

02;12
©1995

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЭНЕРГИЙ РАСПАДА ВТОРИЧНЫХ КЛАСТЕРНЫХ ИОНОВ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ

*А.Д.Беккерман, И.В.Вережкин,
С.В.Верготуров, Н.Х.Джемилев*

При ионном распылении твердого тела в потоке распыленных частиц заметную долю составляют кластерные ионы. Распыленные кластеры образуются в состоянии сильного колебательного возбуждения и распадаются по пути от распыляемой мишени к коллектору. Мономолекулярные распады кластерных ионов в значительной степени влияют на результаты экспериментов, в которых измеряются распределения распыленных частиц по массам, кинетическим и внутренним энергиям [1-3]. Систематические исследования процесса распада распыленных кластеров позволяют получить новую информацию как о процессе образования этих частиц, так и об их физико-химических свойствах.

В настоящей работе в исследованиях вторичных кластерных ионов алюминия и меди мы применили методику измерений спектров энергий распада (kinetic energy release distribution), широко применяемую для газофазных кластеров и молекул [4,5] и модифицированную нами для ионного распыления [6]. Спектры энергий распада характеризуют долю внутренней энергии кластера, превратившуюся в результате распада в кинетическую энергию движения осколков. Обработка результатов этих измерений позволяет оценить энергии диссоциации распыленных кластеров и объяснить закономерности, проявляющиеся в их масс-спектрах. Особенно интересно сравнить эти результаты для положительных и отрицательных ионов, а также для двух (или нескольких) конкурирующих каналов распада одного и того же кластера. С этой целью мы провели сравнительные исследования спектров энергий распада:

для кластерных ионов меди $\text{Cu}_7^+ \rightarrow \text{Cu}_5^+ + \text{Cu}_2$ и $\text{Cu}_7^+ \rightarrow \text{Cu}_6^+ + \text{Cu}$ (распыление ионами Xe^+ с энергией 8.5 кэВ), $\text{Cu}_9^- \rightarrow \text{Cu}_7^- + \text{Cu}_2$ и $\text{Cu}_9^- \rightarrow \text{Cu}_8^- + \text{Cu}$ (распыление ионами Cs^+ с энергией 14 кэВ),

а также для кластерных ионов алюминия $\text{Al}_9^+ \rightarrow \text{Al}_8^+ + \text{Al}$ и $\text{Al}_9^+ \rightarrow \text{Al}_8^+ + \text{Al}^+$ (распыление ионами Xe^+ с энергией 8.5 кВ).

В экспериментах использовался вторично-ионный масс-спектрометр с двойной фокусировкой [7]. Спектры кинетических энергий осколочных кластерных ионов, образующихся во второй бесполовой зоне масс-спектрометра, измерялись в лабораторной системе координат энергоанализатором (электростатическое зеркало). Затем по методикам, описанным в [4,6], эти спектры пересчитывались в спектры энергий распада, соответствующие системе центра масс распадающегося кластера. На рис. 1 представлены спектры энергий распада распыленных кластеров Al_9^+ (а) и кластеров Cu_9^- (б).

Применив для описания спектров энергий распада известные теории мономолекулярных реакций, например теорию РРКМ (Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса) [8,9] или теорию “испарительного ансамбля” К. Клотса [10,11], можно оценить энергии диссоциации распыленных кластеров. В рамках этих теорий кинетические энергии осколков выражаются через энергии активации данного канала реакции распада, которые в первом приближении можно считать равными энергиям диссоциации кластеров.

В теории К. Клотса распад рассматривается как испарение частицы из кластера [10]. При этом распределение испаренных частиц по кинетическим энергиям можно описать следующим образом:

$$dN/dE_p = E_p^l \exp[-E_p/(k_B T)], \quad (1)$$

где E_p — кинетическая энергия осколка в системе центра масс распадающегося кластера, k_B — постоянная Больцмана, $0 \leq l \leq 1$, T — температура кластера, соответствующая энергии колебательного возбуждения E_{int} и константе скорости распада k [11]. Аппроксимируя спектры энергий распада функцией (1), мы определили методом наименьших квадратов параметры l и T , а затем оценили энергии активации E_d , которые в рамках теории “испарительного ансамбля” выражаются через T следующим образом:

$$E_d(T) = \frac{\gamma(n)k_B T}{1 - \gamma(n)/2C(n) + [\gamma(n)/C(n)]^2/12 + \dots}, \quad (2)$$

$$\gamma(n) = -\ln \left[\frac{k(n)}{k_0 n^{2/3} \exp(6/n^{1/3})} \right]$$

— параметр Гспанна, зависящий от количества атомов в кластере n и средней константы скорости фрагментации $k(n)$; $C(n) = 3n - 1$ — теплоемкость кластера (в единицах

