

## Введение

Появление методов ионно-пучкового анализа материалов (ИПА, IBA – Ion Beam Analysis), мощного современного средства исследования атомного состава, структуры приповерхностных слоев твердого тела и ее модификации под различным воздействием, восходит к началу прошлого века, когда сотрудники лауреата нобелевской премии по химии 1908 г. Эрнеста Резерфорда (Ernest Rutherford) использовали альфа-частицы с энергией  $\sim 5$  МэВ из радиевого источника для проверки модели атома и неожиданно обнаружили, что энергичные заряженные частицы–ионы гелия рассеиваются назад на атомах тонкой золотой мишени (рис. 1а).



Рис. 1. Нобелевский лауреат по химии 1908 г. Эрнст Резерфорд (1871–1937).

Лишь спустя полвека начался активный период развития методов ИПА. Это было связано с появлением после второй мировой войны обширных научных областей, в которых могли успешно применяться методы ИПА – радиационное материаловедение и исследование свойств и дефектов новых полупроводниковых материалов. С другой стороны, были разработаны и внедрялись в микроэлектронной промышленности компактные и дешевые источники и ускорители ионов, а развитие ядерных технологий привело к разработке большого количества новых детекторов частиц и электромагнитных излучений. Нельзя не отметить также и достигнутого за многие годы лучшего понимания физики многочисленных процессов, сопровождающих взаимодействие быстрых ионов с атомами различных сред (плазмы, газа, жидкости, твердых поли- и монокристаллических тел).

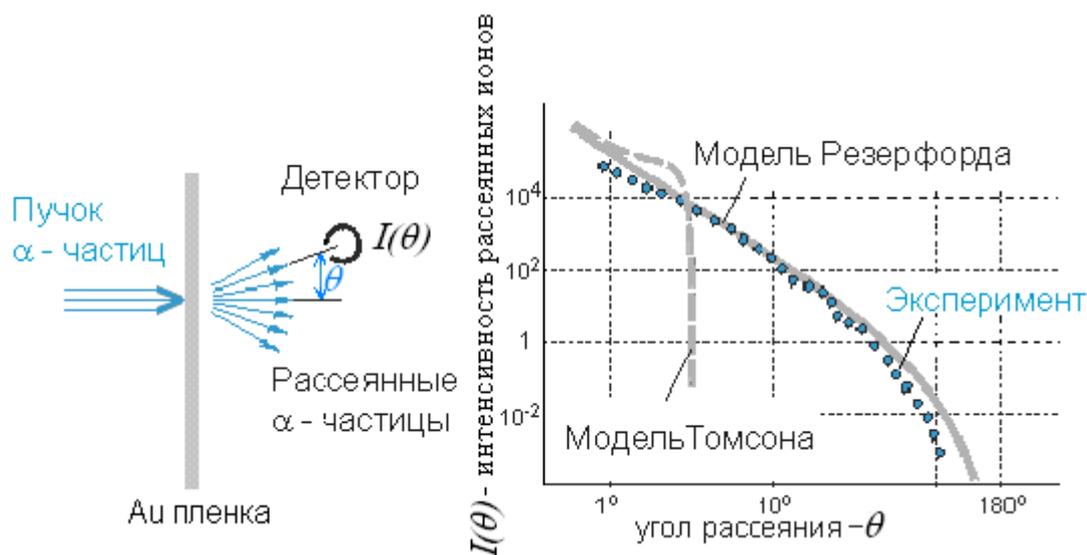


Рис. 1а. Экспериментальные и теоретические результаты исторически первого эксперимента по рассеянию при атомном столкновении [47].

Перечислим некоторые основные процессы, проходящие при соударении ионов с атомами сред. Ион, проходя через электронную оболочку атома, передает ей часть своей кинетической энергии, возбуждая электроны и/или выбивая один или несколько электронов из атома прямой ионизацией или благодаря автоионизационному и Оже-механизмам. Существует вероятность, отличная от нуля, что ион не передает энергию электронам атома – такое рассеяние называют *упругим*, при этом ион может изменить направление своего движения за счет

кулоновского отталкивания ядра иона на ядре атома мишени. В обоих случаях при рассеянии на некоторый угол ион передает часть энергии ядру *атома отдачи*. Количество этой энергии определяется углом рассеяния и соотношением масс сталкивающихся ядер. Взаимное движение сталкивающихся частиц – траектории иона и атома - определяются *экранированным кулоновским двухчастичным потенциалом* взаимодействия. Атом отдачи, смещаясь, может вылететь из тонкой мишени (вперед) или в свою очередь, сталкиваясь с другими атомами мишени, создать каскад смещений. В результате развития подобного каскада из мишени могут вылететь вперед или назад атомы, называемые *распыленными*. В твердотельной мишени каскад смещений создает атомарные и объемные дефекты (междоузельные атомы, вакансии и их коллаборации, а также динамические эффекты – типа фокусонных и фононных возбуждений решетки).

