

02;10

## Пороговая ионизация молекулы гексафторида серы электронным ударом

© А.Н. Завилопуло, О.Б. Шпеник, А.В. Снегурский,  
Ф.Ф. Чипев, В.С. Вукстич

Институт электронной физики НАН Украины, Ужгород  
E-mail: an@zvl.iep.uzhgorod.ua

Поступило в Редакцию 4 апреля 2005 г.

Измерены относительные сечения диссоциативной ионизации молекулы SF<sub>6</sub> электронным ударом в припороговой области энергий. Эксперимент выполнен на установке с разделением по массе и регистрацией ионов при помощи монополярного масс-спектрометра. В области энергий налетающих электронов от 7 до 45 eV измерены энергетические зависимости сечений образования ионов-фрагментов и определены пороги их появления.

Экспериментальное исследование продуктов диссоциации при однократной ионизации молекулы SF<sub>6</sub> электронным ударом в припороговой области энергий имеет большое прикладное значение, поскольку гексафторид серы является одним из наиболее распространенных техногенных газов. Будучи искусственно созданной молекулой, она обладает целым рядом уникальных физико-технических и химических свойств. Это вещество широко используется во многих областях современной технологии — от плазменного травления полупроводниковых материалов до устройств для передачи и распределения высоких напряжений. Исключительна роль этой молекулы при создании активных сред эксимерных лазеров, а также в решении ряда сугубо технических задач, требующих эффективной звуковой и тепловой изоляции. В последние годы интерес к гексафториду серы возрос с точки зрения охраны окружающей среды из-за значительной угрозы усиления парникового эффекта в земной атмосфере, где, по данным [1], потенциальный вклад SF<sub>6</sub> на 4 порядка превышает вклад молекул углекислого газа. Поведению молекулы SF<sub>6</sub> при взаимодействии с медленными электронами посвящено несколько фундаментальных обзоров (см., например, [1]). Однако характерно то, что в большинстве известных работ не уделяется достаточно внимания исследованию пороговых закономерностей элементарных процессов

взаимодействия электронов с этой молекулой, а имеющиеся данные весьма противоречивы.

Нами исследованы пороговые зависимости сечений образования ионных фрагментов  $S^+$ ,  $F^+$ ,  $F_2^+$ ,  $SF^+$ ,  $SF_2^+$ ,  $SF_3^+$ ,  $SF_4^+$  и  $SF_5^+$  молекулы гексафторида серы при электронном ударе. Основное внимание было уделено измерению потенциалов появления ( $E_{ap}$ ) указанных ионов-фрагментов. Стимулом для проведения данных исследований явился тот факт, что в хорошо известной базе атомных и молекулярных констант Национального Института стандартов и технологии США (NIST) [2], например, только для иона  $SF_2^+$  приведено 10 значений потенциала появления, абсолютные величины которых различаются между собой от 2 до 5 eV.

Эксперимент выполнялся на вакуумной установке с безмасляной откачкой. В качестве аналитического прибора использовался монопольный масс-спектрометр типа MX-7304A. Ионы, прошедшие через анализатор спектрометра, регистрировались измерительной системой, в которой имеется цифровая индикация массового числа и интенсивности, режимы ручной, циклической и программной разверток спектра масс и энергии бомбардирующих электронов. Более подробно эксперимент описан нами в [3], поэтому в дальнейшем мы остановимся на основных методических моментах выполнения работы. Пучок молекул гексафторида серы создавался многоканальным источником эффузионного типа, обеспечивающим концентрацию молекул в области взаимодействия с пучком электронов в пределах  $10^{10} - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Источник ионов с электронной бомбардировкой работает в режиме стабилизации электронного тока и позволяет получать пучки электронов регулируемой энергии при токах 0.5–1.5 mA и неоднородности по энергиям не хуже  $\Delta E = 500 \text{ meV}$  (полная ширина на половине высоты максимума функции распределения). Извлеченные из области взаимодействия электронного и молекулярного пучков ионы формируются ионно-оптической системой анализатора, разделяются по массам и детектируются системой регистрации, которая работает как в аналоговом, так и в счетном режимах измерения тока образованных ионов. Калибровка шкал масс и энергий бомбардирующих электронов проводилась на пучках Ar и Xe.

