

Kombinacija TOF-ERDA spektrometrije i raspršenja ionskim topom

Damjan Blažeka

Mentor: dr.sc. Zdravko Siketić

Laboratorij za interakcije ionskih snopova, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb

3. siječanj 2017.

SAŽETAK

„Time-of-Flight Elastic Recoil Detection Analysis“ (TOF-ERDA) je metoda dubinskog profiliranja kemijskih elemenata u tankim filmovima debljine nekoliko stotina nanometara. Jedan od nedostataka TOF-ERDA metode je kvarenje dubinske razlučivosti s promatranom dubinom. Cilj ovog rada je na postojećem TOF-ERDA eksperimentalnom postavu povećati dubinsku razlučivost na većim dubinama. To je postignuto istovremenim ozračivanjem uzorka pomoću ionskog topa i mjerjenjem standardnih TOF-ERDA spektara. Ionski top je instaliran na komoru gdje se nalazi i TOF-ERDA spektrometar, a uzorak je gađan ubrzanim ionima argona (energije nekoliko keV). Na taj način su izbijani/micani atomi s površine uzorka, i u ozračivanju koje je homogeno po cijeloj površini uzorka, očekuje se da će se jednolikno skidati sloj po sloj uzorka. Nakon nekog vremena ozračivanja argonom, za očekivati je da će se povećati dubinska razlučivost TOF-ERDA spektrometrije za slojeve koji su prije ozračivanja bili na većim dubinama, a nakon njega se nalaze bliže površini.

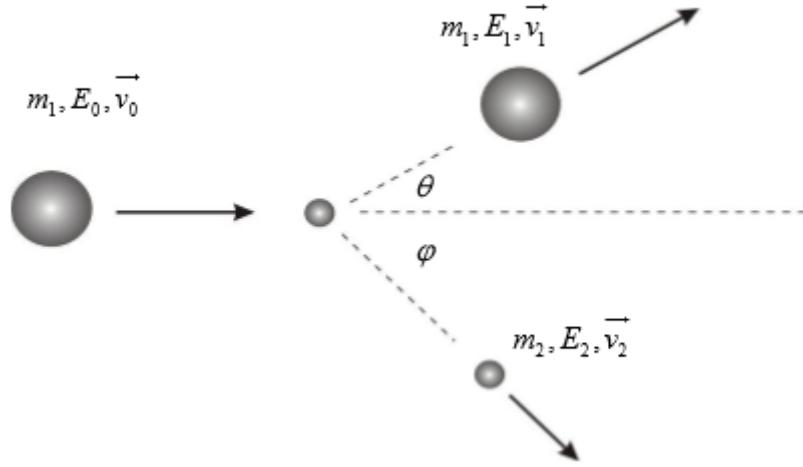
U ovom radu prezentirana je predložena metoda poboljšanja dubinske razlučivosti TOF-ERDA metode s pripadnim rezultatima mjerjenja. Također, napravljena je usporedba teorijske brzine skidanja površinskog sloja tijekom zračenja argonom s onom izmjerrenom.

UVOD

TOF-ERDA („Time-of-Flight Elastic Recoil Detection Analysis“) spektrometrija je nedestruktivna metoda analize koja koristi snopove teških iona energije reda veličine 1 MeV/A za određivanje dubinskih profila koncentracije kemijskih elemenata u tankim filmovima. Metoda je univerzalna (analiziraju se svi elementi periodnog sustava) i ima visoku dubinsku razlučivost (nekoliko nanometara na površini) [1]. Snop upadnih iona, proizведен u akceleratoru, dolazi na uzorak u vakuumskoj komori i iz njega izbjija atome. Izbijenim ionima mjeri se istovremeno vrijeme proleta t između dvije vremenske stanice, među kojima je udaljenost L , i energija E (plinskom ionizacijskom komorom) iz čega se pomoću klasičnog izraza (1) može svakom detektiranom ionu odrediti masa:

$$m = \frac{2Et^2}{L^2} \quad (1)$$

Algoritmi koji se koriste u TOF-ERDA spektrometriji prepostavljaju da se uvijek događa elastično raspršenje upadnog iona na mirujućem atomu, što je dobra aproksimacija na korištenim energijama. Slika 1 prikazuje takav proces.



