

ПОЛУЧЕНИЯ КЛАСТЕРНЫХ ЧАСТИЦ РАЗЛИЧНОЙ СТЕХИОМЕТРИИ И ИЗУЧЕНИЯ ИХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ СВОЙСТВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫХОДОВ КЛАСТЕРНЫХ ИОНОВ Si_N^+ И ИНТЕНСИВНОСТЕЙ РАСПАДОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ВБЛИЗИ РАСПЫЛЯЕМОЙ ПОВЕРХНОСТИ

**Проф. Ташмухамедова Д.А., Хожиев Ш.Т., Эргашев И.А., Жумаев У.О., Хамрокулов
Ш.И., Кушиев Г.А., Усманова М.Б.**

I. ВВЕДЕНИЕ

II. В современном этапе развития технологии ВИМС выделяется своеобразными особенностями. Прежде всего нужно отметить, что наличия такого мощного прибора как микрондогового анализатора позволяет исследовать материалов, с различной стехиометрией. Использование современных достижений микроэлектроники – таких как микропроцессорная управления различными техническими процессами позволяет улучшить качество проводимых научных исследований, а также уменьшает время затрачиваемый для осуществления научного эксперимента. С этой точки зрения наша установка дает возможность проводить – экспериментальную работу на высшем уровне. Воспользовавшись этими возможностями мы будем усовершенствовать ВИМС установку. Будут проводится – профильный анализ по атомным слоям кристалла. Одновременно можно будет проводить – масс и энерго- анализ.

III. Следующей особенностей данной установки является малая время образования продуктов распыления. В течение очень короткого времени порядка фемто- пико секунды происходит реакция образования и распада продуктов распыления. Одновременно происходит и распыления и образования и с одновременным распадом продуктов реакции.

Развитие современных нанотехнологий существенно стимулировало интерес к эффективным методам получения кластерных частиц различной стехиометрии и изучения их фундаментальных свойств [1]. Ионное распыление [2,3] имеет ряд преимуществ перед другими способами генерации кластеров, поскольку позволяет подбором распыляемого материала и сорта бомбардирующих ионов получать кластеры, которые сложно синтезировать другими методами, а высокая доля заряженных и возбуждённых частиц обеспечивает значительное удобство проведения исследований, т.к. не требуется дополнительных средств для их возбуждения и ионизации. Вместе с тем, несмотря на уникальные возможности данного метода, природа процессов, лежащих в основе образования кластеров в процессе распыления, всё ещё остаётся не ясной даже на качественном уровне. Существующие модели образования кластеров при распылении имеют общую основу - представления о каскаде столкновений, генерируемом первичным ионом (или атомом) в кристаллической решетке твердого тела [4]. Однако ответы на вопрос о том, каким образом и в каком качестве покидают поверхность образующие кластер атомы, могут быть различными. Эти различия определили существование различных моделей образования кластеров. Так, рекомбинационные модели [5,6] предполагают, что кластер образуется в результате одновременного объединения над поверхностью распыленных атомов, если моменты времен вылета отличаются незначительно и если относительная кинетическая энергия не превышает энергии диссоциации кластера (модели статистической рекомбинации). В свою очередь, модели

прямой эмиссии рассматривают кластеры как единое целое (emission as such), которые покидают поверхность в результате передачи коррелированного импульса группе поверхностных атомов [7,8]. В тоже время модели прямой эмиссии не в состоянии объяснить наблюдаемые кинетические энергии кластеров, значительно превышающие их энергии диссоциации, а рекомбинационные модели - эмиссию частиц, содержащих более трех атомов, выходы которых в эксперименте [2,3] на несколько порядков выше теоретических. При обсуждении экспериментальных результатов многие авторы рассматривают и другие возможные механизмы. Эти механизмы построены на предположениях об образовании на поверхности мишени в месте попадания пучка ударной волны [9], процессе колебательной релаксации в объёме с высокой плотностью энергии [10], либо представлениях об испарении [11,12]. Однако преодолеть основную трудность, связанную с корректным описанием масс- и энергораспределений распыленных кластеров, данные модели также не смогли. Экспериментальные и теоретические работы, связанные с созданием механизма образования кластеров при ионной бомбардировке, были объектами ряда обзоров, например, [2,13]. В тоже время, все указанные механизмы и модели образования кластеров не учитывают мономолекулярную фрагментацию распыленных кластеров и существенную трансформацию масс- и энергоспектров кластерных ионов с момента их формирования до момента регистрации на детекторе, т.е. построены без учета релаксации внутренней энергии распыленных кластеров после эмиссии.

Недавно в работе [14] был представлен механизм комбинаторного синтеза молекулярных кластеров $\text{Si}_n\text{O}^{\cdot-}_{2n+1}$ при рекомбинации над поверхностью ионов, атомов и молекул, независимо распыленных в индивидуальных каскадах, согласно которому кластеры формируются путём последовательного присоединения продуктов распыления Si, O, SiO и SiO₂ (мономеров) к активным анионам O⁻ и Si⁻ в результате парных столкновений при их различных сочетаниях между собой. При этом кластерный ион приобретает поступательную и внутреннюю энергию (колебательную и вращательную), достаточную для обратного распада, подобно тому, как это происходит при образовании комплексных ионов в бимолекулярных газофазных реакциях [15,16].

Целью данного этапа работ в 2013 году является изучение возможностей описания в рамках механизма комбинаторного синтеза [14] процессов формирования масс-распределений распыленных гомоядерных кластеров Si_n^+ и энергоспектров кластеров Si_nO_m^- , а также теоретический и экспериментальный анализ процессов фрагментации распыленных кластерных ионов.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования процессов образования, эмиссии и фрагментации распыленных кластеров выполнялись на вторично-ионном масс-спектрометре [17,18] с двойной фокусировкой обратной геометрии Нира-Джонсона. Структурная схема экспериментального прибора представлена на Рис.2.1. Первичные ионы Xe^+ генерировались ионным источником (1) — дуоплазматроном с холодным катодом. Энергия первичных ионов составляла 8,5 кэВ и 18,5 кэВ при исследовании положительных и отрицательных вторичных кластерных ионов соответственно. После ускорения и последующей сепарации по массам в фильтре Вина (3) первичные ионы бомбардировали исследуемые мишени Si и NbC под углом 45° относительно нормали при сканировании по поверхности в растр размером 1,5×1,5 мм. Ионные токи составляли 0,4±0,5 мкА при плотности тока $\approx 10^{-4}$ А·см⁻². Для исследований изменения выходов

кремниевых и кремний-оксидных кластеров в зависимости от давления кислорода вблизи бомбардируемой поверхности нами была использована система напуска, позволяющая с помощью игольчатого натекаателя плавно изменять давление в камере бомбардировки от $2 \cdot 10^{-6}$ Па до $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Распыленные вторичные ионы ускорялись до энергии $eU_0 = 5$ кэВ, фокусировались иммерсионной линзой (8) и поступали в режиме динамического согласования [17,18] на входную щель (10) масс-анализатора (11) (стигматическая магнитная призма). Электростатический анализатор (12) расположен позади магнитной призмы и представляет собой трёхэлектродное электростатическое зеркало. Ионы выбранной массы регистрировались вторично-электронным умножителем (ВЭУ) (14) и счётчиком ионов (15).

Измерения интенсивности ионов проведены при разрешении $M/\Delta M \sim 300$. Относительная ошибка неточности измерения выхода вторичных ионов с впущенным кислородом в камеру мишени составляла $\pm 20-30\%$ и связана исключительно с неточностью измерения давления кислорода. Давление в бесполовых зонах при измерениях с впущенным кислородом в камеру мишени составляло $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ Па.

