

02;10;12

## Масс-спектрометр для измерения распределений по массам кластерных ионов в области $10^5 - 10^7$ а.е.м.<sup>4</sup>

© И.А. Баранов,<sup>1</sup> В.П. Бульченко,<sup>2</sup> К. Вин,<sup>3</sup> Б.Н. Козлов,<sup>2</sup> Б.А. Мамырин,<sup>2</sup>  
А.К. Новиков,<sup>1</sup> В.В. Обнорский,<sup>1</sup> И.И. Пилюгин,<sup>2</sup> С.О. Цепелевич<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Радиевый институт им. В.Г.Хлопина,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Институт ядерной физики при Техническом университете,  
Дармштадт, Германия

(Поступило в Редакцию 26 октября 1995 г. В окончательной редакции 29 ноября 1996 г.)

Рассматривается проблема анализа по массам тяжелых кластерных ионов с  $m/q$   $10^5 - 10^7$  а.е.м. Описывается динамический масс-спектрометр для измерения в данном диапазоне массовых распределений заряженных частиц, образующихся в импульсных источниках многоатомных кластеров. Приведены основные параметры и характеристики прибора. Определено распределение по отношению  $m/q$  кластерных ионов для конкретного источника кластерных ионов золота, образующихся при неупругом распылении островковых слоев золота осколками деления ядер Cf-252.

### Введение

Надежная идентификация кластерных ионов, обладающих массой в диапазоне  $10^5 - 10^7$  а.е.м., представляет до настоящего времени методически очень сложную задачу. Связано это с тем, что вторичная электронная эмиссия имеет порог при скорости налетающих частиц около  $10^4$  м/с [1,2]. Поэтому для надежной регистрации с помощью вторичного электронного умножителя (ВЭУ) частицы с массой  $10^7$  а.е.м. необходимо было бы ускорить до нескольких МэВ. В последнее время появился ряд работ, в которых сообщалось о регистрации тяжелых полиатомных ионов с энергией в несколько десятков кэВ через эмиссию более легких вторичных ионов [3,4]. Однако круг исследуемых в этих работах частиц ограничивается пока молекулярными и кластерными ионами с массами до  $5 \cdot 10^5$  а.е.м. в основном биоорганических соединений.

Следует отметить роль кластеров в пучковых технологиях, применяемых в электронике, а также при изучении процессов неравновесного импульсного испарения вещества лазерным излучением или распыления мишеней тяжелыми многозарядными ионами высоких энергий.

Как было экспериментально показано [5], при неупругом распылении островковых мишеней из золота осколками деления (ОД) ядер  $^{252}\text{Cf}$ , островки мишени размером до  $150 \text{ \AA}$  могут десорбироваться как единое целое, образуя в свободном состоянии кластерные ионы с массами  $10^5 - 10^7$  а.е.м. Аналогичная ситуация должна, по-видимому, иметь место и при распылении островковых пленок из окислов актинидов [6]. При этом открытым остается вопрос о зарядности образующихся

свободных кластеров, о возможности их дальнейшего распада или испарения.

Для достоверного анализа по массам продуктов распыления островковых пленок нами был создан специальный масс-спектрометр [5]. Однако дальнейшие экспериментальные результаты и изучение свойств прибора с использованием математического моделирования пролета частиц и учетом их стартовых параметров потребовали внести в прибор существенные изменения.

### Принцип работы и схема масс-спектрометра

В связи с невозможностью достоверной регистрации одиночных кластерных ионов было предложено осуществить пространственную развертку пучка анализируемых частиц по массам с дальнейшим их сбором и измерением распределения микроколичеств вещества кластеров по длине коллектора. Для измерений количеств собранного вещества предложено использовать чувствительные методы ядерной физики — нейтронного активационного анализа [7], например, для золота, твердотельных трековых детекторов и  $\alpha$ -спектрометрии для соединений актинидов ( $^{235}\text{U}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{252}\text{Cf}$ ) [8]. Все результаты по измерению масс кластерных ионов, полученные нами к настоящему времени, относятся к частицам, выбиваемых ОД из островковых мишеней золота.

