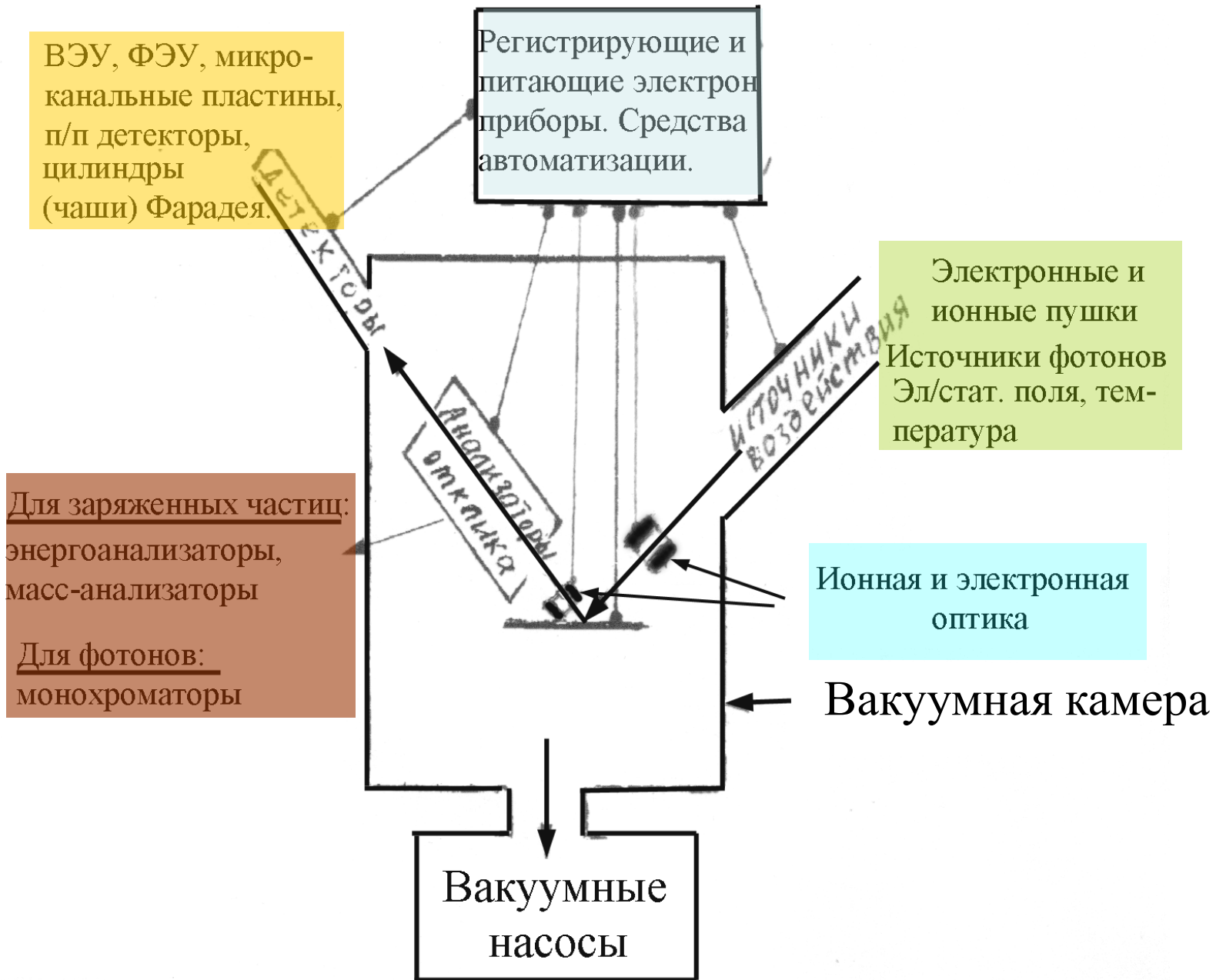


## Модуль 5:

# ОСНОВНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И УЗЛЫ АНАЛИТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Эксперимент по анализу поверхности любым из методов атомной физики условно можно разделить на следующие стадии:

- 1) формирование какого-либо воздействия по поверхность (электронных, ионных, атомных, молекулярных пучков, пучков фотонов, создание нагрева и т.д.);
- 2) осуществление воздействия;
- 3) анализ отклика поверхности на воздействие, то есть анализ характеристик вторичных или переизлученных (отраженных) электронных, ионных, атомных, молекулярных, фотонных потоков.



Блок-схема реализации методов анализа поверхности

## Модуль 5, раздел 1: Высокий вакуум и чистота поверхности

Необходимость применения СВВ обусловлена:

*Во-первых*, необходимостью исключать поступление на поверхность атомов и молекул из окружающей среды в течении всего времени эксперимента (на практике это требование в силу его реальной неосуществимости заменяется требованием иметь одинаковые условия на поверхности в течении всего времени эксперимента).

*Во-вторых*, техника формирования воздействий (в частности, электронных и ионных пучков) на изучаемую поверхность и техника регистрации и анализа (электростатические, магнитные и пр. анализаторы частиц, детекторы и т.д.) также требуют СВВ.

**Вакуум** (от лат. *vacuum* – пустота) – среда, содержащая газ при давлениях, существенно ниже атмосферного. Характеризуется соотношением между **средней длиной свободного пробега  $\lambda$**  молекул газа и **размером  $d$** , характерным для каждого **конкретного процесса или прибора** (расстояние между стенками вакуумной камеры, диаметр вакуумного трубопровода, расстояние между электродами электровакуумного прибора и т. п.).

$$\lambda = v_{\text{ср}} / Z,$$

$v_{\text{ср}}$  - средняя скорость молекул,  $Z$  - число столкновений, испытываемых молекулой за единицу времени. Эту величину можно также выразить через **диаметр молекулы  $d_m$**  и **числом молекул  $n$**  в единице объёма:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2\pi d_m^2 n}}$$

В зависимости от величины отношения  $\lambda/d$  различают **низкий** ( $\lambda/d < 1$ ), **средний** ( $\lambda/d \sim 1$ ), **высокий** ( $\lambda/d > 1$ ) вакуум. В низком вакууме преобладают столкновения молекул друг с другом, в высоком преобладают столкновения молекул со стенками камеры. В обычных вакуумных установках и приборах **низкому вакууму** соответствуют давления  $p > 10^2$  Па (1 мм рт. ст.), среднему – от  $10^2$  до  $10^{-1}$  Па (1– $10^{-3}$  мм рт. ст.), высокому –  $p < 10^{-1}$  Па ( $10^{-3}$  мм рт. ст.)

Понятие сверхвысокого вакуума связывается не с величиной отношения  $\lambda/d$ , а со временем  $\tau$ , необходимым для образования монослоя газа на поверхности твёрдого тела (помещенного в вакуум), которое оценивается по формуле:

$$\tau = \frac{\eta \cdot 10^{-6}}{p}$$

где  $\eta$  – коэффициент захвата частицы поверхностью. Сверхвысоким вакуумом называют область давлений  $p < 10^{-8}$  мм. рт. ст., когда  $\tau >$  нескольких минут.

## Характеристики различных степеней вакуума

	<b>Вакуум</b>			
	низкий	средний	высокий	Сверх высокий
Диапазон давлений. Па	$10^3-133$	$133-1,33 \cdot 10^{-1}$	$1,33 \cdot 10^{-1}-$ $-1,33 \cdot 10^{-5}$	$\ll 1,33 \cdot 10^{-6}$
мм рт. ст.	(750-1)	(1- $10^{-3}$ )	( $10^{-3}-10^{-7}$ )	( $10^{-8}$ )
Число молекул в 1 м <sup>3</sup>	$10^{25}-10^{22}$	$10^{22}-10^{19}$	$10^{19}-10^{16}$	$\ll 10^{16}$
Режим течения газа	Вязкостный	Переходный к молекулярному	Молекулярный	Молекулярный

Определение понятия "чистая поверхность в процессе эксперимента" зависит от конкретного эксперимента. Так, разумным критерием этой чистоты в случае структурного анализа методами электронной спектроскопии можно считать следующий: за время измерений (около 1 ч) число атомов, осевших на поверхности из вакуумного объема, составляет не более нескольких процентов монослоя. В случае анализа с применением ионных пучков в качестве зондирующих поверхность, осевшие из газовой фазы атомы могут удаляться самими зондирующими ионами. Поэтому требования чистоты в данном случае могут формулироваться с учетом баланса скоростей поступления атомов из газовой фазы на поверхность и удаления их с поверхности зондирующим пучком.

Скорость поступления атомов из вакуума на поверхность легко оценить, исходя из кинетической теории газов:

$$\frac{dN_a}{dt} = \frac{1}{4} n \langle v \rangle$$

Используя известные из курса общей физики (см. распределение Максвелла) соотношения:

$$\bar{v}_{кв} = \frac{3kT}{m}, \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \bar{v}_{кв},$$

а также определение давления:  $P = nkT$ , приходим к выражению для скорости поступления частиц на поверхность:

$$\frac{dN_a}{dt} = P \sqrt{\frac{1}{2\pi kTm}} \quad *$$

Если  $P$  выражать в мм. рт. ст.,  $T$  – в Кельвинах, а  $m$  заменить на молекулярную массу  $M$ , то \* можно привести к виду:

$$\frac{dN_a}{dt} = 3,51 \cdot 10^{22} P / (TM)^{1/2}$$

Здесь  $dN/dt$  имеет размерность: *молекула·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>*. Например, для молекул азота ( $M=28$ ) при комнатной температуре ( $T=293$  K) и давлении *1 мм. рт. ст.* скорость поступления молекул на поверхность равна  $3,88 \cdot 10^{20}$  *молекул·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>*.



Если наряду с адсорбцией из вакуума имеет место бомбардировка поверхности ускоренными ионами используют понятие о динамической чистоте поверхности.

При бомбардировке поверхности потоком ионов с плотностью тока  $j=1 \text{ мА/см}^2$  число ионов, ударяющих в  $1 \text{ см}^2$  поверхности за  $1 \text{ сек}$ , составляет, очевидно, величину равную  $j/q$ , где  $q$  – заряд одного иона. Если ионы однозарядные (т.е.  $q=1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ ), то получаем

$$\frac{dN_u}{dt} = 6,25 \cdot 10^{15} j \left[ \text{ион} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1} \right]$$

При этом число распыленных атомов мишени, покидающих  $1 \text{ см}^2$  облучаемой поверхности мишени в  $1 \text{ сек}$ , равно числу ударивших в поверхность ионов умноженному на коэффициент распыления  $S$ :

$$\frac{dN_{\text{расп.}}}{dt} = S \cdot 6,25 \cdot 10^{15} j \left[ \text{атом} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1} \right]$$

Поверхность мишени считается "динамически чистой", если  $(dN_{\text{расп.}}/dt) > (dN_{\alpha}/dt)$ .

Пример: при давлении, соответствующем типичным условиям проведения элементного анализа ( $10^{-7}$ – $10^{-9}$  мм. рт. ст.), для получения динамически чистой пов-ти требуются  $j \sim 0,01$ – $1 \text{ ма/см}^2$ .

## Модуль 5. Раздел 2.

**Важнейшие инструментальные группы, необходимые для осуществления эксперимента по диагностике поверхности:**

- Источники воздействия (электронные и ионные пушки или ускорители, источники рентгеновских, ультрафиолетовых квантов).
- Анализаторы (энергетические, массовые, монохроматоры).
- Детекторы отклика поверхности [цилиндры Фарадея, вторичные электронные и фотоэлектронные умножители (ВЭУ и ФЭУ), микроканальные пластины].
- + электронно- и ионно-оптические устройства



**Все это в высоком или сверхвысоком вакууме!!!! +**

- + Электронные приборы, обеспечивающие работу указанных приборов и устройств (в том числе, блоки питания, измерительные приборы, вычислительная техника).

## Модуль 5. Раздел 2. Тема 1.

### Электронная и ионная оптика

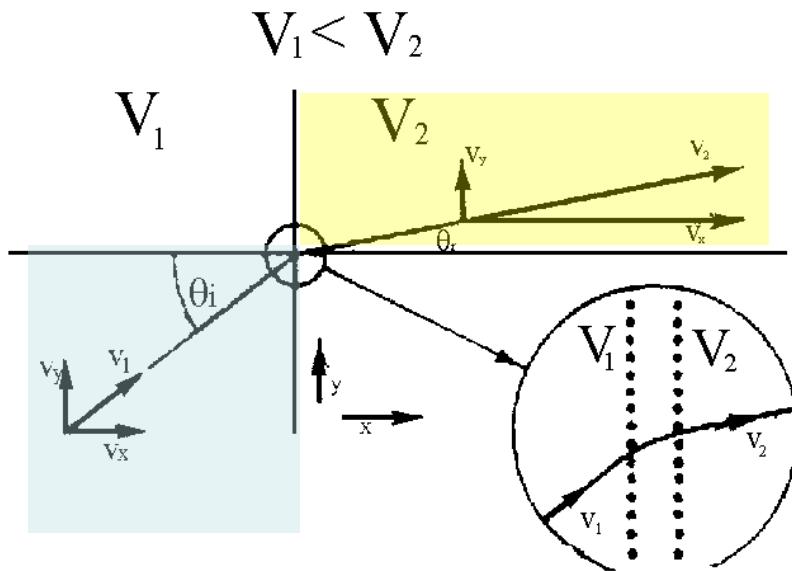
- Конструктивно очень простые приборы, называемые *электронно- или ионно-оптическими* (в частности, *электронные и ионные линзы*) служат для управления движением (фокусировки или, наоборот, рассеяния) потоков заряженных частиц (как первичных, так и вторичных; как ионов, так и электронов).
- Являются необходимыми узлами аналитических установок для исследования поверхности.
- Используются как самостоятельные приборы, входят, в частности, в состав ионных и электронных пушек.

