

# SIMS

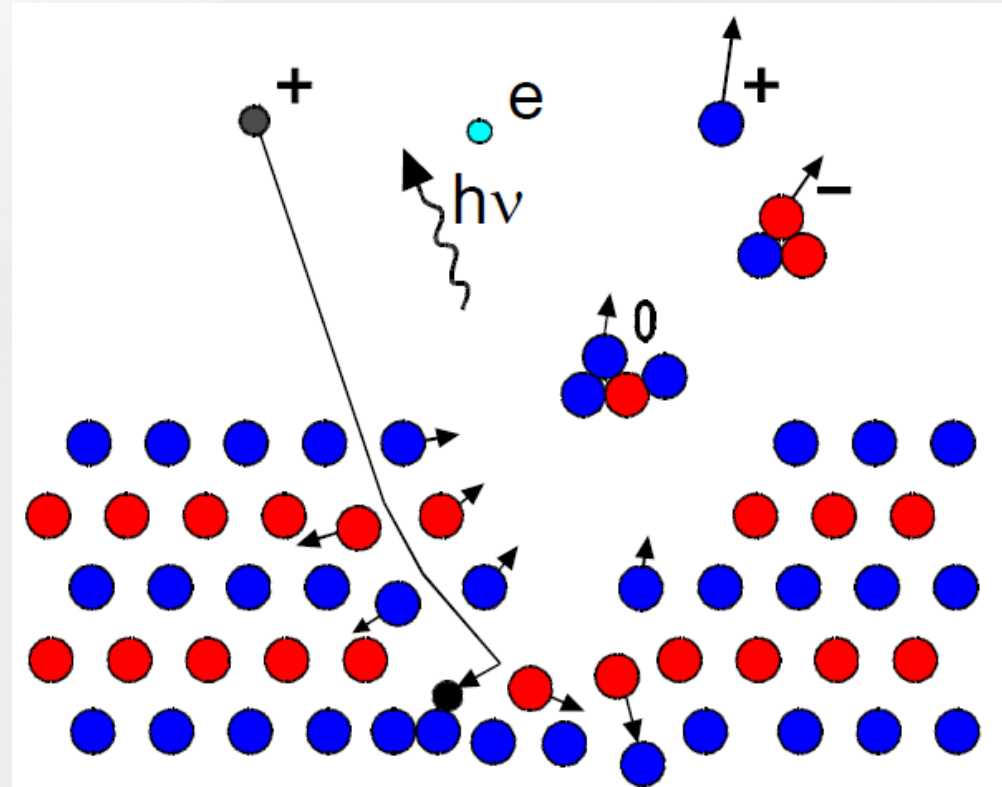
# Secondary Ions Mass Spectrometry

Vítězslav Otruba

# Hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů (SIMS – Secondary Ion Mass Spectrometry)

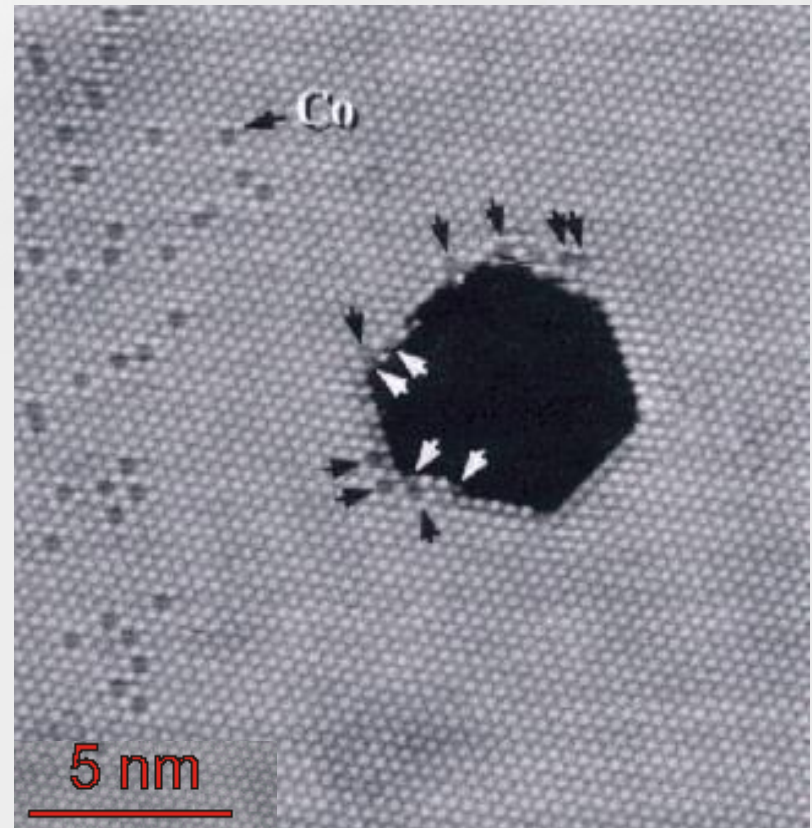
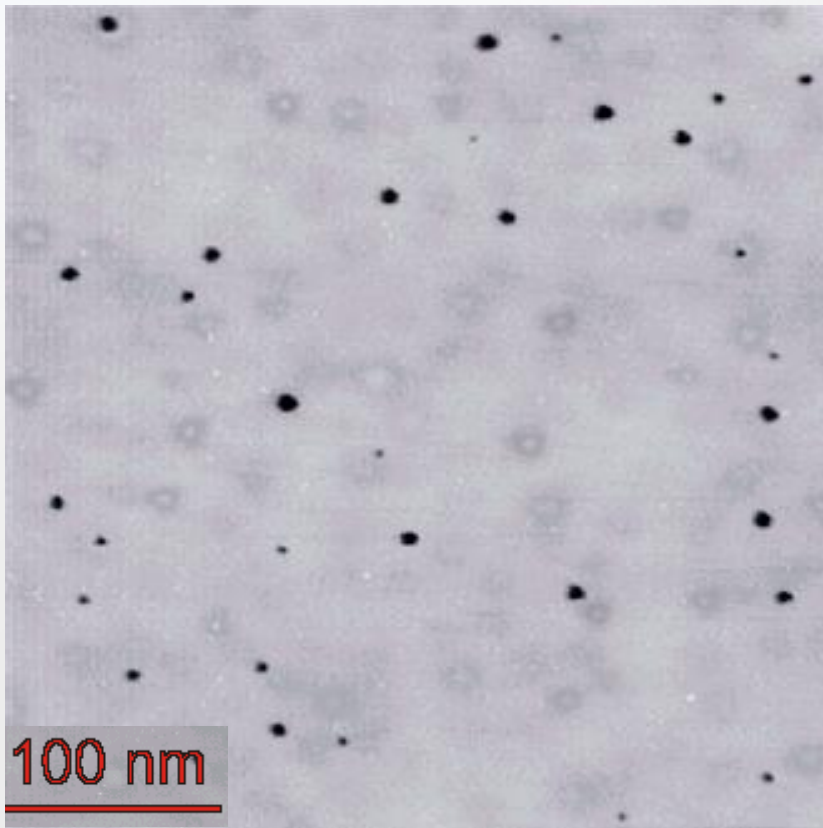
Využívá energetického svazku částic (0,2 – 20 keV) k erozi povrchu studovaného materiálu.

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**



*Fyzikální princip metody SIMS*

# Zobrazení skutečného povrchu po dopadu vysokoenergiiových částic

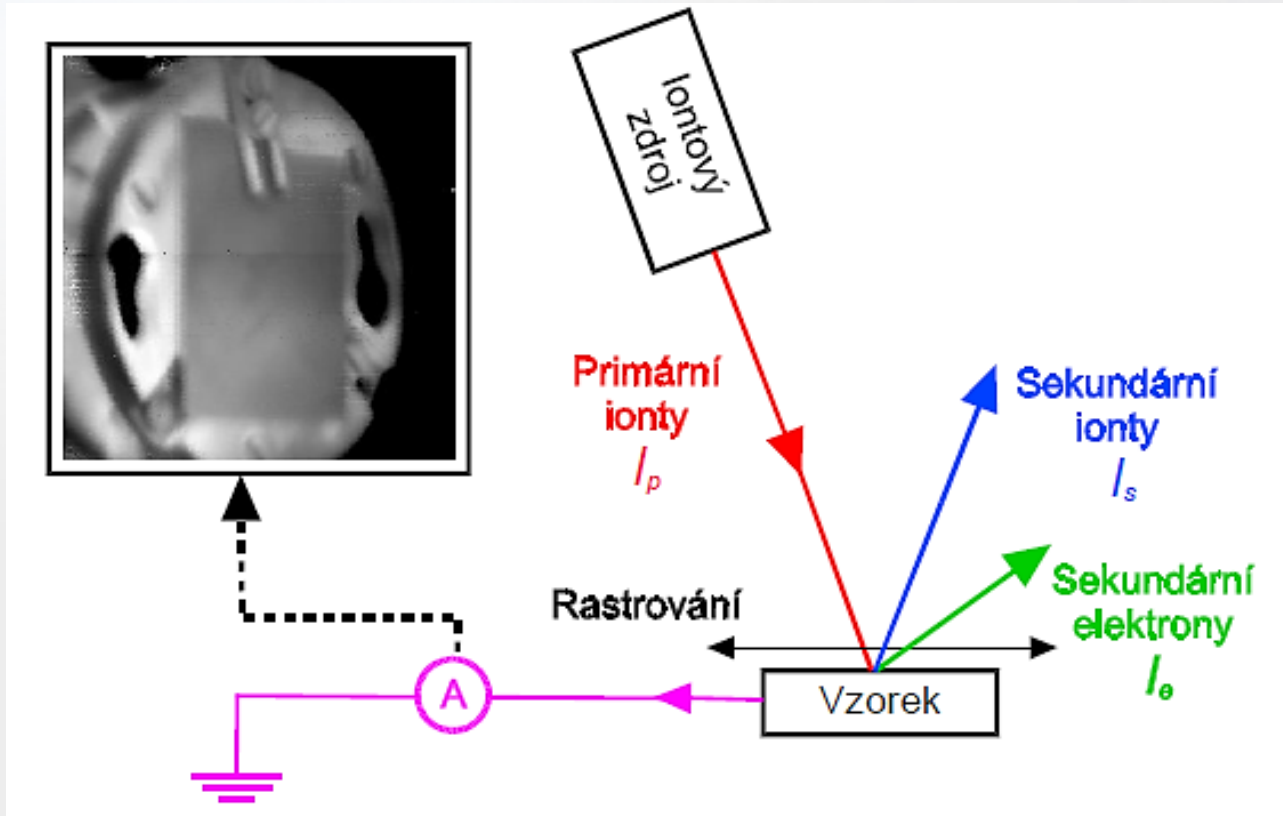


*Povrch platiny (111) po dopadu argonových iontů (5 keV), rastrovací tunelová mikroskopie (STM). Každý z kráterů je způsoben dopadem jednoho argonového iontu*

