

О МЕХАНИЗМЕ ВЫХОДА ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ В ЭМИССИОННОЙ МАСС – СПЕКТРОМЕТРИИ ПОЛИМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

НУРУБЕЙЛИ З.К.

*Институт Физики НАН Азербайджана
Az1143, Баку, пр. Г.Джавида, 33*

Приведены результаты исследования механизма образования вторичных ионов с поверхности полимерных диэлектриков. Путем расчета относительного выхода вторичных ионов в масс-спектре диэлектрика и сравнения результатов с различными механизмами сделана попытка объяснить механизмы ионообразования при бомбардировке поверхности диэлектрика ускоренными частицами.

ВВЕДЕНИЕ

Масс – спектрометрия вторичных ионов, широко используемая для анализа металлических и полупроводниковых материалов, в последние годы стала все чаще применяться для исследования полимерных диэлектриков. Накопленные к настоящему времени экспериментальные материалы позволяют сформировать некоторые закономерности вторичной ионной эмиссии из молекулярных веществ и выявить механизм образования вторичных ионов.

С другой стороны, для этого метода, равно как и для других масс–спектрометрических методов элементного анализа главной проблемой является получение надежных количественных данных. Эксперименты [1,2] показывают, что масс-спектры вторичных ионов не всегда соответствует элементному составу пробы. Причиной этого является неодинаковый выход вторичных ионов различных элементов, связанный с особенностями атомизации и ионизации, а иногда и дискриминацией по массе в системах разделения и регистрации ионов. Для учета этого несоответствия в [3,4] предлагается использовать коэффициенты относительной чувствительности определяемого элемента по отношению к внутреннему стандарту, что позволяет снизить систематическую погрешность в среднем примерно 20%. Однако, изготовление стандартных образцов с учетом жестких требований для масс–спектрометрии вторичных ионов крайне затруднительно, поэтому определение относительных выходов вторичных ионов с помощью теоретических или эмпирических выражений все еще остается актуальным.

В настоящей работе сделана попытка на основе экспериментальных данных оценить относительные выходы вторичных ионов с поверхности некоторых диэлектриков и на их основе объяснить механизмы образования вторичных ионов.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводились на установке, схематически изображенной на Рис.1. Пучок ускоренных атомов аргона получали путем перезарядки ионов аргона, полученных в ионизационной камере (4) методом электронного удара. Ускоренные в ионизационной камере Ar^+ , проходя через камеру перезарядки (5), рекомбинируют с помощью электронов, эмиттируемых термокатодом. Тормозящее поле (6), установленное на пути потока атомов аргона, отсекало заряженные частицы аргона. Так, при длине перезарядной камеры 100мм и давлении в ней 10^{-2} Па удалось перезарядить более 10% ионов аргона, выходящих из ионной пушки. Это позволяло получить пучок атомов аргона с энергией $2,0 \div 2,5$ кэВ и плотностью 10^{10} атом/(см²с).

Подогреваемая подложка (1) с исследуемыми образцами толщиной $0,1 \div 0,6$ мм подавалась в вакуумную камеру с помощью вакуумного шлюза (10) [5]. В камере, где устанавливалась мишень, поддерживался вакуум 10^{-4} Па с помощью форвакуумного и высоковакуумного насосов.

Вторичные ионы, эмиттируемые с поверхности образца, вытягивались из области взаимодействия нейтральных частиц с поверхностью с помощью вытягивающих электродов (3), на которые подавалось импульсное напряжение 1500 В относительно подложки с длительностью 10^{-6} с. Это способствовало направлению и фокусировке вторичных ионов и одновременно тормозило вторичные электроны.

Пакет вторичных ионов направлялся на вход аксиально-симметричного анализатора [6]. Проходя через входную диафрагму, дрейфовое пространство и выходную диафрагму (8) молекулярные ионы разделялись по M/e в анализаторе ионов, создавая на выходе массовый спектр.

Главное требование, которое предъявлялось к ионной пушке – большая величина ионного тока. И поскольку масс-спектр вторичных ионов мало зависит от энергии бомбардирующих частиц, вполне допустим разброс их по энергиям в пределах $10 \div 20\%$.

Особое внимание уделялось чистоте мишени при подготовке ее к исследованию. Наличие на поверхности даже нескольких моно слоев посторонних молекул существенным образом искажает вторично-эмиссионный масс-спектр исследуемого вещества.