Понятно, что ион, несущий собственные электроны, при соударении с атомом мишени может как терять их, так и захватывать электроны атома, такой процесс называется *перезарядкой* иона. Вовлеченные в столкновение атомные и ионные электроны способствуют испусканию электромагнитных волн в оптическом и рентгеновском диапазонах. Рентгеновские спектры атомов мишени, генерируются пучком бомбардирующих ионов и могут служить маркерами, помогающими определять атомарный состав образцов. Адсорбированные на поверхностях твердых тел чужеродные (примесные) атомы (адатомы) легко десорбируются с поверхности при облучении ионами средних энергий, что связано с возмущением, вносимым кулоновским полем иона в распределение электронов, связывающих атомы с поверхностью. Также возможно распыление атомов матрицы с поверхности при облучении её ионами высокой энергии.

Быстрый ион может рассеяться назад на атомах первого слоя мишени. Такое рассеяние называют *однократным обратным рассеянием (резерфордским)*. Такое же однократное рассеяние вперед происходит в очень разреженном газовом слое. Энергия рассеянного иона однозначно определяется начальной энергией, углом вылета и соотношением масс иона-атома. Возможен случай *многократного рассеяния* иона на многих слоях среды. При этом ион вылетает не только назад, но и вперед из мишени, если она настолько тонка, что у иона хватает энергии её пролететь, поскольку при каждом столкновении с атомом происходит определенное уменьшение скорости иона (и, следовательно, энергии), сопровождаемое изменением направления движения, т.е. *торможение*. Энергия такого иона теперь определяется “историей” соударений иона в среде и становится неоднозначной даже для фиксированного угла вылета из мишени.

Твердое тело может быть кристаллом, в котором расположение атомов имеет не только ближний порядок (как в жидкостях), но и дальний, а, следовательно, по некоторым направлениям атомы группируются в плоскости и/или цепочки. Когда ион движется вдоль таких (*плотнупакованных*) направлений решетки кристалла, то его многократное рассеяние и торможение на атомах заметно отличается от случая движения в некристаллическом (аморфном или поликристаллическом с очень мелкими разориентированными кристаллитами) материале.

При средних и высоких энергиях легкие ионы (например, водорода и гелия) с небольшой вероятностью могут врезаться в ядро атома (с *прицельным параметром* удара  $\approx 0$ ) и, преодолев кулоновский барьер, создать короткоживущее составное ядро, распадающееся с излучением легких частиц и  $\gamma$ -квантов. Продукты подобного распада ядер служат надежными маркерами атомов мишени и/или примесных атомов.

Помимо ИПА методов исследований материалов, как известно, давно успешно используются многочисленные методы, основанные на спектроскопии электронов. Многие сведения о природе дефектов кристаллов и структуре поверхностей были получены методами электронной микроскопии, в частности, сканирующей. Со значительно большей массой даже легких ионов по сравнению с электронной связаны трудности по фокусировке ионного пучка до микронных размеров. Тем не менее, в настоящее время успешно работают в материаловедческих лабораториях несколько сканирующих ионных микроскопов, в которых высокоэнергичный пучок протонов размером до нескольких сот нанометров сканируется по небольшому образцу, а анализ ведется с помощью регистрации эмиссии рентгеновских квантов и выбитых электронов. Подобный микропучок используется также для изготовления микродеталей манипуляторов для биологии и медицины.

На рис. II показаны схематически некоторые методики, используемые в ИПА, основанные на перечисленных выше процессах, сопровождающих столкновения:

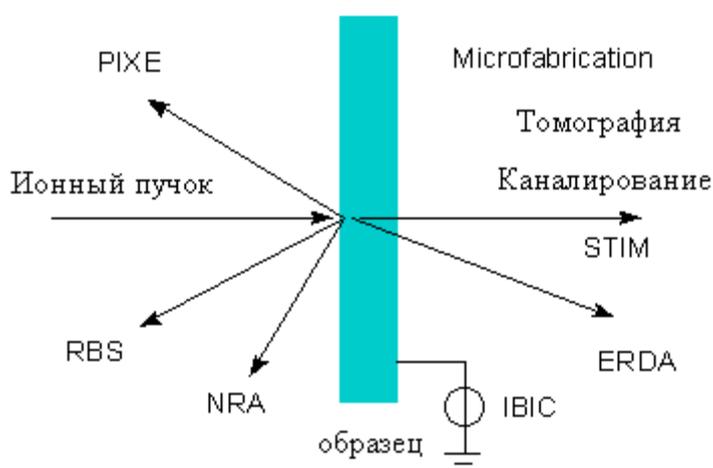


Рис. II. Методы, использующие ионные пучки для анализа твердотельных образцов. Стрелки показывают характерные направления относительно пучка ионов, по которым устанавливаются соответствующие детекторы частиц и излучений.