# Vlastnosti SIMS

- Metoda SIMS disponuje některými vlastnostmi, které obtížně dosahují jiné známé metody:
  - studia povrchů a tenkých vrstev
  - Nízký detekční limit umožňuje detekovat jednu částici z milionu, při analýze některých prvků ve vhodné matici je citlivost až o tři řády vyšší.
  - SIMS umožňuje detekci všech prvků včetně jejich izotopů
  - 3D analýzu (hloubkové rozlišení pod 1 nm).
  - při nízkých proudech primárních iontů povrchově citlivá.
- Nevýhody SIMS:
  - SIMS je destruktivní, měření nelze zopakovat na stejné části vzorku.
  - V některých případech není možné od sebe odlišit prvky s podobnými hmotnostmi
  - s rostoucím hloubkovým rozlišením se snižuje citlivost metody
  - velké rozdíly v ionizační pravděpodobnosti pro stejné prvky v různých maticích pevných látek vyžadují pro přesnější kvantitativní analýzu standardy

# Schéma SIMS



Zařízení pro metodu SIMS se skládá z několika základních částí – zdroje primárních iontů, manipulátoru se vzorkem, hmotnostního filtru, případně i energiového filtru a detektoru iontů

# 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

# 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 procesech.
- V následujících tabulkách je přehled jednotlivých procesů v závislosti na energii primárních iontů.

# Rozptyl

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

# Radiační poškození

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

# Záchyt a reemise

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

# Implantace

1 – 30 eV	30 – 1000 eV	1 – 30 keV	30 – 1000 keV
P=0	<ul style="list-style-type: none"><li>-do 300eV průnik jen několik atomových vrstev</li><li>-kanálování slabé</li><li>-orientace krystalu důležitá vůči pr. svazku</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>-kanálování ovlivňuje hloubku vniku</li><li>-hloubka vniku 1000 d v krystalech, v amorfních materiálech menší</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>-kanálování velmi důležité</li><li>-velké doběhy</li></ul>

# Emise sekundárních iontů

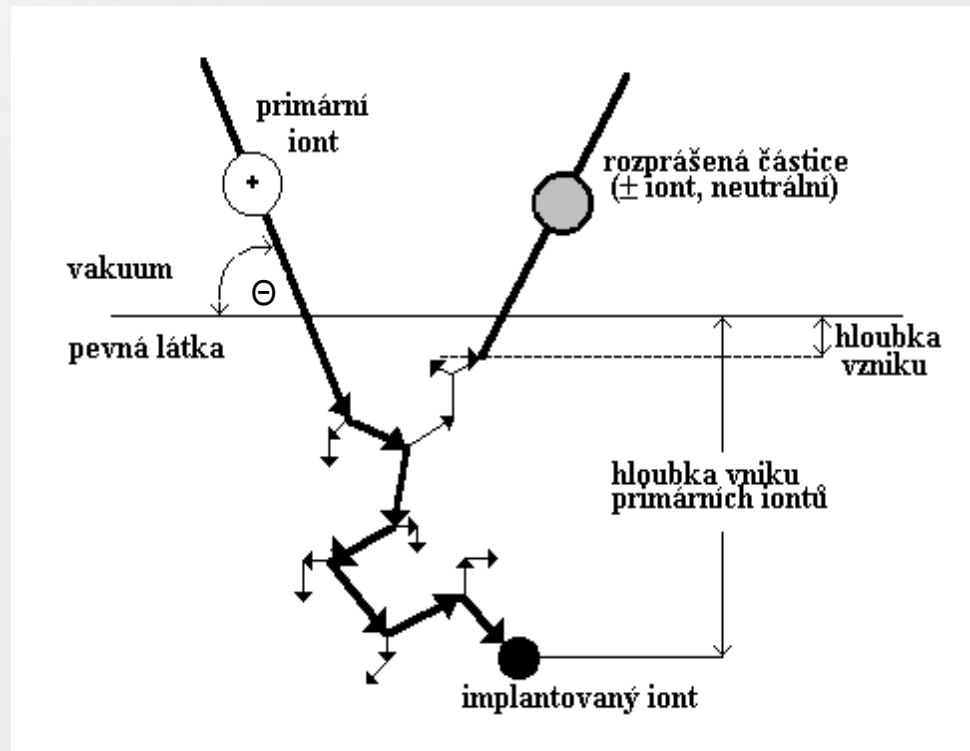
1 – 30 eV	30 – 1000 eV	1 – 30 keV	30 – 1000 keV
-potenciální emise -kinetická emise nulová -výtěžek 0,25	-potenciální emise převládá -práh kinetické emise $\approx 500\text{eV}$	-potenciální emise klesá -kinetická emise několik eV/iont	-výtěžek kinetické emise klesá pro lehké ionty, pro těžké stoupá

# 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

# 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. V současné době je přijímán model vypracovaný Sigmundem, který bere za základ srážkový kaskádní proces.



# Iontové odprašování

- K emisi částic dochází již v prvních okamžicích srážkové kaskády, kdy velká část atomů terče je ještě v klidu (po  $\sim 100$  fs po dopadu projektilu).
- Další vyražené atomy pokračují v pohybu uvnitř terčíku dokud nejsou zpomaleny a nakonec zastaveny po srážkách s ostatními atomy.
- Primární iont se může od atomů terčíku odrazit a vyletět z pevné látky (zpětný rozptyl) nebo může být po mnoha srážkách zabrzděn v určité hloubce a zabudován uvnitř terčíku, t.j. dojde k jeho implantaci.
- Série srážek v pevné látce iniciovaná primárním iontem se nazývá srážková kaskáda. Důsledkem vzniku a odeznění srážkové kaskády je přemístění atomů vzorku (většinou o malé vzdálenosti  $\sim 1-10$  nm a v průměru isotropně do všech směrů).



# Iontové odprašování

Některé nejrychlejší atomy srážkové kaskády však mohou být přemístěny směrem dovnitř terče o ještě větší vzdálenosti, což u monokrystalů vede ke vzniku stabilních párů vakancí a intersticiálů.

Pokud srážková kaskáda protne (původně) "ostré" rozhraní mezi materiálem A a B, dojde k (lokálnímu) "rozmazání" tohoto mezifázi, neboť přemísťování atomů srážkové kaskády vede k promíchání obou složek A a B. Hloubka této "pozměněné" oblasti přibližně odpovídá hloubce průniku  $R$  primárních iontů:

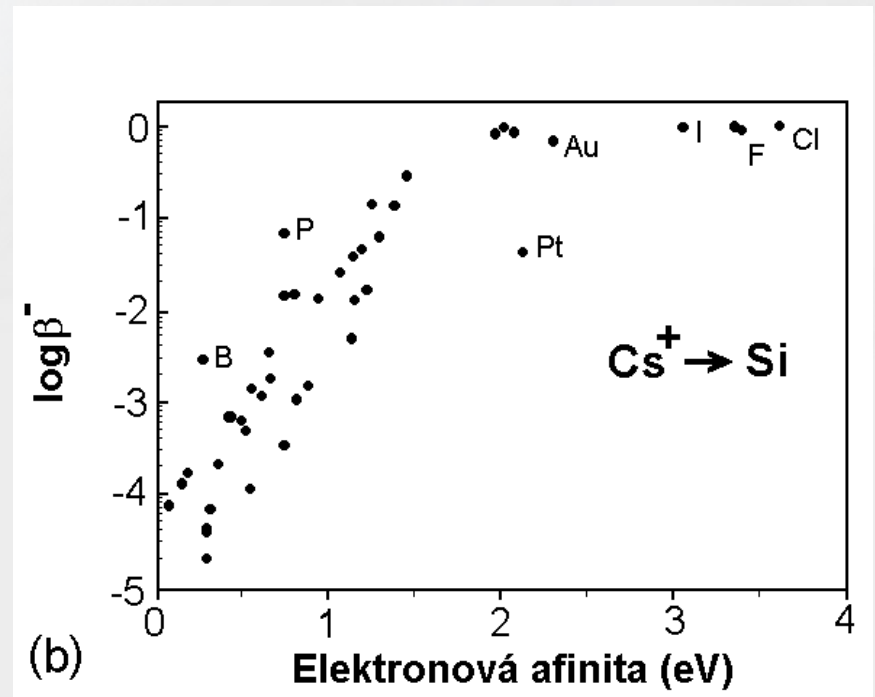
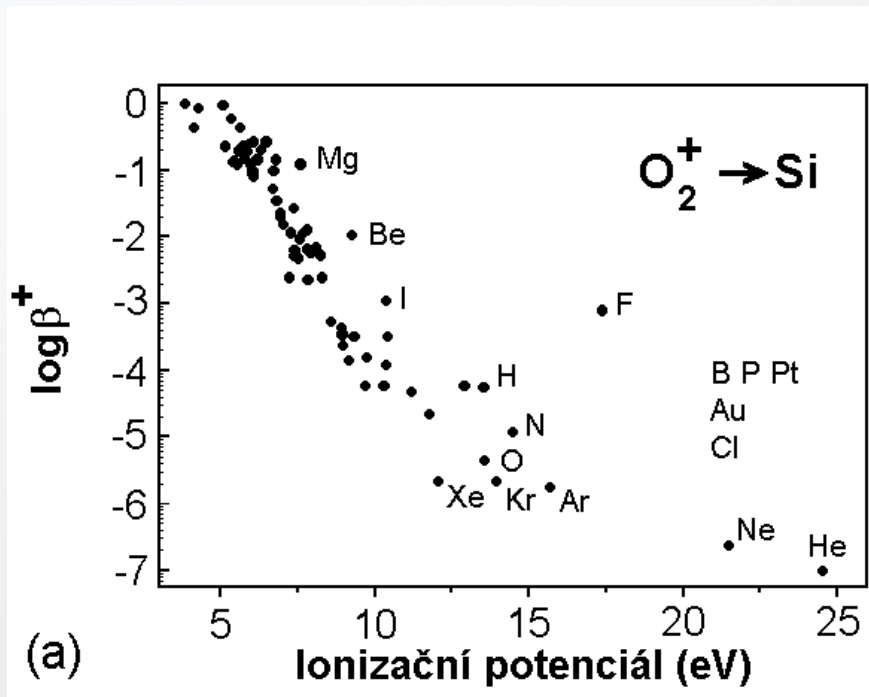
$$R = \xi E_0^\delta \cos \theta_0$$

