

用飞行时间法研究 Si 溅射离子簇 质谱的结构效应

刘淑荣¹⁾ 江伟林 刘家瑞 林荫浓²⁾

中国科学院物理研究所, 北京, 100080

1990 年 7 月 9 日收到

通过对 200kV 离子注入机的改造, 设计出一台飞行时间 (TOF) 谱仪, 在提高脉冲束时间分辨方面, 做了很大努力. 测量了单晶、多晶及非晶硅的正、负离子簇飞行谱(质量谱). 比较这三种不同结构 Si 样品的谱数据, 发现溅射离子簇质谱分布与靶物质结构密切相关, 这为理论上研究 Si 离子簇的溅射形成机制提供了实验依据.

PACC: 3520X; 7920N; 3640

一、引 言

由多个原子组成的孤立带电集团——离子簇, 具有许多特殊的物理、化学性质, 对其微观结构和宏观性质的研究, 可以深入探讨材料结构, 制造和发展新的特殊性能的材料.

70 年代初期, 继 Hortig^[1] 和 Blaise^[2] 等人在二次离子发射中发现离子簇质谱的奇偶性之后, Joyes^[3] 在这方面做了大量研究, 对 IA, IB 族固态样品的溅射二次离子质谱进行分析, 发现质谱强度随原子数 n 的奇偶性出现一种锯齿形振荡, 即出现奇偶性; 80 年代中期, Fujita 等人^[4] 用单聚焦质谱仪测量了贵金属 Cu^+ , Ag^+ , Au^+ 离子簇的质谱, 发现了幻数结构.

本实验用飞行时间法研究三种结构 Si 的溅射离子簇质谱结构效应, 这些与靶物质结构密切相关的 Si^+ 质谱为理论上探讨 Si 原子的结合及离子簇的形成机制提供了实验依据. 此外, 本工作将常规的 200kV 注入机改造成飞行时间 (TOF) 谱仪, 为今后利用 TOF 法测量并研究溅射离子簇质谱的工作奠定基础.

二、飞行时间测质谱的原理

让不同质量的粒子(带电量相同), 经过一加速电场而获得相同的能量, 然后经一无场区飞行, 质量不同导致速度不同, 而速度不同导致在无场区的飞行时间不同, 测量这些粒子的飞行时间谱即可获得其质谱信息.

1) 现在工作单位: 中国科学院低温技术实验中心, 北京, 100080.

2) 现在工作单位: 天津师范大学物理系, 天津, 300074

设质量为 m , 电荷为 q 的粒子, 初始动能为 E_0 , 经过电压 V_0 加速后能量为 $\frac{1}{2} m v^2 = E_0 + qV_0$, 其中 $v = l_0/t$, l_0 为无场区粒子漂移长度, t 为飞行时间。

