

11. VEŽBA – ISPITIVANJE PRIMENOM JONA

MASENA SPEKTROSKOPIJA SEKUNDARNIH JONA (SIMS)

Masena spektroskopija sekundarnih jona (*eng. Secondary ion mass spectroscopy*) SIMS je najosetljivija tehnika za analizu površinskih slojeva. Omogućava detekciju prisustva hemijskih elemenata u površinskim slojevima u količini manjoj od 1 ppm (jedna od milion), a u zapremini manjoj od 1 ppb (jedan od milijardu). Ova tehnika omogućava detekciju svih elemenata, uključujući i vodonik i helijum. Nedostatak ove tehnike je što je razarajuća na nano ili atomskom nivou.

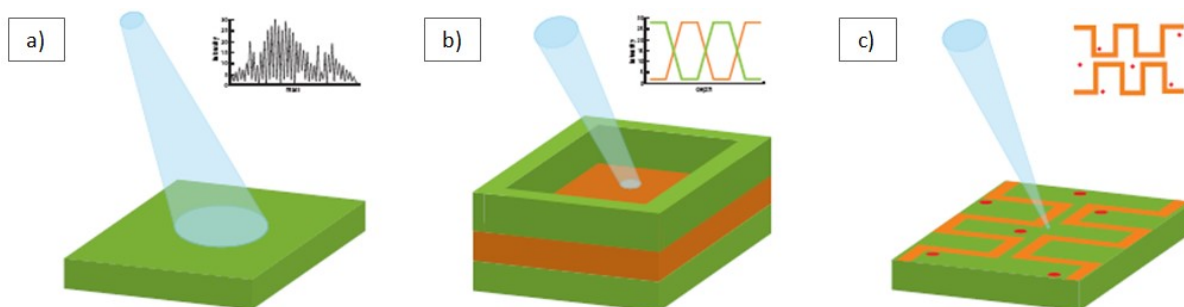
Ova tehnika zasniva se na bombardovanju uzorka primarnim jonima koji dovode do raspršivanja čestica sa površine uzorka. Jedan deo (oko 1%) raspršenih čestica je jonizovan i naziva se sekundarni joni [1]. Hvatanjem i razdvajanjem jona prema njihovoj masi moguće je odrediti o kojim česticama se radi. Pored individualnih jona hemijskih elemenata, raspršene čestice mogu biti molekuli i delovi molekula, te stoga SIMS tehnika omogućava dobijanje informacija ne samo o elementarnom sastavu, već i tome koje molekule grade ti elementi.

Najveći broj raspršenih čestica (> 95%) dolazi iz prva dva sloja atoma te stoga SIMS daje informacije o tankim slojevima koji su debljine manje ili jednake 1 nm [1]. Veći molekuli koji nastaju u interakciji jonskog snopa sa površinom dolaze uglavnom iz prvog površinskog sloja (*eng. monolayer*), dok pojedinačni atomi mogu dolaze uglavnom sa veće dubine.

Za primarni snop jona koriste se Ar^+ , Cs^+ , Ga^+ i O_2^+ , a energija upadnog snopa kreće se od 1 do 30 keV. Pri izboru primarnih jona potrebno je uzeti u obzir da prinos sekundarnih jona, a time osetljivost merenja, u velikoj meri zavisi od vrste izabranih updanih jona. Stoga se joni kiseonika uglavnom koriste za raspršivanje elektro pozitivnih elemenata, ili elemenata sa malim jonizacionim potencijalom kao što su Ti, B i Al. Sa druge strane, joni cezijuma su pogodniji za raspršivanje negativnih jona iz elektronegativnih elemenata kao što su C, O i N.

SIMS tehnika može da se koristi u više različitih režima rada (Slika 11.1):

- Statički SIMS - primenjuje se za analizu hemijskog sastava veoma tankih slojeva (jedan ili dva monosloja). Odlikuje ga neograničeni maseni opseg i masena rezolucija > 10000 M/dm. Za ova merenja koristi se niska gustina struje jona (< 1 nA / cm²) i doze jona do između 10¹² i 10¹³ jon/cm²[1].
- Dinamički SIMS - koristi se za određivanje zapreminskog sastava sa visokim stepenom osetljivosti. Stoga se, za razliku od prethodnog režima, koristi što je moguće veća gustina struje jona kao bi se povećao prinos sekundarnih jona. Dinamički SIMS može se koristiti za dobijanje dubinskih profila (raspored elemenata po dubini). Dubinska rezolucija je < 1 nm, a ispitiuju se slojevi debljine od 1 nm do više od 10 μm.
- Mapirajući SIMS - primenjuje se za dobijanje prostorne raspodele hemijskih elemenata na površini. Prostorna rezolucija može da se podešava izborom veličine tačke snopa u rasponu od 100 nm do 100 μm [1].



Slika 11.1 Režimi rada SIMS tehnike: a) statički SIMS, b) dinamički SIMS, c) mapirajući SIMS