kde  $R$  je hloubka průniku v nm,  $\theta_0$  je úhel dopadu počítaný od kolmice,  $E_0$  je energie primárních iontů v keV,  $\xi$  a  $\delta$  jsou konstanty (pro analyticky nejdůležitější primární ionty  $O^{2+}$ ,  $Ar^+$ ,  $Cs^+$ :  $\xi = 2.15, 1.622, 1.838$  a  $\delta = 1, 0.84, 0.68$ ).

# Emise iontů

- Klíčovým teoretickým parametrem metody je iontový výtěžek  $\beta^+$  pro kladné, resp.  $\beta^-$  pro záporné ionty, který je definován jako poměr počtu emitovaných sekundárních iontů a počtu všech emitovaných částic, tj. jedná se o pravděpodobnost ionizace odprašovaných částic.
- Většina sekundárních iontů nese jednotkový kladný nebo záporný náboj. Dochází však i k emisi vícenásobně nabitých iontů v ionizačních stavech např.  $2+$ ,  $3+$ ,  $2-$ . Pro čisté povrchy kovů a izolátorů bývají  $\beta^+ \sim 10^{-5} - 10^{-3}$  a poměr  $\beta^{2+} / \beta^+$  je v rozmezí  $10^{-3} - 10^{-1}$

# Ionizační pravděpodobnost



a) Ionizační pravděpodobnosti pro kladné atomární ionty. Data jsou vztažena k ionizační pravděpodobnosti Cs ( $\approx 1$ ) pro primární ionty  $O_2^+$  a energii 8 keV.

b) Ionizační pravděpodobnosti pro záporné atomární ionty. Data jsou vztažena k ionizační pravděpodobnosti halogenových atomů ( $\approx 1$ ) a pro primární ionty  $Cs^+$  o energii 14.5 keV.

# 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 ).

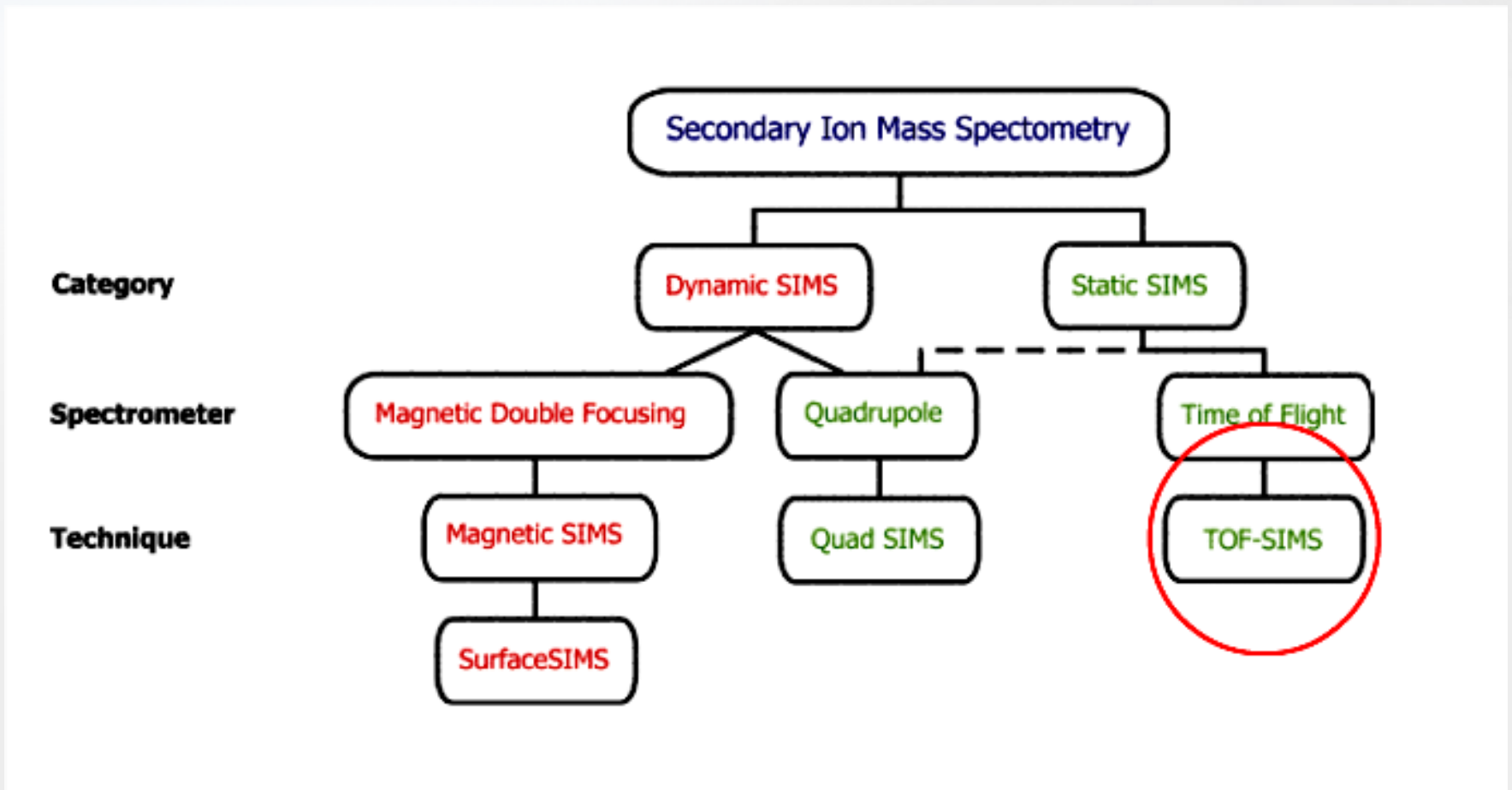
# Parametry SIMS podle režimu iontového bombardování

Režim analýzy	Nejčastější typ primárního iontu *	Proudová hustota primárního svazku	Velikost stopy primárního svazku *	Doba života monovrstvy
Dynamický SIMS	$O_2^+$ , $Cs^+$ , $O^-$ , $Ga^+$	$>10 \mu A/cm^2$	$>2 \mu m$	$< 1 s$
Statický SIMS	$Ar^+$ , $Ar^0$	$<10 nA/cm^2$	$>200 \mu m$	$>10^3 s$

Pozn.:

$Ga^+$  se zpravidla používá v zobrazovacím módu iontové mikrosondy s vysokým laterálním rozlišením. U primárního svazku  $Ga^+$  lze dosáhnout velikosti stopy  $\geq 10 \text{ nm}$

# SIMS techniky



# Instrumentace SIMS

Přístroje SIMS se skládají obvykle z těchto částí:

- zdroje primárních iontů s urychlovací, fokuzační 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

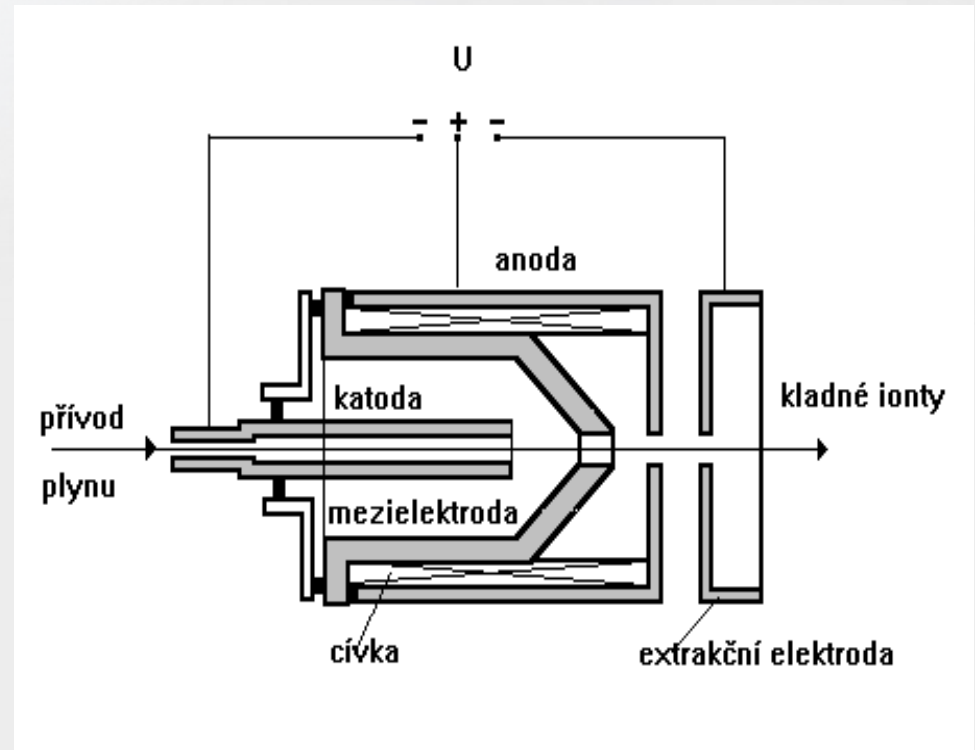
Požadavky kladené na zdroj primárních iontů - iontovou trysku jsou:

- 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
- Iontové zdroje jsou často doplněny vhodnou hmotnostní filtrací, aby nedocházelo k implantaci nečistot do vzorku. Někdy používaná energiová filtrace primárních iontů snižuje aberaci fokusační optiky.