Оптика пучков заряженных частиц - большой раздел физики.

Термин «линза» заимствован из геометрической световой  
ОПТИКИ.

# Принцип действия (и расчетов) электронно- и ионно-оптических систем на примере электронных линз.

**Электронная линза** – особая конфигурация электрического или магнитного поля, или комбинации этих полей, фокусирующая электронный пучок.



Две тонкие сетки под потенциалами  $V_1$  и  $V_2$  разграничивают области постоянного потенциала  $V_1$  и  $V_2$ . Траектория электрона всюду, за исключением междусеточного пространства - прямая линия. Между сетками возрастает составляющая скорости  $v_x$ , но  $v_y$  – не изменяется, поскольку поле  $E$  не имеет составляющей вдоль оси  $y$ . Если  $V$  обращается в нуль в точке, где кинетическая энергия электрона  $K = mv^2/2$  равна нулю, то:

$$mv_1^2/2 = eV_1, \quad mv_2^2/2 = eV_2, \quad v_1/v_2 = (V_1/V_2)^{1/2}$$

Используя показанную на рисунке геометрию получим:

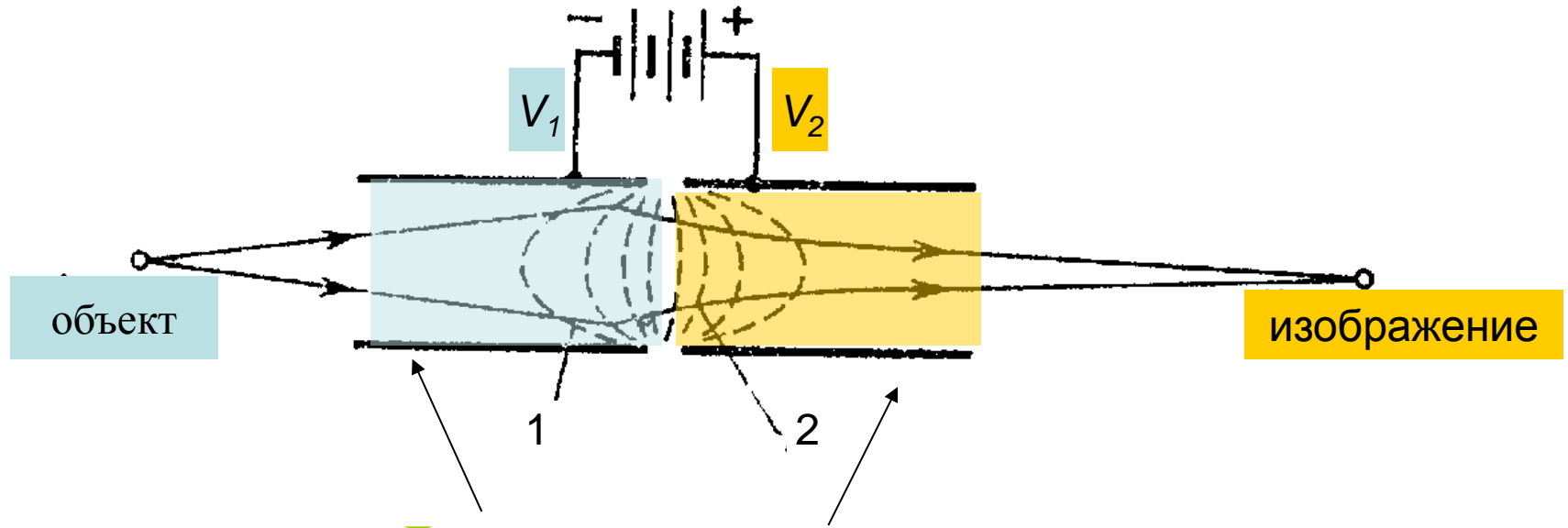
$$\sin \theta_i = v_y/v_1, \quad \sin \theta_r = v_y/v_2, \quad \Rightarrow \\ \Rightarrow \sin \theta_i / \sin \theta_r = v_2/v_1 = (V_2/V_1)^{1/2}$$

Таким образом, преломление происходит по закону, имеющему тот же вид, что и закон Снеллиуса для оптического преломления на границе двух сред. Траектория электрона отклоняется в направлении нормали к эквипотенциальной поверхности, если  $V$  возрастает.

## **Иллюстрация принципа электростатической фокусировки:**

*Преломление траектории электрона после его прохождения из области потенциала  $V_1$  в область  $V_2$  ( $V_2 > V_1$ ). На врезке показан изгиб траектории в области между близко расположенными сетками.*

# Электростатическая линза, составленная из двух коаксиальных цилиндров – простейший пример фокусирующей системы.

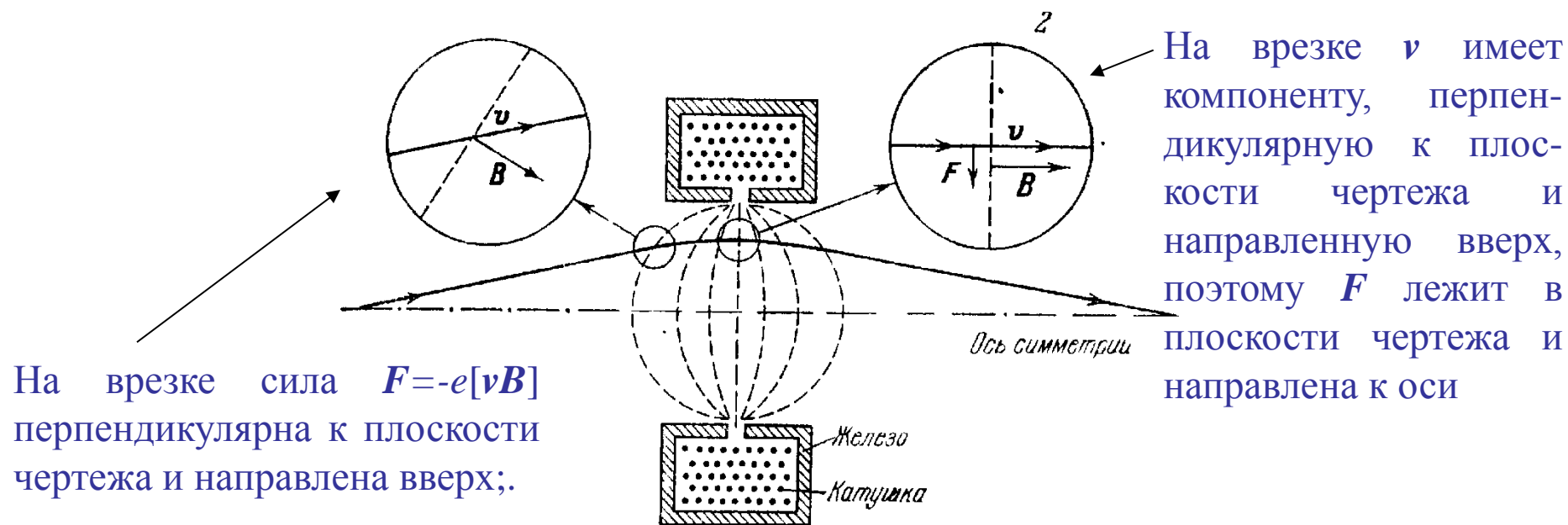


Два цилиндра в разрезе

Эквипотенциальные поверхности (показаны пунктирными линиями) расположены симметрично относительно плоскости, проходящей между цилиндрами.

Траектория электрона изгибается в направлении нормалей к эквипотенциальным поверхностям : 1 – сходящиеся сильно сфокусированные медленные электроны; 2 – расходящиеся слабо дефокусированные быстрые электроны.

## Принцип работы тонкой магнитной линзы.



**Разрез кольцевого электромагнита**

Пунктиром показаны эквипотенциальные поверхности, силовые линии магнитного поля перпендикулярны к этим поверхностям. Входящие электроны ускоряются в азимутальном направлении. Азимутальная компонента скорости (вращение вокруг оси симметрии) создает силу, направленную к оси. Так как эта сила пропорциональна расстоянию электрона от оси, то достигается фокусировка.

## Модуль 5. Раздел 2.

### **Тема 2. Источники воздействий в методах анализа поверхности**

- Корпускулярное воздействие (электронные и ионные пушки),
- Источники рентгеновского и ультрафиолетового излучения,
- Температурное воздействие,
- Воздействие электростатическим полем.

Далее подробно только два первые, как наиболее сложные.

## 2.1. Электронные и ионные пушки

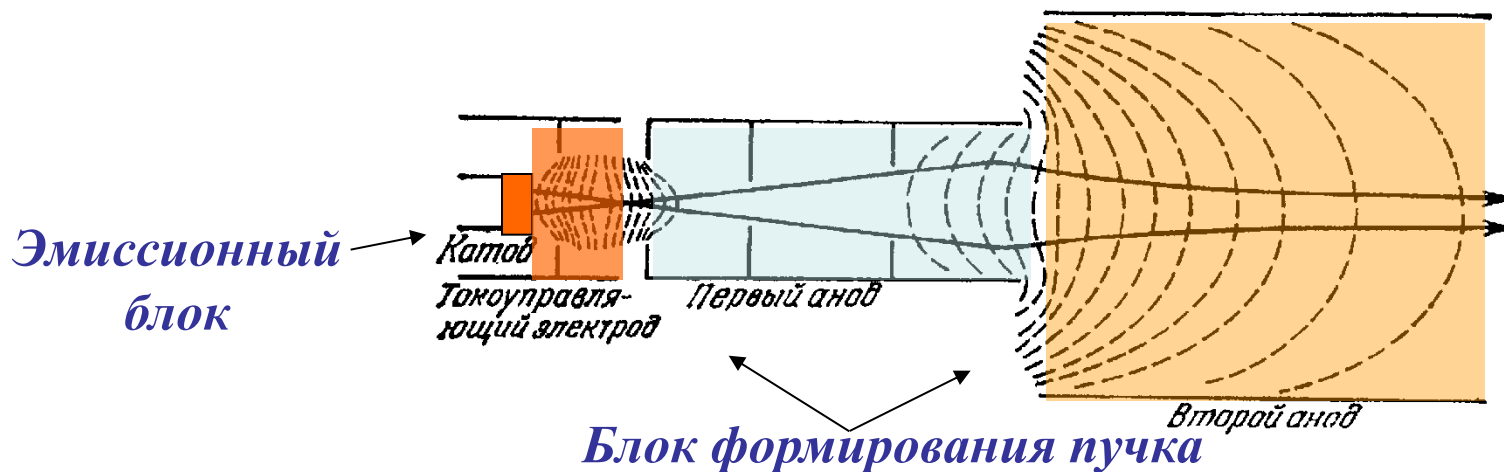
- Воздействие на поверхность заряженными частицами осуществляется с помощью электронных и ионных пушек. Данные устройства формируют пучки заряженных частиц с заданными параметрами.

Основными общими требованиями, предъявляемыми к параметрам пучков заряженных частиц являются следующие:

- минимальный энергетический разброс (монохроматичность);
- минимальная пространственная расходимость;
- максимальная стабильность во времени плотности тока в пучке.



