

Радиочастотный масс-спектрометр

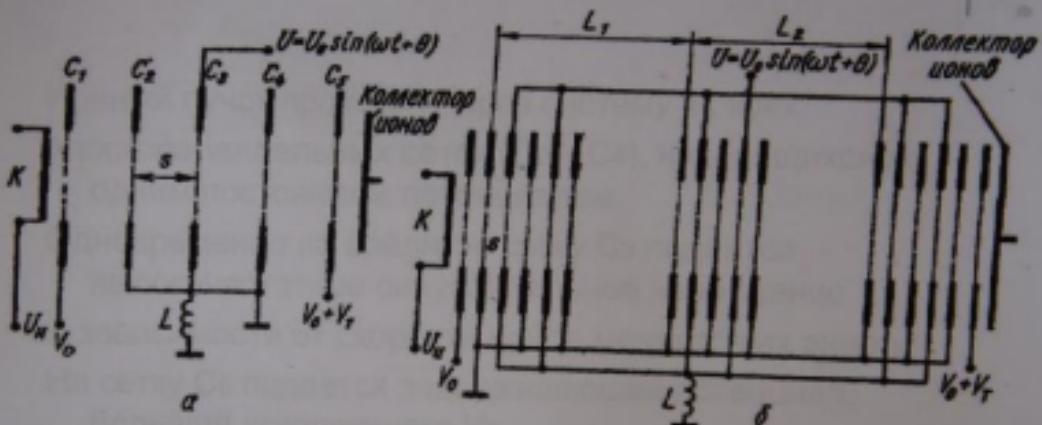


Схема радиочастотного масс-спектрометра:

a — однокаскадного; *b* — трехкаскадного;

K — катод; *L* — катушка индуктивности; *C₁* — сетка для ускорения электронов и ионов; *C₂—C₄* — сетки анализатора; *C₅* — задерживающая сетка; *U₀* — ионизирующее напряжение; *V₀+V_T* — тормозящее напряжение; *U* — рабочее напряжение



Радиочастотный масс-спектрометр

Ионный пучок проходит через систему из трех плоскопараллельных сеток ($C_2 - C_4$), находящихся под одним постоянном потенциалом.

Одновременно на среднюю сетку C_3 подается высокочастотное синусоидальное напряжение.

В зависимости от скорости ионов меняется их энергия.
На сетку C_5 подается задерживающий потенциал, больший ускоряющего V_0 .



Радиочастотный масс-спектрометр

Приращение энергии иона $W = \Delta A = \int F ds = qe \int v E dt$

$$m_0 = 0,266 V_0 / s^2 f^2, a.e.m.$$

V_0 - ускоряющее напряжение, В

f - частота, МГц

s - расстояние между сетками, см

Чувствительность РМ - 10^{-11} мм рт.ст.

Электронно-зондовая масс-спектрометрия

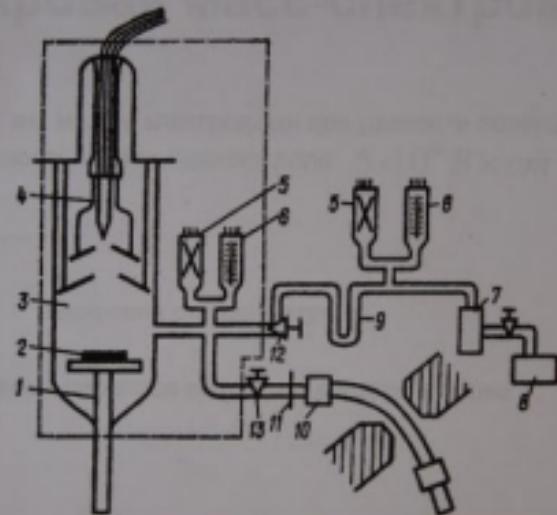


Схема прибора для локального определения газовых примесей:

1 — предметный столик; 2 — образец; 3 — рабочая камера; 4 — замкнутая пушка; 5, 6 — инфракрасные лампы; 7 — диффузионный насос; 8 — форвакуумный насос; 9 — вакуумизирующая люстра; 10 — камера конденсации; 11 — диафрагма выпуска;
12, 13 — вентили



Масс-спектрометрия

Искровая масс-спектрометрия

В зазоре 0,1 мм между электродами при разности потенциалов 50 кВ
напряженность электрического поля $5 \cdot 10^6 B \times cm^{-1}$

АЭЭ - $10^9 A \cdot cm^{-2}$

$10^{-8} + 10^{-9} c$ - искровая стадия разряда

$10^{-7} c$ - время перехода разряда в дуговую стадию



Искровая масс-спектрометрия

$$n = \rho N_A v_{kp} / M$$

н – число распыленных атомов вещества

ρ – плотность

v_{kp} – объем кратера после рассеяния вещества

N_A – число Авогадро

М – атомная масса

$$n^+ = \alpha^+ K_{np} a \rho N_A v_{kp} / M$$

n^+ – число ионов одного из изотопов исследуемого элемента, достигших коллектора

α^+ – степень ионизации

K_{np} – коэффициент пропускания ионов анализатором

a – распространенность измеряемого изотопа

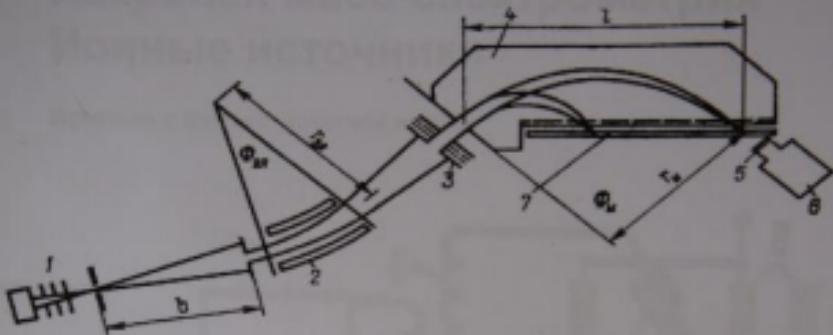


Схема ионового масс-спектрометра:

1 — ионный источник; 2 — электростатический конденсатор; 3 — щель коллектора-множителя; 4 — магнитная линза; 5 — щель приемника ионов; 6 — электрометрический изолатор; 7 — фотодиодометр.

$$\Phi_{M1} = \pi / 4\sqrt{2} = 31^{\circ}50'$$

$$b = r_{M1} \sqrt{2}$$

$$\Phi_M = \pi / 2$$

Φ_{M1} - угол электростатического конденсатора

b - расстояние между щелями

r_{M1} - средний радиус траектории электростатического конденсатора

Φ_M - угол магнитного масс-анализатора

Искровая масс-спектрометрия

Ионные источники



Источник с высокочастотной искрой



Искровая масс-спектрометрия



Источник с пульсирующей дугой постоянного тока

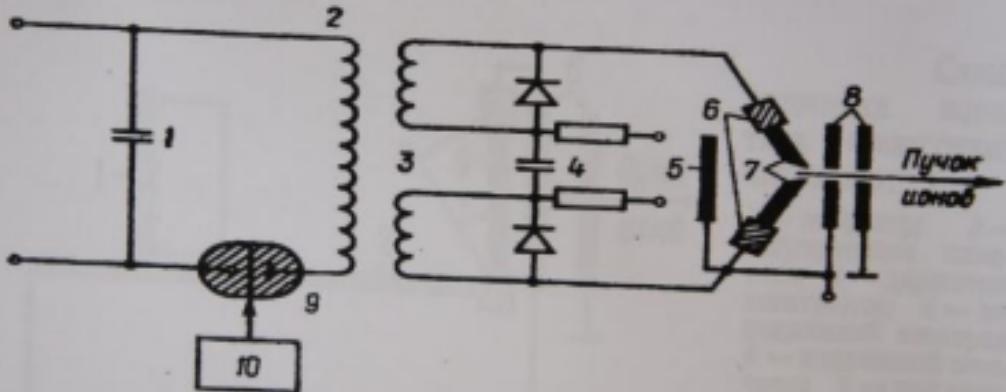


Схема источника искров с пульсирующей дугой постоянного тока:

1, 4 — конденсаторы; 2 — первичная обмотка трансформатора; 3 — вторичная обмотка трансформатора; 5 — зерно; 6 — держатель электродов; 7 — катод; 8 — коллимирующие щели; 9 — термистор; 10 — внешний генератор.