В основе разработанной схемы динамического масс-спектрометра лежит энергетический анализ ионов, ускоряющихся в переменном (линейно нарастающем) электрическом поле (рис. 1, а).

Источники ионов. Анализируемые кластерные ионы образуются в результате бомбардировки образца  $S$  (островковой пленки золота), осажденного на поверхности тонкой (1 мкм) алюминиевой фольги осколками

<sup>4</sup> Исследования, описанные в данной работе, выполнены в рамках гранта № R1S000 Международного научного фонда и гранта № R1S300 МНФ и правительства Российской Федерации, 1994–1995 гг.

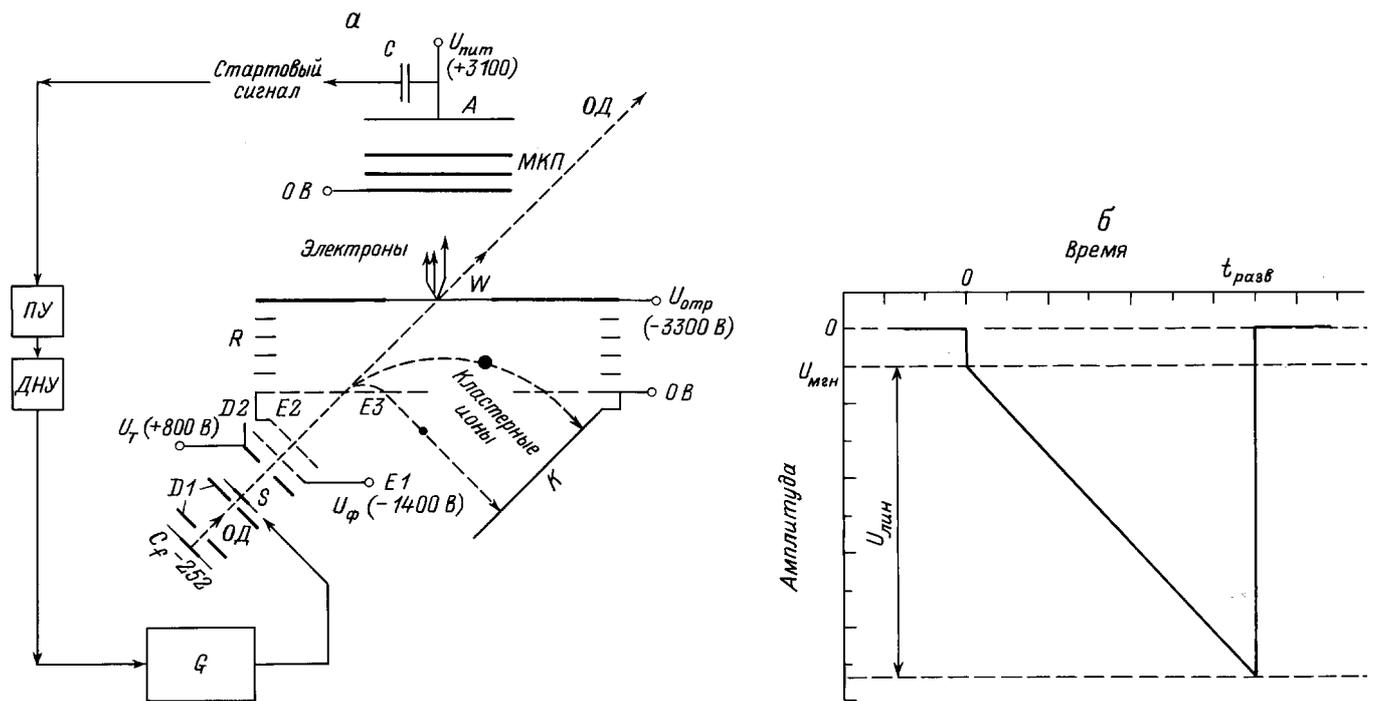


Рис. 1. Схема масс-спектрометра (а) и развертка во времени ускоряющего пилообразного импульса (б) (ПУ — предусилитель, ДНУ — дискриминатор нижнего уровня).

