

– изучение влияния температурного отжига на профили распределения легирующих примесей показало, что в отличие от элементов 3-й и 5-й групп после термообработки поверхностная концентрация элементов переходных групп не увеличивается, а, наоборот, уменьшается;

– осязаемая диффузия начинается при температурах выше 600<sup>0</sup>С. При этом смещение максимумов в глубь образца происходит согласно законам диффузии;

– исследование концентрационных соотношений легирующих примесей и самого кремния методом РОР дали следующие результаты: для марганца, имплантированного дозой 10<sup>15</sup> ион/см<sup>2</sup>, на поверхности образца оказалось 83% кремния, 15 – кислорода и 2% марганца в атомных единицах. В пределах чувствительности метода марганец наблюдается до глубины 600 Å. При дозе облучения 10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup> соотношения элементов на поверхности следующие: кремний – 76%, кислород – 18 и марганец – 6% в атомных единицах. При дозе облучения 10<sup>17</sup> ион/см<sup>2</sup> на глубине 400 Å соотношения элементов оказались следующими: Si–82%, O–3 и Mn–15% атомных единиц. Существенное влияние на процентное соотношение оказывает температурный отжиг. Так, для легированных образцов с дозой облучения 10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup> максимум распределения перемещается на глубину 800 Å с уменьшением содержания в максимуме до 5%.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Баходырханов М.К., Эгамбердиев Б.Э., Абдугаббаров М.С., Хайдаров К. Свойства поверхностных и приповерхностных слоев кремния, имплантированного марганцем // Неорганические материалы. РАН. 1995. Т. 31. № 3. С. 301–303.
2. Bulle-Lienwma C.W.T., Van Ommen A.H., Uzendorn L.j. van. // Appl. Phys. lett. 1989. 54. P. 244.
3. Namavar F., Kalkhoran N.M., Manke J.M., Luo L., McGinn J.T. // Proc. MRS 1992. V. 235. P. 285.

Поступила 29.07.06

### Summary

In this work the results of investigation of studying profiles of distribution of implanted atom of Mn into Si depending on the dose of irradiation and temperature of annealing are given by the method RBS. The influence of thermal annealing on the distribution of Mn and other admixtures, in particular, of oxygen is studied. The possibility of using the method of RBS for analysis of both concentrated distribution of alloyed admixtures and the interaction of admixtures between each other is marked.

К.З. Нуриев

## УГЛОВОЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ, ЭМИТИРУЕМЫХ С ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА ПРИ ЛАЗЕРНОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

*Азербайджанское национальное аэрокосмическое агентство,  
пр. Азадлыг 159, г. Баку, AZ-1106, Азербайджан*

В настоящее время разработано большое количество масс-спектрометрических приборов с лазерным способом ионизации вещества. В этих приборах лазеры в режиме модулированной добротности позволяют получить импульсы с длительностью 10<sup>9</sup>–10<sup>7</sup> с и интенсивностью потока излучения 10<sup>8</sup>–10<sup>12</sup> Вт/см<sup>2</sup>. В результате воздействия такого мощного излучения образуется плазма, которая служит источником поставки ионов для масс-спектрометрического анализа [1, 2].

С помощью лазерной масс-спектрометрии были получены основополагающие результаты о свойствах лазерной плазмы, дана ее характеристика как эмиттера ионов, сформулированы требования к различным типам лазерных источников ионов [3, 4]. Все это позволило построить приборы, обладающие высокой чувствительностью, надежностью и воспроизводимостью при анализе твердых веществ этим методом.

Однако хорошая воспроизводимость и правильность результатов, полученных этим методом, не позволяют использовать его для анализа твердого вещества сложного состава без знания процессов образования, нагрева и разлета плотной высокотемпературной лазерной плазмы. Это в первую очередь сказывается на обработке данных эксперимента при безэталонном анализе для получения точных количественных результатов. Правда, в некоторых работах [5, 6] указывается на принципиальную возможность проведения этого анализа принятием коэффициента относительной чувствительности (КОЧ), равным единице [7, 8], что не подтверждается аналитической практикой [9, 10].

Поэтому, как нам кажется, для обеспечения возможности количественного лазерного масс-спектрометрического анализа значительный интерес может представлять изучение основных физических процессов, протекающих при формировании и разлете лазерной плазмы в вакуум, поскольку эти процессы определяют свойства и состав ионных пучков, полученных на поздних стадиях ее разлета. Решение актуальной задачи о виде количественной связи параметров ионов (энергия, зарядовый состав, направление и др.) с элементным составом образца поможет определить значение КОЧ различных элементов, содержащихся в анализируемой пробе.

