

этого возможно поверхностное окисление малоразмерных частиц титана при осаждении в аргон-кислородной среде. Преобладающим размером частиц покрытия TiO_2+Ti является интервал 50–150 нм. Плотность таких частиц составляет около 10–15 на 1 мкм^2 .

Литература

1. Voevodin A. A., Capano M. A., Safriet A. J., Donley M. S., Zabinski J. S. Applied Physics Letters. 1996. Vol. 69, Issue 2. P. 188–190.
2. Krzanowski J. E., Nainaparampil J. J., Phani A. R. Journal of Vacuum Science & Technology A. 2003. Vol. 21, Issue 6. P. 1829–1836.
3. Jelinek M., Kocourek T., Zemek J., Novotný M., Kadlec Ja. Applied Physics A. 2008. Vol. 93, Issue 3. P. 633–637.
4. Jelínek M., Kocourek T., Kadlec Ja., Zemek J. Laser Physics. 2009. Vol. 19, Issue 2. P. 149–153.
5. О.Н. Горшков, Д.И. Тетельбаум, А.Н. Михайлов. Наноразмерные частицы кремния и германия в оксидных диэлектриках. Формирование, свойства, применение.. Нижний Новгород, 2006. 83с.

Особенности элементного анализа материалов и пленочных покрытий ионно-пучковыми диагностическими методами

*В.К. Егоров, Е.В. Егоров, *М.С. Афанасьев*
ИПТМ РАН, Черноголовка, Московская обл. Россия egorov@iptm.ru
**ИРЭ РАН, Фрязино, Московская обл. Россия*

В работе дана исчерпывающая характеристика методов ионно-пучковой диагностики материалов. Обсуждаются преимущества и недостатки этих методов при анализе объемных материальных мишеней, эпитаксиальных и неэпитаксиальных пленочных покрытий и сухих остатков жидкостей.

Peculiarities of element analysis of materials and film coating by ion-beam diagnostics.
V.K. Egorov, E.V. Egorov, M.S. Afanas'ev. The work presents exhaustive characterization of ion beam methods possibilities for the material diagnostics. The main advantages and imperfections of the methods are discussed by the bulk material analysis as well as epitaxial and nonepitaxial film coatings, dry residues of liquids and solutions.

Ионно-пучковая диагностика вещества представляет собой важную составную часть аналитического инструментария, используемого в различных аспектах анализа материалов [1]. Взаимодействие ионных пучков средних энергий в интервале 0.5-3.5 мегаэлектронвольта характеризуется рядом физических явлений, на базе которых построены методы аналитической диагностики материалов. Основополагающим методом такой диагностики является резерфордское обратное рассеяние (РОР)ионов водорода и гелия на ядрах атомов исследуемых материалов [2]. Такое взаимодействие достаточно точно описывается известной формулой Резерфорда, при этом термин «обратное рассеяние» отражает тот факт, что при рассеянии на большие углы существенно улучшается спектрометрическое разрешение [3]. Торможение ионов также весьма точно описывается формулой Бора. В результате метод РОР оказывается не нуждающимся в стандартах и эталонах, и позволяет давать количественную оценку содержания элементов в материале и их распределения по глубине мишени. Метод является многоэлементным, т.е. позволяет одновременно регистрировать весь элементный ансамбль материала от лития до урана. Метод РОР является единственной абсолютной инструментальной аналитической процедурой, и при этом он, как и остальные ионно-пучковые методы, является неdestructивным, т.е неразрушающим анализируемые мишени. Конечно