Очистка поверхности мишени из органических веществ оказывается более простой, чем металлических [7,8]. Поэтому в условиях вакуума 10^{-4} Па нагрев мишени до температуры $150 \div 200$ °С в течении одного часа приводит к полной очистке ее от адсорбированных молекул. Контроль чистоты поверхности проводили по масс-спектру вторичных ионов. Мишень считалась очищенной, если интенсивность пиков, обусловленных углеводородными загрязнениями, не превышала несколько процентов от интенсивности главных пиков в масс-спектре полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Корреляция между строением молекулы и распределением интенсивностей во вторично-эмиссионном масс-спектре позволяет использовать метод масс-спектрометрии вторичных ионов для исследования строения многоатомных молекул, в частности, полимеров.

Были исследованы полимеры политетрафторэтилен $(CF_2-CF_2)_n$ и политрифторхлор-этилен $(CF_2-CFCl)_n$ и сополимеры тетрафторэтилена с этиленом и трифторхлорэтилена с винилидефторидом. Мишени готовились путем напрессовки на металлическую подложку пленки толщиной $0,1 \div 0,3$ мм.

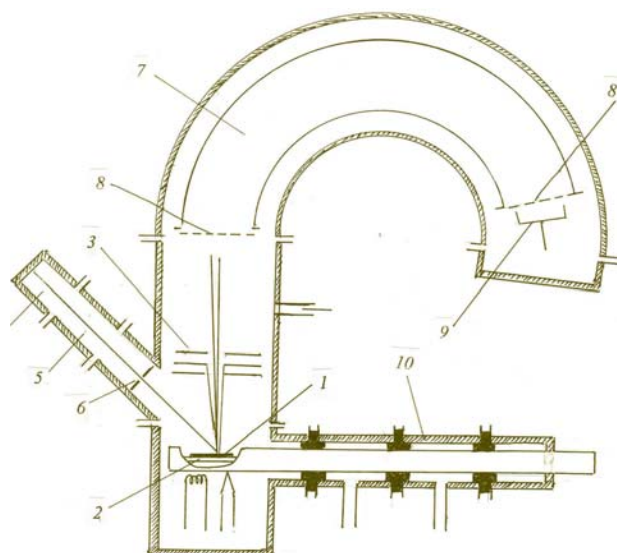


Рис. 1

Типичные масс-спектры вторичных ионов, исследованных полимеров, полученные при бомбардировке мишени пучком ускоренных атомов аргона 2,5кэВ приведены на Рис.2. Как видно из рисунка, оба полимера имеют достаточно богатый набор вторичных ионов, отражающих элементный состав вещества. Вид масс-спектра определяется так же и строением молекула. Хорошим примером являются масс-спектры поливинилидепфторида и тетрафторэтилена с этиленом. Эти полимеры имеют одинаковый элементный состав и отличаются только строением молекул [7].