Искровая масс-спектрометрия

Источник ионов – «вакуумный вибратор»

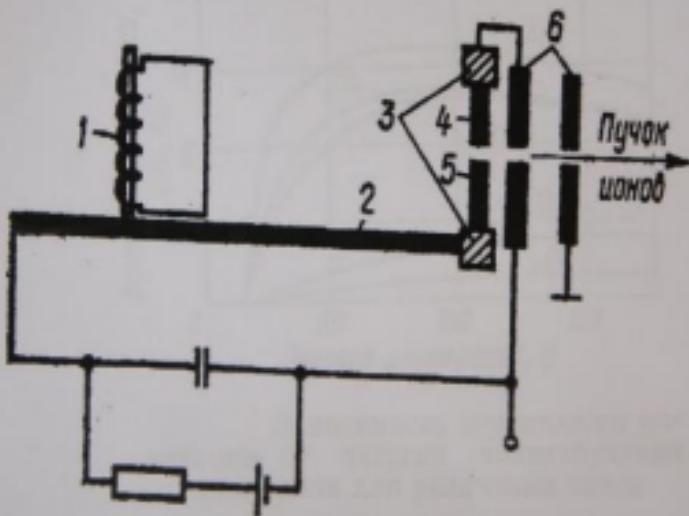


Схема
источника
ионов
типа «вакуумный
вибратор»:

1 — вибратор; 2 —
вибрирующая пла-
тформа; 3 — держатели
электродов; 4 — не-
подвижный электрод;
5 — подвижный элек-
трод; 6 — коллими-
рующие щели.

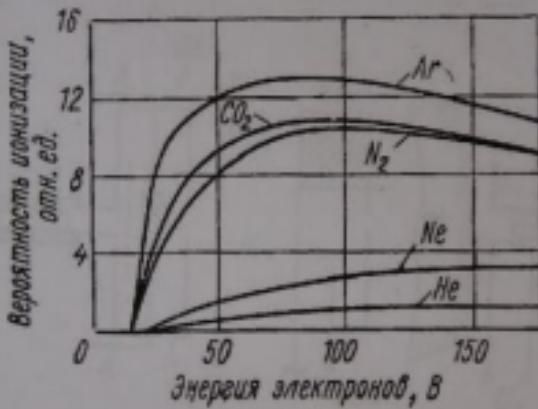


Mass-спектрометры MX7304AM

применяются:

- в научных исследованиях и учебном процессе: в качестве простого и чувствительного инструмента для изучения физико - химических процессов в вакууме и газах;
- в технологии: для контроля процессов напыления, сварки, отжига, для анализа состава газовых смесей в линиях и герметизированных объектах (например, в электронных компонентах), мониторинга биотехнологических процессов, для термического анализа твердых, жидких и газообразных геологических проб, для экспресс-экологического контроля и т.д.

Источники ионов с электронным ударом



Зависимость вероятности ионизации от энергии ионизирующих электронов для различных газов

Источники ионов с электронным ударом

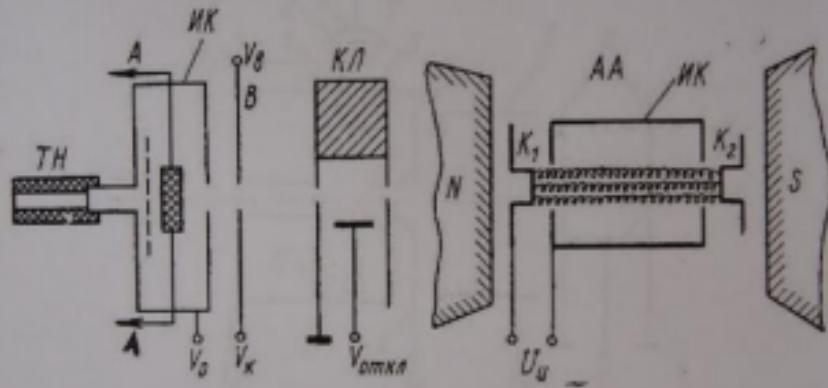


Схема газового источника ионов от масс-спектрометра МИ1309

Источники ионов с электронным ударом

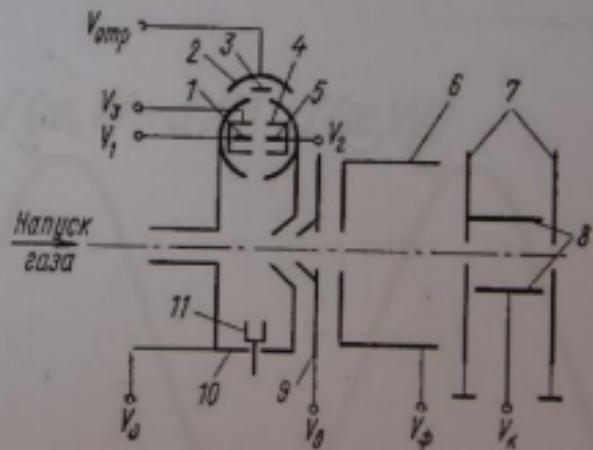
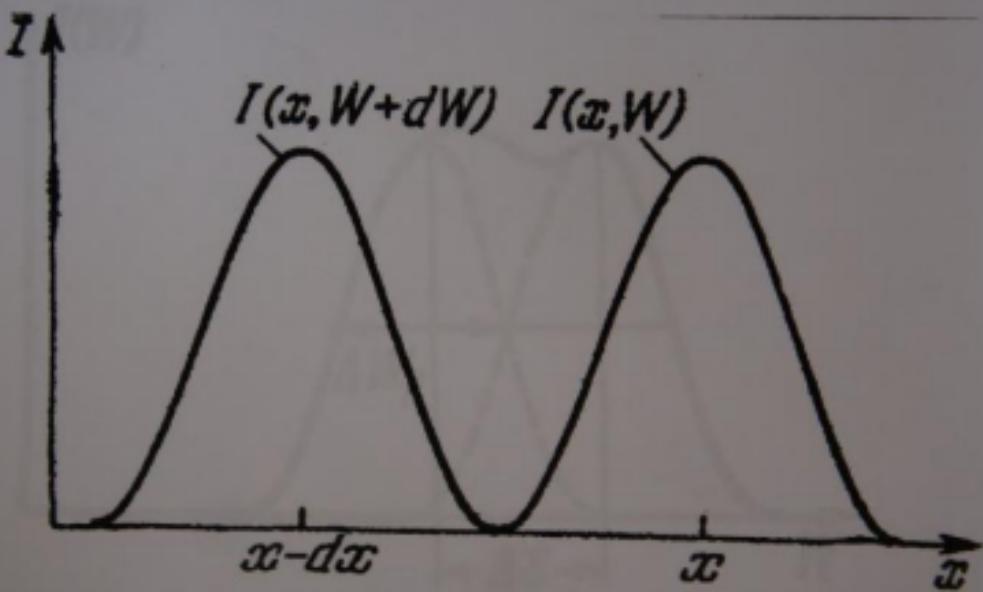
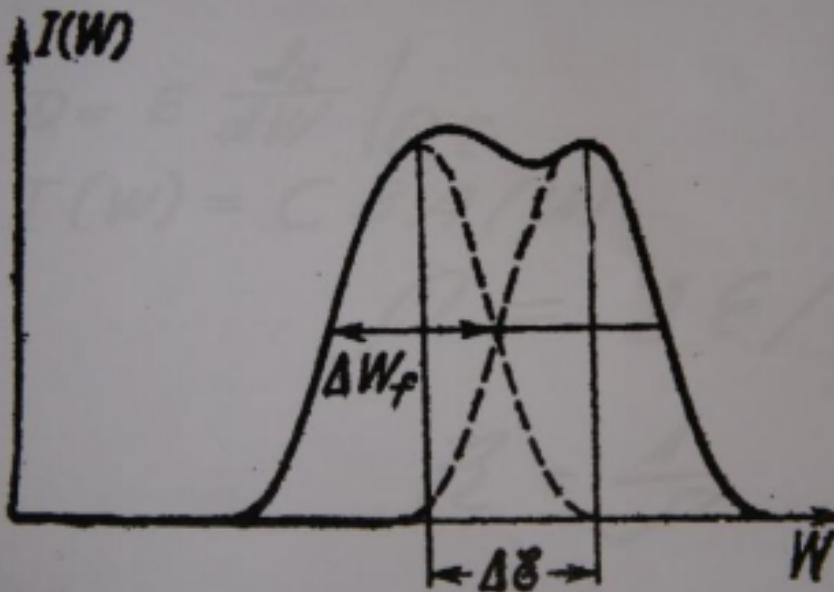


Схема источника с электронным ударом с фокусирующей электронной пушкой

ПАРАМЕТРЫ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ
ДИСПЕРСИОННЫЕ АНАЛИЗАТОРЫ



Разрешение ρ – отношение минимальной разности энергий ΔE двух монознергетических пучков с энергиями E и $E + \Delta E$, которую еще может различить детектор к E , т.е. $\rho = \Delta E/E$