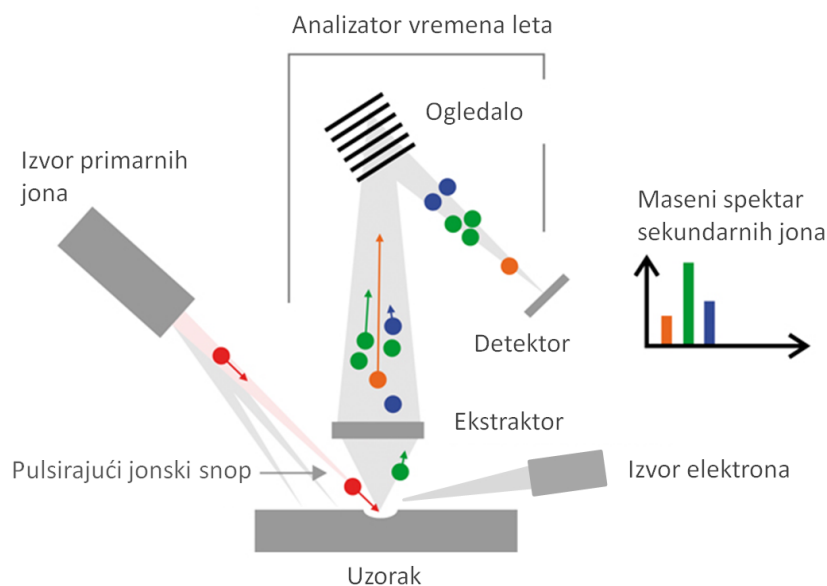
Za određivanje hemijskog sastava potrebno je da se sekundarni joni, nastali u interakciji jonskog snopa i površine razdvoje po masi, odnosno da se izvrši snimanje spektra mase sekundarnih jona. To se može izvršiti: 1. primenom magnetnih sektora, 2. primenom kvadropola i 3. merenjem vremena leta (*eng. time-of-flight*). U nastavku će biti više reči o TOF-SIMS-u, tj. SIMS-u zasnovanom na merenju vremena leta.

ToF - SIMS

Razdvajanje jona po masi merenjem vremena leta zasniva se na činjenici da se joni iste energije, ali različite mase, kreću različitim brzinama. Nakon raspršivanja iz površine, svi joni se primenom elektrostatičkog polja ubrzavaju tako da imaju iste energije, nakon čega se slobodno kreću do detektora. Lakši joni kretaju se većim brzinama, pa oni prvi dolaze do detektora i obrnuto. Merenjem vremena leta jona moguće je odrediti njihovu masu. Merenje se sprovodi u više ciklusa, a dužina ciklusa zavisi od vremena koje je potrebno da najteži joni dođu do detektora.

Ovakav način razdvajanja jona ima prednost u odnosu na razdvajanje primenom magnetnih sektora ili kvadropola jer je moguća paralelna detekcija jona svih masa (ne samo nekoliko), a takođe se mogu detektovati sve mase odnosno svi hemijski elementi a ne samo pojedini.

Uprošćena šema ToF - SIMS postupka prikazana je na slici 11.2 . Za ToF - SIMS analizu koristi se pulsirajući primarni snop jona. Za postizanje visoke masene rezolucije koriste se veoma kratki pulsevi čije je vreme trajanja kraće od jedne nanosekunde.

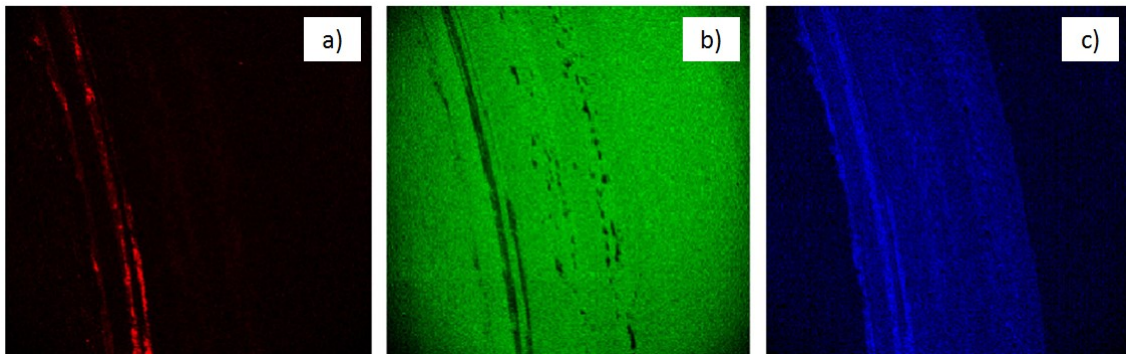


Slika 2.

Slika 11.2 Šematski prikaz ToF - SIMS postupka.

U slučaju ispitivanja neprovodnih materijala (izolatora), dejstvo primarnih, ali i sekundarnih jona može dovesti do pojave nakupljanja naelektrisanja na površini uzorka. Ovaj problem se unutar ToF - SIMS uređaja rešava primenom elektrona niske energije, pa se stoga SIMS tehnikom mogu ispitivati sve vrste izolacionih materijala.

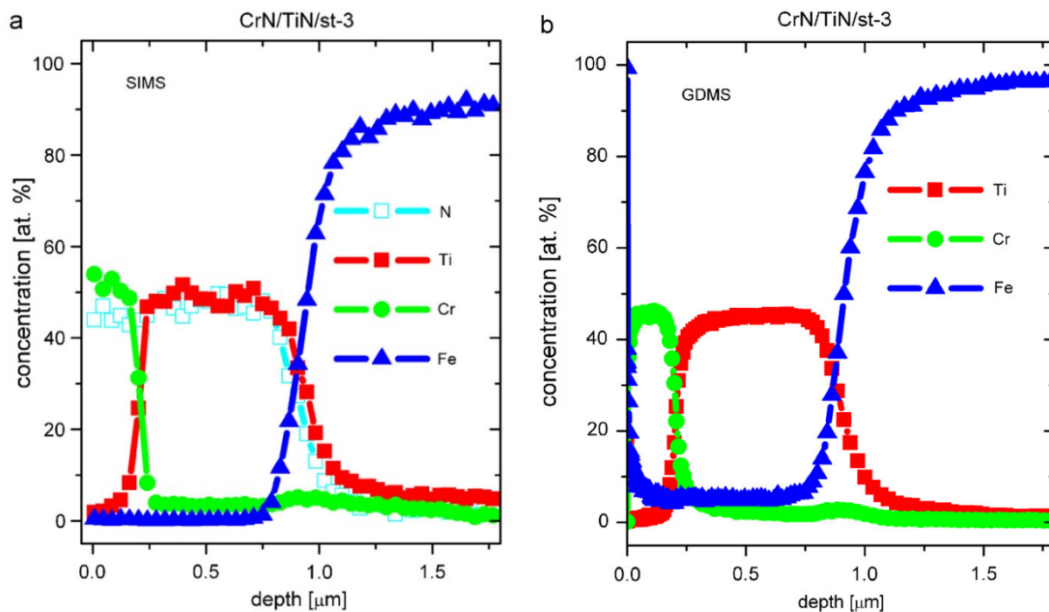
Osetljivost masene analize zavisi od broja jonizovanih raspršenih čestica. Međutim, veliki broj raspršenih čestica ostaje neutralan. Ovaj problem može se rešiti naknadnom jonizacijom čestica uz pomoć laserskog snopa (laser nije prikazan na gornjoj šemi). Laserski snop dejstvuje na zonu odakle se vrši raspršivanje materijala sa jonskim snopom i dodatno se jonizuju čestice.