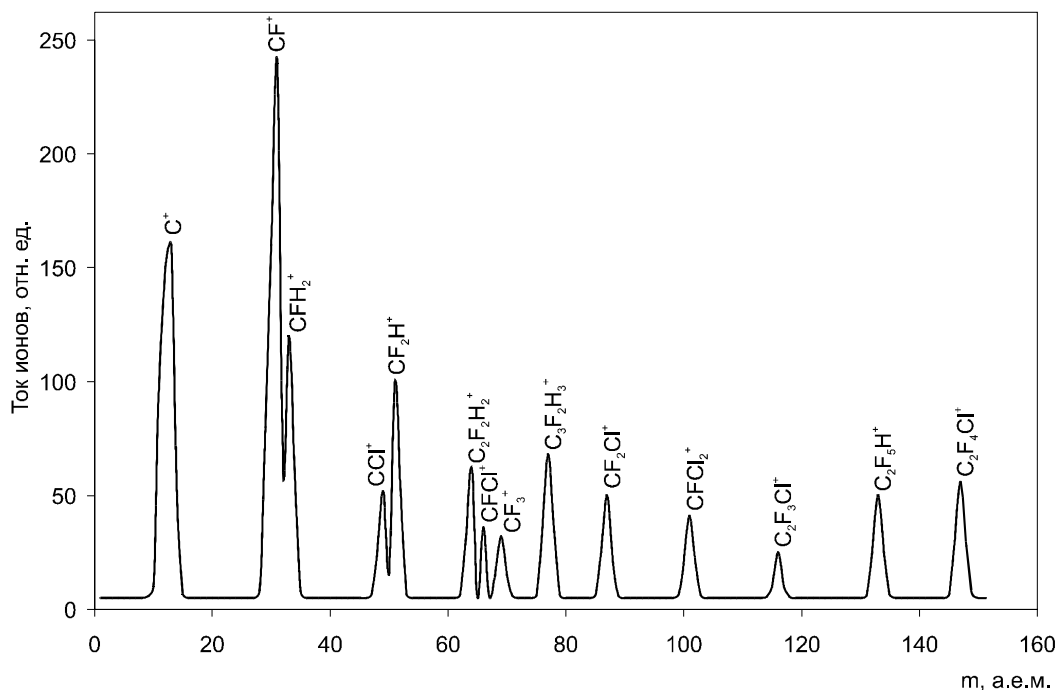


Рис.2.

Если сопоставить масс-спектры сополимеров с масс-спектром соответствующих полимеров, то, как отмечено в [7], первые представляют собой некоторую суперпозицию масс-спектров соответствующих полимеров. Действительно, в масс-спектре трифторхлорэтилена с винилидепфторидом наблюдаются достаточно интенсивные пики, соответствующие ионам CCl⁺, CFCL, CFC1₂⁺, C₂F₃Cl⁺, C₃F₄Cl⁺, которые в свою очередь являются наиболее характерными в масс – спектре политрифторхлорэтилена (Рис.3), а пики, соответствующие ионам CFH⁺, CFH₂⁺, CF₂H⁺, C₂F₂H₂⁺, C₃F₂H₃⁺, являются наиболее характерными и могут быть использованы для оценки состава полимера.

Рассмотрим взаимосвязь между относительным выходом вторичных ионов и структурой молекулы на примере ионов CF₃⁺ и CF₂H⁺ в масс-спектре политетрафторэтилена и CF₃⁺ и CF₂Cl⁺ в масс-спектре трифторхлорэтилена с винилидепфторида.

В [7] предложены 4 возможных механизма образования вторичных ионов в результате ионно-молекулярных реакций, являющихся результатом взаимодействия отдельных атомов, образующихся при соударении бомбардирующих атомов аргона с поверхностью и в результате перегруппировочных процессов, когда к осколочному иону присоединяются атомы другой молекулы во время распыления материала мишени.

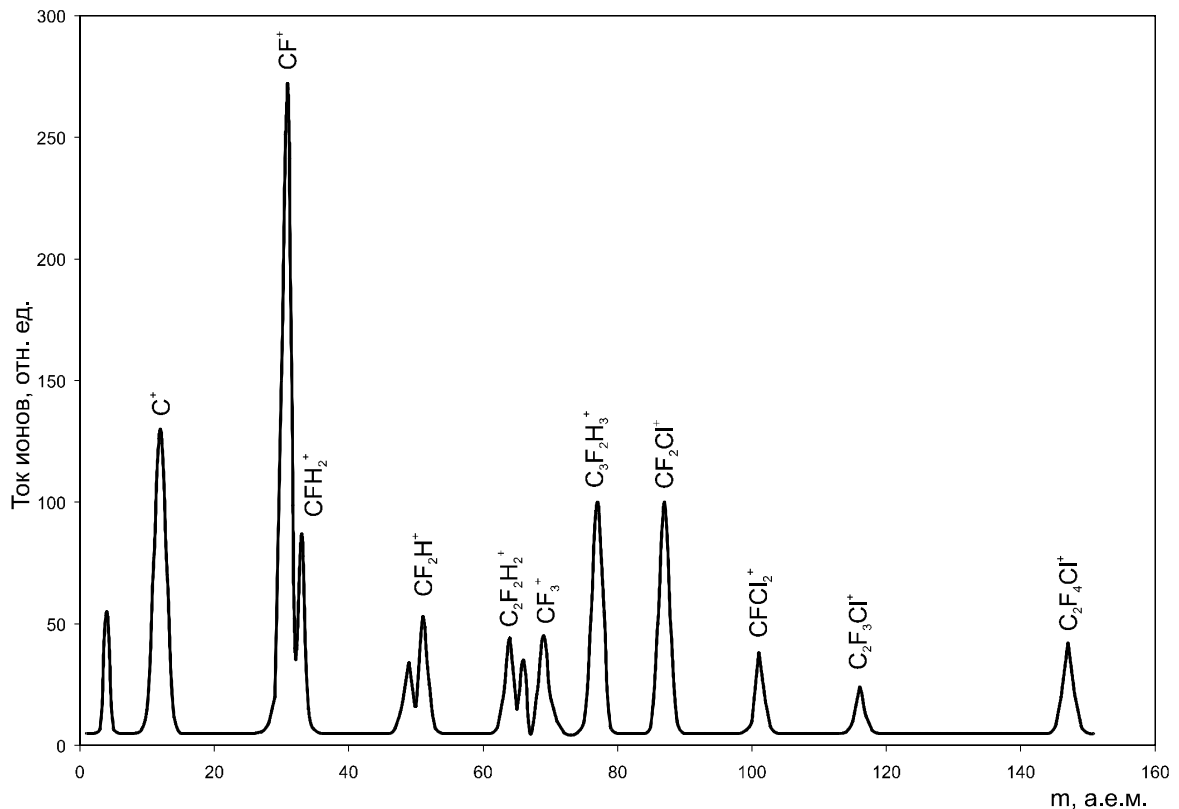
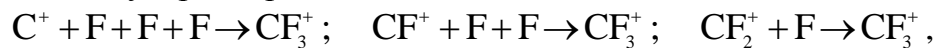