Slika 1: Raspršenje upadnog tijela na mirujućem tijelu i pripadne oznake [1]

Iz kinematike raspršenja slijedi izraz za omjer energije izbijenog atoma i energije upadnog atoma prije sudara:

$$K_{ERDA} = \frac{E_2}{E_0} = \frac{\frac{4\frac{m_2}{m_1}}{(1+\frac{m_2}{m_1})^2} \cos^2 \varphi}{(1+\frac{m_2}{m_1})^2} \quad (2)$$

Drugi važni fizikalni proces koji se događa je gubitak energije iona pri prolasku kroz materijal. Korištene energije dovoljno su velike da se mogu zanemariti interakcije među jezgrama i promatrati samo interakcije među elektronima, pa je zaustavna moć dana nerelativističkom Bethe-Blochovom formulom:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi n z^2}{m_e v^2} * \left(\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0}\right)^2 * \left[\ln\left(\frac{2m_e v^2}{I}\right)\right] \quad (3)$$

gdje je v brzina upadne čestice, I srednja energija pobuđenja atoma koja ovisi o materijalu, z atomski broj upadne čestice i n je koncentracija elektrona u materijalu koja se može odrediti ovako:

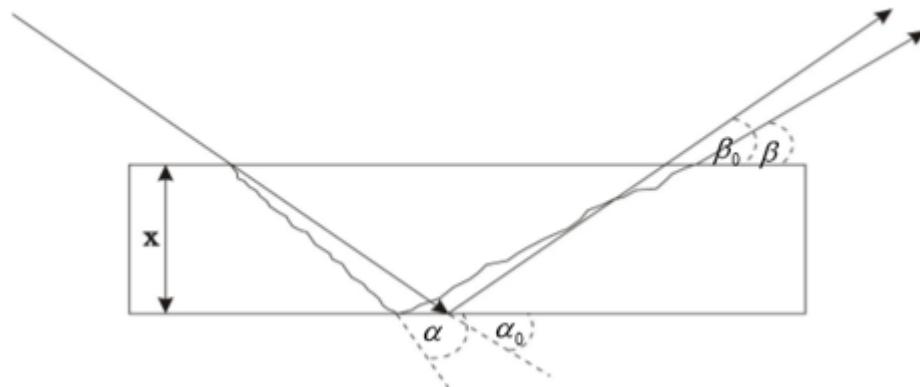
$$n = \frac{N_A * Z * \rho}{A * M_u} \quad (4)$$

gdje je Z atomski broj čestica u uzorku, ρ je gustoća uzorka, A je atomski maseni broj čestica u uzorku. Kad se uzme u obzir i geometrija cijelog procesa koja ovisi o kutu upada i kutu pod kojim se nalaze detektori, uz pretpostavku da čestice imaju linearnu putanju – poznavajući energije iona koji upadaju na uzorak i energije izbijenih iona koje mjerimo detektorom - za svaki detektirani ion može se odrediti s koje dubine u uzorku je izbijen. Za određivanje dubinskog profila koncentracija potrebno je poznavati i vjerojatnost procesa izbijanja atoma, a ona je određena udarnim presjekom, koji se na promatranim energijama može aproksimirati Rutherfordovom formulom:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{8\pi\epsilon_0 E_0} \right)^2 \frac{\left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right)^2}{\cos^3 \varphi} \quad (5)$$

Ako je N_P broj iona koji su upali na uzorak površine A , N_I broj atoma u uzorku koje pripadaju nekom kemijskom elementu, a $\Delta\Omega$ prostorni kut otvora na detektoru, tada je broj detektiranih iona te vrste dan s Y :