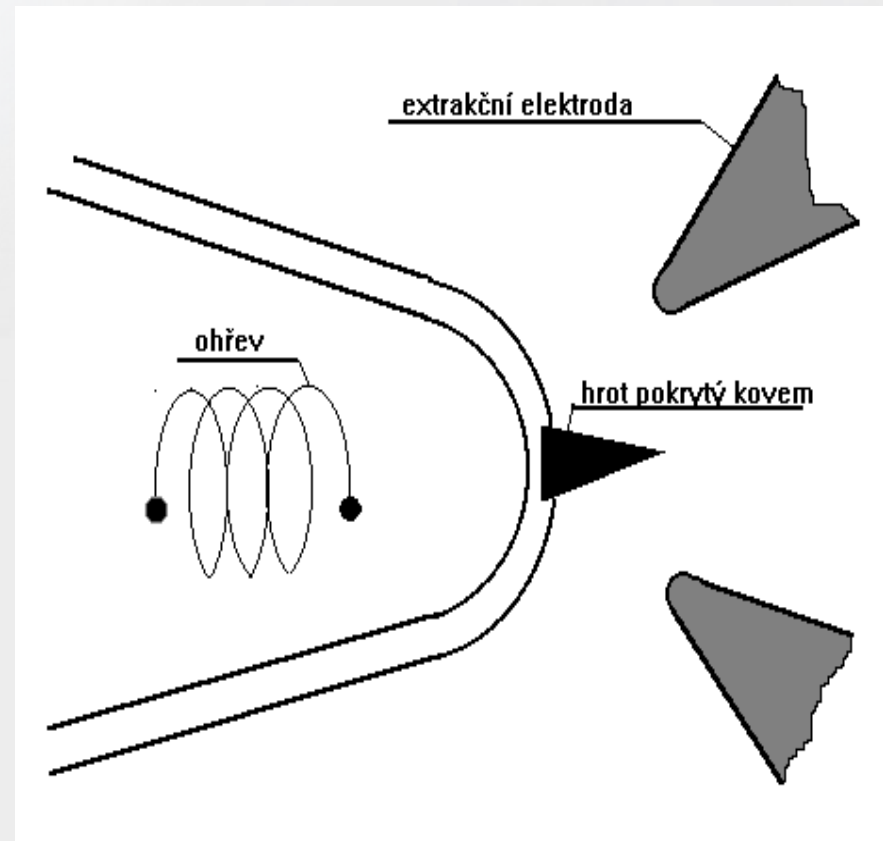
# Duoplazmatron

- 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

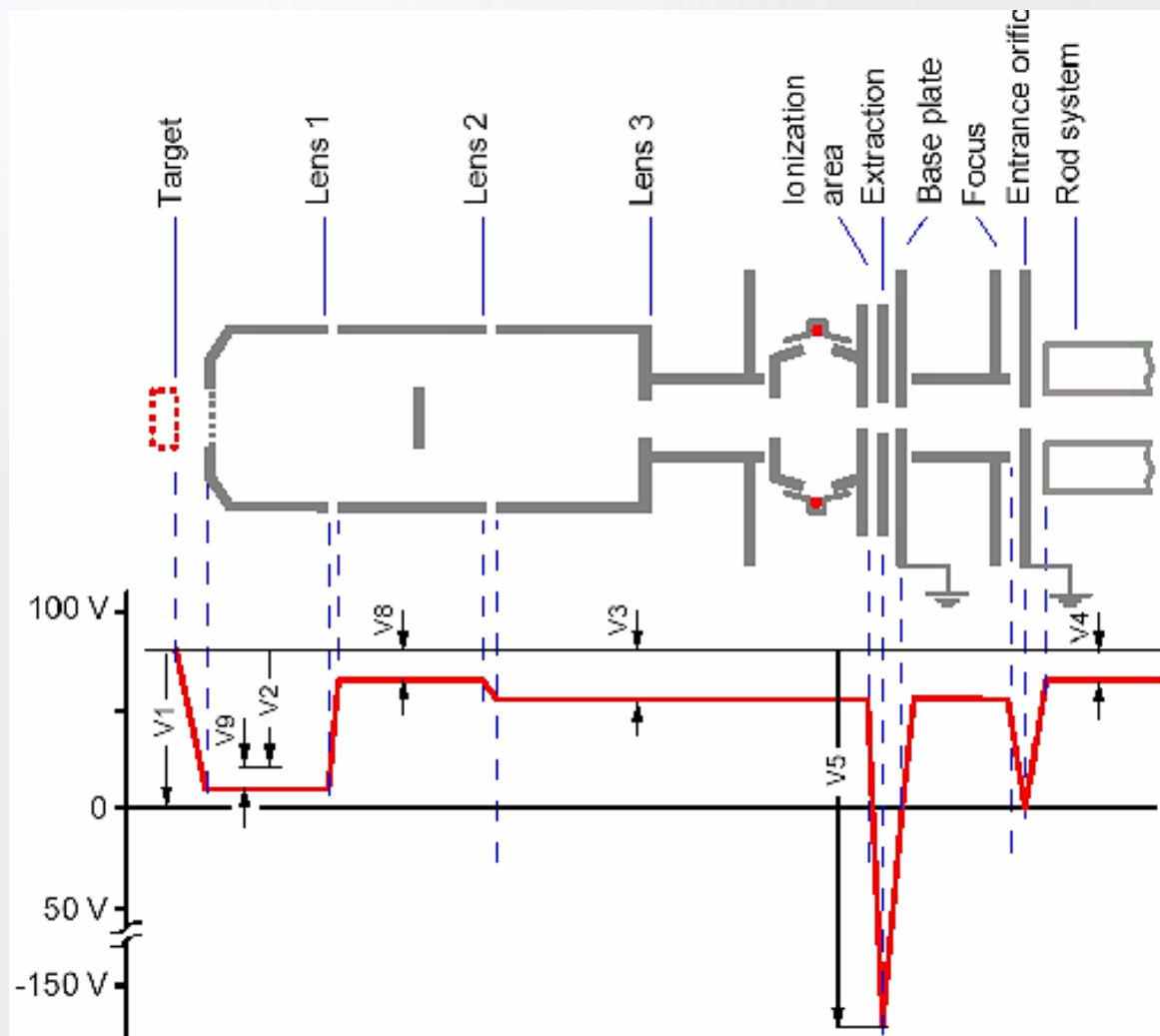
- jsou používány jako zdroje primárních svazků s velmi malou divergencí pro iontové mikroanalyzátoary. Lze v nich získat ionty kovů, kterými je pokryt hrot, který je ohříván, takže kov je roztaven. Vlivem velmi silného elektrického pole mezi hrotem a extrakční elektrodou jsou ze hrotu odsávány ionty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