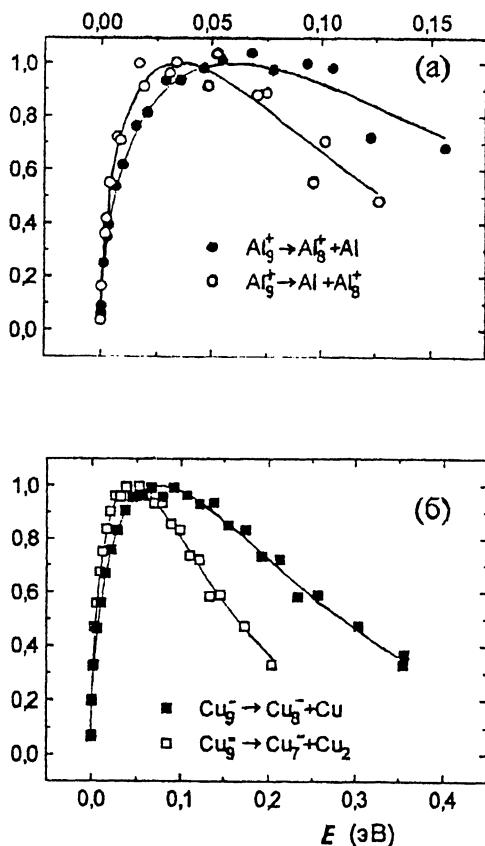


Рис. 1. Спектры энергий распада кластеров Al_9^+ , распыленных из Al ионами He^+ с энергией 8.5 кэВ, и кластеров Cu_9^- , распыленных из Cu ионами Cs^+ с энергией 14 кэВ.

постоянной Больцмана); $k_0 = 10^{13}$ с — частотный фактор. В наших экспериментах величина $k(n)$ определялась из времени полета соответствующего кластера до середины второй бесполовой зоны масс-спектрометра. В таблице приведены энергии активации, определенные нами по формуле (2) для распада распыленных кластеров меди и алюминия по конкурирующим каналам.

Канал фрагментации кластера	Энергия активации, эВ
$\text{Cu}_7^+ \rightarrow \text{Cu}_6^+ + \text{Cu}$	3.69
$\text{Cu}_7^+ \rightarrow \text{Cu}_5^+ + \text{Cu}_2$	2.77
$\text{Cu}_9^- \rightarrow \text{Cu}_8^- + \text{Cu}$	4.89
$\text{Cu}_9^- \rightarrow \text{Cu}_7^- + \text{Cu}_2$	2.83
$\text{Al}_9^+ \rightarrow \text{Al}_8^+ + \text{Al}$	2.44
$\text{Al}_9^+ \rightarrow \text{Al}_8 + \text{Al}^+$	2.12

Эксперименты, проведенные ранее в работах [1,2], показали, что кластеры Cu_n^+ , содержащие четное число атомов меди, распадаются только по каналу с вылетом нейтрального атома, а кластеры с нечетным числом атомов — по двум каналам: с вылетом атома и вылетом димера. Анализ результатов настоящей работы показывает, что энергия активации канала с вылетом нейтрального димера меньше, чем для распада с вылетом нейтрального атома. Следовательно, вероятность осуществления реакции по первому каналу выше, чем по второму. Указанное соотношение энергий

