

## ПОЛУЧЕНИЯ КЛАСТЕРНЫХ ЧАСТИЦ РАЗЛИЧНОЙ СТЕХИОМЕТРИИ И ИЗУЧЕНИЯ ИХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ СВОЙСТВ

Хожиев Ш.Т.Эргашев И.А., Кушиев.Г.АХудойкулов Ф.Я.

Представленные результаты были получены на экспериментальной установке показанной на рис.1 и является микро зондовым анализатором. В принципе ионные микро зондовые анализаторы выпускаются крупными производителями экспериментальных установок, таких как CAMECATOF- SIMSIV и другие. Поскольку нынешний год – был объявлен нашим президентом годом «поддержки – предпринимательства, инновационных идей и технологий », исходя из этого в кафедре «Технология производство электронной аппаратуры» разрабатываются различные инновационные идеи. Одной из этих инновационных идей является – переоснащения существующей экспериментальной установки – действующей в настоящий момент в Институте ионной- плазмы и лазерной технологии им. У.А. Арифова АН РУз . Это позволяет нам получать более достоверные, быстрые и надежные результаты в считанные промежутки времени. Таким образом мы можем достичь уровень экспериментальных результатов – мирового уровня. В современном этапе развития технологии ВИМС выделяется своеобразными особенностями .

Юқорида тақидланган тажриба қурилмаси (1-расм) микрозонд анализатори деб аталади. Бу ионли микрозонд анализатор тажриба қурилмаларини жахоннинг йирик корхоналари томонидан ишлаб чиқарилади жумладан CAMECA TOF- SIMS IV ва бошқалар. Ушбу йил “Фаол тадбиркорлик, инноватцион ғоялар ва технологияларни қўллаб қуватлаш ” деб номланган лиги туфайли “Электрон аппаратларни ишлаб чиқариш” кафедрасида турли хил инноватцион ғоялар олға сурилмоқда. Шулардан бири ЎзР ФА У.А. Арифов номидаги “Ион-плазма ва лазер технологиялари институти” да ҳозирда ишлатилётган тажриба қурилмасини қайта жиҳозлаш. Бу бизга қисқа вақт оралигида натижаларни ишончлироқ ва тезроқ олиш имкониятини беради. Шу йўл билан биз дунё даражасига тенглашувчи тажрибавий натижаларни олишимиз мумкин. Ривожланиш технологияларининг замановий босқичларида ИИМС ўзига хос хусусиятлари билан ажралиб туради.

The presented results were obtained on the experimental setup shown in Fig. 1 and is a microprobe analyzer. In principle, ion microprobe analyzers are produced by large manufacturers of experimental plants, such as CAMECA TOF-SIMS IV and others. Since this year - was declared by our president the year of "support - entrepreneurship, innovative ideas and technologies", proceeding from this in the department "Technology production of electronic equipment" various innovative ideas are being developed. One of these innovative ideas is the re-equipment of the existing experimental setup, which is currently in operation at the Ion-Plasma Institute of Laser Technology. U.A. Arifov Academy of Sciences of Uzbekistan. This allows us to get more reliable and faster results in a matter of hours. Thus, we can achieve the level of experimental results - the world level. In the modern stage of the development of technology, SIMS is distinguished by peculiar features.

## ВВЕДЕНИЕ

В современном этапе развития технологии ВИМС выделяется своеобразными особенностями. Прежде чем нужно отметить, что наличия такого мощного прибора как микро зондового анализатора позволяет исследовать материалов, с различной стехиометрией. Использование современных достижений микроэлектроники – таких как микропроцессорной управления различными техническими процессами позволяет улучшить качество проводимых научных исследований, а также уменьшает время затрачиваемый для осуществления научного эксперимента. С этой точки зрения наша установка дает возможность проводить – экспериментальную работу на высшем уровне. Воспользовавшись этими возможностями мы будем усовершенствовать ВИМС установку будут проводится – профильный анализ по атомным слоям кристалла. Одновременно можно проводить – масс и энергии- анализ.

