



# Spektrometria mas jonów wtórnych (SIMS): nowe możliwości badawcze

Andrzej Bernasik

Katedra Fizyki Materii Skondensowanej Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

Kraków, 15.04.2011

"when primary Canalstrahlen strike against a plate of metal, secondary rays are produced. These ... are for the most part un-charged, but a small fraction carry a positive charge"

J.J. Thomson, "Rays of positive electricity", Phil. Mag. 20 (1910) 752-767

## Spektrometria mas

# Techniki jonizacji

El	jonizacja elektronami Electron Impact Ionization					
CI	jonizacja chemiczna Chemical Ionization					
ICP	plazma wzbudzana indukcyjnie Inductively Coupled Plasma					
ESI	elektrorozpylanie Electrospray Ionization					
TE	termorozpylanie <i>Termospray</i>					
LD	desorpcja laserowa Laser Desorption					
MALDI	desorpcaj laserowa z udziałem matrycy					
	Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization					
FAB	bombardowanie szybkimi atomami Fast Atom Bombardment					
GD	wyładowanie jarzeniowe Glow Discharge					
SIMS	spektrometria mas jonów wtórnych					
	Secondary Ion Mass Spectrometry					

#### Metody badań cienkich warstw

metody analizy powierzchni

- SPM Scanning Probe MicroscopyXPS X-ray Photoelectron Spectrosco
- XPS X-ray Photoelectron Spectroscopy
- **sSIMS** static Secondary Ion Mass Spectrometry
- **AES** Auger Electron Spectroscopy
- **LEED** Low Energy Electron Diffraction
- **LEIS** Low Energy Ion Scattering

## metody profilowania głębokościowego

metody oparte na zjawisku rozpraszania

- ELLI Ellipsometry
- XR X-Ray Reflectivity
- **NR** Neutron Reflectivity
- SANS Small Angle Neutron Scattering

metody jonowe

- **FRES** Forward Recoil Spectrometry
- **NRA** Nuclear Reaction Analysis
- **RBS** Rutherford Backscattering Spectrometry
- dSIMS dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry

#### Metody badań cienkich warstw



**AES - Auger Electron Spectroscopy** AFM - Atomic Force Microscopy **APFIM - Atom Probe Field Ion Microscopy ELLI - Ellipsometry FRES - Forward Recoil Spectrometry** LEIS - Low Energy Ion Scattering NR - Neutron Reflectivity NRA - Nuclear Reaction Analysis **RBS** - Rutherford Back Scattering SEM - Scanning Electron Microscopy SIMS - Secondary Ion Mass Spectrometry s-static, d-dynamic **TEM - Transmission Electron** Microscopy **XPS - X-ray Photoelectron Spectroscopy** XR - X-ray Reflectivity

#### Spektrometria mas jonów wtórnych (SIMS)



#### Spektrometria mas jonów wtórnych (SIMS)

Równanie SIMS

$$\mathbf{I}_{A} = \mathbf{I}_{P} \cdot \mathbf{T}_{A} \cdot \mathbf{Y}_{tot} \cdot \boldsymbol{\alpha}_{A}^{q} \cdot \mathbf{C}_{A}$$

$$\begin{split} &I_A - \text{natężenie jonów wtórnych} \\ &I_B - \text{natężenie jonów pierwotnych} \\ &T_A - \text{transmisja spektrometru} \\ &Y_{tot} - \text{całkowita wydajność rozpylania jonowego} \\ &\alpha_A{}^q - \text{współczynnik jonizacji} \\ &C_A - \text{stężenie pierwiastka A} \end{split}$$

$$Y_{tot} = \frac{N_S}{N_P}$$

- liczba jonów wtórnych przypadająca na jon pierwotny

#### Jonowa wydajność rozpylania



- 1. Wpływ otoczenia chemicznego na prawdopodobieństwo jonizacji: efekt matrycy.
- 2. Wykorzystanie nadmuchu tlenu na powierzchnię dla podniesienia prawdopodobieństwa jonizacji kationów

## SIMS statyczny

Pokrycie powierzchni cząsteczkami M:

 $\theta_{\rm M}(F) = \theta_0 e^{-\sigma F}$ 

- F dawka wiązki pierwotnej całkowita liczba jonów pierwotnych na jednostkę powierzchni,
- σ disappearance cross section parametr odpowiadający wielkość powierzchni zdefektowanej jonem pierwotnym; zależy od rodzaju analizowanego jonu (klastera) wtórnego, materiału tarczy oraz rodzaju i energii jonu pierwotnego

Zakres statycznego modu pracy metody SIMS :  $\sigma F << 1$ 

 $F_{stat} < 10^{13}$  jonów/cm<sup>2</sup> dla materiałów krystalicznych  $F_{stat} < 10^{11}$  jonów/cm<sup>2</sup> dla materiałów polimerowych



## SIMS dynamiczny





Zdolność rozdzielcza określona przez stała  $\lambda$ :

$$I_A(z) = I_{0A} \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right)$$
  
 $\Delta z \approx 1.68 \cdot \lambda$ 

Całkowita zdolność rozdzielcza  $\Delta z$ 

$$z = \sqrt{\sum_{i} \left( \Delta z_{i}^{2} \right)}$$

Wpływ zjawisk towarzyszących rozpylaniu jonowemu na wartość zdolności rozdzielczej względem głębokości

mieszanie balistyczne:	$\Delta z_m = \text{const dla } z > z_{st}$
rozpylanie preferencyjne:	$\Delta z_p = \text{const dla } z > z_{st}$
niejednorodności wiązki pierwotnej:	$\Delta z_{w} \sim z$
zmiana topografii powierzchni:	$\Delta z_t \sim z^{1/2} \Delta z$
przyspieszona dyfuzja i segregacja:	$\Delta z_{d} = f(j_{p}, E_{p}, D_{b}, D_{s}, t \dots)$

*z<sub>st</sub> – grubość warstwy odpowiadającej czasowi potrzebnemu na osiągnięcie stanu stacjonarnego rozpylania* 



Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> o grubości 30nm lub 100nm na powierzchni Ta:

materiał do kalibracji szybkości rozpylania stosowanych w metodach XPS, AES, SIMS (Reference Materials, NPL UK).

Badania polimerowych układów wielowarstwowych: wiązka pierwotna: Ga+



Podwyższenie głębokościowej zdolności rozdzielczej:

- rotacja próbki,
- chłodzenie próbki,
- mały kąt padania wiązki pierwotnej.



Głębokościowa zdolność rozdzielcza wyznaczona metodą AES dla wielowarstwowej próbki Ni/Cr rozpylanej jonami Ar<sup>+</sup>.

S.Hofmann, Progress in Surface Science, 36 (1991) 35.

## Kratery



materiał:  $ZrO_2+8\%mol Y_2O_3$ rozpylanie: Ga+, 25 keV



materiał: SiO<sub>2</sub> / stal rozpylanie: Ar+, 4 keV

## Spektrometry mas stosowane w badaniach metodą SIMS

spektrometr	rozdzielczość masowa m/Δm	zakres mas	transmisja	tryb detekcji	ekstrakcja jonów wtórnych
kwadrupolowy	10 <sup>2 -</sup> 10 <sup>3</sup>	< 10 <sup>3</sup>	0.01 - 0.1	sekwencyjny	~10 V
magnetyczny	> 10 <sup>4</sup>	> 10 <sup>4</sup>	0.1 - 1	sekwencyjny równoległy	~ 5 kV
czasu przelotu				równoległy	



#### Limit detekcji

$$\rho_{i} = RFS \frac{I_{i}}{I_{M}}$$

RFS - względny współczynnik czułości ρ - gęstość mierzonego pierwiastka i I<sub>i</sub> - natężenie jonów pierwiastka i I<sub>M</sub> - natężenie jonów matrycy



Wiązka jonów pierwotnych: O<sub>2</sub><sup>+</sup> o energii 3keV Spektrometr masowy z sektorem magnetycznym (CAMECA)

