Распыление $CaCo_3$ мишени при бомбардировке кластерными ионами Bi_m^+

Ш.Дж. Ахунов*, Д.Т. Усманов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, ул. Дурмон йули 33, 100125 Ташкент, Узбекистан

Получена 15.02.2021

* Corresponding author: e-mail a.shovkatjon@mail.ru Phone: +998 71 262 32 54

Приведены экспериментальные результаты измерения выхода вторичных ионов и нейтральных атомов кальция при бомбардировке $CaCO_3$ мишени кластерными ионами Bi_m^+ (m=1–5) в диапазоне энергий 1–10 кэВ. В масс-спектрах вторичной ионной эмиссии $CaCO_3$ мишени преобладали атомарные ионы кальция. Это обстоятельство связано с малыми потенциалами ионизации атомов кальция и соответственно высокой эффективностью ионизации при распылении. Рассчитаны выходы вторичных ионов и нейтральных атомов кальция при бомбардировке $CaCO_3$ мишени кластерными ионами Bi_m^+ (m=1-5) в диапазоне энергий 1-10 кэВ. Выявлено, что по сравнению с выходом вторичных ионов кальция наблюдается более выраженный неаддитивный рост нейтральных атомов с увеличением количества атомов в бомбардирующих кластерных ионах.

Ключевые слова: вторично-ионная масс-спектрометрия, кластерный ион, ионный источник Bi_m^+, неаддитивные эффекты, поверхностная ионизация.

The experimental results of measuring the yield of secondary ions and neutral calcium atoms under the bombardment of a $CaCO_3$ target with cluster ions Bi_m^+ (m = 1–5) in the energy range 1–10 keV have been presented. Atomic calcium ions predominated in the mass spectra of secondary ionic emission of the $CaCO_3$ target. This circumstance is associated with low ionization potentials of calcium atoms and, accordingly, high ionization efficiency under sputtering. The yields of secondary ions and neutral calcium atoms are calculated under the bombardment of a $CaCO_3$ target with cluster ions Bi_m^+ (m = 1–5) in the energy range 1–10 keV. It was revealed that, in comparison with the yield of secondary calcium ions, a more pronounced non-additive rise of neutral atoms with an increase in the number of atoms in bombarding cluster ions is observed

Keywords: secondary ion mass spectrometry, cluster ion, ion source of Bi_m^+, non-additive effects, surface ionization.

I. Введение

Исследование различных эмиссионных процессов при взаимодействии кластерных, молекулярных и многозарядных ионов с поверхностью твердого тела вызывает устойчивый интерес как в плане фундаментальных аспектов взаимодействия ионов с поверхностью, так и в связи с широкими перспективами усовершенствования метода анализа вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) [1-5]. Прикладной аспект этого интереса достаточно очевиден. Применение молекулярной бомбардировки рассматривается как реальная возможность адаптации ВИМС к возрастающим требованиям наноразмерных технологий и для анализа сверхтонких профилей в полупроводниках. Увеличение выхода больших молекул в сотни

и тысячи раз при переходе к бомбардировке кластерными ионами приводит не только к количественному, но и качественному прорыву в использовании динамического метода ВИМС для анализа органических и биоорганических материалов. Однако не менее важны фундаментальные аспекты взаимодействия кластерных ионов с поверхностью твердого тела, поскольку ясное понимание физики данного явления приведет к более целенаправленному и полному его использованию в современных технологиях.

Нарастающий интерес по применению кластерных бомбардирующих ионов для нужд вторично-эмиссионных методов анализа поверхности твердого тела (cluster SIMS) стимулирует исследования по выявлению механизмов, приводящих к неаддитивному росту выхода вторичных ионов. При бомбардировке металлов атомными и полиатомными ионами с энергией в несколько килоэлектронвольт происходит испускание нейтральных, возбужденных и заряженных (атомы, молекулы и кластеры) частиц [6-7]. Бомбардировка тяжелыми кластерными ионами приводит к достижению высокой плотности выделения энергии в приповерхностном слое мишени при относительно небольших кэВ-ных энергиях бомбардирующих ионов, когда проникновение ионов в глубь мишени невелико. При этом экспериментально обнаруживается ряд новых особенностей в эмиссионных явлениях, среди которых отметим резкое неаддитивное усиление выхода кластерных и молекулярных вторичных ионов [8]. В работе [9] авторы исследовали общий выход распыления мишеней из золота и серебра при бомбардировке кластерами Au_n (n=1–13). Измерения осуществлялись в широком диапазоне падающей энергии на атом (от 20 кэВ /атом до 5 МэВ/атом). Наблюдались большие нелинейные эффекты в выходах распыления. С.Н. Морозов и У.Х. Расулев [10] впервые обнаружили эффект существенного увеличения выхода атомарных ионов тантала, имеющих квазитепловые энергии, с ростом количества атомов в бомбардирующих кластерных ионах золота. Они экспериментально исследовали эмиссию атомарных и кластерных ионов при распылении танталовой мишени кластерными ионами золота в диапазоне энергий бомбардирующих ионов 6−21 keV. Полученные результаты экспериментально доказывают наличие тепловых пиков при кластерной бомбардировке и их вклад в эмиссию атомарных ионов.