Slika 11.3 ToF - SIMS slike traga habanja DLC prevlake u kontaktu sa čeličnom kuglicom, u atmosferi azota: a) kiseonik, b) ugljenik i c) acetilen C_2H_2 [2].

Na slici 11.3 prikazan je primer rezultata dobijenih ToF - SIMS tehnikom, primenom mapirajućeg režima rada. Ispitivanje je izvršeno na tragu habanja DLC prevlake prilikom ispitivanja čičija po disku. U ispitivanju je kao kontratelo korišćena čelična kuglica, a ispitivanje je izvršeno u atmosferi azota [2]. Na osnovu slika 11.3 a i 11.3 b moguće je zaključiti da se na levoj strani traga habanja javlja veća količina kiseonika, a da je udeo ugljenika na istom mestu znatno manji nego u ostatku prevlake. Slika 11.3 c otkriva da se u tragu habanja vežinski nalaze ugljenik i vodonik.

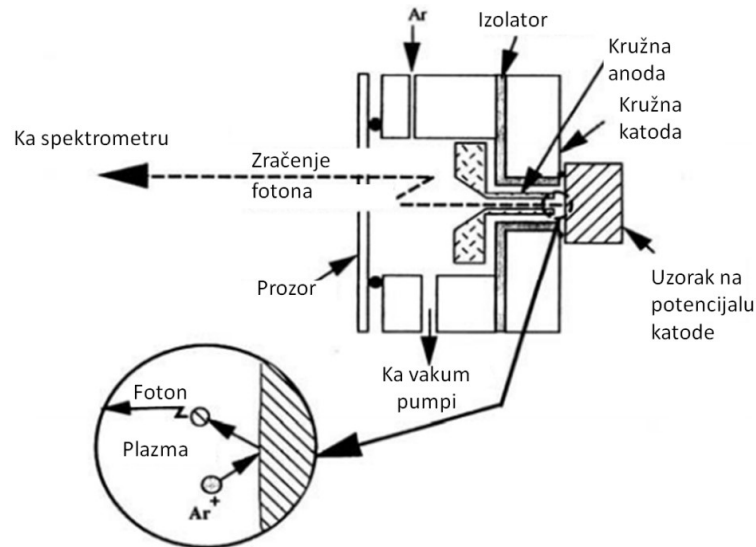
Na slici 11.4 a, prikazan je primer raspodele hemijskih elemenata po dubini višeslojne CrN/TiN prevlake. Ovaj rezultat otkriva da se u CrN sloju nalazi nešto više od 50 at.% hroma, a shodno tome i nešto manje od 50 at.% azota, dok se u sloju TiN nalazi po 50 at.% titanijuma i azota. Pored udela pojedinih elemenata, na osnovu prikazanog rezultata moguće je odrediti debljinu pojedinih slojeva. U konkretnom primeru, debljina CrN sloja iznosi oko 200 nm, a debljina TiN sloja oko 750 nm.



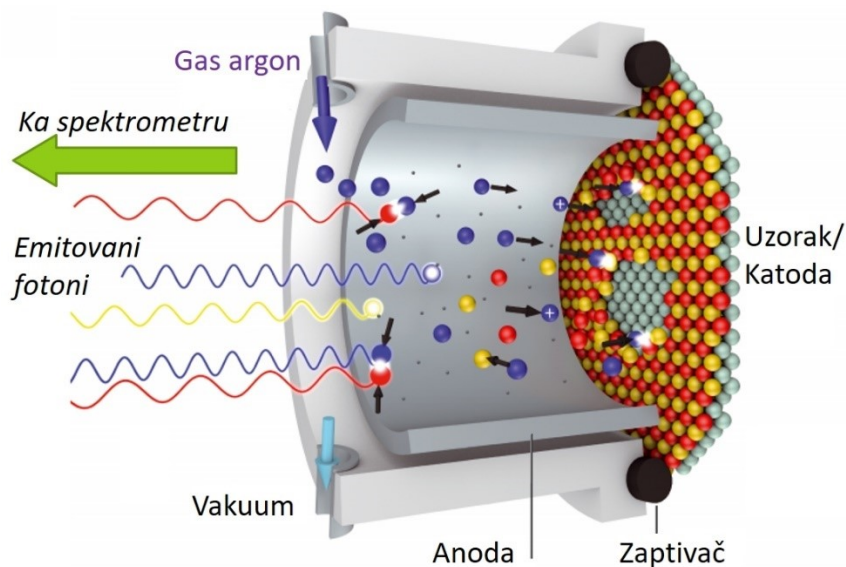
Slika 11.4 Raspodela hemijskih elemenata unutar višeslojne CrN/TiN prevlake na čeliku: a) SIMS, b) GDOES [3].