实验中, 溅射离子簇起始动能很小, 一般在 $0-10\text{eV}^{[3]}$, 加速电压为 2000V , 故 $E_0 \ll qV_0$,

$$m = \frac{2qV_0 t^2}{l_0^2}. \quad (1)$$

质谱测量中, 时间分辨 Δt 直接影响质量分辨 Δm ,

$$\Delta m = 2(\sqrt{2mqV_0}/l_0)\Delta t, \quad (2)$$

Δt 由诸多因素造成, 见本文第六节讨论。

三、实验方案与内容

实验采用图 1 方案。

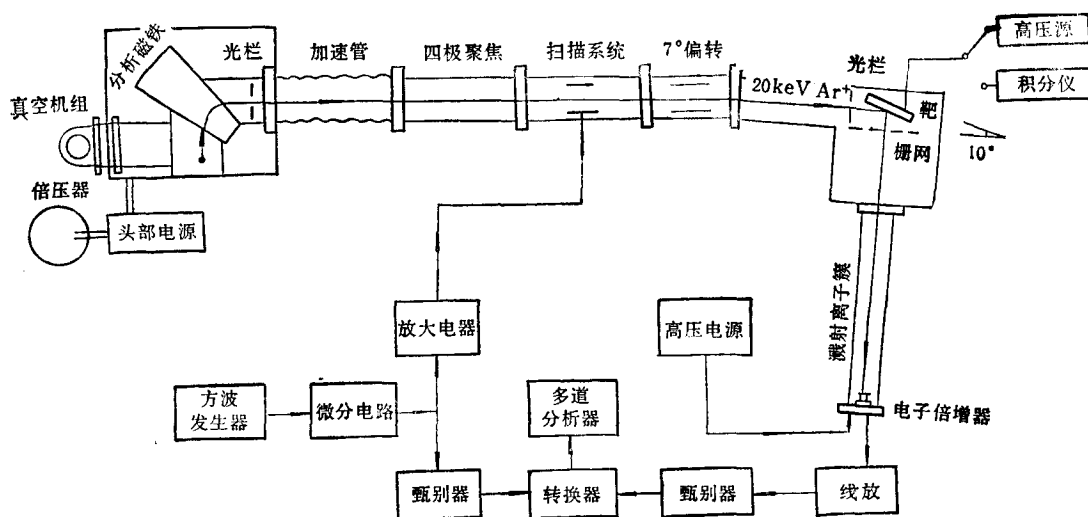


图 1 实验方案图

由信号发生器产生方波, 经微分电路微分成脉冲电压, 再经高频三通分为两路。一路经一隔直电容送至恒比定时甄别器处理, 作为时幅转换器的起始信号; 另一路送至改造后的扫描电源放大电路(见下节), 加至注入机扫描板产生脉冲的 20keV Ar^+ 束。Si 样品在脉冲 Ar^+ 束的轰击下, 产生 Si 的溅射离子簇, 经 2kV 电压加速后, 在无场区(漂移管)飞行, 漂移管终端由电子倍增器接收这些粒子, 然后将此信号送至线性放大器, 最后送至另一恒比定时甄别器处理, 作为时幅转换器的终止信号。起始信号与终止信号的差值, 为溅射离子簇的飞行时间与一固定延时之和。时幅转换器将时间差值线性地转换为电压, 送至多道分析器, 从而记录离子簇的飞行时间谱形。

样品是厚度为 2mm 和 5400\AA 的单晶硅, 3500\AA 的多晶硅和 2900\AA 的非晶硅。实

验时,真空度达到 10^{-5} Torr. 注入机加速电压为零,主高压为 20kV. 靶上高压取 2000V, 时幅转换器 (TAC) 量程取为 $80\mu\text{s}$.

四、对 200keV 离子注入机扫描电源的改造

如图 2 所示.