До сих пор слабо исследован выход нейтральных частиц при кластерной бомбардировке. Большинство традиционных способов детектирования нейтральных частиц трудно применить при кластерной бомбардировке из-за малых токов кластерных ионов, получаемых с использованием имеющихся ионных источников. Нами разработана оригинальная методика детектирования нейтральных распыленных атомов и молекул с помощью поверхностной ионизации (ПвИ) на окисленных поверхностях тугоплавких металлов с высокой работой выхода. Совместное комплексное исследование эмиссии ионов и нейтральных атомов при кластерной бомбардировке представляет интерес как с точки зрения фундаментальной науки, поскольку является почти не исследованной областью, так и для усовершенствования метода детектирования нейтральных атомов при распылении [11, 12].

В данной работе приведены результаты измерения выхода вторичных ионов и нейтральных атомов кальция при бомбардировке $CaCO_3$ мишени кластерными ионами Bi_m^+ (m=1–5) в диапазоне энергий 1–10 кэВ.

II. Экспериментальная часть

Измерения проводили на установке, имеющей в своем составе источник кластерных ионов висмута, магнитный сепаратор первичных ионов, поверхностной ионизационный эмиттер из вольфрамовой фольги (рис. 1) и магнитный анализатор вторичных ионов на базе статического масс-спектрометра МИ-1201Т, подробно описанный в [7].

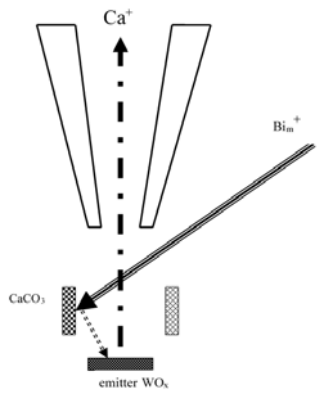


Рисунок 1. Конструкция системы электродов с WO_x эмиттером для поверхностной постионизации атомов кальция, распыленных при бомбардировке $CaCO_3$ мишени кластерными ионами Bi_m^+.

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.

Для измерения спектров вторичной ионной эмиссии использовали типовую схему SIMS с источником бомбардирующих кластерных ионов Bi_m^+ (m=1–5) в диапазоне энергий 1–10 кэВ. Работа источника основана на испарении атомов висмута в контейнере, расположенном на дне анодно-ионизационной камеры, образовании кластеров при истечении паров из сопла диаметром 50 мкм и последующей их ионизации в пространстве протяженной анодно-ионизационной камеры. Бомбардировку $CaCO_3$ мишени кластерными ионами проводили под углом 45°, а сбор вторичных ионов осуществляли по нормали к поверхности, при этом на мишень подавали положительный потенциал 2000 В. Плотность тока первичных ионов Bi_m^+ на мишень составляла 0.05–5 мкА/см^2 для разных m. На стадии измерений вакуум был не хуже 2×10^{-6} Па.

Для измерения выхода нейтральных атомов кальция при распылении $CaCO_3$ мишени методом ПвИ разработана и изготовлена измерительная система. Первичные кластерные ионы Bi_m^+ бомбардируют исследуемую $CaCO_3$ мишень под углом 45°. Определенная часть распыленных из мишени частиц попадает из окисленного вольфрама на эмиттер, нагретый до оптимальной рабочей температуры. На поверхности эмиттера происходят диссоциация распыленных частиц и десорбция образующихся в процессе ПвИ атомарных ионов Ca^+, которые идентифицируются и детектируются во вторичном тракте масс-спектрометра.

III. Описание и анализ результатов

Проведены сравнительные исследования распыления $CaCO_3$ мишени в виде ионов и нейтральных частиц при бомбардировке кластерными ионами Bi_m+ в диапазоне энергий 1–10 кэВ с целью выявления общих характеристик эмиссии ионов и нейтральных частиц и подтверждения корректности разрабатываемой методики ПвИ-спектрометрии.

