

Стимулирование вторичной отрицательной ионной эмиссии имплантацией ионов щелочных металлов в поверхностный слой твердого тела и последующего его нагрева

© **А.А. Алиев**, З.А. Исаханов, З.Э. Мухтаров, М.К. Рузибаева

Институт электроники им. У.А. Арифова АН Республики Узбекистан,
100125 Ташкент, Республика Узбекистан
e-mail: isakhanov@aie.uz

(Поступило в Редакцию 6 февраля 2007 г. В окончательной редакции 7 апреля 2009 г.)

Предложен новый метод стимулирования вторичной отрицательной ионной эмиссии, основанный на имплантации ионов щелочных металлов в поверхностный слой твердого тела и последующем его нагреве при температуре, обеспечивающей оптимальное покрытие поверхности атомами-активаторами (около 0.5 монослоя), щелочными атомами. Показано, что путем подбора дозы имплантации щелочных ионов ($10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) и температуры нагрева поверхности исследуемого образца ($500 - 900^\circ \text{C}$) можно достичь такой степени возобновляемого покрытия поверхности атомами-активаторами, при котором ее работа выхода становится самой минимальной: $e\phi = 1.9 \text{ eV}$ — для молибдена и 2.1 eV — для меди. Установлено, что при таких подобранных величинах дозы имплантации (облучения) и температуры нагрева образца можно за счет диффузии атомов цезия из объема на поверхность достичь такой степени покрытия поверхности, которая сохраняется за время непрерывного распыления поверхности пучком ионов цезия.

Введение

Известно [1], что эмиссия нейтральных распыленных частиц с поверхности при ионной бомбардировке в $10^2 - 10^4$ раз больше, чем эмиссия заряженных распыленных частиц. Поэтому для стимулирования вторичной ионной эмиссии (ВИЭ) и соответственно с целью увеличения чувствительности метода ВИМС применяются различные способы стимулирования. Для стимулирования вторичной положительной ионной эмиссии (ВПИЭ) на поверхность бомбардируемого твердого тела осаждают электроотрицательные атомы различных элементов, в частности кислорода или йода, а для стимулирования вторичной отрицательной ионной эмиссии (ВОИЭ) осаждают электроположительные атомы различных элементов, в частности щелочных металлов [2–5].

Однако эти металлы не получили широкого распространения, так как при использовании стимулирования как ВПИЭ, так и ВОИЭ возникла проблема сохранения степени покрытия поверхности атомами-активаторами на время, необходимое для получения достаточных данных. При реализации метода ВИМС поверхность мишени бомбардируется пучком ионов, и адсорбированный слой распыляется и слетает с поверхности.

С учетом указанных недостатков в последние годы разработаны методы и приемы непрерывного осаждения на поверхность атомов-активаторов во время бомбардировки ионным пучком [6,7]. Однако и в этом случае проблематично сохранение степени покрытия поверхности различными активаторами, которые обеспечивали бы постоянство работы выхода поверхности.

Для этого необходимо устройство для подачи атомов газа-активатора на поверхность твердого тела на время эксперимента. Кроме того, при применении этого метода необходимо проводить сложные расчеты, позволяющие оценить поток частиц газа-активатора на поверхность твердого тела и их обратный отлет с поверхности при ионной бомбардировке [7]. Эти расчеты выполняются с помощью параметров пучка бомбардирующих ионов и потока газа-активатора, падающего на поверхность. Очевидно, следить за постоянством этих параметров во время проведения эксперимента очень сложно, а зачастую невозможно.

На основании вышеизложенного нами предложен новый метод стимулирования ВОИЭ имплантацией ионов щелочных металлов в поверхностный слой твердого тела и последующим его нагревом. Сущность предлагаемого метода заключается в следующем. Исследуемый образец заранее имплантируется ионами цезия с энергией в области $15 - 20 \text{ keV}$ до накопления в поверхностном слое атомов цезия до дозы $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, затем с постепенным повышением температуры образец нагревается. Уровень температуры устанавливается таким, чтобы интенсивность пика отрицательно заряженного атома элемента с малым электронным сродством (например, алюминия $Al = 0.52$) становилась максимальной. При этом считалось, что на поверхности исследуемого образца появляется возобновляемое покрытие из числа имплантированных атомов, обеспечивающее минимальную работу выхода поверхности. После этого проводилось исследование элементного состава поверхности методом ВИМС.

