

## МАСС – СПЕКТРОМЕТРИЯ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ВТОРИЧНОЙ ИОННОЙ ЭМИССИИ

**К.З. НУРИЕВ**

*Азербайджанское Национальное Аэрокосмическое Агентство  
НАН Азербайджана  
AZ1106, Баку, пр. Азадлыг, 159*

Рассмотрены физические основы масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) твердых веществ. В частности, рассмотрены приведенные в литературе механизмы образования ионов на поверхности металлов при бомбардировке их ускоренными частицами, где указано, что основная трудность в МСВИ заключается в различии ионизации элементов, составляющих исследуемое вещество. Устранение указанного недостатка возможно либо путем введения внутреннего стандарта, либо определением коэффициента относительной чувствительности (КОЧ) для каждого элемента.

Рассмотрены различные эмпирические и полуэмпирические выражения для определения КОЧ, показано, что ни один из механизмов ионообразования более или менее полно не описывает данный процесс.

Масс-спектрометрия с ионизацией анализируемого вещества первичными ионами, которую принято называть масс-спектрометрией вторичных ионов (МСВИ или SIMS – Secondary Ion Mass Spectrometry), в настоящее время является важнейшим средством получения информации о составе и структуре металлов, полупроводников, непроводящих материалов и других неорганических и органических веществ. Метод МСВИ позволяет получать информацию о микропримесях при элементном анализе, при анализе отдельных микроучастков образцов и «глубинных» слоев объектов.

Взаимодействие быстрых первичных ионов с поверхностью твердого тела приводит к выбиванию атомов и молекул как в нейтральном, так и в заряженном состояниях. На таком явлении сравнительного эффективного образования заряженных частиц (вторичных ионов) и высокой чувствительности масс-спектрометрических измерений и основан метод МСВИ. Несмотря на то, что у него как у любого метода, имеются свои недостатки, только он один дает такие широкие возможности исследования и поверхности и объема твердого тела в одном приборе.

Как и другие методы анализа химического, элементного или изотопного составов метод МСВИ имеет определенные аналитические характеристики. С другой стороны, количественные измерения этим методом МСВИ сопряжены с некоторыми принципиальными трудностями, обусловленными различием в коэффициентах ионизации для разных элементов, а также изменением этих коэффициентов при образовании сплавов. Кроме того, эти коэффициенты сильно зависят как от экспериментальных условий, так и от свойств определяемых элементов, чем объясняется значительный разброс приводимых в литературе данных.

Для преодоления указанных трудностей необходимо с помощью внешних и (или) внутренних эталонов определить для большого числа элементов и систем коэффициенты относительной чувствительности (КОЧ). Этот коэффициент выражается через отношение выхода вторичных ионов определенного элемента к выводу вторичных ионов эталона

$$КОЧ = \frac{J_{i(n)}^+}{J_{i(n)\delta} КОЧ} \quad (1)$$

Из (1) легко получить минимальное значение обнаруживаемой концентрации  $\delta$ , т.е. чувствительность анализа

$$\delta = \frac{J_{i \min}^+}{J_{i\delta} КОЧ} \quad (2)$$

Считается, что проблема КОЧ является основной на современном этапе развития МСВИ при элементном анализе твердых тел. Нам кажется, что несомненную пользу принесло бы ее решение теоретическим путем.

Целью настоящей работы является проведение анализа литературных данных о связи КОЧ с различными механизмами образования вторичных ионов при взаимодействии первичных ионов с поверхностью твердого тела.

Отдельные процессы, приводящие к образованию вторичных ионов в искровой и лазерной масс-спектрометрии, были рассмотрены теоретически. Так, изучены различные режимы испарения вещества под действием лазерного излучения с фазовым переходом и без него [1,2], исследовано образование плазмы и нагрев мишени [3]. Предложено большое число эмпирических выражений КОЧ. Ниже приводится ряд формул, предложенных авторами [4-6] для вычисления коэффициента относительной чувствительности для различных методов ионизации металлов

$$КОЧ = \frac{\Delta H_{в.с}}{\Delta H_x} \cdot \frac{\sigma_x}{\sigma_{в.с.}} \left( \frac{m_{в.с.}}{m_x} \right)^{0,6}$$

$$КОЧ = \frac{\Delta H_{в.с.}}{\Delta H_x} \cdot \frac{R_x}{R_{в.с.}} \cdot \frac{-\varphi_{в.с.}^1}{\varphi_x^1} \cdot \left( \frac{m_{в.с.}}{m_x} \right)^{0,5} \quad (3)$$

$$\lg КОЧ = a + b \lg T_{пл}$$

$$КОЧ = a m_x^b \Delta H_x^c \varphi_x^1 R_x \Delta H_{в.с.}$$

где  $T_{пл}$  - температура плавления элемента при давлении  $1,01 \cdot 10^5$  Па,  $\Delta H$  - теплота испарения исследуемого элемента,  $R_x$  - атомный радиус,  $\sigma$  - сечение ионизации,  $a$  и  $b$  – константы, подбираемые при аппроксимации.