В масс-спектрах вторичной ионной эмиссии $CaCO_3$ мишени наблюдался большой выход атомарных ионов кальция. Это обстоятельство связано с малыми потенциалами ионизации атомов кальция и соответственно высокой эффективностью ионизации при распылении. Выход вторичных ионов Ca^+ в зависимости от энергии бомбардирующих ионов приведен на рис. 2. Выход низкоэнергетичных атомарных ионов, приведенный к току первичных ионов, резко возрастает с ростом энергии бомбардирующих ионов и количества составляющих их атомов. Характерной особенностью кластерной бомбардировки является неаддитивный рост выхода вторичных частиц, особенно многоатомных, с увеличением количества атомов в бомбардирующих ионах. Фактор неаддитивности выхода распыленных заряженных частиц определялся по формуле [13]:

$$K_{m,m'} = m'Ym / mY_{m'},$$

где Y_m и $Y_{m'}$ – выходы вторичных ионов при бомбардировке кластерными ионами, содержащими m и m' атомов с одинаковой энергией на атом. Коэффициенты $K_{m,m'}$ характеризуют дополнительный неаддитивный рост выхода вторичных частиц при переходе от бомбардирующих кластерных ионов, состоящих из m' атомов, к ионам с m атомами.

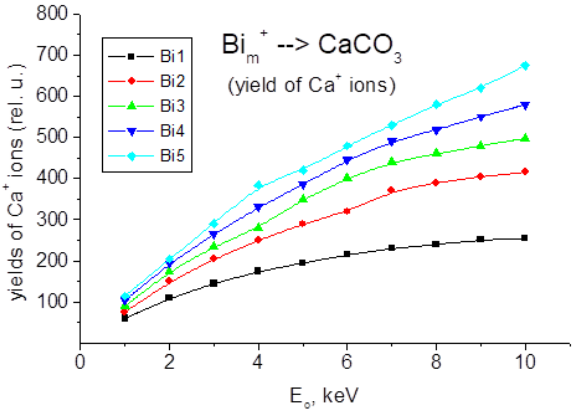


Рисунок 2. Выход вторичных ионов Ca^+ при бомбардировке $CaCO_3$ мишени кластерными ионами Bi_m^+ (m=1–5) в зависимости от энергии бомбардирующих ионов.

Характерно, что коэффициенты неаддитивности имеют тенденцию к росту при уменьшении энергии приходящейся на атом в бомбардирующем кластерном ионе (рис. 3). Здесь, K – фактор неаддитивности выхода вторичных ионов, $K12$-$K15$ переход от m=1 к m =5.

Подобная тенденция наблюдалась ранее и для выхода вторичных кластерных ионов при бомбардировке ряда металлов и кремния различными кластерными ионами [14]. Рост коэффициентов неаддитивности при уменьшении энергии бомбардирующих кластерных ионов вплоть до 1 кэВ на атом, вероятно, указывает на то, что неаддитивность не связана с плотностью и нелинейностью каскадов столкновений, поскольку в этой области энергий преобладают линейные каскады.

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.

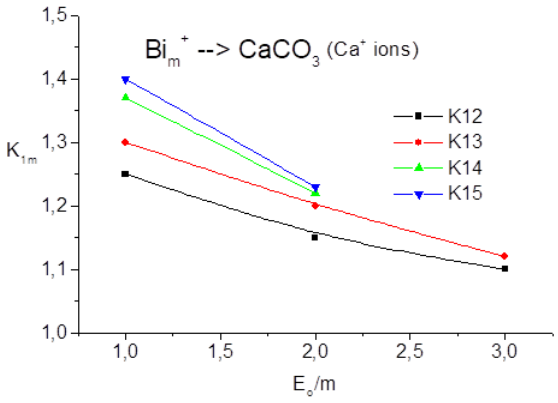


Рисунок 3. Графики зависимости коэффициентов неаддитивности выхода вторичных ионов Ca^+ от энергии, приходящейся на атом в бомбардирующих кластерных ионах Bi_m^+.

Для более полного выявления особенностей распыления твердого тела при кластерной бомбардировке целесообразно, наряду с исследованием вторичной ионной эмиссии, провести измерение нейтрального компонента распыления. Большинство известных способов детектирования нейтрального компонента распыления трудно применить при кластерной бомбардировке вследствие малых токов кластерных ионов. В работе [15] разработана весьма чувствительная методика регистрации нейтральных частиц с помощью ПвИ. Применение этой методики для детектирования нейтрального компонента распыления может привести к разработке нового метода анализа поверхности, существенно расширяющего и дополняющего известный метод ВИМС.