Методика исследований фрагментации основана на том, что в приборе имеются зоны [17], в которых возможна прямая регистрация распадов вторичных ионов, протекающих в различных временных диапазонах. Первая бесполовая зона S_1 - пространство между краем иммерсионного объектива и торцом магнитного анализатора (Рис.2.1) – позволяет регистрировать распады кластеров во временном диапазоне $10^{-6} - 10^{-5}$ с после эмиссии. Во второй бесполовой зоне S_2 - пространстве между выходной границей поля масс-анализатора и входной границей поля энергоанализатора – происходит фрагментация кластеров во временном диапазоне $10^{-5} - 10^{-4}$ с.

Если реакцию распада во второй бесполовой зоне S_2 представить в виде:



где M_n^\pm — масса материнского иона и m^\pm и m_0 — массы заряженного и нейтрального осколков соответственно, то кинетическая энергия E_f образующегося в зоне S_2 заряженного осколка равна:

$$E_f = \frac{m^\pm}{M_n^\pm} eU_0, \quad (2.2)$$

где U_0 — напряжение ускорения, приложенное к образцу (обычно 5000 В).

Осколочные ионы, образовавшиеся в результате реакции (2.1) в первой бесполовой зоне S_1 , можно зарегистрировать путем настройки масс-анализатора на пропускание ионов с кажущейся массой [17]:

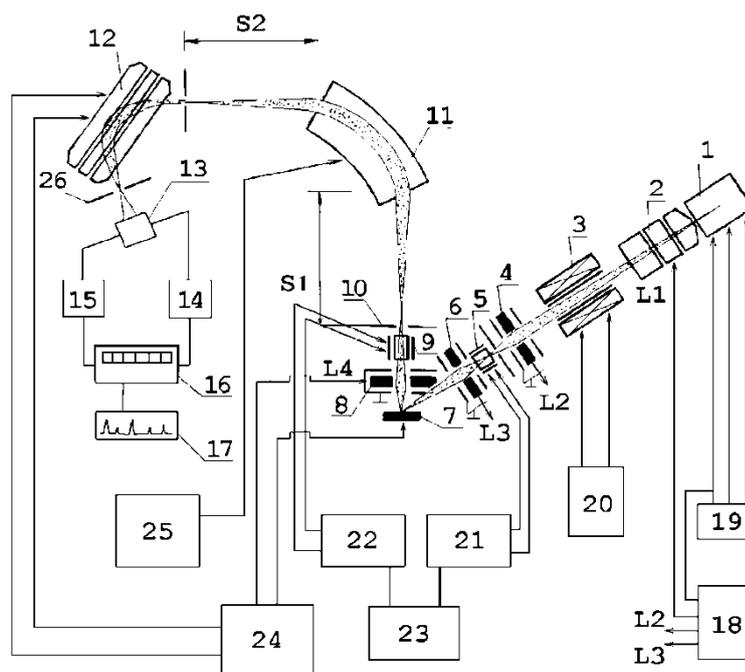


Рис. 2.1. Схема масс-анализатора вторичных ионов:

1 - Ионный источник; 2,4,6 - Линзы фокусировки первичного пучка (L1,L2,L3 соответственно); 3 - Фильтр Вина; 5 - Система сканирования первичного пучка по поверхности образца; 7 - Исследуемый образец; 8 - Линза фокусировки вторичного пучка (L4); 9 - Система отклонения вторичного пучка; 10,26 - Диафрагмы; 11 - Магнитный анализатор; 12 - Энергоанализатор; 13 - Переключатель УПТ-ВЭУ; 14 - Усилитель постоянного тока (УПТ); 15 - Вторичный электронный умножитель (ВЭУ); 16 - Счетчик импульсов; 17 - Самописец; 18 - Блок высокого напряжения и питания линз; 19 - Блок питания ионного источника; 20 - Блок питания фильтра Вина; 21 - Блок управления сканировкой первичного пучка; 22 - Блок управления сканировкой вторичного пучка; 23 - Блок согласования 21 и 22; 24 - Блок питания мишени и энергоанализатора; 25 - Блок управления магнитом; S1 и S2-Бесполевые зоны масс-анализатора.

$$M^* = \frac{(m^\pm)^2}{M_n^\pm}, \quad (2.3)$$

при одновременной настройке энергоанализатора на энергию E_f , определяемую соотношением (2.2).

Для характеристики изучаемого процесса распада кластеров использована величина эффективности мономолекулярной фрагментации. Если реакцию фрагментации в выбранной для исследования бесполевой зоне масс-спектрометра представить в виде (2.1), то вероятность фрагментации P в процентах можно записать как:

$$P = \frac{I_f(m^\pm)}{I_m(M_n^\pm) + \sum I_i(m^\pm)} \times 100\%, \quad (2.4)$$

где $I_f(m^\pm)$ — интенсивность осколочных ионов, рождаемых в данной бесполовой зоне прибора, $I_m(M_n^\pm)$ — интенсивность «стабильных» ионов, дошедших до детектора без фрагментации, $\sum I_i(m^\pm)$ — сумма интенсивностей осколочных ионов, образованных в процессе фрагментации в зоне ускорения и обеих бесполовых зонах прибора. Поскольку в большинстве случаев интенсивность «стабильных» ионов $I_m(M_n^\pm)$ значительно превышает сумму фрагментов, возможно использование упрощённой формулы:

$$P = \frac{I_f(m^\pm)}{I_m(M_n^\pm) + I_f(m^\pm)} \times 100\%. \quad (2.4a)$$

В соответствии с Календарным планом работ на 2013 год нами были проведены исследования зависимостей интенсивностей выходов кластерных ионов Si_n^+ от давления кислорода в камере бомбардировки. Одним из основных положений механизма комбинаторного синтеза [14] является взаимная обратимость реакций формирования распыленных кластеров и их мономолекулярного распада: наблюдаемые в эксперименте реакции мономолекулярной фрагментации с образованием исходных продуктов, по существу, являются обратными реакциям, формирующим кластер путём комбинаторных химических реакций. В рамках механизма [14] процесс эволюции кластерных ионов можно разделить, таким образом, на две стадии: на первой происходит образование кластеров с их одновременной активацией, а на второй — спонтанный распад активированных кластеров:



где k и τ — константа скорости реакции образования активированного кластера и время его жизни до распада соответственно. Мономолекулярная фрагментация кластерных ионов, впервые наблюдавшаяся в 1983 году Стендингом с сотрудниками для комплексов $[(\text{CsI})_n\text{Cs}]^+$ [19], а в нашей группе — для металлических кластеров [20,21], рассматривается как вторая половина (3.2) бимолекулярной химической реакции. Каналы распада кластеров в соответствии с [14] указывают, таким образом, на то, из каких исходных кластеров образуется данный кластерный ион.

Учитывая процессы (3.1) и (3.2), напишем уравнение баланса для концентрации частиц:

$$d[(XY^\pm)^\#]/dt = [X][Y^\pm] k_{\text{закв}} - [(XY^\pm)^\#]/\tau \quad (3.3)$$

где $[A]$ — концентрация частиц данного сорта. Поскольку в эксперименте мы имеем дело со значительно большими временами, чем процесс (3.1), то можно предположить, что концентрация $[X]$ и $[Y^\pm]$ в обратной реакции (3.2) будет пропорциональна концентрации этих частиц в прямой реакции (3.1). Сравнивая зависимости интенсивностей выходов кластерных ионов XY^\pm , их «исходных» кластерных ионов Y^\pm и фрагментных ионов XY_D^\pm , образующихся в бесполовых зонах прибора S_1 и S_2 , мы можем, таким образом, описать формирование различных групп кластерных ионов в рамках механизма комбинаторного синтеза [14], что ниже проведено для кластеров Si_n^+ .

