterými je pokryt hrot, který je ohříván, takže kov je roztaven. Vlivem velmi silného elektrického pole mezi hrotem a extrakční elektrodou jsou ze hrotu odsávány ionty roztaveného kovu, např. Ga nebo In.
- Zdroje primárních iontů jsou vybaveny unipotenciální čočkou, která fokusuje primární svazek na žádaný průměr.

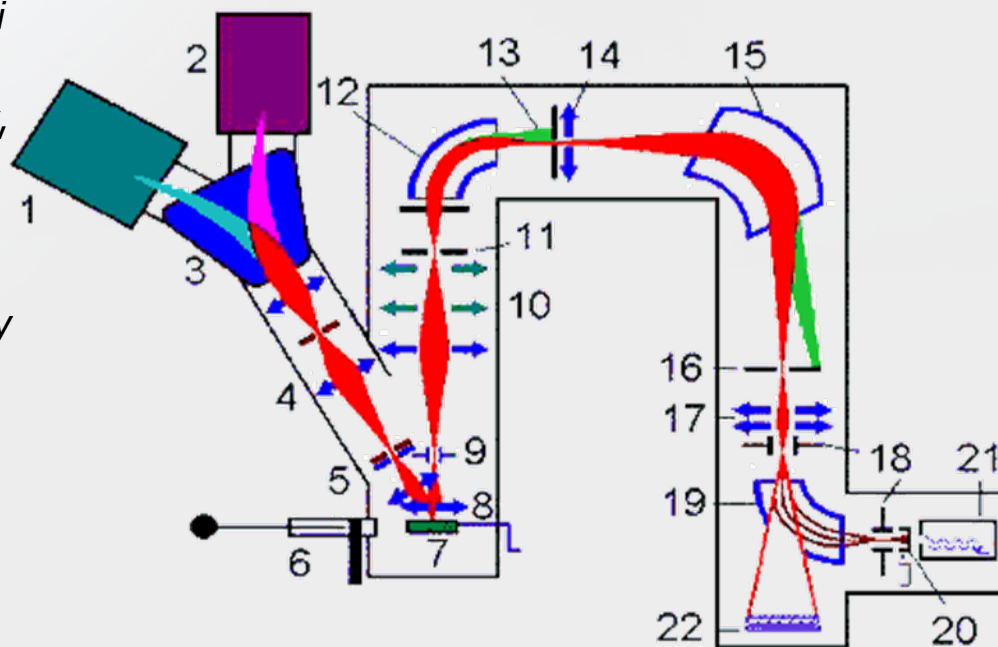


Cameca IMS 300

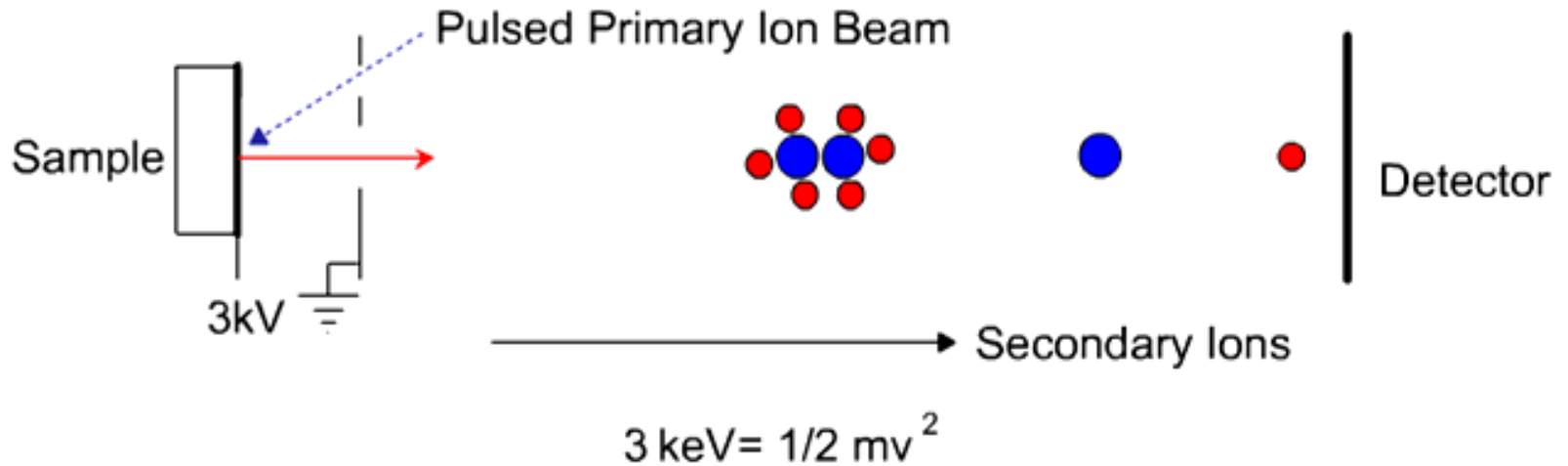


SIMS spektrometr s dvojitou fokusací

Dynamický sektorově-magnetický SIMS s dvojitou fokusací, který umožňuje zobrazovací režimy iontového mikroskopu i mikrosondy. 1. Duoplazmatron, 2. Iontový zdroj cesia, 3. Hmotnostní filtr, 4. Apertury, elektrostatické čočky, 5. Vychylovací destičky, 6. Vakuová propust, 7. Vzorek, 8. Extrakční (imerzní) čočka, 9. Dynamické emitační destičky, 10. Elektrostatické čočky (tři polohy pro tři různá zvětšení iontového obrazu), 11. Kontrastní clona, 12. Elektrostatický filtr, 13. Výstupní štěrbinu filtru, 14. Čočka hmotnostního analyzátoru, 15. Magnetický sektor, 16. Výstupní štěrbinu, 17. Projekční čočky, 18. Polohování svazku, 19. Elektrostatický sektor, 20. Faradayova klíčka, 21. Elektronový násobič, 22. Kanálovací destička s fluorescenčním stínítkem.