Для перехода от коэффициентов относительной чувствительности  $КОЧ_x$  к коэффициентам относительного выхода ионов вводили приборный фактор  $F_{приб}$  [10], который учитывает зависимость чувствительности прибора (включая ионную оптику масс-анализатора и систему регистрации) от массы ионов  $m$  (для однозарядных ионов)

$$КОЧ_{п} = \alpha_x \cdot F_{приб}(m_x).$$

Из приведенных данных следует, что предлагаемые выражения для определения КОЧ хорошо аппроксимируют значения коэффициентов относительного выхода ионов ( $\varphi_x$ ), способ расчета которых определяется моделью образования ВИ.

Предложенные модели В И Э можно условно разделить на два класса:

1. Полуэмперические модели, основанные на квантово-механических расчетах вероятности ионизации отлетающего атома в процессе электронного обмена с поверхностью. Они применимы к чистым металлам и простым сплавам.

2. Феноменологические модели, используемые для расчета коэффициентов относительного выхода ионов из многокомпонентных систем. Для этих систем теоретические расчеты в настоящее время неприменимы.

Квантово–механические модели позволяют качественно объяснить эмиссию вторичных ионов из относительно простых мишеней: сплавов, металлов и полупроводников. Однако они не позволяют рассчитывать КОЧ для анализа сложных многокомпонентных материалов. Это связано с трудностью определения физико-химических условий в месте вылета иона с поверхности твердого тела.

Феноменологические модели не основаны на фундаментальных исследованиях механизмов ионообразования, но обладают определенной предсказательной силой

В основу первой модели, предложенной Андерсенем [10], положено предположение о существовании плотной плазмы, находящейся в состоянии локального термодинамического равновесия. Ионизация атомов в этой плазме описывается формулой Саха.

Авторы феноменологических моделей не прибегают к сложному квантомеханическому описанию процессов электронного обмена, хотя и признают его важность. Смысл этих моделей заключается в попытках обобщенно охарактеризовать (с помощью подгоночных параметров) влияние реальных физико-химических факторов взаимодействия между поверхностью и отлетающим ионом.

Анализ экспериментальных данных методом МСВИ на стандартных образцах показал, что результаты расчетов по феноменологическим моделям дают погрешности 20% лишь для 30-50% данных, а для 15-20% данных погрешность превышает 50%. Это говорит о том, что если квантово-механические модели применимы к простым системам, то известные феноменологические модели нельзя использовать для количественного анализа.

Нами были определены значения КОЧ и  $\delta$  для 22 относительно чистых металлов с помощью времяпролетного масс-спектрометра с аксиально-симметричным электрическим полем, специально разработанным для подобных экспериментов [7,8] при бомбардировке ионами  $Ag^+$ . Приведенные в [11] значения КОЧ и  $\delta$  позволяют сделать вывод о том, что в зависимости от природы образца интенсивность ионной эмиссии может различаться на три порядка, что обуславливает различные чувствительности анализов от  $5,5 \cdot 10^{-7}\%$  для магния, и до  $5 \cdot 10^{-3}\%$  для золота. Выяснено, что наибольший выход вторичных ионов с поверхности металлов при бомбардировке их поверхности ионами аргона наблюдается для элементов с меньшими потенциалами первой ионизации, но с большей энергией атомизации.

Для понимания механизма образования ВИ при взаимодействии ускоренных ионов с поверхностью металла явление ВИИЭ целесообразно изучать не изолированно, а в сопоставлении с другими процессами, происходящими на поверхности и в глубине твердого тела. При анализе возможных механизмов ВИИЭ наибольший интерес представляет наиболее изученное явление, такое как распыление атомов в нейтральном состоянии (катодное распыление), несмотря на то что ВИИЭ и катодное распыление существенно различаются по механизму.

Отметим, что механизмы передачи энергии от первичных ионов вторичным частицам, отлетающим от поверхности, могут быть различными в зависимости от энергии первичных ионов и материала мишени. Среди многих механизмов [12] наиболее известны в настоящее время термический и импульсный. Согласно первому, распыление основано на сильном локальном разогреве поверхности мишени первичным ионом в местах его падения (модель «горячего пятна»).

Согласно второму, импульс первичного иона передается отдельным атомам решетки, которые в свою очередь могут передавать его другим атомам в результате каскада столкновений.