Результаты исследования

Поверхности заранее имплантированных образцов меди, алюминия и оксида кремния бомбардировались ионами цезия с начальной энергией в области 8–10 keV. При этом одновременно с бомбардировкой постепенно поднималась температура поверхности с тем, чтобы зафиксировать ту ее величину для образцов меди и алюминия, при которой интенсивность пиков отрицательно заряженных частиц в масс-спектрометре становилась максимальной.

На рис. 1 представлены две масс-спектрограммы положительно (*a*) и отрицательно (*b*) заряженных распыленных частиц, полученные при бомбардировке поверхности меди пучком ионов цезия с энергией $E = 6.7$ keV. Для надежного их сопоставления обе спектрограммы были получены при одинаковых условиях эксперимента и при одинаковом усилении измерительного тракта.

Видно, что в случае масс-спектрограммы отрицательно заряженных распыленных частиц количество и

интенсивность максимумов различных элементов много больше таковых в случае масс-спектрограммы положительно заряженных распыленных частиц поверхности меди. Обнаруженный экспериментальный факт связан с тем, что при бомбардировке поверхности меди пучком ионов цезия на ней присутствуют адсорбированные атомы цезия, так как коэффициент прилипания их к поверхности близок к единице. Наличие на поверхности адсорбированных атомов щелочных металлов (Na, Rb, K, Cs), как известно, приводит к снижению работы выхода поверхности и соответственно стимулирует ВОИЭ.

Из спектрограммы также видно, что в обоих случаях кроме многочисленных примесей обнаруживаются максимумы окислов меди (CuO , Cu_2O) и соединения HO и H_2O , которые исчезают при дальнейшем распылении поверхности ионной бомбардировкой.

Следует отметить, что интенсивный максимум цезия в масс-спектрограмме положительно заряженных распыленных частиц обусловлен не только распыленными частицами цезия, а также рассеянными с поверхности меди. Поэтому в масс-спектрограмме на рис. 1, *a* максимумы Cu_2 и CsC плохо разрешены, так как они находятся на фоне максимума рассеянного иона цезия.

Однако в процессе исследования ВОИЭ нами замечено, что интенсивность максимумов в спектре отрицательно заряженных частиц нестабильна во времени, что, очевидно, связано с изменением числа адсорбированных атомов при ионной бомбардировке. Это, в свою очередь, приводит к нестабильности работы выхода поверхности, и соответственно значения ВОИЭ также становятся нестабильными. Для устранения данной проблемы было решено, что исследуемый образец должен заранее имплантироваться ионами щелочных металлов до накопления определенной дозы, например до 10^{18} – 10^{19} cm^{-3} , и при исследовании ВОИЭ нагревать его до определенной температуры, при которой на поверхности сохраняется оптимальное покрытие адсорбированных атомов щелочных металлов. Последнее должно оцениваться по достижению максимума (пика) интенсивности элемента с малым электронным сродством, например магния в спектре ВОИЭ. В дальнейших исследованиях был применен разработанный новый метод активирования поверхности исследуемого образца. Для этой цели образец имплантировался ионами цезия до накопления дозы в пределах 10^{18} – 10^{19} cm^{-3} и масс-спектрограммы снимались при температуре образца молибдена, при которой работа выхода его поверхности минимальна и стабильна.

Оценка показала, что в этом случае работа выхода снижается до 1.9 eV и она зависит от сорта образца. Снижение работы выхода поверхности определено с помощью метода, разработанного нами в [8]. Суть данного метода в следующем: поверхность молибдена (или другого металла) по очереди бомбардируется ионами Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ в области значений энергии 3–5 keV и снимаются вольт-амперные характеристики