Рис.3.

Чтобы установить, какой из этих механизмов в действительности ответствен за образование вторичных ионов, для каждого из них были проведены расчеты относительных выходов ионов CF_3^+ и CF_2H^+ из сополимеров и ионов CF_3^+ и CF_2Cl^+ из полимеров. Расчеты проводились в предположении, что образование заряженных осколков CF^+ или CF_2^+ происходит с одинаковой вероятностью.

Согласно предложенным механизмам ион CF_3^+ может образоваться либо за счет ионно – молекулярных реакций (механизм 1 и механизм 2)



либо перегруппировочных процессов (механизм 3), когда к осколочному иону CF_2^+ присоединяется F другой близлежащей молекулы CF_2^+ . Наконец, четвертый механизм рассматривает возможность захвата ионом CF_2^+ атома фтора молекул CF_2 , встречающихся на пути выхода его из разогретого участка поверхности.

Вероятность образования ионов CF_3^+ и CF_2H^+ были рассчитаны следующим образом. Для того чтобы образовался CF_3^+ необходимо, чтобы, во первых, при ударе бомбардирующего атома образовался CF^+ (или CF_2^+), вероятность P_{CF} которого пропорциональна концентрации N_F атомов фтора в сополимере, во – вторых необходимо, чтобы к иону CF^+ присоединились два атома фтора, вероятность которого пропорциональна N_F^2 . Таким образом,

$$P_{CF_3} = P_{CF} \cdot P_{2F} = \alpha N_F \cdot \beta N_F^2, \quad (1)$$

где α и β коэффициенты пропорциональности.

Ионы CF_2H^+ могут образоваться путем соединения к осколочному иону CF^+ атомов H и F или (и) к иону CH^+ - два атома фтора. Оба эти процесса идут с одинаковой эффективностью. Тогда

$$P_{CF_2H} = P_{CF} \cdot P_{FH} + P_{CH} \cdot P_{2F} = \alpha N_F \cdot 2\beta N_F \cdot N_H + \alpha N_H \cdot \beta N_F^2.$$

Относительный выход ионов CF_3^+ и C_2FH^+ определяется

$$J_{CF_3} = \frac{P_{CF_3}}{P_{CF_3} + P_{CF_2H}} \quad \text{и} \quad J_{CF_2H} = \frac{P_{CF_2H}}{P_{CF_3} + P_{CF_2H}}$$

или

$$J_{CF_3} = \frac{N_F}{N_F + 3N_H} \quad \text{и} \quad J_{CF_2H} = \frac{3N_F}{N_F + 3N_H}.$$

Если учесть, что для сополимера трифторэтилена с этиленом $N_F=N_H$, то получим $J_{CF_3} = 0,25$, $J_{CF_2H} = 0,75$.

Аналогичным образом можно определить относительные выходы ионов CF_3^+ и CF_2Cl^+ из политрифторэтилена. Тогда [13]

$$J_{CF_3} = \frac{P_{CF_3}}{P_{CF_3} + P_{CF_2Cl}}; \quad J_{CF_2Cl} = \frac{P_{CF_2Cl}}{P_{CF_3} + P_{CF_2Cl}}$$

или

$$J_{CF_3} = \frac{N_F}{2N_F + N_{Cl}}; \quad J_{CF_2Cl} = \frac{3N_H}{2N_F + N_{Cl}}.$$

Учитывая, что $N_F:N_{Cl}=2:1$, находим $J_{CF_3} = 0,4$ и $J_{CF_2Cl} = 0,6$. Таким образом, относительный выход ионов CF_3^+ и CF_2H^+ в сополимере составляет 25% и 75% от общего их тока, а CF_3^+ и CF_2Cl^+ в политрифторэтилене 40% и 60% от общего тока CF_3^+ и CF_2Cl^+ .