## Простейшая схема электронной пушки с цилиндрически-симметричными электродами.



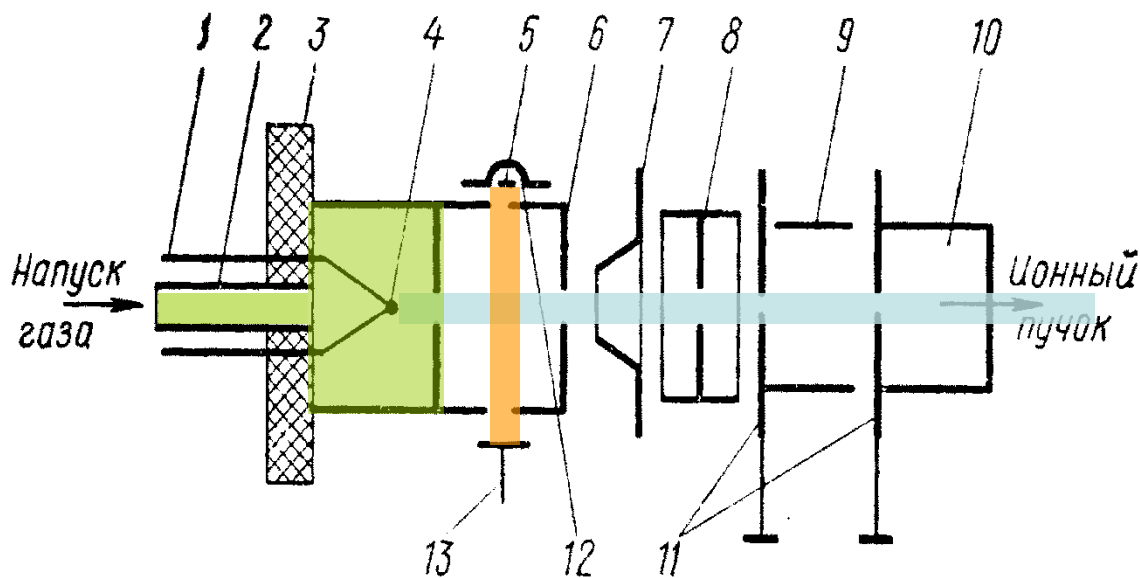
- Конструктивно два блока: **эмиссионный блок** (или источник заряженных частиц), предназначенный для создания самих заряженных частиц (катоды в ЭП, ионизационные камеры в ИП), и **блок формирования пучка**, состоящий из элементов электронной (ионной) оптики, предназначенный для ускорения и фокусировки частиц.
- Электроны, вылетающие из катода, фокусируются в зависимости от их начальных скоростей вылета, но все траектории их пересекаются вблизи катода.
- Линзовый эффект, создаваемый первым и вторым анодами, дает изображение точки этого пересечения в другой удаленной точке. Изменение потенциала на управляющем электроде меняет полный ток в пучке путем изменения глубины минимума потенциала пространственного заряда возле катода).
- В качестве катодов электронных пушек малой мощности используются тугоплавкие металлы и оксиды редкоземельных металлов (работающие на принципах получения электронов путем термоэлектронной и автоэлектронной эмиссий); для получения мощных электронных пучков используются явления автоэлектронной и взрывной эмиссии.

Ионные пушки (ИП) принципиально мало отличаются от электронных, основное отличие – катодный узел (способ получения заряженных частиц)

Для диагностики поверхности применяются ИП со следующими способами получения ионов:

- электронным ударом;
- методом вакуумной искры;
- фотоионизацией;
- с помощью сильных электрических полей;
- ионно-ионной эмиссией;
- взаимодействием лазерного излучения с твердым телом;
- в результате прилипания электронов к атомам и молекулам (для получения отрицательных ионов);
- за счет ионно-молекулярных реакций;
- за счет поверхностной ионизации.
- источники, в которых совмещают перечисленные способы, например, ионизацию полем и электронным ударом.

# Схема источника ионов с ионизацией полем и электронным ударом:

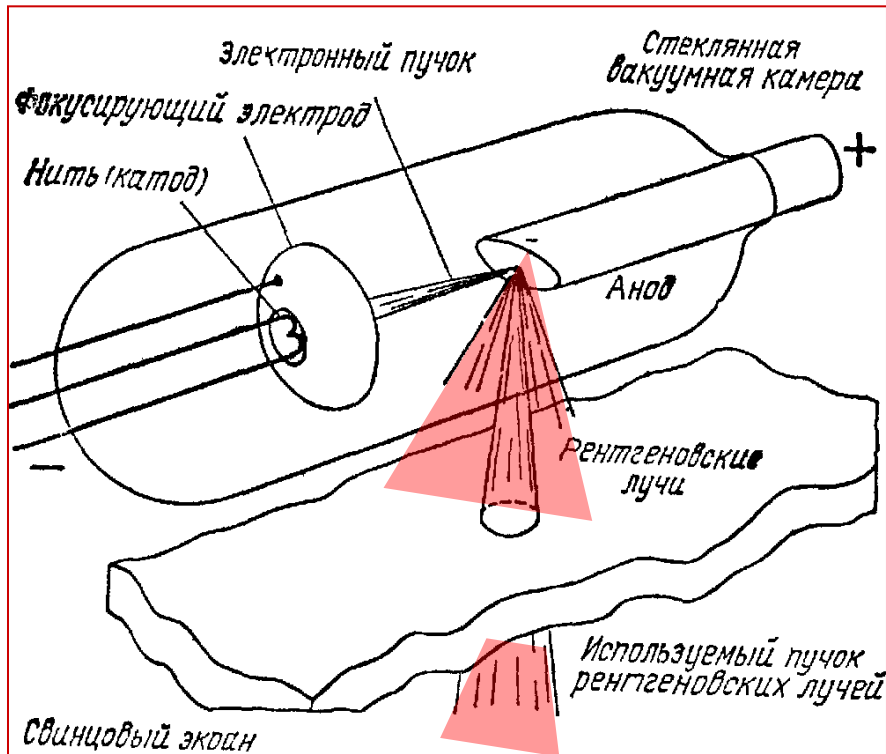


1 - токовводы; 2 - трубка для напуска газа; 3 - керамическая шайба; 4 - эмиттер; 5 - катод; 6 - ионизационная камера; 7 - вытягивающий электрод; 8 - фокусирующий электрод; 9, 10 - корректирующие пластины; 11 - коллимирующие пластины; 12 - отражающий электрод; 13 - коллектор электронов.

**Конкретные величины напряжений, применяемых в работающей ИП:** эмиттер: + 4 кВ; ионизационная камера: 6 - 10 кВ; вытягивающий электрод: от -2.8 до +3.8 кВ; корректирующие пластины: от -200 до +200 В и от -600 до + 600 В; щелевые диафрагмы: 0 В.

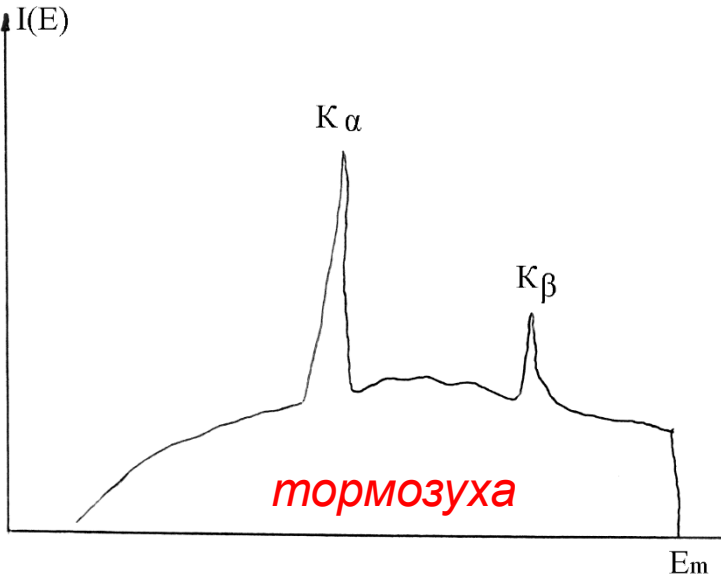
## 2.2. Источники рентгеновского и ультрафиолетового излучения

Наиболее распространенный источник рентгеновского излучения - рентгеновская трубка.

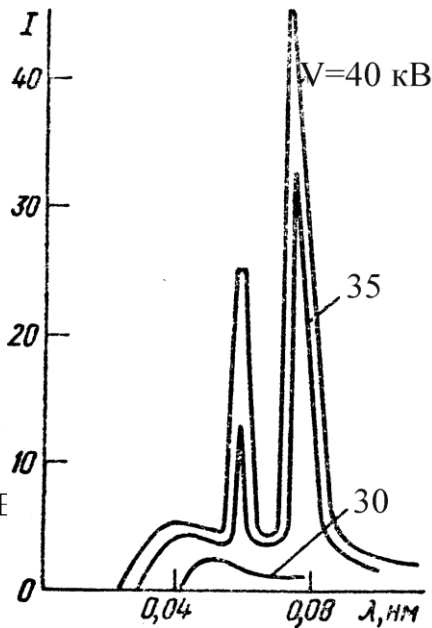


$E_{\text{электр}} \geq 50 \text{ кВ}$  - должна быть больше энергии связи электронов на K-оболочке

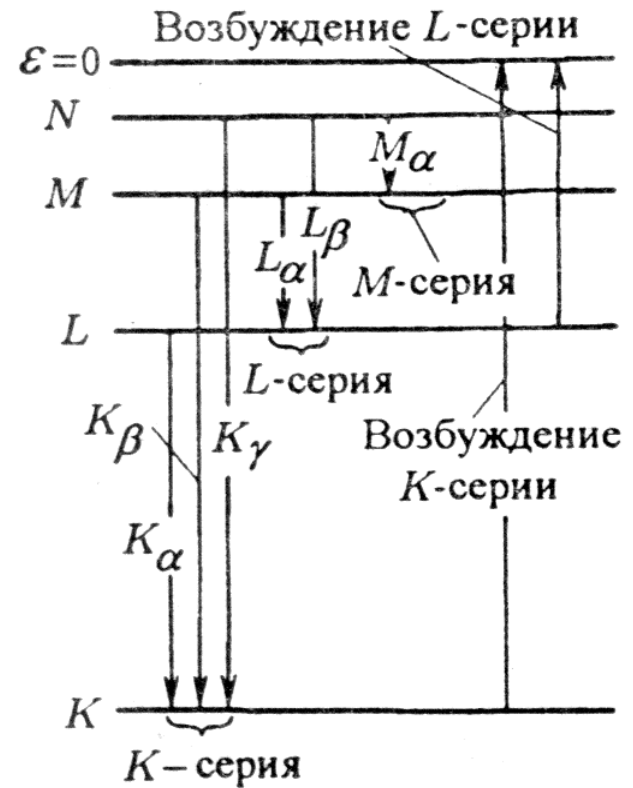
Анод  $\equiv$  антикатод – охлаждаемый металл с низким фоном тормозного излучения и узкими характеристическими линиями (магний, алюминий).



**Пример рентгеновского спектра**



**Характеристические линии в спектре рентгеновского излучения**



**Серии рентгеновского излучения**

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV} = \frac{1.24}{V}, \text{ если } \lambda_{\min} \text{ в нм, } V \text{ в кВ.}$$

$$I = \frac{B}{\lambda_{\min}^3} (\lambda - \lambda_{\min}) \quad \nu = R(Z - \sigma)^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$\sigma$ - константа экранирования (слабо зависит от  $Z$  и одинакова в пределах одной серии)

$R=3,288051 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$  – постоянная Ридберга.

(Если нужно рассчитать не частоту  $\nu$ , а длину волны  $\lambda$ , то вместо  $R$  используется

$R_H=109677,58 \text{ см}^{-1}$ ),

Линия	$\sigma$	$n_1$	$n_2$
$K_\alpha$	1	1	2
$K_\beta$	1	1	2
$L_\alpha$	7,5	2	3

# **Альтернатива рентгеновской трубке - синхротронное излучение.**

## **Его преимущества:**

- спектр в виде **линейно поляризованного континуума**, сосредоточенного точно в плоскости ускорителя;
- может быть выведено из ускорителя, предназначенного для исследований в области физики высоких энергий, в качестве **побочного продукта**, хотя к настоящему времени создано много электронных накопительных колец, использующихся главным образом в качестве источников синхротронного излучения.
- обладает **широким спектром типа "плато"**, что создает возможность выделять рентгеновские фотоны с различными длинами волн, но одной интенсивности.
- **интенсивность на несколько порядков выше**, чем в других источниках.

## Ультрафиолетовый (УФ) диапазон

Для исследования поверхности используется как ближняя (400 – 200 нм), так и дальняя (вакуумная) область (200 – 10 нм) ультрафиолетового (УФ) спектра. В принципе могут быть использованы любые источники УФ. Например, спектр накаливаемых до температур ~3000 К твердых тел содержит заметную долю непрерывного УФ спектра, интенсивность которого растёт с увеличением температуры. Более мощный источник – любая высокотемпературная плазма. Для анализа поверхности наибольшее применение находят ртутные, ксеноновые и др. газоразрядные лампы, окна которых (либо целиком колбы) изготавливают из прозрачных для ультрафиолета материалов (чаще из кварца). Можно получить также интенсивное синхротронное излучение непрерывного УФ спектра. Существуют лазеры, излучающие в УФ диапазоне, наименьшую длину волны испускает лазер с умножением частоты.

## Модуль 5. Раздел 2. Тема 3.

**Анализаторы** – ключевой элемент установок для диагностики поверхности – приборы, предназначенные для инструментального анализа отклика поверхности.

**«анализ»** (антоним – «синтез») - разложение общего потока электронов, ионов, фотонов, испущенных поверхностью (отраженных от поверхности) в спектр по энергиям, по углам вылета (отражения), по массам (в случае ионов).