Princip TOF SIMS

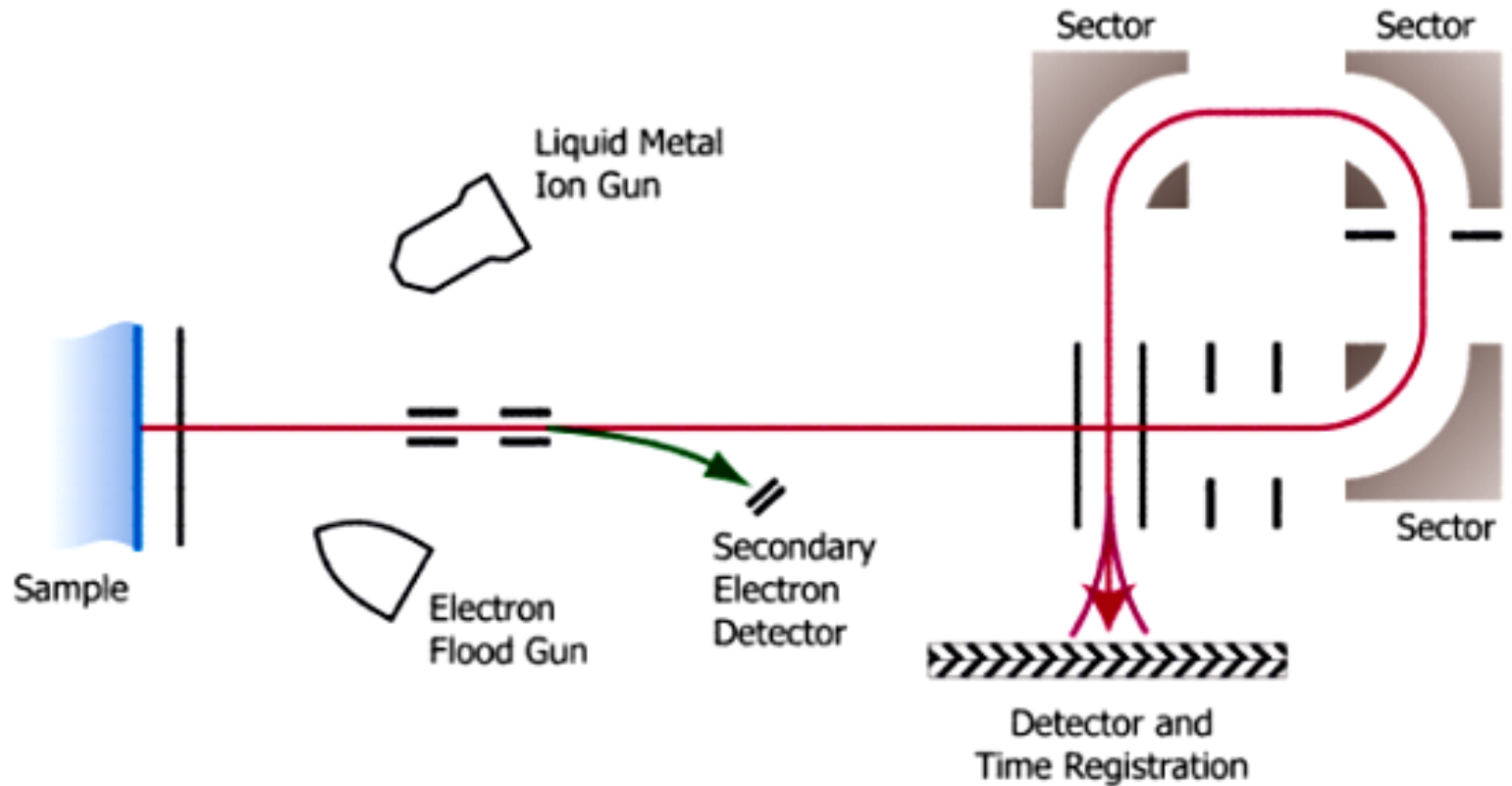


Measure spectrum in flight time: $t = k(m)^{1/2}$

Convert time axis to mass: $m = at^2 + b$

Light ions arrive at the detector first, with sequentially heavier ions following later in time. Each pulse of primary ions produces a full mass spectrum of Secondary Ions