С другой стороны, поскольку ионы лазерной плазмы разлетаются в вакууме под различными углами и с различными энергиями, то информация об их энергетическом и угловом распределении послужила бы выбору лучшей ориентации нормали поверхности образца относительно ионно-оптической системы анализатора и регистрирующей системы.

Настоящая статья посвящена экспериментальному изучению углового и энергетического распределения ионов при разлете лазерной плазмы с поверхности твердых тел.

### Методика эксперимента

Исследования проводились на установке, представленной на рис. 1, при помощи времяпролетного масс-спектрометра с аксиально-симметричным электростатическим полем. Разрешающая способность анализатора составляла не менее 400 [11]. Плазма создавалась излучением Nd-лазера, работающего в режиме модулированной добротности и установленного вне камеры источника ионов. Лазерное излучение попадало в ионизационную камеру через стеклянное окно на камере источника ионов.

Длительность (80 нс) и энергию в импульсе ( $E = 2$  Дж) поддерживали постоянными в течение всего эксперимента. Угол падения излучения регулировался от 45 до 10 угловых градусов относительно нормали поверхности образца. Образцами служили пластины из вольфрама и алюминия, имеющие форму диска диаметром 10 мм, толщиной 1 мм, крепленные на держателе в специальной нише 4 плунжера 2, конец которого был выведен из источника ионов через высоковакуумный быстродействующий шлюз [12] и имел возможность поворачиваться вокруг своей оси  $z$ . При этом нормаль поверхности также могла вращаться вокруг  $z$  на плоскости  $xy$ . Лазер был установлен на специальном устройстве, которое могло поворачиваться вокруг оси  $x$  на плоскости  $yz$  от 10–45°.

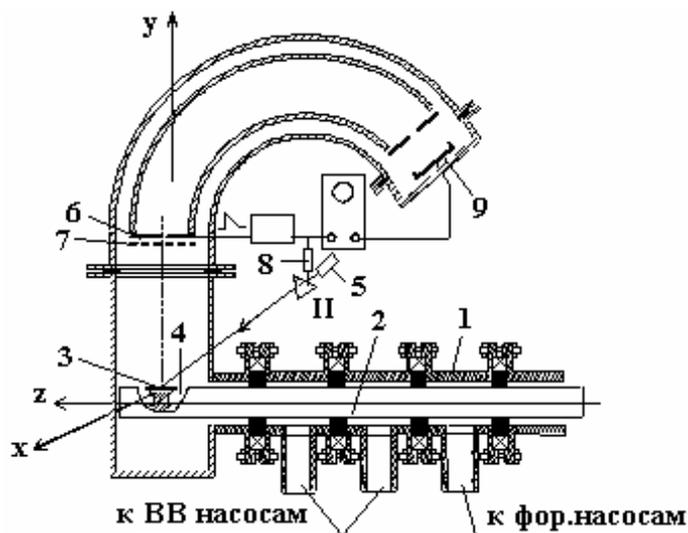


Рис. 1. Экспериментальная установка. 1 – высоковакуумный шлюз, 2 – плунжер, 3 – образец, 4 – ниша, 5 – лазер, 6 – диафрагма, 7 – сетка, 8 – ОЭП, 9 – детектор ионов

Таким образом, независимо от угла падения излучения лазера, который можно устанавливать в любом из положений (10–45°), во входную щель анализатора могли попасть ионы, разлетающиеся под углом относительно нормали мишени в зависимости от положения плунжера 2 от - 90° до + 90°.

Для исследования энергетического распределения ионов под выбранным углом разлета с поверхности образца перед входной щелью диафрагмы была установлена сетка с прозрачностью 85%. Между сеткой и диафрагмой приложен импульсный ( $\tau = 10^{-6}$  с) тормозящий потенциал пилообразной формы, изменяющийся от нуля до 500 В. Синхронизация запуска генератора высокой частоты (ГВЧ) и развертки осциллографа осуществлялась с помощью делителя лазерного излучения (П) и фотоэлектронного преобразователя ФЭК-9, с частотой повторения 10–25 Гц.

Энергетическое распределение ионов разлетающейся плазмы исследовалось с помощью формулы

$$f(E) = \frac{1}{(Ze^2)S} \left[ \frac{di}{dV_3} \right], \quad (1)$$

где  $Z$  – кратность заряда,  $e$  – заряд электрона,  $S$  – площадь щели диафрагмы,  $V_3$  – потенциал тормозящего поля путем графического дифференцирования кривой  $i(V_3)$ .

