

# КОЭФФИЦИЕНТЫ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПРИ АНАЛИЗЕ ДИЭЛЕКТРИКОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ

К.З Нуриев, З.К. Нурубейли (г. Баку, Азербайджан)

Масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ) как метод количественного анализа химического состава твердых диэлектриков изучена еще недостаточно хорошо. Это можно объяснить не только несовершенством аппаратуры и большим числом параметров, сложных процессов и эффектов, которые влияют на выход вторичных ионов, но и слабой развитостью теории. Все это усложняет расчет концентрации ионов, эмитированных с поверхности диэлектриков.

Еще в ранних работах [1 – 3] показано, что многие из указанных причин можно преодолеть при проведении анализа с помощью коэффициента относительной чувствительности (КОЧ). При МСВИ этот коэффициент определяется через отношение выхода вторичных ионов (ВИ) определяемого элемента к выходу ионов элемента внутреннего стандарта и является мерой отклонения результатов анализа от истинного содержания определяемого элемента в пробе

$$\frac{J_x}{J_{в.с.}} = \chi \frac{C_x}{C_{в.с.}}, \quad (1)$$

где  $J_x$  и  $J_{в.с.}$  - аналитические сигналы (токи однозарядных ионов) определяемого элемента и внутреннего стандарта,  $C_x$  и  $C_{в.с.}$  - концентрации их соответственно,  $\chi$  - КОЧ.

Следует отметить, что обобщенных значений КОЧ для большинства элементов и соединений не существует. В разных источниках имеются разрозненные данные, полученные при разных экспериментальных условиях. Одним из основных эффектов, затрудняющих получение правильных результатов методом МСВИ является мало изученность зависимости выхода ВИ от состава матрицы. Правда в [4] показано, что КОЧ в искровой масс-спектрометрии не зависит от того в каких фазах находятся элементы примеси, образуют ли отдельные фазы или растворены в матрице. Такие исследования для МСВИ, на наш взгляд не проводились.

В настоящей работе сделана попытка изучения зависимости относительного выхода ВИ от состава и химической формы при-

месей диэлектрика при анализе его методом МСВИ.

## Методика эксперимента

Эксперименты проводились на установке, схематически изображенной на рисунке 1. Ионы аргона извлекались из плазмы (1) дугового разряда, ток которого регулировался с помощью анодного напряжения в диапазоне 5 – 25 мА. Ионы, дошедшие до катода, проходя через отверстие в середине его, вытягивались из области катода с помощью вытягивающего электрода, на который подавался потенциал – 150 В. Энергия  $Ar^+$  регулировалась импульсным напряжением 5 – 8 кВ с длительностью 15 мкс, приложенным между вытягивающим (2) и выталкивающим (3) электродами. Далее пакет ионов аргона сформировавшись в узкий пучок с помощью ионно – оптической системы (ИОС) направлялись на мишень под углом 45 градусов [5].

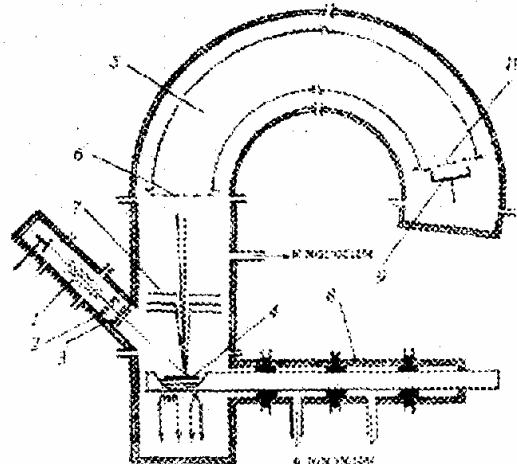


Рисунок 1 – Экспериментальная установка

Вторичные ионы, эмитируемые с поверхности мишени (4) вытягивались из области ионизации, фокусировались в параксиальный пучок с расходимостью 1 - 2° и направлялись в анализатор ионов (5) через входную диафрагму (6).

Разделение ВИ по  $M_i/q$  происходило во времяпролетном анализаторе с аксиально – симметричным участком дрейфого пути. Разрешающая способность, коэффициент пропускания и чувствительность анализатора

## КОЭФФИЦИЕНТЫ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПРИ АНАЛИЗЕ ДИЭЛЕКТРИКОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ

составляли 500, 0,8 и  $10^{-6}$  (в масс. проц.) соответственно.

Быстродействующий вакуумный шлюз (8) позволял вводить (или перемещать) образцы в область ионизации в течение менее одной минуты. Давление в системе поддерживалось  $10^{-4}$  Па в течение всего времени измерений.