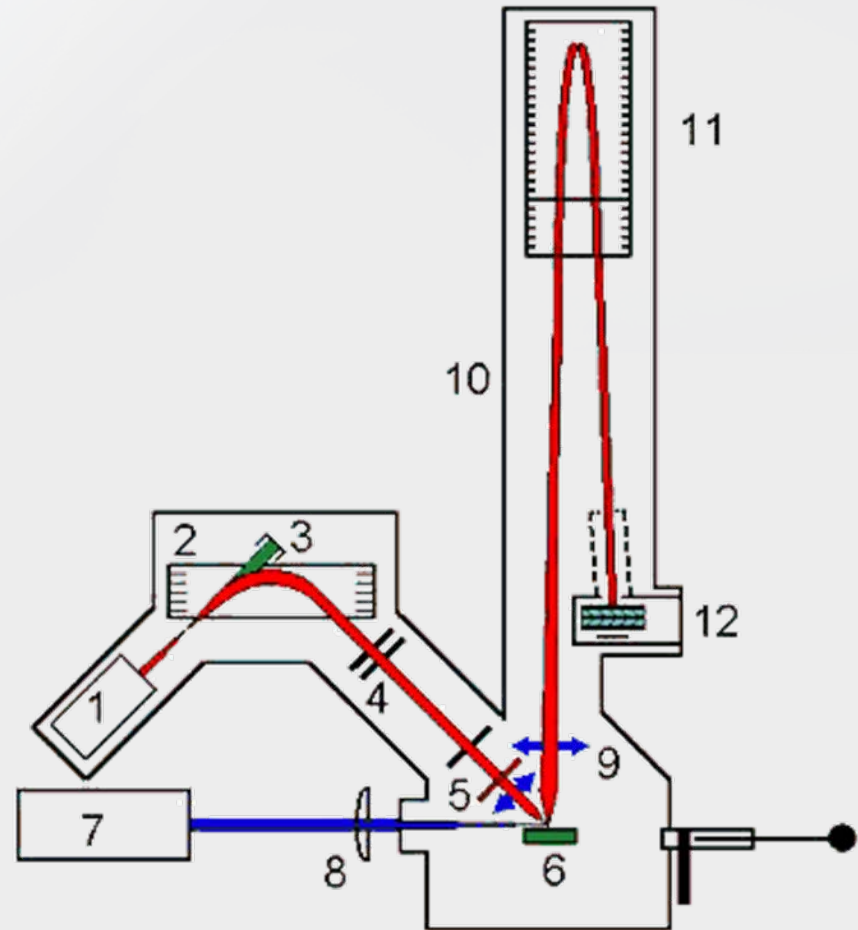
SIMS – TOF spektrometr



The Detector records the mass of each Secondary Ion. It also records the X and Y location on the sample surface which allows an Ion image of the sample surface to be produced.

Kombinovaný spektrometr TOF-SIMS/Laser-SNMS

1. Elektronově srážkový iontový zdroj, 2. Pulzní kondenzátor, 3. Faradayova klíčka, 4. Kondenzátor, 5. Apertura, vychylování, unipotenciální čočka, 6. Vzorek, 7. Excimerový laser, 8. Křemenná čočka, 9. Extrakční čočka, 10. Volná letová dráha, 11. Reflektron, 12. Detektor (kanálovací destičky).



