

**УДК 537. 534 : 621. 528**

**Стимулирование вторично-ионной эмиссии молекулярными потоками / В.Ф. Попов // Научное приборостроение. — 1992. — Т.2. — N4: Поверхность и методы ее исследования. — С.8—12.**

**Для реализации режима химического стимулирования вторично-ионной эмиссии предложено использовать молекулярные потоки химически активных элементов. При выбранных условиях проведения анализов материалов установлена функциональная связь между равновесной концентрацией атомов-активаторов на поверхности и параметрами молекулярного потока, а также скоростью откачки насоса встроенного типа. Библ. 5 назв.**

---

В. Ф. Попов

(Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет)

## СТИМУЛИРОВАНИЕ ВТОРИЧНО-ИОННОЙ ЭМИССИИ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ПОТОКАМИ

*To suggest to use molecular flows of chemical active elements for realization of regime chemical stimulation secondary ion emission.*

*To establish functional connection equal concentration of active atoms on surface with parametrs of molecular flow and pumping capacity of getter pump for choice conditions of material analysis.*

Значительного повышения чувствительности анализов материалов методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) и воспроизводимости их результатов достигают в режиме химического стимулирования вторично-ионной эмиссии (ВИЭ) [1-3]. Количественно увеличение коэффициента ионизации предложено оценивать, используя представления о распаде квазимолекул при их отлете от поверхности с учетом разности электроотрицательностей атомов, входящих в состав квазимолекулы [4].

Режим химического стимулирования ВИЭ обычно реализуют напуском газа-активатора в аналитическую камеру или же бомбардировкой мишени ионами химически активных газов. Вследствие этого возрастает нагрузка на средства откачки камеры, наблюдается ускоренный выход из строя ионизационных преобразователей, появляется "эффект памяти", возникают локальные зарядовые состояния и пробой вакуумных промежутков, окисляются детали трактов транспортировки ионных пучков. Перспективным способом стимулирования ВИЭ с исключением перечисленных недостатков следует считать использование молекулярных потоков элементов-активаторов, направляемых только на зону анализа и оптимизированных по их интенсивности.

Целью настоящей работы является установление функциональной связи между равновесной концентрацией  $n_{\text{рав}}$  атомов-активаторов на поверхности анализируемого образца, параметрами молекулярного потока и скоростью откачки насоса.

Исходное дифференциальное уравнение для изменяющейся во времени концентрации  $n$  атомов (молекул) на поверхности можно записать в виде

$$\frac{dn}{dt} = \beta_{ni} (q_r + q_n + q_d + q_{\text{вк}}) - q_p - q_{\text{тд}}, \quad (1)$$

где  $\beta_{ni}$  — коэффициент прилипания  $i$ -го активного элемента,  $q_i$  — удельные потоки  $i$ -го элемента, поступающие на поверхность ( $\text{част}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ).

Рассмотрим влияние каждого из потоков на формирование моноатомного слоя активатора, характеризуемого степенью заполнения  $\theta = 1$ . Влиянием второго и последующих слоев пренебрегаем, так как их образование маловероятно вследствие малой энергии связи с первым слоем адсорбата. Первый монослой непрерывно разрушается потоком ионов инертного газа, поэтому

интенсивность молекулярного потока активатора должна обеспечивать постоянное возобновление монослоя с  $\theta = 1$ .

1.  $q_r$  — регулируемый по интенсивности поток атомов активатора (частный случай — химически активный газ); этот поток должен иметь постоянный состав.

2.  $q_n$  — поток активных частиц, поставляемых на поверхность первичным ионным пучком; их источниками являются материалы электродов, остаточные газы, примеси в используемом инертном газе. Значительно снизить роль этих примесей можно при использовании сепарирования ионного пучка, дифференциальной откачки тракта транспортировки пучка и повышения газовой экономичности источников ионов. Если примеси удалены из первичного пучка, то  $q_n$  можно исключить из рассмотрения.

3.  $q_d$  — диффузионный поток атомов активных элементов из объема анализируемого материала, а также мигрирующих по его поверхности и попадающих в область анализа. При малом содержании газов и неконтролируемых примесей в мишенях (сотые — тысячные доли процента) этим потоком можно пренебречь.

4.  $q_{вк}$  — поток активных молекул из остаточной газовой среды аналитической камеры. В его состав, кроме того, входят частицы-активаторы, распыленные или десорбированные из зоны анализа и в результате массопереноса попадающие в зону анализа вновь. Для воспроизводимости результатов этот поток следует минимизировать, соблюдая следующее требование:

$$q_r \gg \frac{1}{4} \frac{p}{kT} \sqrt{\frac{8kT}{\pi M}}, \quad (2)$$

где  $p$  — давление остаточных газов,  $T$  — температура стенок камеры,  $k$  — постоянная Больцмана,  $M$  — молекулярная масса газа. При условии резкого снижения поступления  $q_{вк}$  на поверхность, достигаемого за счет встроенного геттерного насоса, в дальнейшем его можно не учитывать.