На Рис.3.1 представлен характерный масс-спектр Si_n^+ при распылении кремния ионами Xe^+ с энергией 8,5 кэВ без напуска кислорода на распыляемую поверхность при

остаточном давлении не более $P=2 \cdot 10^{-6}$ Па. Данное масс-распределение соответствует полученным ранее [22,23] и характеризуется монотонным спадом интенсивностей с усилением выхода кластеров Si_4^+ и Si_6^+ . Как указывалось в [22,23], кластеры Si_n^+ с $n > 11$ при ионном распылении поверхности кремния не наблюдаются. В процессе напуска кислорода в камеру образцов масс-спектр Si_n^+ существенно трансформируется с ростом давления (Рис.3.2): выход мономеров монотонно возрастает, выходы кластеров Si_n^+ с $n \geq 7$, напротив, спадают; интенсивности же кластеров Si_n^+ с $n=2, \dots, 7$ имеют максимумы выходов, лежащие при различных давлениях. При этом интенсивности ионов кислорода и гетероядерных кластеров $Si_nO_m^+$ с ростом давления увеличиваются (Рис.3.3). Указанные закономерности зависимости выходов Si_n^+ и $Si_nO_m^+$ от давления кислорода вблизи мишени согласуются с данными [24], которые получены при распылении Si ионами аргона. При достижении давления кислорода $P=5 \cdot 10^{-3}$ Па распределение интенсивностей выходов кластеров Si_n^+ и $Si_nO_m^+$ имеет вид, представленный на Рис.3.4, и соответствует описанному нами ранее в [25].

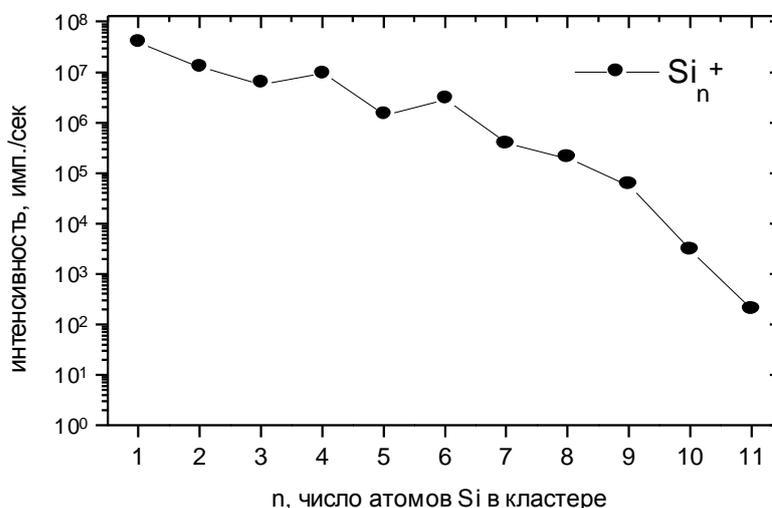


Рис.3.1. Масс-спектр Si_n^+ при распылении кремния ионами He^+ с энергией 8,5 кэВ без напуска кислорода.

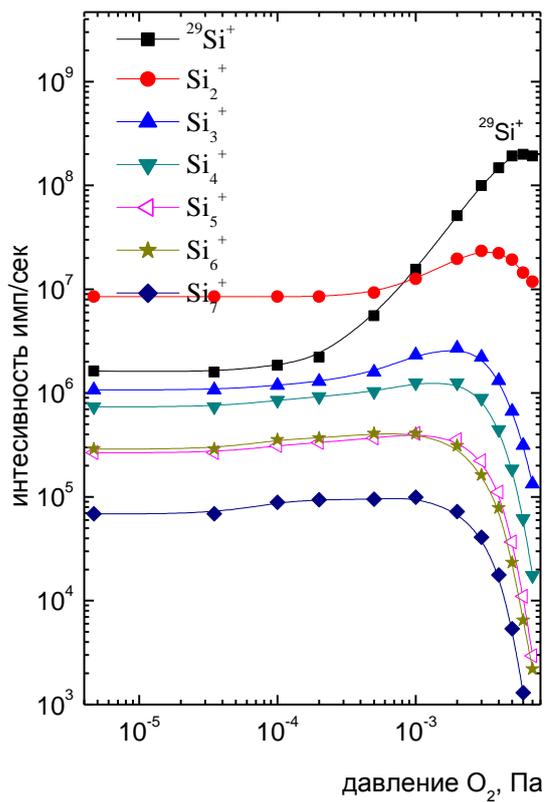


Рис.3.2. Изменение выходов кластерных ионов Si_n^+ от давления кислорода в камере бомбардировки.

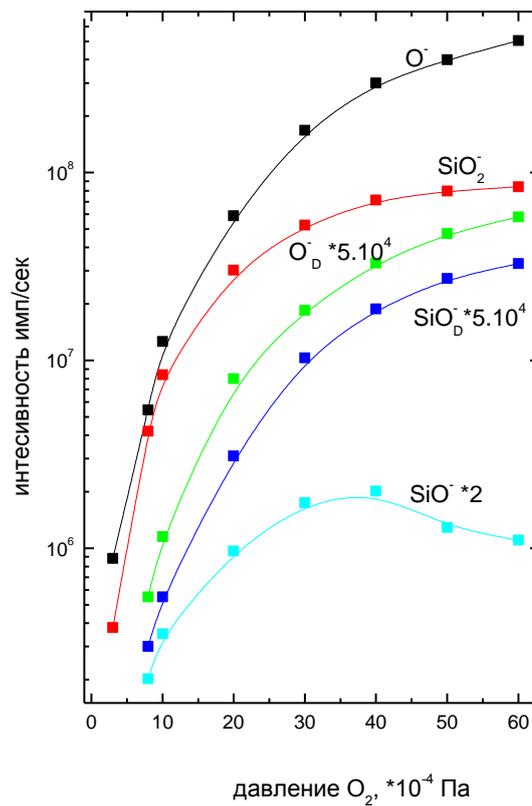


Рис.3.3. Изменение выходов ионов кислорода и гетероядерных кластеров Si_nO_m^+ от давления кислорода в камере бомбардировки.