Влияние состава матрицы из диэлектрического материала на КОЧ было исследовано на двух образцах. Первый образец представлял собой смесь  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Na_2CO$  и оксидов  $Zn$ ,  $Zr$ ,  $Cd$  в которой все элементы находились различных фазах. Второй однофазный образец был получен путем плавления первого образца с последующей закалкой. Внутренним стандартом служил цинк, который вводили в оба образца в форме оксида. Образцы представляли собой прессованные таблетки диаметром 10 мм толщиной 1 мм.

При исследовании вторичной ионной эмиссии с вышеуказанных образцов в первую очередь необходимо было подобрать условия, которые обеспечивали бы достаточную чистоту бомбардируемой поверхности образца. Образцы очищались путем их нагрева. Для определения минимальной температуры, при которой поверхность образца полностью очищается от органических соединений, были записаны массовые спектры мишени при разных температурах последнего. Установлено, что поверхность образцов полностью очищается от загрязнений при нагреве до  $150\text{ }^\circ\text{C}$  при постоянной откачки, так как их масс-спектры практически не менялись при дальнейшем повышении температуры.

### Результаты и их обсуждения

На рисунке 2 представлены массовые спектры элементов первого и второго образцов. Как и следовало ожидать, массовые спектры обоих образцов почти идентичны, с той лишь разницей, что относительный выход ионов в первом образце, значительно больше, чем во втором.

Результаты расчетов коэффициентов относительной чувствительности каждого элемента показали, что они почти одинаковы для обоих образцов. Исключение составляет  $Na$ . Этот факт свидетельствует о том, что в пределах погрешности эксперимента значения КОЧ не зависят от фазового состава образца. Различие КОЧ  $Na$  вызвано, по видимому, тем, что от в различных образцах представляется в различных соединениях (в первом  $Na_2CO_3$ , во втором  $Na_2O$ ).

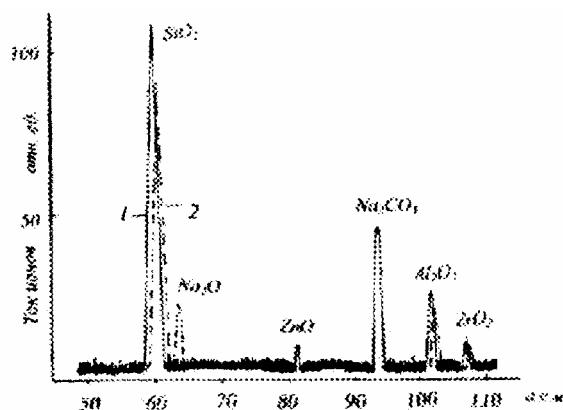


Рисунок 2 – Масс-спектрограммы образцов 1 и 2

Для исследования влияния химической формы примесей на коэффициент выхода ВИ, использовали образцы с матрицей  $KCl$  и примесями  $Cu$  и  $Cd$  в виде оксидов или галогенидов.

В таблице представлены результаты определения КОЧ примесных и матричных элементов во всех образцах. Если сравнить КОЧ меди и кадмия в образцах 3 и 4, то видно, что они различаются незначительно. Оба образца представляют собой механические смеси, где эти элементы образуют отдельные фазы, но присутствуют в разных химических формах.

Результаты определения КОЧ в модельных образцах

Таблица 1

Элемент	Соединение	Образец			
		1	2	3	4
Cd	$CdCl_2$	$0,20 \pm 0,08$	$0,10 \pm 0,01$	$0,3 \pm 0,01$	$0,1 \pm 0,01$
	$CdO$	$0,20 \pm 0,08$	$0,10 \pm 0,01$		
Zr	$ZrO_2$	$2,9 \pm 0,7$	$3 \pm 1$		
Si	$SiO_2$	$47 \pm 14$	$33 \pm 4$		
Na	$Na_2CO_3$	$4,30 \pm 0,02$			
	$Na_2O$		$25 \pm 0,01$		
Cu	$CuJ$			$16,2 \pm 0,2$	
	$CuO$				$1,1 \pm 0,4$
K	$KCl$			$280 \pm 23$	$3,5 \pm 0,1$
Cl	$KCl$			$1,2 \pm 0,5$	$1,6 \pm 0,1$

Равенство КОЧ элементов 1 и 2, как и 3 и 4 образцов побудило нас к выяснению зависимости КОЧ от условий экспериментов, в том числе от величины заряда, накопленного на поверхности мишени.