Абсолютная дисперсия,
яркость,
аппаратная функция,
разрешение,
разрешающая способность

$$D = \varepsilon \frac{dx}{dW} |_{0, \varepsilon}$$

$$\Gamma(W) = CBA(W)$$

$$\rho = A\varepsilon / \varepsilon$$

$$R = \frac{1}{\rho}$$

Анализатор с однородным электрическим полем (плоский конденсатор)

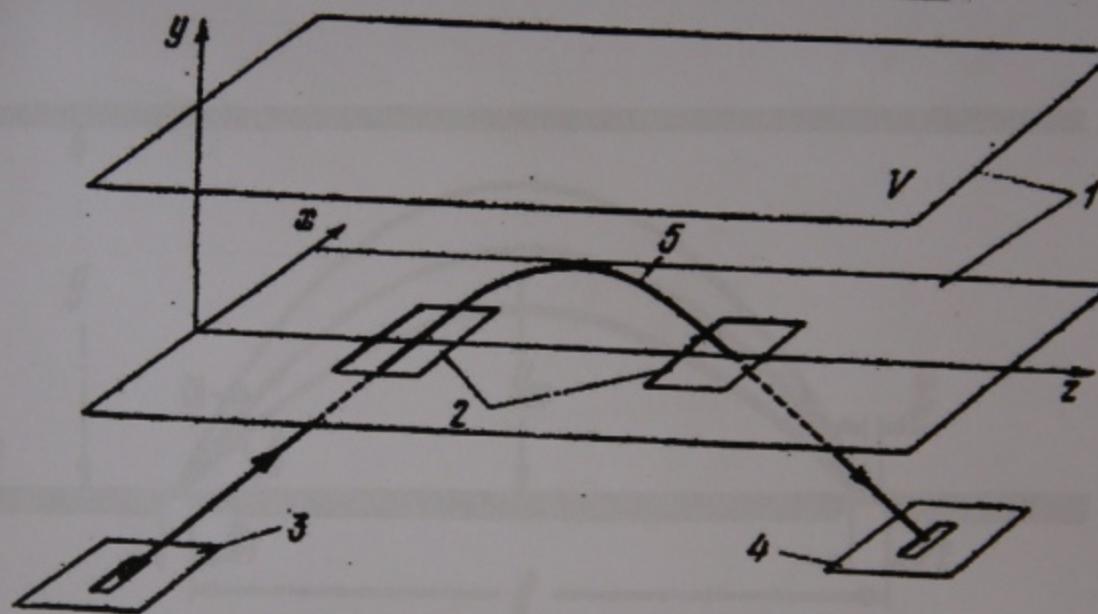
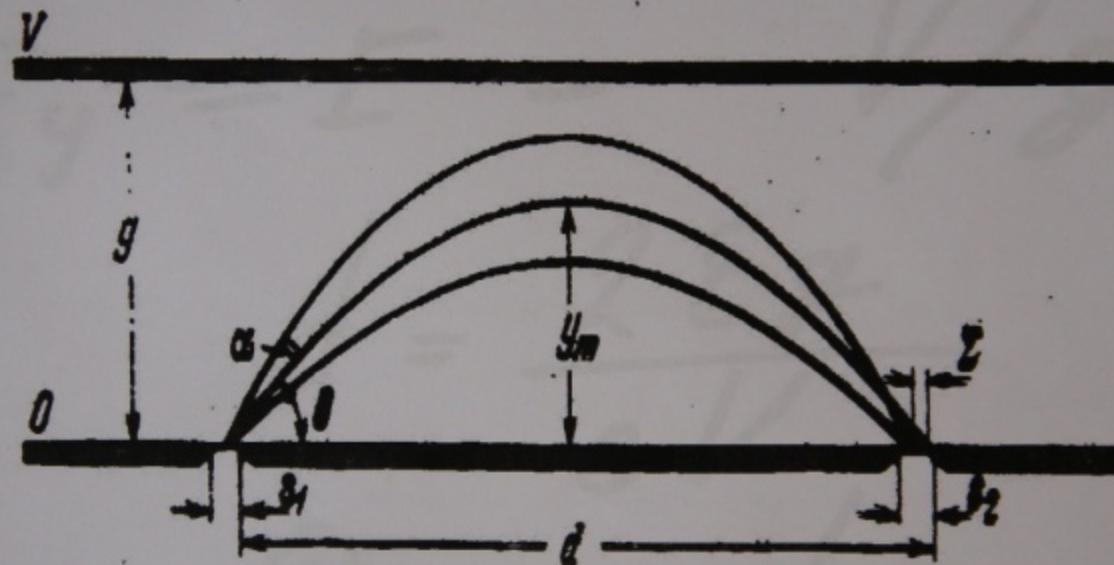


Схема плоского конденсатора.

1 — электроды, 2 — окна для выпуска и выпуска частиц в однородное поле;
3 — входная щель, 4 — выходная щель, 5 — траектория частиц.

Плоский конденсатор с источником и детектором на краю поля



Ход пучка в плоском конденсаторе при расположении щелей на краю поля.

Плоский конденсатор с источником и
детектором на краю поля

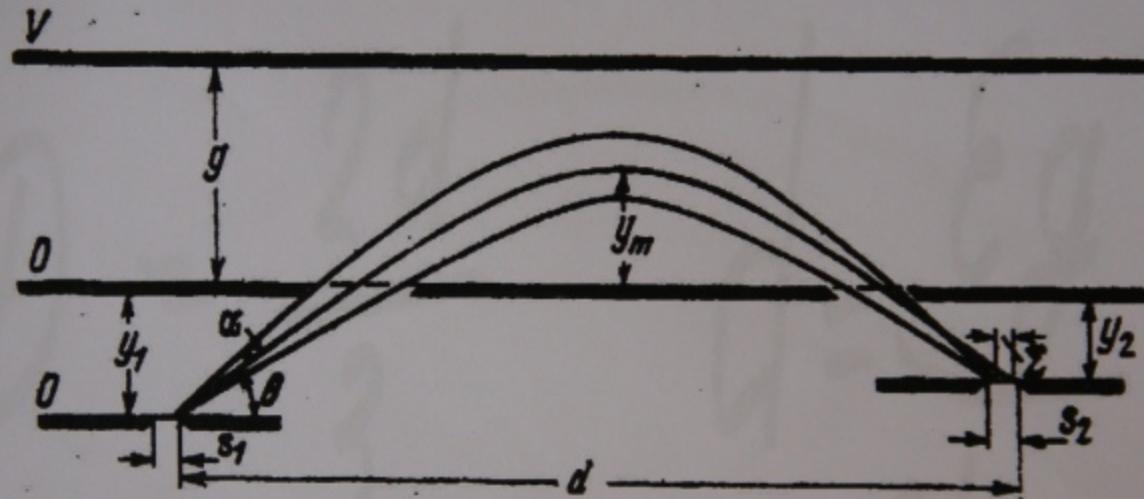


$$E_y = E = -V/g$$

$$d = \frac{2\epsilon g}{eV}$$

$$D = d$$

Плоский конденсатор с источником и детектором вне поля

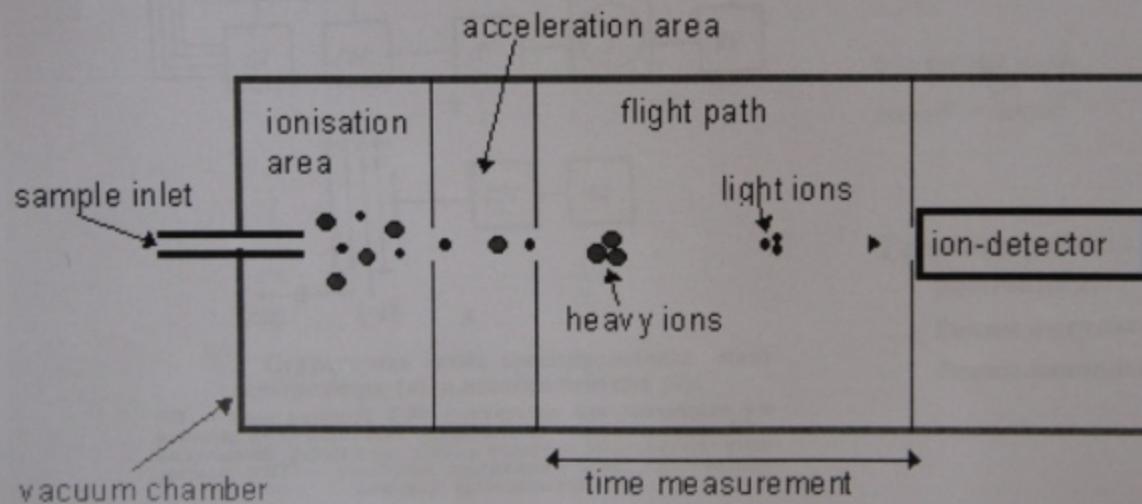


Ход пучка в плоском конденсаторе при расположении
щелей вне поля.