Соответственно различают:

- энергетические анализаторы (фильтры, сепараторы) - принцип работы заключается в том, чтобы пропустить частицы с возможно меньшим разбросом по энергии (в идеале, моноэнергетичные);

- угловые анализаторы (в частности, гониометры и другие манипуляторы образцов);

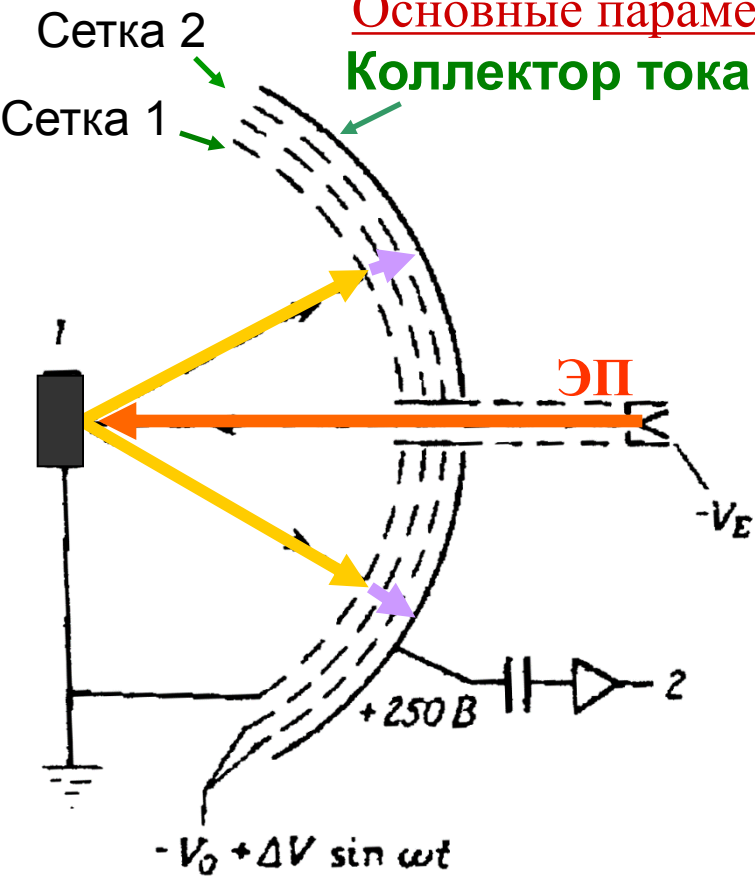
- масс-анализаторы (фильтры, сепараторы масс).

Разложение характеристик частиц в спектры и запись этих спектров называют **спектроскопией**. Дальнейшая численная обработка полученных спектров с целью извлечения определенной информации (в совокупности со спектроскопией) называют **спектрометрией**.



### 3.1. Энергетические анализаторы

Основные параметры: 1. Энергетическое разрешение ( $E_0/\Delta E$ ).  
2. Угол сбора (входной угол).



**Схема АЗП, используемого в ДМЭ.**

При использовании модулированного задерживающего потенциала, как показано на рисунке, модулированная компонента детектируемого сигнала усиливается и регистрируется синхронным детектором: 1 – образец; 2 – к синхронному детектору.

**Первая сетка** (ближайшая к образцу) находится под тем же потенциалом (земля), что и образец; это гарантирует движение электронов в направлении сетки в свободном от поля пространстве и обеспечивает радиально-симметричную геометрию эксперимента.

**Следующая сетка (или две)** - под потенциалом, меньшим, чем потенциал катода электронной пушки, так что **все электроны, имеющие энергию, меньшую, чем энергия падающих на образец электронов, тормозятся и не проходят через последнюю стадию ускорения на пути к люминесцентному экрану (коллектор тока).**

Таким образом, в этом случае к коллектору проходят только упруго рассеянные электроны. Однако если тормозящие сетки находятся под несколько более низким потенциалом, то все электроны, имеющие энергию, большую, чем энергия, соответствующая этому потенциалу, попадают на **коллектор тока.**

## **Основные преимущества АЗП:**

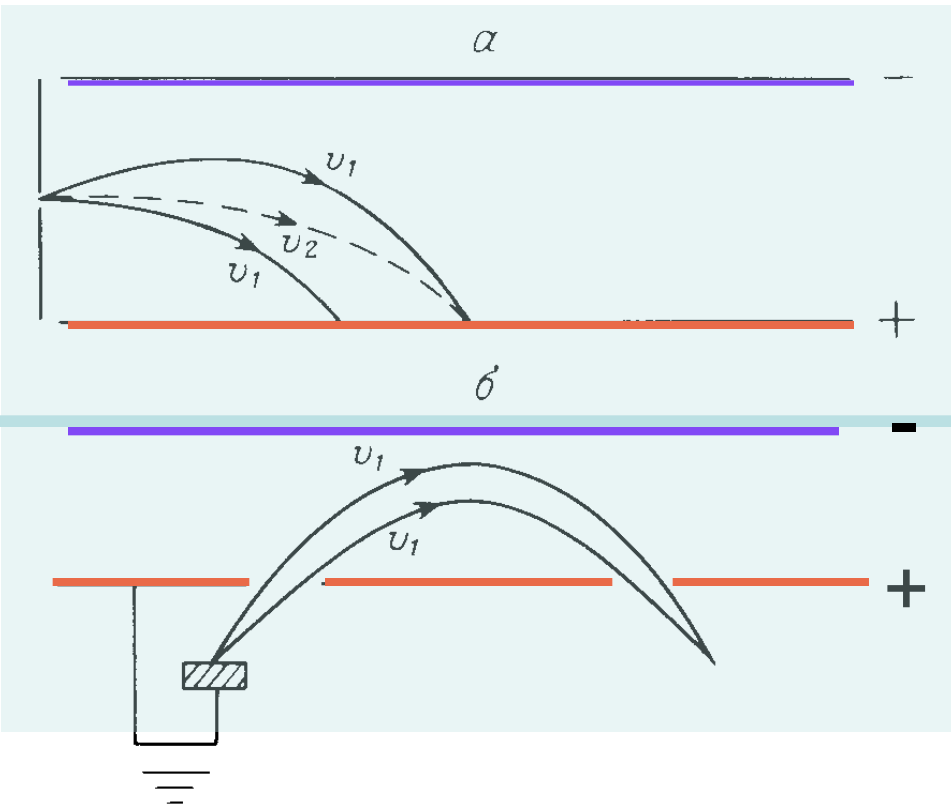
- *конструктивная простота,*
- *большой угол сбора (обычно порядка  $\pi$  стерадиан),*
- *отсутствие aberrаций (искажений), связанных с угловой расходимостью.*

## **Главный недостаток**

*плохое отношение сигнал/шум, обусловленное тем, что все электроны с энергией, большей, чем задерживающий потенциал, попадают на коллектор и генерируют *дробовой шум*.*

### 3.2. Отклоняющие электростатические энергоанализаторы

Простейшая электростатическая отклоняющая система - пара параллельных пластин, находящихся под разными потенциалами.



**Траектории электронов в плоском конденсаторе:**

**а** – электроны инжектируются перпендикулярно полю, при  $v_2 > v_1$  отклонение заметно меньше; однако электроны с начальной скоростью  $v_1$  могут попасть в ту же точку, что и со скоростью  $v_2$ , если они будут инжектироваться под подходящим углом к главному направлению;

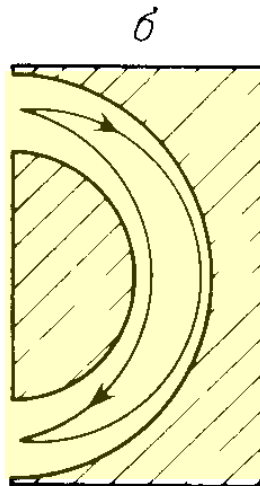
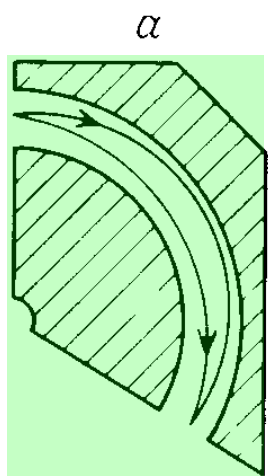
**б** – схема плоского зеркального анализатора, используемого **в фокусирующей конфигурации.**

Поле с плоскими, параллельными и равноотстоящими эквипотенциальными поверхностями.

Если электроны инжектируются в поле перпендикулярно, но с разбросом по углам вокруг главного направления, то **электроны с одной и той же энергией** будут, очевидно, по-разному отклоняться в зависимости от угла инжекции. Это означает, что в электронном потоке, прошедшем через выходную апертуру, выявится разброс по энергии, который связан с угловым разбросом падающих электронов.

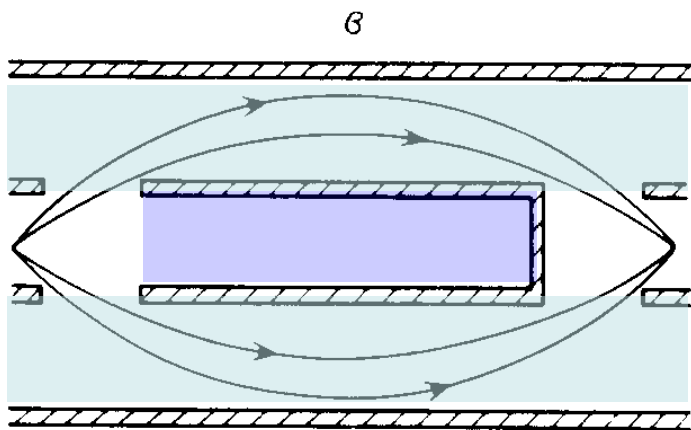
Фокусировка достигается выбором такого среднего угла инжекции, чтобы электроны, которые входят под большим углом и поэтому нуждаются в большем отклонении для достижения выходной апертуры, проходили больший путь в области отклоняющего поля.

## Схемы электростатических анализаторов и траектории электронов:



$\alpha$  –  $127^\circ$ -й анализатор с цилиндрическими электродами (анализатор Юза-Рожанского);

$\beta$  –  $180^\circ$ -й сферический сектор или концентрический полусферический анализатор (ПСА);



$\gamma$  – анализатор типа "цилиндрическое зеркало" (АЦЗ).

# Разрешающая способность энергоанализатора

$$R = E_0 / \Delta E$$

$E_0$  – энергия ионов, входящих в энергоанализатор (задаётся напряжением на обкладках),

$\Delta E$  – разброс энергий, которые могут пройти через энергоанализатор.

Для ПСА:  $R = 2R_0/s$ ,

$R_0$  – радиус центрального пути через анализатор,

$s$  – размер входной апертуры.

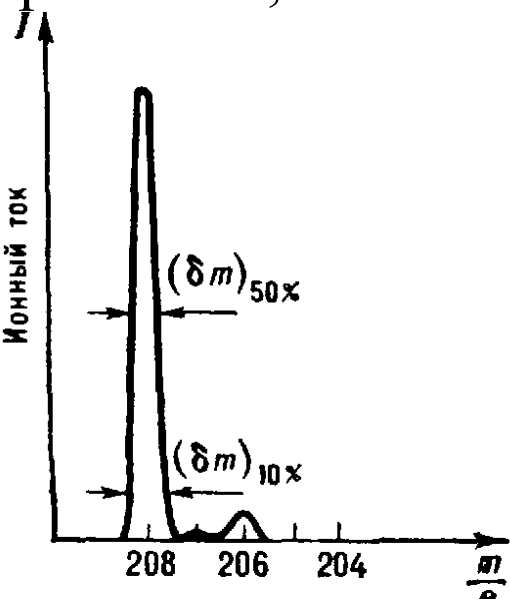
Для АЦЗ:  $R = 5,6 R_1/s$ ,

$R_1$  – радиус внутреннего цилиндра.

**Таким образом, основными параметрами, определяющими разрешающую способность (разрешение) отклоняющих энергоанализаторов, являются длина пути через анализатор и размер входной апертуры (то есть, его геометрическими параметрами).**

## Основные параметры масс-анализаторов.

**РАЗРЕШЕНИЕ. Определение 1:** Отношение массы иона  $M$  к ширине пика  $\delta M$  (в а.е.м.) наз. разрешающей способностью  $R=M/\delta M$ . Т. к.  $\delta M$  на разных уровнях интенсивности ионного тока различна, то  $R$  также различна.



**Пример.** В области изотопа с 208 а.е.м. на уровне 10% относительно вершины пика  $R=208/0,5=416$ , на полувысоте  $R=208/0,25=832$ . Для полной характеристики разрешающей способности прибора необходимо знать форму ионного пика, которая зависит от многих факторов.

**Определение 2:** Разрешающей способностью называют значение той наибольшей массы, при которой два пика, отличающихся по массе на единицу, разрешаются до заданного уровня. Для тех масс-анализаторов, у которых  $R$  не зависит от отношения оба определения совпадают. Считается, что масс-анализатор с  $R$  до  $10^2$  имеет низкую разрешающую способность, с  $R \sim 10^2-10^3$  - среднюю, с  $R \sim 10^3-10^4$  - высокую, с  $R > 10^5$  - очень высокую.

## ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ

Если вещество вводится в *ионный источник масс-спектрометра* в виде газа, то чувствительностью масс-спектрометра называют отношение тока, создаваемого ионами данной массы заданного вещества, к парциальному давлению этого вещества в источнике. Эта величина в масс-спектрометрах разных типов лежит в диапазоне  $10^{-4}$ - $10^{-1}$  А/Па.

Относительной чувствительностью называют мин. содержание вещества в смеси веществ, которое ещё может быть обнаружено с помощью масс-спектрометра. Для разных масс-спектрометров и различных веществ она лежит в диапазоне  $10^{-3}$ - $10^{-7}\%$ .

За абсолютную чувствительность иногда принимают минимальное количество вещества (в г), которое необходимо ввести в масс-спектрометр для обнаружения этого вещества. Она также зависит от типа масс-спектрометра и может достигать  $10^{-15}$  г.

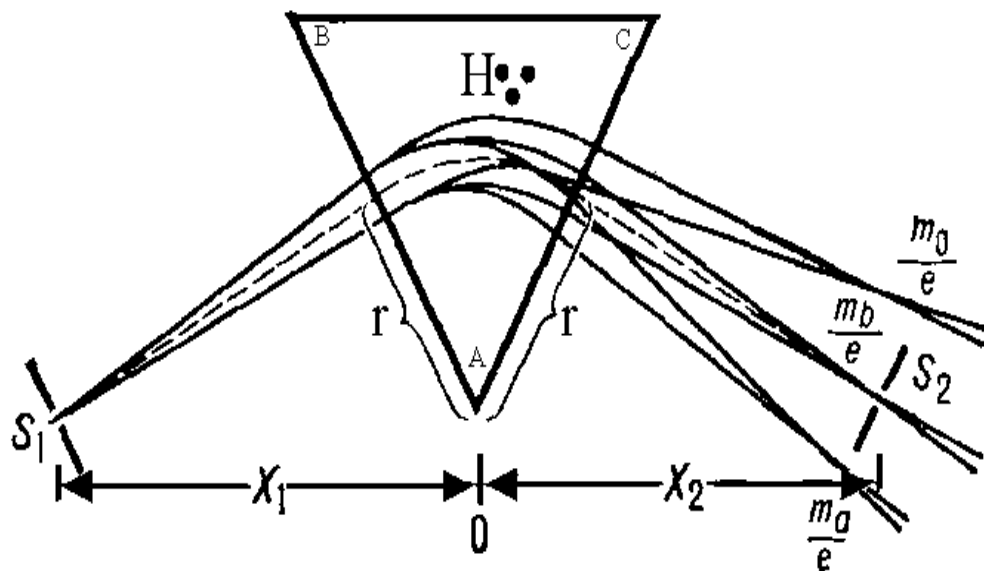


По типу масс-анализаторы различают статические и динамические.

В статических масс-анализаторах для разделения ионов используются электрические и магнитные поля, **постоянные или практически не изменяющиеся за время пролёта иона через прибор**. Ионы с различными значениями  $m/e$  движутся в анализаторе по разным траекториям. Пучок ионов с заданными  $m/e$  фокусируется на щель приёмника ионов. При плавном изменении магнитного или электрического поля в приёмную щель последовательно попадают пучки ионов с разными  $m/e$ . При непрерывной записи ионного тока получается график с ионными пиками — масс-спектр. Развёртка масс-спектра производится изменением  $H$  или  $V$ . **Разрешающая способность** статического масс-анализатора определяется из соотношения приведенного ниже

В динамических масс–анализаторах для разделения ионов с разными  $m/e$  используют разные времена пролёта ионами определенного расстояния и воздействие на ионы импульсных или радиочастотных электрических полей с периодом, меньшим или равным времени пролёта ионов через анализатор. Существует более 10 типов динамических масс–анализаторов: *времяпролётный, радиочастотный, квадрупольный, магнито-резонансный, циклотронно-резонансный, омегатрон, фарвитрон и др.*

## Статический масс-анализатор с однородным магнитным полем:



ABC – область однородного магнитного поля  $H$ , перпендикулярного плоскости рисунка; тонкие сплошные линии – границы пучков ионов с разными  $m/e$ ;  $r$  – радиус центральной траектории ионов.

Ионы, образованные в ионном источнике (например, эмитированные распыляемой поверхностью), выходят из щели шириной  $S_1$  в виде расходящегося пучка, который в магнитном поле разделяется на пучки ионов с разными  $m/e$  ( $m_a/e$ ,  $m_b/e$ ,  $m_c/e$ ), причём пучок ионов с массой  $m_b$  фокусируется на щель шириной  $S_2$  приёмника ионов. Величина  $m_b/e$  определяется выражением:

$$\frac{m_b}{e} = 472 \cdot 10^{-5} \frac{H^2 r^2}{V}$$

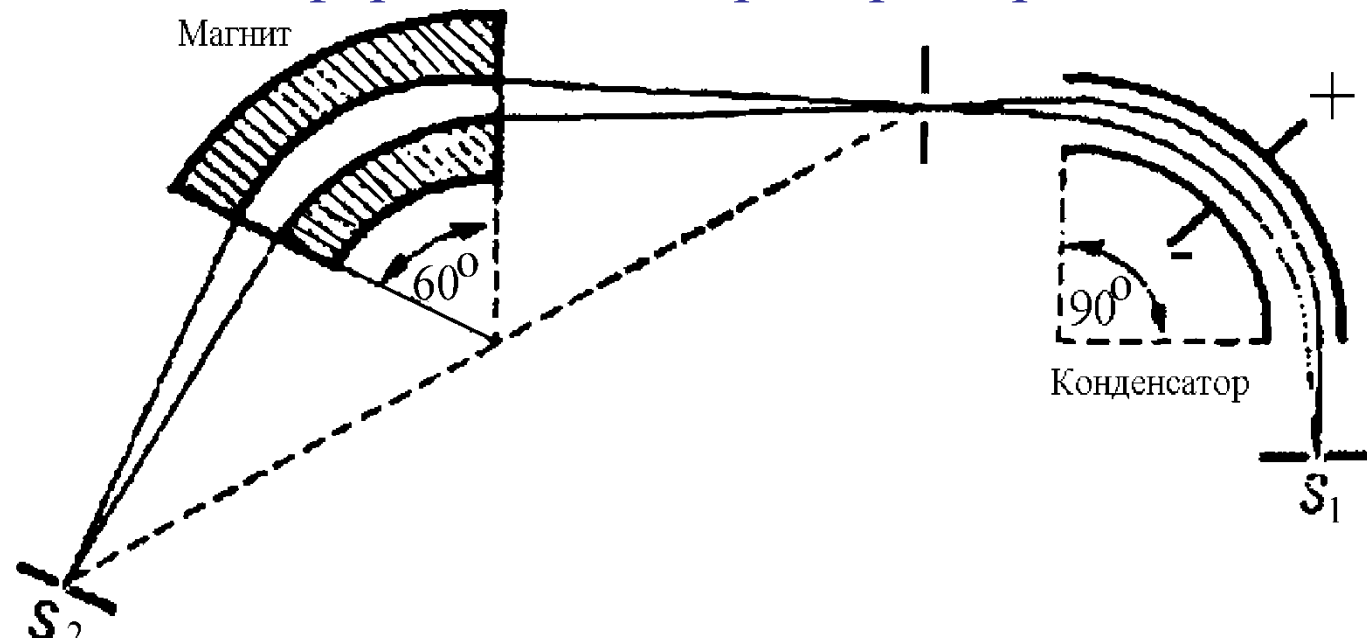
где  $m_b$  – масса иона,  $e$  – его заряд,  $r$  – радиус центральной траектории ионов (в см),  $H$  – напряжённость магнитного поля (в эрстедах),  $V$  – ускоряющий потенциал (в вольтах). Развёртка масс-спектра производится изменением  $H$  или  $V$ . Разрешающая способность данного статического масс-анализатора определяется из соотношения:

$$R = \frac{r}{\sigma_1 + S_1}$$

где  $\sigma_1$  – реальная ширина пучка в месте, где он попадает в щель приёмника  $S_2$ . Если бы фокусировка ионов была идеальной, то в случае  $X_1=X_2$ ,  $\sigma_1$  была бы в точности равна  $S_1$ . В действительности  $\sigma_1 > S_1$ , что уменьшает разрешающую способность масс-анализатора. Одна из причин уширения пучка – неизбежный разброс по кинетической энергии у ионов, вылетающих из ионного источника.

Сделать ширину щелей  $S1$  и  $S2$  меньше нескольких микрон технически трудно, к тому же, это привело бы к очень малым ионным токам. Поэтому для получения  $R \sim 10^3 - 10^4$  используют большие радиусы средних траекторий  $r$ , т. е. длинные ионные траектории (до нескольких метров).

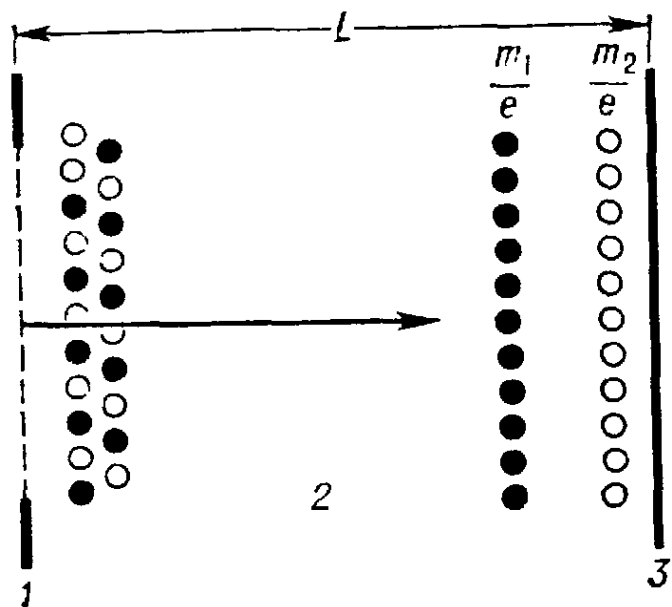
Для ослабления влияния разброса по энергиям применяют масс-анализаторы с двойной фокусировкой, которые **фокусируют** на щель  $S_2$  ионы с одинаковыми  $m/e$ , вылетающие не только по разным направлениям, но и с разными энергиями. Для этого ионный пучок пропускают через магнитное и отклоняющее электростатическое поле специальной формы, как, например, на рис.



### Схема масс-анализатора с двойной фокусировкой.

Пучок ускоренных ионов, вышедших из щели  $S_1$  источника ионов, проходит через электрическое поле цилиндрического конденсатора, который отклоняет ионы на  $90^\circ$ , затем через магнитное поле, отклоняющее ионы ещё на  $60^\circ$ , и фокусируется в щель  $S_2$  приёмника коллектора ионов.

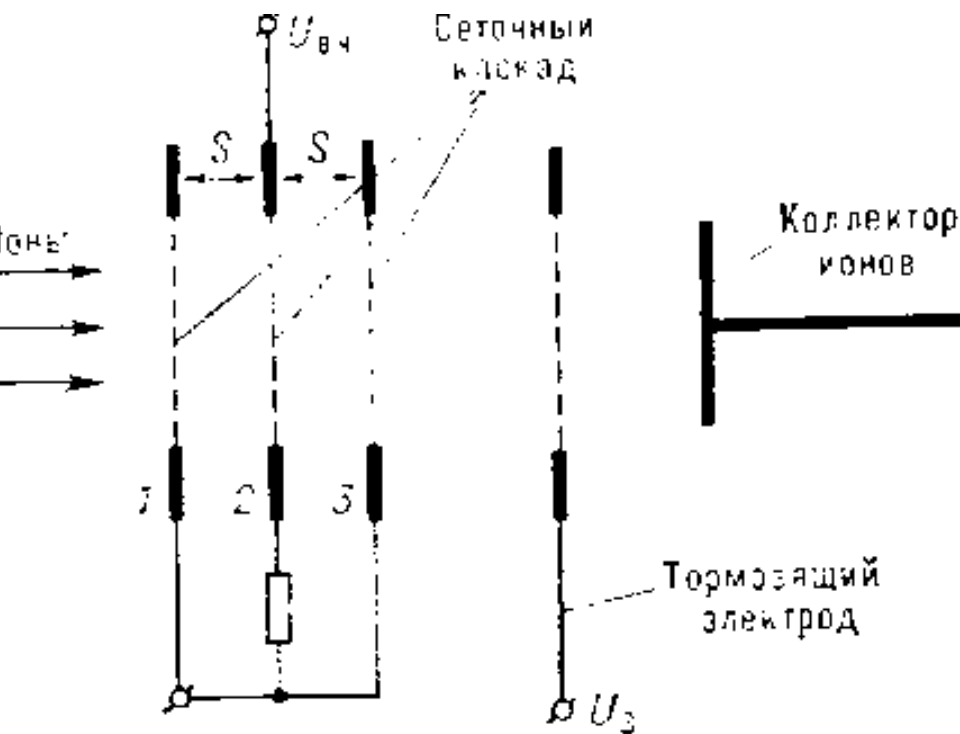
**Во время пролетного МА** ионы образуются в ионном источнике и очень коротким электрическим импульсом «впрыскиваются» и в виде «ионного пакета» через сетку 1 в анализатор 2, представляющий собой эквипотенциальное пространство. В процессе дрейфа к коллектору 3 исходный пакет «расслаивается» на несколько пакетов, каждый из которых состоит из ионов с одинаковыми  $m/e$ . Расслоение обусловлено тем, что в исходном пакете энергии всех ионов одинаковы, а их скорости и, следовательно, времени пролёта  $t$  через анализатор длиной  $L$  обратно пропорциональны величине  $m^{1/2}$ :



$$t = L \sqrt{\frac{m}{2eV}}$$

Схема время пролетного масс-анализатора. Пакет ионов с массами  $m_1$  и  $m_2$  (черные и белые кружки) движется в дрейфовом пространстве анализатора, так, что тяжелые ионы ( $m_1$ ) отстают от легких ( $m_2$ ).