Результаты экспериментов, изложенные в [12], позволили сделать вывод о том, что термическая теория неприменима для металлических мишеней. Это важно подчеркнуть, поскольку в некоторых работах предлагалось объяснить ВИИЭ на основе именно данной теории.

Наибольший интерес для понимания механизма ВИИЭ представляют теории, основанные на моделях столкновений. В зависимости от энергии взаимодействия и природы сталкивающихся частиц столкновения делятся на три типа: а) резерфордовские, б) кулоновские и в) столкновения твердых сфер (ПТС). Применимость того или иного типа столкновений в каждом конкретном случае определяется соотношением между радиусом экранирования ядра  $a$  и диаметром столкновений  $b$  [4].

Оценим тип столкновения для энергий бомбардирующих частиц 25кэВ. Вычислим радиус экранировки (по Бору) и диаметр столкновения

$$a = \frac{a_0}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \quad (4)$$

$$b = \frac{2Z_1 Z_2 e^2}{mV_0^2},$$

где  $a_0 = 5,7 \cdot 10^{-8}$  см – радиус атома водорода,  $Z_1, Z_2$  – атомные номера налетающей частицы и атома мишени,  $m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  – приведенная масса,  $m_1$  и  $m_2$

массы первичной частицы и атома мишени,  $v_0$  – скорость частицы. При  $v \gg a$  столкновение носит упругий характер и описывается в приближении твердых сфер (ПТС),  $v \ll a$  соответствует неупругому столкновению. В Таблице приведены результаты расчета величин  $a$  и  $b$  для алюминия, железа и тантала, бомбардируемых ионами гелия, кислорода и аргона с энергией 2,5кэВ

**Таблица.**

Результаты оценки  $a$  и  $b$  для некоторых металлов

Мишень	$H_2^+$		$O^+$		$Ar^+$	
	$a, 10^{-9}$ , см	$b, 10^{-9}$ , см	$a \cdot 10^{-9}$ , см	$b \cdot 10^{-9}$ , см	$a \cdot 10^{-9}$ , см	$b \cdot 10^{-9}$ , см
Алюминий	2,135	71,8	1,850	3,99	1,620	1,39
Железо	1,770	1,34	1,5955	6,46	1,440	1,92
Тантал	1,305	3,58	1,230	1,53	1,155	3,84

Из Таблицы видно, что исследованные системы можно описать ПТС, однако соотношение между  $a$  и  $b$  таково, что не позволяет полностью исключить долю неупругих потерь. Рассмотрим в результате каких механизмов может происходить обмен импульсами в ПТС, приводящий к акту распыления.

По современным представлениям передача импульса совершается по типу парных взаимодействий. В этом случае энергия распыленного атома должна быть соизмерима с энергией первичного иона в соответствии с соотношением

$$E = \frac{4m_1 m_2}{m_1 + m_2} E_0, \quad (5)$$

где  $E$  – максимальная энергия, переданная покоящейся частице с массой  $m_2$ ,  $E_0$  – энергия первичного иона с массой  $m_1$ . Распыленные атомы с такой энергией экспериментально не наблюдались.

Более вероятен процесс многократных каскадных столкновений. При этом процессе первое столкновение иона вызывает возникновение двух быстрых частиц, движущихся в решетке, рассеянного иона и атома отдачи. Заметим, что процесс начинается после того, как первичный ион пройдет некоторый путь равный средней длине свободного пробега иона в решетке. Смещенный атом, в свою очередь, двигаясь внутри решетки, может выполнять вторичные смещения. В результате такого каскада столкновений энергия первичного иона распределяется по большому числу атомов решетки. Часть этих атомов имеет импульс в направлении поверхности, при наличии достаточной кинетической энергии такие атомы могут покинуть мишень. Принято считать, что величина энергии смещения ( $E_a$ ) примерно в четыре раза превышает энергию сублимации. Как только энергия сталкивающихся атомов снижается до величины, не превышающей больше чем на порядок.  $E_a$ , начинает проявляться регулярность в расположении атомов в кристаллической решетке. Столкновение атомов распространяется уже преимущественно в направлениях наиболее плотноупакованных рядов атомов в кристалле, т.е. происходит своеобразная фокусировка столкновений. Последовательность сфокусированных столкновений можно рассматривать как движение своеобразной квазичастицы, которая в зависимости от условий образования может быть названа фокусонной (если происходит перенос только энергии). Когда фокусон с энергией большей энергии сублимации, прибывает на поверхность кристалла, то он выбивает атом, вылетающий в направлении движения фокусона.

Это говорит о том, что при взаимодействии первичных ионов с кристаллом возможны два механизма передачи импульса: каскадный и фокусонный. Эта теория называется каскадно–фокусонной [14,15].