SPEKTROSKOPIJA OPTIČKE EMISIJE TINJAVOG PRAŽNENJA (GDOES)

Spektroskopija optičke emisije tinjavog praženjenja (*eng. Glow discharge optical emission spectroscopy-GDOES*) je tehnika sa razaranjem koja omogućava brzo i jednostavno određivanje hemijskog sastava materijala. U okviru GDOES tehnike uspostavlja se plazma argona (Ar) u blizini površine uzorka uz pomoću izvora tinjajućeg praženjenja koji je šematski prikazan na slici 11.5. Joni iz plazme usmeravaju se ka uzorku i prilikom interakcije raspršuju atome sa površine uzorka kao na slici 11.6. Raspršeni atomi ulaze u plazmu gde se pobuđuju usled čega emituju fotone (slika 11.6). Atomi različitih elemenata emituju fotone različitih energija, pa je na osnovu energije fotona (talasne dužine) moguće odrediti koji se elementi nalaze u uzorku.



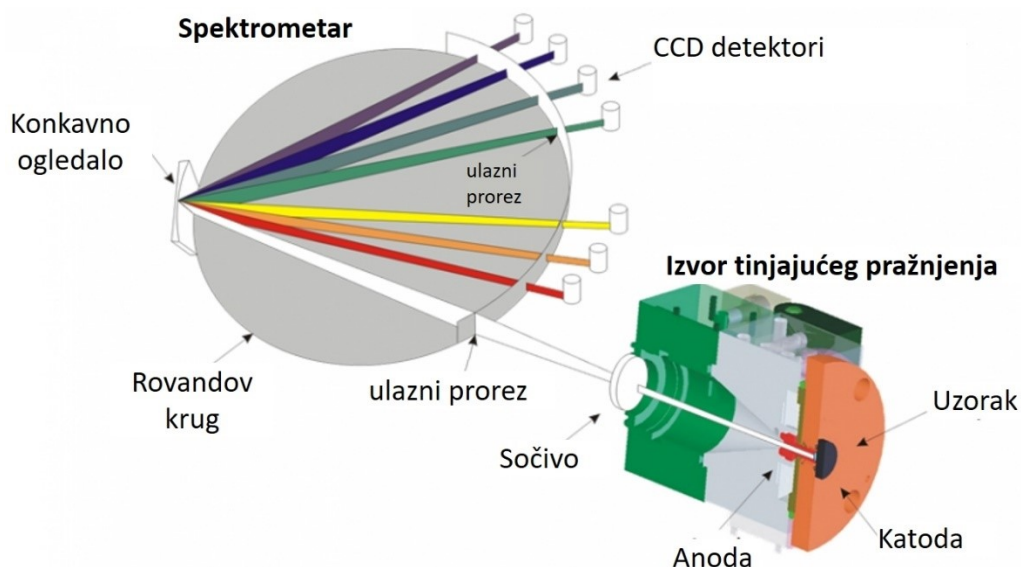
Slika 11.5 Šematski prikaz izvora tinjajućeg praženjenja GDOES tehnike



Slika 11.6 Šematski prikaz raspršivanja u GDOES uređaju

Emitovani fotoni se usmeravaju prema spektrometru uz pomoću kojeg će se odrediti njihove talasne dužine i tako hemijski element od kojeg su nastali (slika 11.6). Na osnovu broja fotona određene karakteristike određuje se koliko kog elementa ima u uzorku (intenzitet). Najčešće se na svakih 10000 atoma koji uđu u

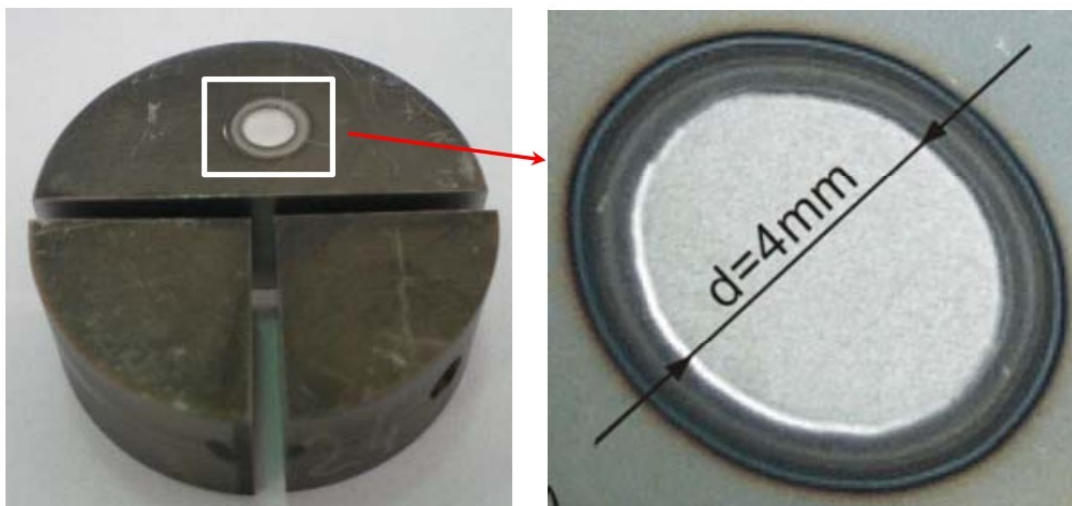
plazmu emituje samo jedan foton. Stoga, ako se detektuje 1000 fotona određene energije, u plazmi se nalazi $1000 \times 10000 = 10$ miliona atoma određenog elementa.