**В радиочастотном МА** ионы приобретают в ионном источнике энергию  $eV$  и проходят через систему последовательно расположенных сеточных каскадов. Каждый каскад представляет собой три плоскопараллельные сетки 1, 2, 3, расположенные на равном расстоянии друг от друга. К средней сетке относительно двух крайних приложено ВЧ электрическое поле  $U_{вч}$ . При фиксированной частоте  $\omega$  этого поля и энергии ионов  $eV$  только ионы с определенным  $m/e$  имеют такую скорость, что, двигаясь между сетками 1 и 2 в полупериоде, когда поле между ними является ускоряющим для ионов, они пересекают сетку 2 в момент смены знака поля и проходят между сетками 2 и 3 также в ускоряющем поле.

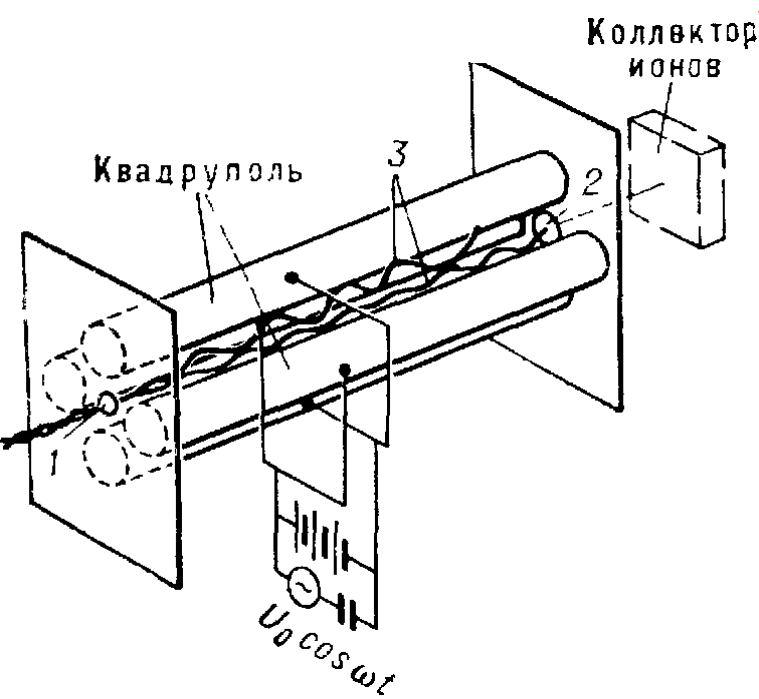


Т. о., они получают максимальный прирост энергии и попадают на коллектор. Ионы других масс, проходя эти каскады либо тормозятся полем, т. е. теряют энергию, либо получают недостаточный прирост энергии и отбрасываются в конце пути от коллектора высоким тормозящим потенциалом  $U_3$ . В результате на коллектор попадают только ионы с определённым  $m/e$ . Масса таких ионов определяется из соотношения:



$$m = a \frac{V}{s^2 \omega^2}$$

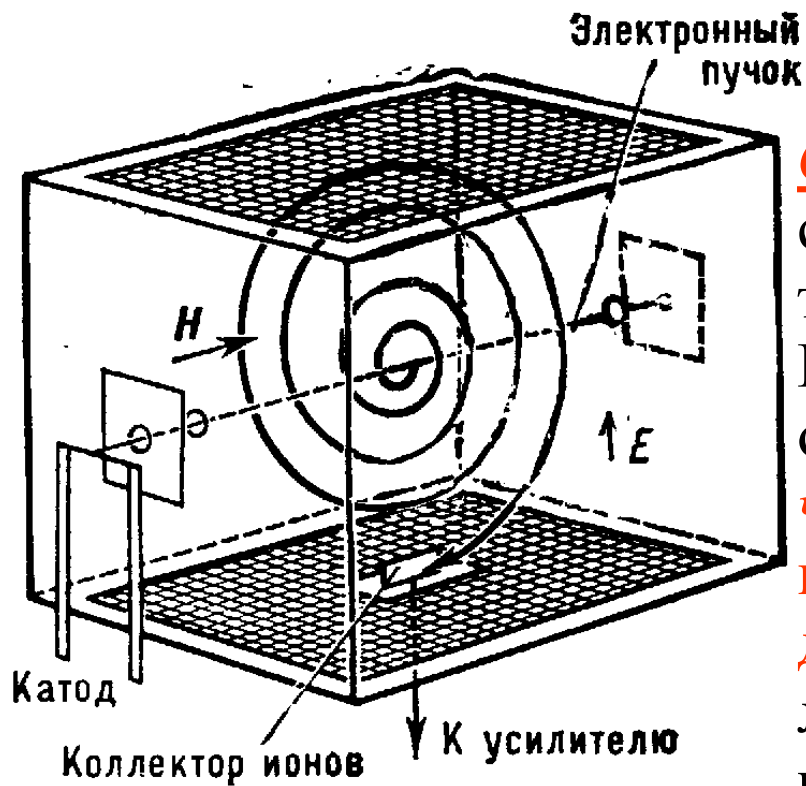
где  $a$  — постоянная прибора,  $s$  — расстояние между сетками. Перестройка анализатора на регистрацию ионов других масс осуществляется изменением либо начальной энергии ионов, либо частоты поля  $\omega$ .



**В квадрупольном МА** разделение ионов осуществляется в поперечном электрическом поле с гиперболическим распределением потенциала. Поле создаётся *квадрупольным конденсатором*, между парами стержней которого приложены постоянное и ВЧ напряжения. Пучок ионов вводится в вакуумную камеру анализатора вдоль оси квадруполя через отверстие *1*. При фиксированном значениях частоты  $\omega$  и амплитуды переменного напряжения  $U_0$  только у ионов с определенным значением  $m/e$  амплитуда колебаний в направлении, поперечном оси анализатора, не превышает расстояния между стержнями. Такие ионы за счет начальной скорости проходят через анализатор и, выходя из него через отверстие *2*, регистрируются, попадая на коллектор ионов.

Сквозь квадруполь проходят ионы масса которых удовлетворяет условию

$$m = \frac{aU_0}{\omega^2}$$



$$m = a \frac{H}{\omega}$$

Омегатрон пример динамического МА с поперечным (относительно траектории ионов) магнитным полем. Разделение ионов по массам в этом МА основано на совпадении *циклотронной частоты* иона с частотой переменного напряжения, приложенного к электродам анализатора. Под действием приложенных высокочастотного электрического поля  $E$  и перпендикулярного ему постоянного магнитного поля ионы движутся по дугам окружности. Ионы, *циклотронная частота* которых совпадает с частотой  $\omega$  поля  $E$ , движутся по спирали и достигают коллектора. Масса этих ионов удовлетворяет соотношению:

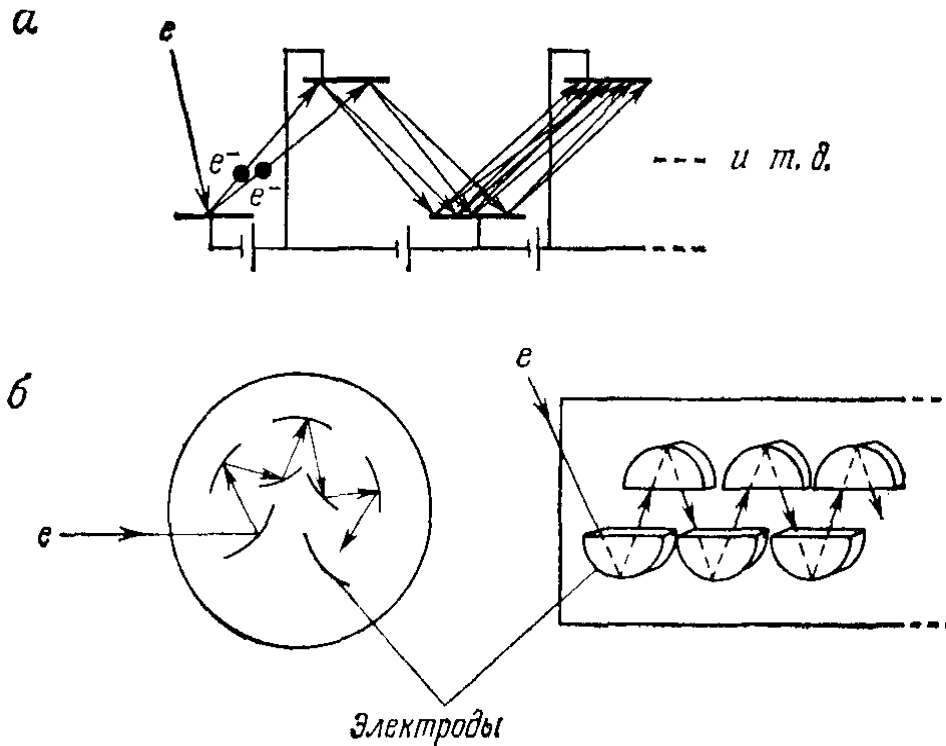
**В фарвитроне** ионы образуются непосредственно в самом анализаторе при соударениях молекул с электронами, летящими с катода, и совершают колебания вдоль оси прибора между электродами с частотой  $\omega$ . Колебания обусловлены распределением потенциала между электродами. При совпадении частоты  $\omega$  этих колебаний с частотой переменного напряжения  $U_{вч}$ , подаваемого на сетку, ионы приобретают дополнительную энергию, преодолевают потенциальным барьер и попадают на коллектор.

$$\omega = a \sqrt{\frac{U_0}{m}}$$

## Модуль 5. Раздел 2.

### Тема 4. Детекторы отклика поверхности (частиц и излучений)

# Вторичный электронный умножитель (ВЭУ)



## Схема ВЭУ

*а* – эквивалентная схема;  
*б* – форма и расположение электродов, обеспечивающие максимальную эффективность собирания электронов при вторичной эмиссии; *e*, *e<sup>-</sup>* - пучок первичных и вторичные электроны.

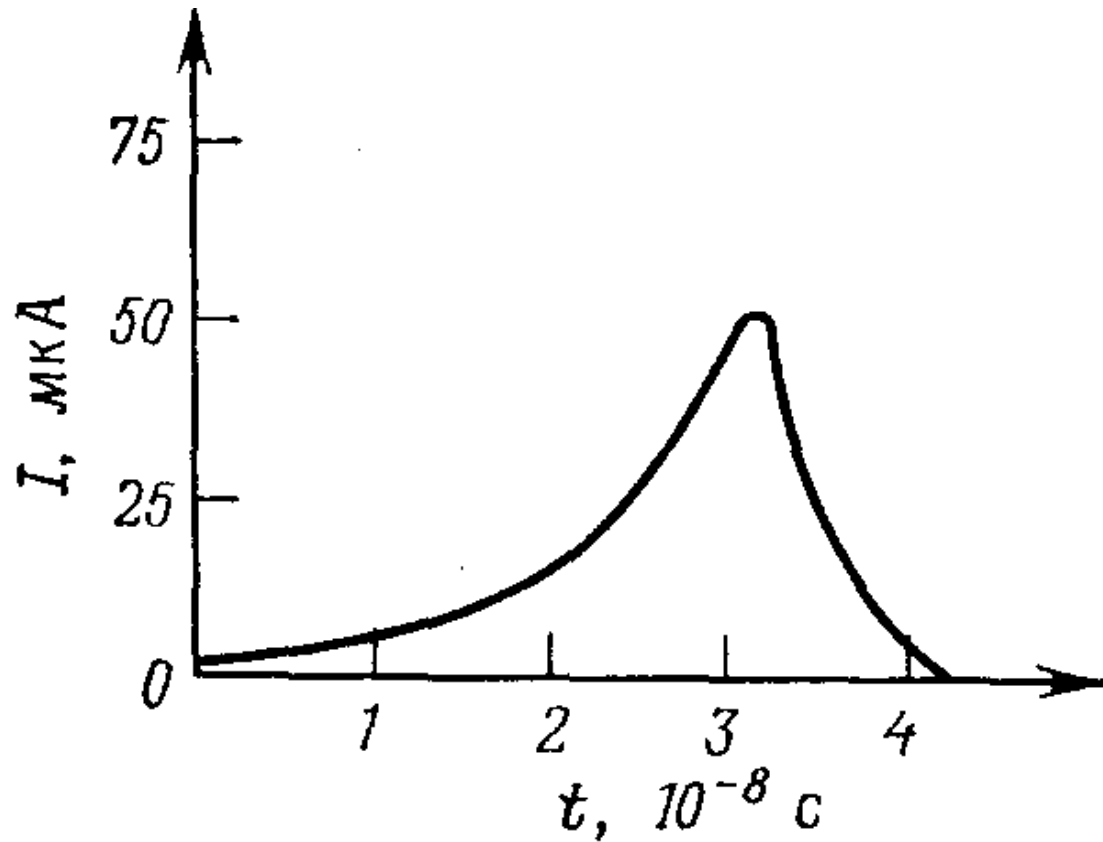
Общий коэффициент умножения *M* для *n* ступеней дается выражением  $M = \delta^n$ , где  $\delta$  – число вторичных электронов, образующихся на один падающий электрон. Отсюда следует, что если на первый из десяти каскадов умножения падает один электрон и  $\delta = 4$ , то с последнего каскада выйдет  $10^6$  электронов. Очевидно, мы имеем дело с простым и достаточно эффективным усилителем заряда с высоким коэффициентом усиления.