термин «неразрушающий» является в значительной мере относительным и определяется дозовыми характеристиками. Аналитические дозы, обычно составляющие значения 10^{10} - 10^{12} ион/см², не наносят регистрируемого ущерба структуре исследуемой мишени, в то время как при дозах 10^{17} - 10^{18} ион/см² структура подвергается существенной деградации вплоть до ее аморфизации. Ионные пучки гелия позволяют диагностировать элементный концентрационный профиль на глубину порядка 1 мкм со стандартным разрешением по толщине для поверхностных слоев $\delta h=10$ нм (в специальной геометрии – до 2 нм). При рассеянии потоков ионов водорода глубина анализа может достигать 10-15 микрометров при стандартном разрешении по толщине около 50 нм. При рассеянии ионов водорода на ядрах легких элементов необходим учет дополнительного параметра – так называемого фактора нерезерфордовского рассеяния, связанного с включением в фактор рассеяния кроме электростатического еще и ядерного вклада [4]. Этот фактор оказывается зависимым как от энергии налетающего иона, так и от величины угла регистрации рассеянного потока. Этот фактор в ряде случаев существенно превосходит резерфордовский вклад и для проведения количественной диагностики должен быть предварительно экспериментально оттестирован. Его полезность для определения содержания легких элементов в материале наглядно демонстрируется сравнением спектров РОР ионов водорода и гелия на ядрах соединения SrTiO₃, которые показаны на рис. 1. Рассеяние ионов гелия позволяет уверенно диагностировать количественное содержание в исследуемой мишени тяжелых элементов, а рассеяние ионов водорода, за счет наличия нерезерфордовского фактора, предоставляет возможность количественно диагностировать контент легких элементов в структуре, в данном случае – кислорода. Поскольку параметры энергетических потерь ионных пучков в материале, а также факторы их резерфордовского и нерезерфордовского рассеяния на ядрах всех элементов таблицы Менделеева хорошо детерминированы, процедура определения элементного состава мишени уверенно выполняется с помощью интерактивных аппроксимационных компьютерных программ [5].

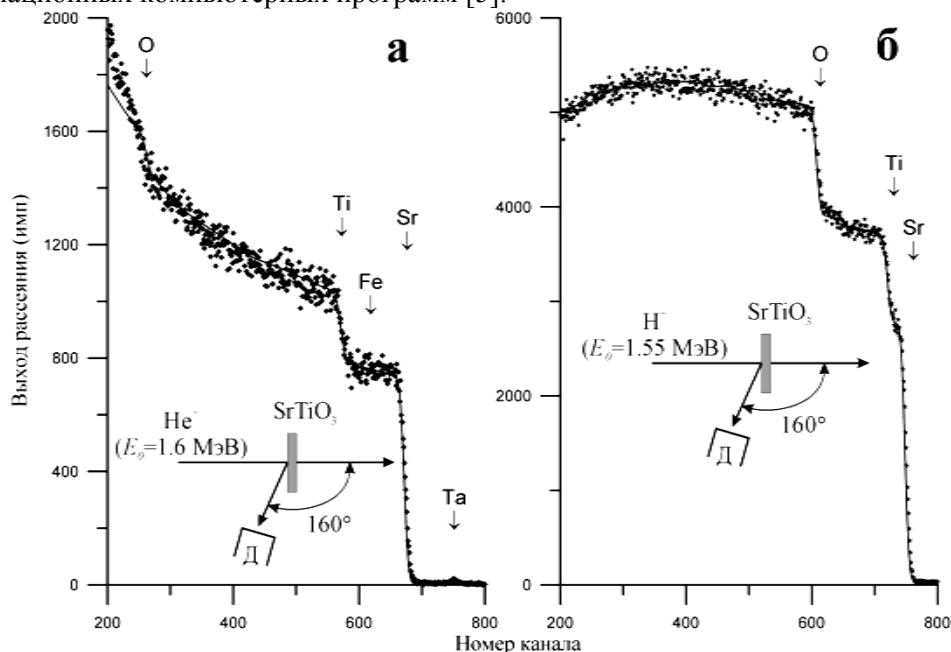


Рис. 1. Спектры РОР потоков ионов He⁺ (а) и H⁺ (б) на стехиометрической монокристаллической мишени SrTiO₃ в положении случайной ориентации относительно направления распространения ионных потоков. Стрелками указаны значения энергий ионов, рассеянных на ядрах атомов, находящихся на поверхности мишени. Геометрия измерений показана на врезках. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал.

Резерфордовское обратное рассеяние, будучи абсолютным диагностическим методом, в то же время характеризуется недостаточной аналитической чувствительностью. В среднем, в рамках этого метода пределы обнаружения примесей в материале находятся на уровне 0.1% ат.