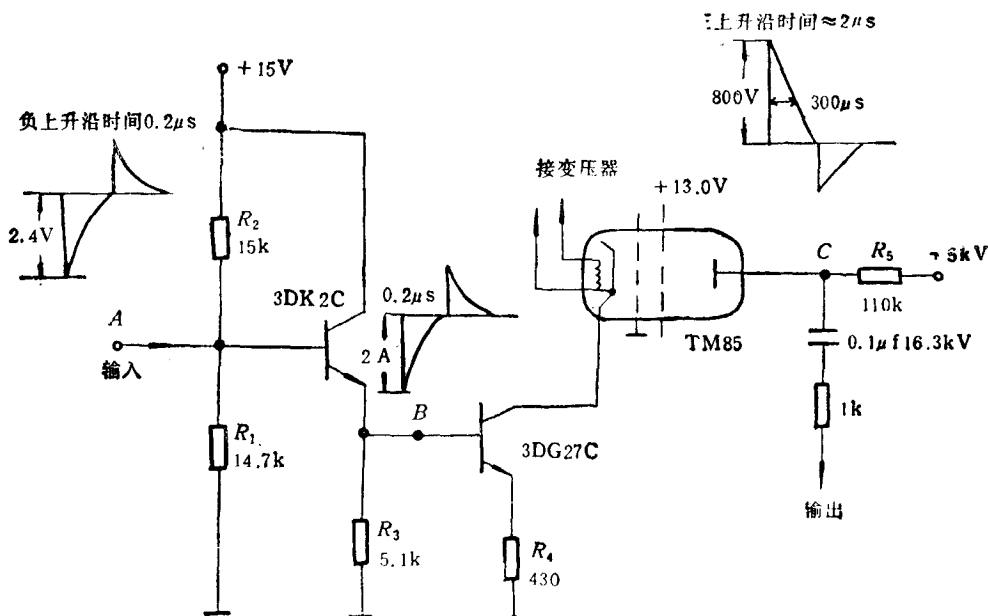


图 2 扫描电源放大电路原理图

A 点波形即微分电路输出波形。负的上升沿时间宽度为 $0.2\mu\text{s}$, 放大电路改造前, *B* 点波形发生畸变, 负脉冲消失, 导致 *C* 点无正脉冲, 无法进行扫描。为了使 *B* 点有最大的不失真负电压脉冲, 对电源电路的改造之一是增大 R_1 电阻, 由原来的 $10\text{k}\Omega$ 改成 $14.7\text{k}\Omega$, 以提高低压电源的静态工作点。如此改造后, *B* 点波形达到要求(见图 2)。另外, 为改进电子管放大电路频率响应以提高加至扫描板的脉冲前沿电压时间分辨, 对电源电路的改造之二是减小电子管阳极负载电阻, 以减小输出回路中的积分常数。在电子管和 3DG27C 晶体管允许通过的电流范围内, 将 R_5 由原来的 $270\text{k}\Omega$ 减小为 $110\text{k}\Omega$ 。经过这两项改进后, *A*, *B*, *C* 点电压波形如图 2 所示。值得一提的是, 所有对原扫描放大电源的改动都是以逐步观察脉冲前沿时间分辨为基础, 经反复调试而得到的。

C 点波形上升沿宽度为 $2\mu\text{s}$, 半宽度为 $300\mu\text{s}$ 。利用样品前光栏控制, 从前后沿相距 $100\mu\text{s}$ 处起, 电压幅度为 200V 左右进行扫描。前沿信号仅为 $1\mu\text{s}$, 而分散较大的后沿信号在 TAC 量程以外, 自动被排除。采取前沿而不是脉冲本身扫描是本实验提高时间分辨的关键之处。

五、实验结果与讨论

1. 谱形分析

对单晶(薄、厚)、多晶及非晶硅靶分别测了正、负溅射离子簇飞行谱,如图3—图10,可以看出:每一飞行谱都有一段起始空白。这是由于测量中有一固定延时及粒子漂移时间。图4,图6和图10中谱后部升起,是由于电源有时不稳,使前后沿扫描信号的时间间隔小于 $80\mu\text{s}$ 而造成后沿干扰信号。

没有观察到大质量的 Si 溅射离子簇的主要原因有以下二点:

- 1) Ar^+ 是惰性元素,溅射只有动力学过程而无化学过程^[6],大质量的 Si 溅射产额较少,而系统时间分辨较差,不能分辨出来。
- 2) 实验真空度较低,大离子簇裂解的可能性较大,不易分辨出。

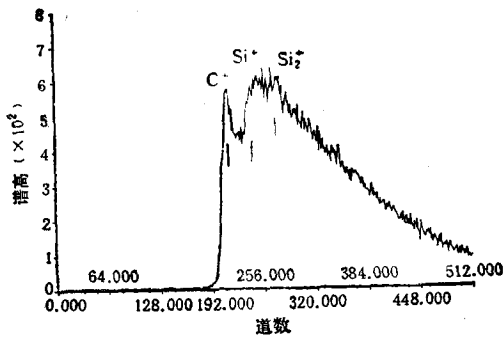


图3 $\langle 1,0,0 \rangle\text{Si}(\sim 5400 \text{ \AA})$ 正离子簇飞行谱
 $V_{\text{靶}}=2\text{kV}$; 平均计数率为 45; 记谱时间为 $50'0''$

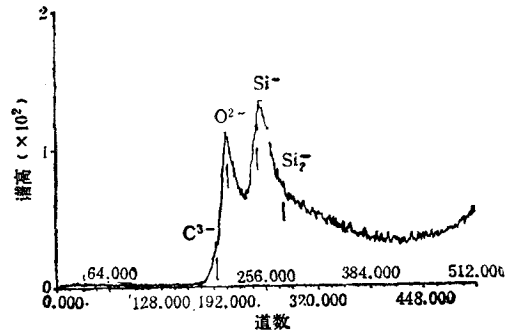


图4 $\langle 1,0,0 \rangle\text{Si}(\sim 5400 \text{ \AA})$ 负离子簇飞行谱
 $V_{\text{靶}}=-2\text{kV}$; 平均计数率为 104; 记谱时间为 $30'0''$