$$Y = N_P \frac{N_I}{A} \frac{d\sigma}{d\Omega} \Delta\Omega \quad (6)$$

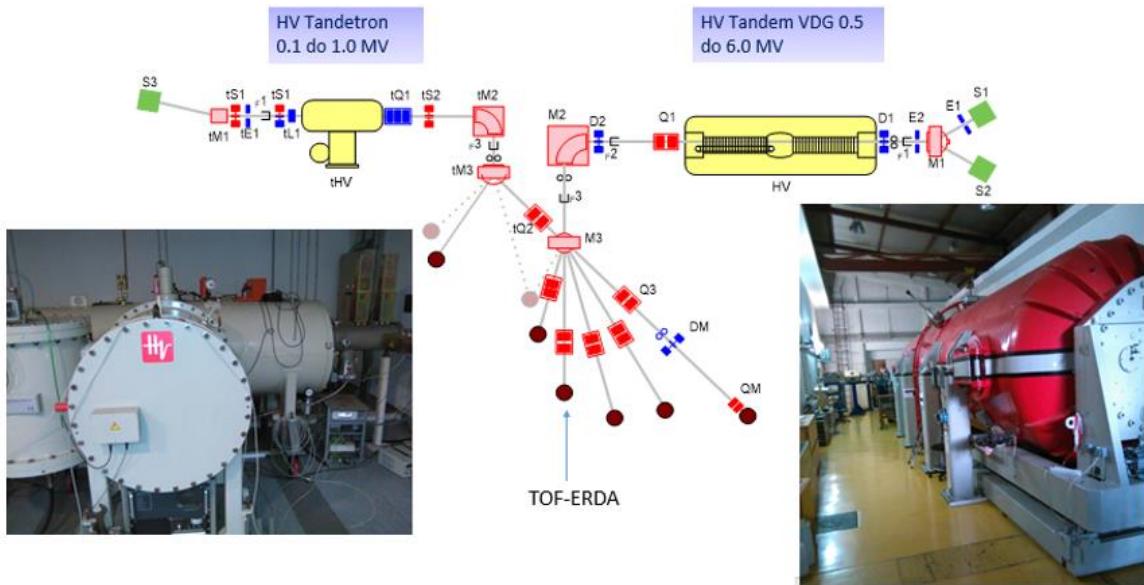


Slika 2: Uzroci pogoršanja razlučivosti s promatranom dubinom [1]

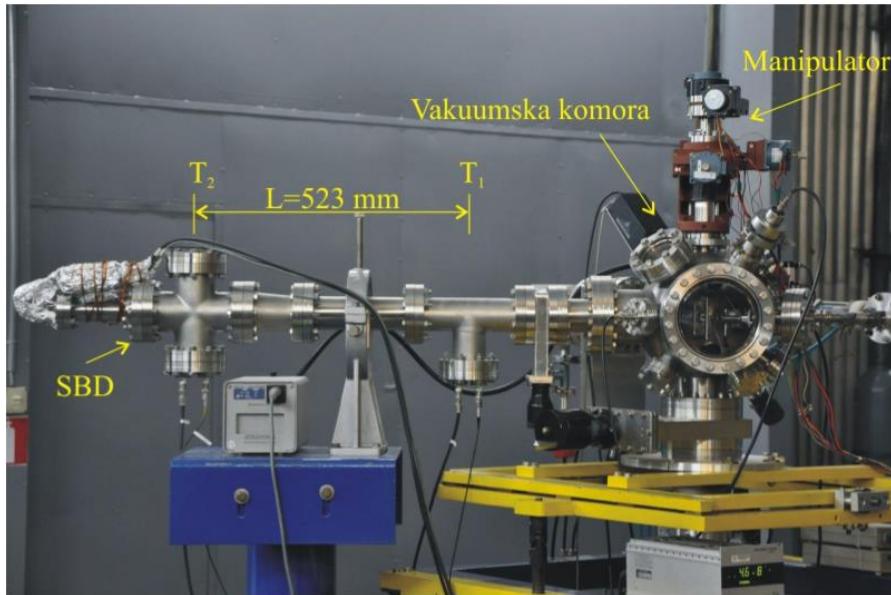
Dubinska razlučivost je definirana kao preciznost s kojom se može za izbijeni atom odrediti s koje je dubine uzorka izbačen. Dva su efekta zbog kojih se razlučivost značajno pogoršava s dubinom. Jedan je skretanje iona (upadnog i izbijenog) s pravocrtnje putanje zbog puno sudara pod malim kutevima, što dovodi do toga da čestice izbijene s iste dubine imaju različite energije, i do toga da zbog različitih prijeđenih puteva postoji rasap u energiji. Drugi efekt je konačna širina detektora, što također dovodi do neodređenosti u energiji zbog kinematike raspršenja.