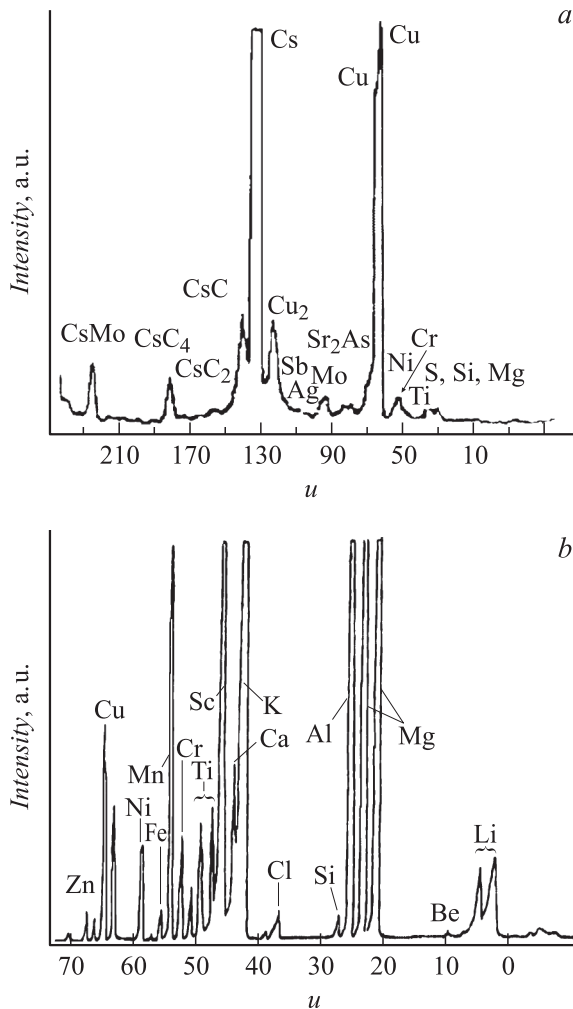


Рис. 1. Масс-спектрограммы положительно (*a*) и отрицательно (*b*) заряженных распыленных частиц с поверхности медной катушки при бомбардировке ионным пучком цезия, $E_0 = 6.7$ keV.

кинетической ионно-электронной эмиссии безынерционным осциллографическим методом, схема установки которого приводится на рис. 2.

Одновременно с ионной бомбардировкой (например, ионным пучком Li^+) поверхность напыляется молекулярным потоком атомов калия. При этом необходимо следить за изменением вольт-амперной характеристики ионно-электронной эмиссии (рис. 3). Изменение вольт-амперной характеристики в процессе напыления поверхности атомами калия фиксируется киноаппаратом с большой скоростью. На рис. 3 приведены следующие процессы: I ряд — толщина адсорбированной пленки еще мала, эмиссия только начинает появляться; II и III ряд — более плотное покрытие калием, вторичная эмиссия увеличилась, причем на осциллограмме (колонка *b*) образовался излом нулевой линии, что указывает на наличие потенциальной электронной эмиссии; IV ряд — максимальное значение вторичной эмиссии; V ряд — эмиссия ионов и электронов, пройдя свой максимум, начинает падать; VI ряд — конец переходного процесса при установившемся значении вторичных токов.

Из осциллограмм вольт-амперных характеристик видно, что при определенной степени покрытия поверхности атомами калия обнаруживается потенциальная электронная эмиссия (немодулированная часть осциллограммы вольт-амперной характеристики, II и III колонки *b* (рис. 3)). При этом эксперимент и расчеты показали, что работа выхода поверхности с атомами калия такова, что ее удвоенное значение меньше, чем потенциал ионизации атома Li , бомбардирующего поверхность молибдена с адсорбированными атомами калия. После измерения значения максимальной потенциальной электронной эмиссии поверхность образца нагревается при высокой температуре (2500°C), чтобы находящиеся на ней адатомы испарились. Затем очищенная поверхность бомбардируется пучком ионов натрия и одновременно напыляется потоком атомов калия. При этом тоже

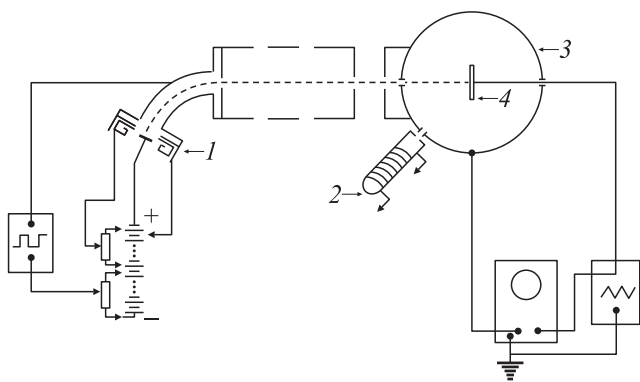


Рис. 2. Схема установки для наблюдения и измерения ионно-кинетической и ионно-потенциальной эмиссии при напылении поверхности молекулярным потоком щелочных металлов: 1 — ионный источник щелочных металлов, 2 — напылитель, 3 — коллектор, 4 — образец.