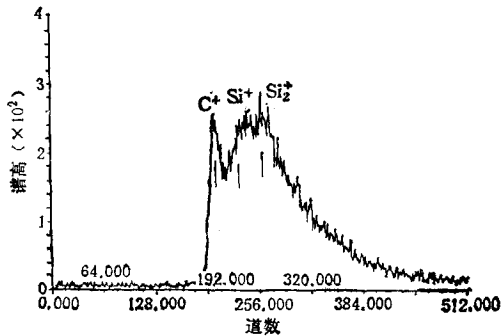


图5 $\langle 1,0,0 \rangle\text{Si}(\sim 2\text{mm})$ 正离子簇飞行谱
 $V_{\text{靶}}=2\text{kV}$; 平均计数率为 30; 记谱时间为 $16'1''$

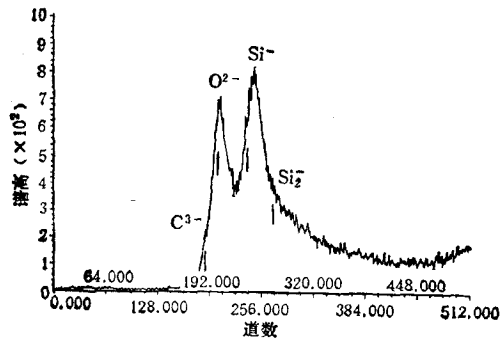


图6 $\langle 1,0,0 \rangle\text{Si}(\sim 2\text{mm})$ 负离子簇飞行谱
 $V_{\text{靶}}=-2\text{kV}$; 平均计数率为 140; 记谱时间为 $14'57''$

2. Si 溅射离子簇质谱的结构效应

测量时,由于靶上加高压 ($\pm 2\text{kV}$),不能得到束流积分值,只能比较飞行谱峰的相对强度,从而得到一些有意义的结果。

1) 见图 3—图 6, 两块厚度不同的单晶靶对应的正、负离子簇飞行谱基本一致, 即 $I(\text{Si}_2^+)/I(\text{Si}^+)$ 近似相等, 这是期待的结果。

2) 从离子簇电性方面看, 正、负离子簇飞行谱完全不一样, 相对强度差别很大。对所有结构的 Si 样品都有 $I(\text{Si}_2^+)/I(\text{Si}^+)$ 大于 $I(\text{Si}_2^-)/I(\text{Si}^-)$ 。

3) 从 Si 样品结构方面看, 见图 3, 图 5, 图 7 和图 9, 单晶、多晶和非晶的正离子簇飞行谱彼此不同, 单晶的 $I(\text{Si}_2^+)/I(\text{Si}^+)$ 比多晶和非晶要大; 见图 4, 图 6, 图 8 和图 10, 负离子簇单晶 $I(\text{Si}_2^-)/I(\text{Si}^-)$ 远小于多晶和非晶的这一比值, 多晶与非晶相比, 多晶的 $I(\text{Si}_2^-)/I(\text{Si}^-)$ 略小。

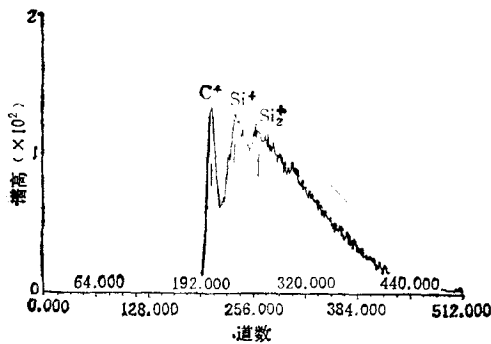


图 7 多晶 Si($\sim 3500 \text{ \AA}$) 正离子簇飞行谱
 $V_{\text{靶}}=2\text{kV}$; 平均计数率为 380; 记谱时间为 8'23''

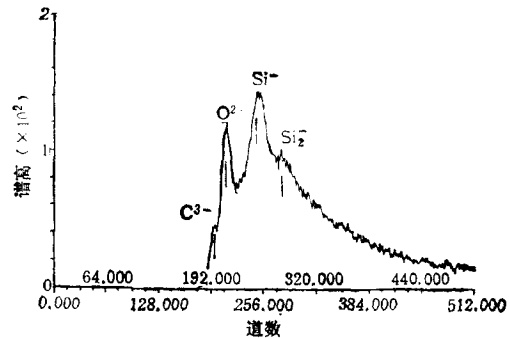


图 8 多晶 Si($\sim 3500 \text{ \AA}$) 负离子簇飞行谱
 $V_{\text{靶}}=-2\text{kV}$; 平均计数率为 334; 记谱时间为 8'40''