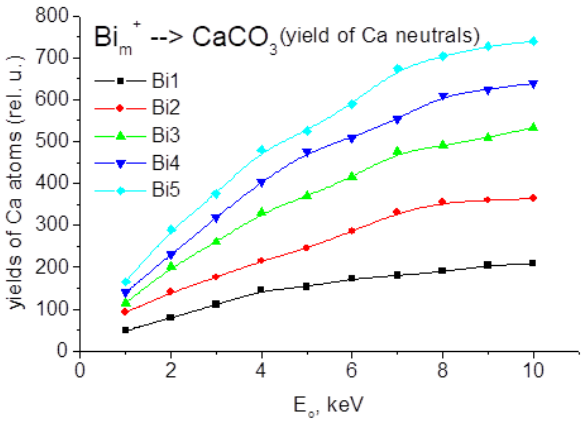


Рисунок 4. Графики зависимости выхода нейтральных атомов кальция, распыленных с поверхности $CaCO_3$ мишени и конвертированных в положительные ионы Ca^+, от энергии бомбардирующих кластерных ионов висмута.

На рис. 4 приведены графики зависимости выхода нейтральных атомов кальция, распыленных с поверхности $CaCO_3$ мишени и конвертированных в положительные ионы Ca^+, от энергии бомбардирующих кластерных ионов висмута. По сравнению с выходом вторичных ионов Ca^+ наблюдается более выраженный неаддитивный рост нейтральных атомов с увеличением количества атомов в бомбардирующих кластерных ионах. Видно по кривым, что выход распыленных нейтральных атомов кальция резко увеличивается для кластерных ионов Bi_m^+ (m=1–3), начиная с энергии 2 кэВ. На рис. 5 приведены графики зависимости коэффициентов неаддитивности выхода нейтральных атомов кальция от энергии, приходящейся на атом в бомбардирующем кластерном ионе Bi_m^+ (m=1–5) при распылении $CaCO_3$ мишени.

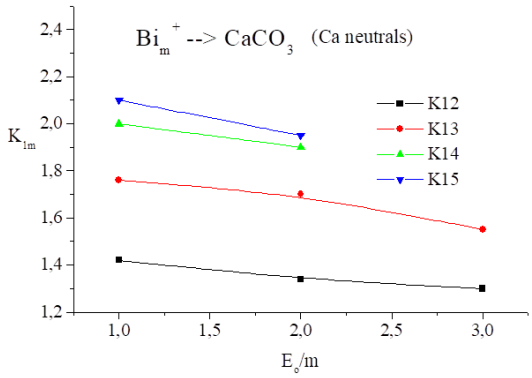


Рисунок 5. Графики зависимости коэффициентов неаддитивности выхода нейтральных атомов кальция от энергии, приходящейся на атом в бомбардирующем кластерном ионе Bi_m^+ (m=1–5) при распылении $CaCO_3$ мишени.

Коэффициенты неаддитивности выхода распыленных нейтральных атомов кальция превышают соответствующие коэффициенты для выхода вторичных ионов и так же имеют тенденцию к уменьшению с ростом энергии бомбардирующих ионов. Превышение коэффициентов неаддитивности выхода нейтралей по сравнению с ионами, возможно, связано с некоторым уменьшением коэффициентов ионизации с ростом количества атомов в бомбардирующем ионе. Механизмы, приводящие к уменьшению коэффициентов ионизации, могут быть связаны как с локальной очисткой поверхности в результате удара кластерного иона, так и с возникновением режима теплового пика при кластерной бомбардировке.

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.

IV. Заключение

Проведены исследования выхода вторичных ионов и нейтральных атомов кальция при бомбардировке $CaCO_3$ мишени кластерными ионами Bi_m^+ (m=1–5) в диапазоне энергий 1–10 кэВ. Коэффициенты неаддитивности выхода атомов и ионов кальция уменьшаются с ростом энергии бомбардирующих кластерных ионов. Экспериментальные результаты показывают, что коэффициенты неаддитивности выхода нейтралей, по сравнению с ионами, выше. Это, возможно, связано с некоторым уменьшением коэффициентов ионизации с ростом количества атомов в бомбардирующем ионе.

Результаты проведенных исследований важны для более глубокого понимания процессов вторичной ионной эмиссии и распыления органических пленок, полупроводников и многокомпонентных соединений при бомбардировке кластерными и многозарядными ионами. Результаты данных исследований служат научной основой разработки и применения чувствительных поверхностно-ионизационных методов диагностики поверхности для нужд нанотехнологии.

Благодарности. Авторы выражают глубокую благодарность и признательность У.Х. Расулеву за неоценимую помощь при работе над данной статьей.

