

МОДЕЛЬ ХИМИЧЕСКОГО СТИМУЛИРОВАНИЯ ВТОРИЧНОЙ ИОННО-ИОННОЙ ЭМИССИИ

В. Ф. Попов

Предложена феноменологическая модель химического стимулирования вторично-ионной эмиссии (ВИЭ), в основу которой положен механизм образования квазимолекул из распыленных атомов мишени и адсорбированных на ней атомов-активаторов. В процессе удаления от поверхности квазимолекула распадается на ионы. Учет разности электроотрицательностей, ее составляющих, через степень ионности связи, а также условий существования возобновляемого мономолекулярного слоя адсорбата-активатора позволяет с достаточной точностью для анализов методом ВИМС рассчитать степень стимулирования ВИЭ. Экспериментальные данные для ряда обследованных металлов при стимулировании эмиссии молекулярным потоком кислорода подтверждают теоретические оценки, выполненные по предлагаемой модели.

Введение

При анализе материалов методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) стимулирование вторично-ионной эмиссии (ВИЭ) достигается напуском химически активных газов в аналитическую камеру, где размещена мишень. Существующие теоретические представления о механизме ВИЭ не позволяют прогнозировать уровень возрастания эмиссии анализируемых элементов. Разными исследователями выдвигались гипотезы о механизме явления, в которых предполагалось образование на поверхности химических соединений с увеличенной работой выхода $e\varphi$, учитывалось различие в потенциалах ионизации V_i . Однако разность энергии ионизации eV_i и работы выхода $e\varphi$ для всех элементов не превышает 13 %, тогда как возрастание эмиссии происходит до двух порядков [1]. Даже при максимальном давлении кислорода 10^{-1} Па экспериментально не зарегистрирован выход вторичных ионов, равный наблюдаемому из заранее сформированных окислов. Оже-спектроскопические измерения подтверждают, что на поверхности мишени при напуске кислорода в камеру отсутствуют окислы. Напуск кислорода сопровождается ростом выхода ионов обоих знаков. Экспериментально также установлено, что для чистых металлов в сверхвысоком вакууме коэффициент ионизации β не зависит от температуры мишени, что исключает предположение о влиянии термоэлектронов на эмиссию.

Целью настоящей работы является обоснованный выбор физической характеристики, количественно описывающей стимулирование ВИЭ в результате воздействия на поверхность различных активаторов.

Основные предпосылки для формирования модели

Анализ значительного количества экспериментальных данных разных исследователей позволяет выявить следующие особенности химически стимулированной ВИЭ: 1) напуск газа сопровождается появлением в спектрах вторичных комплексных и молекулярных ионов соединений из атомов анализируемого материала и газа-активатора; 2) резко снижается эффект матрицы и влияние ее кристаллографической структуры, подавляются ориентационные эффекты ВИЭ [2]; 2) наблюдаются почти одинаковые зависимости токов вторичных ионов,

входящих в комплексы, от парциальной давления кислорода, в частности изменение выходов Fe^+ и O^- : 4) на поверхности мишени не происходит необратимые изменения: например, при напуске кислорода не образуется оксидный слой [3]; 5) возрастает доля ионов во вторичном потоке с низкой энергией [4]; 6) выход ионов коррелирует с изменением атомного номера анализируемого элемента и внутри каждого ряда коэффициент ионизации понижается с возрастанием атомного номера [1].