5.  $q_p = \frac{j_1}{e} S \sigma_{км} n$  — поток уходящих атомов активатора с единицы поверхности зоны анализа в результате ионного распыления материала мишени с образованием квазимолекул, где  $j_1$  — плотность тока первичных ионов инертного газа,  $e$  — заряд иона,  $S$  — коэффициент распыления атомов мишени,  $\sigma_{км}$  — сечение образования квазимолекулы,  $n$  — плотность адсорбционных центров.

6.  $q_{тд} = \nu_m n^m \exp(-E_d / kT)$  — термодесорбционный поток с единицы поверхности зоны анализа, где  $m$  — порядок термодесорбции,  $E_d$  — энергия или теплота десорбции,  $\nu_m$  — предэкспоненциальный множитель, характеризующий частоту колебаний частицы в направлении, перпендикулярном поверхности. В случае простой атомной адсорбции  $m = 1$ ,  $\nu_m = 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ; для диссоциативной молекулярной адсорбции  $m = 2$ ,  $\nu_m = (0,02 - 0,03) \text{ с}^{-1}$ . Далее будем рассматривать случай простой атомной адсорбции.

С учетом анализа роли потоков, формирующих газовый слой на поверхности, исходное уравнение (1) перепишем в следующем виде:

$$\frac{dn}{dt} = \beta_n q_r - \frac{j_1}{e} S \sigma_{\text{км}} n - \nu n \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right),$$

или, введя обозначения  $\frac{j_1}{e} S \sigma_{\text{км}} = K_1$  и  $\nu \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) = K_2$ , в виде  $dn/dt + (K_1 + K_2)n - \beta_n q_r = 0$ . После интегрирования и определения постоянной интегрирования при начальных условиях  $t = 0, n = 0$  получаем решение этого уравнения

$$n = \frac{\beta_n q_r}{K_1 + K_2} \left\{ 1 - \exp\left[-(K_1 + K_2)t\right] \right\}. \quad (3)$$

Величина  $(K_1 + K_2)^{-1}$  имеет смысл характерного времени установления равновесного адсорбционного покрытия в результате одновременного воздействия на поверхность пучка ионов и молекулярного потока активатора. Это среднее время жизни адсорбированной частицы, например, при  $j_1 = 1 \text{ мА/см}^2$ ,  $S = 1 \text{ ат/ион}$  и  $\sigma_{\text{км}} = 10^{-15} \dots 10^{-16} \text{ см}^2$ , составляет сотые—десятичные доли секунды.

Можно считать, что для практических целей переходные процессы установления равновесного состояния являются быстротекущими. Так как продолжительность анализа обычно составляет единицы минут, т.е.  $t \gg (K_1 + K_2)^{-1}$ , то экспоненциальный член в формуле (3) стремится к нулю. Следовательно, при проведении анализа будем иметь установившийся режим, характеризуемый равновесной плотностью покрытия в зоне взаимодействий

$$n_{\text{рав}} = \beta_n q_r / \left[ \frac{j_1}{e} S \sigma_{\text{км}} + \nu \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \right]. \quad (4)$$

При этом рассматривалось, что  $E_d = \text{const}$ , т.е. энергия десорбции не зависит от степени покрытия поверхности активатором. Такое допущение справедливо при формировании первого монокристаллического или мономолекулярного слоя с плотностью до величины  $n_0$ , когда мало изменяющаяся величина  $E_d$  составляет единицы электрон-вольт. Однако при  $n > n_0$  должна начинаться адсорбция следующих слоев, при этом величина  $E_d$  падает до 0,01—0,001 эВ. В результате резко возрастает поток  $q_{\text{тд}}$ , а  $n_{\text{рав}}$  перестает существенно зависеть от  $q_r$  и  $j_1$ . Именно поэтому следует предусматривать постоянное поддержание только полностью заполненного активатором первого монослоя.

При формировании монослоя ( $n_{\text{рав}} < n_0$ ) экспоненциальный множитель в выражении (4) можно считать равным нулю, так как  $\exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \approx \exp\left(-\frac{1}{0,02}\right) \approx \exp(-50)$ . Тогда (4) упрощается и принимает вид

$$n_{\text{рав}} = \frac{\beta_n q_r}{(j_1/e) S \sigma_{\text{км}}}. \quad (5)$$

Так как выбор плотности тока  $j_1$  первичного пучка инертного газа обычно обусловлен режимом анализа, то управление процессом целесообразно осуществлять регулировкой потока  $q_r$  с тем, чтобы поддерживать на поверхности моноатомный слой с плотностью  $n_0$ . Такой поток следует формировать в виде слабобрасходящегося молекулярного, направленного только на зону анализа и по сечению несколько перекрывающего ее. Однородный молекулярный поток можно генерировать с помощью изотермической ячейки Кнудсена, располагаемой внутри аналитической камеры установки ВИМС. Исходным веществом, загружаемым в ячейку, может быть, в частности, химическое соединение, диссоциирующее с выделением газа-активатора при небольшом разогреве ячейки. Такой газ не содержит примесей, поэтому не требует дополнительной очистки.