Typické spektrum polyethylen tereftalát

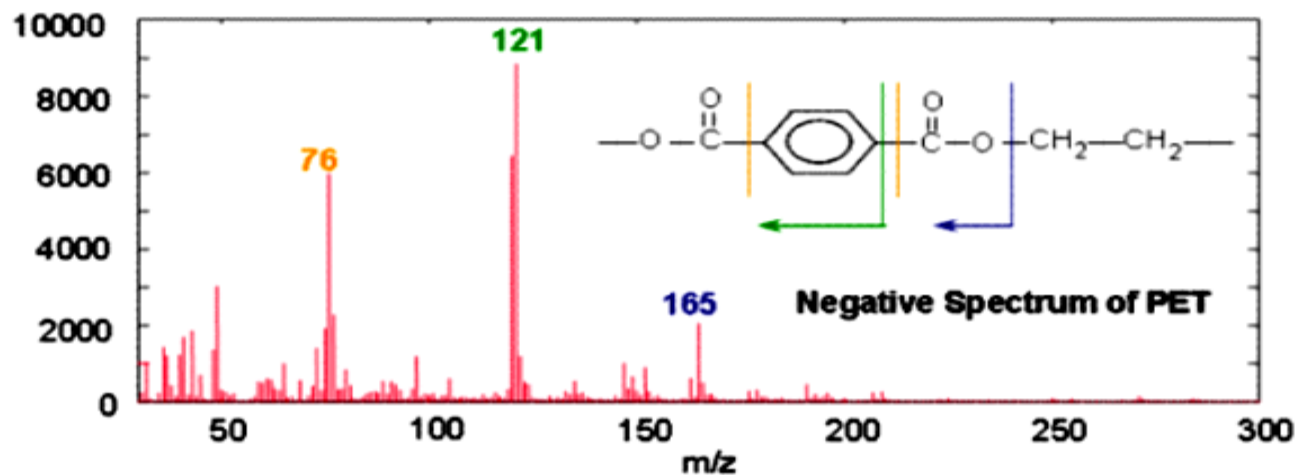