### Результаты и их обсуждение

При воздействии на мишень лазерным излучением с достаточно высокой интенсивностью потока кванты света поглощаются электронами материала мишени. В результате их взаимодействия с другими электронами и фононами решетки материал мишени разогревается. Воздействие излучения на вещество может осуществляться по различным механизмам в зависимости от интенсивности потока падающего излучения [13, 14]. Для аналитической практики важно установить, как состав ионного пучка, образованного при лазерном отборе вещества, отражает состав пробы.

Как показано в [14], при малых интенсивностях потока ( $q \sim 10^6 - 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>) количество испаренного вещества зависит в большей степени от теплопроводности твердого тела, чем от теплоты испарения. В этом случае основные характеристики разрушения можно определить из решения задачи теплопроводности для облучаемого объекта. Исследования показывают, что по мере роста интенсивности падающего лазерного излучения выделение тепла становится настолько быстрым, что оно не успевает отводиться за счет теплопроводности.

На рис. 2 представлено энергетическое распределение ионов  $W^+$  при различных значениях плотности лазерного излучения  $q$ . Как видно из рисунка, энергетические спектры  $W^+$  имеют по одному максимуму и их положение практически не зависит от плотности потока излучения. В то же время наблюдается тенденция появления дополнительных максимумов с увеличением  $q$ . Указанная особенность хода энергетических распределений, полученных при более высокой плотности потока, подтверждает указанную тенденцию. При этом ход зависимости максимальной энергии регистрируемых ионов от плотности потока излучения соответствовал  $E_{max} \sim q^{1/2}$ . Оценка температуры ионов в образовавшейся плазме показала, что при плотности потока  $10^8$  Вт/см<sup>2</sup>  $T \sim 10^4$  К (8,6 эВ). Это соответствует их энергии при разлете плазмы 60–80 эВ. Соответственно при  $q = 4 \cdot 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>  $T = 6 \cdot 10^4$  К (12 эВ),  $E_{max} \approx 100 - 150$  эВ, а при  $q \approx 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>  $T = 10^5$  К (~ 15 эВ),  $E_{max} \approx 150 - 200$  эВ и т.д. Как видно, эти значения энергий несколько отличаются от измеренных.

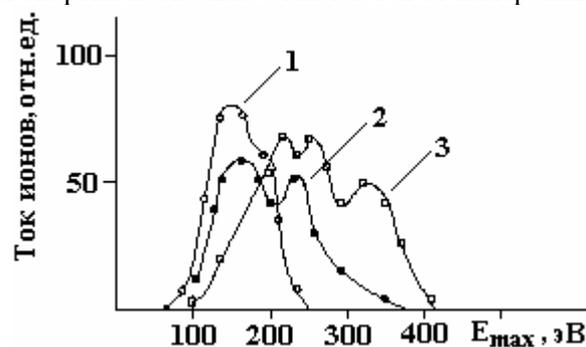


Рис. 2. Энергетическое распределение ионов лазерной плазмы.  $q$ , Вт/см<sup>2</sup>: 1 –  $10^7$ ; 2 –  $10^8$ ; 3 –  $10^9$

Такое различие, наблюдаемое между экспериментальными и расчетными результатами, по-видимому, можно объяснить тем, что ионы лазерной плазмы могут дополнительно ускоряться

электростатическим полем, возникающим на границе плазменного сгустка. Появление поля связано с тем, что электроны, обладающие существенно большими скоростями теплового движения, стремятся уйти из плазмы, и создается электростатическое поле, способствующее ускорению ионов. При этом нарушение нейтральности происходит на периферии плазменного сгустка, где плотность плазмы ниже, а толщина образующего слоя по порядку равна дебаевскому радиусу  $r_0$  экранирования. Ионы, двигаясь в поле, ускоряются до скоростей, значительно превышающих тепловую. Расчеты показывают, что для углеродной плазмы при  $q = 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup> и  $r_0 = 60$  мкм напряженность поля в этом электрическом поле на границе плазмы на расстоянии 5 мм от мишени составляет более 2000 В/см [13].

Согласно механизму электростатического ускорения, максимальная кинетическая энергия ионов  $E_{\max}$  должна зависеть от заряда иона и не изменяться с массой иона  $M$ . Однако результаты [16] показывают, что для элементов с атомной массой  $< 20$  а.е.м. наблюдается возрастание  $E_{\max}$  с ростом интенсивности потока излучения. В [1] такое несоответствие максимальной энергии ионов на поздних стадиях разлета плазмы объясняется газодинамическим разлетом плазменного сгустка в вакуум под действием градиента давления.