Slika 11.7 Šema GDOES uređaja i spektrometra koji postoji u njemu

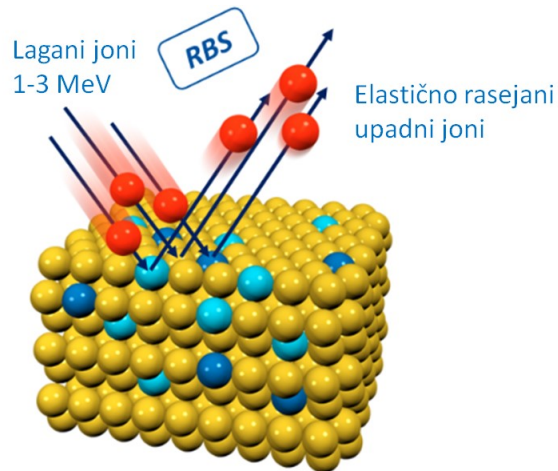
Na osnovu broja fotona (atoma) u jedinici vremena moguće je odrediti brzinu raspršivanja. Kada je poznata brzina raspršivanja moguće je napraviti prikaz udela elemenata u zavisnosti od dubine, tj. moguće je dobiti dubinsku raspodelu hemijskih elemenata u ispitivanom uzorku. Dakle GDOES tehnika je odlična tehnika za ispitivanje hemijskog sastava po dubini sloja. Na slici 11.8 može se videti uzorak i trag ispitivanja na kojem je izvršena GDOES analiza.

Primer raspodele hemijskih elemenata u višeslojnoj CrN/TiN prevlaci na čeliku prikazan je na slici 11.4 b. Rezultat otkriva da se u CrN sloju nalazi oko 50 at.% hroma, a da se isto toliko procenata titanijuma nalazi u TiN sloju. Što se tiče tačnosti analize hemijskih elemenata po dubini u odnosu sa SIMS tehniku GDOES daje tačnije rezultate. Ovo je veoma brza i jednostavna tehnika ispitivanja i ne zahteva posebnu pripremu uzoraka.



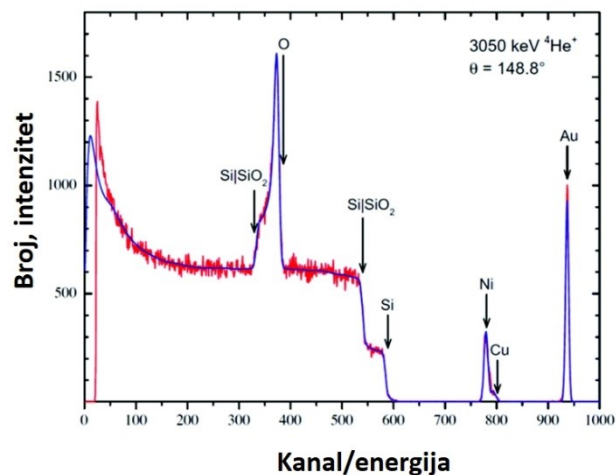
Slika 11.8 Izgled uzorka i mesta na kojem je izvršeno ispitivanje uz pomoć GDOES

RADERFORDOVA SPEKTROMETRIJA POVRATNO RASEJANIH JONA (RBS)



Slika 11.9 Šema ispitivanja primenom Raderfordove spektrometrije povratno rasejanih jona

Raderfordova spektrometrija povratno rasejanih jona (*eng. Rutherford backscattering spectrometry-RBS*) se zasniva na sudarima upadnih (primarnih) jona i jezgara atoma ispitivanog uzorka. Kao primarni joni koriste se joni lakih elemenata (H^+ i He^+) ubrzani do velikih energija od 0.5 do 4.0 MeV. Pri sudaru dolazi do rasejavanja upadnih jona, ti joni nazivaju se povratno rasejani joni (slika 11.9). Intenzitet rasejavanja zavisi od udela i mase nekog elementa. Većina upadnih jona se implantira u uzorak, a samo manji deo napušta površinu uzorka. U okviru RBS analize, vrši se određivanje broja i energije povratno rasejanih jona. Na osnovu ovih podataka moguće je odrediti atomsku masu elemenata u uzorku i raspodelu elemenata po dubini uzorka. Primer spektra merenja načinjenog sa RBS metodom je prikazan na dijagramu na slici Slika 11.10 i 11.11a. Svaki pik u dijagramima odgovara određenom hemijskom elementu koji postoji u tom površinskom sloju.

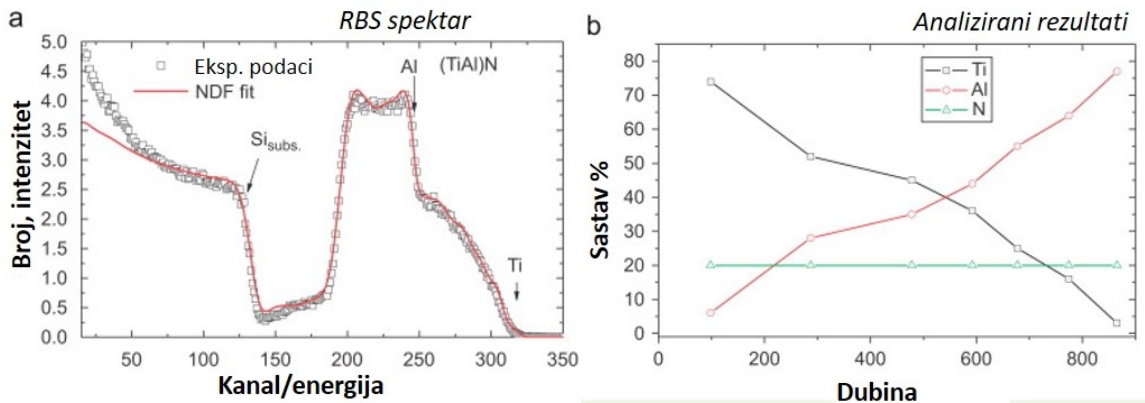


Slika 11.10 Primer spektra dobijenog RBS analizom

Prednosti ove tehnike su kratko vreme ispitivanja, ispitivanje je bez razaranja, metoda je potpuno kvantitativna, visoka preciznost ($\pm 1\%$). Nedostaci su skupa instalacija, kvalitetni rezultati mogu se dobiti samo za dubine do 2 μm , prostorna rezolucija je 0.5 do 2.0 mm, uzorci moraju biti glatki, otežana je detekcija lakih elemenata.