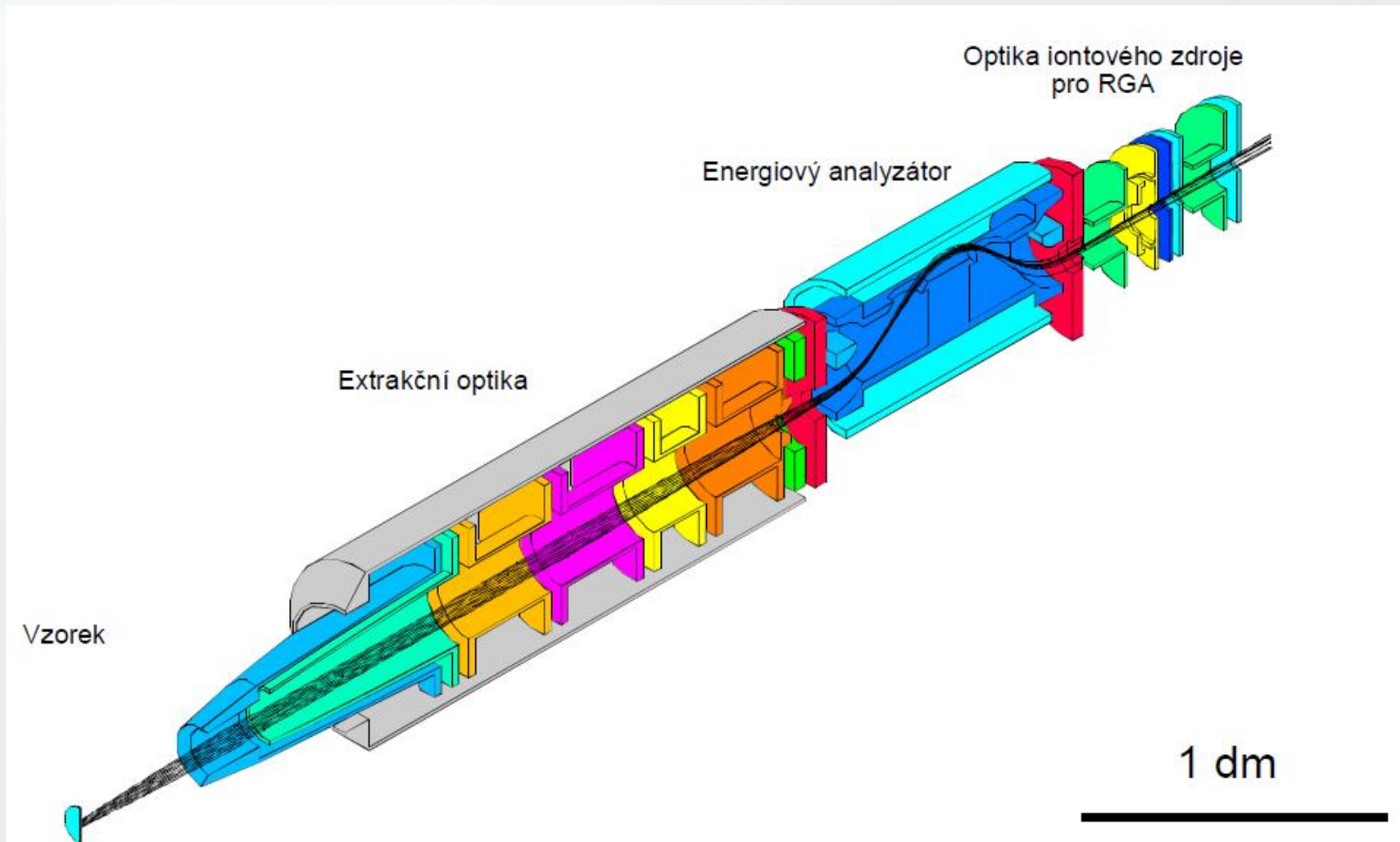
# Energiová filtrace

- Rozlišení hmotnostního filtru často nedovoluje odlišit ionty s blízkými hmotnostmi. Některé hmotnostní interference lze eliminovat pomocí energiového filtru. Hmotnostně interferující jednoatomové ionty a ionizované molekuly mají odlišné energiové rozdělení, které je způsobeno jejich rozdílnou stabilitou a mechanismy odprašování. Emise molekul s vyšší kinetickou energií než jejich disociační energie je málo pravděpodobná. Počet molekul s rostoucí energií, se kterou opouštějí povrch, tedy prudce klesá.
- V hmotnostních spektrech se často vyskytují tzv. klastry. Odprašování těchto částic se vysvětluje dvěma mechanismy :
  - První předpokládá, že se klastry tvoří až po odprašení jednotlivých atomů, které mohou pocházet z různých míst analyzovaného povrchu (ACM – Atomic Combination Model). Tento proces se týká v naprosté většině dvou- až tříatomových klastrů (molekul), pravděpodobnost vytvoření molekuly s vyšším počtem atomů je minimální. Takto vytvořené molekuly mají rovněž užší energiové rozdělení.
  - Druhý model předpokládá emisi klastrů přímo z matrice vzorku, tudíž se zachovává třídímní uspořádání atomů ve vzorku (DEM – Direct Emission Model). Pokud se vyskytne ve spektru iont víceatomové molekuly, pak s velkou pravděpodobností se vazby v molekule obsažené nachází i na povrchu studovaného vzorku.
- Přítomnost energiového filtru před hmotnostním analyzátozem umožňuje separaci částic s odlišným energiovým rozdělením. Do hmotnostního filtru pak vstupují jen částice s optimální energií, čímž se zvýší jeho rozlišení. Odstíní se rovněž vysokoenergiové částice, které zvyšují pozadí v hmotnostních spektrech.

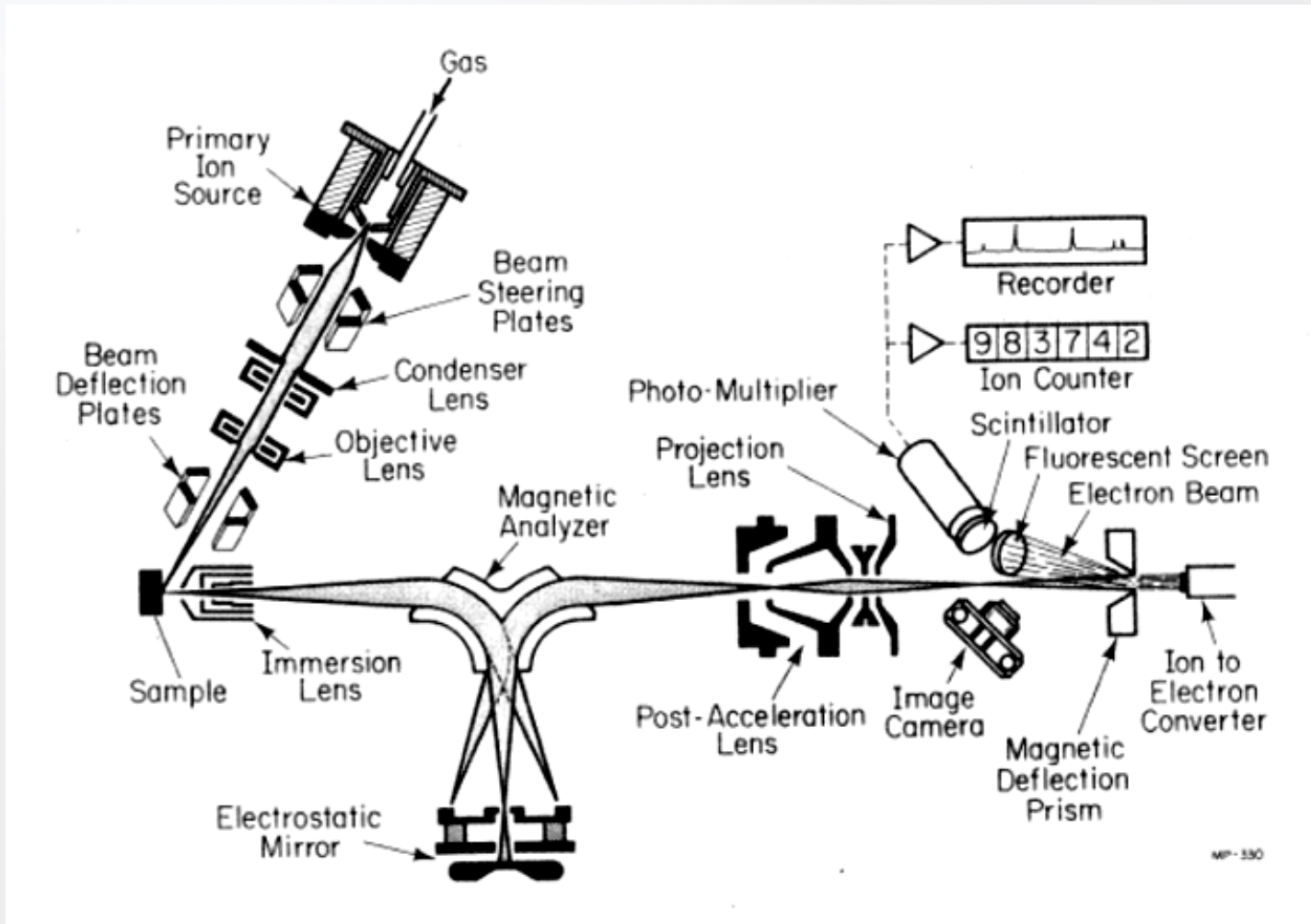
Schéma optického systému Balzers. Vlevo je tříelektrodová extrakční optika. Mezi touto optikou a kvadrupólem je optika iontového zdroje pro metodu RGA (Residual Gas Analysis).



Řez 3D modelem optického systému tvořeného šestielektrovou vstupní optikou a energiovým analyzátozem se zobrazenými trajektoriemi iontů.