деления ядер  $^{252}\text{Cf}$ . Источником  $ОД$  служит слой очищенного изотопа  $^{252}\text{Cf}$ , нанесенный в количестве 2 мкг на подложку из нержавеющей стали в виде пятна диаметром 6 мм. Фольга с образцом  $S$  бомбардируется  $ОД$  на прострел. Поток  $ОД$  на образец ограничивается двумя диафрагмами  $D1$  ( $1 \times 4$  мм), разнесенными на расстояние 12 мм. Входное окно стартового детектора  $W$  затянато алюминиевой фольгой толщиной 2 мкм. Три микроканальные пластины (МКП) усиливают импульсы электронов, выбитых из фольги  $W$ . Интенсивность указанного калифорниевского источника обеспечивает при таком диафрагмировании прохождение около 500  $ОД$  через образец в секунду. Количество стартовых сигналов от  $ОД$ , регистрируемых стартовым детектором, составляет  $\sim 300$  в секунду. Кроме сигналов от  $ОД$  стартовый детектор регистрирует сигналы от  $\alpha$ -частиц  $^{252}\text{Cf}$ , которые дискриминируются по амплитуде.

**М а с с - а н а л и з а т о р.** На фольгу с образцом по сигналу со стартового детектора подается импульс напряжения пилообразной формы (рис. 1, б). При этом электрическое поле между образцом  $S$  и следующим за ним электродом  $D2$  (рис. 1, а) линейно нарастает, обеспечивая ускорение ионов с различным отношением  $m/q$  до скоростей, соответствующих различным энергиям. Для дальнейшей пространственной развертки ионов используется энергоанализатор  $R$  в виде расположенного под углом  $45^\circ$  к их исходной траектории отражателя — плоского конденсатора с однородным электрическим полем. Более тяжелые ионы проводят в ускоряющем промежутке ( $S$ - $D2$ ) больше времени, покидают его при

более высоком значении ускоряющего поля и при входе в отражатель обладают большей энергией. Такие ионы проникают глубже внутрь отражателя и выходят из него на большем расстоянии от точки входа.

Электрод  $D2$ , на который может подаваться положительный вытягивающий потенциал  $U_T$ , выполнен в виде диафрагмы ( $2 \times 10$  мм), затянутой сеткой. Ширина этой диафрагмы является одним из факторов, влияющих на пространственное разрешение прибора. За электродом  $D2$  расположен дополнительный сетчатый электрод  $E1$ , с отрицательным фильтрующим потенциалом  $U_\Phi$ . Этот электрод был введен нами для предотвращения выхода из источника низкоэнергетичных ионов, соответствующих массам меньше анализируемого диапазона. Кроме этого, фильтрующий потенциал задерживает все отрицательные ионы, вылет которых из мишени не синхронизован с запуском развертки ускоряющего пилообразного импульса. Расстояние от мишени до электрода  $D2$  10 мм, между электродами  $D2$  и  $E1$  5 мм. Далее на расстоянии 5 мм расположен выходной электрод  $E2$  с нулевым потенциалом. Глубина отражателя от входной сетки  $E3$ , находящейся под нулевым потенциалом, до задней стенки, на которую подается отрицательный потенциал  $U_{отр}$ , составляет 25 мм.

Для генерации линейно нарастающего напряжения был разработан и изготовлен специальный генератор ( $G$ ) на базе лампы ГИ-30. Параметры импульса линейно нарастающего напряжения (рис. 1, б) могут варьироваться в следующих диапазонах: амплитуда  $U_{лин} = 1-4.5$  кВ, время нарастания  $t = 50-150$  мкс, "подставка" (мгнов-

венный скачок напряжения до включения токовой стабилизации)  $U_{\text{мгн}} = 10\text{--}1000\text{ В}$  в зависимости от заданной скорости нарастания.