Na slici 11.11a prikazan je primer RBS spektra dobijenog pri analizi gradijentne TiAlN prevlake. Ovaj spektar pored raspodele udela elemenata po debljini prevlake, omogućava i određivanje debljine prevlake. Međutim, navedene informacije ne mogu se direktno očitati sa prikazanog spektra, već se dobijaju posebnom analizom

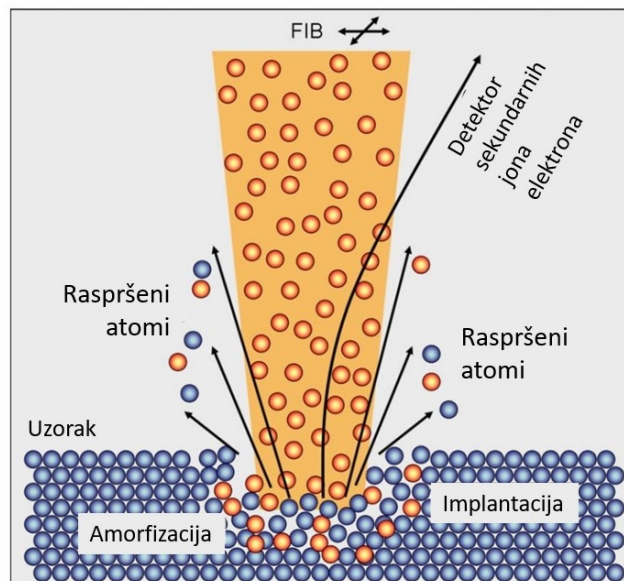
RBS spektra. Nakon analize spektra na slici 11.11a dobijen je rezultat prikazan na slici 11.11b koji predstavlja raspodelu elemenata po debljini prevlake. Kako se radi o gradijentnoj prevlaci udeo aluminijuma i titanijuma se menjaju po debljini i to tako što titanijuma ima najviše na vrhu, a aluminijuma najviše na dnu prevlake.



Slika 11.11 Rezultati RBS analize TiAlN gradijentne prevlake: a) RBS spektar, b) raspodela elemenata po debljini prevlake [4].

FOKUSIRANI JONSKI SNOP (FIB)

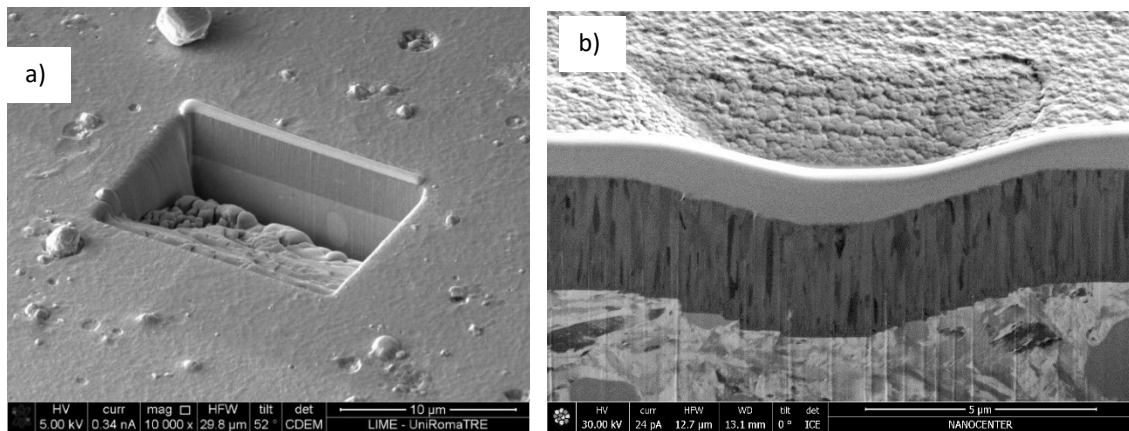
Fokusirani jonski snop (*eng. Focused Ion Beam - FIB*) je tehnika ispitivanja površina u kojoj se snop jona koristi za nagrizanje (obradu) površine ili za snimanje i mikroskopski pregled površine. Ova tehnika ispitivanja se često kombinuje sa elektronskim snopovima te su to veoma složeni uređaji sastavljeni i od izvora elektronskog snopa i većeg broja detektora jona i elektrona. Takvi uređaji se nazivaju uređaji sa dvojnim snopovima ili FIB-SEM uređaji ili mikroskopi.



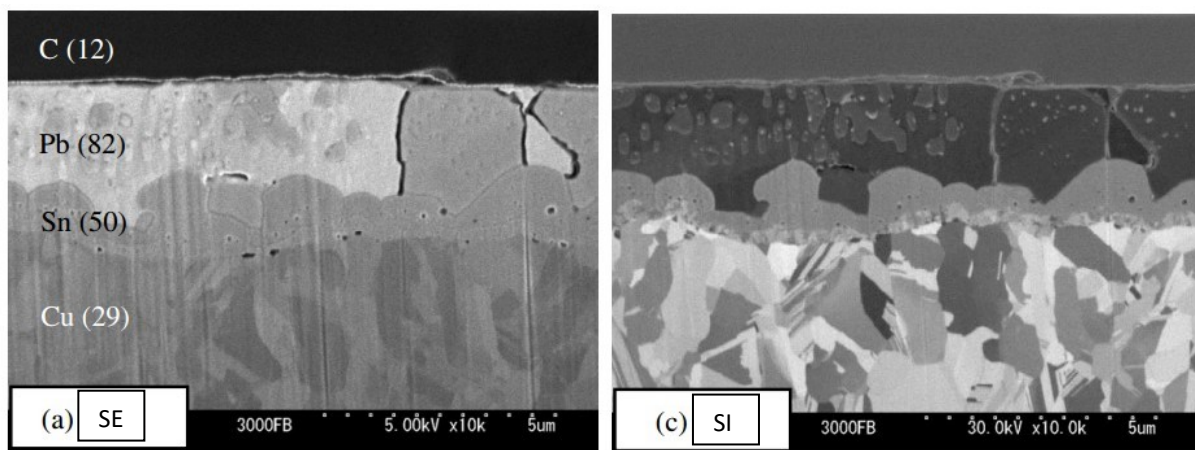
Slika 11.12 Osnovna interakcija jona u sa površinom