В то же время этот параметр в значительной степени определяется элементарным составом матрицы и условиями измерений. Низкая чувствительность метода РОР с лихвой окупается параллельным применением метода рентгенофлуоресцентного анализа при ионном возбуждении (PIXE) [6]. Этот метод особенно эффективен для диагностики наличия легких элементов. На рис. 2 представлены спектры выхода рентгенофлуоресценции для кристалла SrTiO_3 , полученные при возбуждении пучком ионов водорода и потоком жесткого рентгеновского излучения. Приведенные спектры показывают, что использование ионно-пучкового возбуждения рентгенофлуоресценции весьма эффективно для регистрации характеристических линий низкоэнергетического рентгеновского спектра. В то же время детектирование высокоэнергетических рентгеновских линий лучше выполнять, используя рентгеновское возбуждение. Обладая высокой чувствительностью, метод PIXE не может рассматриваться как процедура количественной элементной диагностики материалов. Во-первых, возможности метода ограничены так называемым матричным фактором, т.е. взаимным влиянием возбуждаемых рентгеновских линий друг на друга. Кроме того, необходимо иметь в виду, рентгеновское излучение испытывает поглощение в исследуемом материале. Поэтому интенсивность выхода рентгенофлуоресцентных линий будет характеризовать слой материала, толщина которого будет определяться фактором поглощения каждой выбранной линии в материале. Например, если регистрировать рентгенофлуоресцентный выход для материала CuF_2 при его возбуждении потоком ионов водорода с энергией 1 МэВ, зарегистрированная линия $\text{FK}\alpha$ будет характеризовать поверхностный слой фторида меди толщиной 130 нм, а линия $\text{CuK}\alpha$ будет соответствовать слою толщиной 5.5 мкм. В то же время метод PIXE является замечательным подспорьем при анализе методом РОР сложных элементных композиций.

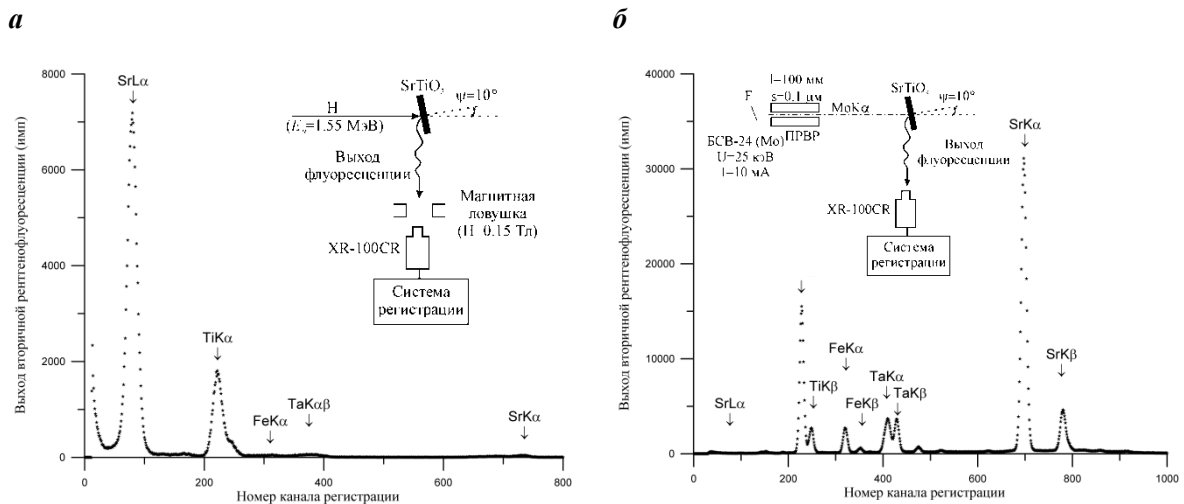


Рис. 2. Спектры выхода рентгеновской характеристической флуоресценции монокристаллической мишени SrTiO_3 , полученные в условиях возбуждения пучком протонов с энергией $E_0=1.55$ МэВ (а) и пучком рентгеновского излучения $\text{MoK}\alpha$, сформированным волноводом-резонатором (б). Энергетическая цена канала 20 эВ/канал.