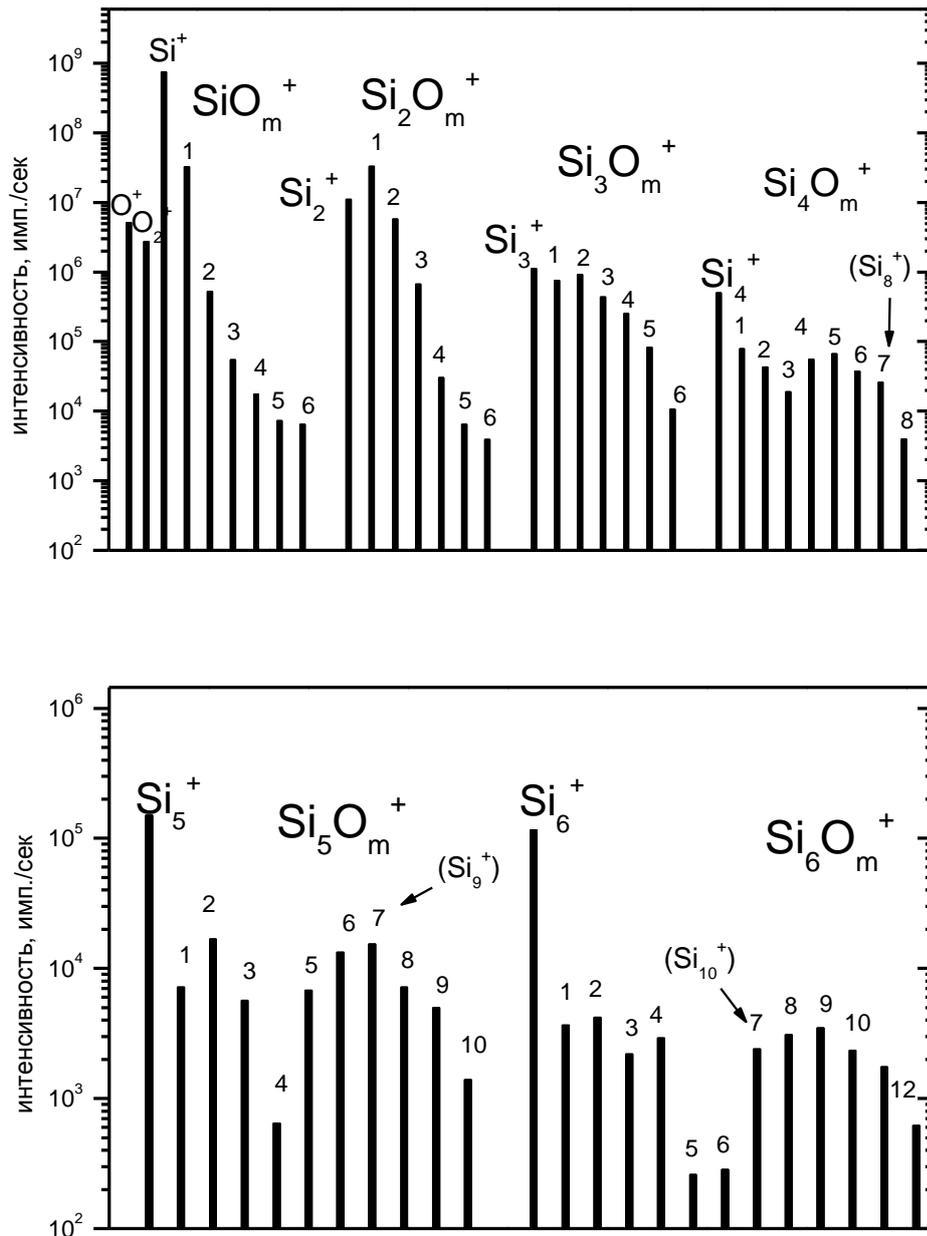


Рис.3.4. Диаграмма выходов положительных кластерных ионов Si_n^+ и Si_nO_m^+ при распылении поверхности Si ионами Xe⁺ и давления кислорода $P=5 \cdot 10^{-3}$ Па, сгруппированных в зависимости от числа атомов кремния n в кластере.

Чтобы описать формирование кластеров Si_n^+ в реакциях комбинаторного синтеза, нами были исследованы каналы фрагментации Si_n^+ по всем стехиометрически возможным направлениям, которые, как указывалось выше, являются обратными по отношению к каналам образования данных кластеров. В Таблице 3.1 представлены основные направления распадов Si_n^+ , изученные нами при максимальном давлении O₂ в камере $P=5 \cdot 10^{-3}$ Па. Как видно из полученных данных, для большинства Si_n^+ характерно наличие нескольких фрагментационных каналов, что отражает комбинаторный характер [14] процесса образования данных кластеров: синтез Si_n^+ происходит в нескольких одновременно и параллельно идущих цепных реакциях по различным каналам. При этом

одно из направлений распада в большинстве случаев является превалирующим: так, для кластеров Si_n^+ с $n=1-8$ преобладающим является распад с выбросом нейтрального атома Si.

Пусть для кластера Si_n^+ наблюдается основной канал распада вида:



где τ – время жизни кластерного иона Si_n^+ до распада. Как следует из (3.3) и (3.4), изменение интенсивности выхода кластера Si_n^+ с ростом давления кислорода вследствие обратимости реакций образования и распада должно зависеть от концентрации заряженных Si_{n-k}^+ и нейтральных Si_k частиц. В то же время, как указывается в [15,16], если в реакции образования концентрация одной из двух компонент значительно больше, то концентрация конечного продукта пропорциональна концентрации меньшего из реагентов, т.е. уравнение концентрации является уравнением первой степени. Известно [2,3], что основную долю в распыленной ионной компоненте, как правило, составляют атомарные ионы, а среди кластерных ионов – димеры и тримеры. В нашем случае для кластеров Si_n^+ это подтверждается данными, представленными на Рис.3.1. С другой стороны, вероятность ионизации распыленных атомарных частиц в большинстве случаев составляет величину порядка 10^{-3} [4], и лишь с использованием специальных методик её удаётся поднять на один-два порядка [26]. Следовательно, в наших экспериментальных условиях основной выход продуктов распыления дают нейтральные атомы Si, и интенсивности кластерных ионов Si_n^+ с $n=1-8$ должны быть, таким образом, пропорциональны выходам положительно заряженных Si_{n-1}^+ и фрагментным ионам $Si_{(n-1)D}^+$, которые для Si_n^+ с $n=1-8$ являются основными продуктами распада (Табл.3.1).

Таблица 3.1. Каналы распадов кластеров Si_m^+ ($m=2-12$), распыленных ионами Xe^+ с поверхности Si при напуске O_2 в камеру бомбардировки до давления $P=5 \cdot 10^{-3} \text{Pa}$:

I_0 – интенсивность «стабильных» кластеров в имп/с, P_{II} – вероятность распада во второй бесполовой зоне S_2 (%), P_I – вероятность распада в первой бесполовой зоне S_1 .

Матер ион	Канал распада	Осколоч. ион	Нейтрал. фрагмент	I_0	$P_{II}, \times 10^{-3}$	$P_I, \times 10^{-3}$
Si_2^+	$\text{Si}^+ + \text{Si}$	Si^+	Si	$1,61 \cdot 10^7$	11,80	53,42
Si_3^+	$\text{Si}_2^+ + \text{Si}$	Si_2^+	Si	$2,54 \cdot 10^6$	29,04	154,35
	$\text{Si}^+ + \text{Si}_2$	Si^+	Si_2		3,62	18,90
Si_4^+	$\text{Si}^+ + \text{Si}_3$	Si^+	Si_3	$1,33 \cdot 10^6$	3,07	7,47
	$\text{Si}_2^+ + \text{Si}_2$	Si_2^+	Si_2		6,68	151,48
	$\text{Si}_3^+ + \text{Si}$	Si_3^+	Si		7,41	263,38
Si_5^+	$\text{Si}^+ + \text{Si}_4$	Si^+	Si_4	$1,59 \cdot 10^5$	2,62	1,54
	$\text{Si}_2^+ + \text{Si}_3$	Si_2^+	Si_3		0,05	26,18
	$\text{Si}_3^+ + \text{Si}_2$	Si_3^+	Si_2		14,42	77,63
	$\text{Si}_4^+ + \text{Si}$	Si_4^+	Si		319,95	1961,68
Si_6^+	$\text{Si}^+ + \text{Si}_5$	Si^+	Si_5	$1,35 \cdot 10^5$	2,17	1,12
	$\text{Si}_2^+ + \text{Si}_4$	Si_2^+	Si_4		2,81	11,26
	$\text{Si}_3^+ + \text{Si}_3$	Si_3^+	Si_3		9,57	33,19
	$\text{Si}_4^+ + \text{Si}_2$	Si_4^+	Si_2		23,65	111,68
	$\text{Si}_5^+ + \text{Si}$	Si_5^+	Si		321,49	2222,22
Si_7^+	$\text{Si}^+ + \text{Si}_6$	Si^+	Si_6	$7,55 \cdot 10^4$	1,06	1,59
	$\text{Si}_2^+ + \text{Si}_5$	Si_2^+	Si_5		1,28	5,38
	$\text{Si}_3^+ + \text{Si}_4$	Si_3^+	Si_4		3,73	20,86
	$\text{Si}_4^+ + \text{Si}_3$	Si_4^+	Si_3		13,55	54,08
	$\text{Si}_5^+ + \text{Si}_2$	Si_5^+	Si_2		15,42	201,07
	$\text{Si}_6^+ + \text{Si}$	Si_6^+	Si		826,76	5035,21
Si_8^+	$\text{Si}^+ + \text{Si}_7$	Si^+	Si_7	$2,55 \cdot 10^4$	3,04	1,52
	$\text{Si}_2^+ + \text{Si}_6$	Si_2^+	Si_6		0,88	6,17
	$\text{Si}_3^+ + \text{Si}_5$	Si_3^+	Si_5		2,72	10,51
	$\text{Si}_4^+ + \text{Si}_4$	Si_4^+	Si_4		8,63	6764,71
	$\text{Si}_5^+ + \text{Si}_3$	Si_5^+	Si_3		9,47	39,10
	$\text{Si}_6^+ + \text{Si}_2$	Si_6^+	Si_2		45,12	215,45
	$\text{Si}_7^+ + \text{Si}$	Si_7^+	Si		1218,75	9117,19

Таблица 3.1 (продолжение).

