

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

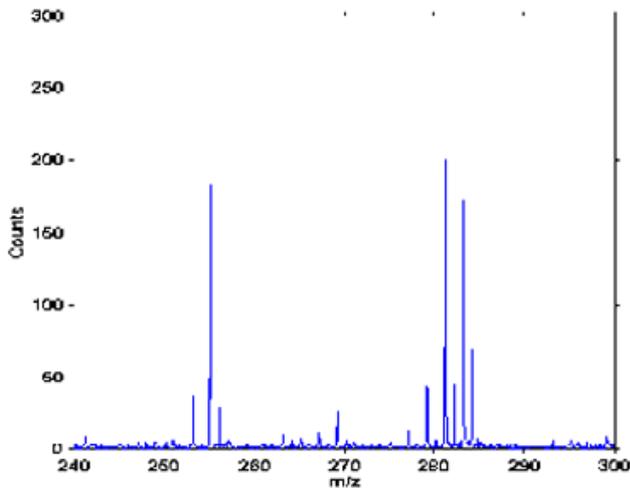
## МОДУЛЬ 1. СТРУКТУРНЫЕ МЕТОДЫ АТТЕСТАЦИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

### Лекция 5.

#### Масс-спектрометрия.

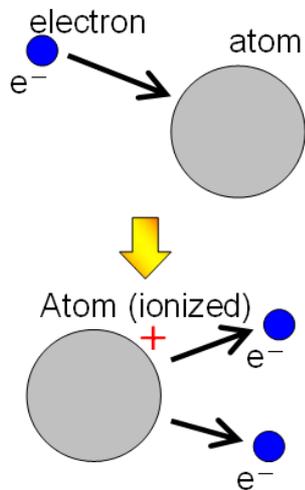
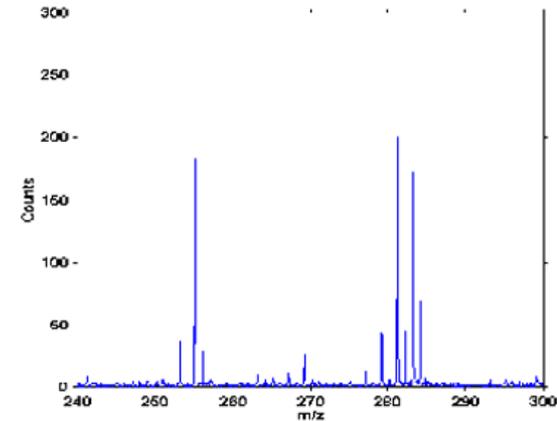
ВИМС. Десорбционные методы анализа. Термодесорбция, электронно-стимулированная десорбция, фотодесорбция, десорбция ионным ударом, полевая десорбция.

**Масс-спектрометрия** — метод исследования вещества, основанный на определении отношения **массы** к **заряду** ионов, образующихся при его ионизации.



Существенное **отличие** масс-спектрометрии от других аналитических физико-химических методов состоит в том, что оптические, рентгеновские и некоторые другие методы детектируют излучение или поглощение энергии молекулами или атомами, а масс-спектрометрия имеет дело с самими частицами вещества.

**Первое**, что надо сделать для того, чтобы получить масс-спектр, **превратить** нейтральные молекулы и атомы, составляющие любое органическое или неорганическое вещество, в заряженные частицы - ионы. Этот процесс называется **ионизацией** и по разному осуществляется для органических и неорганических веществ.



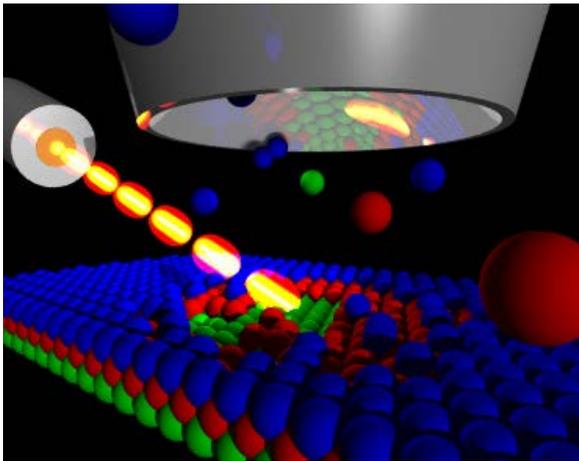
Электроны - легкие по сравнению с молекулами отрицательно заряженные частицы - сталкиваясь с молекулами вырывают из электронных оболочек электроны и превращают молекулы в **ИОНЫ**.

Чтобы **ионизовать** органическое вещество его **нужно** сначала из конденсированной фазы (жидкость, твердое тело) **перевести** каким-нибудь образом **в газовую фазу**, например, **нагреть** (этого, конечно, не нужно делать с газами). Затем, их нужно ввести в так называемый источник ионов, где они подвергаются бомбардировке пучком электронов. Можно поместить вещество в конденсированной фазе в источник ионов и там его испарить.

**Масс-спектрометрия вторичных ионов** сокр., МСВИ; ВИМС (англ. *Secondary-Ion Mass Spectrometry* сокр., SIMS) — метод химического анализа поверхности, основанный на ионизации молекулярных или атомных монослоев посредством бомбардировки вещества сфокусированным пучком ионов.