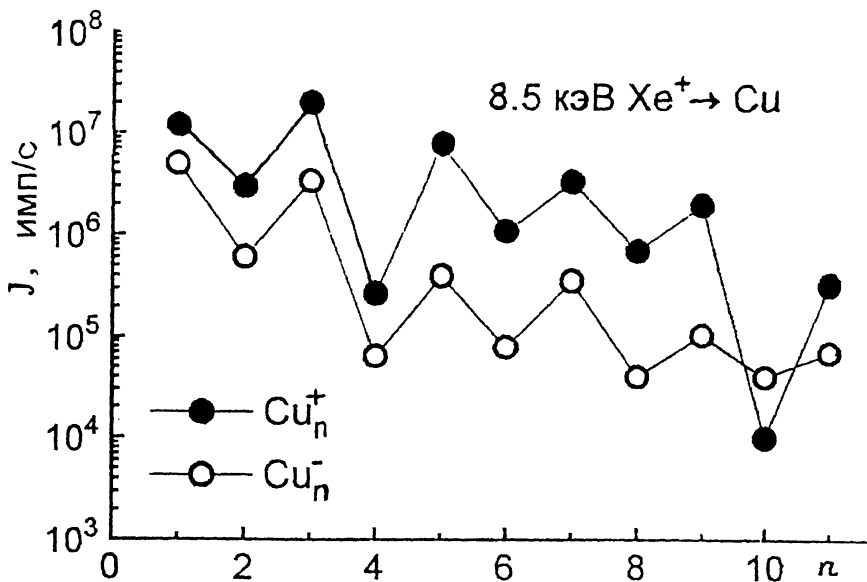


Рис. 2. Масс-спектры кластерных ионов Cu_n^+ и Cu_n^- , распыленных из медной мишени ионами Xe^+ с энергией 8.5 кэВ.

активации для конкурирующих каналов распада распыленных кластеров меди имеет один и тот же характер и для положительных, и для отрицательных ионов. Мы провели сравнительные исследования масс-спектров (рис. 2) и каналов фрагментации кластеров Cu_n^+ и Cu_n^- , распыленных ионами He^+ с энергией 8.5 кэВ, и убедились, что в обоих случаях проявляются одни и те же закономерности. По нашему мнению, подобие масс-спектров положительных и отрицательных вторичных кластерных ионов меди (рис. 2) является проявлением мономолекулярной фрагментации, когда кластеры с четным n распадаются только в кластеры с нечетным n , а кластеры с нечетным n распадаются преимущественно в кластеры с нечетным n . При этом в масс-спектре увеличивается относительная доля кластеров с нечетным количеством атомов, и наблюдаются четно-нечетные чередования в интенсивности выхода кластеров.

Для кластера Al_9 анализ показывает, что канал распада с образованием атомарного иона и нейтрального кластера энергетически более выгоден, чем канал с образованием нейтрального атома и кластерного иона. Действительно, в масс-спектре частиц, распыленных из алюминия, значительную долю составляют атомарные ионы, часть которых образуется непосредственно в процессе распыления, а часть — в процессе фрагментации распыленных кластеров [12]. Для определения соотношения этих частей в масс-спектре необходимы более детальные исследования фрагментации распыленных кластеров алюминия — всех кластеров по всем возможным каналам.

Таким образом, в настоящей работе показано, что измерения спектров энергий распада позволяют объяснить закономерности этого процесса, оказывающие существенное влияние на формирование наблюдаемых в эксперименте масс-спектров.

Список литературы

- [1] *Dzhemilev N.Kh., Verkhoturov S.V., Verioukin I.V.* // Nucl. Instr. and Meth. 1990. V. B51. P. 219-225.
- [2] *Dzhemilev N.Kh., Goldenberg A.M., Verioukin I.V., Verkhoturov S.V.* // Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. 1991. V. 107. P. R19-R25.
- [3] *Dzhemilev N.Kh., Goldenberg A.M., Verioukin I.V., Verkhoturov S.V.* // Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. 1995. V. 141. P. 209-215.
- [4] *Radi P.P., Hsu M.T., Brodbelt-Lustig J., Rincon M.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. N 8. P. 4817-4822.
- [5] *Kornig S., Beijersbergen J.H.M., Los J.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 611-617.
- [6] *Веревкин И.В., Верхотуров С.В., Голденберг А.М., Джемилев Н.Х.* // Изв. РАН. Сер. физ. 1994. Т. 58. № 4. С. 57-61.
- [7] *Джемилев Н.Х., Беккерман А.Д., Ротштейн В.М., Цай Ю.М.* // ПТЭ. 1990. № 3. С. 145-148.

- [8] Робинсон П., Холбрук К. Мономолекулярные реакции. М.: Мир, 1975. 380 с.
- [9] Lin S.H., Tsong I.S.T., Ziv A.R., Szymonsky M., Loxtan C.M. // Phys. Ser. 1983. Т. 6. С. 106-111.
- [10] Klots C.E. // Z. Phys. 1987. V. D5. P. 83-89.
- [11] Klots C.E. // Z. Phys. 1991. V. D21. P. 335-342.
- [12] Беккерман А.Д., Джемилев Н.Х., Ротштейн В.М. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 4. С. 58-63.

Институт электроники
АН Узбекистана
Ташкент

Поступило в Редакцию
11 сентября 1995 г.