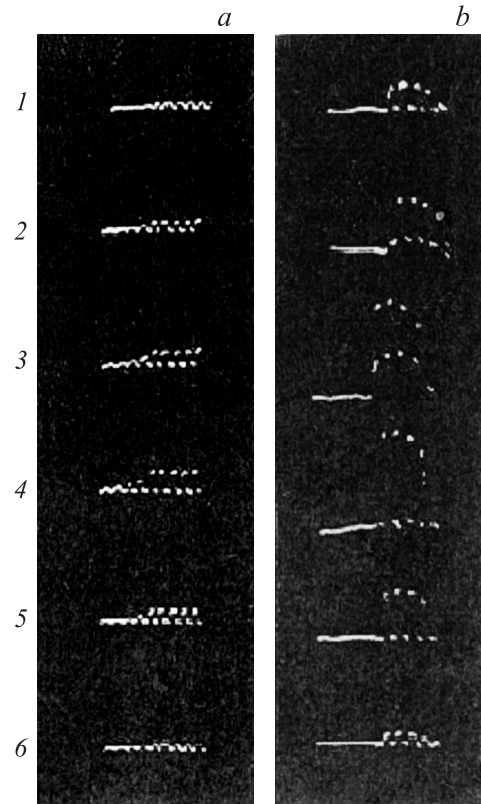


Рис. 3. Изменения осциллограмм вольт-амперных характеристик ионно-ионной (колонка *a*) и ионно-электронной (колонка *b*) эмиссии, последовательно снятых в процессе напыления поверхности потоками атомов калия. $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Mo}$; $E_0 = 3 \text{ keV}$.

наблюдается потенциальная электронная эмиссия, когда на поверхности молибдена осаждаются атомы калия с определенной степенью покрытия. Когда потенциальная электронная эмиссия достигает своего максимального значения, она фиксируется (измеряется). Аналогичное измерение максимальных значений ионно-электронной потенциальной эмиссии проведено для ионов K^+ , Rb^+ и Cs^+ .

На основании полученных данных была построена (рис. 4) зависимость максимального значения потенциальной ионно-электронной эмиссии от потенциала ионизации бомбардирующих ионов (атомов) Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ . Эта зависимость оказалась прямолинейной, что позволяет определить работу выхода поверхности молибдена с адатомами калия (т.е. металлопленочной системы) экстраполяцией кривой до пересечения с осью абсцисс. При этом коэффициент ионно-электронной эмиссии γ_n равняется нулю и дает значение eV_i , для которого выполняется равенство $2\phi \approx eV_i$ [8], и работа выхода для молибден-калиевой системы оказалась равной $\sim 1.9 \text{ eV}$.

Было показано, что минимальная работа выхода зависит от сорта подложки металлопленочной системы и, в первую очередь, от сорта напыляемой пленки. Она различна для различных металлов и зависит от нали-

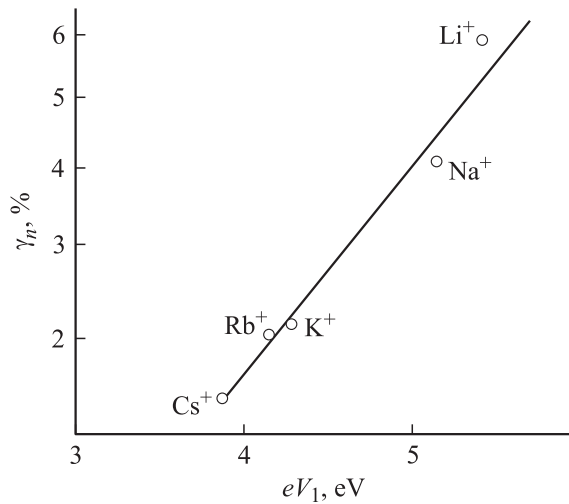


Рис. 4. Кривая зависимости изменения значения потенциальной ионно-электронной эмиссии от потенциала ионизации атомов (ионов).

чия примесей на поверхности, а также их химических состояний.