Матер ион	Канал распада	Осколоч. ион	Нейтрал. фрагмент	I_0	$P_{II}, \times 10^{-3}$	$P_I, \times 10^{-3}$
Si_9^+	$Si^+ + Si_8$	Si^+	Si_8	$1,97 \cdot 10^4$	2,00	3,51
	$Si_2^+ + Si_7$	Si_2^+	Si_7		1,02	2,54
	$Si_3^+ + Si_6$	Si_3^+	Si_6		3,03	29,29
	$Si_4^+ + Si_5$	Si_4^+	Si_5		5,76	34,56
	$Si_5^+ + Si_4$	Si_5^+	Si_4		12,82	46,67
	$Si_6^+ + Si_3$	Si_6^+	Si_3		414,51	2435,23
	$Si_7^+ + Si_2$	Si_7^+	Si_2		22,40	109,38
	$Si_8^+ + Si$	Si_8^+	Si		129,26	797,87
Si_{10}^+	$Si_2^+ + Si_8$	Si_2^+	Si_8	5200	7,62	3,81
	$Si_3^+ + Si_7$	Si_3^+	Si_7		15,39	46,15
	$Si_4^+ + Si_6$	Si_4^+	Si_6		31,86	165,27
	$Si_5^+ + Si_5$	Si_5^+	Si_5		21,78	1675,25
	$Si_6^+ + Si_4$	Si_6^+	Si_4		895,34	4775,17
	$Si_7^+ + Si_3$	Si_7^+	Si_3		21,87	89,46
	$Si_8^+ + Si_2$	Si_8^+	Si_2		13,86	47,53
	$Si_9^+ + Si$	Si_9^+	Si		53,64	139,85
Si_{11}^+	$Si_2^+ + Si_9$	Si_2^+	Si_9	900	233,33	222,22
	$Si_3^+ + Si_8$	Si_3^+	Si_8		113,64	147,73
	$Si_4^+ + Si_7$	Si_4^+	Si_7		140,52	58,55
	$Si_5^+ + Si_6$	Si_5^+	Si_6		224,87	171,96
	$Si_6^+ + Si_5$	Si_6^+	Si_5		694,01	525,76
	$Si_7^+ + Si_4$	Si_7^+	Si_4		1636,36	8363,64
	$Si_8^+ + Si_3$	Si_8^+	Si_3		121,55	751,38
	$Si_9^+ + Si_2$	Si_9^+	Si_2		97,56	158,54
	$Si_{10}^+ + Si$	Si_{10}^+	Si		577,47	1774,65

На Рис.3.5 приведена зависимость выходов ионов Si^+ и Si_2^+ от давления O_2 в камере бомбардировки, а также интенсивности фрагментных ионов Si_D^+ , образующихся при распадах Si_2^+ в беспольных зонах прибора S_1 и S_2 в реакциях вида:



Как видно из рисунка, зависимости интенсивностей фрагментных ионов Si_D^+ в обоих временных диапазонах хорошо коррелируют с выходом атомарного иона Si^+ , измеренного здесь по изотопу $^{29}Si^+$. Данное совпадение зависимостей интенсивностей распяленного заряженного мономера Si^+ и фрагментов Si_D^+ служит прямым экспериментальным подтверждением образования димеров Si_2^+ в реакциях:



Вместе с тем, изменение выхода Si_2^+ от давление кислорода отлично от изменения интенсивностей как атомарного Si^+ , так и фрагментных ионов Si_D^+ . Данное отличие, по-видимому, связано с особенностями процессов фрагментации возбуждённого димера Si_2^+ . Действительно, димер имеет всего лишь одну связь, вследствие чего накопление

избыточной энергии возбуждения затруднено. Это, в свою очередь, может существенно изменить скорость протекания процессов распада у димеров и приводить к нарушению прямой пропорциональности между наблюдаемыми в нашем экспериментальном временном диапазоне регистрации «стабильных» частиц спустя $t > 10^{-3}$ с после их эмиссии выходами Si_2^+ с одной стороны, и измеренными интенсивностями атомарного Si^+ и фрагментов Si_D^+ с другой.

Как видно из Табл.3.1, для тримера Si_3^+ вероятность распада по каналу



примерно на порядок ниже фрагментации по основному каналу



Следовательно, в соответствии в [14], кластеры Si_3^+ образуются, в основном, в реакциях:



тогда как вклад в формирование выходов Si_3^+ обратных (3.6) реакций с участием заряженного мономера Si^+ , идущих одновременно и параллельно с (3.7б), незначителен. На Рис.3.6 приведена зависимость выходов ионов Si_3^+ и Si_2^+ от давления O_2 в камере бомбардировки, а также интенсивности фрагментных ионов Si_{2D}^+ , образующихся при распадах Si_3^+ в беспольных зонах прибора S_1 и S_2 в реакциях (3.7a). Как видно из рисунка, зависимости интенсивностей Si_3^+ и Si_2^+ от давления O_2 в значительной мере схожи, однако их максимальные выходы наблюдаются при разных давлениях. Что касается

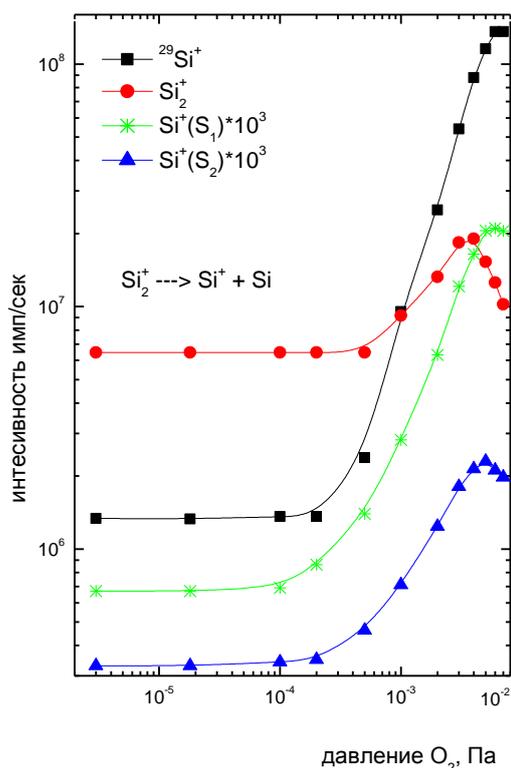


Рис.3.5. Зависимость от давления O_2 в камере бомбардировки выходов ионов Si^+ и Si_2^+ и фрагментных ионов Si_D^+ при распадах Si_2^+ в беспольных зонах.