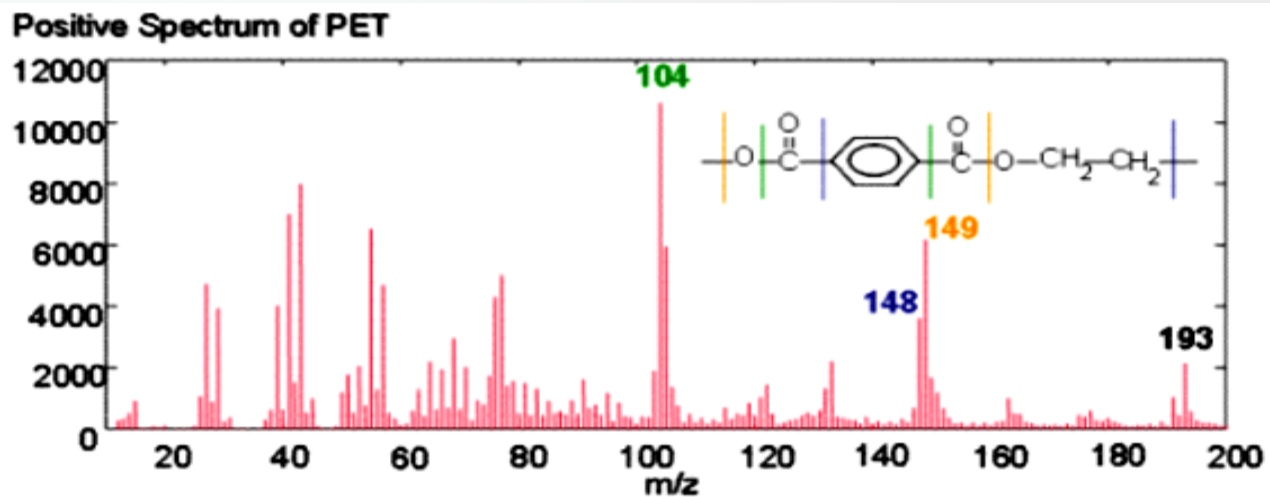
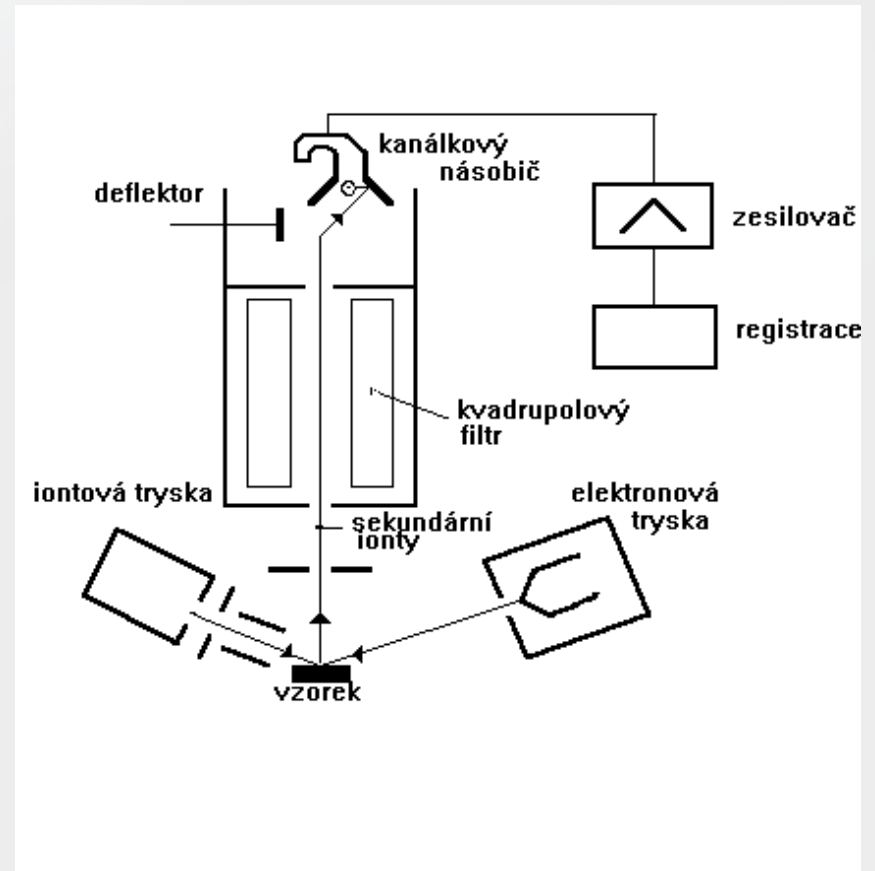