Следующей особенностей данной установки является малая время образования продуктов распыления. В течение очень короткого времени порядка фемто- пико секунды происходит реакция образования и распада продуктов распыления. Одновременно происходит и распыления и образования и с одновременным распадом продуктов реакции. Ионное распыление имеет ряд преимуществ перед другими способами генерации кластеров, поскольку позволяет подбором распыляемого материала и сорта бомбардирующих ионов получать кластеры, которые сложно синтезировать другими методами, а высокая доля заряженных и возбуждённых частиц обеспечивает значительное удобство проведения исследований, т.к. не требуется дополнительных средств для их возбуждения и ионизации. Вместе с тем, несмотря на уникальные возможности данного метода, природа процессов, лежащих в основе образования кластеров в процессе распыления, всё ещё остаётся не ясной даже на качественном уровне.

Недавно в работе был представлен механизм комбинаторного синтеза молекулярных кластеров  $Si_nO_{2n+1}^-$  при рекомбинации над поверхностью ионов, атомов и молекул, независимо распыленных в индивидуальных каскадах, согласно которому кластеры формируются путём последовательного присоединения продуктов распыления  $Si$ ,  $O$ ,  $SiO$  и  $SiO_2$  (мономеров) к активным анионам  $O^-$  и  $Si^-$  в результате парных столкновений при их различных сочетаниях между собой. При этом кластерный ион приобретает поступательную и внутреннюю энергию (колебательную и вращательную), достаточную для обратного распада, подобно тому, как это происходит при образовании комплексных ионов в бимолекулярных газ фазных реакциях.

Целью данной работы является изучение возможностей описания в рамках механизма комбинаторного синтеза процессов формирования масс-распределений распыленных гомодермных кластеров  $Si_n^+$  и энергоспектров кластеров  $Si_nO_m^-$ , а также теоретический и экспериментальный анализ процессов фрагментации распыленных кластерных ионов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования процессов образования, эмиссии и фрагментации распыленных кластеров выполнялись на вторично-ионном масс-спектрометре с двойной фокусировкой обратной геометрии Ниро Джонсона. Структурная схема экспериментального прибора представлена на Рис.2.1. Первичные ионы  $\text{Xe}^+$  генерировались ионным источником (1) — дуо плазматроном с холодным катодом. Энергия первичных ионов составляла 8,5 кэВ и 18,5 кэВ при исследовании положительных и отрицательных вторичных кластерных ионов соответственно. После ускорения и последующей сепарации по массам в фильтре Вина первичные ионы бомбардировали исследуемые мишени Si и NbC под углом  $45^\circ$  относительно нормали при сканировании по поверхности в растр размером  $1,5 \times 1,5$  мм. Ионные токи составляли  $0,4 \div 0,5$  мкА при плотности тока  $\approx 10^{-4}$  А·см $^{-2}$ . Для исследований изменения выходов кремниевых и кремний оксидных кластеров в зависимости от давления кислорода вблизи бомбардируемой поверхности нами была использована система напуска позволяющая с помощью игольчатого натывает плавно изменять давление в камере бомбардировки от  $2 \cdot 10^{-6}$  Па до  $5 \cdot 10^{-3}$  Па. Распыленные вторичные ионы ускорялись до энергии  $eU_0 = 5$  кэВ, фокусировались иммерсионной линзой (8) и поступали в режиме динамического согласования на входную щель (10) масс анализатора стигматическая магнитная призма). Электростатический анализатор расположен позади магнитной призмы представляет собой трёх электродное электростатическое зеркало. Ионы выбранной массы регистрировались вторично-электронным умножителем (ВЭУ) и счётчиком ионов.

Измерения интенсивности ионов проведены при разрешении  $M/\Delta M \sim 300$ . Относительная ошибка неточности измерения выхода вторичных ионов с впущенным кислородом в камеру мишени составляла  $\pm 20-30\%$  и связана исключительно с неточностью измерения давления кислорода. Давление в биополевых зонах при измерении с впущенным кислородом в камеру мишени составляло  $\sim 5 \cdot 10^{-6}$  Па.

Методика исследований фрагментации основана на том, что в приборе имеются зоны, в которых возможна прямая регистрация распадов вторичных ионов, протекающих в различных временных диапазонах. Первая бес полевая зона  $S_1$  - пространство между краем иммерсионного объектива и торцом магнитного анализатора (Рис.2.1) – позволяет регистрировать распады кластеров во временном диапазоне  $10^{-6}-10^{-5}$  с после эмиссии. Во второй бес полевой зоне  $S_2$  - пространстве между выходной границей поля масс-анализатора и входной границей поля энергоанализатора – происходит фрагментация кластеров во временном диапазоне  $10^{-5}-10^{-4}$  с.