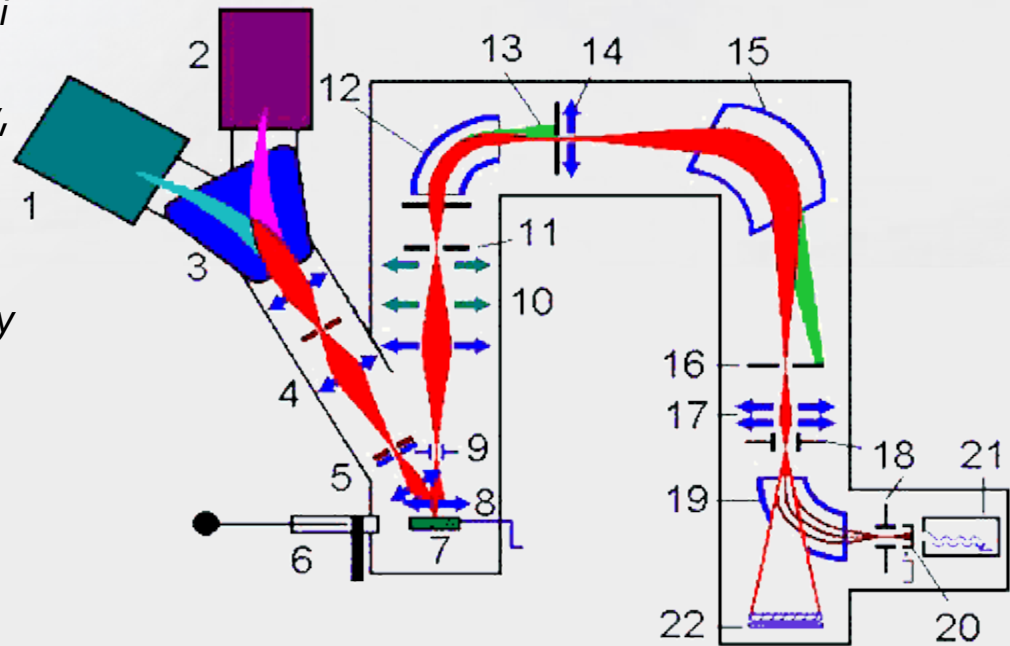


# Cameca IMS 300

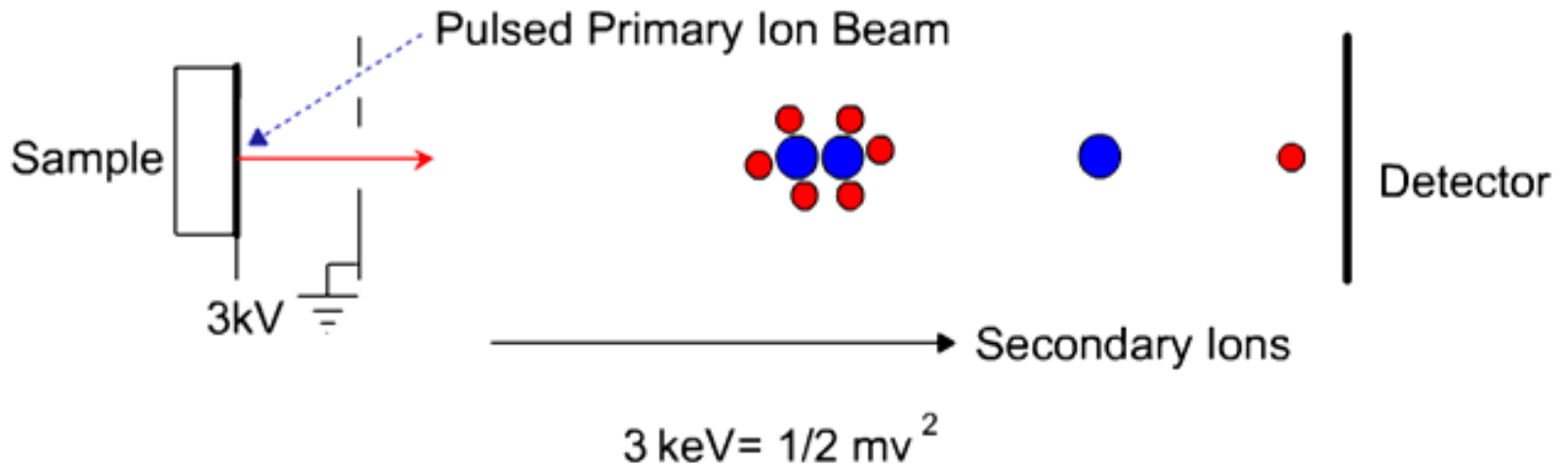


# SIMS spektrometr s dvojitou fokusací

*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



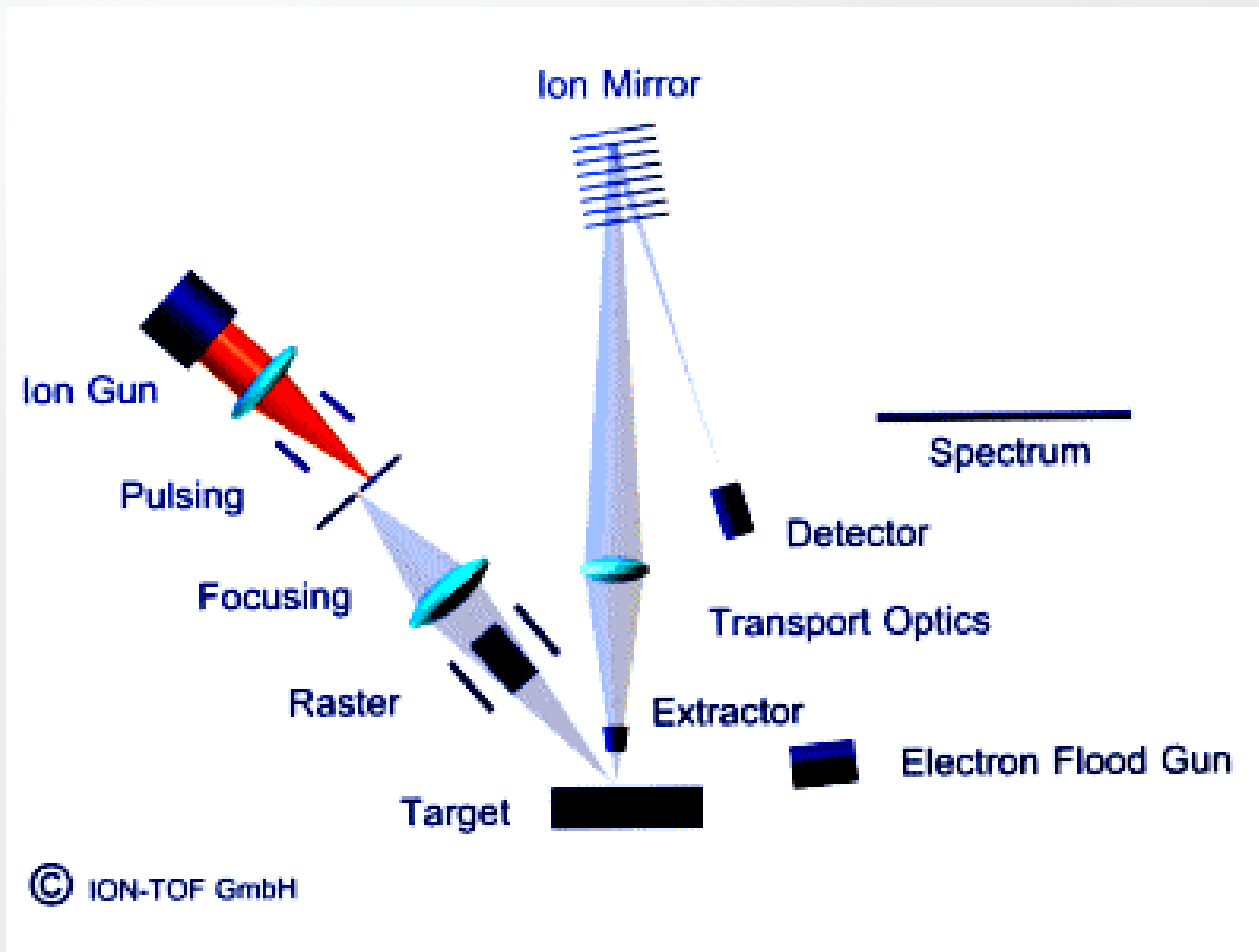
Measure spectrum in flight time:  $t = k(m)^{1/2}$

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

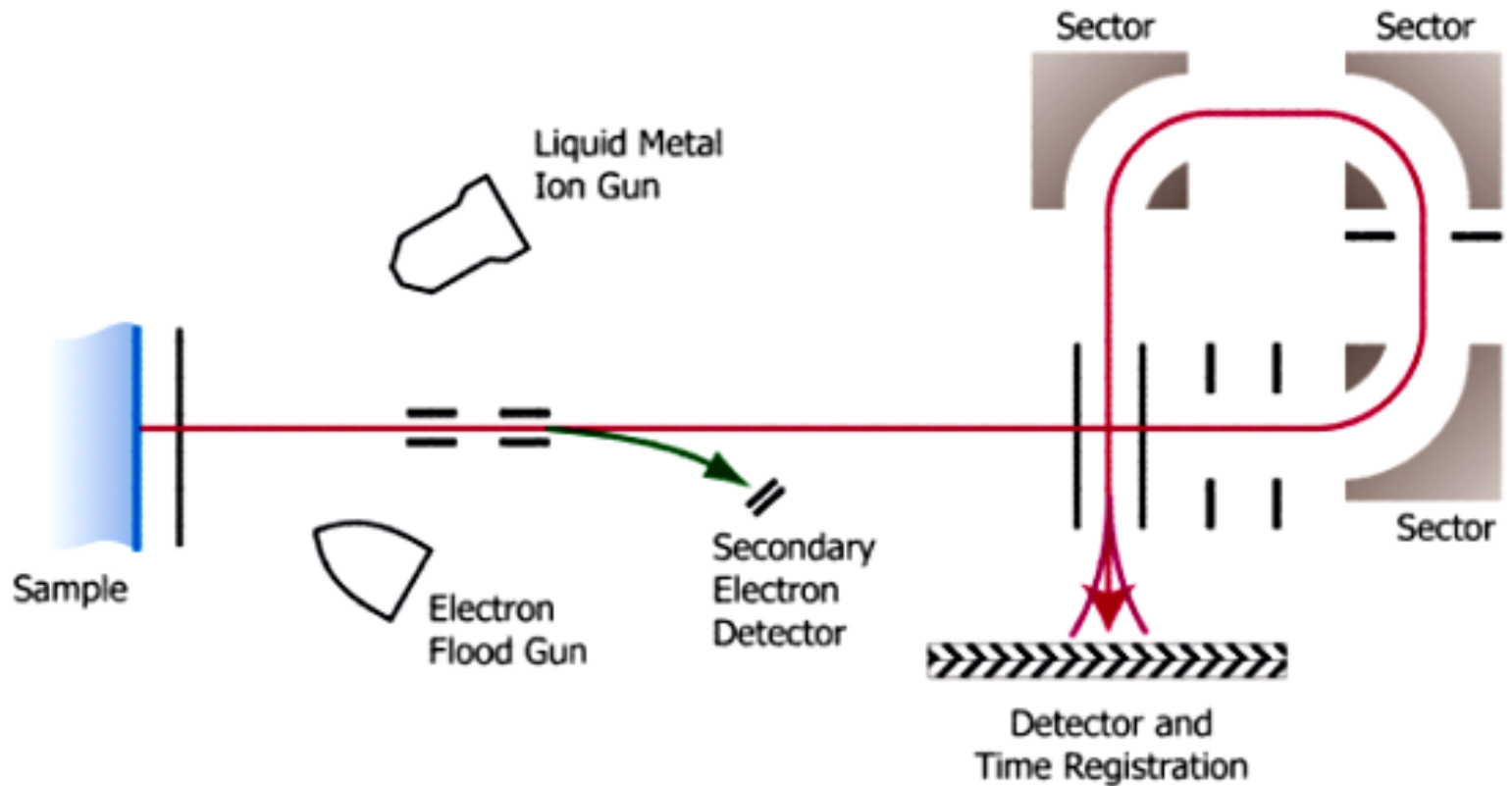
Light ions arrive at the detector first, with sequentially heavier ions following later in time. Each pulse of primary ions produces a full mass spectrum of Secondary Ions