Еще одной важной возможностью ионно-пучковых аналитических технологий является использование резонансных и пороговых ядерных реакций. Одной из полезных и относительно часто используемых в ионно-пучковой экспериментальной практике является резонансная ядерная реакция $^{27}\text{Al}(p;\gamma)^{28}\text{Si}$. Резонансное поглощение протонов наблюдается при энергии $E_0=0.992$ МэВ. Особенностью этого резонанса является крайне низкая его ширина $\Delta E_0=0.1$ кэВ. Этот резонанс часто используется для калибровки ускорителей заряженных частиц, а также для изучения распределения атомов алюминия по толщине мишени. На основе использования возможностей резонансных и пороговых ядерных реакций построена неразрушающая спектрометрия изотопного анализа материалов [1]. Подробная информация о типах ядерных реакций, их параметрах и возможностях их аналитического применения представлена во втором томе справочника по ионно-пучковому анализу материалов [7]. В то же время

необходимо отметить, что элементный и изотопный анализ на базе спектрометрии регистрации продуктов резонансных и пороговых ядерных реакций является, в отличие от резерфордовского обратного рассеяния, высокочувствительным качественным методом и должен опираться либо на данные РОР, либо на использование стандартов и эталонов.

Особой статьей ионно-пучковой диагностики материалов является анализ содержания в них атомов водорода. Такой анализ выполняется методом спектрометрии ядер отдачи [8,9]. По своей сути, этот метод является зеркальным к методу РОР. Ионы гелия, взаимодействуя с ядрами атомов водорода с структуре изучаемого вещества, передают им значительную энергию. Их часть покидает материал и может быть зарегистрирована стандартными детекторами заряженных частиц. Проблемой этой спектрометрии является разделение потоков выбитых из материала протонов и рассеянных ионов гелия, причем интенсивность последних оказывается много больше интенсивности протонного потока. Вопрос разделения потоков решается установкой перед детектором майларовой пленки толщиной 5-7 мкм, используя факт существенно большего торможения в материале ионов гелия. Однако использование поглотителя ухудшает спектрометрическое разрешение, что в свою очередь ухудшает разрешение по глубине при построении концентрационного профиля распределения атомов водорода по толщине мишени. Это разрешение оказывается не лучше 50 нм. Метод является абсолютной количественной процедурой, однако чаще ориентируется на стандартные образцы [10].

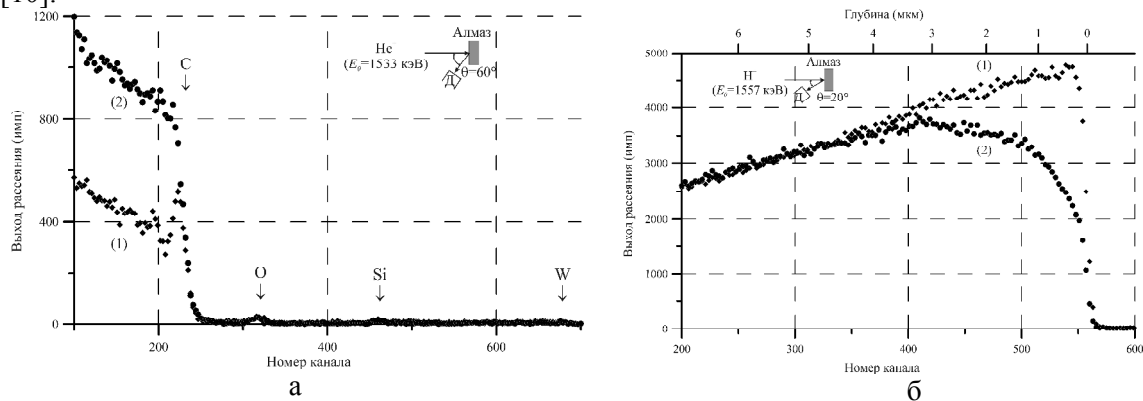


Рис. 3. Спектры РОР потоков ионов He^+ (а) и H^+ (б), полученные для алмазной монокристаллической мишени в условиях осевого каналирования и случайной ориентации относительно направления распространения ионных потоков. Стрелками указаны энергии рассеяния на ядрах атомов, расположенных на поверхности мишени. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал.