Если реакцию распада во второй бесполовой зоне  $S_2$  представить в виде:

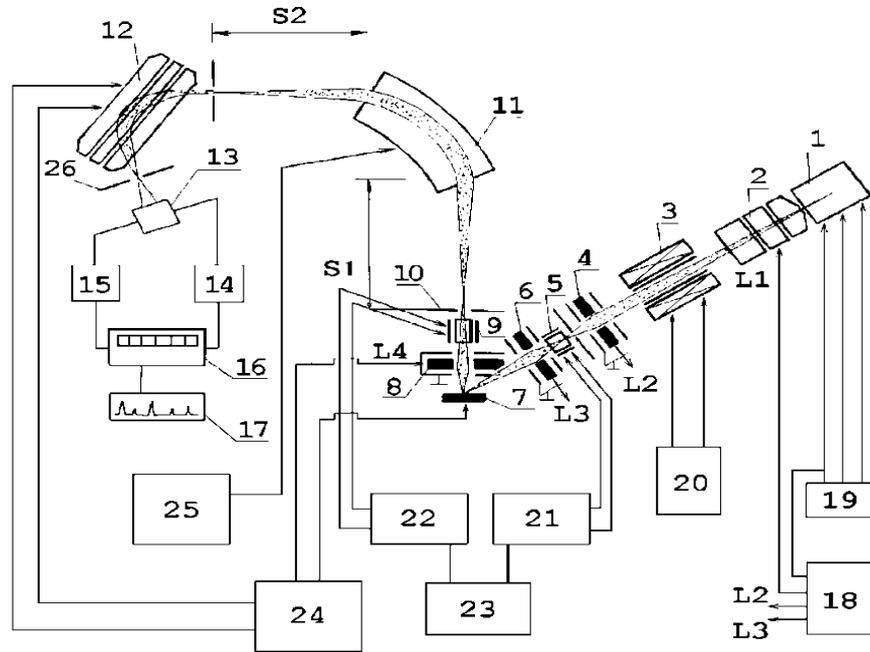


где  $M_n^\pm$  — масса материнского иона и  $m^\pm$  и  $m_0$  — массы заряженного и нейтрального осколков соответственно, то кинетическая энергия  $E_f$  образующегося в зоне  $S_2$  заряженного осколка равна:

$$E_f = \frac{m^\pm}{M_n^\pm} eU_0, \quad (2.2)$$

где  $U_0$  — напряжение ускорения, приложенное к образцу (обычно 5000 В).

Осколочные ионы, образовавшиеся в результате реакции (2.1) в первой бесполовой зоне  $S_1$ , можно зарегистрировать путем настройки масс-анализатора на пропускание ионов с кажущейся массой :



**Рис. 1.1.Схема масс анализатора вторичных ионов:**

1 - Ионный источник; 2,4,6 - Линзы фокусировки первичного пучка (L1,L2,L3 соответственно); 3 - Фильтр Вина; 5 - Система сканирования первичного пучка по поверхности образца; 7 - Исследуемый образец; 8 - Линза фокусировки вторичного пучка (L4); 9 - Система отклонения вторичного пучка; 10,26 - Диафрагмы; 11 - Магнитный анализатор; 12 - Энергоанализатор; 13 - Переключатель УПТ-ВЭУ; 14 - Усилитель постоянного тока (УПТ); 15 - Вторичный электронный умножитель (ВЭУ); 16 - Счетчик импульсов; 17 - Самописец; 18 - Блок высокого напряжения и питания линз; 19 - Блок питания ионного источника; 20 - Блок питания фильтра Вина; 21 - Блок управления сканировкой первичного пучка; 22 - Блок управления сканировкой вторичного пучка; 23 - Блок согласования 21 и 22; 24 - Блок питания мишени и энергоанализатора; 25 - Блок управления магнитом; S1 и S2-Бесполовые зоны масс-анализатора.

$$M^* = \frac{(m^\pm)^2}{M_n^\pm}, \quad (2.3)$$

при одновременной настройке энергоанализатора на энергию  $E_f$ , определяемую соотношением (2.2).