Отметим, что разлет лазерной плазмы в вакуум происходит за время  $\tau_p$ , которое меньше длительности лазерного импульса, то есть во время, когда плазма еще продолжает поглощать лазерное излучение. Действительно, поскольку скорость разлета плазмы у поверхности мишени  $v = 10^5$  м/с, а начальный момент радиус плазмы имеет  $r_0 \approx 10^{-1}$  мм (радиус лазерного излучения), то характерное время разлета  $\tau_p = r_0/v = 10^{-9}$  с, в то время как  $\tau_n \approx 2-5 \cdot 10^{-8}$  с, то есть  $\tau_p \ll \tau_n$ .

Зависимость  $E_{\max}$  от плотности потока лазерного излучения представлена на рис. 3. Как видно из рисунка, экспериментальные и расчетные кривые несколько отличаются. Это означает, что ионы при разлете плазмы приобретают дополнительное ускорение, причем это ускорение, возможно, происходит по обоим механизмам: из-за газодинамического давления и в результате электростатического поля на границе плазменного сгустка. Например, в [15] максимальная энергия ионов с учетом электростатического ускорения представлена выражением

$$E_{\max} \sim T_e Z^2 [A(\xi_i) \ln \delta]^2, \quad (2)$$

где  $T_e$  – температура электронов,  $A(\xi)$  – фактор, учитывающий зарядовый состав плазмы;  $\delta$  – размер плазмы в дебаевских радиусах.

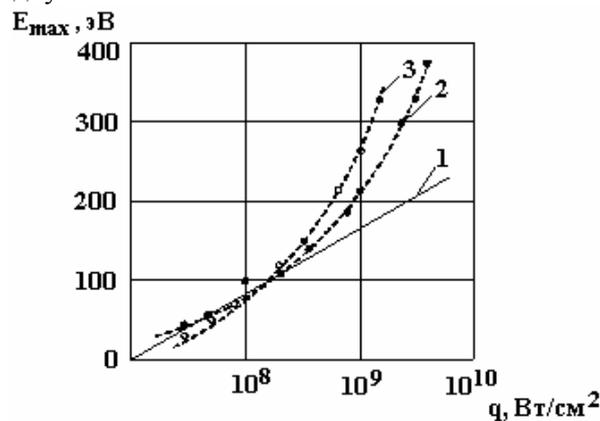


Рис. 3. Зависимость максимальной энергии ионов от потока излучения. 1 – расчетная кривая, 2 – экспериментальная для угла  $0^\circ$ ; 3 – для угла  $30^\circ$

Что касается ускорения за счет градиента давления, авторы предполагают, что в результате ионы  $\text{Cd}^+$ ,  $\text{Te}^+$ ,  $\text{Al}^+$  приобретают энергию  $E_0 = 40 \pm 5$  эВ, а для ионов  $\text{O}^+$  и  $\text{C}^+$  она составляет  $60 \pm 3$  эВ.

Не менее важной характеристикой ионной компоненты лазерной плазмы является пространственное распределение ионов плазмы на поздних стадиях ее разлета.

Для снятия угловых распределений ионов была использована камера их источника, в которой при изменении угла нормали плоскости мишени (вольфрама или алюминия) относительно ионно-оптической оси масс-анализатора угол падения излучения лазера не изменяется. Чтобы исключить влияние кратеров на угловые распределения ионов, образец перемещался по оси  $Z$  в собственной плоскости с помощью плунжера вакуумного шлюза (см. рис. 1).

Угловые распределения ионов  $W^+$  и  $Al^+$  изучали при различных энергиях ионов и  $q = 10^7$  Вт/см<sup>2</sup> (рис. 4,а). Были также изучены угловые распределения ионов с энергией  $E \leq 300$  эВ при различных плотностях потока (рис. 4,б).