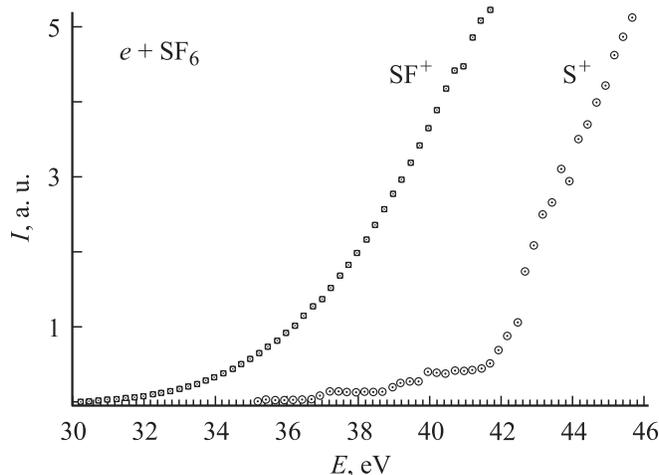
На начальном этапе эксперимента при энергии электронов  $E = 70 \text{ eV}$  измерялся масс-спектр, который получался путем автоматического вычитания из сигнала от пучка  $SF_6$  фона от остаточного газа. Полученный масс-спектр позволяет судить об относительной

интенсивности выхода ионов-фрагментов различных масс и о чистоте исследуемого вещества. Так, интенсивности пиков фоновых ионов (не входящих в состав молекулы гексафторида серы) составляют не более 2% от величины наиболее интенсивного пика  $SF_5^+$ .

Молекула  $SF_6$  имеет радиально-симметричную структуру, в центре которой находится атом серы, связанный с шестью атомами фтора. Такое строение молекулы обуславливает наличие в масс-спектре линий фрагментов, отличающихся количеством атомов фтора, интенсивность которых отображает величину эффективного сечения процесса диссоциативной ионизации молекулы электронным ударом. Заметим, что в масс-спектре нами не обнаружена линия соответствующая молекуле  $SF_6$ . Это связано, по-видимому, с тем, что ион  $SF_6^+$  (порог ионизации  $E_i = 15.32 \text{ eV}$  [2]) нестабилен как в основном, так и в возбужденных состояниях и в течение нескольких пикосекунд диссоциирует с образованием ионных и нейтральных фрагментов [4].

На следующем этапе эксперимента масс-спектрометр настраивался на пропускание ионов выбранной массы и в автоматическом режиме измерялась зависимость их количества от энергии ионизирующих электронов. Из полученных зависимостей определялся потенциал появления данного иона-фрагмента с использованием специальной методики обработки порогового сечения, описанной нами ранее (см., к примеру, [3]). Отметим, что точность определения потенциалов появления ионов-фрагментов зависит от точности определения энергии первичных электронов. Как показано выше, в качестве калибровочных газов нами выбирались атомы Ar и Xe, для которых измерялись начальные участки функции ионизации электронным ударом. О корректности и работоспособности такой методики измерений можно судить из контрольного эксперимента по измерению припорогового участка сечения ионизации атома Kr, который был аналогичен выполненному нами в работе [5]. Это позволило определить шкалу энергий электронов с точностью не хуже  $\pm 0.5 \text{ eV}$ , которая сопоставима с полушириной энергетического разброса электронов в пучке.

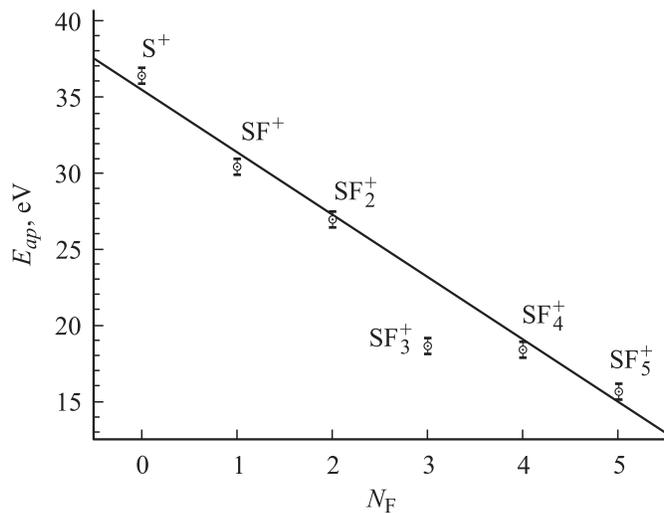
На рис. 1 показаны пороговые участки энергетических зависимостей сечения образования ионов  $SF^+$  и  $S^+$ . Приведенные кривые получены путем циклического прохождения выбранного энергетического интервала с шагом  $0.25 \text{ eV}$ . Выбор энергетических зависимостей для этих ионов-фрагментов интересен тем, что они имеют самые высокие относительно других фрагментов потенциалы появления  $E_{ap}$  и поэтому могут нести