Кратко опишем методы ИПА, показанные на рис. II.

**ИПРИ** - Индуцированное протонами рентгеновское излучение (**PIXE** – Particle (proton) Induced X-Ray Emission)

Когда быстро движущаяся частица сталкивается с атомом, то она с большой вероятностью выбивает электрон из внутренней оболочки. Затем электронная вакансия заполняется электроном из внешней оболочки, с эмиссией кванта энергии, которая характеризует это заполнение. Измеряя эти рентгеновские излучения, можно определить химический состав образца с высокой количественной точностью и чувствительностью (10-20 ppm для атомов от Na до Cl и 1-10 ppm для атомов, тяжелее Ca). Некоторые примеры использования методики:

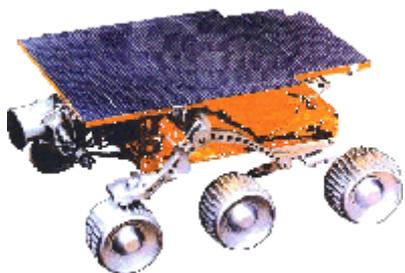


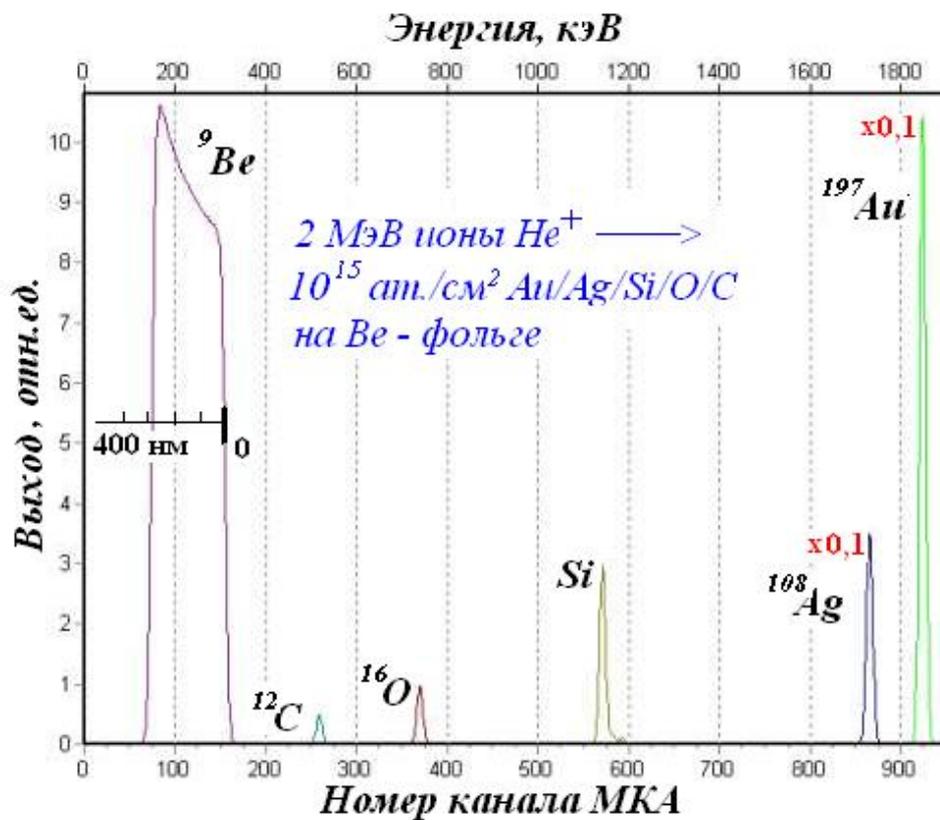
Рис. III. Аппарат Pathfinder, доставленный на Марс для анализа методом PIXE грунта планеты. X-лучи индуцировались альфа-частицами из препарата, изготовленного в России. Энергия для перемещения аппарата и для электроники поступала от солнечной батареи.