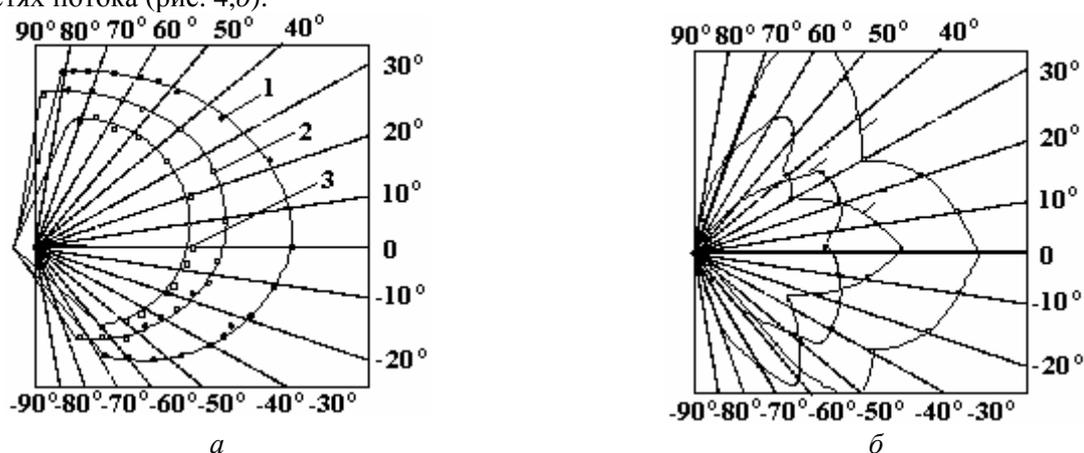


Рис. 4. Угловое распределение ионов  $W^+$ . (а) при различных энергиях ионов, эВ: 1 –  $\leq 300$ ; 2 –  $\leq 200$ ; 3 –  $\leq 100$ ; (б) при различных плотностях потока излучения, Вт/см<sup>2</sup>: 1 –  $10^9$ ; 2 –  $10^8$ ; 3 –  $10^7$

Как видно из рис. 4,а, угловое распределение ионов с энергией от 100 до 300 эВ изотропно в пределах углов, в которых регистрируются ионы при всех значениях плотности потока излучения лазера. При плотности потока  $10^9$  Вт/см<sup>2</sup> ионы с энергией больше 250–300 эВ (рис. 4,б) имеют анизотропное угловое распределение: при этом для ионов с энергией более 300 эВ наблюдаются характерные выбросы по направлениям, отличным от нормали. Угловое распределение ионов с максимальной энергией имеет вид лепестка, вытянутого по нормали. Чем больше энергия, тем в меньшем телесном угле происходит разлет.

Исследование выброса материала при воздействии лазерного излучения показывает, что он происходит преимущественно в направлении, перпендикулярном мишени вне зависимости от направления лазерного луча. Угловое распределение выброшенного материала приблизительно описывается зависимостью  $\cos \theta$ , где  $\theta$  – угол, отсчитываемый от нормали к облучаемой поверхности [16]. При измерении углового распределения ионов с вольфрамовой мишени при облучении рубиновым лазером, работающим в режиме модулированной добротности, был получен закон распределения, близкий к  $\cos^2 \theta$  [13].

Отметим, что в многочисленных экспериментах, проведенных для различных значений плотностей потока излучения, зарядности, энергии ионов (при неизменности угла падения излучения на мишень), наблюдается симметрия углового распределения ионов относительно нормали к плоскости образца.

На энергетических распределениях, снятых при угле 0, 30 и 60 градусов к нормали отмечено наличие нескольких максимумов. Максимальная энергия уменьшается с увеличением угла регистрации.

Интерпретировать наблюдаемые угловые распределения энергии ионов можно, используя модели ускорения ионов в электрическом поле, возникающем на границе разлетающейся плазмы и рекомбинации. Кроме того, необходимо учесть, что разлет ионов происходит в определенном телесном угле, который тем меньше, чем выше энергия. Это означает, что рекомбинация ионов с энергией  $E_{\max}$  дает вклад в угловые распределения ионов с меньшей энергией, чем ионов с большей.

С другой стороны, роль рекомбинации проявляется еще и в том, что почти при любых углах медленные ионы не регистрируются, а энергетический спектр начинается с некоторого минимального значения  $E_{\min}(z)$ . Рекомбинация же ускоренных ионов приводит к появлению нескольких минимумов на энергетических спектрах.

Нами исследованы также угловые и энергетические распределения ионов с различными зарядами. Эксперименты показали, что разлет ионов происходит в телесном угле тем меньшем, чем выше зарядность. Результаты эти являются предварительными, поэтому не приведены в данной статье. Здесь же отметим, что анизотропия, наблюдаемая на рис. 4,б, как нам кажется, вызвана еще и разлетом ионов более высоких зарядностей в направлении нормали к мишени.