Феноменологическая модель стимулирования ВИЭ

Перечисленные особенности позволяют предположить следующий механизм стимулирования ВИЭ при адсорбции на поверхности мишени монослойного покрытия атомов-активаторов. Распыленный атом мишени M , покидая решетку, сближается с адсорбированным атомом активатора A . Далее движение происходит в виде квазимолекулы, в которой валентные электроны временно обобществляются и перераспределяются между атомами этого комплекса. Затем, оторвавшись от поверхности, квазимолекула испытывает распад. Он обусловлен тем, что средняя энергия связи ее компонентов меньше энергии относительного движения частиц квазимолекулы, а также различием в направлениях импульсов их движения. Часть энергии атома мишени затрачивается на отрыв комплекса, а оставшаяся затем делится между продуктами распада. Оценочное время существования динамического комплекса соизмеримо с временем прохождения распыленным атомом мишени толщины монослойного слоя активатора на поверхности, т. е. порядка 10^{-14} с. Тогда процесс образования ионов происходит над поверхностью и его можно представить в виде последовательности стадий: парное взаимодействие $M+A$, отлет в виде квазимолекулы MA , ее распад на ионы M^+ и A^- . Увеличение выхода вторичных ионов в таком механизме можно объяснить сохранением распределения внешних электронов между составляющими квазимолекулы в процессе ее распада. Такое представление позволяет объяснить большинство экспериментально наблюдаемых особенностей химически стимулированной ВИЭ.

Количественно вероятность образования ионов при распаде квазимолекулы тогда можно характеризовать разностью электроотрицательностей атомов, входящих во временный комплекс над поверхностью мишени. Впервые введенное Л. Полингом [5] понятие об электроотрицательности x_i позволяет рассчитать степень K ионности связи атомов в их соединении

$$K = 1 - \exp \left[-\frac{(x_A - x_M)^2}{4} \right].$$

Именно электроотрицательность x_i в большей степени, чем иные характеристики, позволяет оценить способности атомов не только удерживать в своей структуре электроны, но и присоединять новые. Она пропорциональна полусумме потенциала ионизации V_i и средства атома к электрону S_s . Так как электроотрицательность можно рассматривать как электрохимический потенциал, то при образовании квазимолекулы электрохимические потенциалы электронных систем объединившихся атомов должны временно выравниваться за счет переноса части электронного заряда в область атома с большим электрохимическим потенциалом. Поскольку скорости орбитальных электронов в атомах значительно больше скорости движения квазимолекулы, то в ней устанавливается равновесное состояние электронных систем объединившихся атомов. Таким образом, учет электроотрицательностей при распаде квазимолекулы позволяет количественно оценивать вероятность повышения выхода вторичных ионов.

Рассмотренный механизм образования ионов может существовать только над той частью поверхности мишени, которая покрыта атомами активатора и характеризуется степенью заполнения монослоя θ . В таком случае общий коэффициент ионизации, обусловленный эмиссией как с чистой, так и с активированной частей поверхности, выражается суммой $\beta_i^\pm = (1-\theta) \beta_{i0}^\pm + \theta \beta_{ic}^\pm$, где β_{i0}^\pm —

коэффициент ионизации элемента i при распылении его атомов из мишени без активирования ее поверхности; β_{xc}^{\pm} — коэффициент, обусловленный распадом квазимолекулы. При этом $\beta_{xc} = 0$ при $x_A = x_M$ и $\beta_{xc} \rightarrow 1$ при $x_A \gg x_M$. Но так как максимальная разность электроотрицательностей 3.3 (для фтора $x_F = 4$ и цезия $x_{Cs} = 0.7$), то максимальное значение $\beta_{xc} < 1$. Если адсорбированный на поверхности атом-активатор более электроотрицателен, чем атом мишени, то должен наблюдаться преимущественный рост β^+ , а если наоборот, то увеличение β^- происходит, когда стимулируется выход отрицательных вторичных ионов.

Для образования квазимолекулы необходима предварительная адсорбция атомов активатора на поверхности мишени, поэтому плотность адсорбционных центров $n_{ц}$, зависящая от природы и структуры материала, также будет определять величину коэффициента ионизации β_{xc} .

Для выбранной кристаллографической плоскости любого монокристалла $n_{ц}$ — фиксированная величина. Если же твердое тело поликристаллическое, то количество адсорбционных центров можно характеризовать только числом молекул данного газа, насыщающих поверхность. Тогда адсорбционная емкость монослоя является количественной мерой истинной поверхности мишени. Экспериментально установлены максимальные степени заполнения кислородом поверхностей поликристаллов [6, 7]. Используя эти данные, введем множитель ϵ , учитывающий относительное (по отношению к железу) различие в величинах насыщающих концентраций адсорбата на поликристаллах, т. е. неидеальность поверхности.