**Рис. 1.** Пороговые участки энергетических зависимостей сечений выхода ионов  $SF^+$  и  $S^+$  при диссоциативной ионизации молекулы  $SF_6$  электронным ударом.

информацию о вкладах диссоциации молекулы  $SF_6$  электронным ударом с образованием остальных фрагментов. Действительно, характерной особенностью представленных кривых является сильная „затяжка“ начальных участков сечения, причем для фрагмента  $S^+$  можно выделить несколько областей отклонений от монотонного хода сечения. Вероятным объяснением такого поведения может быть последовательное включение различных механизмов образования ионов  $S^+$  по мере роста энергии ионизирующих электронов. Если сравнивать скорость роста сечения, то для ионов серы она плавно нарастает с энергией электронов, и кривая имеет более затянутый участок пороговой зависимости.

Измеренные начальные участки энергетических зависимостей сечений выхода ионов-фрагментов, возникающих в результате диссоциативной ионизации молекулы  $SF_6$  электронным ударом, позволили определить их потенциалы появления. На рис. 2 приведена зависимость абсолютных величин потенциалов появления  $E_{ap}$  ряда ионов-фрагментов, кроме  $F^+$  и  $F_2^+$ , имеющих иную природу образования, от содержания в них атомов фтора (массы фрагментов). Обращает на себя внимание то, что эта зависимость имеет практически линейный



**Рис. 2.** Зависимость потенциала появления ионных фрагментов молекулы  $SF_6$  от количества атомов фтора.

характер, что, в целом, подтверждает механизм последовательного отрыва атомов фтора от исходной молекулы  $SF_6$  по мере роста энергии ионизирующих электронов. Единственным фрагментом, нарушающим линейность этой зависимости (рис. 2), является ион  $SF_3^+$ . По-видимому, это связано с вкладом конкурентных каналов развала исходной молекулы, „понижающих“ потенциал появления указанного иона по сравнению с определенными нами значениями  $E_{ap}$  для других продуктов реакции. Об особенностях образования этого ионного фрагмента сообщалось, в частности, в работе [6], хотя там речь шла о механизме, который может проявиться лишь в области более высоких энергий (выше 40 eV).

Таким образом, нами впервые в одном эксперименте с использованием методики пересекающихся пучков и масс-спектрометрического анализа измерены пороговые участки сечений выхода ионных фрагментов молекулы гексафторида серы под действием электронного удара, для некоторых из них обнаружены отклонения от монотонности хода сечений. В работе впервые установлена линейная зависимость абсолютных величин потенциалов появления ионов  $S^+$ ,  $SF^+$ ,  $SF_2^+$ ,  $SF_3^+$ ,  $SF_4^+$  и  $SF_5^+$  от их массы.

## Список литературы

- [1] *Christophorou L.G., Olthoff J.K.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2000. V. 29. N 3. P. 267–330.
- [2] NIST Standard Reference Database // <http://www.webbook.nist.gov>.
- [3] *Завилопуло А.Н., Чупев Ф.Ф., Шпеник О.Б.* // ЖТФ. 2005. Т. 75. В. 4. С. 19–24.
- [4] *Singh R.K., Hippler R., Shanker R.* // Phys. Rev. A. 2003. V. 67. P. 022704-1–022704-6.
- [5] *Завилопуло А.Н., Снегурский А.В.* // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. С. 68–74.
- [6] *Feil S., Gluch K., Scheier P.* et al. // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. N 24. P. 11465–11468.