## Режимы работы масс-спектрометров

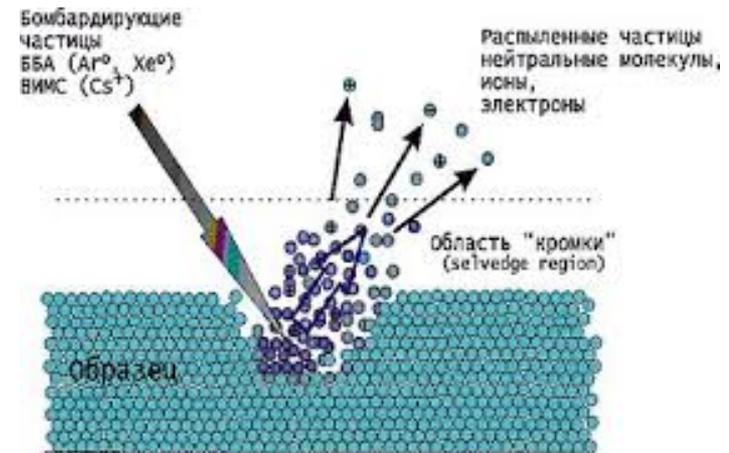
### Статический режим



Используется небольшой поток ионов на единицу поверхности ( $< 5 \text{ нА/см}^2$ ).

Исследуемая поверхность остаётся практически невредимой.

### Динамический режим

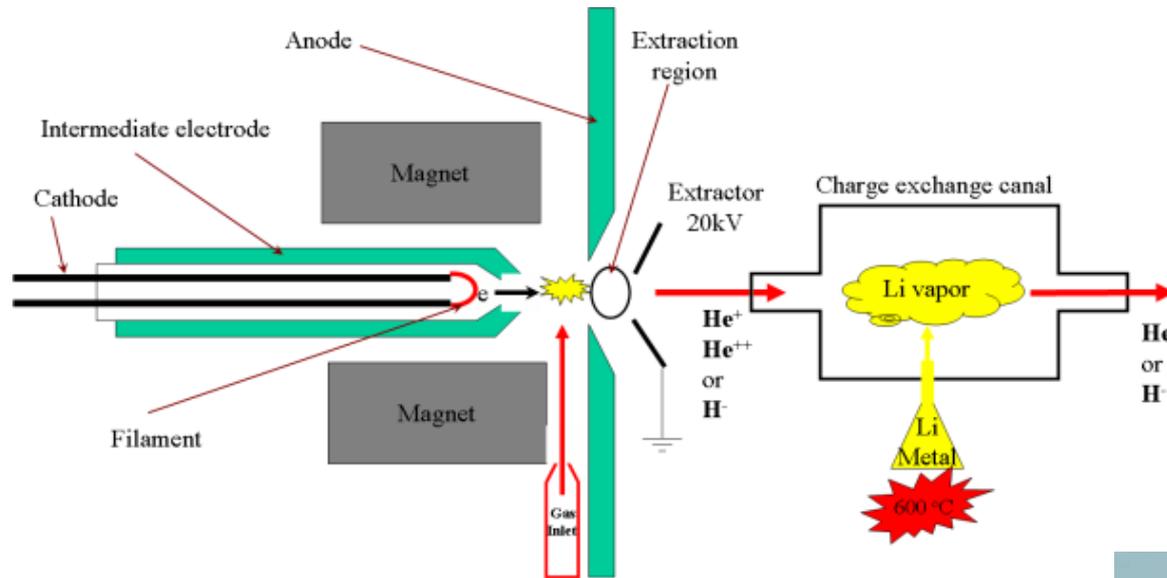


Поток первичных ионов большой (порядка  $\text{мкА/см}^2$ ), поверхность исследуется последовательно, со скоростью примерно 100 ангстрем в минуту. Эрозия пробы позволяет получить профиль распределения веществ по глубине.

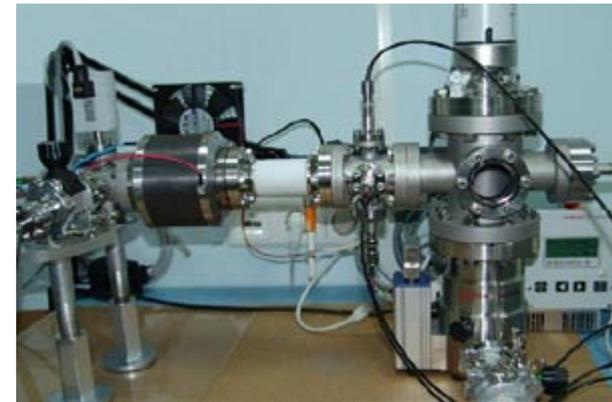
# Принцип действия ВИМС

Образец бомбардируется пучком первичных ионов инертных газов ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Xe}^+$ ), кислорода ( $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}^-$ ), а также металлов ( $\text{Ga}^+$ ,  $\text{In}^+$ ,  $\text{Bi}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  и др.).