EKSPERIMENTALNI POSTAV I MJERENJE

Mjerenja su vršena u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova na Institutu Ruđer Bošković (IRB). Na Slici 3 prikazana je shema laboratorija i slike Tandem Van de Graaff (desno) i Tandetron akceleratora (lijevo). Na ulazu u svaki od akceleratora nalazi se ionski izvor s pripadnom katodom iz koje se dobivaju negativni ioni željene vrste. Akceleratori na sredini ima maksimalni napon, koji na Tandem Van de Graaffu može dosegnuti 6 MV, a na Tandetronu 1 MV. Taj napon ubrzava negativno nabijene ione iz izvora, a na sredini (gdje se nalazi maksimalni pozitivni napon) oni prođu kroz nizak tlak plina koji im izbjije elektrone te ioni postanu pozitivno nabijeni (jednostruko ili višestruko). Zbog promjene predznaka naboja električno polje ih ubrzava do izlaza iz akceleratora („Tandem“ efekt), gdje potom magnetnim poljima ioni točno određene energije, mase i nabojnog stanja budu preusmjereni u neku od šest linija u laboratoriju, a jedna od tih šest je i TOF-ERDA linija koja se koristi u ovom radu.



Slika 3: Skica Laboratorijskog postava za interakcije ionskih snopova na IRB-u



Slika 4: TOF-ERDA eksperimentalni postav [1]

Na Slici 4 vidimo postav za TOF-ERDA mjerena. Ionski snop upada na uzorak koji se nalazi u komori koja je u vakuumu. Vakuum se postiže kombiniranjem rotacijske i turbomolekularne pumpe, a tijekom TOF-ERDA mjerena je reda veličine 10^{-8} mbar . Uzorak se smješta na držać čiji se položaj može mijenjati preko računalnog programa. Na taj način uzorak se može micati u tri dimenzije, i rotirati – čime se mijenjaju kutevi između upadnog snopa, površine uzorka i detektora. TOF-ERDA teleskop smješten je pod kutem od 37.5° u odnosu na upadni smjer snopa. Dvije vremenske stanice su udaljene za $L = 523 \text{ mm}$, pomoću njih se mjeri vrijeme proleta izbijenog iona, a ion na kraju ulazi u plinsku ionizacijsku komoru u kojoj se određuje njegova energija. Za svaki detektirani ion, pomoću programa za skupljanje podataka - Spector

[2], bilježi se događaj kao točka u E-TOF grafu. Analiza podataka vrši se u programu POTKU [4], koji sadrži sve algoritme potrebne za izračunavanje dubinskog profila koncentracije kemijskih elemenata.

Ideja ovog eksperimenta je na komoru instalirati ionski top koji će ionizirati plin (argon) i ubrzavati ga (na energije od nekoliko keVa). Dobivenim snopom će se homogeno ozračivati uzorak, čime će se jednolikо skidati sloj na površini da bi se na taj način povećala dubinska razlučivost i preciznost TOF-ERDA mjerena u dubljim slojevima uzorka. Do skidanja površinskog sloja dolazi zbog činjenice da je energija iona argona dovoljno mala da sav argon bude zaustavljen već na površini i u većini reakcija izbija atom iz uzorka („ion sputtering“). Broj izbijenih atoma po upadnom ionu argona zove se „sputtering factor“. Ovom metodom se uništava uzorak, pa je pogodna za analizu onih uzoraka na kojima su sva ostala mjerena već napravljena, ili za uzorce koji nastaju u serijskoj proizvodnji.



Slika 5: Ionski top i pripadna kontrolna jedinica

Na Slici 5 prikazan je korišteni ionski top (IS40C1, IS40-PS – Prevac) i pripadna kontrolna jedinica. Top je instaliran na komoru i na njega je spojena boca s argonom. Pomoću kontrolne jedinice mogu se regulirati struja filimenta (time i struja iona argona) i napon ubrzavanja (energija iona argona). Struja zagrijava filament i na taj način iz njega stimulira termalnu emisiju elektrona. Elektroni zatim ioniziraju plin. Struja se može mijenjati od 1 mA do 10 mA, a napon ubrzavanja od 1kV do 5kV. Finim ventilima može se podešavati dotok argona iz boce u ionski top, što također utječe na iznos struje argonskog snopa.