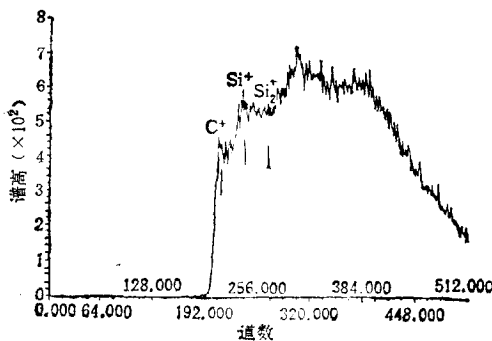


图 9 非晶 Si($\sim 2900 \text{ \AA}$) 正离子簇飞行谱
 $V_{\text{靶}}=2\text{kV}$; 平均计数率为 56; 记谱时间为 50'0''

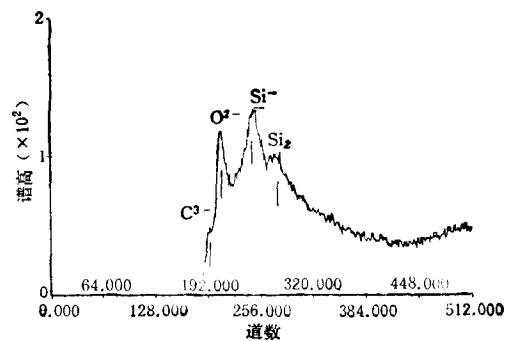


图 10 非晶 Si($\sim 2900 \text{ \AA}$) 负离子簇飞行谱
 $V_{\text{靶}}=-2\text{kV}$; 平均计数率为 280; 记谱时间为 11'53''

统观以上比较可以看出, 不同结构 Si 的溅射离子簇, 无论在产额上还是在谱形上都存在明显的差异。表现出很强的结构效应, 这就为可能的样品结构分析提供了依据。

作为一项新的领域, 目前对离子簇的特性及其应用的研究无论在理论上还是在实验上都不够深入, 还有很多问题等待解决。本工作在 Si 溅射离子簇质谱与其结构关系上进行了初步实验研究, 尚有待进一步提高实验分辨能力, 深入开展这方面的工作。

六、质量分辨讨论

质量分辨由飞行时间的分散造成,并由(2)式决定. 时间分散主要有:

1. Ar^+ 束时间分散 $1\mu\text{s}$ 左右,主要是扫描电压上升沿贡献的.
2. 入射 Ar^+ 束有 5% 的能散,对 20keV 的 Ar^+ 束,时间分散约为 $0.065\mu\text{s}$.
3. 溅射二次 Si^{2+} 束有 10eV 能散,飞行时不同几何路径及电场不均匀导致时间分散总计不超过 $0.5\mu\text{s}$.
4. 聚焦电源的不稳定及中性原子簇被探测器接收而使离子簇产生的道移等都将导致时间谱的分辨变坏.

总时间分辨估计在 $1.5\mu\text{s}$ 左右,在本实验条件下,估计 $\text{Si}^+(m = 28\text{amu})$ 的质量分辨为 6 原子质量单位.

- [1] G Hortig, M. Müller, *Z. Phys.*, 221(1969), 119.
 [2] G. Blaise, G. Slodzian, C. R. Acad. Sci. Paris Serie.
 [3] P. Joyes, *J. Phys. Chem. Solid*, 32(1971), 1269.
 [4] Y. Fujita, T. Matsuo, T. Sakurai and H. Matsuda, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 74(1986), 33.
 [5] H. Oechsner, *Z. Phys.*, 238(1970), 433.
 [6] Jiang Weilin, Liu Jiarui, Lin Shurong and Zhang Delong, *Nuclear Science and Techniques*, 1(1990), 46.

STRUCTURE EFFECT OF SPUTTERED SILICON CLUSTERS STUDIED BY MEANS OF TIME-OF-FLIGHT METHOD

Liu Shu-rong Jiang Wei-lin Liu Jia-ruì Lin Yin-nong

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080

(Received 9 July 1990)

ABSTRACT

A Time-of-Flight Mass Spectrometer was developed by modification of a 200kV Ion Implanter. The time resolution of the 20keV pulsed Ar beam was greatly improved using a part of rising edge of the scanning voltage.

Mass distributions of positive and negative microclusters were measured for monocrystalline, polycrystalline and amorphous silicon. Microclusters were measured for monocrystalline. Mass spectra would be strongly related to the structure of the silicon targets.

PACC: 3520X; 7920N; 3640