## Дуоплазматрон

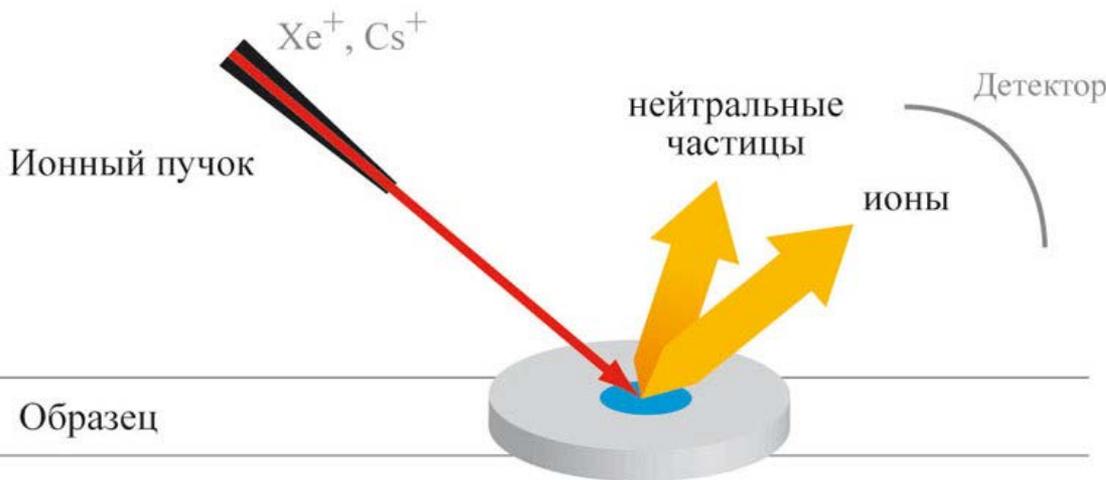
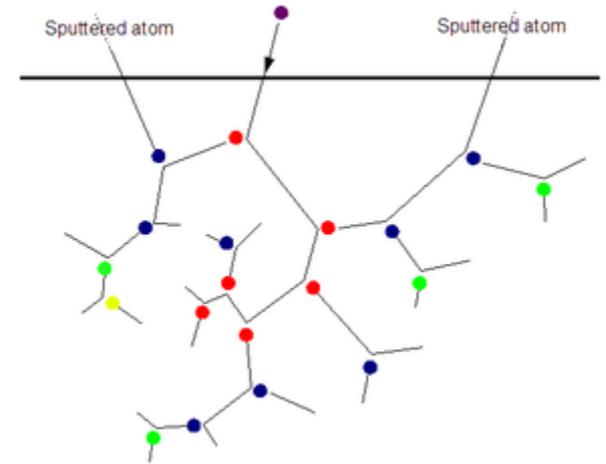


Главная особенность дуоплазматрона — двойное контрагирование плазмы: геометрическое — с помощью сужения промежуточного электрода и магнитное — с помощью неоднородного магнитного поля у анода.



# Принцип действия ВИМС

При столкновении первичного иона с образцом в последне развивается каскад атомных столкновений, вызывающий перемешивание в приповерхностной области образца на глубину порядка внедрения первичного иона и эмиссию в вакуум атомных частиц образца из его верхних 1...3 атомн слоев. Эти вторичные частицы представляют собой нейтральные, возбужденные или **ионизованные атомы** и атомные кластеры.



Положительно или отрицательно заряженные вторичные ионы фокусируются и попадают в масс-анализатор, где они разделяются в соответствии с отношением их массы к заряду.

Далее они попадают на детектор, который фиксирует интенсивность тока вторичных ИОНОВ

## Теория распыления

При столкновении первичной заряженной частицы с мишенью происходит передача энергии налетающей частицы атомам мишени, что приводит к выбиванию их из положений в кристаллической решетке образца. Те, в свою очередь, сталкиваются с соседними атомами мишени, передавая им часть полученной энергии и так же выбивая решёточные атомы из узлов решётки. В результате одна падающая заряженная частица образует каскад столкновений в мишени. Причём, большинство столкновений в каскаде вызваны соударениями атомов мишени друг с другом, а не соударениями первичной частицы с ними.

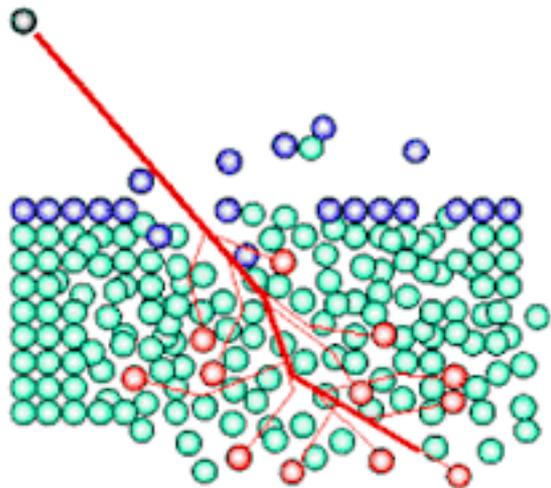


Схема ионизационного каскада

**Не все смещенные атомы формируют пучок вторичных ионов!**

Часть выбитых из узлов атомов возвращается обратно в узлы решетки.

**Пороговая энергия смещения** – это энергия, которую требуется сообщить атому, чтобы выбить его со своего места без возможности спонтанного возвращения на прежнее место.

Распыление частиц из мишени происходит тогда, когда частица мишени получает необходимый импульс для преодоления энергии связи.