Schéma iontového mikroanalyzátoru

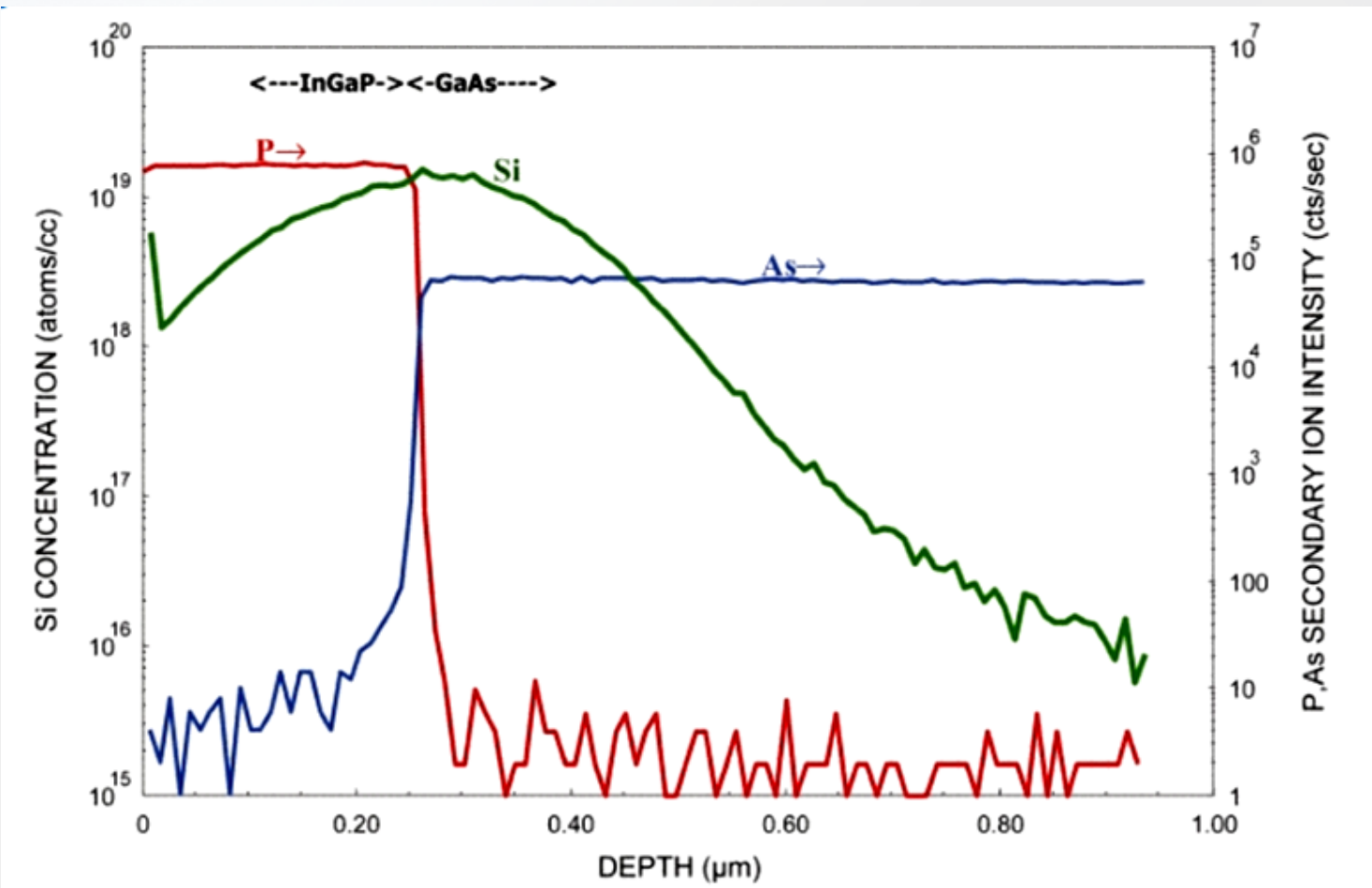
- Zařízení pracuje s velmi nízkým tlakem v komoře vzorku 10^{-8}Pa , který je nezbytný pro zabránění kontaminace povrchu vzorku a pro zajištění dostatečně velké střední volné dráhy sekundárních iontů