# TOF SIMS

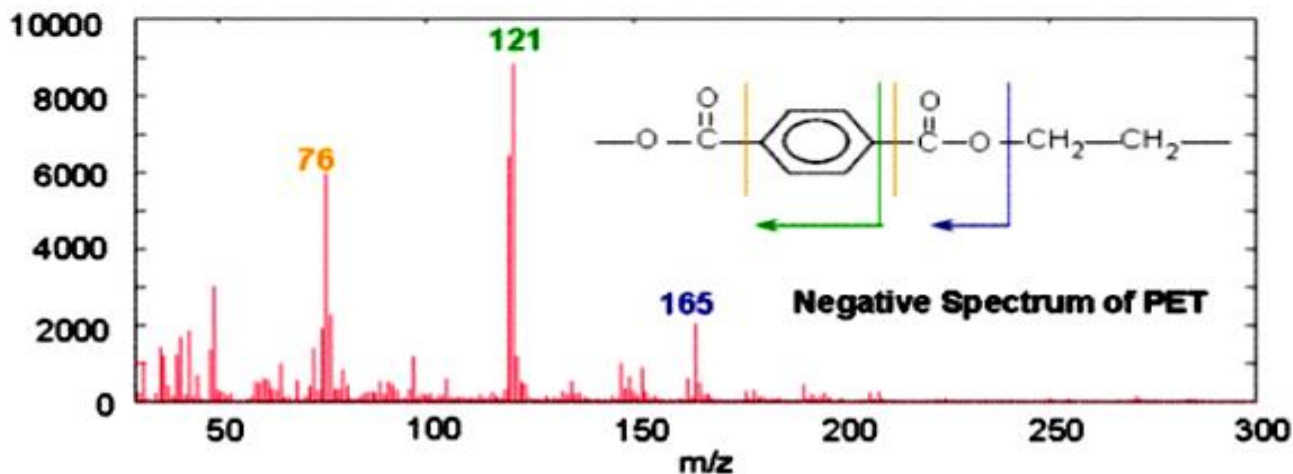
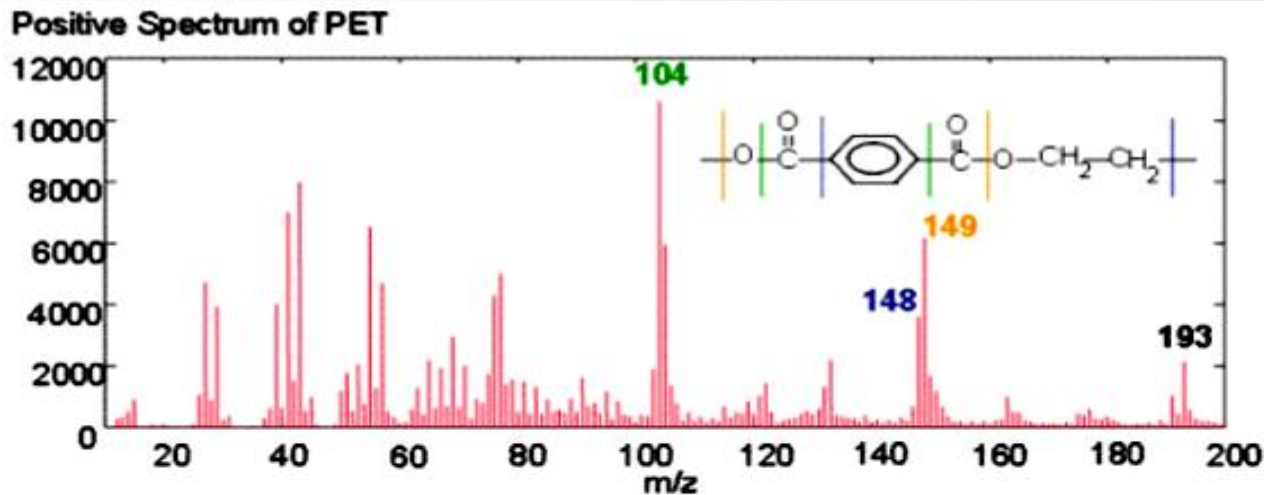


# SIMS – TOF spektrometr



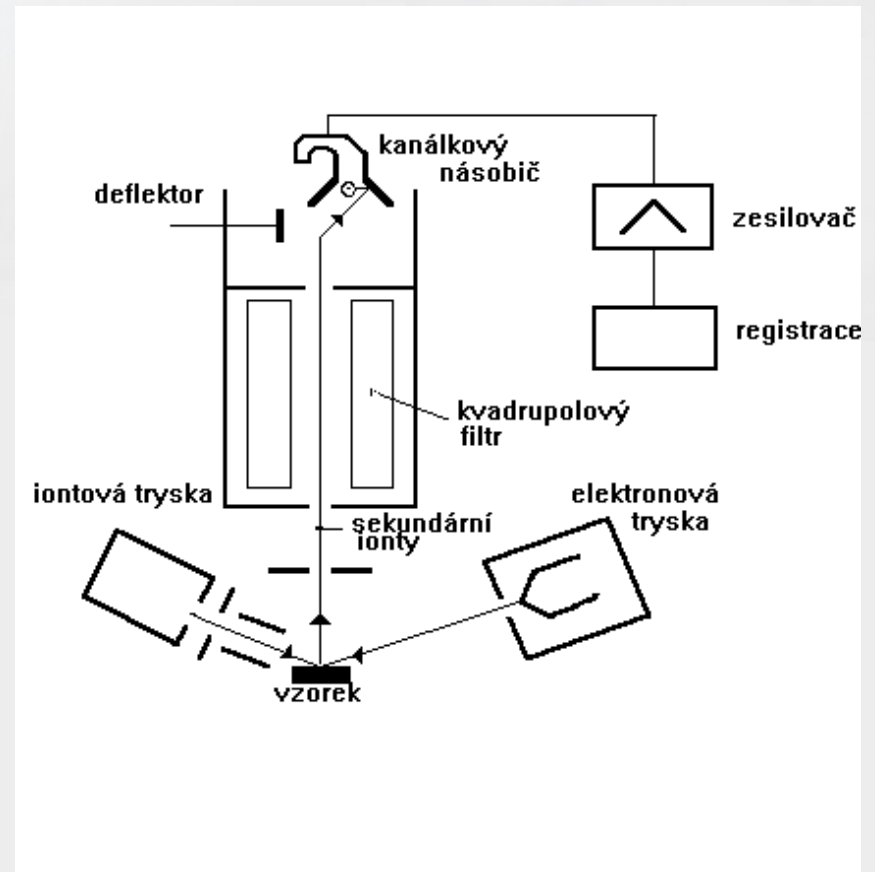
The Detector records the mass of each Secondary Ion. It also records the X and Y location on the sample surface which allows an Ion image of the sample surface to be produced.

# Typické spektrum polyethylen tereftalát



# Schéma iontového mikroanalyzátoru

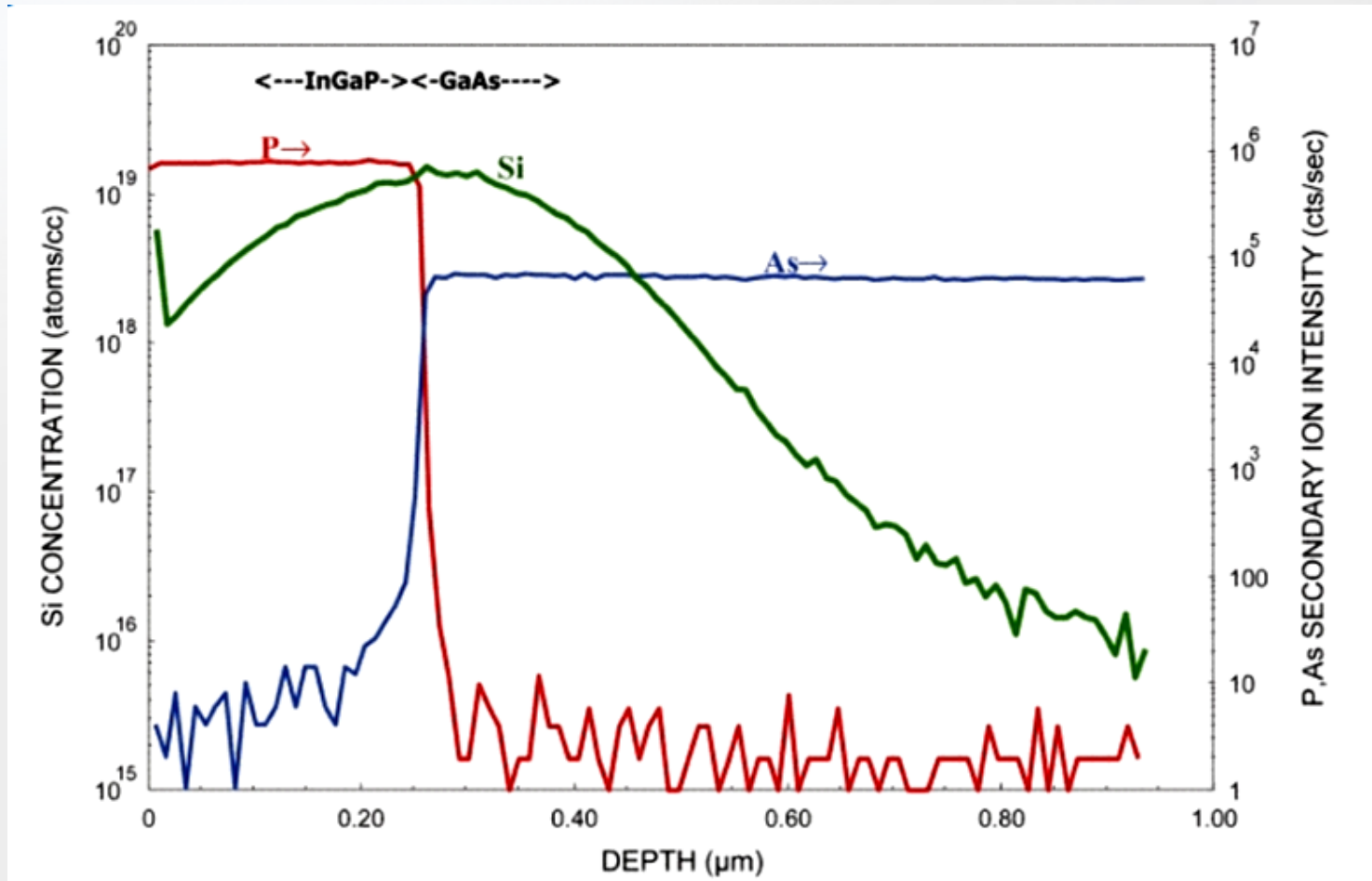
- Zařízení pracuje s velmi nízkým tlakem v komoře vzorku  $10^{-8}\text{Pa}$ , který je nezbytný pro zabránění kontaminace povrchu vzorku a pro zajištění dostatečně velké střední volné dráhy sekundárních iontů