Для описания процессов ионного распыления вводятся следующие параметры

**Коэффициент распыления** – количество выбитых (вторичных) частиц в расчёте на одну падающую (первичную) частицу.

$$Y_{tot} = \frac{J_s}{J_p},$$

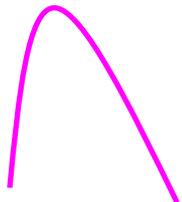
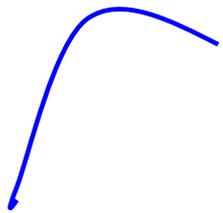
где  $J_s$  – поток распыленных (вторичных) частиц;  $J_p$  – поток первичных частиц.

Коэффициент распыления **зависит от:**

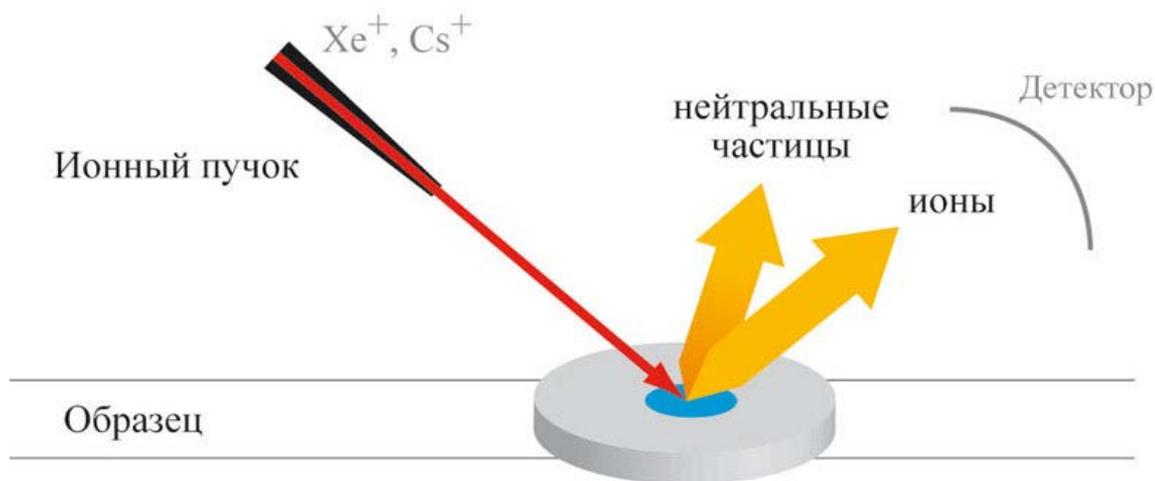
- кинетической **энергии** падающей частицы
- соотношения масс падающей частицы и атомов мишени
- **угол** падения первичной частицы
- природы и кристаллической структуры мишени и т.д.

**Коэффициент распыления** быстро растёт с ростом **энергии** падающей частицы, достигая максимума. Затем несколько спадает в связи с увеличением длины среднего пробега первичной частицы в мишени и, следовательно, более глубоким залеганием каскада инициируемого этой частицей.

Зависимость **коэффициента** ионного **распыления** от **угла** падения первичной частицы носит экстремальный характер. Его максимум достигается при углах падения 60 - 70 градусов отсчитанных от нормали.



**Коэффициент ионизации** – вероятность того, что выбитая частица при отлёте от поверхности мишени будет заряжена положительно или отрицательно.



Все ионизованные в процессе ионной бомбардировки фрагменты разделяются, в зависимости от отношения массы к заряду, в **масс-спектрометре**.

Магнитные    Квадрупольные    Времяпролетные

## Магнитный масспектрометр

В источнике вторичных ионов под воздействием ускоряющего напряжения  $U$  ионы приобретают кинетическую энергию:

$$E = qU = \frac{1}{2}mV^2,$$

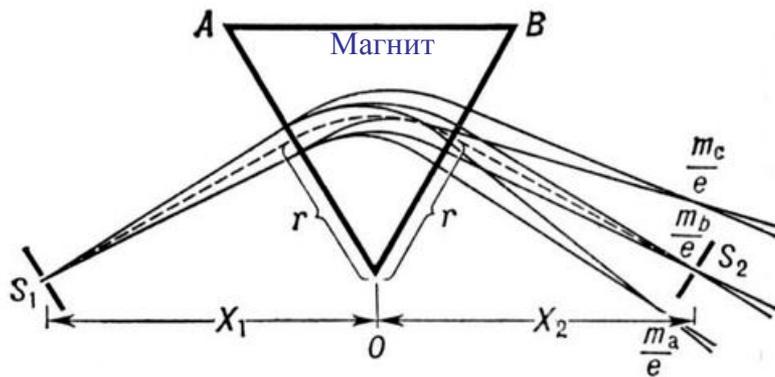
где  $q$  – заряд иона,  $m$  – его масса,  $V$  – скорость. Соответственно  $V = 2\sqrt{\frac{Uq}{m}}$