На рис. 5 представлены две масс-спектрограммы, полученные при бомбардировке меди пучком ионов цезия с начальной энергией $E = 6.7 \text{ keV}$ до ионной имплантации (a) и после (b). Образец имплантировался ионным пучком до накопления в поверхностном слое $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ атомов цезия и во время снятия масс-спектрограмм был нагрет до температуры 600°C . Видно, что в последнем случае интенсивность максимумов масс-спектрограммы на порядок выше. Причем это покрытие является возобновляемым в процессе распыления поверхности ионным пучком за время снятия масс-спектрограмм. Если вышеуказанное условие со временем не выполняется, то ионный пучок расфокусируется на поверхности, чтобы не происходило ее интенсивного распыления, и затем опять производится ионная имплантация с целью накопления дозы облучения до $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ и продолжается измерение эмиссии ВОИЭ. В этом случае нейтральные частицы, распыляемые с поверхности под действием ионного пучка, эффективно заряжаются в отрицательные ионы и соответственно наблюдается стимулирование ВОИЭ.

При тщательном исследовании элементного состава медной катанки со сниженной работой выхода, достигнутой путем ионной имплантации цезия в поверхностный слой и последующего нагрева, установлено, что в масс-спектрограмме обнаруживаются новые (дополнительные) максимумы ряда элементов (рис. 6), которые не обнаруживаются в масс-спектрограмме положительно заряженных распыленных частиц (см. 1, a). Результаты исследования показывают, что при вышеуказанных значениях работы выхода поверхности удвоенное значение ($2e\phi$) меньше, чем потенциал ионизации распыляемого атома, обладающего самым малым потенциалом иони-

зации ($2e\phi < V_{min}$). При такой работе выхода поверхности, по нашему мнению, имеется возможность зарядки нейтральных (возбужденных) распыленных частиц на отрицательные ионы при отлете. Для проверки этого предположения был проведен следующий эксперимент по обнаружению нейтральных частиц, эмитируемых с поверхности, заранее имплантированной, нагретой и со сниженной работой выхода. Для этой цели применен метод детектирования нейтральных частиц, рассеянных и распыленных с поверхности при ионной бомбардировке, разработанный нами [9,10]. Результаты исследования