Времяпролетный масс-спектрометр. Time-of-flight Mass Spectrometry.

В ионном источнике (1) осуществляется ионизация молекул газа пучком электронов с энергией ~ 100 эВ. Для получения электронов используется прямонакальный катод (1 а). С помощью подачи импульса напряжения на электрод ионного источника, ионы выталкиваются в бесполевое пространство (2) камеры анализатора масс-спектрометра. По мере прохождения бесполевого пространства ионы разделяются и в виде отдельных пучков (пакетов) поступают на детектор (3), на выходе которого регистрируются импульсы тока (масс-спектр). Пики масс-спектра подвергаются обработке, позволяющей получать данные о составе газовой пробы.



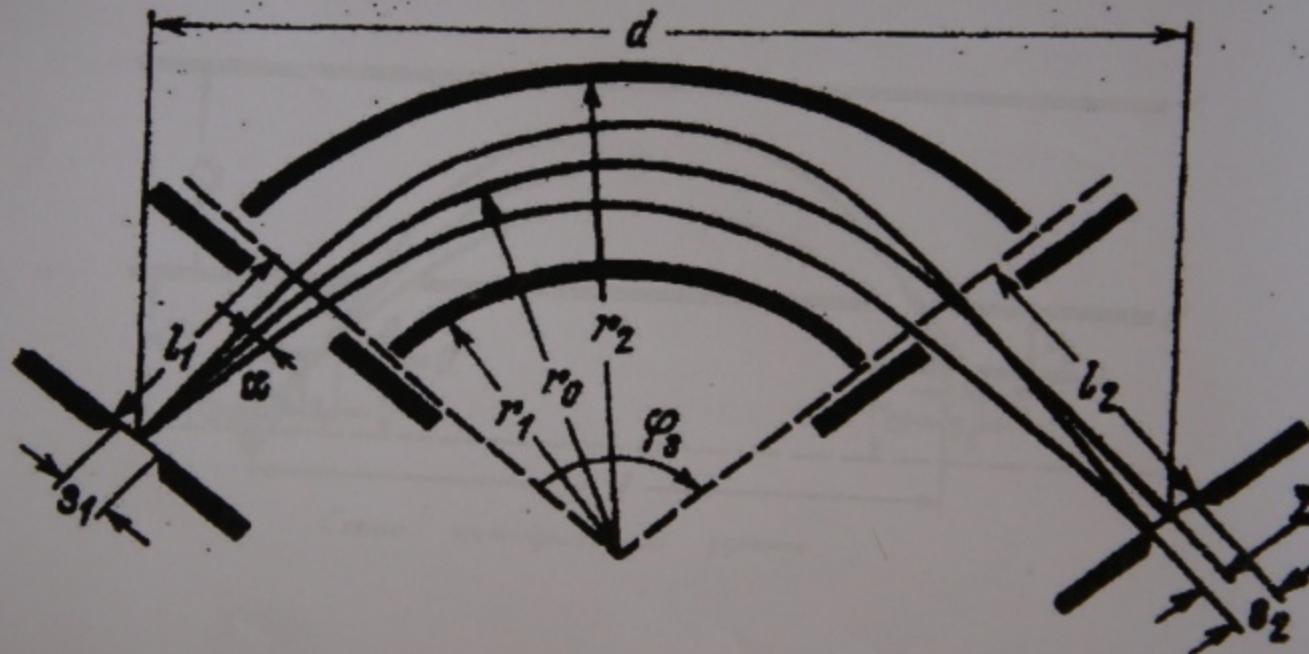
Плоский конденсатор с источником и детектором вне поля



$$D = \frac{2d}{3}$$
$$d = \frac{\epsilon_0 g}{C \nu} \frac{3\sqrt{3}}{2}$$

Секторный пылевой конденсатор

Секторный цилиндрический дефлектор



Секторный цилиндрический дефлектор

Цилиндрическое зеркало



Схема цилиндрического зеркала

$$d = 3,07$$

$$f_{\text{лин}} = 1,955$$



Цилиндрическое зеркало

3.3.

$$E_r(r) = - \frac{V}{C_1 \frac{r^2}{\tilde{r}}} \neq$$

$$(P_1 = P_2 = r)$$

$$D = 5,6r$$

$$d = 6,13r$$

$$\tilde{r}_{\max} = 1,8r$$

$$(\tilde{r}_{10} = r, \tilde{r}_{20} = 0) D = 2,97r$$

$$d = 3,6r$$

$$\tilde{r}_{\max} = 1,45r$$

Сферический дефлектор

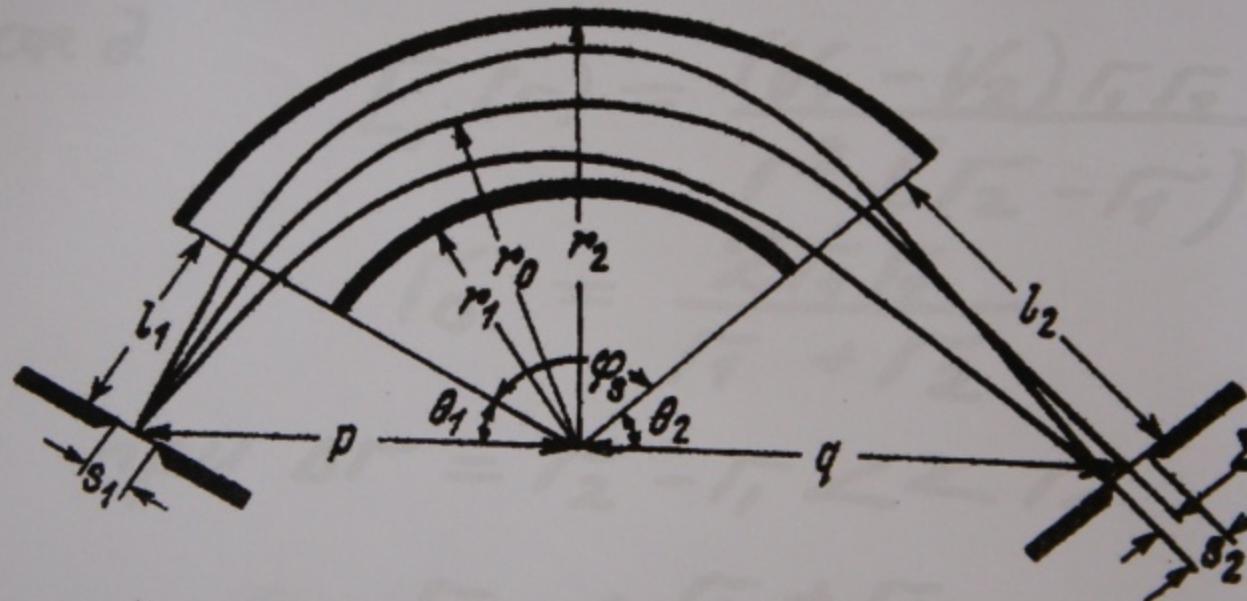
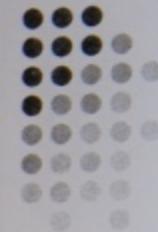


Схема секторного сферического дефлектора



Сферический дефлектор

а.р. д.

$$E_r(r) = \frac{(V_1 - V_2) \gamma_1 \gamma_2}{r^2 (\gamma_2 - \gamma_1)}$$

$$\gamma_0 = \frac{2\gamma_1 \gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2}$$