Ускоренные ионы попадают в масс-анализатор через входную щель  $S_1$ , описывают траекторию радиуса  $r$ , фокусируются на щель  $S_2$ . При этом, на ион действует **центростремительная**  $F_1$  и **центробежная**  $F_2$  силы

$$F_1 = HqV$$

$$F_2 = \frac{mV^2}{r}$$

где  $H$  – напряженность магнитного поля



Условием прохождения пучка ионов по траектории радиуса  $r$  является равенство центробежной и центростремительной сил

$$HqV = \frac{mV^2}{r}$$

Отсюда

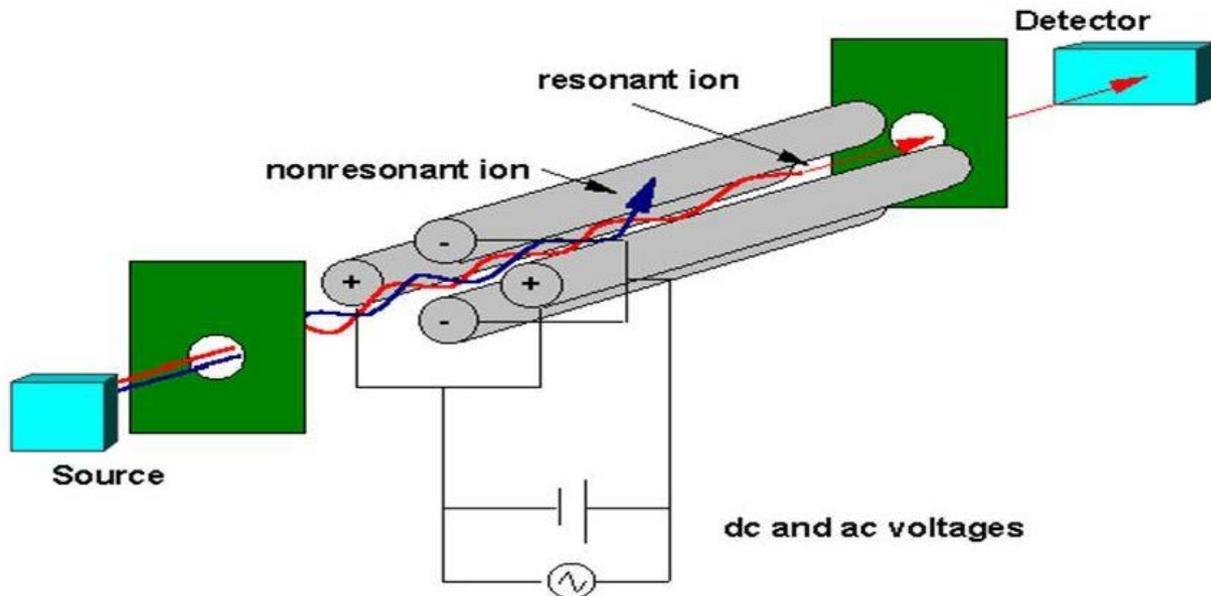
$$H = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{2Um}{q}}$$

Таким образом, ион с массой  $m$  пройдет по заданной траектории радиуса  $r$  при определенном значении напряженности магнитного поля  $H$ .

## Квадрупольный масспектрометр

Разделение вторичных ионов осуществляется при прохождении ионного пучка вдоль оси между четырьмя параллельными стержнями, к которым одновременно приложено постоянное и переменное высокочастотное напряжение.

Когда стержни заземлены, ионы, покинувшие линзу, влетают в эквипотенциальное пространство и движутся вдоль вышеупомянутой оси и без помех проходят на вход детектора независимо от их массы и заряда. После приложения пульсирующих напряжений ионы движутся по сложным траекториям с отклонениями от оси, При фиксированных значениях **частоты** и суммарной **амплитуды** ионы только с определенным **отношением  $m/z$**  доходят до детектора. Остальные ионы при движении удаляются от оси настолько, что могут соприкоснуться со стержнями и потерять заряд.



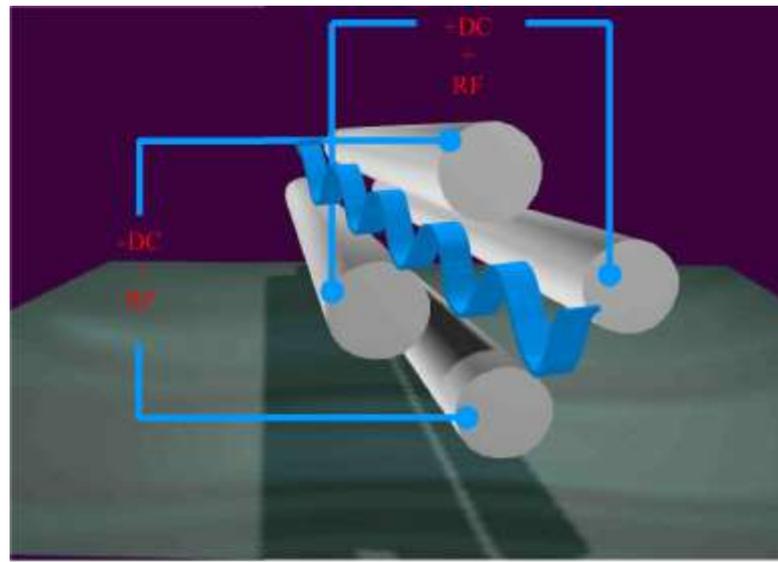
## Квадрупольный масспектрометр

При фиксированных значениях частоты  $\omega$  и амплитуды  $U$  переменного поля до детектора доходят только те ионы, для которых выполняется соотношение

$$\frac{m}{q} = \frac{kU}{\omega^2},$$

где  $k$  – const.