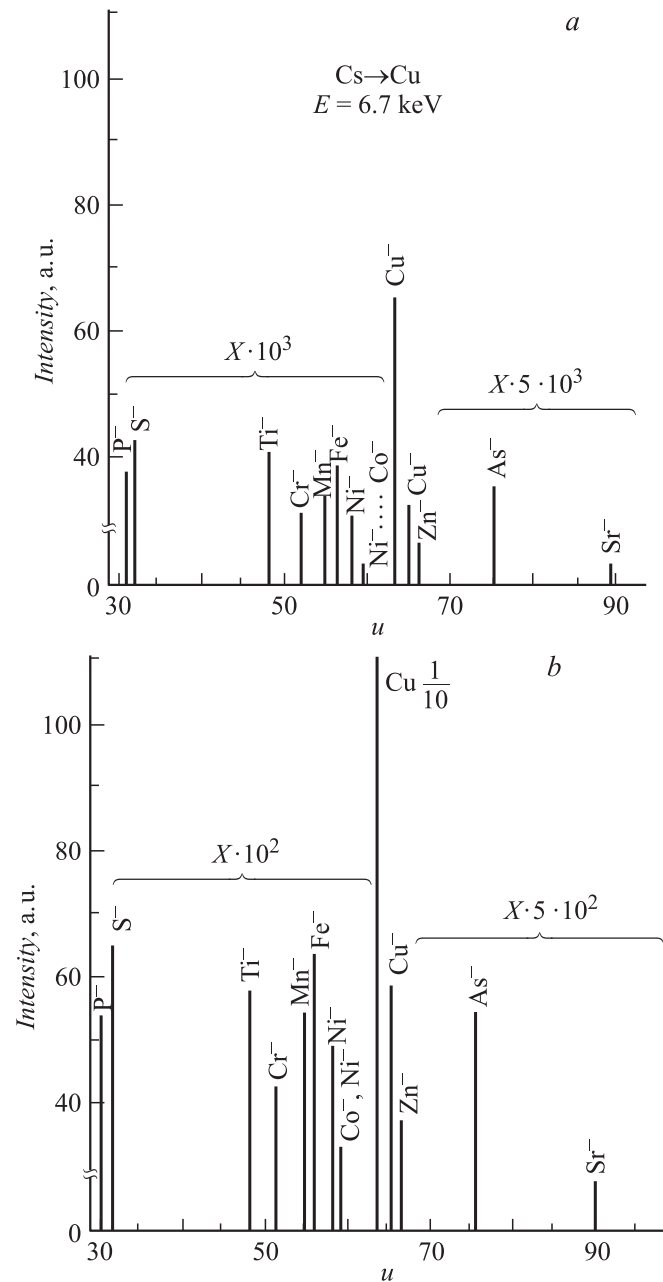


Рис. 5. Масс-спектрограммы отрицательно заряженных распыленных частиц при бомбардировке поверхности медной катанки пучком ионов цезия с энергией $E_0 = 6.7 \text{ keV}$; a) до обработки ионной имплантацией; b) после ионной имплантации.