Действительно, заряды на поверхности может искажать вытягивающее электрическое поле и тем самым ухудшать эффективность сбора и фокусировки вторичных ионов на входе в анализатор. При этом потенциал облучаемого участка мишени  $U_M$ , определяемый соотношением [6]

$$U_M = U_n + i_{перв}^+ (1 + R^- + \gamma - R^+) \delta \rho \quad (2)$$

зависит от коэффициентов вторичной эмиссии положительных ( $R^+$ ), отрицательных ( $R^-$ ) ионов и электронов ( $\gamma$ ). Здесь  $i_{перв}^+$  – плотность тока первичных ионов,  $\rho$  – удельное сопротивление мишени,  $\delta$  – толщина диэлектрика,  $U_n$  – потенциал металлической подложки.

Для диэлектрических материалов  $R^+$  и  $R^-$  близки к единице, а  $\gamma$  может составлять несколько единиц. Это значит, что на поверхности мишени будет накапливаться заряд, величина которого будет тем больше, чем выше интенсивность бомбардирующего пучка.

На рисунке 3 приведены зависимости КОЧ от  $i_{перв}^+$  для нескольких элементов, входящих в состав образца 2 ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и  $Na_2CO$ ). Как видно из рисунка при плотностях тока первичных ионов, превышающих  $0,5 \text{ mA/cm}^2$  относительный выход ионов указанных элементов на порядок уменьшается. При этом если для  $SiO_2^+$  и  $Na_2O^+$  это уменьшение составляет более одного порядка, то для  $Al_2O_3^+$  оно не превышает двух – трех раз.

Многочисленные эксперименты с другими образцами подтвердили такое различие влияния поверхностного заряда на относительный выход ионов разных элементов. Поэтому для уравнения условий сбора и фокусировки ВИ на поверхность диэлектрика была нанесена тонкая пленка из серебра.

Если сравнить относительные выходы ионов меди и кадмия (2), которые представляют в образцах механическую смесь, но в разных химических формах, то будет заметно значительное отличие. Это свидетельствует, о том что чувствительность метода МСВИ для отдельных элементов зависит не от фазового состава, а от химической формы примесей в образце и ряда других, в том числе физико – химических особенностей отдельных примесей, которые не поддаются учету даже теоретических исследований.

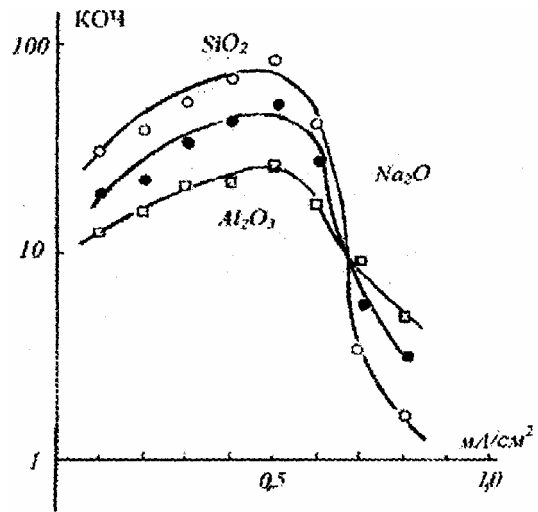


Рисунок 3 – зависимость КОЧ от тока первичных ионов для  $Si_2O$ ,  $Al_2O_3$  и  $Na_2O$

Задача вычисления состава ВИ на основе состава образца и условий воздействия чрезвычайно сложна из-за невозможности полностью учитывать все процессы в конденсированной фазе и в плазме, тем более определить экспериментально большое количество параметров, необходимых для расчета КОЧ. Правда, отдельные процессы, приводящие к образованию ионов в искровой и лазерной масс – спектрометрии, рассматривались теоретически [7]. Эти расчеты позволяют оценить критические значения плотности энергии, при которых начинаются: интенсивное испарение ( $q_1$ ), сублимация ( $q_2$ ) и образование плазмы ( $q_3$ ). В ряде случаев [8] оказывается  $q_3 < q_2$ . Это означает, что при плотностях энергии  $q_3 < q < q_2$  неизбежно должно происходить селективное поступление вещества из конденсированной фазы в плазму. Особенно трудно оценить критические значения  $q$  для синтезированных диэлектриков.

Для объяснения особенностей относительной чувствительности МСВИ для отдельных элементов необходимо было использовать зависимость КОЧ от физико – химических свойств эмитированных частиц с поверхности. В качестве основных параметров, характеризующих вторичную эмиссию, выбраны первый потенциал ионизации  $\phi_i$  и энергия межатомной связи ( $\phi_a$ ).

На рисунке 4 приведена зависимость КОЧ ( $\chi$ ) различных ионов, эмитируемых с

## КОЭФФИЦИЕНТЫ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПРИ АНАЛИЗЕ ДИЭЛЕКТРИКОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ

поверхности диэлектрика от первого потенциала ионизации  $\varphi_i$ , где наблюдается почти экспоненциальная зависимость. Ход кривой  $\chi = F(\varphi_a)$  свидетельствует об имевшем место влиянии процессов атомизации или о влиянии скоростей и энергий испаренных атомов на КОЧ. При этом наибольшая чувствительность наблюдается для молекул с меньшим  $\varphi_i$ , но с большей энергией атомизации  $\varphi_a$ . Такая зависимость наблюдается в некоторых случаях в искровой и лазерной масс-спектрометрии [9, 10].