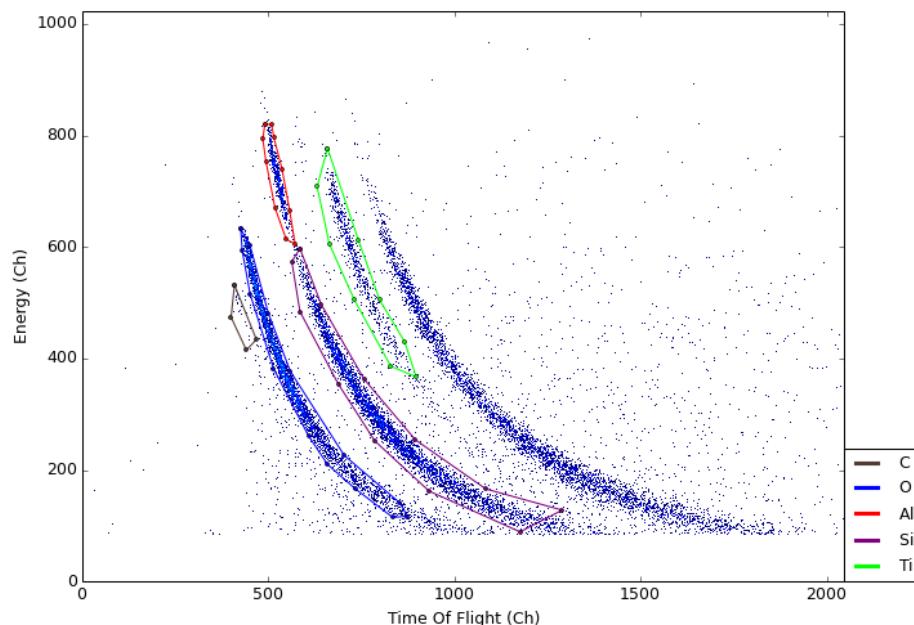
Da bi ozračivanje uzorka bilo uspješno, bilo je potrebno odrediti mjesto na koje udara proizvedeni snop iona argona i uvjeriti se da je ozračivanje homogeno na cijelom uzorku. Iz uputa proizvođača bilo je vidljivo da profil zrake ovisi o parametrima struje i napona na kontrolnoj jedinici, i da mjesto maksimuma struje iona također varira. Centar na koji upada argon određen je pomoću papira, smještenog na mjesto uzorka, koji je promijenio boju ovisno o mjestu upada zrake.

Sva daljnja testiranja vršena su na način da je uzorak ozračivan argonom 10 ili 20 minuta, te je nakon toga napravljeno TOF-ERDA mjerjenje i provjeravano je li došlo do poboljšanja dubinske razlučivosti. Nakon što nakon više pokušaja nije dobiveno željeno poboljšanje, moglo se zaključiti da je to zbog toga što ozračivanje nije homogeno, što je posljedica nejednolikog profila zrake argona. Poboljšanje dubinske razlučivosti napokon je dobiveno kad je uzorak tijekom ozračivanja bio pomican u jednoj dimenziji i time je bila povećana homogenost ozračivanja. Postupak ozračivanja i pripadnog TOF-ERDA mjerjenja izvršen je jednom po 10 minuta i tri puta po 20 minuta na uzorku koji na površini ima 10 nm aluminijevog oksida (Al_2O_3), ispod toga 10 nm titanovog oksida (TiO_2), a ta dva sloja nalaze se na podlozi od silicija. Korištena

struja filimenta bila je 10 mA, napon topa 3 kV, a tlak pri ozračivanju $5 * 10^6$ mbar. U TOF-ERDA mjerenu koristišen je snop iona bakra Cu^{4+} na energiji 5 MeV. Kut upada snopa na uzorak je 5° u odnosu na površinu mete.