Условием организации слабобрасходящегося молекулярного потока является величина критерия Кнудсена  $K_n \geq 1,5$ , а также перепад давления между объемами ячейки и аналитической камеры на уровне  $10^2 - 10^4$ . Подобные условия можно создать, если внутри ячейки поддерживать давление газа или упругость паров в диапазоне  $10^{-1} - 10^{-3}$  Па и формировать их поток с помощью цилиндрического отверстия или трубки с площадью сечения отверстия  $F$ . На расстоянии  $l$  от торца трубки плотность молекулярного потока составит

$$q_{м.п} = \frac{d_k}{L_k} \cdot \frac{F P_{я.к}}{l^2 \sqrt{M T_{я.к}}} \left[ \frac{\text{молекул}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}} \right],$$

где  $d_k$  и  $L_k$  — диаметр и длина канала трубки соответственно.

С учетом формулы (5) и требования постоянного поддержания на поверхности плотности атомов-активаторов  $n_0$  определим давление, которое необходимо поддерживать внутри ячейки Кнудсена

$$P_{я.к} = \frac{n_0 j_1 S \sigma_{км} L_k l^2}{\beta_n e F d_k} \sqrt{M T_{я.к}}.$$

Используя температурные зависимости упругости паров и равновесного давления газов над диссоциирующими веществами и ограничивая диапазон давлений величинами  $P_{я.к}$  от  $10^{-1}$  до  $10^{-3}$  Па, можно рассчитать оптимальные соотношения размеров цилиндрического канала для задаваемых значений  $l$ , удобных в случае конкретных экспериментальных условий

$$\frac{L_k}{d_k^3} = \frac{\pi \beta_n e P_{я.к}}{4 n_0 j_1 S \sigma_{км} l^2 \sqrt{M T_{я.к}}}.$$

Рассмотрим далее условия, обеспечивающие исключение влияния остаточной газовой среды аналитической камеры на результаты анализов. Газ-активатор, удаленный с поверхности мишени и поступающий из объема камеры, должен откачиваться насосом и его давление  $P$  над мишенью не должно возрастать. Равенство количеств поступающего и удаляемого газа запишем в виде

$$F_m q_r = A S_n P, \quad (6)$$

где  $F_m$  — площадь зоны анализа,  $S_n$  — скорость откачки насоса, л/с;  $P$  — парциальное давление газа над областью анализа, Па;  $A = 2,6 \cdot 10^{17}$  — переводной коэффициент, мол/л · Па. Это соотношение не учитывает потоки посторонних активных газов и потому справедливо в том случае, когда молекулярный поток активатора значительно превосходит поток посторонних газов из аналитической камеры (2).

Такое требование можно выполнить, окружив зону анализа дополнительным встроенным насосом и создав квазизамкнутый объем с размещенным в нем объектом анализа. Насос поверхностного действия должен иметь скорость откачки, оцениваемую подстановкой значения  $P$  из (6) в (2) с исключением из рассмотрения затем потока  $q_r$ ,

$$S_n \gg \frac{F_m}{4 A k T} \sqrt{\frac{8 k T}{\pi M}},$$

а его минимальная скорость откачки, как следует из выражений (5) и (6), будет равна

$$S_n = \frac{n_0 F_m S \sigma_{км} j_l}{A \beta_n e P}.$$

Изменяя тепловой режим работы насоса поверхностного действия, можно управлять не только скоростью откачки, но и составом остаточной газовой среды, так как подобные насосы обладают селективностью по отношению к активным газам, различными скоростями их сорбции [5].

Таким образом, для стимулирования и стабилизации ВИЭ предложено осуществлять распыление мишени ионами инертного газа с одновременным воздействием на зону анализа молекулярным потоком активатора. Мишень следует размещать внутри дополнительного насоса поверхностного действия, в частности, пористого титанового газопоглотителя. Молекулярный поток должен быть оптимизирован по интенсивности. Выбор активатора предлагается осуществлять по наибольшей разности электроотрицательностей активатора и анализируемого элемента.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гимельфарб Ф.А., Коварский А.П., Ли А.Г. и др. // ЖАХ. — 1980. — Вып.35, N 2. — С.213—243.
2. Slodzian G., Hennequin J. // Compt. rend. Acad. Sci. B. — 1966. — V.263, N22. — P.1246—1249.
3. Попов В.Ф. // Труды 10-й Междунар. конференции по высокому вакууму и тонким пленкам. Дрезден, 1990. — Т.2. — С.199—200.
4. Попов В.Ф. // ЖТФ. — 1990. — Т.60, вып.9. — С.102—106.
5. Попов В.Ф. Нераспыляемые газопоглотители. Л., 1975. 104с.

Рукопись поступила 28.07.92