Усиление  $10^6$  можно достичь, если в качестве электродов использовать материал с низкой работой выхода (высоким  $K_{\text{вЭЭ}}$ ), и обеспечить низкие потери электронов в процессе каскадного умножения (сделать фокусировку).

Время формирования импульса усиленного заряда при попадании отдельного электрона на первый электрод рассчитывается в предположении, что электрическое поле между электродами постоянно, расстояние  $s$  между электродами – равно **1 см**, а разность потенциалов между ними – **100 В**. Тогда время пролета  $t$  между соседними электродами можно определить из приближенного выражения:  $s=at^2/2$ , где  $a$  – ускорение. Таким образом:

$$t = \sqrt{2s/a} = \sqrt{2sm/qE} = \sqrt{\frac{2 \cdot 1 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-30}}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^4}} \approx 3 \cdot 10^{-9} \text{ с.}$$

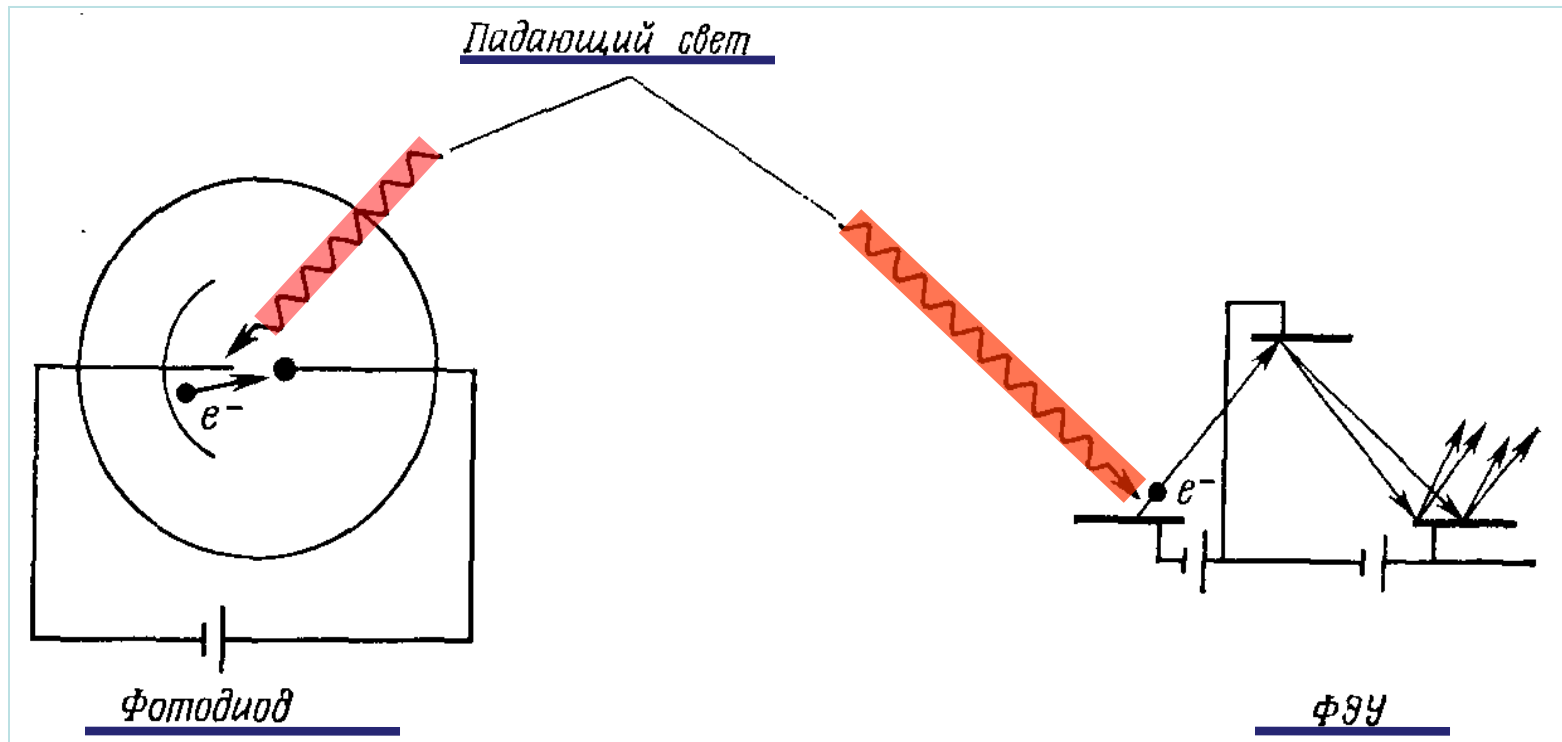
Полное время пролета для десятикаскадного электронного умножителя будет **порядка 30 нс**. По мере перемещения зарядов от каскада к каскаду, ток должен нарастать. Поскольку число электронов на каждом каскаде увеличивается приблизительно в соответствии с выражением  $\Delta N/\Delta t \approx (\delta-1)N$ , импульс тока будет нарастать по экспоненте (следующий слайд).



Форма импульса тока на выходе электронного умножителя. Ток нарастает приблизительно по экспоненциальному закону.

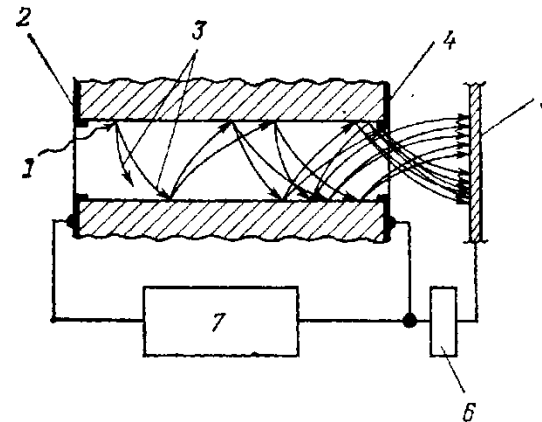
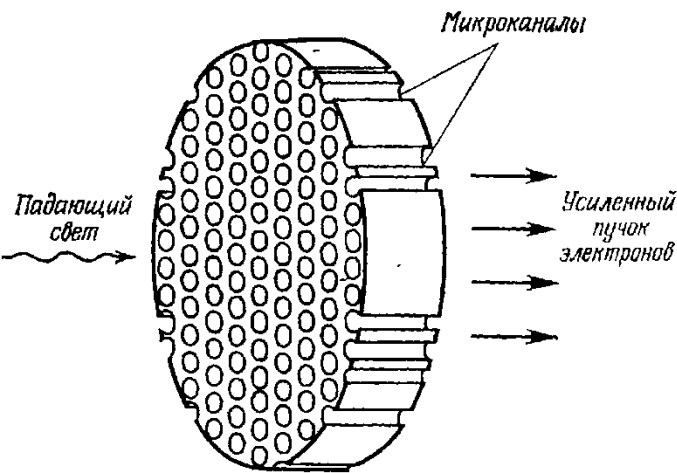


Такой же как и в ВЭУ метод умножения используется в устройствах, называемых фотоэлектронными умножителями (ФЭУ). В ФЭУ первый каскад вместо электронов запускается светом. То есть на первом каскаде происходит процесс фотоэлектронной эмиссии.



Схемы фотодиода и ФЭУ.

Микроканальные пластины (МКП) появились конце 1960-х гг. МКП помимо того, что обладает коэффициентом умножения, как у обычного электронного умножителя и выше, обеспечивает еще пространственное разрешение примерно 50 мкм.



Конструкция (слева) и принцип действия (справа) микроканальной пластины: 1 – падающий свет; 2 – входной электрод; 3 – вторичные электроны; 4 – выходной электрод; 5 – система анодов или люминесцентный экран; 6 – схема питания коллектора; 7 – источник высокого напряжения.

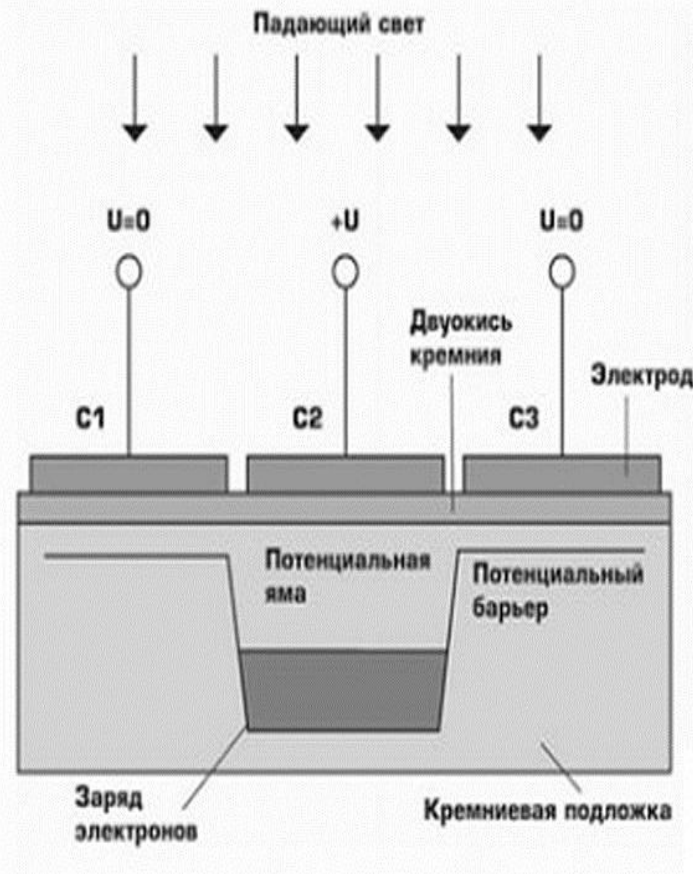
### Технические характеристики МКП

- полупроводящее стекло толщиной ~ 2 мм и диаметром ~ 40 – 80 мм, в котором просверлены микроскопические каналы (капилляры),
- Диаметр капилляров - 15 – 50 мкм,
- Каналы покрывают ~60 % площади пластины.
- пластина диаметром 75 мм имеет 2 миллиона капилляров.
- расстояние между капиллярами составляет 20 – 60 мкм,
- разность потенциалов около 1000 В.

Падающее излучение приводит к возникновению каскада вторичных электронов, движущихся вдоль каналов. Первичный электрон образуется либо в результате столкновения со стенкой канала, либо из фотоэлектронного преобразователя, расположенного перед системой капилляров. Электроны с выхода устройства - на люминесцентный экран (видимое изображение источника) или - в дополнительные МКП с тем, чтобы получить общий коэффициент умножения вплоть до  $10^7$  и более и затем применить стандартные методы обработки сигнала.