### Расчетная массовая шкала и калибровка прибора

При нулевой начальной энергии иона он набирает в ускоряющем промежутке с линейно нарастающим от нуля электрическим полем энергию в пересчете на единичный заряд

$$\frac{W}{q} \sim \sqrt[3]{m/q}. \quad (1)$$

Смещение ионов с различными массами вдоль коллектора после выхода из отражателя в этом случае будет пропорциональна кубу координаты длины коллектора

$$m/q = kX_{\text{колл}}^3. \quad (2)$$

Учет начального поля, связанного с разностью потенциалов ( $U_{\text{т}} - U_{\text{мгн}}$ ), и начальной энергии эмиттируемых кластеров  $W_0$  усложняет зависимость (2) и приводит к размытию массовой шкалы.

Для надежной трактовки получаемых результатов нами была построена математическая модель анализатора. Электрические поля при моделировании полагались пространственно однородными, резко изменяющимися в плоскостях сетчатых электродов. Рассеяние ионов при прохождении сеток моделировалось в приближении, предложенном в работе [9].

Нами была проведена экспериментальная калибровка энергетической шкалы прибора

$$X_{\text{колл}} = f(W/q). \quad (3)$$

При этом использовался источник ионов с исследуемой мишенью. Вместо линейно нарастающего поля ионы ускорялись постоянной разностью потенциалов  $U_{\text{уск}}$  при фиксированном значении отношения  $U_{\text{уск}}/U_{\text{отр}} = 0.66$ . Экспериментально получаемые распределения атомов золота по длине коллектора сравнивались с расчетными. Было обнаружено значительное смещение ионов, ускоренных разностью потенциалов  $-205\text{ В}$  от расчетного места их прихода на коллектор в случае малой начальной энергии ионов ( $\sim 2\text{ эВ}$ ) (рис. 2, а). При увеличении потенциалов образца и отражателя до  $-1.7$  и  $-2.6\text{ кВ}$  координаты прихода ионов приближаются к расчетным (рис. 2, б). Такое поведение кластерных ионов объясняется их значительной начальной энергией. Результаты серии экспериментов с данной островковой золотой мишенью с использованием различных ускоряющих и фильтрующих напряжений показали, что большинство эмиттируемых ионов имеет начальную энергию  $W_0/q$  в диапазоне  $60\text{--}180\text{ эВ}$  (этот результат представляет самостоятельный научный интерес, выходящий за рамки данной работы).