U jonskom izvoru FIB uređaja proizvode se joni galijuma (Ga^+), ili ređe helijuma (He^+), koji se ubrzavaju i fokusiraju na površinu koja se ispituje. Prilikom interakcije sa materijalom dolazi do nastanka većeg broja fenomena u materijalu. Dolazi do raspršivanja materijala u vidu atoma ili jona (+/-), do nastanka sekundarnih elektrona (SE) ali i do implantacije jona ili do amorfizacije strukture materijala, kao što je to prikazano na slici 11.12. U zavisnosti od jačine struje snopa jona zavisi i intenzitet raspršivanja materijala i to tako što se sa većim strujama dobija intenzivnije raspršivanje i obrnuto. Fokusirani jonskim snopom se vrši skeniranje površine uzorka, isto kao i kod SEM mikroskopa, te se detektovanjem nastalih signala (sekundarnih elektrona ili jona) u

svakoj tački može obrazovati slika o ispitivanoj površini. Stoga se prilikom pregleda površine koriste snopovi male struje kako bi raspršivanje bilo slabije a u slučaju jonskog glodanja površine se koriste velike struje snopa jona. Dakle FIB ispitivanja kombinuju izradu žljebova na nekoj površini i pregled te površine ili žljebova uz pomoću sekundarnih elektrona (SE) ili sekundarnih jona (SI).

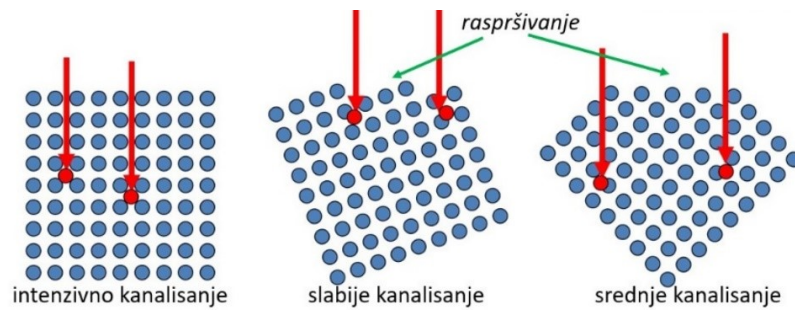


Slika 11.13 Primer izrade žljeba jonskim glodanjem (FIB) a) na TiC prevlaci snimljeno SE, b) poprečni presek TiAlN prevlake na mestu gde je izvršeno nanoutiskavanje vikersovim utiskivačem, snimljeno SI



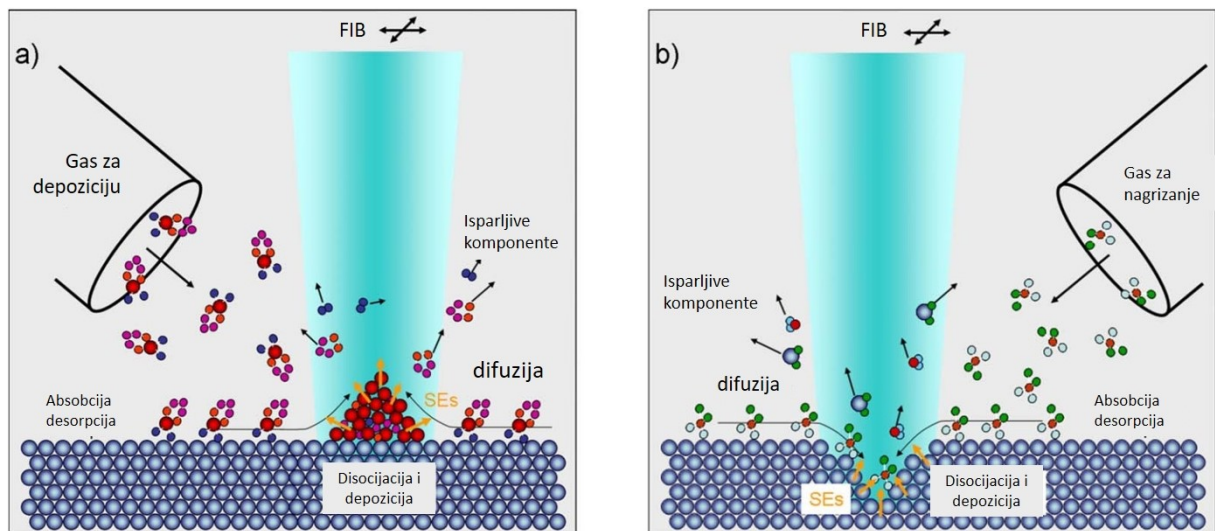
Slika 11.14 Primer višeslojne prevlake C/Pb/Sn na bakru a) snimak sekundarnim elektronima i b) snimak sekundarnim jonima