Амплитуда колебаний ионов с другим отношением  $m/q$  нарастает по мере их движения между стержнями квадруполя так, что эти ионы достигают стержней и нейтрализуются. Чтобы их зафиксировать, изменяют либо частоту, либо амплитуду высокочастотного переменного поля.

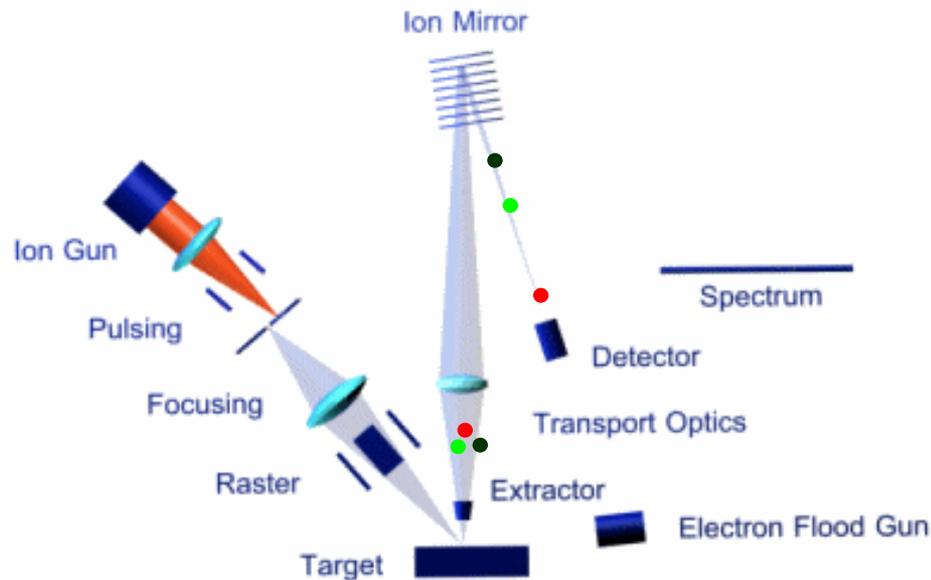


# Времяпролетный масспектрометр

Вторичные ионы очень короткими импульсами впрыскиваются в анализатор длиной  $L$ . Так как скорость ионов, имеющих разную массу, неодинакова, то и время пролета  $t$  через анализатор

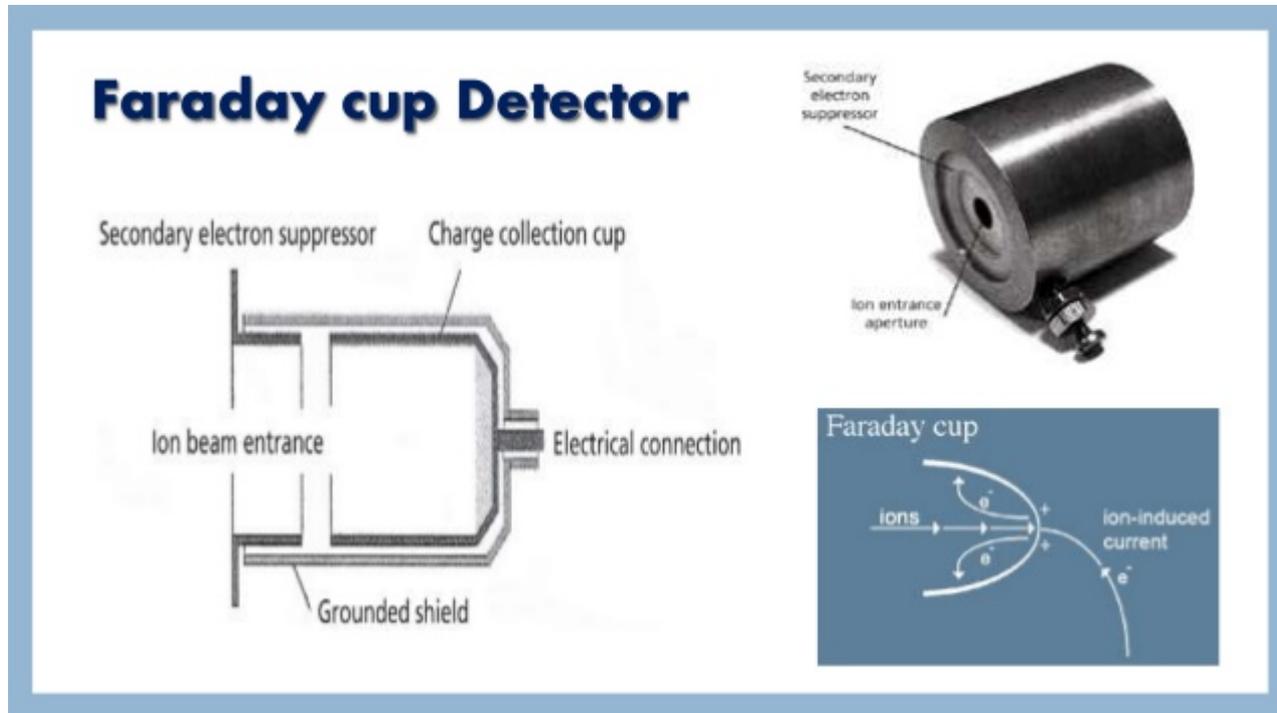
$$t = L \sqrt{\frac{m}{2qU}}$$

определяется при постоянных  $L$  и  $U$  отношением  $m/q$ .