**Таблица 1.** Величины, характеризующие разрешающую способность масс-анализатора, работающего в режимах *a, б*

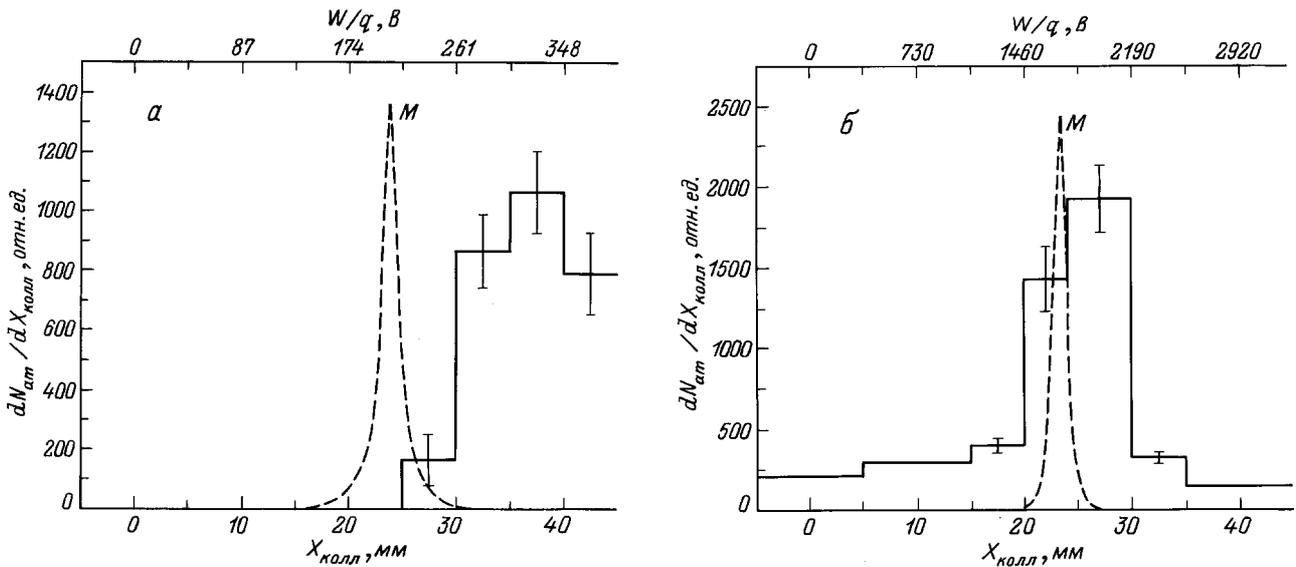
Режим	$m/q, \text{ а.е.м./e}^-$	$x, \text{ мм}$	$x - x_0, \text{ мм}$	$\Delta x, \text{ мм}$	$R_x$	$R_m$
<i>a</i>	$1 \cdot 10^5$	11	6	4	1.5	0.5
	$1 \cdot 10^6$	18	13	3	4	1.3
	$3 \cdot 10^6$	25	20	3	7	2.3
	$9 \cdot 10^6$	36	31	3	10	3.3
<i>б</i>	$5 \cdot 10^4$	15	5	3	1.7	0.6
	$5 \cdot 10^5$	22	12	3	4	1.3
	$2 \cdot 10^6$	30	20	2	10	3.3
	$5 \cdot 10^6$	40	30	2	15	5

Результаты калибровки энергетической шкалы прибора были использованы для определения необходимых параметров пилообразного ускоряющего напряжения и напряжения отражателя в режиме измерения масс, а также для оценки массовой шкалы прибора и его разрешающей способности.

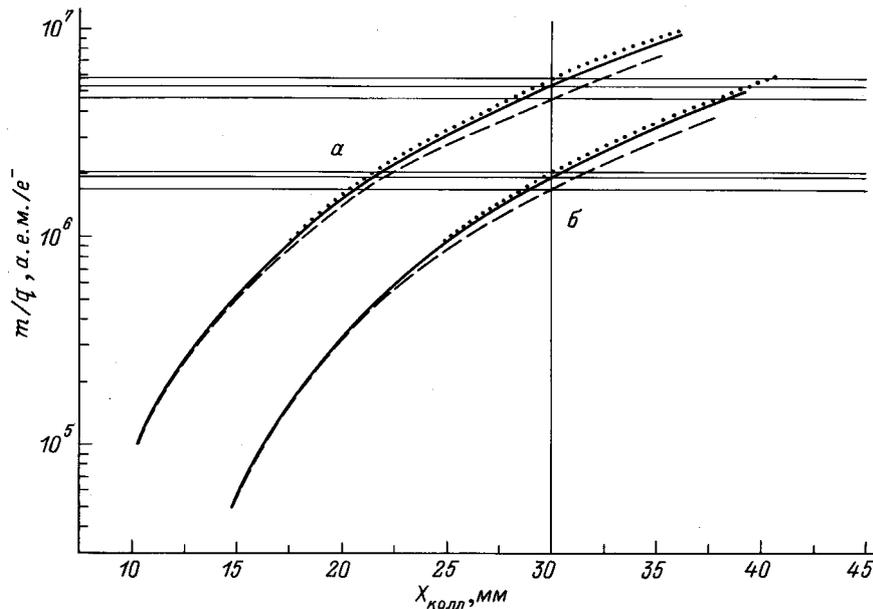
На рис. 3 представлены расчетные зависимости координаты прихода иона на коллектор  $X_{\text{колл}}$  от отношения  $m/q$  для двух наборов значений параметров установки: *a* —  $t_{\text{разв}} = 70\text{ мкс}$ ,  $U_{\text{мгн}} = 500\text{ В}$ ,  $U_{\text{лин}} = -4.2\text{ кВ}$ ,  $U_{\text{т}} = 800\text{ В}$ ,  $U_{\text{отр}} = -3.2\text{ кВ}$ ; *б* —  $t_{\text{разв}} = 50\text{ мкс}$ ,  $U_{\text{мгн}} = 1000\text{ В}$ ,  $U_{\text{лин}} = -4.2\text{ кВ}$ ,  $U_{\text{т}} = 800\text{ В}$ ,  $U_{\text{отр}} = -3.3\text{ кВ}$ . Из рис. 3 видно, что размытие массовой шкалы прибора за счет разброса начальных значений энергии ионов невелико. Точность определения  $m/q$ , соответствующего фиксированной координате  $X_{\text{колл}}$ , составляет  $\sim \pm 12\%$ . Варьирование параметров линейно нарастающего напряжения позволяет изменять анализируемый диапазон масс в достаточно широких пределах.