В Таблице приведены результаты расчета относительного выхода этих ионов по всем четырем механизмам. Там же в отдельной строке даны экспериментальные результаты.

Таблица

Расчетные и экспериментальные значения относительных выходов вторичных ионов.

Механизм	CF_3	CF_2H	CF_3	CF_2Cl
1	0,25	0,75	0,5	0,5
2	0,5	0,5	0,4	0,6
3	0,5	0,5	0,25	0,75
4	0,25	0,75	0,4	0,6
Экспериментальные	$0,26 \pm 0,02$	$0,75 \pm 0,01$	$0,41 \pm 0,008$	$0,59 \pm 0,02$

Из Таблицы видно, что экспериментальные значения относительных выходов ионов CF_3^+ и CF_2Cl^+ хорошо коррелируют с расчетными по механизмам 1 и 4, а соответствующие значения ионов CF_3^+ и CF_2Cl^+ хорошо коррелируют с расчетными по механизмам 2 и 4. Таким образом, можно утверждать за образование этих ионов ответственен механизм 4, который предусматривает присоединение к CF_2^+ атомов H и Cl независимо от места расположения молекул CH_2 или CCl_2 .

Отсутствие или малый вклад ионно-молекулярной реакции (механизм 1 и 2) в процесс образования ионов CF_3^+ , CF_2H^+ или CF_2Cl^+ можно объяснить большой плотностью упаковки молекул CH_2 или CCl_2 вокруг углеродной цепочки, которые препятствуют протеканию реакций [12]. Действительно, ионные осколки CF_2^+ , CFH^+ и $CFCl^+$ при бомбардировке получают настолько большую порцию энергии, что различие в энергиях связи не играют роли. Связи нарушаются почти с

одинаковой вероятностью, а присоединение того или иного атома к осколку, в основном, определяется плотностью их в углеродных цепочках.

Для объяснения механизмов образования вторичных ионов с поверхности твердого тела предложены различные модели, согласно которым первичные ионы (атомы) взаимодействуя с поверхностью мишени, вызывая ряд столкновений, которые распространяясь по твердому телу передают момент движения атомам вещества. Некоторые возбужденные приповерхностные атомы, получившие момент движения и направленные к поверхности, могут преодолеть силы связи с ней и вылететь в вакуум с энергией в несколько электрон вольт. Закономерности выхода атома из металлов описываются теорией катодного распыления [8].

Однако, трудно предположить, что закономерности вторично–ионной эмиссии характерные для металлов будут справедливы и для молекулярных диэлектриков. Действительно, металл состоит из атомов одного сорта, связанных друг с другом одинаковым образом; в молекулярном диэлектрике атомы разного типа связаны между собой различными типами химических связей, т.е. объединены в молекулы, между которыми, в свою очередь, имеются более слабое межмолекулярное взаимодействие. Далее, в диэлектрике отсутствуют свободные электроны, наличие которых в металлах резко уменьшает вероятность выхода вторичных ионов. Облучение потоком ускоренных частиц вызывает разрушение кристаллической решетки металла, а в молекулярном диэлектрике помимо изменения надмолекулярной структуры образца возможны также необратимые химические превращения.

Для понимания механизма образования вторичных ионов из молекулярных веществ большую роль сыграли исследования ионных кластеров, образовавшихся при действии ускоренных частиц (или лазерного излучения) на локальную область поверхности.

Механизмы образования ионных кластеров при бомбардировке пленки диэлектрика ускоренными атомами (в нашем случае аргона) можно представить следующим образом [10,11]. При ударе частицы о мишень происходит разогрев небольшого участка поверхности с диаметром около 10нм. В центральной части горячего пятна диэлектрик может разогреться до такой степени, что молекулярные связи, характерные для твердого тела, могут разрушиться, и вещество в этой области можно рассматривать как очень плотный ионизированный газ.