## Цилиндр Фарадея

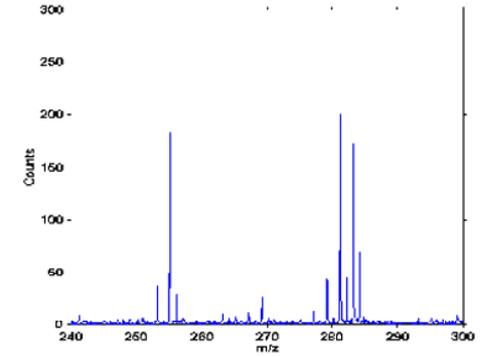
**Цилиндр Фарадея** - это устройство для определения полного электрического заряда и интенсивности пучка частиц



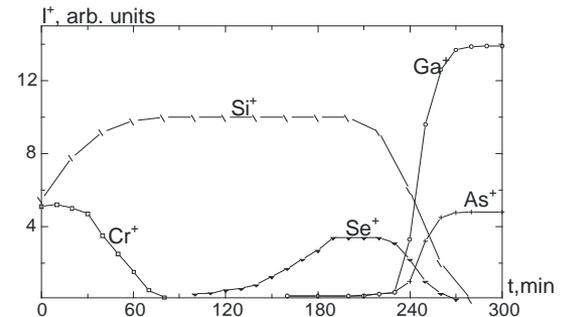
При измерениях на него выводится пучок частиц и измеряется стекающий заряд

## Анализ данных

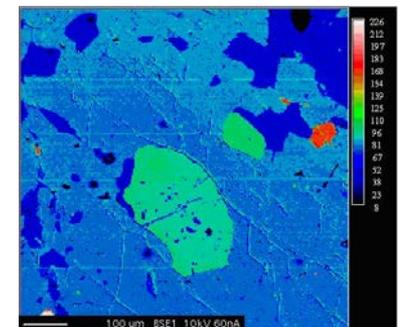
**Общий** (валовый) анализ элементного состава образца, при котором записывается масс-спектр (зависимость интенсивности ионного тока от положения пика на шкале масс), характеризующий элементный состав мишени.



**Послойный** анализ – эрозионная способность первичного пучка используется для измерения концентрационных профилей: измеряется изменение интенсивности тока вторичных ионов данного отношения  $m/q$  в зависимости от времени распыления образца.

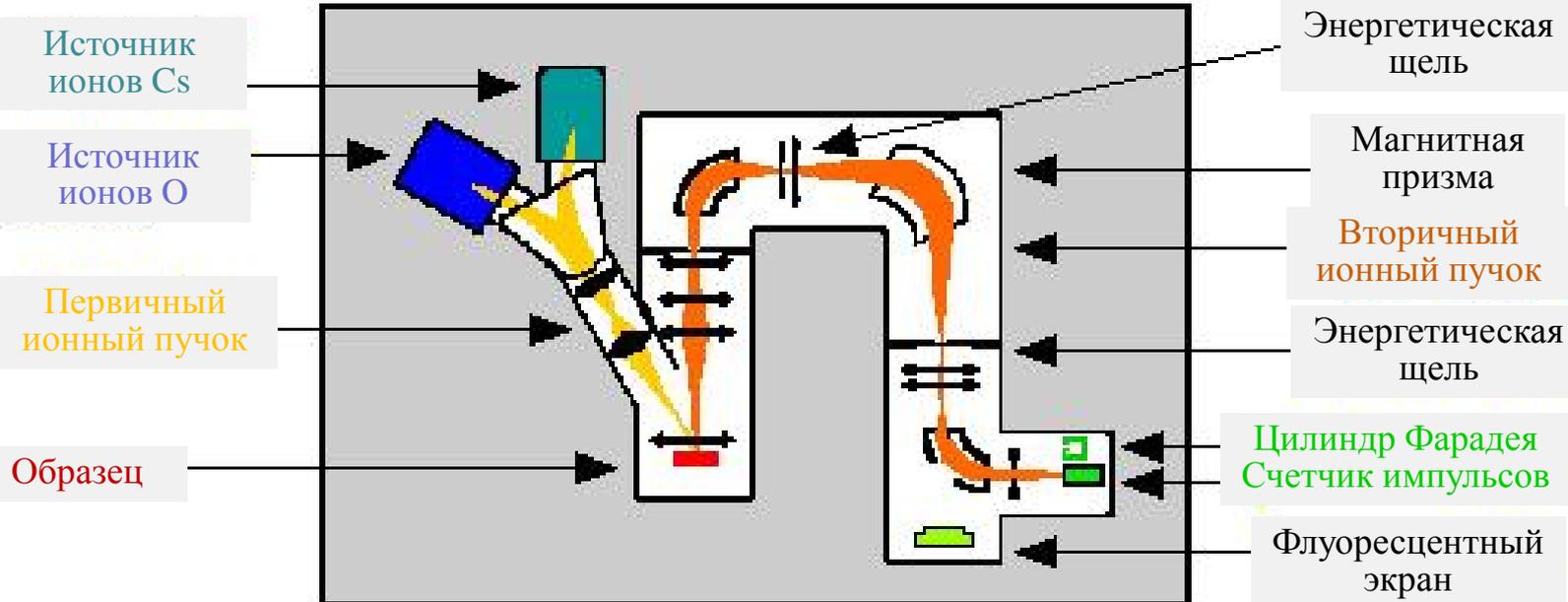


**Локальный** анализ (режим ионных изображений) используется для определения топографии распределения элементов по поверхности образца.