Для характеристики изучаемого процесса распада кластеров использована величина эффективности мономолекулярной фрагментации. Если реакцию фрагментации в

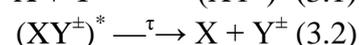
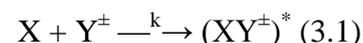
выбранной для исследования бес полевой зоне масс-спектрометра представить в виде (2.1), то вероятность фрагментации  $P$  в процентах можно записать как:

$$P = \frac{I_f(m^\pm)}{I_m(M_n^\pm) + \sum I_i(m^\pm)} \times 100\%, \quad (2.4)$$

где  $I_f(m^\pm)$  — интенсивность осколочных ионов, рождаемых в данной бесполовой зоне прибора,  $I_m(M_n^\pm)$  — интенсивность «стабильных» ионов, дошедших до детектора без фрагментации,  $\sum I_i(m^\pm)$  — сумма интенсивностей осколочных ионов, образованных в процессе фрагментации в зоне ускорения и обеих бесполовых зонах прибора. Поскольку в большинстве случаев интенсивность «стабильных» ионов  $I_m(M_n^\pm)$  значительно превышает сумму фрагментов, возможно использование упрощённой формулы:

$$P = \frac{I_f(m^\pm)}{I_m(M_n^\pm) + I_f(m^\pm)} \times 100\%. \quad (2.4a)$$

В соответствии с Календарным планом работ на 2013 год нами были проведены исследования зависимостей интенсивностей выходов кластерных ионов  $Si_n^+$  от давления кислорода в камере бомбардировки. Одним из основных положений механизма комбинаторного синтеза является взаимная обратимость реакций формирования распыленных кластеров и их мономолекулярного распада: наблюдаемые в эксперименте реакции мономолекулярной фрагментации с образованием исходных продуктов, по существу, являются обратными реакциям, формирующим кластер путём комбинаторных химических реакций. В рамках механизма процесс эволюции кластерных ионов можно разделить, таким образом, на две стадии: на первой происходит образование кластеров с их одновременной активацией, а на второй — спонтанный распад активированных кластеров:



где  $k$  и  $\tau$  — константа скорости реакции образования активированного кластера и время его жизни до распада соответственно. Мономолекулярная фрагментация кластерных ионов, впервые наблюдавшаяся в 1983 году Стендингом с сотрудниками для комплексов  $[(CsI)_nCs]^+$  [19], а в нашей группе — для металлических кластеров, рассматривается как вторая половина (3.2) бимолекулярной химической реакции. Каналы распада кластеров в соответствии с указывают, таким образом, на то, из каких исходных кластеров образуется данный кластерный ион.

Учитывая процессы (3.1) и (3.2), напишем уравнение баланса для концентрации частиц:

$$d[(XY^\pm)^*]/dt = [X][Y^\pm] k_{\text{зав}} - [(XY^\pm)^*]/\tau \quad (3.3)$$

где  $[A]$  — концентрация частиц данного сорта. Поскольку в эксперименте мы имеем дело со значительно большими временами, чем процесс (3.1), то можно предположить, что концентрация  $[X]$  и  $[Y^\pm]$  в обратной реакции (3.2) будет пропорциональна концентрации этих частиц в прямой реакции (3.1). Сравнивая зависимости интенсивностей выходов кластерных ионов  $XY^\pm$ , их «исходных» кластерных ионов  $Y^\pm$  и фрагментных ионов  $XY_D^\pm$ , образующихся в бес полевых зонах прибора  $S_1$  и  $S_2$ , мы можем, таким образом, описать формирование различных групп кластерных ионов в рамках механизма комбинаторного синтеза, что ниже проведено для кластеров  $Si_n^+$ .