Метаданные

Sputtering of $CaCO_3$ target under Bi_m^+ cluster ions bombardment

Sh.Dj. Akhunov, D.T. Usmanov

Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Uzbek Academy of Sciences, Durmon Yoli st., 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan

The experimental results of measuring the yield of secondary ions and neutral calcium atoms under the bombardment of a $CaCO_3$ target with cluster ions Bi_m^+ (m=1–5) in the energy range 1–10 keV have been presented. Atomic calcium ions predominated in the mass spectra of secondary ionic emission of the CaCO3 target. This circumstance is associated with low ionization potentials of calcium atoms and accordingly, high ionization efficiency under sputtering. The yields of secondary ions and neutral calcium atoms are calculated under the bombardment of a $CaCO_3$ target with cluster ions Bi_m^+ (m = 1–5) in the energy range 1–10 keV. It was revealed that in comparison with the yield of secondary calcium ions a more pronounced non-additive rise of neutral atoms with an increase in the number of atoms in bombarding cluster ions is observed.

Keywords: secondary ion mass spectrometry, cluster ion, ion source of Bi_m^+, non-additive effects, surface ionization

Литература (References)

[1] M.J. Van Stipdonk, in TOF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry, edited by J.C. Vickerman, D. Briggs, D. (Huddersfield: IM Publ. and Surface Spectra, 2001).
[2] D. Stapel, O. Brox, A. Benninghoven, Applied Surface Sciences **140**, No. 1-2, 156 (1999).
[3] G. Gillen, A. Fahey, Applied Surface Science, **203-204**, 209 (2003).
[4] Y.L. Beyec, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes **174**, No. 1–3, 101 (1998).
[5] R. Heinrich, A. Wucher, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **164-165**, 720 (2000).
[6] J.C. Vickerman, A. Brown, N.M. Reed, Secondary Ion Mass Spectrometry: Principles and Applications (Oxford, Clarendon Press, 1989).
[7] Sputtering by Particle Bombardment, edited by R. Behrisch (Berlin, Springer, 1981).
[8] Sh.Dj. Akhunov, S.N. Morozov, U.Kh. Rasulev, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, **203**, No 3, 146 (2003).
[9] S. Bounaau, A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, D. Jacquet, Y. LeBeyec, M. Pautrat, M. Fallavier, J.C. Poizat, H.H. Andersen, Physiscs Review B **65**, 144106 (2002).
[10] S.N. Morozov, U.Kh. Rasulev, Technical Physics Letters **29**, No 1, 75 (2003).
[11] U.Kh. Rasulev, S.N. Morozov, U. Khasanov and D.T. Usmanov, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, **258**, No 1, 234 (2007).
[12] Sh. Dj. Akhunov, S. N. Morozov, Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques **7**, 580 (2013).
[13] S.F. Belykh, B. Habets, U.Kh. Rasulev, A.V. Samartsev, L.V. Stroev, I.V. Veryovkin, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **164**, 809 (2000).
[14] S.N. Morozov, U.Kh. Rasulev, Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics **70,** No. 6, 990 (2006).
[15] S.N. Morozov, U.Kh.Rasulev, Surface and Interface Analysis **45**, 147 (2013).

Bi_m^+ кластерли ионлар билан бомбардимон қилинганда $CaCO_3$ нишонини чангланиши

Ш.Дж. Ахунов, Д.Т. Усманов

ЎзР ФА Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли кўчаси, 33, Тошкент, Узбекистан

$CaCO_3$ нишонини 1–10 кэВ энергия оралиқларида Bi_m^+ (m=1–5) кластерли ионлар билан бомбардимон қилиш пайтида иккиламчи ионлар ва нейтрал кальций атомларининг чиқишини тажрибавий ўлчаш натижалари келтирилган. $CaCO_3$ нишонини иккиламчи ионлар эмиссия масс-спектрида кальций атом ионлари кўп бўлаяпти. Ушбу ҳолат кальций атомларининг кичик ионлашиш потенциали ва мос равишда юқори ионлашиш самарадорлиги билан боғлиқдир. $CaCO_3$ нишонини 1–10 кэВ энергия оралиқларида Bi_m^+

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.

(m=1–5) кластерли ионлар билан бомбардимон қилиш пайтида иккиламчи ионлар ва нейтрал кальций атомларининг чиқиши ҳисобланди. Аниқландики, иккиламчи ионлар чиқишидан кўра бомбардимон қилаётган кластер ионларини атомлар сонининг ортишида нейтрал атомларнинг янада аниқроқ ноаддитив ўсиши кузатилди.

Калит сўзлар: иккиламчи ионлар масс-спектрометрияси, кластерли ион, Bi_m^+ ионлар манбаси, ноаддитив эффектлар, сирт ионлашиши.

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.