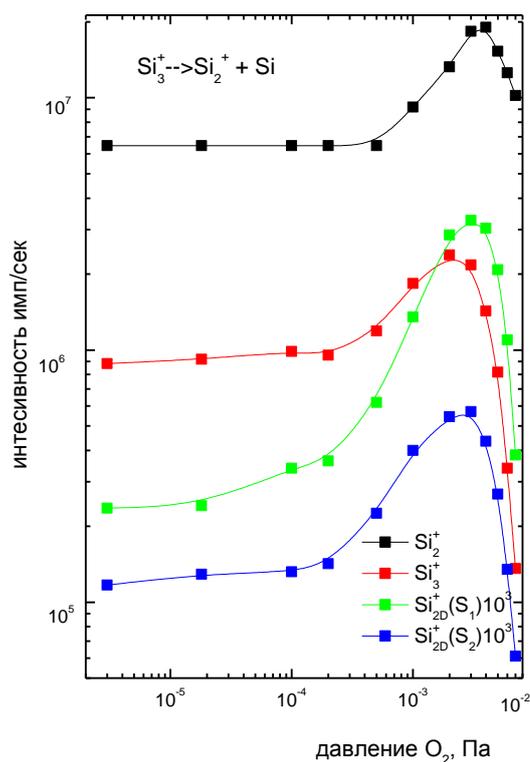


Рис.3.6. Зависимость от давления O_2 в камере бомбардировки выходов ионов Si_3^+ и Si_2^+ и фрагментных ионов Si_{2D}^+ при распадах Si_3^+ в беспольных зонах.

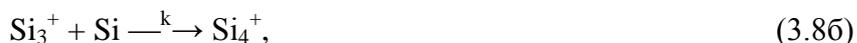
осколочных ионов $\text{Si}_{2\text{D}}^+$, то распределение $\text{Si}_{2\text{D}}^+$ для распадов в зоне S_2 в основном совпадает с распределением выходов тримеров Si_3^+ . В то же время, максимальное значение $\text{Si}_{2\text{D}}^+$ для распадов в зоне S_1 наблюдается при том же давлении, что и у Si_2^+ .

В целом, указанный вид зависимостей интенсивностей стабильных ионов Si_3^+ и Si_2^+ и фрагментов $\text{Si}_{2\text{D}}^+$ также служит экспериментальным подтверждением образования тримеров Si_3^+ при присоединении атома Si к иону Si_2^+ в реакциях (3.7б). Что касается наблюдаемых различий в экспериментальных распределениях, в частности, для распадных ионов $\text{Si}_{2\text{D}}^+$ в зоне S_1 , то здесь необходимо учитывать следующее. Во-первых, как и у димера Si_2^+ , у кластера Si_3^+ мало колебательных степеней свободы. Следовательно, и аккумуляция энергии возбуждения, необходимой для последующей фрагментации, в данном случае также затруднена, что отражается на константах скорости распада и временах жизни кластера Si_3^+ . Это приводит к тому, что соответствие между интенсивностями «стабильных» кластеров и фрагментами наблюдается только при распадах во второй бесполовой зоне S_2 , происходящих во временном окне $t \sim 10^{-4}$ с после эмиссии, близком ко времени регистрации «стабильных» кластеров, дошедших до детектора без распада. Во-вторых, как отмечено в [15,16], в области давлений $P < 10^{-4}$ Па закон первой степени для зависимости концентрации продуктов от концентрации реагентов может нарушаться, что и наблюдается нами в распределении $\text{Si}_{2\text{D}}^+$ для распадов в зоне S_1 .

На Рис.3.7 представлена зависимость от давления кислорода в камере выходов кластерных ионов Si_3^+ , Si_4^+ и интенсивностей фрагментных ионов $\text{Si}_{3\text{D}}^+$, образующихся при распадах Si_4^+ по основному фрагментационному каналу



в зонах S_1 и S_2 . Как видно из рисунка, интенсивности фрагментов $\text{Si}_{3\text{D}}^+$ практически полностью повторяют зависимость выходов стабильного иона Si_3^+ . Наличие у тетрамера Si_4^+ большего, чем у тримера Si_3^+ , количества колебательных степеней свободы приводит к прямой пропорциональности интенсивностей «стабильных» кластеров Si_3^+ и Si_4^+ , и фрагментных ионов $\text{Si}_{3\text{D}}^+$. Вероятность образования кластерного иона Si_4^+ является, таким образом, прямо пропорциональной интенсивностям Si_3^+ и $\text{Si}_{3\text{D}}^+$, что подтверждает его образование в результате присоединения нейтрального атома Si к кластерному иону Si_3^+ в реакциях вида



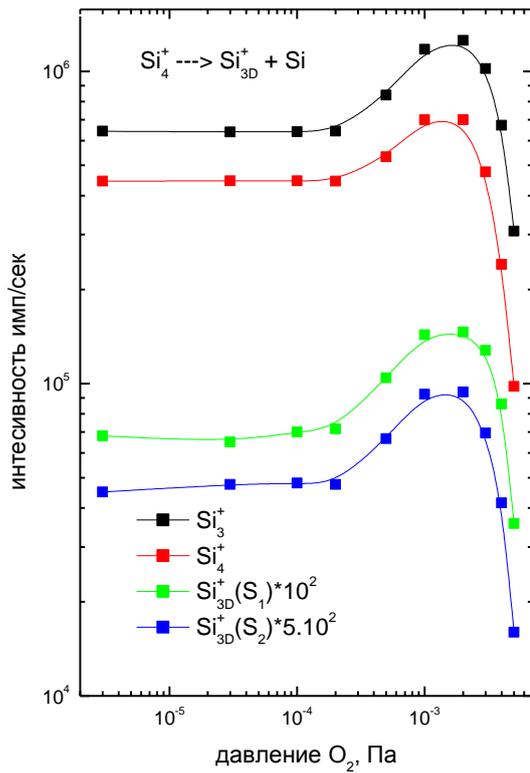


Рис.3.7. Зависимость от давления O_2 в камере бомбардировки выходов ионов Si_3^+ и Si_4^+ и фрагментных ионов Si_{3D}^+ при распадах Si_4^+ в бесполевых зонах. где k - константа скорости реакции образования Si_4^+ .

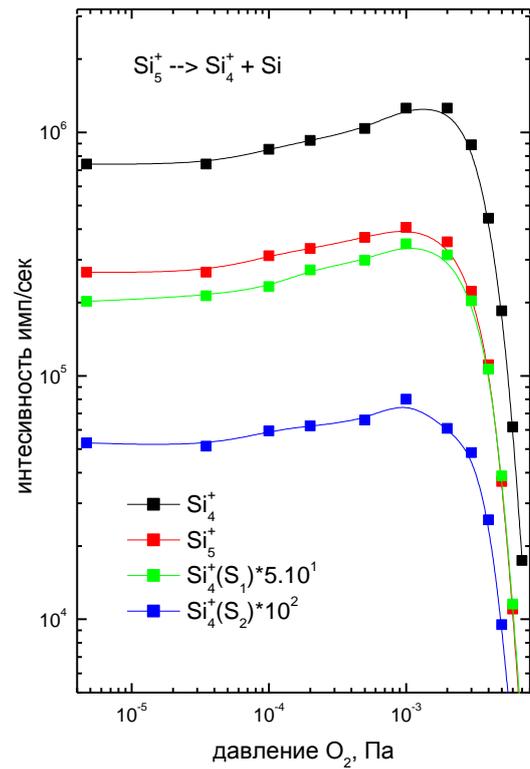


Рис.3.8. Зависимость от давления O_2 в камере бомбардировки выходов ионов Si_5^+ и Si_4^+ и фрагментных ионов Si_{4D}^+ при распадах Si_5^+ в бесполевых зонах.