Рис.IV. Исследование методом PIXE исторических артефактов. Золоченая бронзовая статуэтка облучается протонами высокой энергии, выведенными в воздух из ускорителя ионов. Рентгеновский детектор высокого разрешения (~120 эВ) регистрирует кванты, рожденные при столкновении ионов с атомами покрытия. В музее Лувра (Париж) была создана первая в мире лаборатория для материаловедческого анализа музейных и археологических артефактов. Такие исследования помогают бороться с фальсификацией предметов искусства и служат "естественным паспортом" музейных экспонатов.

**POP – Резерфордское обратное рассеяние (RBS – Rutherford BackScattering)**

При прохождении иона через мишень имеется небольшая вероятность, что произойдет прямое упругое столкновение ядер, вызывающее вылет иона из вещества. Измерение энергии этих ионов отдачи дает информацию о концентрации и распределении по глубине главных составляющих, таких, как легкие элементы С, N и O. RBS является дополняющим методом к PIXE при аккуратном определении следовых элементов. Пример энергетического спектра ионов гелия, обратно



рассеянных на пленке бериллия с нанесенным тонким слоем типичных тяжелых и легких атомов редставлен на рис. V.

Рис. V. Энергетический спектр ионов гелия с начальной энергией 2 МэВ, рассеянных атомами золота, серебра, кремния, кислорода и углерода, нанесенных в количестве  $\sim 10^{15}$  ат./см<sup>2</sup> на подложку Ве, толщиной  $\sim 300$  нм. Ионы регистрировались кремниевым поверхностно-барьерным детектором с разрешением  $\sim 15$  кэВ под углом  $160^\circ$ . Спектры рассеяния ионов на атомах Au и Ag уменьшены по амплитуде в 10 раз для удобства просмотра.

Как читается подобный спектр POP? Ионы гелия регистрировались детектором, расположенным под углом  $160^\circ$  по сравнению с направлением влета в мишень. Каждый ион вызывал в детекторе импульс заряда, пропорциональный энергии частицы. Амплитуда импульса линейно усиливалась и поступала на многоканальный анализатор (МКА), прибор, который распределяет амплитуды сигналов по номерам каналов, т.е. записывает единицу в соответствующий канал памяти при регистрации одного иона детектором. В данном случае МКА содержит  $2^{10}=1024$  канала. МКА калибруется для конкретного эксперимента, т.е. определяется цена канала. В данном случае она составила 2 кэВ/канал (см. масштаб верхней оси).

Сразу замечаем, что ионы гелия больше энергии передают легким атомам, чем тяжелым. Действительно, атому Au передано 150 кэВ и ион вылетел назад с энергией 1850 кэВ, а углеродный атом отдачи получил  $\sim 1480$  кэВ! Ещё большую энергию приобретет водородный атом отдачи. Также видно, что энергии однократно рассеянных на атомах ионов распределены (спектр имеет вид пика), хотя выше утверждалось, что связь угла рассеяния с энергией однозначна. Причина разногласия в том, что ион выделяет свою энергию в детекторе в процессе, имеющем флуктуационную, статистическую природу, электроника шумит, т.е. в её цепях текут шумовые токи, искажающие исходную информацию, и энергия налетающих ионов распределена, имеет собственный пикообразный спектр. Указанные факторы и определяют так называемое *энергетическое разрешение* спектрометрической установки POP. В подрисуночной подписи указан порядок такого разрешения  $\sim 15$  кэВ. Для количественного анализа выхода рассеянных ионов на атомах следует учитывать площади пиков. Для удобства на рис. показаны атомные массы элементов. Для кремния этого не сделано. Известно, что природный кремний состоит из 3 изотопов:  $^{28}\text{Si}$  (92,27%),  $^{29}\text{Si}$  (4,68%) и  $^{30}\text{Si}$  (3,05%). Если приглядеться, то можно заметить в пике от Si высокоэнергичный “хвост” от его тяжелых изотопов.

Хорошо также видно, что выход рассеяния возрастает с ростом массы атомов, хотя количество рассеивающих центров разного типа одинаково. Этот эффект количественно описывается *дифференциальным сечением рассеяния*, которое физически определяется экранированным кулоновским потенциалом ион-атомного взаимодействия, а математически зависит от масс частиц и угла рассеяния. Наконец, спектр ионов, рассеянных в фольге Be имеет трапециевидную форму. Это связано с тем, что ионы, проникая внутрь металла, испытывают в основном малоугловое многократное рассеяние на атомах, затем на определенной глубине (например, 200 нм) рассеиваются на большой угол назад и вылетают из мишени в направлении детектора. При таком пробеге внутри мишени (на длине  $\sim 400$  нм) происходит процесс торможения иона на ядрах и электронах среды, к которому следует добавить и однократную большую передачу энергии атому бериллия. Соответствующая количественная оценка *потерь энергии* ионов позволяет построить шкалу глубин для фольги, начинающуюся на её поверхности. Левая граница спектра при энергии  $\sim 180$  кэВ связана с рассеянием ионов на атомах задней поверхности фольги.