Принципиальная схема масс-спектрометра  
Cameca ims 4f (Франция)

# Cameca ims 4f Geometry

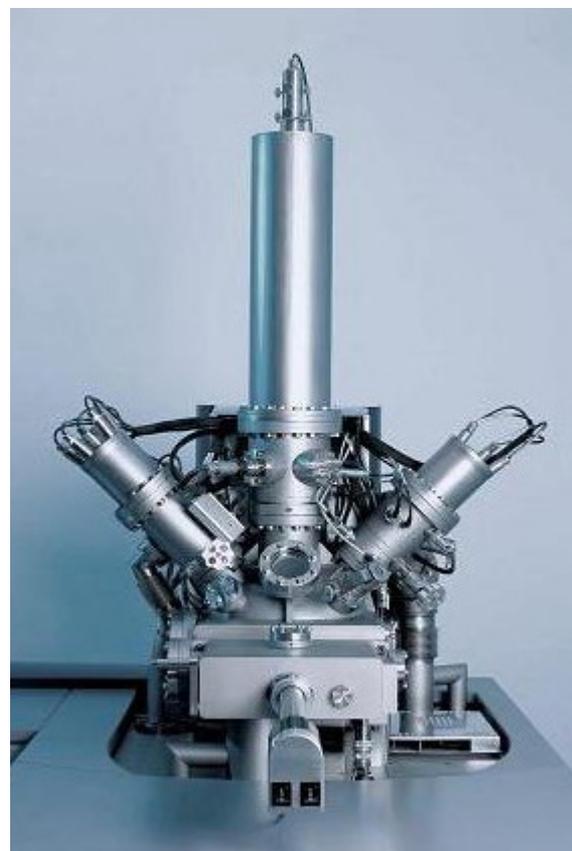


## Преимущества ВИМС

1. Анализ можно подвергать любые твердые вещества без какой-либо специальной подготовки (металлы и сплавы, полупроводники, диэлектрики).
2. Регистрируются все элементы от водорода до трансурановых.
3. Самая чувствительная из техник анализа поверхностей, способная обнаружить присутствие элемента в диапазоне 1 часть на миллиард.
4. Возможность проводить послойный анализ материалов с высокой разрешающей способностью по глубине – порядка 30 - 100 Å.
5. Идентифицируются не только отдельные элементы, но и их химические соединения.

## Недостатки

1. Трудность точного количественного определения элементного состава образца, связанная с зависимостью вероятности ионизации частиц от их окружения.
2. Разрушающее воздействие пучка первичных ионов на исследуемый образец, и как следствие, возникновения эффектов связанных с перемешиванием и сегрегацией элементов на поверхности.



Почти все масс-спектрометры — это вакуумные приборы, поскольку ионы очень нестабильны в присутствии посторонних молекул. Однако существуют некоторые приборы, которые можно условно отнести к масс-спектрометрам, но в которых используется не вакуум, а поток особого чистого газа.

**Химическая ионизация.** При этом способе источник ионов заполняется каким-либо газом при повышенном давлении (типично используется метан или изобутан, очень редко аммиак и другие газы), который ионизуется все тем же электронным ударом, а в результате большой популяции молекул в источнике начинают происходить ионно-молекулярные реакции, ведущие к образованию ионов-реагентов, которые, в свою очередь взаимодействуют с молекулами интересующего нас вещества, ведя к их ионизации.

**Полевая десорбция.** Интенсивные электрические поля напряжённостью порядка  $E \sim 10^7 - 10^8$  В/см могут также вызывать десорбцию атомов и молекул с поверхности.

**Десорбция ионным ударом.** Энергетические ионы (например, ионы  $\text{Ar}^+$  с энергией 100 эВ) при столкновении с образцом передают свою кинетическую энергию атомам поверхности, вызывая их десорбцию. Это известные процессы прямого выбивания атомов ионами и ионного распыления.

**Фотодесорбция.** Электронное возбуждение может быть вызвано фотонами соответствующей энергии и процесс фотодесорбции в целом подобен электронно-стимулированной десорбции. При использовании интенсивного пучка фотонов невозможно избежать нагрева образца, и часто невозможно четко разделить фотодесорбцию и обычную термическую десорбцию.

Способы ионизации можно классифицировать по фазам, в которых находятся вещества перед ионизацией

### Газовая фаза

электронная ионизация (EI)

- химическая ионизация (CI)
- электронный захват (EC)
- ионизация в электрическом поле (FI)

### Жидкая фаза

• термоспрей

- ионизация при атмосферном давлении (AP)
  - Электроспрей (APESI)
  - химическая ионизация при атмосферном давлении (APCI)
  - фотоионизация при атмосферном давлении (APPI)

### • Твёрдая фаза

- прямая лазерная десорбция - масс-спектрометрия (LDMS)
- матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация (MALDI)
- масс-спектрометрия вторичных ионов (SIMS)
- бомбардировка быстрыми атомами (FAB)
- десорбция в электрическом поле (FD)
- плазменная десорбция (PD)

Наиболее широко  
используемые