На Рис.3.1 представлен характерный масс-спектр  $\text{Si}_n^+$  при распылении кремния ионами  $\text{Xe}^+$  с энергией 8,5 кэВ без напуска кислорода на распыляемую поверхность при остаточном давлении не более  $P=2 \cdot 10^{-6}$  Па. Данное масс-распределение соответствует полученным ранее и характеризуется монотонным спадом интенсивностей с усилением выхода кластеров  $\text{Si}_4^+$  и  $\text{Si}_6^+$ . Как указывалось в , кластеры  $\text{Si}_n^+$  с  $n > 11$  при ионном распылении поверхности кремния не наблюдаются. В процессе напуска кислорода в камеру образцов масс-спектр  $\text{Si}_n^+$  существенно трансформируется с ростом давления (Рис.3.2): выход мономеров монотонно возрастает, выходы кластеров  $\text{Si}_n^+$  с  $n \geq 7$ , напротив, спадают; интенсивности же кластеров  $\text{Si}_n^+$  с  $n=2, \dots, 7$  имеют максимумы выходов, лежащие при различных давлениях. При этом интенсивности ионов кислорода и гетеро ядерных кластеров  $\text{Si}_n\text{O}_m^+$  с ростом давления увеличиваются (Рис.3.3). Указанные закономерности зависимости выходов  $\text{Si}_n^+$  и  $\text{Si}_n\text{O}_m^+$  от давления кислорода вблизи мишенisoгласуются с данными , которые получены при распылении Si ионами аргона.

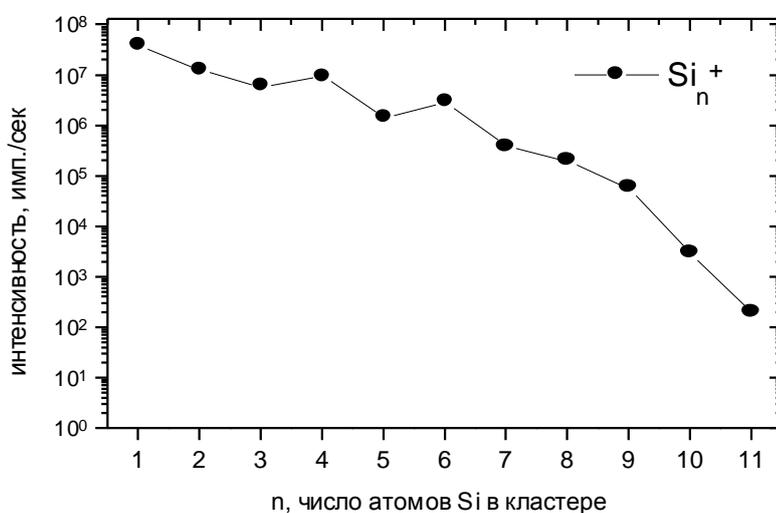


Рис.3.1. Масс-спектр  $\text{Si}_n^+$  при распылении кремния ионами  $\text{Xe}^+$  с энергией 8,5 кэВ без напуска кислорода.

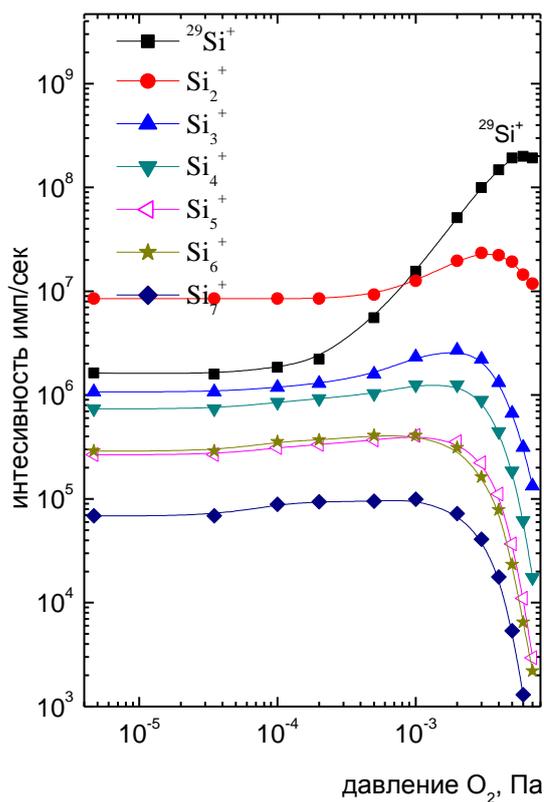


Рис.3.2. Изменение выходов кластерных ионов  $Si_n^+$  от давления кислорода в камере бомбардировки.