На Рис.3.8 приведена зависимость интенсивностей кластеров Si_5^+ и Si_4^+ от давления O_2 в камере бомбардировки, а также фрагментов Si_{4D}^+ , образующихся при распадах Si_5^+ в бесполевых зонах прибора S_1 и S_2 в реакциях



Как видно из данного рисунка, распределения интенсивностей «стабильных» кластерных ионов Si_5^+ и Si_4^+ и фрагментных ионов Si_{4D}^+ в обеих зонах идентичны в пределах точности эксперимента, что свидетельствует об образовании Si_5^+ в обратных по отношению к (3.9a) реакциях



На Рис.3.9 показаны зависимости от давления кислорода вблизи поверхности выходов кластеров Si_5^+ и Si_6^+ , а также интенсивностей фрагментных ионов Si_{5D}^+ при распадах Si_5^+ в бесполевых зонах:



Как и в предыдущем случае, в пределах точности эксперимента распределения интенсивностей «стабильных» кластерных ионов Si_5^+ и Si_6^+ и фрагментных ионов Si_{5D}^+ в обеих зонах идентичны. Таким образом, образование Si_6^+ происходит в реакциях



При анализе указанных распределений, однако, следует иметь в виду, что ту же самую массу $M=168$ а.е.м., что и кластер Si_6^+ , может иметь и гетероядерный кластер Si_2O_7^+ . В то же время, интенсивности кластеров Si_2O_m^+ достаточно быстро спадают с ростом m (Рис.3.4), и выходы кластеров Si_2O_7^+ должны быть незначительны. Анализ распределений на Рис.3.9 подтверждает данное предположение: изменения выходов кластеров с массой $M=168$ а.е.м. совпадают с выходами кластеров Si_5^+ и с интенсивностями фрагментных ионов Si_{5D}^+ . Следовательно, основной вклад в интенсивность пика с массой $M=168$ а.е.м. дают именно гомоядерные кремниевые кластеры Si_6^+ , тогда как вклад гетероядерных кластеров Si_2O_7^+ не играет существенной роли. Данный анализ показывает, что идентификация пика в масс-спектре может быть произведена на основе изучения процессов распада кластеров, что представляет значительный интерес для решения прикладных задач масс-спектрометрии.

Результаты аналогичных исследований образования и фрагментации кластерных ионов Si_7^+ показаны на Рис.3.10. Как видно из полученных данных, интенсивности фрагментных ионов Si_{6D}^+ , образующихся в бесполовых зонах при распадах

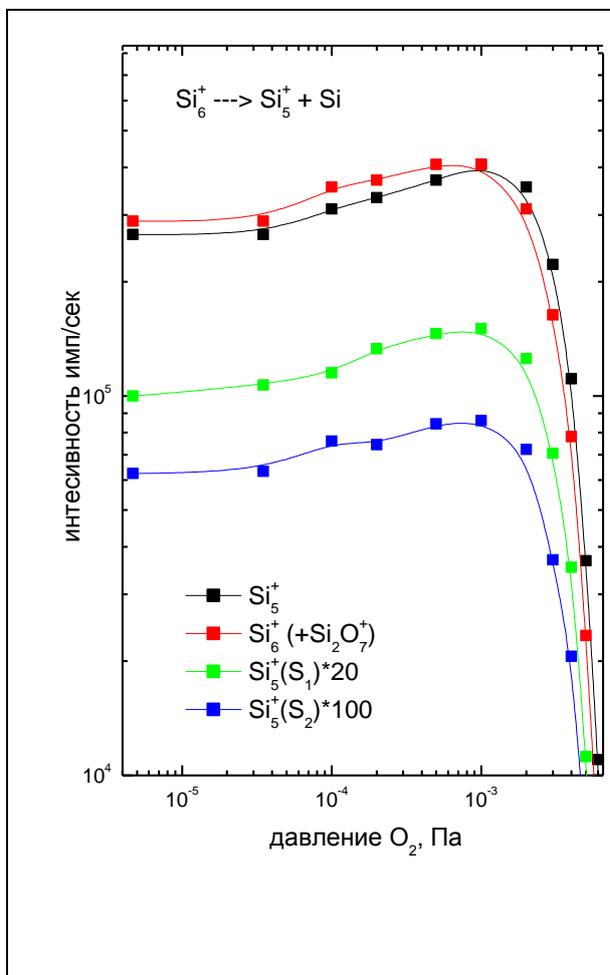


Рис.3.9. Зависимость от давления O_2 в камере бомбардировки выходов ионов Si_5^+ и Si_6^+ и фрагментных ионов Si_{5D}^+ при распадах Si_6^+ в бесполовых зонах.

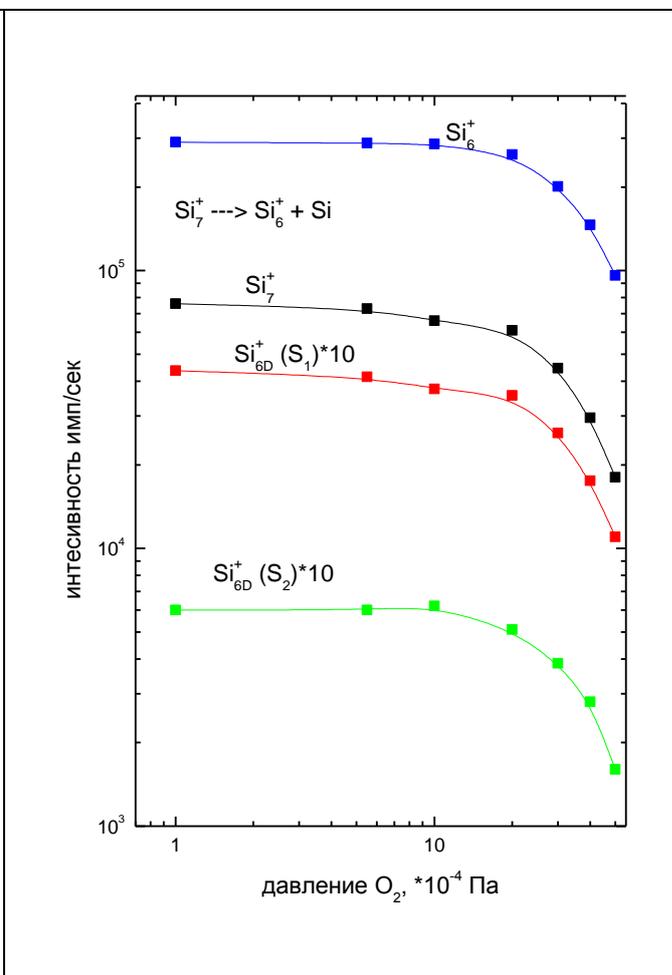


Рис.3.10. Зависимость от давления O_2 в камере бомбардировки выходов ионов Si_7^+ и Si_6^+ и фрагментных ионов Si_{6D}^+ при распадах Si_7^+ в бесполовых зонах.



в данном случае также в пределах точности эксперимента хорошо коррелируют с выходами «стабильных» кластерных ионов Si_6^+ и Si_7^+ , что подтверждает механизм образования кластеров Si_7^+ в реакциях



Необходимо отметить, что одинаковую с Si_7^+ массу $M=196$ а.е.м. имеет также гетероядерный кластер Si_3O_7^+ . Однако интенсивности выходов кластеров Si_3O_m^+ достаточно быстро спадают с ростом m (Рис.3.4), а приведённое на Рис.3.10 изменение интенсивности пика $M=196$ а.е.м. с ростом давления кислорода характерно именно для гомоядерного кремниевого кластера Si_7^+ .