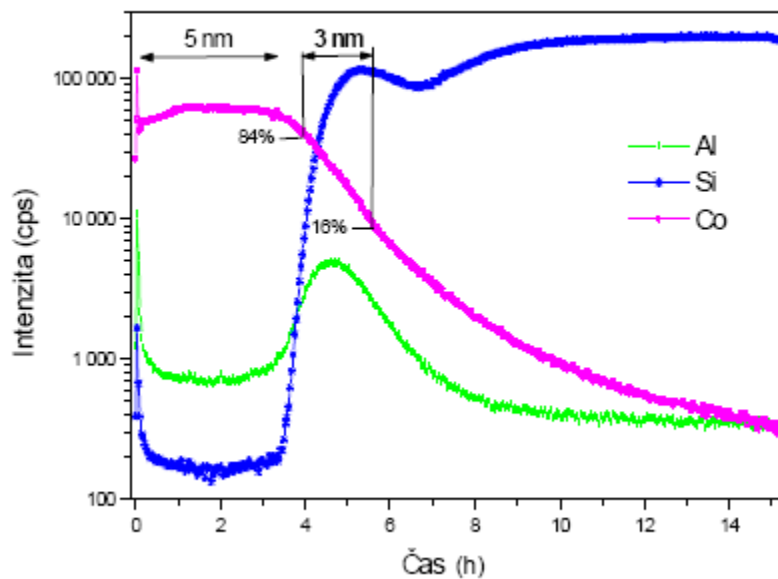
# Aplikace SIMS

- 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

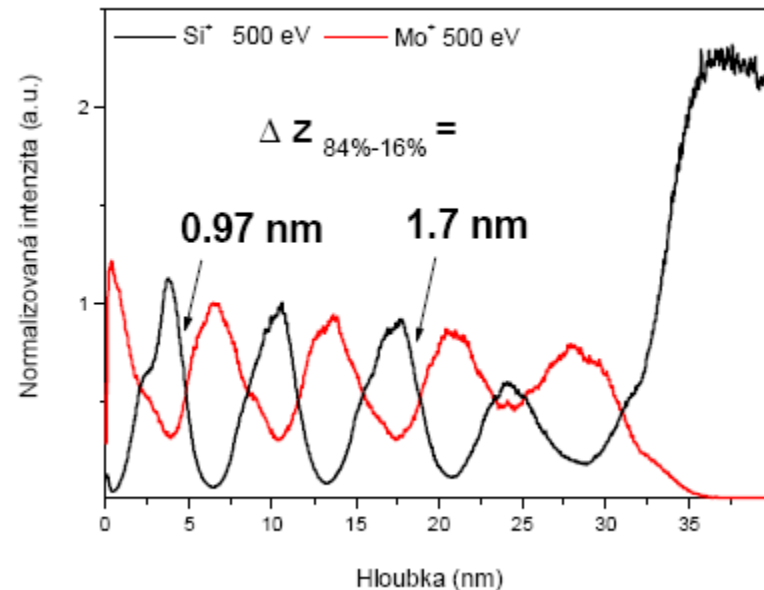
# Hlubkový profil InGaP/GaAs s implantovaným Si



# Hloubkové profily tenkých vrstev

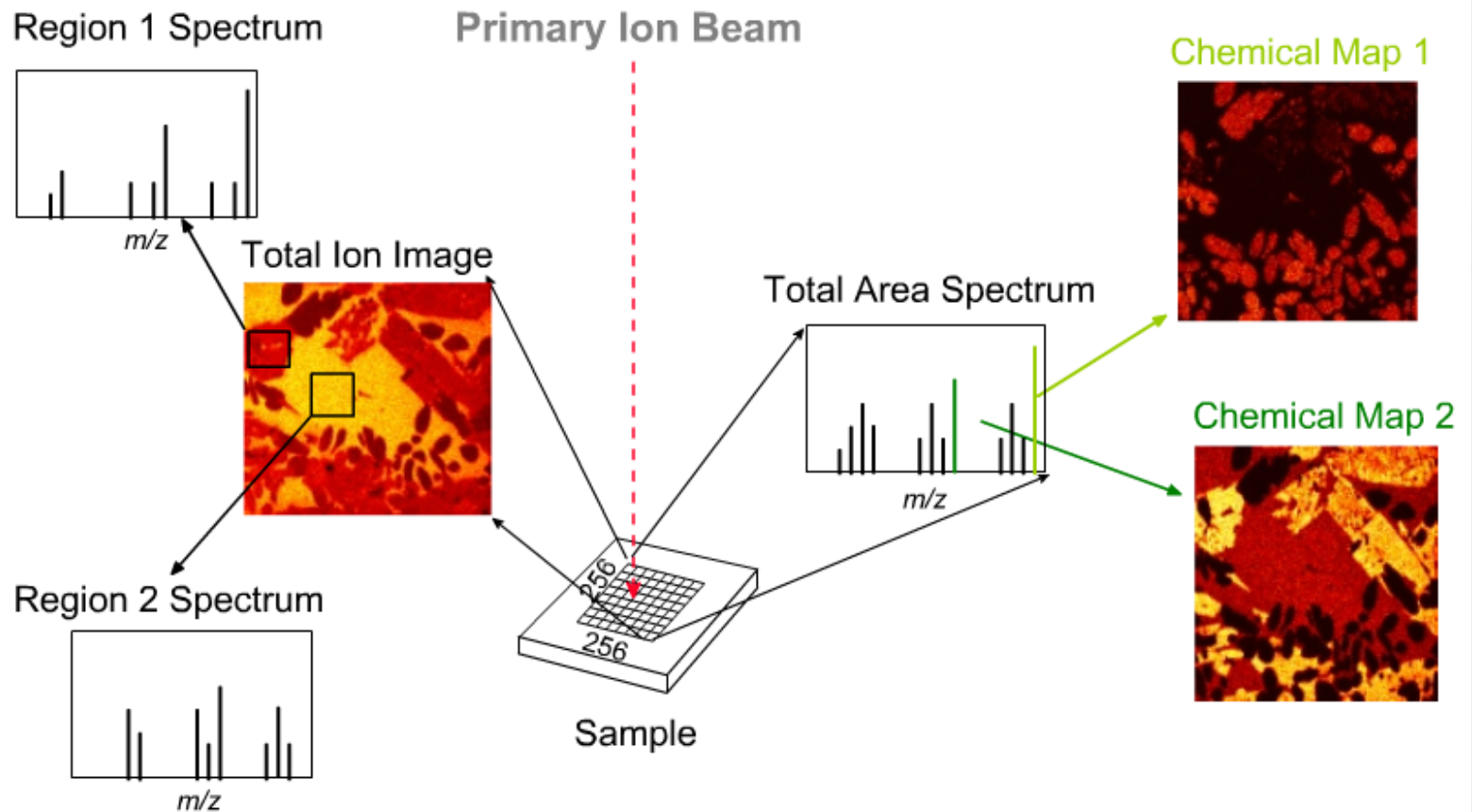


Hloubkový profil vrstvy Co (5 nm) na Si



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.

# SNMS - Secondary Neutral Mass Spectroscopy

- Metoda SNMS je založena z velké části na stejných fyzikálních principech jako metoda SIMS. Hlavní rozdíl spočívá v tom, že SNMS analyticky využívá signálu odprašených neutrálních částic a signál sekundárních iontů potlačuje.
- U metody SIMS je ionizace způsobena dynamikou samotného vytržení (emise) částice z povrchu terče. Při tom probíhá komplikovaný kvantově chemický proces excitace a přerozdělování náboje a obecně zde nelze jev emise a jev ionizace od sebe oddělit.
- Naproti tomu u SNMS jsou tyto dva procesy od sebe odděleny. Odprašované neutrální částice jsou nad povrchem následně ionizovány externím zdrojem. Hlavní výhoda spočívá v tom, že signál odprašovaných neutrálních částic není téměř závislý na matricovém jevu a to podstatně usnadňuje kvantitativní analýzu.
- V porovnání s přístroji SIMS musí být SNMS spektrometr navíc vybaven zdrojem následné ionizace neutrálních částic a elektrodami na potlačení (odklonění) sekundárních iontů a iontů zbytkových plynů vakuové komory.

# 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).