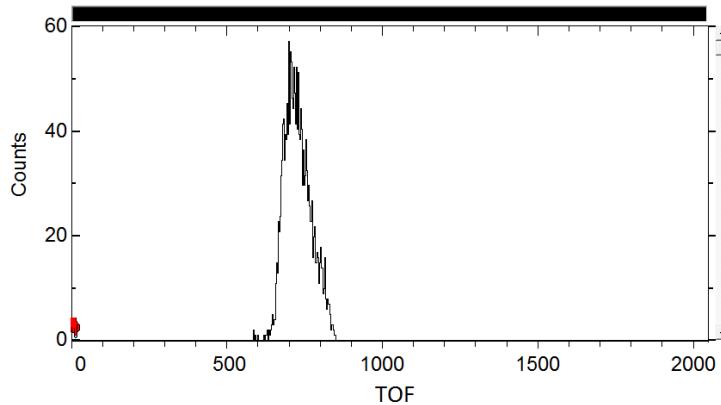
ANALIZA PODATAKA I REZULTATI

Za svaki ion koji je prošao kroz sustav detektora tijekom TOF-ERDA mjerjenja očitava se energija i vrijeme proleta, i svaki takav događaj može se prikazati na dijagramu energija-vrijeme proleta, kao na Slici 6 gdje su prikazani podaci dobiveni na uzorku prije ozračivanja argonom.



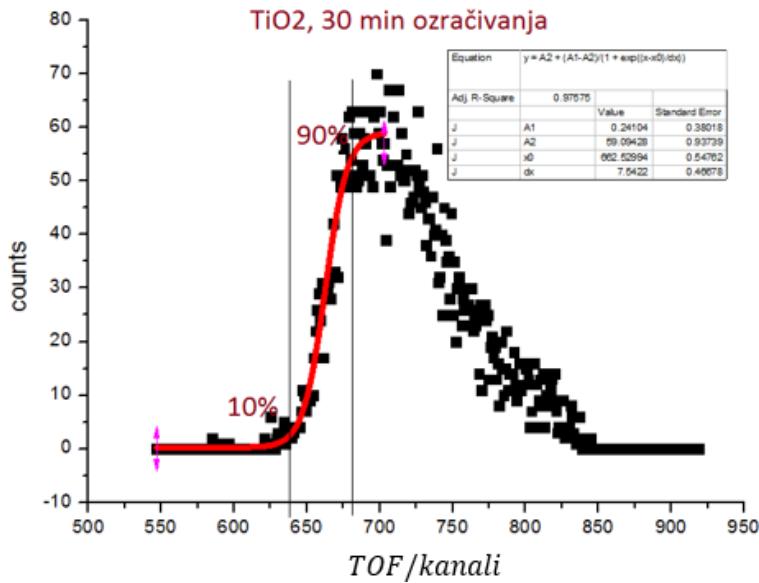
Slika 6: Prikaz događaja na dijagramu energija – vrijeme proleta, TOF-ERDA prije ozračivanja argonom, uzorak $10\text{ nm } Al_2O_3/10\text{ nm } TiO_2/Si$, snop Cu^{4+}

Na dijagramu su označene regije od kojih svaka pripada određenom kemijskom elementu. Neoznačena regija pripada atomima bakra iz primarnog snopa, te nije uključena u analizu dubinskog profila. Događaji koji pripadaju atomima ugljika su označeni jer se zna da njihova prisutnost postoji samo na površini i ta se činjenica iskoristava u određivanju dubinskog profila.



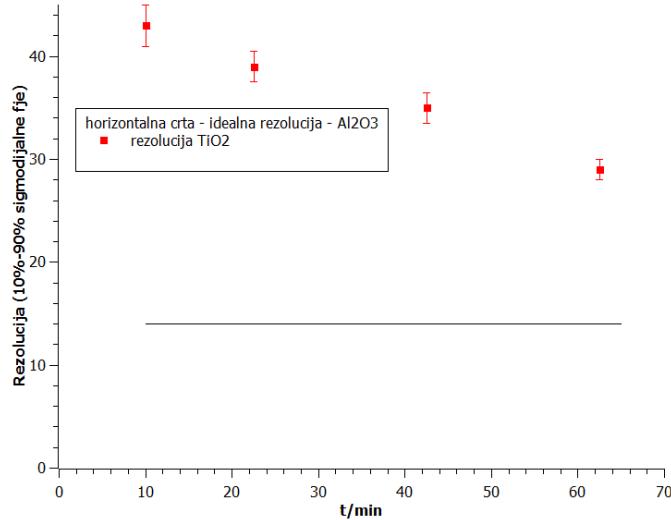
Slika 7: Broj događaja u ovisnosti o vremenu proleta za atome titana u neozračenom uzorku