при $\Delta r = \gamma_2 - \gamma_1 \ll \gamma$

$$\gamma_0 \approx \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}$$

Секторный тороидальный дефлектор

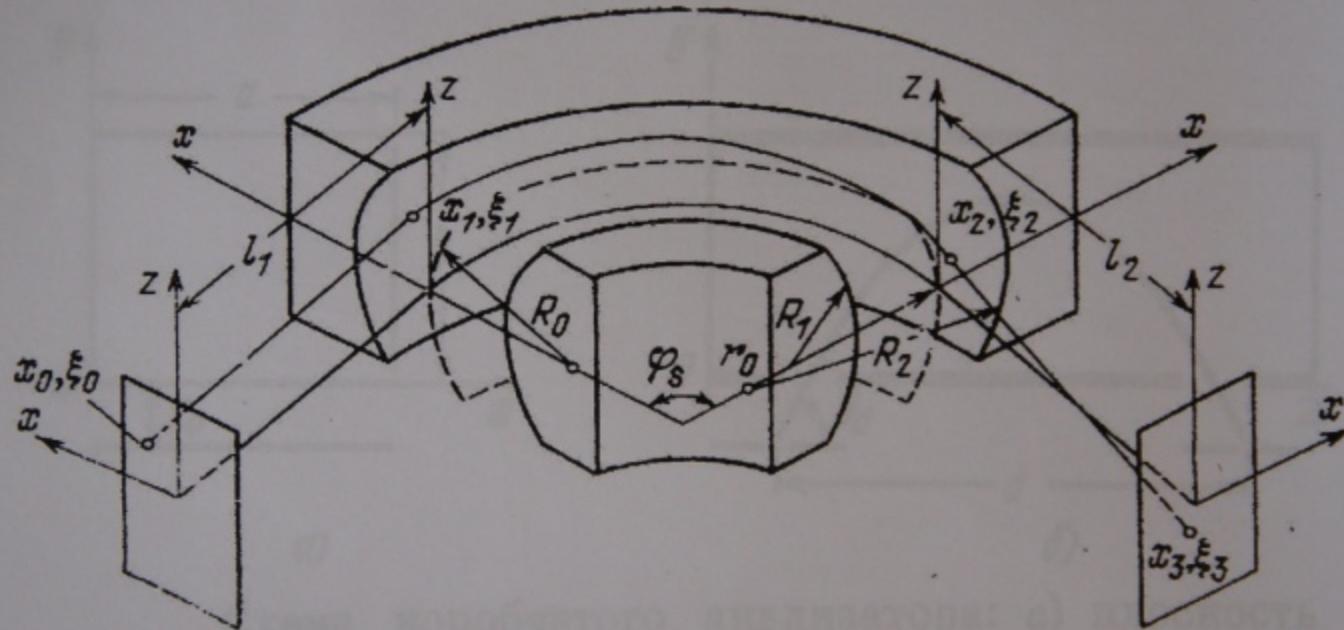
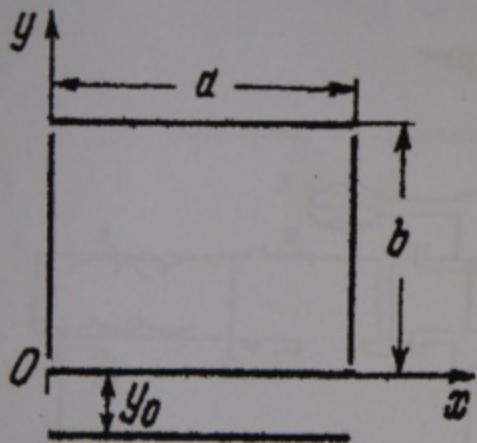


Схема секторного тороидального дефлектора.

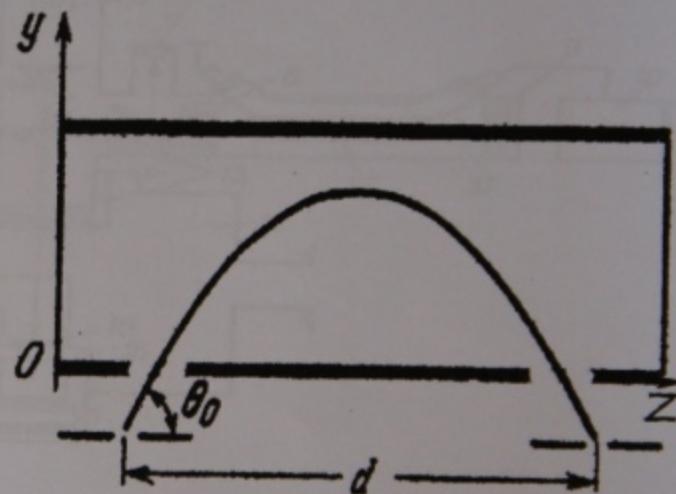
Коробчатый анализатор

$$b = 0,963\alpha \quad y_0 = 0,247\alpha \quad \theta_0 = 50^{\circ}45'$$

$$d = 1,676\alpha \quad D = 1,26d$$



а)



б)

Схема коробчатого анализатора: а) плоскость
б) плоскость yOz .

xOy



Лазерная масс-спектрометрия

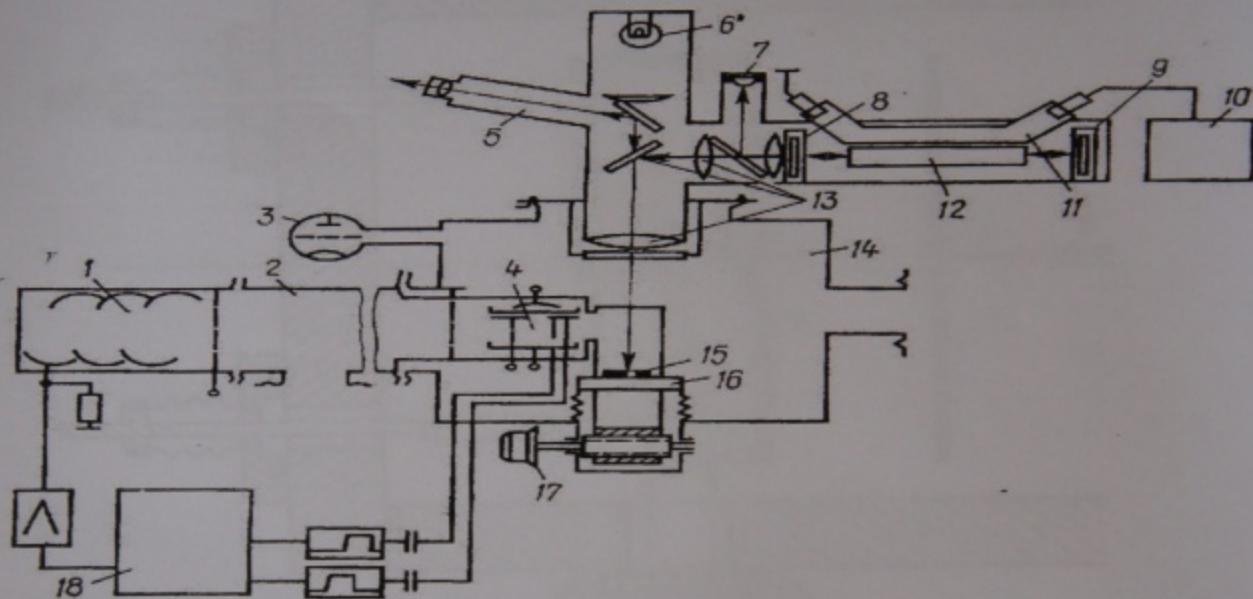


Схема масс-спектрометрического прибора с лазером, работающим в режиме свободной генерации:

1 — фЭУ; 2 — трубка дрейфа; 3 — манометр; 4 — ионный источник; 5 — окуляр; 6 — осветительная лампа; 7 — измеритель энергии; 8, 9 — зеркала; 10 — блок питания лазера; 11 — импульсная лампа; 12 — кристалл рубина; 13 — оптическая система фокусировки; 14 — измерительная камера; 16 — образец; 17 — предметный столик; 18 — микрометрический винт; 18 — осциллограф.