Максимальное проявление эффекта стимулирования ВИЭ будет при $\theta = 1$, когда в зоне анализа в условиях ее ионной бомбардировки поддерживается непрерывно монослойное покрытие, например, с помощью молекулярного потока газа, направленного в зону.

Вероятность образования квазимолекулы в результате парного взаимодействия атомов мишени и адсорбата оцениваем сечением $\sigma_{км}$, рассчитываемым как площадь круга с радиусом, средним от суммы максимальных радиусов внешних орбиталей электронов взаимодействующих атомов.

С учетом принятых допущений коэффициент ионизации β_{xc} можно тогда представить как безразмерную вероятностную величину в виде

$$\beta_{xc} = n_{ц} \theta \epsilon \sigma_{км} K. \quad (1)$$

Вторичный ионный ток элемента i из металла в условиях стимулирования ВИЭ с возобновляемым слоем активатора и бомбардировкой мишени ионами инертного газа определяется зависимостью

$$I_{2i} = F \gamma \frac{n_i}{\sum_{(j)} n_j} S [n_{ц} \theta \epsilon \sigma_{км} K + (1 - \theta) \beta_{i0}], \quad (2)$$

где F — площадь зоны анализа, γ — плотность тока первичного пучка ионов инертного газа, $n_i / \sum_{(j)} n_j$ — относительное содержание элемента i в мишени (атомная концентрация), S — коэффициент распыления материала мишени ионами инертного газа, $\sigma_{км}$ — сечение образования квазимолекулы, K — степень ионности связи атомов в квазимолекуле.

Предлагаемая зависимость не учитывает возможность кластерных образований при распылении, реальную структуру поверхности мишени, а также энергетическое распределение вторичных ионов. Для практических целей часто важно рассчитать относительное повышение чувствительности анализа в результате химического стимулирования ВИЭ. Так как химические соединения на поверхности не образуются, то коэффициент распыления S одинаков как для чистой поверхности, так и покрытой слоем адсорбата-активатора. Величины β_{i0} могут быть определены экспериментально без напуска газа-активатора или рассчитаны по формуле Шроера [1]. Относительное повышение чувствительности B (при $\theta = 1$) тогда оценивается по формуле

$$B = \frac{\beta_{rr}}{\beta_{i0}} = \frac{n_{ц} \epsilon \sigma_{км} K}{\beta_{i0}}. \quad (3)$$

и может быть сравнено с увеличением регистрируемого экспериментально вторичного ионного тока изотопа анализируемого элемента. По предлагаемой формуле теоретически рассчитывается эффект стимулирования ВИЭ для любых пар элемент мишени—монослой активатора.

Экспериментальные данные

В аналитической практике наибольший интерес представляет использование кислорода как газа-активатора ($x_0=3.5$, радиус внешней орбитали электронов 0.68 \AA). Для проверки расчетных значений B при стимулировании ВИЭ были проведены серии экспериментов на ионных анализаторах с масс-спектрометрами МИ-1201 и МИ-1305 при энергиях ионов аргона 6 кэВ и плотности тока 1 mA/cm^2 [8]. Молекулярный поток кислорода направлялся только