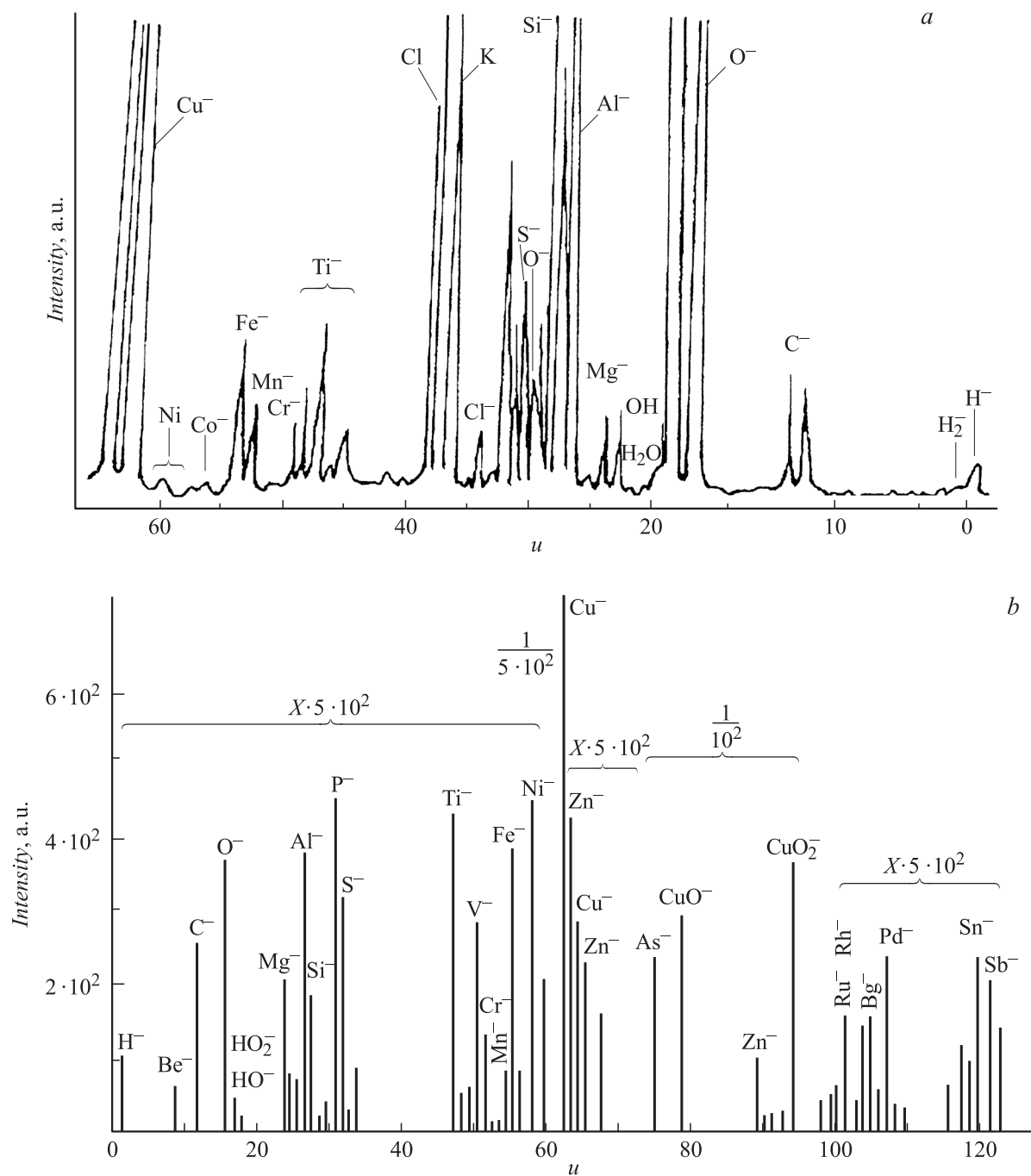


Рис. 6. Масс-спектрограммы отрицательно заряженных распыленных частиц с поверхности медной катанки под действием пучка ионов цезия с энергией $E_0 = 6.5 \text{ keV}$; *a)* производства „Ташкатель“; *b)* производства АГМК.

показали, что в вышеописанных условиях состояния поверхности образца эмиссия нейтральных распыленных частиц практически сводится к нулю.

На основании этих результатов нами предложен эффективный и надежный метод стимулирования ВОИЭ путем имплантации в поверхностный слой твердого тела ионов щелочных металлов и его последующего нагрева.

Предложенный метод позволяет увеличить чувствительность масс-спектрометра на 1–2 порядка. Метод

стимулирования ВОИЭ позволяет также проводить количественный элементный анализ для поверхности твердого тела с помощью установки ВИМС. Для проведения количественного элементного анализа необходимо сначала снять масс-спектрограмму отрицательно заряженных распыленных частиц с поверхности, обладающей минимальной работой выхода в результате обработки ее ионной имплантацией и нагревом. С помощью этой масс-спектрограммы измеряется интенсивность пи-

ка иона базового (основного) элемента, например, для меди и пиков всех обнаруживаемых элементов и найти их сумму:

$$H = \sum h_{Cu} + h_{Fe} + h_{Zn} + h_{Si} + h_{Ti} + h_{Mg} + h_{Ca} + \dots \quad (1)$$

Приняв сумму интенсивностей этих пиков за 100% (так как в указанных условиях поверхности нейтральные распыленные частицы с нее не эмитируются), можно найти количество интересующей нас примеси, например, примеси железа (Fe) в медном образце с помощью следующей пропорции:

$$H - 100\%,$$

$$h_{Fe} - X\%, \quad X = h_{Fe}100\%/H. \quad (2)$$

Результаты расчета показали, что концентрация железа в меди равна 0.0027 at%.

В процессе исследования зависимости изменений интенсивности максимумов масс-спектрограмм ВОИЭ от образца, заранее имплантированного ионами щелочных металлов, от температуры его нагрева установлено следующее. Оптимальное покрытие поверхности щелочными атомами, дающее минимальную работу выхода, достигается в условиях равенства между числом адсорбированных атомов щелочных металлов, слетающих с поверхности под действием бомбардирующего пучка ионов, и числом атомов щелочных металлов, диффундирующих из объема заранее имплантированного образца. Было показано, что температура, при которой указанное равенство достигается, зависит от дозы имплантации, от сорта имплантированных ионов (атомов) и сорта имплантируемого материала (рис. 7).

Проводилось сравнительное исследование кластерообразования как в положительно, так и отрицательно заряженных состояниях при бомбардировке меди и алюминия пучком ионов цезия в области начальной

энергии 5–10 keV. В частности, изучена зависимость интенсивности эмиссии отрицательно и положительно заряженных кластеров от числа атомов, находящихся в них, и показано, что это число атомов не зависит от зарядового состояния.

Обнаруженный экспериментальный факт, по нашему мнению, обусловлен тем, что сила сцепления атомов в кластере связана с характером взаимодействия их между собой.

Заключение

Проведено сравнительное исследование распыления поверхности меди, алюминия и кремния в виде как положительно, так и отрицательно заряженных распыленных частиц при ионной бомбардировке. В результате исследования процесса ВОИЭ при бомбардировке поверхности металлов (Cu, Al), активированных ионной имплантацией и нагревом пучком ионов цезия в области начальной энергии 5–10 keV, установлены следующие закономерности.

Было показано, что при бомбардировке поверхности указанных материалов пучком ионов цезия обнаруживается значительная эмиссия отрицательно заряженных распыленных частиц. Выяснено, что рост эмиссии отрицательно заряженных распыленных частиц связан с наличием на поверхности адсорбированных атомов цезия из числа бомбардирующих ионов. Показано, что нагрев бомбардируемых образцов в области значений температуры 500–900°C приводит к значительному стимулированию ВОИЭ, что обусловлено ростом числа адсорбированных атомов цезия на поверхности за счет диффузии внедренных атомов цезия.