Лазерная масс-спектрометрия

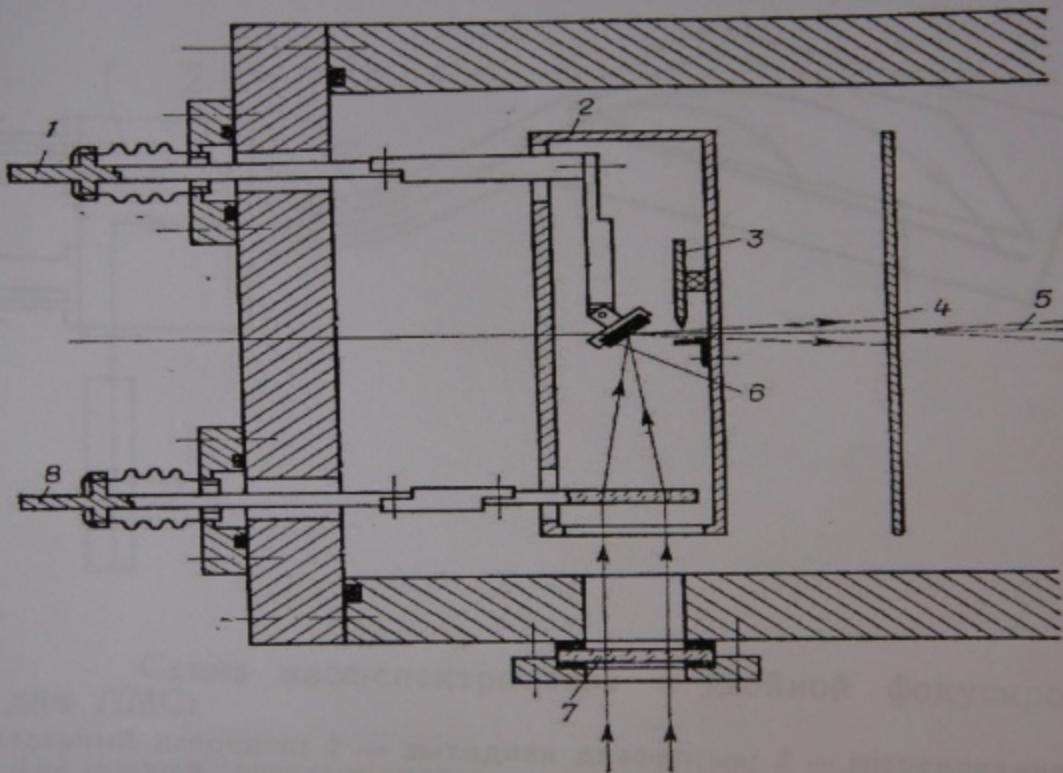
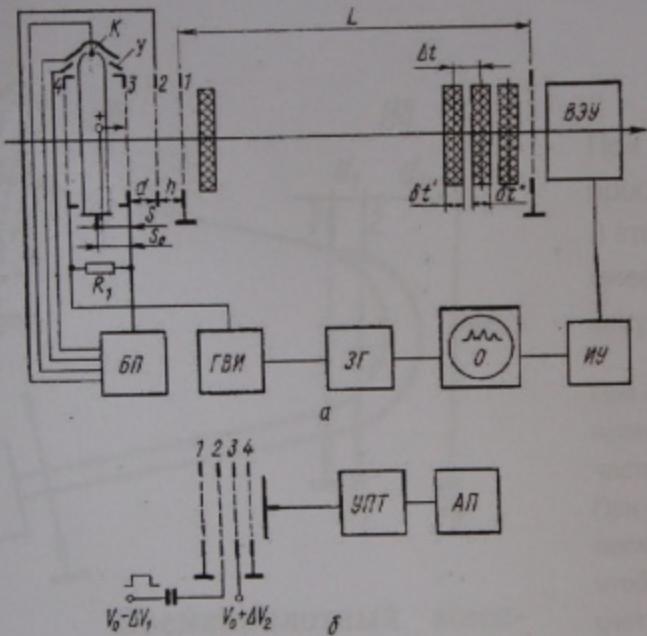


Схема лазерного ионного источника:

1 — держатель образца; 2 — ионизационная камера; 3 — устройство дополнительной ионизации паров ВЧ полем; 4 — входная щель; 5 — ионный пучок; 6 — образец; 7 — кварцевое окно; 8 — держатель линзы.

Времяпролетный масс-спектрометр



Структурная схема времяпролетного масс-спектрометра (а) и ионного вентиля (б):

БП — блок питания; **ГВИ** — генератор выталкивающих импульсов; **ЗГ** — задающий генератор; **О** — осциллограф; **ИУ** — импульсный усилитель; **ВЭУ** — вторично-электронный умножитель; **УПТ** — усилитель постоянного тока; **АП** — автоматический потенциометр

$$t = L \sqrt{M} / \sqrt{2eV}$$

L - путь ионов

t - время пролета ионов

$$R = M/\Delta M = t/\delta t$$

для eV = const

2 режима работы ионного источника:

Режим импульсной ионизации

Режим накопления

Лазерная масс-спектрометрия

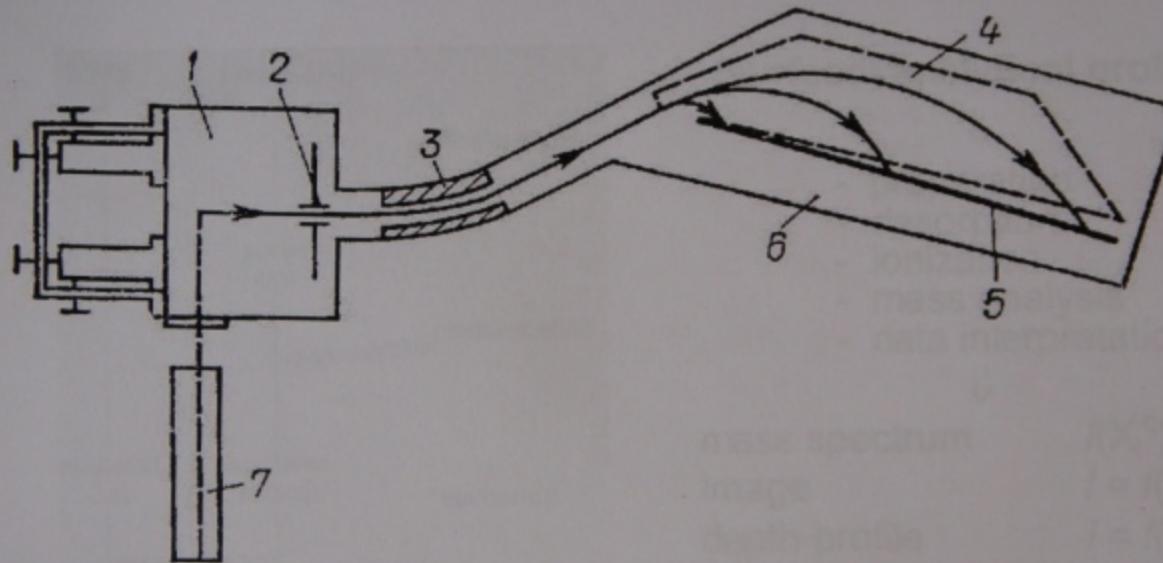
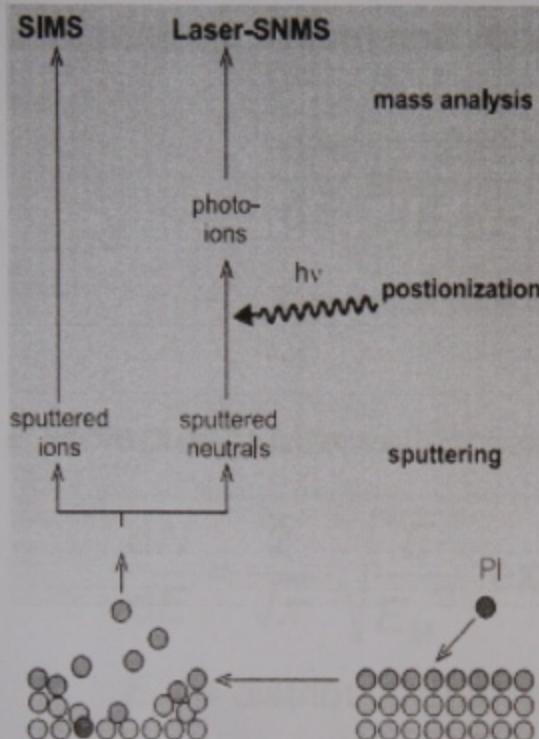


Схема масс-спектрометра с двойной фокусированной для ЛМС:

1 — лазерный источник; 2 — выходная диафрагма; 3 — энергоанализатор; 4 — полюса электромагнита анализатора; 5 — фотопластинка; 6 — магнитный масс-анализатор; 7 — лазер

Secondary Ion / Neutral Mass Spectrometry

SIMS / SNMS



(surface) analytical problem



- preparation
- desorption
- ionization
- mass analysis
- data interpretation



mass spectrum $I(X_i^{\circ})$

image $I = f(x,y)$

depth-profile $I = f(z)$

energy distribution $\frac{dN}{dE}$

REMPI-spectrum $I = f(\lambda)$

...