## ПЗС матрица

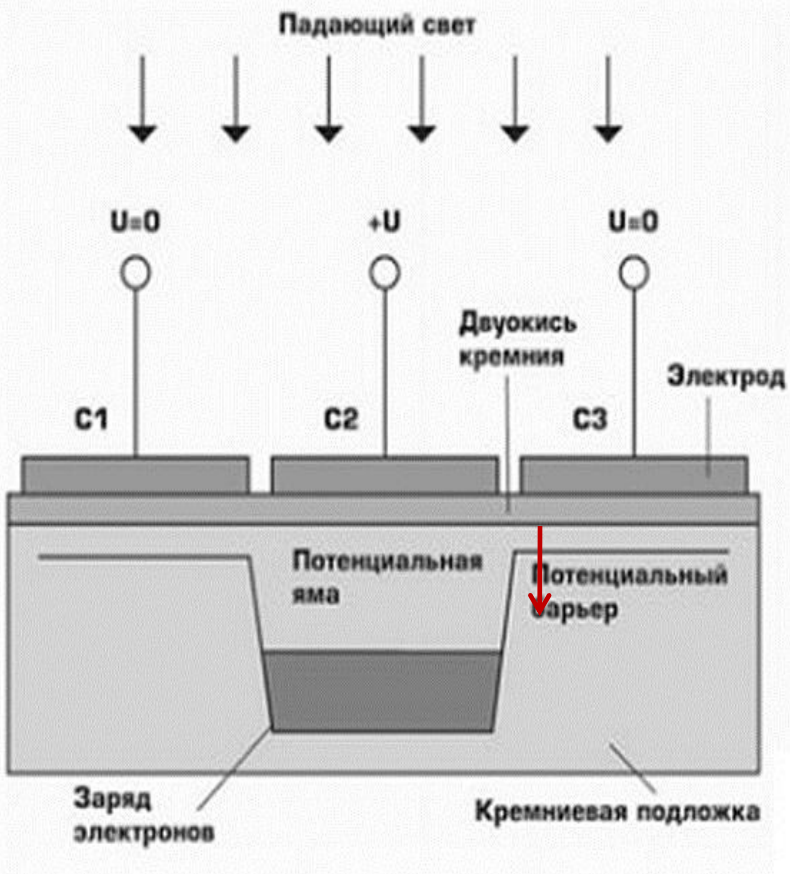
- Начало разработки ПЗС матриц относится к концу 1960-х годов (в то же время, что и МКП).
- ПЗС является аббревиатурой названия "Прибор с Зарядовой Связью", что сокращённо пишется как ПЗС.
- На английском языке это означает "charge-coupled devices", или в виде аббревиатуры – CCD. В основе работы ПЗС-матриц лежит явление внутреннего фотоэффекта в полупроводниках.



### *Схема устройства ПЗС-матрицы*

С1, С2 и С3 – ёмкости конденсаторов, возникающих в структурах **металл–диэлектрик – полупроводник (МДП)**.

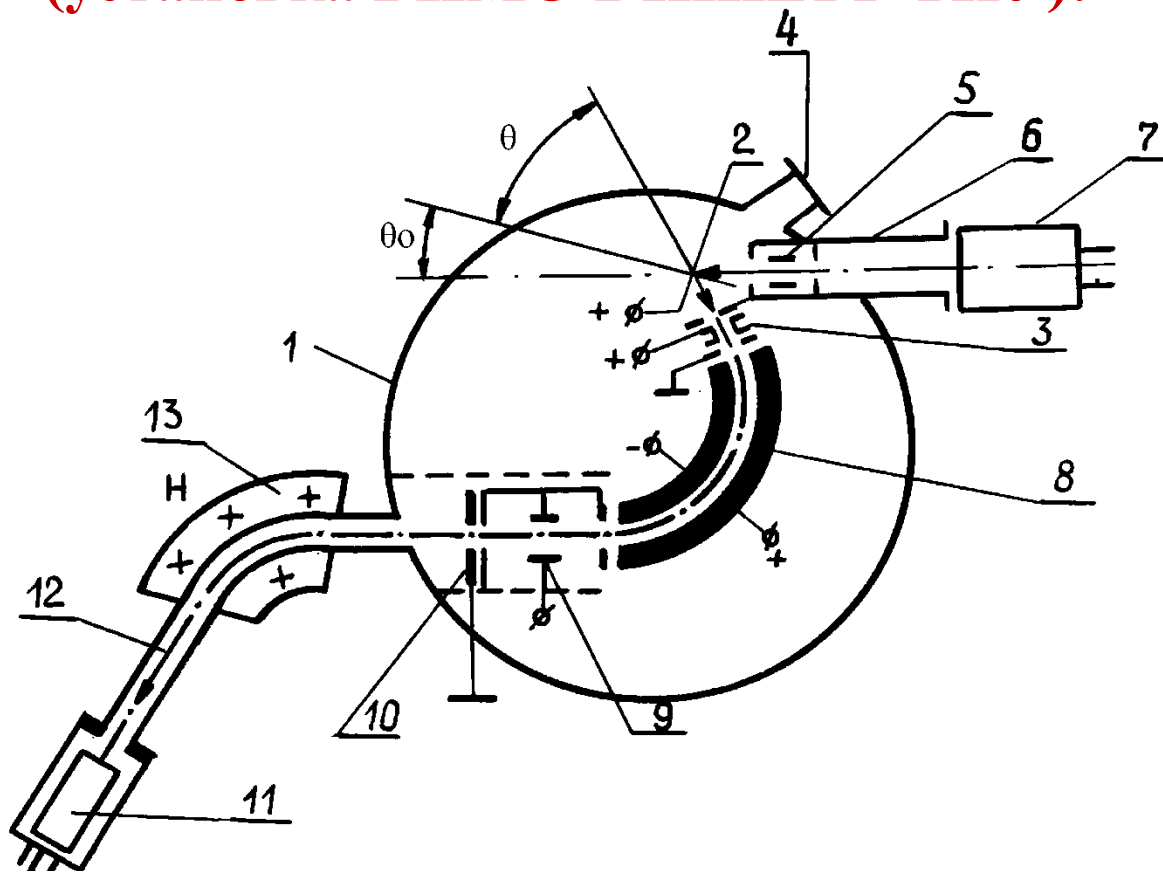
Принцип работы ПЗС основан на возникновении, хранении и направленной передаче зарядовых пакетов в потенциальных ямах, образующихся в приповерхностном слое полупроводника при приложении к электродам внешних электрических напряжений.



Если к какому-либо электроду приложить  $+U$ , то в МДП-структуре возникает электрическое поле, под действием которого основные носители (**дырки**) очень быстро (за единицы пикосекунд) **уходят от поверхности полупроводника в глубину его. В результате у поверхности образуется обедненный дырками и обогащенный электронами слой, толщина которого составляет доли или единицы микрометра.** Неосновные носители (электроны) перемещаются (под действием поля) к границе раздела полупроводник–диэлектрик и локализуются в узком (инверсном) слое. Таким образом, у поверхности возникает потенциальная яма для электронов, в которую они "скатываются" из обедненного слоя под действием поля. Основные носители (дырки) под действием поля выбрасываются в нейтральную часть полупроводника. **В течение заданного интервала времени каждый пиксель постепенно заполняется электронами пропорционально количеству попавшего в него света.** По окончании этого времени электрические заряды, накопленные каждым пикселем, по очереди передаются на "выход" прибора и измеряются.

- Квантовая эффективность это отношение числа фотоэлектронов, образовавшихся в полупроводнике или вблизи его границы в результате фотоэффекта, к числу упавших на этот полупроводник фотонов. Это количественная мера световой чувствительности. По квантовой эффективности ПЗС не имеют себе равных.
- Например, квантовая эффективность зрачка глаза ~1%; лучшие фотоэмульсии имеют квантовую эффективность ~2–3%; электровакуумные приборы (например, ФЭУ) – до 20%; у ПЗС этот параметр может достигать 95%. Кроме того, чрезвычайно широк диапазон длин волн, на которые реагирует ПЗС: от десятых долей нанометра (гамма и рентгеновское излучение) до 1100 нм (ИК-излучение). Этот огромный диапазон намного больше спектрального диапазона любого другого детектора, известного к настоящему времени.

# Схема аналитического тракта энерго-масс-спектрометра (установка ВИМС-2 НИИЯФ ТПУ):



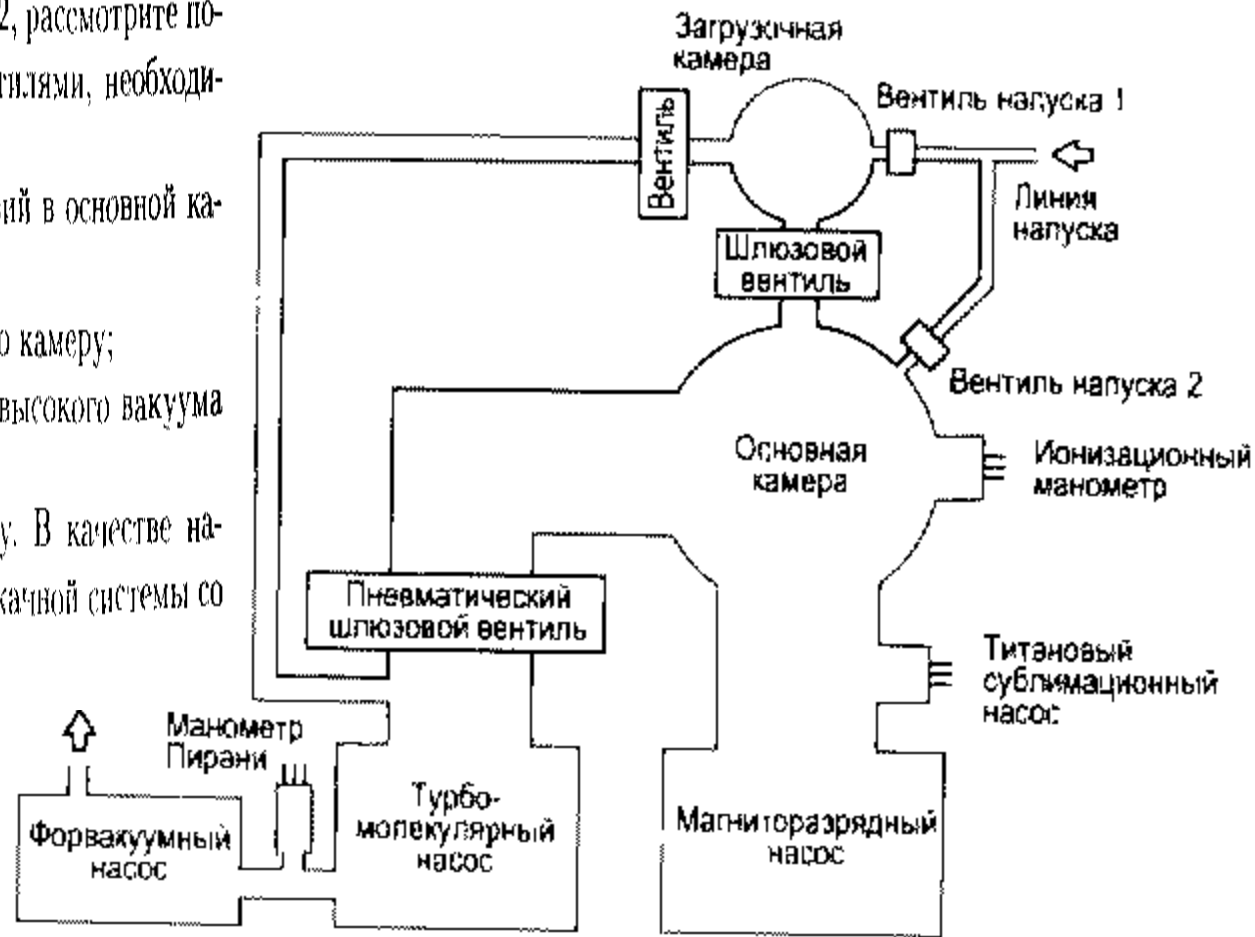
**1** – вакуумная аналитическая камера; **2** – мишень; **3** – трехэлектродная одиночная линза; **4** – смотровое окно; **5** – устройство фокусировки первичного пучка; **6** – ионно-оптический тракт первичного пучка; **7** – ионная пушка; **8** – энергоанализатор; **9** – отклоняющие пластины; **10** – входная щель масс-анализатора; **11** – детектор вторичных ионов (ВЭУ-2А); **12** – ионопровод масс-анализатора; **13** – масс-анализатор.



Используя схему откачной системы на рис. 2.12, рассмотрите последовательность действий с насосами и вентилями, необходимую:

- (а) для смены образца без нарушения СВВ условий в основной камере;
- (б) для напуска атмосферного воздуха в основную камеру;
- (в) для откачки системы от атмосферы до сверхвысокого вакуума (включая прогрев вакуумной системы).

Для ответов заполните приведенную таблицу. В качестве начального состояния рассмотрите состояние откачной системы со сверхвысоким вакуумом в основной камере.



Насосы			Вентили				
Ион.	Турб.	Рот.	Пневм. шлюз	Ручн. шлюз	Напуск. 1	Напуск. 2	Вент. 3
ВКЛ	ВЫКЛ	ВЫКЛ	ОТКР.	ЗАКР.	ЗАКР.	ЗАКР.	ЗАКР.

В вакуумную камеру объемом 50 л напущен молекулярный водород при температуре 300 К и давлении  $10^{-6}$  Торр. Какой объем займет это количество водорода при нормальных условиях (1 Атм., 300 К)?

Алюминий осаждается на поверхность подложки Si(100) при низкой температуре и формирует непрерывную однородную пленку Al без перемещивания на границе раздела. Оценить затухание оже-сигнала Si  $L_{VV}$  (92 эВ) после напыления пленки Al толщиной 0,25, 1, 5 и 10 монослоев (МС). Считать длину затухания электронов с энергией 92 эВ в алюминии  $\lambda_{Al}(52 \text{ эВ}) = 4,09 \text{ \AA}$  и толщину одного монослоя алюминия  $d_{Al}(1 \text{ МС}) = 1,13 \text{ \AA}$ .

$$I = I_0 \cdot e^{-x/\lambda}.$$