U svakoj pojedinoj regiji koja odgovara atomima iste mase, iz broja događaja u ovisnosti o energiji ili vremenu proleta vidi se s koje dubine je došao izbijeni atom. Bolje je koristiti ovisnost o vremenu proleta, jer je preciznost tog mjerjenja veća nego preciznost mjerjenja energije. Što je veće vrijeme proleta za atom iste mase, to je veća dubina s koje je on došao (jer je izgubio više energije pri prolasku kroz materijal, pa u detektorski sustav ulazi s manjom brzinom). Primjer takvog grafra vidimo na Slici 7, za atome titana s dijagrama na Slici 6. Vidi se da je nagib krivulje oštiri s lijeve strane, što je očekivano jer je dubinska razlučivost TOF-ERDA metode bolja na površini.



Slika 8: Broj događaja u ovisnosti o vremenu proleta za atome titana u uzorku nakon ukupnog vremena od 30 minuta ozračivanja argonom

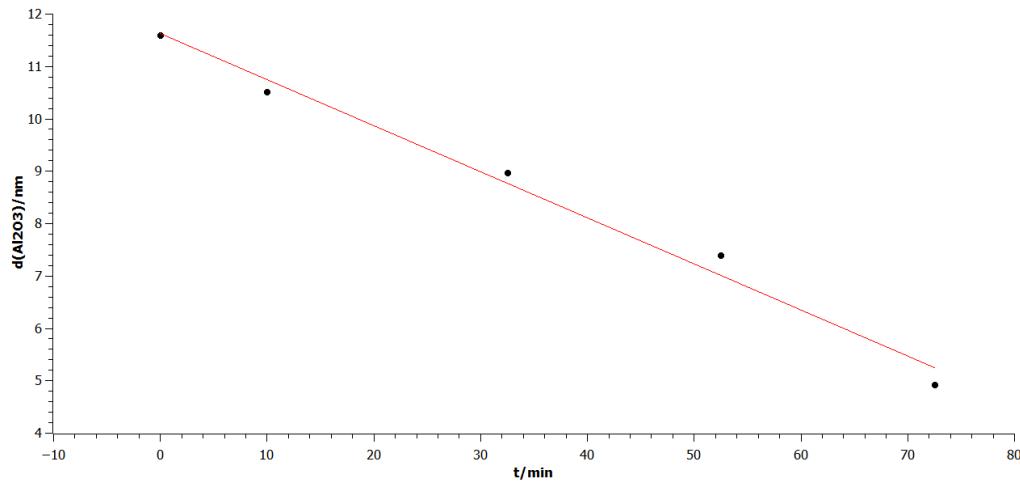
Kako izgleda spektar titana nakon 30 minuta ozračivanja argonom vidi se na Slici 8. Kao mjera razlučivosti gledat će se broj vremenskih kanala između mesta gdje sigmoidna funkcija ("error function") dobivena prilagodbom na lijevoj strani spektra postiže 10% i 90% vrijednosti, što je također prikazano na Slici 8.



Slika 9: Ovisnost dubinske razlučivosti titana o vremenu ozračivanja argonom

Očekivanje je da će se dubinska razlučivost titana poboljšavati s vremenom ozračivanja, jer se ozračivanjem skida sloj aluminijevog oksida koji se nalazi ispred njega, pa se sloj titanovog oksida nalazi na sve manjoj dubini. Na Slici 9 vidi se da to se to zaista i događa – dobiveno je željeno poboljšanje dubinske razlučivosti. Horizontalna linija prikazuje najbolju razlučivost dobivenu u ovom eksperimentu, a ona odgovara sloju aluminija na površini u mjerenu prije ozračivanja.

Analizom dubinskog profila u programu POTKU [4] može se izračunati debljina sloja koji se analizira. Na Slici 10 prikazana je ovisnost debljine sloja aluminijevog oksida u ovisnosti o vremenu ozračivanja:



Slika 10: Ovisnost debljine sloja Al_2O_3 o vremenu ozračivanja, preko analize u POTKU [4]

Linearnom prilagodbom dobiva se da je brzina skidanja sloja aluminijevog oksida u vremenu ozračivanja:

$$\nu = 0.088 \pm 0.006 \text{ nm/min} \quad (7)$$

Prema specifikacijama argonskog topa, gustoća struje snopa kroz otvor promjera 1 mm, struju emisije 10 mA i energije 3 keV, iznosi $J \approx 15.41 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Pošto je skenirano područje na meti od $\sim 6 \text{ mm}$ u jednoj

dimenziji, gustoća struje tijekom mjerjenja zapravo je bila šest puta manja: $J \approx 2.66 \mu A/cm^2$. Brzina skidanja, normirana na gustoću struje, iznosi:

$$\nu/J \approx 0.034 nm min^{-1} \mu A^{-1} cm^2 \quad (8)$$

(uz procjenu pogreške od 50 %).