Na slici 11.13a je prikazan žljeb izrađen FIB tehnikom na TiC prevlaci na čijem poprečnom preseku se mogu vršiti različita snimanja ili ispitivanje hemijskog sastava (npr. EDX-om). Slika 11.13a daje tipičan izgled analize (snimka) na žljebu koji je izrađen FIBom. Na slici 11.14 dat je primer višekomponentne prevlake koja je ispitana na FIBu a snimci na poprečnom su napravljeni i sa sekundarnim elektronima i sa sekundarnim jonima. Kontrast slike dobijene SE se obrazuje isto kao i kod SEM mikroskopa i taj kontrast daje dobar uvid u topografiju, odnosno dubinski kontrast je dobar (slici 11.14a). Kontrast na slici dobijene SI se često naziva i kontrast kanisanja (kristalni) jer se zasniva na efektima kanisanja jona u kristalnoj rešetki površine na koju deluje snop jona (slici 11.14a). Takav kontrast se obrazuje jer iz zapremina materijala gde je intenzivno kanisanje jona nastaje manje sekundarnih jona jer je manje raspršivanje jona te je slika tamnija, i obrnuto (Slika 11.15). Obrazovanjem slike sa sekundarnim jonima dobija se u uvid u razlike u kristalnoj orijentaciji među zrnima materijala, može se reći i fazni kontrast.

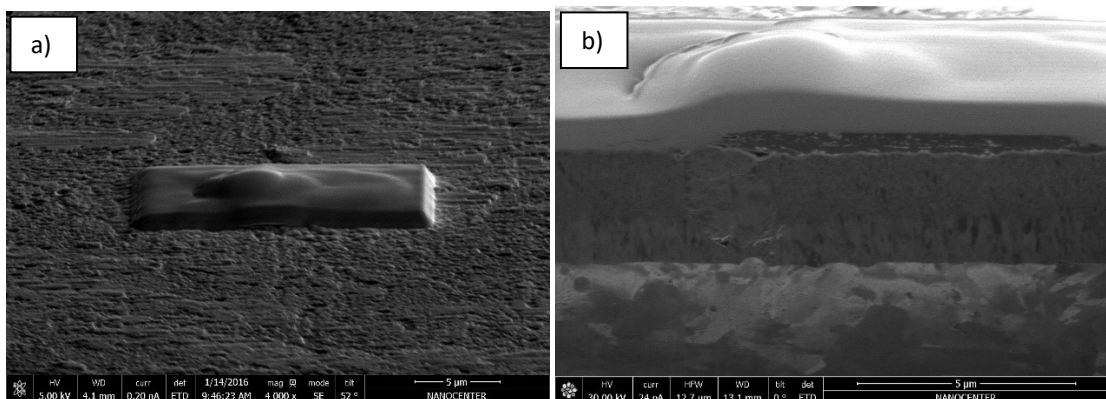


Slika 11.15 Kanalisanje jona u kristalnoj rešetki

Osim navedenih tehnika, FIB uređaj se koristi i za nanošenje ili nagrizanje tankih slojeva materijala uz pomoću gasova koji se aktiviraju jonskim snopom (Slika 11.16). Unošenjem određene vrste gasa u zonu gde dejstvuje jonski snop dolazi do razlaganja (disocijacije) gasa na sastavne komponente od kojih će se određene vrste atoma kondenzovati (deponovati) na površinu a određena hemijska jedinjenja (nosioci) će isparavati napustiti tu zonu (Slika 11.16a). Ovdje se radi o lokalizovanom CVD procesu depozicije podržanu jonskim snopom. Primenom druge vrste gasova i dejstvom jonskog snopa na površinu gas će disociirati na komponente koje vrše nagrizanje površine i formiranje jedinjenja koja odlaze iz te zone u vidu gasova (Slika 11.16b). Izborom vrste gasova može se upravljati sa nagrizanjem gasovima i to tako da se nagrizaju samo određene faze.



Slika 11.16 a) depozicija sloja FIB tehnikom primenom gasova FIB, b) nagrizanje površinskog sloja podržano gasovima FIB



Slika 11.17 TiAlSiN prevlaka a) sa deponovanim slojem platine SE slika, b) poprečni presek i slika dobijena SI

Prilikom izrade žljebova ili džepova jonskim glodanjem na tu zonu je poželjno izvršiti depoziciju zaštitnog sloja materijala kako bi se dobio bolji kvalitet na presečne površine.

FIB uređajima se danas mogu izvršiti rezanje uzorka iz površinskog sloja materijala u obliku lamelice ili pločice koja se nano manipulatorima postavljaju na nosače i potom vrše ispitivanja na transmisionom elektronskom mikroskopu (TEM). Danas postoje i FIB uređaji u kojima su inkorporirani detektori kojima se omogućava ispitivanje SIMS tehnikom.

Zbog velikog broja mogućnosti koja FIB tehnika nudi u pogledu obrade materijala skidanjem i dodavanjem, modifikacijom, nanomanipulacijom mikro i nano elemenata i mogućnošću mikroskopskog pregleda, ova tehnika predstavlja jednu od najvažnijih tehnika koje se koriste u polju nanotehnologija.

LITERATURA

- [1] - Millbrook Instruments Limited, An Introduction to Secondary Ion Mass Spectrometry
- [2] - O.L. Eryilmaz, A. Erdemir, TOF-SIMS and XPS characterization of diamond-like carbon films after tests in inert and oxidizing environments, *Wear* 265 (2008) 244–254
- [3] - Piotr Konarski, Krzysztof Kaczorek, Michal Cwil, Jerzy Marks, SIMS and GDMS depth profile analysis of hard coatings, *Vacuum* 82 (2008) 1133–1136
- [4] - Y. Nunes, A. Wemans, H.P. Marques, C. Marques, Q. Ferreira, O.M.N.D. Teodoro, E. Alves, M.J.P. Maneira, Dual DC magnetron cathode co-deposition of (Al,Ti) and (Al,Ti,N) thin films with controlled depth composition, *Vacuum* 81 (2007) 1503–1506