Выяснено, что для предварительно имплантированного образца можно найти такой предел температуры нагрева, когда ВОИЭ становится максимальной и стабильной на достаточно большое время. В этом случае на поверхности присутствует оптимальное покрытие из адсорбированных атомов цезия, при котором ее работа выхода минимальна и стабильна за счет постоянной диффузии имплантированных атомов из объема образца на поверхность. Последнее, в свою очередь, приводит к постоянному возобновлению покрытия поверхности адсорбированными атомами цезия в процессе непрерывного распыления ее ионной бомбардировкой. Установлено, что при таких условиях поверхности заранее имплантированного образца, т.е. когда ее работа выхода минимальна (для молибдена — 1.9 eV) и стабильна во времени, то наблюдается максимальное стимулирование ВОИЭ, соответственно выход нейтральных распыленных частиц с такой поверхности практически сводится к нулю. Для оценки этого факта применен метод детектирования нейтральных частиц, рассеянных и распыленных поверхностью, разработанный в [9,10]. Показано, что в вышеуказанных условиях поверхности, т.е. для предварительно имплантированного щелочными ионами

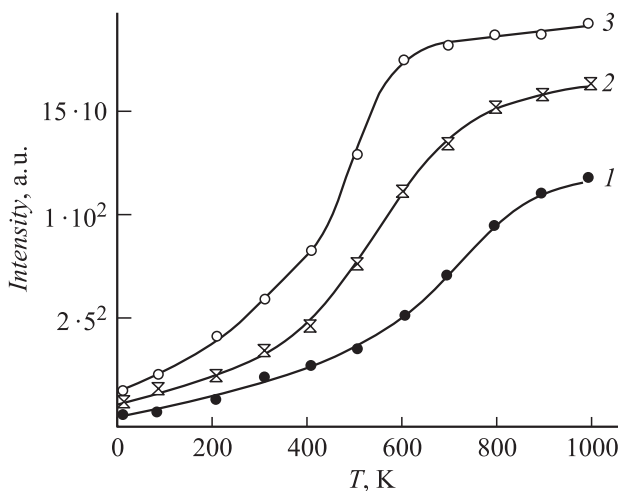


Рис. 7. Изменение интенсивности от температуры нагрева медного образца, имплантированного ионами цезия в различных дозах: 1 — 10^{17} , 2 — 10^{18} , 3 — 10^{19} cm⁻³.

и нагретого образца, эмиссия нейтральных частиц практически отсутствует.

На базе нового способа снижения работы выхода поверхности путем ионной имплантации и нагрева ее разработан новый метод количественного элементного анализа с помощью ВИМС с чувствительностью, на 1–2 порядка большей обычных масс-спектрометров, и получен патент Узбекистана [11].

Грант Академии наук Республики Узбекистан по фундаментальным исследованиям Ф–2–1–64.

Список литературы

- [1] *Берии Р.* Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. М.: Мир, 1984.
- [2] *Krohn V.E.J.* // Appl. Phys. 1962. Vol. 33. N 12. P. 3523.
- [3] *Horilg G., Mokker P., Moller Z.* // Physik. 1968. Bd 210. S. 213.
- [4] *Muller M., Horlig G.* // IEPЕ. Trans. Nucl. Set. 1069. Vol. 10. N 3.
- [5] *Абдуллаева М.К., Аюханов А.Х.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1971. Т. 3. С. 404.
- [6] *Черепин В.Т.* Ионный зонд. Киев: Наук. думка, 1976.
- [7] *Попов В.Ф.* Автореферат докт. дисс. Л., 1991.
- [8] А.С. № 1374924 от 15.10.1987. Способ определения минимальной работы выхода металло-пленочной системы / А.А. Алиев, Н.Н. Флянц.
- [9] *Алиев А.А., Махмудов О.А., Флянц Н.Н.* Патент Узбекистана № IDP 4416 от 20.03.1996.
- [10] *Aliєv A.A., Makhtudov O.A.* // Vacuum. 1998. Vol. 51. N 3.
- [11] *Алиев А.А., Хакимов А.* Патент Узбекистана № 4600 от 13.06.1997.