Важным аспектом ионно-пучковой диагностики материалов является эффект каналирования ионных пучков в совершенных кристаллических структурах. При распространении ионного потока вдоль упорядоченных атомных цепочек монокристаллических или эпитаксиальных структур существенно уменьшается выход резерфордовского и нерезерфордовского рассеяния ионов, выход продуктов ядерных реакций, интенсивности рентгенофлуоресценции, а также величины интенсивности выхода выбитых атомов водорода. Это явление, называемое каналированием потоков ионов в материале, является эффективным средством как элементного, так и структурного анализа вещества [11,12]. На рис. 3 показаны спектры РОР потоков ионов водорода и гелия, полученные в условиях распространения этих потоков вдоль кристаллографического алмаза (осевого каналирования) и при случайной его ориентации относительно направления распространения ионных потоков. Спектры показывают, что интенсивность рассеяния ионов в условиях каналирования снижается. Пик, наблюдаемый на спектре каналирования ионов гелия в районе 230 канала, соответствует рассеянию на поверхностных ионах. Атомы кислорода и кремния отвечают пленке поверхностного загрязнения толщиной около 8 нм. Вольфрам является собственной примесью данного кристалла алмаза. Каналирование ионов водорода позволяет оценить глубину деканалирования потока. Главной задачей, решаемой методом каналирования

потоков ионов в материалах является прямое тестирование наличия монокристалличности структуры наличия эпитаксиального соответствия в гетероструктурных образованиях.

Ионно-пучковые исследования выполняются с использованием ионно-пучковых аналитических комплексов в условиях среднего вакуума 10^{-6} Торр [13]. В качестве источников потоков ионов средних энергий с $E_0=0.5-3.0$ МэВ используются электростатические ускорители Ван де Граафа, генерирующие пучки с минимальным энергетическим разбросом $\Delta E=0.1-0.5$ кэВ. Нормирование спектров осуществляется путем регистрации полного числа рассеянных ионов. Аналитические дозы, как правило, не превышают значения 10^{12} ион/см². Основным недостатком ионно-пучкового анализа материалов является его относительно высокая стоимость, которая, однако, несравненно ниже данных, получаемых с помощью синхротронных и нейтронных аналитических установок.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты №№15-08-02618, 16-07-00665).

Литература

1. J.R. Bird, J.S. Williams. Ion beams for material analysis. Sidney: Academic Press. 1989. 719 p.
2. Э.Т. Шипатов. Обратное рассеяние быстрых ионов. Теория, эксперимент, практика. Ростов на Дону: изд. Ростовского университета. 1988. 155 стр.
3. Л. Фельдман, Д. Майер. Основы анализа поверхности и тонких пленок. М.: Мир. 1989. 342с.
4. E. Rauhala // NIM. B12 (1985) pp. 447-452.
5. E. Kotai // NIM. B85 (1995) pp. 588-596.
6. Particle-induced X-ray emission spectrometry (PIXE) / Eds. by S.A.E. Johanson, J.L. Campbell, K.G. Malquist. New York: Wiley. 1995. 451 p.
7. J.M. Mayer, E. Remeni. Ion beam handbook for material analysis. v2. Selected Low energy nuclear reaction data. New York: Academic Press. 1977. 388 p.
8. И.П. Чернов, В.Н. Шадрин. Анализ содержания водорода и гелия методом ядер отдачи. М.: Энергоатомиздат. 1988. 129 стр.
9. H. Hofsab. Forward recoil spectrometry. New York: Plenum. 1996. 278 p.
10. В.К. Егоров, Е.В. Егоров, М.С. Афанасьев // Известия РАН, физ. сер. т78(6) (2014) С. 700-704.
11. L.C. Feldman, J.W. Mayer, S.T. Picraux. Material analysis by ion channeling, submicron crystallography. New York: Academic Press. 1982. 300 p.
12. Э.Т. Шипатов. Каналирование ионов. Ростов на Дону: изд. Ростовского университета. 1986. 140 стр.
13. B. Schmidt, K. Wetzig. Ion beam in materials proceeding and analysis. Wien: Springer. 2013. 418p.