Характеристики материала мишени	Анализируемые элементы мишени					
	Al	Ti	Nb	W	Fe	Ni
Степень ионности, K	0.64	0.64	0.59	0.55	0.51	0.47
Плотность центров адсорбции $n_d \cdot 10^{-19}, 1/\text{M}^2$	1.42	1.75	1.3	1.42	1.73	1.86
Максимальный радиус внешней орбитали атома $R \cdot 10^{10}, \text{m}$	0.221	0.468	0.586	0.582	0.373	0.33
Сечение образования квазимолекул $\sigma_{\text{км}} \cdot 10^{19}, \text{m}^2$	0.196	0.225	0.336	0.331	0.153	0.13
Коэффициент, учитывающий неидеальность поверхности, ε	2.4	2.26	1.2	0.34	1	0.68
Расчетный коэффициент ионизации β_{xc}	0.425	0.57	0.309	0.088	0.134	0.077
Коэффициент ионизации $\beta_{io} \cdot 10^4$	50	92	62.5	26	25	6
Расчетная степень активирования $B = \frac{\beta_{xc}}{\beta_{io}}$	85	62	59.8	35	53.6	13
Экспериментальные данные по степени активирования $B = \frac{I_{2xc}}{I_{2Ar}}$	60	90	53	20	60	25
Экспериментальные данные по степени активирования при бомбардировке ионами кислорода [1, с. 76]	120	110	68	50	30	14.5

на зону анализа, при этом обеспечивалось существование монослойного покрытия ($\theta=1$), когда рост эмиссии вторичных ионов прекращался и ток анализируемого элемента стабилизировался по величине. Исмерения повторяли от 3 до 8 раз, среднеквадратичная ошибка измерений составляла от 5 до 15 %. В таблице приведены исходные данные расчетов по (3) степени активирования B , а также экспериментально определенные величины степеней активирования I_{2xc}/I_{2Ar} . Полученные расчетные данные по порядку величины согласуются как с нашими экспериментальными результатами, так и опубликованными другими исследователями, в частности при бомбардировке мишеней ионами кислорода [1]. Различия можно объяснить непостоянством состава остаточной газовой среды в камере анализов, неоднородностью состава первичного пучка ионов, а также наличием примесей в материалах мишеней. Можно считать, что предлагаемая модель химического стимулирования ВИЭ позволяет с достаточной для аналитической практики точностью прогнозировать влияние активатора на повышение чувствительности при регистрации элементов металлических мишеней.

Заключение

Предложена феноменологическая модель химического стимулирования ВИЭ, в основу которой положен механизм образования квазимолекул из распыляемых атомов мишени и адсорбированных на ней атомов-активаторов.

В процессе удаления от поверхности квазимолекула распадается на ионы. Учет степени ионности связи при ее распаде и условий существования мономолекулярного слоя адсорбата-активатора на поверхности мишени позволяет с достаточной для практических целей точностью по предложенной формуле рассчитать степень стимулирования ВИЭ. Экспериментальные данные по стимулированию ВИЭ молекулярным потоком кислорода для металлов подтверждают теоретические оценки возрастаания эмиссии.

Автор выражает благодарность А. А. Дорожкину за обсуждение предложенной модели и О. Г. Вендику за внимание к работе.

Список литературы

- [1] Черепин В. Т. Ионный зонд. Киев: Наукова думка, 1981. 328 с.
- [2] *Slodzian G., Hennequin J.-F.* // C. R. Acad. Sci. B. 1966. Vol. 263, N 22. P. 1246—1249.
- [3] Дорожкин А. А., Коварский А. П. // ЖТФ. 1981. Т. 51. Вып. 4. С. 833—835.
- [4] Коваль А. Г. // Взаимодействие атомных частиц с поверхностью твердого тела. Ташкент, 1989. С. 86—87.
- [5] *Полинг Л.* Общая химия / Пер. с англ. под ред. В. М. Сахарова. М.: Мир, 1974. 846 с.
- [6] Сверхвысокий вакуум в радиационно-физическом приборостроении / Под ред. Г. Л. Сакаганского. М.: Атомиздат, 1976. 288 с.
- [7] *Робертс М., Макки Ч.* Химия поверхности раздела металл—газ. М.: Мир, 1981. 539 с.
- [8] *Попов В. Ф.* Ионно-лучевые установки. Л.: Энергоиздат, 1981. 136 с.

Ленинградский электротехнический институт
им. В. И. Ульянова (Ленина)

Поступило в Редакцию
21 июля 1989 г.