В качестве первого приближения в [15] предложено, что и процессы, ведущие к разрушению твердого тела и образованию ионов, равновесны. Сознвая грубость такого приближения, авторы были вынуждены идти на него из-за чрезвычайной сложности взаимосвязанности и недостаточно полной изученности описываемых явлений. Работоспособность модели подтверждена сообщениями, основанными на собственных экспериментальных результатах, [16] так и доступных литературных материалах. Показано, что безэталонный анализ станет возможным, если удастся рассчитать КОЧ, который является мерой отклонения результатов анализа от истинного содержания определяемых элементов в пробе.

В исследованиях [11] выход ионов рассматривался только с точки зрения процессов нейтрализации ВИ без учета механизма их возникновения, которые определяют распыление нейтральных атомов.

Все изложенное выше приводит к убеждению, что формирование зарядового состояния распыленных частиц, т.е. образование вторичных ионов, в том числе и многозарядных, управляется иными механизмами.

1. Реди Дж, *Действие мощного лазерного излучения*, М.Мир, (1984) 487.
2. С.И.Анисимов, Я.А.Имас, Г.С.Романов, Ю.В.Хадько, *Действие излучения большой мощности на металлы*, М.Наука, (1980) 272.
3. А.П.Голубь, П.В.Немчинов, А.И.Петрухин и др., *Журн. техн. физики*, **51** (1981) 1749.
4. R.E.Honig, *Adv. In Mass Spectrum*, **13** (1976) 101.
5. D.W.Oblas, *Apple. Spectrosc.*, **35** (1985) 325.
6. B.D.Goshgarien, A.V.Jensen, *12<sup>th</sup>. Ann. Conf. Mass-Spectrum Al.Top. Montreal*, (1964) 52.

7. К.З.Нуриев, К.Б.Курбанов, З.К.Нурубейли, *Электронная обработка материалов*, № 1 (2001) 72.
8. К.З.Нуриев, *Проблемы энергетики*, N 3-4 (2000) 139.
9. Г.И.Рамендик, Д.А.Тюрин, О.И.Крючкова и др., *Журн. Аналит. химии*, **40** (1985) 1210.
10. Andersen C.A.Nitorne, *Analytical. chem.*, **57** (1982) 1421.
11. З.К.Нурубейли, *дисс. на соискание степени канд. физ.-мат., Исследование механизма образования вторичных ионов в полимерных диэлектриках, ИФ НАНА*, (2005).
12. М.А.Васильев, В.М.Ефременкова и др., *В кн. Взаимодействие атомов и частиц с твердым телом, К.Наукова Думка*, (1992) 206-2009.
13. D.S. Simans, J.A.Beaker, *Anal Chem.*, **54** (1982) 1548.
14. Н.В.Плешивецев, *В кн. Катодное распыление, М.Атомиздат*, (1988) 354.
15. M.Koldem, *Physica*, **24** (1969) 742.
16. А.М.Гашимов, К.З.Нуриев, З.К.Нурубейли, М.А.Гасанов, *Материалы научной конф. посвященной 80 летию Президента Г.А.Алиева*, (2003) 201.

## **METALLARIN İKİNCİ İON EMİSSİYASI ÜSULU İLƏ KÜTLƏ SPEKTROMETRİYASI**

**K.Z. NURIYEV**

İşdə bərk maddələrin ikinci ion emissiyası üsulu ilə kütlə spektrometrik tədqiqinin fiziki əsasları araşdırılmışdır. Göstərilmişdir ki, bu üsulun bir sıra üstünlüklərinə baxmayaraq əsas çatışmazlığı onun tədqiq olunan maddələrin elementlərinə görə müxtəlif həssaslığa malik olmasıdır. Bunu aradan qaldırmaq üçün nümunəyə ya həssaslığı məlum olan standart element daxil etməli, ya da ayrı-ayrı elementlər üçün ionların yaranma mexanizminə uyğun nisbi həssaslıq əmsali hesablanmalıdır.

Nisbi həssaslıq əmsalının empirik ifadələrinin araşdırılması göstərir ki, təklif olunan mexanizmlərdən heç biri ionyaranma prosesini tam izah edə bilmir.

## **MASS – SPECTROMETRY OF METALS BY THE METHOD OF SECONDARY IONS EMISSION**

**K.Z. NURIYEV**

Physical basis of secondary ion mass–spectrometry (SIMS) of solid substances were considered. In particular, well–known mechanisms of forming of ions of the surface of the metals upon bombardment of them with accelerated particles were analyzed. It was shown main difficulties of the SIMS was that level of ionization of elements composing the researched substances was various. This drawback can be removed both with use of internal standard, or by determination of index of relative sensitivity for each element.

It was shown, that on one of mechanisms of ions formation and empirical formulas obtained for them doesn't describe this fully in sufficiently more or less level.

Редактор: А.Гарибов