Matryca	Pierwiastek	Limit detekcji [at/cm <sup>3</sup> ]		
	Н	7·10 <sup>16</sup>		
	C	3·10 <sup>16</sup>		
	N	5·10 <sup>14</sup>		
Si	0	6·10 <sup>16</sup>		
5·10 <sup>22</sup>	В	3·10 <sup>13</sup>		
at/cm3	F	5·10 <sup>15</sup>		
	AI	1·10 <sup>14</sup>		
	Р	5·10 <sup>13</sup>		
	Cr	2·10 <sup>13</sup>		
	Fe	5·10 <sup>14</sup>		
	Ni	3·10 <sup>14</sup>		
	Cu	8·10 <sup>14</sup>		
	As	5·10 <sup>13</sup>		
	Aa	5·10 <sup>14</sup>		
	Pb	1·10 <sup>14</sup>		
GaAs	Si	5·10 <sup>14</sup>		
	Zn	2·10 <sup>15</sup>		
InP	Zn	1.10 <sup>13</sup>		

G. Gillen et al., SIMSXI Proc., Wiley, 1998



R. G. Wilson, F. A. Stevie, C. W. Magee, SIMS, Wiley 1989

RSF - względny współczynnik czułości

#### Masowa zdolność rozdzielcza





ION-TOF GmbH, Münster, Germany

## Masowa zdolność rozdzielcza

Cholesterol na podłożu Ag





Cholesterol

 $C_{27}H_{46}O$ 

M<sub>w</sub>=386

M. Skalska, R. Pędrys

## Działa jonowe

- Wiązki jonów jedno atomowych:
- Ar+, Xe+,
- O2+ zwiększa emisję jonów dodatnich
- **Ga**<sup>+</sup> bardzo dobre ogniskowanie
- Cs<sup>+</sup> zwiększa emisję jonów ujemnych, słabe ogniskowanie, analiza MCs<sup>+</sup> zmniejsza efekt matrycy,

Wiązki jonów ciężkich lub wieloatomowych

(zwiększona emisja dużych cząstek, mniejsze mieszanie balistyczne):

**SF**<sub>5</sub><sup>+</sup>,

**Au**<sub>n</sub><sup>+</sup> (n=1-7, 400),

 $\mathbf{Bi_n}^+$  (n=1-7) - bardzo dobre ogniskowanie, duża wydajność jonów wtórnych  $\mathbf{C_{60}}^+$  - analiza materiałów organicznych

**Ar<sub>n</sub>**<sup>+</sup> (n=500-2000),



Z. Postawa, et. al, Anal. Chem. 75 (2003) 4402; Surf. Interface Anal. 43 (2011) 12

#### Argonowe działo jonowe



I. Yamada et al., Mat. Sci. Eng. R 34 (2001) 231, J. L. S. Lee et al., Anal. Chem. 82 (2010) 98

Korzyści wynikające ze stosowania wiązki wieloatomowej:

- wzrost wydajności rozpylania, zwłaszcza dla materiałów biologicznych,
- wzrost jonowej wydajności rozpylania, zwłaszcza dla dużych mas,
- redukcja chropowatości powierzchni,
- redukcja mieszania balistycznego,
- wzrost czułości powierzchniowej
  i zwiększenie rozdzielczości głębokościowej,
- możliwe profilowanie z wykorzystaniem pomiaru wieloatomowych jonów wtórnych.



F. Kollmer, Appl. Surf. Sci. 231-232 (2004) 153

#### Powierzchniowa zdolność rozdzielcza



Charakterystyka wiązki pierwotnej uzyskana na urządzeniu TOF-SIMS IV (IONTOF)

	Ga+	Au+	Au <sub>3</sub> +	Bi <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	C <sub>60</sub> +	C <sub>60</sub> +
masa [Da]	69	197	591	627	720	720
energia [keV]	25	25	25	50	10	20
średnica wiązki [nm]	100	150	200	100	3000	3000
czas impulsu [ns]	0.6	0.7	1.2	0.7	1.4	1.1

F. Kollmer, Appl. Surf. Sci. 231-232 (2004) 153

#### Dwuwiązkowy spektrometr TOF – SIMS



Laboratorium Inżynierii Analizy Nanowarstw i Biomedycznych Struktur Molekularnych TOF-SIMS Instytut Fizyki UJ