Часто метод POP используется для исследования кристаллических мишеней, когда ионы влетают в кристалл вдоль осевых или плоскостных его каналов. Метод при этом принято называть RBS/Channeling (POP/POPКИ – POP с каналированием ионов). Также метод хорошо работает при сканировании мишеней микропучками ионов (в так называемом сканирующем ионном микроскопе). Пример см. ниже.

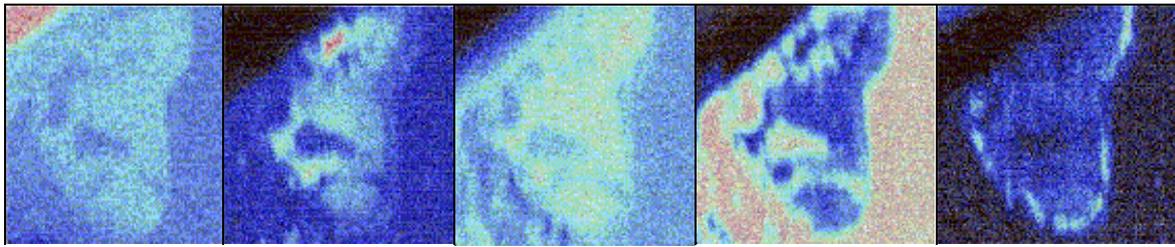


Рис. VI. Пример изображений образца метеорита Allen Hill, полученных в сканирующем ионном микроскопе. Левый рисунок получен методом POP (RBS) при рассеянии протонов с энергией 1,78 МэВ на атомах углерода метеорита. Остальные 4 изображения получены методом сканирующего PIXE, при регистрации характеристического рентгеновского излучения от атомов Ca, Fe, Si и S (см. от 2 до 5 рис. слева-направо). Размеры области сканирования ~ 250x250 мкм.

**СПИМ – Сканирующая просвечивающая ионная микроскопия (STIM – Scanning Transmission Ion Microscopy)**

Этим методом можно получить с помощью измерения потерь энергии индивидуальных высокоэнергичных частиц в микропучке информацию о плотности и толщине таких образцов, как биологических срезов и даже изолированных клеток бактерий, растений и животных.

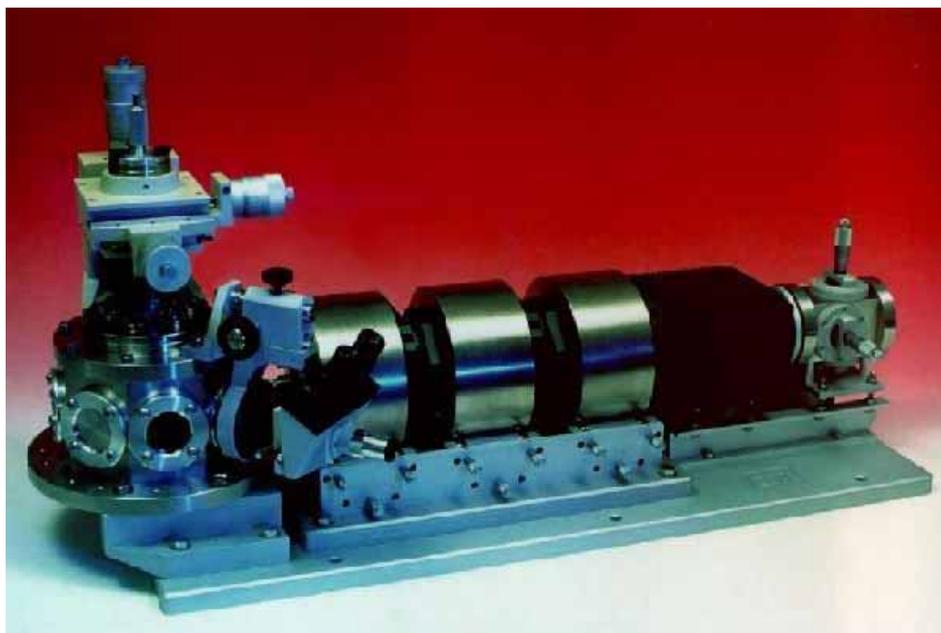


Рис.VII. Магнитный триплет производства Oxford Microbeam Inc. на установочном столе. Устройство позволяет сфокусировать ионный пучок большой энергии до микрометровых диаметров (0,1–1,0 мкм). Впервые такая система была рассчитана, сконструирована и изготовлена в России. Поэтому раньше она называлась – “русским триплетом”.