Ta se vrijednost može usporediti s teorijski očekivanom:

$$\begin{aligned} \nu/J &= \frac{\frac{2}{5} * A(Al) g/mol + \frac{3}{5} * A(O) g/mol}{\rho(Al_2O_3) * N_A * e} * (\text{average sputtering factor}) = \\ &= \frac{\frac{2}{5} * 26.9 g/mol + \frac{3}{5} * 16 g/mol}{3.95 g/cm^3 * 6.022 * 10^{23} * 1.6 * 10^{-19} C} * 1.3 = 0.0416 nm min^{-1} \mu A^{-1} cm^2 \quad (9) \end{aligned}$$

Prosječni broj izbijenih atoma po upadnom atomu argona ("average sputtering factor") izračunat je pomoću programa SRIM2013 [5]. Teorijski i eksperimentalno dobivena vrijednost poklapaju se vrlo dobro uvezši u obzir grešku procjene u (8). Tapping i Davidson [6] za ozračivanje su koristili ione argona energije 4 keV i gustoću struje snopa $J = 11.5 \mu A/cm^2$ na uzorku aluminijevog oksida, te metodom NRA ("Nuclear Reaction Analysis") dobili brzinu skidanja sloja $\nu/J = 0.06 nm min^{-1} \mu A^{-1} cm^2$ za tanki film i $\nu/J = 0.04 nm min^{-1} \mu A^{-1} cm^2$ za debelu metu. Račun u (9) podrazumijeva da je meta debela pa se izračunata teorijska vrijednost slaže s onom u radu [6].

ZAKLJUČAK

Metodom koja je primijenjena u ovom radu postignuto je poboljšanje dubinske razlučivosti TOF-ERDA metode. Za očekivati je da bi to poboljšanje bilo još veće da je veća homogenost ozračivanja argonom po površini uzorka. Ovdje su ručno zadavane vrijednosti koordinata do kojih će se pomicati uzorak tijekom ozračivanja, i to u samo jednoj dimenziji, što nije dovoljno precizno. Veliko poboljšanje bi se postiglo uvođenjem kompjuterske kontrole koja bi jednoliko u vremenu pomicala uzorak u dvije dimenzije. Mjesto na kojem profil struje argona postiže maksimum moglo bi se odrediti na način da se postave dvije okomite izolirane žice na držač uzorka i da se očitava vrijednost struje u ovisnosti o položaju uzorka. Dobivena brzina skidanja sloja na uzorku dovoljno je velika da se metoda opisana u ovom radu može koristiti u redovnim TOF-ERDA mjerjenjima na raznim metama.

LITERATURA

- [1] Zdravko Siketić, "Spektroskopija elastično izbijenih iona mjeranjem vremena proleta", doktorski rad, UNIZG, PMF, 2010.
- [2] SPECTOR-Data Acquisition Software, Version 1.00 for Windows 95/98/NT, Software by Mladen Bogovac (M.Bogovac@iaea.org)
- [3] Yongquiang Wang, Michael Nastasi, "Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis", 2. izdanje, Warrendale, Pennsylvania, Materials Research Society
- [4] K. Arstila, J. Julin, M.I. Laitinen, J. Aalto, T. Konu, S. Karkkainen, S. Rahkonen, M. Raunio, J. Itkonen, J.-P. Santanen, T. Tuovinen, T. Sajavaara, Potku-New Analysis Software for Heavy Ion Elastic Recoil Detection Analysis, Nuclear Instruments and Methods B 331 (2014) 34-41
- [5] J. F. Ziegler, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 219–220, (2004.), 1027
- [6] R.L. Tapping, R.D. Davidson, T.E. Jackman, J.A. Davies, "Effect of analytical Method on Thickness Measurements of Thin Oxide Films", Surface and Interface Analysis 11 (1988), 441-446.