**IONTOF 5, ION-TOF GmbH**,

## Dwuwiązkowa analiza TOF - SIMS



ION-TOF GmbH, Münster, Germany

#### Dwuwiązkowa analiza TOF - SIMS: tworzenie obrazów 4D



#### 8x (Al 20nm / Fe 20nm) na podłożu Si

Parametry pomiaru

analiza: Bi<sup>+</sup>, 30 keV, 0.46 pA, 80 x  $80\mu m^2$ , 7x10<sup>13</sup> jon/cm<sup>2</sup> rozpylanie: O<sub>2</sub><sup>+</sup>, 1 keV, 200nA, 200 x 200 $\mu m^2$ , 5x10<sup>18</sup> jon/cm<sup>2</sup>





#### P3AT + PS na podłożu Si modyfikowanym warstwą SAM



Parametry pomiaru analiza:  $Bi_3^{2+}$ , 60 keV, 0.09 pA, 100 x 100µm<sup>2</sup>, 2x10<sup>13</sup> jon/cm<sup>2</sup>

rozpylanie: Cs<sup>+</sup>, 0.5 keV, 35nA, 300 x 300µm<sup>2</sup>, 4.7x10<sup>17</sup> jon/cm<sup>2</sup>



## Analiza pierwiastków

- identyfikacja składu poprzez analizą wybranych linii widma wskazujących obecność pierwiastka (izotopu)
- konieczność stosowania znacznika



## Analiza klasterów wieloatomowych

- wyznaczenie korelacji pomiędzy grupami linii widma
- interpretacja pochodzenia grup poprzez dyskusję składu i stopnia jonizacji klasterów



spectrum A: scans 1-10



widma jonów dodatnich

spectrum B: scans 90-100



## Wielowymiarowa analiza statystyczna

metody wykorzystywane w interpretacji widm otrzymanych metodą SIMS (kolejność wg liczby publikacji w ostatnich latach):

- PCA Principal Component Analysis
- MCR Multivariate Curve Resolution
- PLS Practical Least Squares Regression
- DFA Detrended Fluctuation Analysis
- ANNs Artificial Neural Networks

## Analiza widm na podstawie składu chemicznego



## Wielowymiarowa analiza widm

Wyznaczanie 'scores' i 'loadings':

- normalizacja
- wyznaczenie wartości własnych i wektorów własnych macierzy kowariancji
- redukcja liczby wektorów własnych



- X macierz wyników
- T (*scores*) macierz udziału kierunków głównych
- P (*loadings*) macierz charakteru kierunków głównych

# Czynniki główne (PC) mogą wskazywać na:

- różnicę składu chemicznego,
- efekt matrycy,

 $\mathbf{X} = \mathbf{T} \mathbf{P}$ 

- topografię próbki (efekt cieniowania),
- efekt ładowanie próbki,
- warunki pracy detektora (czas martwy, nasycenie).

#### Osadzanie biotyny na podłożu



#### Identyfikacja makrocząsteczek metodą PCA

Proteiny: BSA - albumina(66-69 kDa), α-amylaza (54-57 kDa), lizozym (14 kDa)



#### Analiza obrazu metodą PCA

Kontrast pomiędzy podłożem a badanym materiałem.



Kontrast wynikający z różnicy składu chemicznego badanej powierzchni 0.6 B 1000 C 0.4 0 0.2 -1000 -2000 -0.2 -3000 3000 0.8 Е ıВ 0.6

0.4

0.2

2000

1000

58%

4

2 Factor

95%

4

c

Factor

.90%

с.

Factor 4

25%

сi

Factor 5



J.L.S. Lee et al., Surf. Interface Anal., 41 (2009) 653

Mass (arb. scale)

Podsumowanie

Metoda SIMS służy do analizy składu powierzchni i profilowania głębokościowego materiałów organicznych i nieorganicznych.

Zastosowanie:

- medycyna i biotechnologa (bioanaliza),
- nauka o polimerach,
- geochemia i kosmochemia,
- archeologia,
- badania nanomateriałów,
- mikroelektronika.

#### Podziękowanie



prof. dr hab. Andrzej Budkowski dr Jakub Rysz mgr Kamil Awsiuk mgr Joanna Zemła



mgr inż. Mateusz Marzec

AGH



dr hab. Roman Pędrys



stud. Magdalena Skalska

AGH



# Dziękuję za uwagę