**АМЯР – Анализ методом ядерных реакций (NRA – Nuclear Reaction Analysis)**

По этой методике производится измерение продуктов реакций между падающим ионом и атомом мишени, таких, как гамма-лучи, альфа-частицы и протоны. Применяется этот метод для определения легких атомов, от водорода вплоть до Mg (и их изотопов).

**АМДАО – Анализ методом детектирования атомов отдачи (ERDA - Elastic Recoil Detection Analysis)**

В методе регистрируются не падающие ионы, а атомы мишени, выбиваемые при соударениях под скользящим углом к поверхности мишени. Метод используется для

получения профиля по глубине таких легких атомов, как водорода и дейтерия. Поясняющая схема для этого метода показана ниже (рис.VIII.). Тонкая майларовая стоп-пленка используется для торможения рассеянных вперед ионов (часто используются ионы гелия, но ионы могут быть и более тяжелыми). Поэтому пробег ионов в пленке должен быть меньше пробега ядер отдачи (детектируемых атомов мишени).



Рис.VIII. Схема, поясняющая метод ERDA.

### ИПИТ – Ионно-пучковая индукция тока (IBIC - Ion Beam Induced Current)

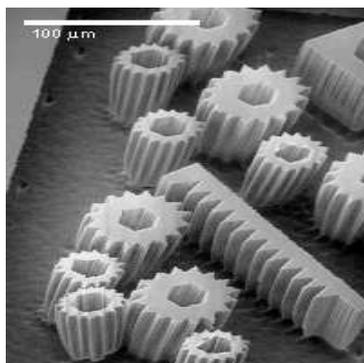
Эта методика позволяет получить изображение активных областей микроэлектронных устройств, измерением тока, индуцируемого проходящим микропучком сфокусированных ионов. Эта методика также определяет в он-лайне устойчивость микроэлектронных приборов к радиации. Близко к данному методу находится и метод индуцирования ионами кинетической электронной эмиссии (ИЭЭ – Ионно-электронная эмиссия или IEE – Ion Electron Emission).

### Channeling – каналирование

Если направление пучка ионов совпадает с плоскостью или осью кристалла, то ионы движутся в режиме каналирования и теряют значительно меньше своей энергии, чем при движении в поликристалле или аморфном твердом теле. Этот эффект используется для измерения качества кристаллической решетки или её дефектов (точечных или объемных), а также для определения местоположения примесных атомов в ячейке монокристалла. В комбинации с PIXE, RBS и STIM можно получить информацию об искажениях решетки и дислокациях в глубине кристалла.

### Ion Microbeam Tomography – ионно-микропучковая томография

Проводится сканирование сфокусированным микропучком ионов высокой энергии образца по многим направлениям, что позволяет получить трехмерную (3D) информацию о внутренней структуре образца и его составляющих, а следовательно, воссоздать 3-х мерное изображение.



### Ion Microbeam Microfabrication – ионно-микропучковый микромашиностроение

Используется узкий сфокусированный пучок ионов большой энергии для формирования глубоких (до ~10 мкм) и узких (~100 нм) каналов в резисте, используемом в технологии литографирования.

Рис. IX. Изображение, полученное в сканирующем электронном микроскопе, изготовленных методом микрофабрикации (микромашиностроения) деталей для микроманипуляторов. Перспективой для таких машин является их использование в микрохирургии

кровеносных сосудов и полосных операций на теле с небольшим разрезом кожных покровов.

Ещё несколько предварительных замечаний. Методы ИПА (ИВА), основанные на рассеянии ионов, принято делить на три, согласно с энергией иона – рассеяние ионов малой энергии (РИМЭ – рассеяние ионов малой энергии или LEIS – Low Energy Ion Scattering), средней (РИСЭ – рассеяние ионов средней энергии или MEIS – Medium Energy Ion Scattering) и высокой (РИВЭ – рассеяние ионов высокой энергии или HEIS – High Energy Ion Scattering) иначе называемое POP или обычное RBS. Такое разделение по скоростям частиц в общем условно. Но основанием для такого наименования служит характер ион-атомного столкновения (см. рис. X). В области малой энергии иона при лобовом столкновении не происходит перекрытия электронных оболочек иона и атома мишени. При средней энергии иона оболочки перекрываются, что вызывает эмиссию электронов и характеристического рентгеновского излучения. При высокой энергии иона предполагается, что возможны непосредственные столкновения ядер иона и атома среды, что может вызвать эмиссию гамма-квантов и/или легких ядер в результате возбуждения ядра атома мишени.