Дальнейший анализ механизма формирования масс-распределений распыленных кластеров Si_n^+ с $n>7$ связан со значительными экспериментальными трудностями. Интенсивности гетероядерных оксидных кластеров Si_nO_m^+ с ростом давления кислорода в камере становятся сопоставимыми с выходами гомоядерных Si_n^+ . Так, из Рис.3.2 следует, что при давлении O_2 $P=5 \cdot 10^{-3}$ Па интенсивности пиков Si_4O_m^+ с ростом m не являются более пренебрежимо малыми, и наблюдаемый пик с $M=224$ а.е.м. является суперпозицией выходов гомоядерного Si_8^+ и оксидного Si_4O_7^+ . Суммарная интенсивность данного пика начинает превышать выход Si_7^+ , что при распылении чистой неокисленной поверхности кремния не наблюдается (Рис.3.1). На Рис.3.11 представлена зависимость от давления кислорода интенсивности соответствующего массе кластера Si_8^+ пика с $M=224$ а.е.м. и фрагментных пиков Si_{7D}^+ при распадах



Как видно из данного рисунка, с ростом давления в камере величина пика начинает возрастать, тогда как интенсивности фрагментов Si_{7D}^+ падают. Подобный вид распределения осколочных ионов позволяет сделать вывод, что образование Si_8^+ также происходит в обратных (3.12a) реакциях



однако количественный анализ данного соответствия становится затруднён. Необходимо отметить также, что дополнительные сложности связаны с тем, что у кластеров Si_n^+ с $n=9-11$ имеется несколько сопоставимых по вероятности направлений распада, т.е. комбинаторный характер механизма их образования проявляется более явно. Следовательно, необходимо сопоставлять одновременно интенсивности в нескольких каналах, что также связано с определёнными сложностями, особенно ввиду отмеченного

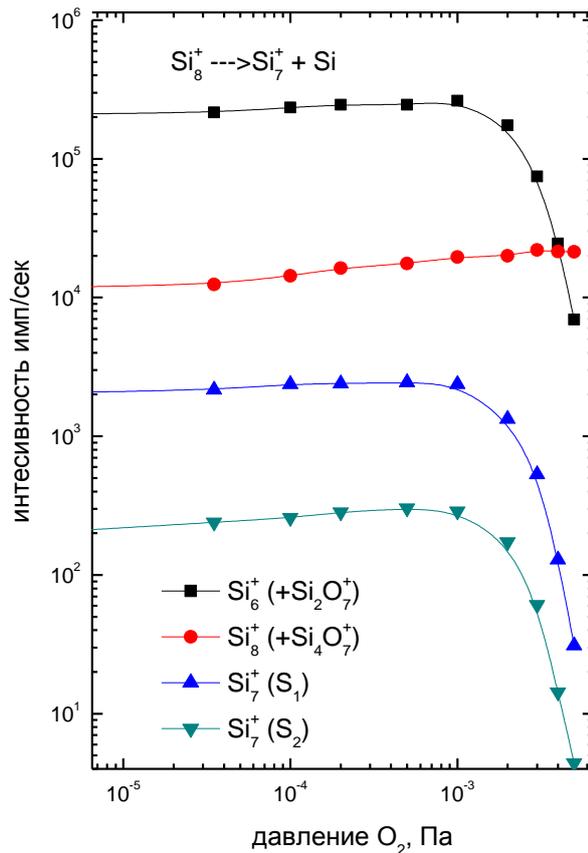


Рис.3.11. Зависимость от давления O_2 в камере бомбардировки выходов ионов Si_8^+ ($+Si_4O_7^+$) и фрагментных ионов Si_7^+ при распадах Si_8^+ в бесполовых зонах.

влияния гетероядерных кластеров $Si_nO_m^+$, а низкие интенсивности распадных пиков у кластеров Si_n^+ с $n=9-11$ значительно снижают точность экспериментов. Вместе с тем, направления и вероятности распадов данных кластеров (Табл.3.1) позволяют сделать вывод о качественном соответствии результатов приведённым выше на Рис.3.5-3.10.

Таким образом, совокупность выполненных исследований зависимостей от давления кислорода вблизи бомбардируемой поверхности выходов кластеров кремния Si_n^+ с $n=1-11$ и закономерностей их мономолекулярного распада позволяет сделать вывод о возможности описания процессов образования кластеров Si_n^+ в рамках механизма комбинаторного синтеза [14]. Это, в свою очередь, свидетельствует о том, что данный механизм кластерообразования [14] носит универсальный характер и не зависит от конкретного типа образующихся кластеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.Н.Макаров //УФН. 2008. Т.178. № 4. С.337–376
2. A.Wucher //Mat. Fys. Medd. Dan. Vidensk. Selsk. 2006. V.52. P.405-432.
3. H.M.Urbassek, W.O.Hofer //Mat. Fys. Medd. Dan. Vidensk. Selsk. 1993. V.43. P.97-125.
4. Распыление твёрдых тел ионной бомбардировкой I. Физическое распыление одноэлементных твёрдых тел. Под ред Р.Бериша. М.: “Мир”. - 1984. - 336с.
5. .P.Kjinnen, A.Tip and A.E. de Vries. //Rad.Eff. 1974. V.21. P.269-274.
6. W.Gerhard. //Z.Phys. 1975 . V.B22. P.31-39.
7. P.Joyes. //J.Phys. 1971. V.B4. P.L15-L18.
8. R.Kelly. //Rad.Eff. 1984. V.80. P.273-317.
9. I.S.Bitensky, E.S.Parilis. //Nucl. Instr. Meth. 1987. V.B21. P. 26-36.
10. B.V.King, A.R.Ziv, S.H.Lin, I.S.I.Tzong. //Surf. Sci. 1986. V.167. P.18-25.
11. H.M.Urbassek, J.Michl. //Nucl. Instr. Meth. 1987. V.B22. P.480-490.
12. H.M.Urbassek. // Nucl. Instr. Meth. 1988. V.B31. P. 541-550.
13. W.O.Hofer. Sputtering by Particle Bombardment III, Ed. R. Behrisch, 15 (Springer,Berlin, 1991).
14. Н.Х.Джемилев. //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2012. №8. С.28-34.
15. В.Н.Кондратьев, Е.Е.Никитин. Кинетика и механизм газофазных реакций. Москва. 1975. 559 с.
16. Б.М.Смирнов. Ионы и возбужденные атомы в плазме. Атомздат. 1974. 456 с.
17. A.D. Bekkerman, N.Kh. Dzhemilev, V.M. Rotstein, //Surf. And Interf. Anal. 1990. V.15, P.587–590.
18. Н.Х. Джемилев, А.Д. Беккерман, В.М. Ротштейн, Ю.М. Цой //ПТЭ. 1990. № 3. С.45–148.
19. W.Ens, R.Beavis and K.G.Standing. //Phys.Rev.Letters. 1983. V.50, N1. P.27-30.
20. Н.Х.Джемилев, С.В. Верхотуров //Изв.АН СССР. Сер.физ. 1985. Т.49, №9. С.1831-1836.
21. N.Kh.Dzhemilev, U.Kh.Rasulev, S.V.Verkhoturov //Nucl. Instr. and Meth. 1987. V.B29. P.531-536.
22. А.Д. Беккерман, Н.Х. Джемилев, В.М. Ротштейн. //Письма в ЖТФ. 1990. Т.16, вып.6. С.52-58.
23. Л.Ф. Лифанова, С.Е. Максимов, О.Ф. Тукфатуллин, Ш.Т. Хожиев. //Узбекский физический журнал. 2007. Т.9. № 2. С.117-125.
24. С.-Е.Richter, M.Trap. //Int. J. Mass Spectrom. 1981. V. 38. P. 21-33.

25. С.Е.Максимов, Н.Х.Джемилев, Л.Ф.Лифанова, О.Ф.Тукфатуллин, Ш.Т.Хожиев.
//Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2008. №5.
С.54-58.