Исследования механизма возбуждения и диссоциации многоатомных ионов в образовавшейся в плотной плазме, находящейся в состоянии термодинамического равновесия [2], показали, что процесс диссоциации молекулярного иона идет в два этапа: на первом этапе происходит возбуждение молекулярного иона как единой молекулярной системы, а затем возбужденный ион разваливается на осколки. По мнению авторов [12], такой процесс будет иметь место если $\tau_g > \tau$, где τ_g - время жизни возбужденного иона, τ - время жизни системы из сталкивающихся частиц. Если иметь в виду, что наиболее быстрые диссоциативные процессы происходят за время 10^{-13} с, а время жизни большинства возбужденных состояний атомов порядка $10^{-10} \div 10^{-8}$ с, то выполнение условия $\tau_g > \tau$ не вызывает сомнений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для описания механизма образования вторичных ионов при анализе молекулярных диэлектриков использована квазиравновесная модель [4], в соответствии с которой вторичные ионы образуются в центрах локального нагрева поверхности. Именно в этих центрах нагрева происходит обмен атомами между ионными осколками и нейтральными молекулами полимера. При этом возможны 4

механизма [7] обмена, включающих в себя как ионно – молекулярные реакции (механизмы 1 и 2), так и перегруппировочные процессы (механизмы 3 и 4).

Проведенные расчеты относительных выходов вторичных ионов в масс-спектре по всем четырем механизмам и сравнение их с экспериментальными результатами дают основание отнести их к соответствующим механизмам ионообразования.

Экспериментальные результаты дают основание сделать заключение о влиянии физико–химических параметров элементов на относительные выходы (а значит и механизм образования) вторичных ионов.

1. В.Т.Черепин, *Ионный зонд*, Киев, Наукова Думка, (1981) 238.
2. Л.Фельдман, Д.Майер, *Основы анализа поверхности и тонких пленок*, М., Мир, (1989) 342.
3. Г.И.Рамендик, Г.И.Манзон, Д.А. Тюрин, *Журн. аналит. химии*, **44** (1989) 996.
4. В.С.Файнберг, Г.И.Рамендик, *Журн. аналит. химии*, **46** (1991) 241.
5. А.А.Сысоев, В.Н.Филатов, С. Г.А.амсонов, Ю.Г.Калинин, *Приборы и техника эксперимента*, № 3 (1978) 176.
6. З.К.Нурийбейли, К.З.Нуруйев, К.Б.Гурбанлы, А.М.Щашымов, Т.К.Нурубейли, *16^{er} Intern. Mass – Spectrometry conference, abstracts. Edinburgh August – September*, (2003) 149.
7. А.А.Полякова, *Молекулярный масс–спектрометрический анализ органических соединений*, М., Химия, (1989) 248.
8. Г.Д. Танцырев, Н.А.Клейменов, *ДАН СССР*, **231** (1973) 649.
9. P.Sigmund, *Phys Rev*, **184** (1969) 333.
10. A.Benninghowen, *10th Internat. Mass. Spectrom. Conf. Abstracts*, No. 223 (1985) 325.
11. С.В.Барабашов, Г.И.Рамендик, Д.А.Тюрин, *Журнал аналитической химии*, **45** (1990) 1922.
12. Г.Д.Танцырев, Е.Н.Николаев, *ДАН СССР*, **206** (1972) 151.
13. К.З.Нуриев, К.Б.Гурбанов, З.К.Нурубейли, *Труды IV международной научно-технической конференции по микроэлектронным преобразователям и приборам на их основе*, Баку, (2003) 28.

POLİMER DIELEKTRİKLƏRİN EMİSSİYA KÜTLƏ – SPEKTROMETRİYASINDA İKİNCİ NÖV İONLARIN ÇIXIŞ MEXANİZMİ HAQQINDA

Z.K.NURUBƏYLİ

İşdə polimer dielektriklərin səthində yaranan ikinci növ ion emissiyası mexanizminin tədqiqinin nəticələri verilmişdir. Kütlə spektrindəki ionların nisbi intensivliklərinin hesablanmış qiymətlərinin təcrübədə alınmış qiymətlərlə müqayisə əsasında sürətlənmiş atomlarla səthi bombardman edilən dielektrikdən qopan ikinci növ ion emissiyasının yaranma mexanizmi araşdırılmışdır.

ON MECHANISM OF OUTPUT OF THE SECONDARY IONS IN EMISSIVE MASS – SPECTROMETRING OF POLYMER DIELECTRICS

Z.K.NURUBEYLI

Results of research of mechanism of the secondary ions forming from the surface of polymer dielectrics are given. An attempt to explain the mechanism of ions forming upon bombardment of dielectric's surface with accelerated particles is made by way of calculation of relative output of the secondary ions in the mass – spectrum of dielectric and comparison of results with results of other mechanisms.

Редактор: А.Гашимов