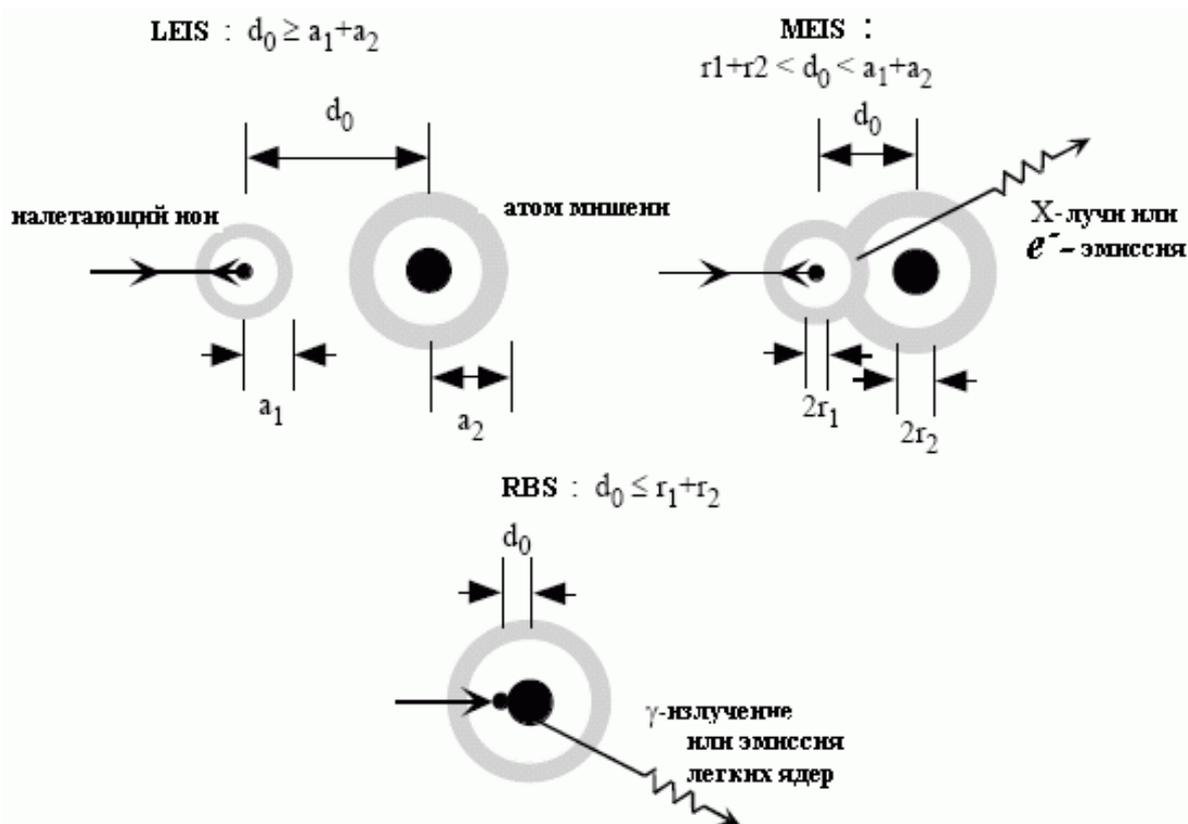


Рис. X. Схема ион-атомного столкновения при различных энергиях налетающих частиц. Вверху слева – малая энергия, справа – средняя, внизу – большая.

$d_0$  – расстояние наименьшего сближения ядер иона и атома мишени при лобовом столкновении (с нулевым прицельным параметром),  
 $a_1$  и  $a_2$  – характерные радиусы иона и атома,  
 $r_1$  и  $r_2$  – радиусы ядер иона и атома-мишени.

Также с тремя областями энергий (скоростями) ионов связан и механизм взаимодействия с электронами среды и образованием дефектов в мишени, вызванных каскадом соударений, испытываемыми атомами по пути пробега иона. В области LEIS-энергий пробеги ионов малы, и взаимодействием с электронами можно пренебречь. При высоких энергиях (HEIS) пробег велик, а взаимодействием иона с ядрами атомов можно пренебречь, основные потери энергии иона происходят

при столкновениях с электронами. На рис. XI показаны примеры расчета дефектных областей, возникающих в металле, при 3-х различных энергиях ионов аргона. Видно, что при большой энергии иона дефекты возникают в основном вдоль ионного трека, а при малой энергии они занимают обширную область вокруг трека, благодаря отдаче, испытываемой ядрами атомов мишени, приводящей к каскаду смещений в образце.