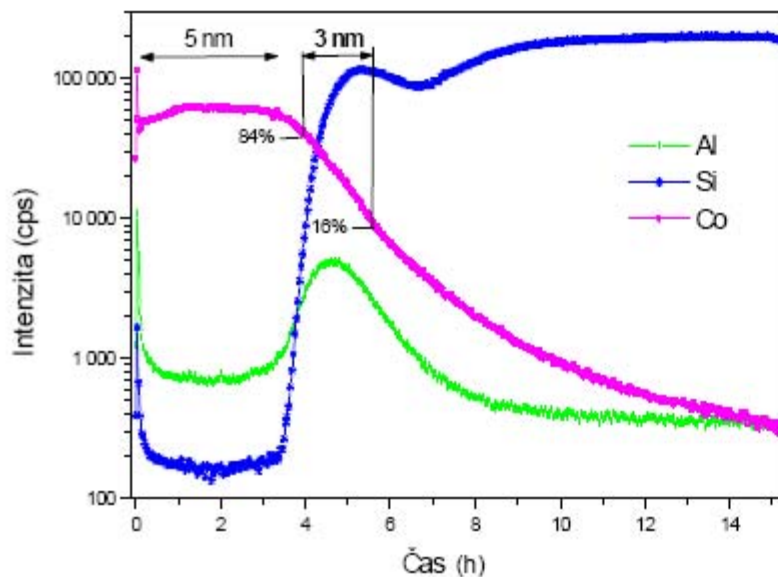
Aplikace SIMS

- analýza koncentračních profilů prvků směrem do hloubky vzorku pomocí intenzivního odprašování
- analýzu povrchů a tenkých vrstev při pomalém odprašování
- analýzu prvků a sloučenin v malém objemu

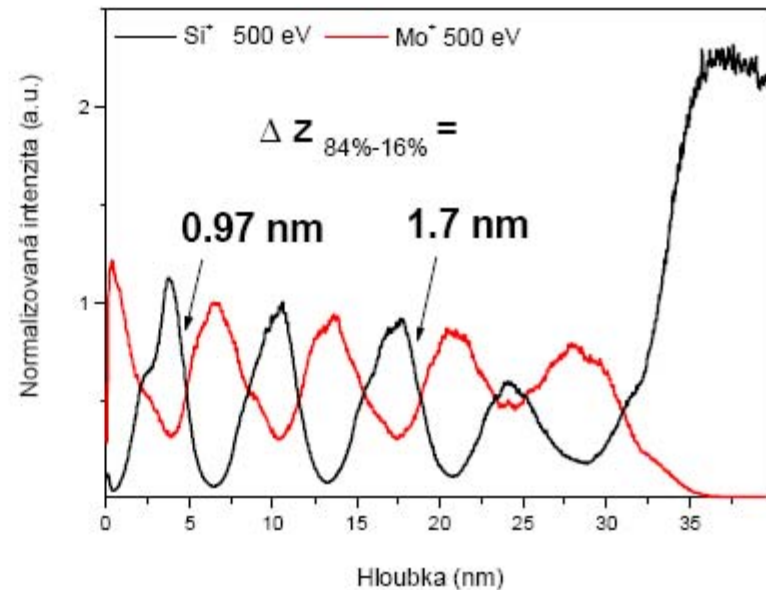
Hlubkový profil InGaP/GaAs s implantovaným Si