Characteristics of Sputtered Particles

Energy Distribution

- **Elements:** Thompson distribution

$$\frac{dN}{dE} = \frac{2EE_B}{(E + E_B)^3}, \quad E_B \approx 1 \dots 10 \text{ eV}$$

$E_B \hat{=}$ surface binding energy

- **Molecules:** Maxwell-Boltzmann distribution

$$\frac{dN}{dE} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{E}{E_M^3}} \cdot \exp\left(-\frac{E}{E_M}\right), \quad E_M \approx 0.1 \dots 0.5 \text{ eV}$$

$E_M \hat{=}$ distribution parameter (dimension : energy)

Characteristics of Sputtered Particles

- Angular distribution

- cosine distribution

$$\frac{dN}{d\Omega} = \frac{1}{\pi} \cdot \cos \theta$$

- Electronic excitation and charge

- Rotational and vibrational excitation of molecules

Dynamic SIMS ↔ Static SIMS

- **Dynamic SIMS** (high PI dose density)

- prolonged ion bombardment leads to the gradual removal of surface layers (sputtering)
⇒ determination of the depth distribution of sample species (damage induced by the collision cascade: limitation to the detection of elements)

2. Surface analysis

Sputtering of material over the surface

⇒ mass resolved secondary ion images (chemical maps)

- **Static SIMS** (low PI dose density)

def.: only negligible contribution from damaged surface areas

- reduction of the primary ion current to such an extent that sample damage is negligible
⇒ organic information can be obtained (desorption active area limits the accessible mass range)

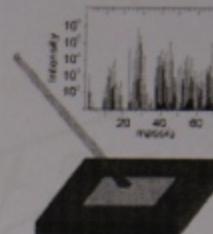
surface analysis

Modes of Operation

1. Surface Spectroscopy (static SIMS)

Application of very low primary ion dose densities

⇒ quasi non-destructive surface analysis



2. Surface Imaging

Rastering of a focused ion beam over the surface

⇒ mass resolved secondary ion images (chemical maps)

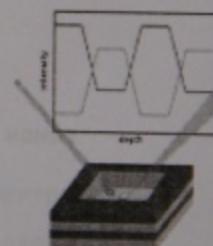


3. Depth Profiling (dynamic SIMS)

Application of high primary ion dose densities

⇒ successive removal of top surface layers

⇒ elemental in-depth distribution

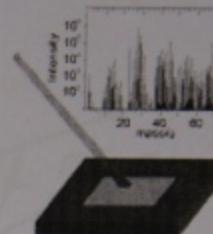


Modes of Operation

1. Surface Spectroscopy (static SIMS)

Application of very low primary ion dose densities

⇒ quasi non-destructive surface analysis



2. Surface Imaging

Rastering of a focused ion beam over the surface

⇒ mass resolved secondary ion images (chemical maps)

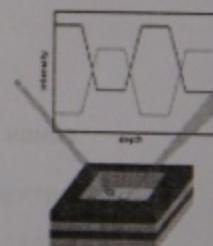


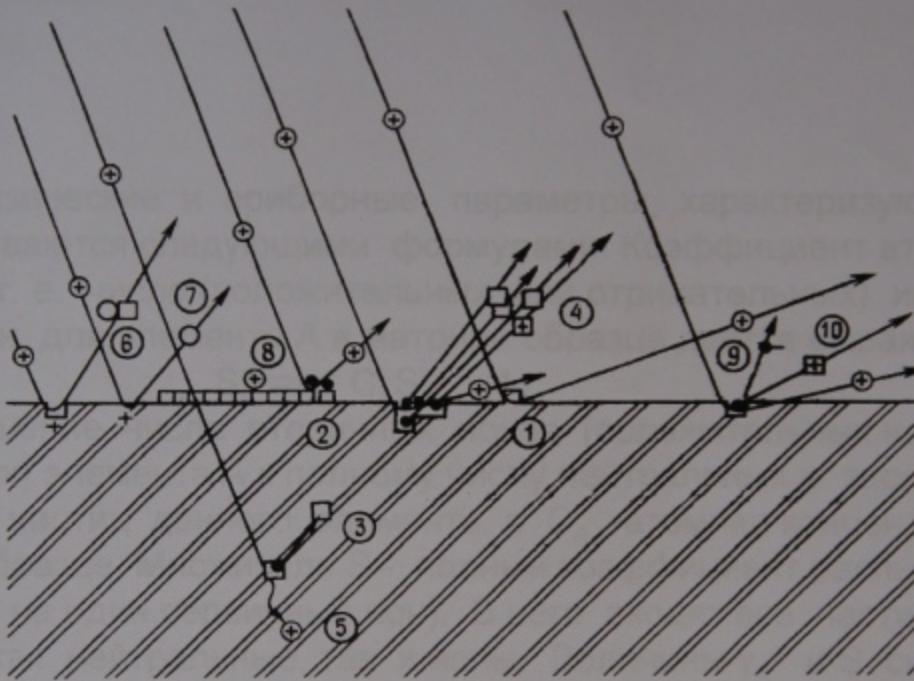
3. Depth Profiling (dynamic SIMS)

Application of high primary ion dose densities

⇒ successive removal of top surface layers

⇒ elemental in-depth distribution





- ① Рассеяние ионов на атомах
- ② Поверхностные дислокации.
- ③ Внутренние дислокации
- ④ Физическое распыление
- ⑤ Ионная имплантация

- ⑥ Химическое распыление
- ⑦ Перенос заряда
- ⑧ Адсорбция ионов
- ⑨ Эмиссия электронов
- ⑩ Эмиссия поверхностных ионизированных ионов

вторичных ионов γ_A^\pm (число ионов в секунду) выражается выражением

$$I_A^\pm = \gamma_A^\pm C_A S \quad (2)$$

Поток для monoизотопного элемента (для данного компонента ВИМС, описываемого формулой (2))

Основные физические и приборные параметры, характеризующие метод ВИМС, описываются следующими формулами. Коэффициент вторичной ионной эмиссии S_A^\pm , т. е. число (положительных или отрицательных) ионов на один падающий ион, для элемента A в матрице образца дается выражением

$$S_A^\pm = \gamma_A^\pm C_A S, \quad (1)$$

где γ_A^\pm - отношение числа вторичных ионов (положительных или отрицательных) элемента A к полному числу нейтральных и заряженных распыленных частиц данного элемента, а C_A - атомная концентрация данного элемента в образце. Множитель S - полный коэффициент распыления материала (число атомов на один первичный ион). В него входят все частицы, покидающие поверхность, как нейтральные, так и ионы. Величины γ_A^\pm и S сильно зависят от состава матрицы образца, поскольку отношение γ_A^\pm связано с электронными свойствами поверхности, а S в большой степени определяется элементарными энергиями связи или теплотой атомизации твердого тела.

Ток вторичных ионнов i_A^\pm (число ионов в секунду), измеряемый в приборе ВИМС, определяется выражением

$$i_A^\pm = \eta_A S_A^\pm I_P, \quad (2)$$

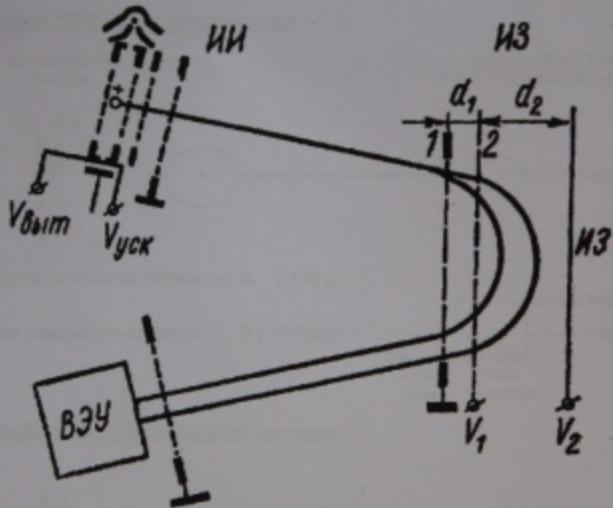
где i_A^\pm - ионный ток для моноизотопного элемента (для данного компонента многоизотопного элемента ионный ток равен $f_a i_A^\pm$, где f_a - содержание изотопа a в элементе A). Величина η_A - эффективность регистрации ионов данного изотопа в используемом приборе ВИМС. Она равна произведению эффективности переноса ионов через масс-анализатор на чувствительность ионного детектора. Множитель η_A обычно можно рассматривать как константу, не зависящую от вида элемента или массы изотопа, если энергетические распределения вторичных ионов примерно одинаковы и имеют максимум при нескольких электрон-вольтах, так что зависящее от массы изменение чувствительности детектора частиц мало. Наконец, I_P полный ток первичных ионов (число ионов в секунду), падающих на образец.

Конечно, величина I_P связана с плотностью тока первичных ионов D_P (число ионов за секунду на 1 см^2) и диаметром пучка d (см). Если для простоты принять, что сечение пучка круглое, а плотность D_P тока постоянна в пределах сечения, то

$$I_P = (0,25\pi) D_P d^2. \quad (3)$$

При существующих источниках первичных ионов, используемых в приборах ВИМС, плотность тока на образец, как правило, не превышает 100 mA/cm^2 (в случае однозарядных ионов ток 1 mA соответствует потоку $6.2 \cdot 10^{15} \text{ ион/с}$). В табл. 1 приводятся типичные значения параметров, входящих в формулы (1) - (3).