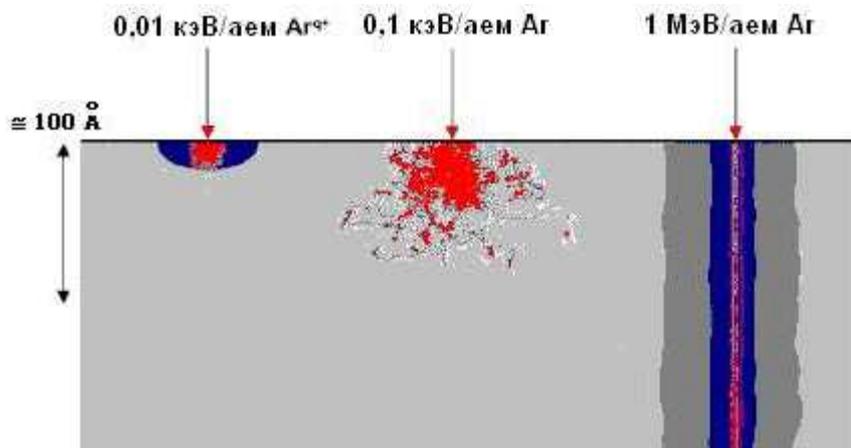


Рис. XI. Результат расчета плотности дефектных областей при падении на металлическую поверхность ионов аргона различной энергии.

Метод LEIS стал развиваться в последние десятилетия, что связано с рядом трудностей, присущих использованию ионов малой энергии. Для детектирования таких ионов используется *временнóлетная методика* (TOF – Time Of Flight), для которой нужна быстрая компьютеризированная электроника. Анализ результатов возможен лишь путем сравнения их с моделированием процесса рассеяния ионов поверхностью, структура которой априорно неизвестна. Последнее связано с тем, что, как это видно на рис. XI (слева), пробег иона мал, порядка нескольких атомных слоев, поэтому неоднородности поверхности оказывают существенное влияние на движение ионов вдоль нее. Необходимость атомарно чистой поверхности предполагает предварительную тщательную очистку поверхности образца от загрязнений и проведение измерений в сверхвысоком вакууме. С другой стороны метод обладает очень высоким разрешением по глубине, недостижимым другими двумя методами ионно-пучкового анализа – MEIS и HEIS (RBS). Эти методы принципиально близки и используют сходные методики измерений, за исключением того, что при малой энергии можно детектировать ионы электростатическими и магнитными анализаторами, т.е. получать лучшее разрешение по энергии (и, следовательно, по глубине). В таблице показаны характеристики методик анализа материалов с помощью обратного рассеяния ионов.

	Диапазон энергий	Разрешение по глубине (ат. слоев)	Количество атомных анализируемых слоев
LEIS	0,1 – 10 кэВ	1	2
MEIS	10 – 200 кэВ	1 – 2	10 – 100
HEIS (RBS)	0,5 - 10 МэВ	10	1000

Содержание пособия разбито для удобства на 10 глав. Первая глава посвящена краткому рассмотрению кинематики и динамики рассеяния ионов на атомах, особенностям прохождения ионов в веществе и каналированию их в кристаллах. Также упоминается о процессах генерации ионами рентгеновского излучения и ядерных реакциях, используемых для анализа легких примесей в

материалах. Приводятся некоторые справочные сведения по кристаллографии. Во второй главе описаны установки и детекторы, используемые в спектрометрии ИПА. Третья глава посвящена изложению основ анализа распределения элементов по глубине образцов и применяемых для анализа компьютерных программ. В четвертой главе излагаются основы методов моделирования взаимодействия ионов с веществом. Пятая и шестая главы содержат примеры использования ИПА для исследования структуры, дефектов поверхностных слоев и определения местоположения примесных атомов в решетке монокристаллов. В 7 и 8 главах содержится информация об определении концентрации водорода и других легких элементов в материалах и приводятся примеры ионно-пучкового анализа многослойных систем. В 9 главе приведены дополнительные сведения о масс-спектрометрии распыленных атомов и времяпролетной спектрометрии ионов низких энергий. В последней главе кратко сопоставлены методики ИПА с другими известными методами анализа современных материалов.