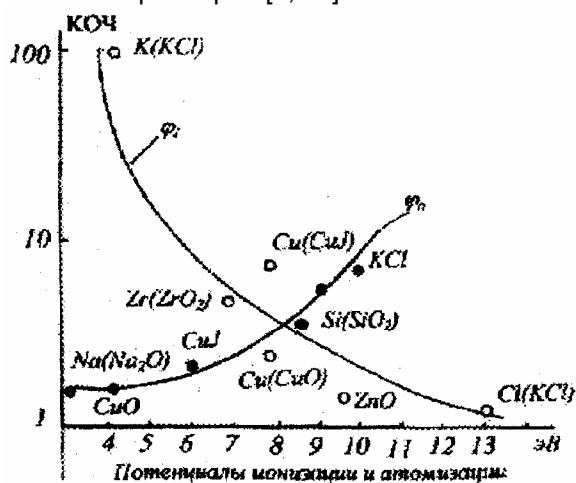


Рисунок 4 - Зависимость КОЧ от первого потенциала ионизации (1)

Наблюдаемая взаимосвязь между коэффициентами относительной чувствительности и физико – химическими свойствами подтверждает полумпирическую модель образования вторичных ионов, основанную на предположении о существовании квазинейтрального состояния в местах падения первичных ионов [9]. Эта модель, предполагая равновесность всех процессов, происходящих в плазме, утверждает, что молекулярные ионы, в том числе оксидные, учитывая неодинаковую степень ионизации атомов различных элементов, не принимает во внимание возможных различий на других этапах, в частности, на этапах атомизации, которая может приводить к различиям элементного состава газовой и твердой фаз исследуемого диэлектрика.

Поэтому для расчета КОЧ целесообразно использовать энергию образования иона, включающего как энергию атомизации, так и энергию ионизации атома определяемого элемента.

### Выводы

Полученные данные дают основание полагать, что поведение КОЧ в рассматриваемом случае подчиняется квазистационарной модели образования ионов. При этом относительные выходы отдельных ионов в масс-спектрометрии вторичных ионов не зависят от фазового состава, а определяются химической формой нахождения примесей в образце и физико – химическими свойствами примеси, наибольший КОЧ наблюдается для элементов с меньшим потенциалом первой ионизации, но с большей энергией атомизации.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черепин В.Т. Ионный зонд. – Киев: Наукова Думка, 1983. – 238 с.
2. Файнберг В.С., Рамендик Г.И. О возможности описания с помощью квазиравновесной модели относительного выхода вторичных ионов в масс-спектрометрии. // Журн. аналит. химии. – 1991. – Т. 46, Вып. 2. – С. 241.
3. Newbury D.E., Simons D. // SIMS Proc 4<sup>th</sup> Inter. Conf. Berlin 1984. P.101.
4. Тюрин Д.А., Крючкова О.И., Рамендик Г.И. Влияние фазового состава матрицы и химической формы примесей на систематические погрешности искровой и лазерной масс-спектрометрии // Журн. аналит. химии. – 1987. – Т. 42, Вып. 3. – С. 410.
5. Нурубейли К.З. О механизме вторичной ионной эмиссии с поверхности полимерных диэлектриков. // Azerbaijan National Academy of Sciences. Transactions. 2004. V.XIII. No. 6. P.37.
6. Полякова А.А. Молекулярный масс – спектральный анализ органических соединений. – М.: Химия, 1983. – 248 с.
7. Белоусов В.И. // Журн. аналит. химии. 1984. – Т. 39, Вып. 5. – С. 909.
8. Голубь А.П., Немчинков П.В., Петрухин А.П. // Журн. технической физики. – 1981. – Т. 51. – № 1. – С.73.
9. Нурубейли З.К. Влияние физико – химических свойств элементов на выход ионов в МСВИ // Труды V международной научно – практической конференции «Современные информационные и электронные технологии». Одесса. 17 – 21 мая 2004. – С. 204.
10. Рамендик Г.И., Севостянов Е.Б., Фатюшина Е.В. Погрешности измерения изотопных отношений на лазерном масс-спектрометрии с фоторегистратией // Журн. аналит. химии. – 1989. Т. 44, Вып. 6. – С. 996.
11. Файнберг В.С. Вторичная ионная и ионно-фотонная эмиссия. – Харьков: Изд. ХГУ, 1988. – С. 75.