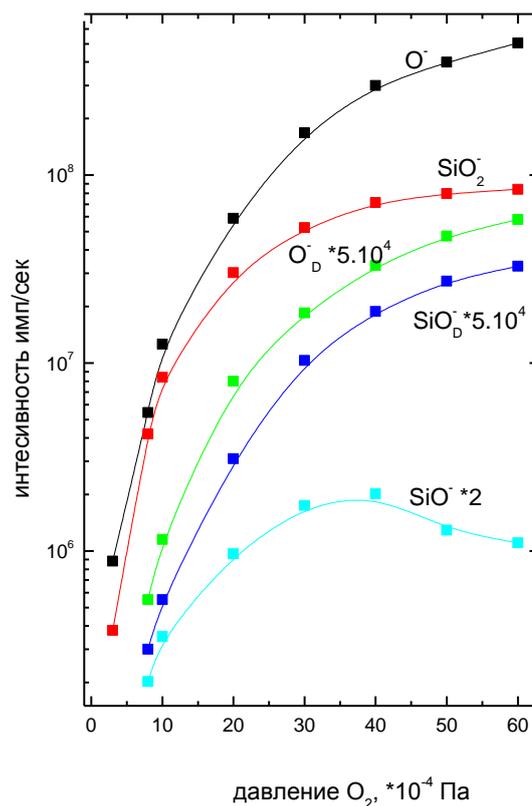


Рис.3.3. Изменение выходов ионов кислорода и гетеро ядерных кластеров  $Si_nO_m^+$  от давления кислорода в камере бомбардировки.

Чтобы описать формирование кластеров  $Si_n^+$  в реакциях комбинаторного синтеза, нами были исследованы каналы фрагментации  $Si_n^+$  по всем стехиометрически возможным направлениям, которые, как указывалось выше, являются обратными по отношению к каналам образования данных кластеров.

Таким образом, совокупность выполненных исследований зависимостей от давления кислорода вблизи бомбардируемой поверхности выходов кластеров кремния  $Si_n^+$  с  $n=1-11$  и закономерностей их мономолекулярного распада позволяет сделать вывод о возможности описания процессов образования кластеров  $Si_n^+$  в рамках механизма комбинаторного синтеза. Это, в свою очередь, свидетельствует о том, что данный механизм кластер образования носит универсальный характер и не зависит от конкретного типа образующихся кластеров.

Представленные результаты были получены на экспериментальной установке показанной на рис. 1 и является микро зондовым анализатором. В принципе ионные микрозондовые анализаторы выпускаются – крупными производителями экспериментальных установок, таких как CAMECATOF- SIMSIV и другие. Поскольку нынешний год – был объявлен нашим президентом годом «поддержки – предпринимательства, инновационных идей и технологий», исходя из этого в кафедре «Технология производство электронной аппаратуры» разрабатываются различные инновационные идеи. Одной из этих инновационных идей является – переоснащения

существующей экспериментальной установки – действующей в настоящий момент в Институте ионной- плазмы и лазерной технологии им. У.А. Арифова АН РУз . Это позволяет нам получать более достоверные, быстрые и надежные результаты в считанные промежутки времени. Таким образом мы можем достичь уровень экспериментальных результатов – мирового уровня.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г.Н.Макаров //УФН. 2008. Т.178. № 4. С.337–376
2. A.Wucher//Mat. Fys. Medd. Dan. Vidensk. Selsk. 2006. V.52. P.405-432.
- 3.Н.М.Urbassek, W.О.Hofer //Mat. Fys. Medd. Dan. Vidensk. Selsk. 1993. V.43. P.97-125.
4. Распыление твёрдых тел ионной бомбардировкой I. Физическое распыление одноэлементных твёрдых тел. Под ред Р.Бериша. М.: “Мир”. - 1984. - 336с.
5. .P.Kunnen, A.TipandA.E. deVries. //Rad.Eff. 1974. V.21. P.269-274.
6. W.Gerhard. //Z.Phys. 1975 . V.B22. P.31-39.
7. P.Joyes. //J.Phys. 1971. V.B4. P.L15-L18.
8. R.Kelly. //Rad.Eff. 1984. V.80. P.273-317.
9. I.S.Bitensky, E.S.Parilis. //Nucl. Instr. Meth. 1987. V.B21. P. 26-36.
10. B.V.King, A.R.Ziv, S.H.Lin, I.S.I.Tzong. //Surf. Sci. 1986. V.167. P.18-25.
- 11.Google.ru