Hloubkové profily tenkých vrstev

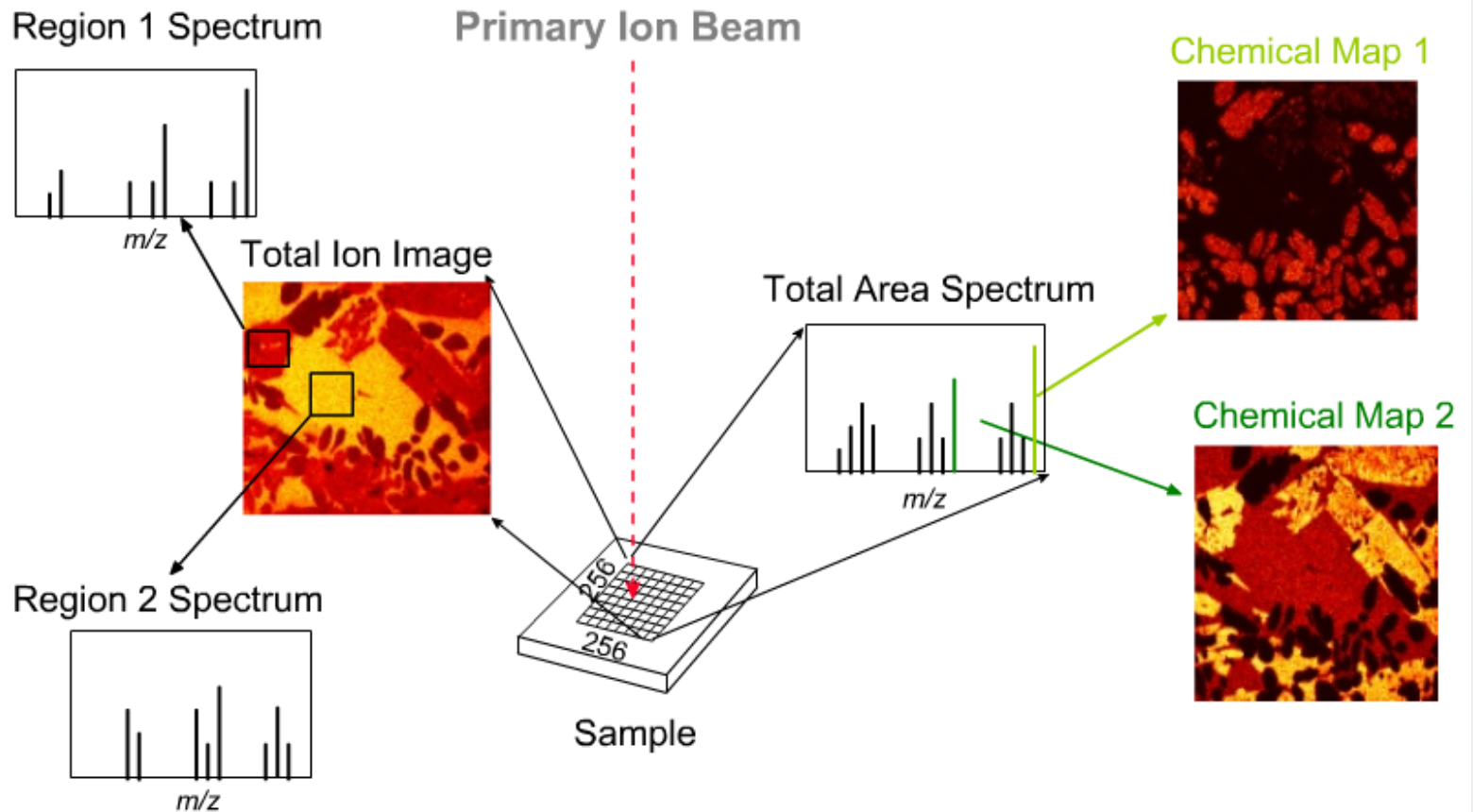


Hloubkový profil vrstvy Co (5 nm) na Si



Hloubkový profil multivrstvy 4x(Mo/Si)/Mo Na Si. Tloušťka vrstev je 3 nm

Zirkoniová keramika $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$



Možnosti, výhody a nevýhody iontové mikrosondy

- Hloubkový dosah minimální (analyzuje se pouze povrch), je možné hloubkové profilování "odleptáním" povrchové vrstvy a následnou analýzou
- Pomocí SIMS se získávají údaje o lokální koncentraci jednotlivých izotopů, čehož se využívá např. při stanovování abs. Stáří (např. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$).
- Meze detekce se pohybují v řádu ppm, lze analyzovat prvky od vodíku včetně.
- Silný matrix efekt => složité korekce, potřeba standardů složením i obsahy stopových prvků blízkých analyzovanému materiálu.
- Problémy: dosud nejsou vyřešeny interference všech prvků, korekce, vysoká cena.