Ионное зеркало



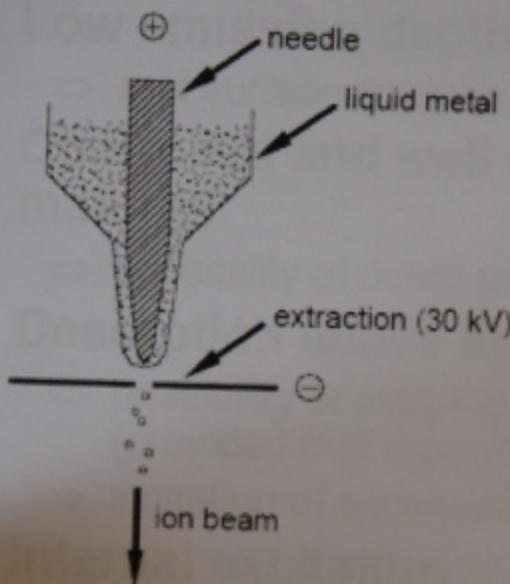
Времяпролетный масс-спектрометр с временной фокусировкой ионов по энергиям:

ИИ — источник ионов; ИЗ — ионное зеркало; ВЭУ — вторично-электронный умножитель

При $V_1 > V_0$ ионы отражаются в пространстве между сетками 1 и 2. В этом случае условие фокусировки имеет вид $L/V_0 = 2d_1/V_1$, откуда значение $d_1 = LV_1/4V_0$.

При использовании двух замедляющих промежутков ионы теряют значительную часть энергии в первом промежутке. При этом время пролета во втором промежутке оказывается достаточно большим, чтобы обеспечить компенсацию различий (за счет энергетического разброса) во времени полета в зеркале и пространстве дрейфа.

Liquid Metal Ion Source



Ion Formation

Field emission process

- Ga, In, Au_n, Bi_n, ...
- small virtual source size
- ion beams with very high brightness
- small relative energy spread
⇒ good focus quality
 - imaging with high lateral resolution
- good for cluster ions (Au_n, Bi_n, ...)

Consequences for Analysis

- **Low emission depth (≤ 3 ML)**
 - ⇒ real surface analysis
- **Controlled and well defined removal of sample material**
 - ⇒ possibility of depth profiling
- **Desorption active area ($\varnothing = 0.3 - 10$ nm)**
 - ⇒ possibility of imaging
(provided that focus of PI source is sufficiently small)
 - ⇒ limitation of accessible mass range
- **Internal excitation**
 - ⇒ sputtering of high mass molecules and fragments
- **Emission depth + sample damage**
 - ⇒ limitation to top monolayer(s)
(especially for molecular species)

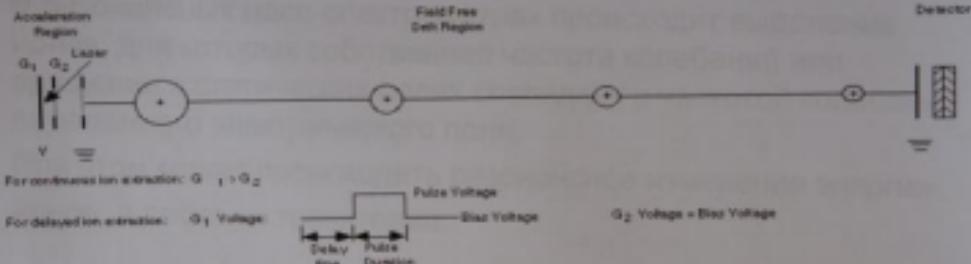
Нет метода, который полностью удовлетворял бы всем запросам всех исследователей, имеющих дело с поверхностью. Метод ВИМС не является исключением в этом отношении, но он занимает особое положение в области анализа состава объема и поверхности твердого тела, т. к. в ряде других отношений с ним не могут сравниться никакие другие методы. Высокая чувствительность к большинству элементов, возможность регистрации атомов с малыми Z и изотопического анализа, высокое разрешение по глубине при измерении профилей концентрации и возможность изучения распределения элементов по поверхности делают ВИМС методом трехмерного анализа изотопного состава твердого тела и следов

Многие задачи физики поверхности могут быть решены качественными или полуколичественными методами, поэтому, не очень высокая точность количественных оценок, обеспечиваемая методом ВИМС, компенсируется ценной качественной информацией, которую он дает. ВИМС оказывает большое влияние на микроанализ твердых тел в направлениях, имеющих как фундаментальное, так и прикладное значение. Дальнейшее развитие метода ВИМС направлено, главным образом, на решение проблемы количественного анализа и отыскания путей повышения его точности.

Ионное зеркало



Linear TOF mass spectrometer



Reflecting TOF mass spectrometer

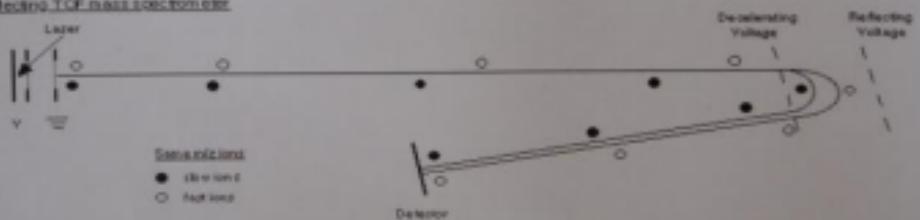


Figure 1. Basic components of a linear (upper) and reflecting (lower) TOF mass spectrometer.

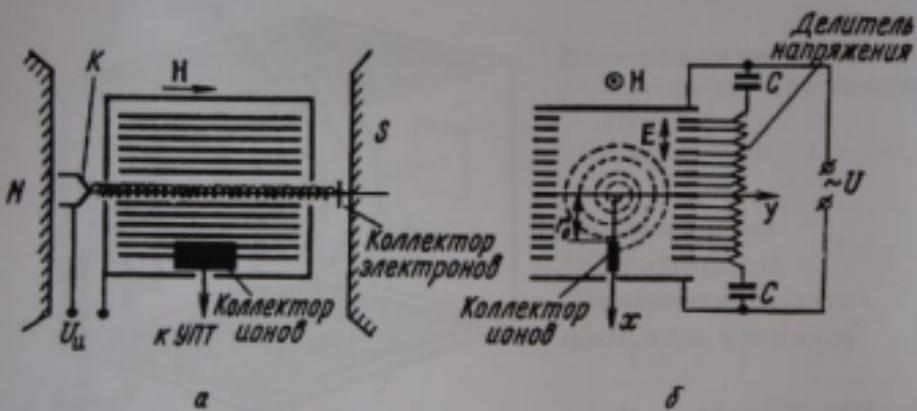
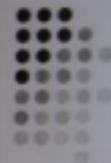


Резонансные масс-спектрометры

В резонансных масс-спектрометрах происходит выделение ионов, для которых собственная частота колебаний или вращения в статических полях совпадает с частотой колебаний переменного электрического поля.

При этом может происходить резонансное изменение энергии ионов, а также их траектории.

Омегатрон



а

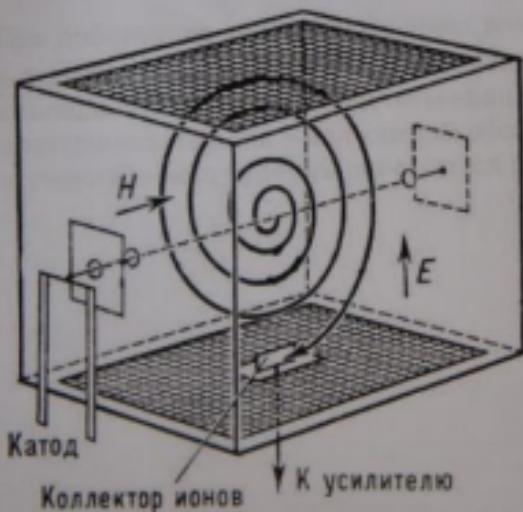
б

а – сечение в аксиальном направлении

б – сечение в радиальном направлении



Резонансные масс-спектрометры Омегатрон



В однородном магнитном поле
ионы движутся по окружности с
радиусом

$$r_0 = \sqrt{2mc^2eV / eH_0} \quad T = 2\pi r_0 / v$$

где $v = \sqrt{2eV/m}$

Период вращения

$$T = 5,19 \cdot 10^4 m / H_0$$

не зависит от скорости

где H_0 в А/м, а m в а.е.м

$$R = m / \Delta m = 2r_0 e H_0^2 / c^2 E_0 m$$

Чувствительность 10^{-11} мм рт.ст.



Резонансные масс-спектрометры Омегатрон

При добавлении переменного электрического поля, вектор напряженности которого перпендикулярен вектору напряженности магнитного поля, и при совпадении собственной частоты вращения иона с частотой колебаний электрического поля – ион каждом обороте будет увеличивать скорость и вследствие чего будет увеличиваться радиус траектории его полета.