## Заключение

В результате проведения экспериментов можно отметить следующее. Угловые распределения ионов с энергией от 100 до 400 эВ изотропны в пределах, которые регистрируются независимо от интенсивности лазерного излучения. При плотностях потока  $10^8$ – $10^9$  Вт/см<sup>2</sup> в угловом распределении наблюдается анизотропия с двумя минимумами, обусловленными рекомбинацией ионов при разлете. При всех плотностях потока и углах лазерного излучения наблюдается симметрия распределения относительно нормали к поверхности.

На энергетическом распределении, снятом при разных углах, уменьшается  $E_{\max}$  с увеличением угла. Характер энергетического распределения ионов лазерной плазмы объясняется процессами ускорения ионов как в согласованном поле, так и в процессе газодинамического расширения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Быковский Ю.А., Неволин В.Н. Лазерная масс-спектрометрия. М.: Энергоатомиздат, 1994.
2. Белоусов В.И. Современная лазерно-плазменная масс-спектрометрия // Журнал аналит. химии, 1984. Т. 39. № 5. С. 909–927.
3. Рамендик Г.И. Перспективы развития теории элементного масс-спектрометрического анализа неорганических веществ // Журнал аналит. химии. 1991. Т. 46. В. 9. С. 1681–1685.
4. Оксенойд К.Г., Рамендик Г.И., Сильнов С.М. и др. Кинетика образования ионов при лазерном масс-спектрометрическом анализе // Журнал аналит. химии. 1996. Т. 51. В. 6. С. 1197–1204.
5. Быковский Ю.А., Басов Т.Д., Белоусов В.И. О разрешающей способности и правильности масс-спектрального анализа твердых тел лазерно-плазменными источниками ионов // Журнал аналит. химии, 1995. Т. 50. № 11. С. 2090.
6. Борискин А.И., Брюханов А.С., Быковский Ю.А. и др. О возможности безэталонного анализа твердых тел лазерным масс-спектрометрическим методом // Приборы и системы управления. 1983. № 1. С. 26.
7. Нуриев К.З. Относительная чувствительность элементов при искровом масс-спектрометрическом анализе твердых тел // Электронная обработка материалов. 2006. № 1. С. 80–83.
8. Файнберг В.С., Рамендик Г.И. О возможности описания квазиравновесной модели относительного выхода вторичных ионов в масс-спектрометрии // Журнал аналит. химии. 1991. Т. 46. В. 2. С. 241.
9. Либих Ф., Рамендик Г.И., Блохин А.Г. и др. Исследование аналитических характеристик масс-спектрометра ЭМАЛ-2 с лазерным источником ионов // Журнал аналит. химии. 1987. № 10. С. 1783.
10. Рамендик Г.И., Крючкова О.И., Кавладзе М.Ш. Масс-спектрометрическое исследование лазерной плазмы // Журнал аналит. химии. 1983. Т. 38. № 10. С. 1749.
11. Нурубейли З.К., Нуриев К.З., Нурубейли Т.К. Времяпролетный масс-спектрометр для исследования диэлектриков, подвергшихся воздействию электрического разряда // Проблемы энергетики, 2005. № 2. С. 60–65.
12. Нуриев З.К. О механизме выхода вторичных ионов в эмиссионный масс-спектрометр // Известия НАН Азербайджана, серия физико-математических и технических наук. 2004. Т. XXIV. № 5. С. 138–144.
13. Mendel C.W., Olsen J.N. Charge – separation electric fields in laser plasmas // Rev. Lett. 1985. Vol. 44. P. 859–866.
14. Анисимов С.И., Иманс Я.А., Ходько Ю.В. и др. Действие излучения большой мощности на металлы. М.: Наука, 1990.
15. Быковский Ю.А. и др. Электростатическое ускорение ионов в лазерной плазме // ЖТФ. 1973. Т. 434. С. 2540–2547.
16. Gilmour A.S., Giozi F.A. The use of the quadropole mass-spectrometer for laser surface studies – Paper 60 presented at 23<sup>th</sup> Annual Conference on Mass-spectrometry and Allied Topics. – S. Louis MO, 1985. May 16-21. P. 153–161.

Поступила 29.08.06

## Summary

The distribution of ions of tungsten and aluminum on angular and initial energy parameters upon intrusion of laser plasma into vacuum is studied in the article. It is shown that the angular distribution is isotropic upon density of the flow of laser irradiation as far as  $10^8$  Вт/см<sup>2</sup>, but increase of the latter leads to appearance of maximums. The energetic distribution on determined angles has a difference of experimental and theoretical results, conditioned by additional acceleration of ions via two mechanisms.