Чувствительность и разрешающая способность прибора. Критическими параметрами для повышения разрешающей способности прибора при заданном высоком разбросе начальных энергий частиц являются амплитуда и скорость роста линейно нарастающего напряжения. Остальные параметры прибора (ширина "входной щели", шаг сетчатых электродов) выбирались таким образом, чтобы, не ухудшая заметно разрешения, добиться максимальной чувствительности.

На рис. 4 приведены полученные математическим моделированием формы пиков кластеров различных масс ( $m/q$ ). В расчетах были использованы параметры упомянутых режимов *a* и *б*. Угловой разброс моделировался функцией  $\exp(-2.2\theta)$  в соответствии с данными [10]. Распределение начальных энергий взято равномерным в диапазоне  $60\text{--}180\text{ В}$ . Результаты моделирования для ряда масс в режимах *a* и *б* приведены в табл. 1, где  $X$  — абсолютное смещение пика в миллиметрах относительно нулевой координаты,  $X_0$  — сдвиг координаты нулевой массы вызванный ненулевым начальным потенциалом мишени  $U_{\text{мгн}}$ ,  $\Delta X$  — ширина пика на полувысоте,  $R_x = (X - X_0)/\Delta X$  — линейное разрешение по длине



**Рис. 2.** Экспериментальные распределения атомов золота по длине коллектора, полученные при ускорении кластерных ионов золота постоянным потенциалом  $U_{\text{уск}}$ .  $M$  — модельные распределения, полученные в предположении малых стартовых энергий десорбируемых частиц ( $\sim 2$  эВ);  $U_{\text{уск}}$ , В:  $a$  — 205,  $b$  — 1700.



**Рис. 3.** Массовые шкалы, рассчитанные для режимов  $a$  и  $b$  работы прибора при трех значениях стартовой энергии анализируемых частиц.  $(W/q)_0 = 60$  (штриховые кривые), 120 (сплошные кривые), 180 В (пунктир).

коллектора,  $R_m = m/\Delta m \sim R_x/3$  — разрешающая способность по массам.

Отметим, что выбором параметров пилообразного импульса можно добиться максимальной (до 5) разрешающей способности в нужном диапазоне массовых чисел.

Чувствительность прибора определяется минимальным количеством образца (золота), регистрируемом на коллекторе нейтронного активационного анализа. Параметры анализатора выбраны таким образом, что коллек-

тора достигает 30–40% ионов, стартовавших из облученного участка мишени  $1 \times 4$  мм с учетом их начального углового, энергетического и пространственного распределения. Количество атомов, входящих в состав кластеров, достигающих коллектора, соответствует

$$N = SA_{\text{од}} k_{\text{зап}} k_{\text{зар}} k_{\text{прозра}} t, \tag{4}$$

$S$  — коэффициент распыления;  $A_{\text{од}}$  — количество  $ОД$ , пересекающих мишень в единицу времени;  $k_{\text{зап}}$  — доля

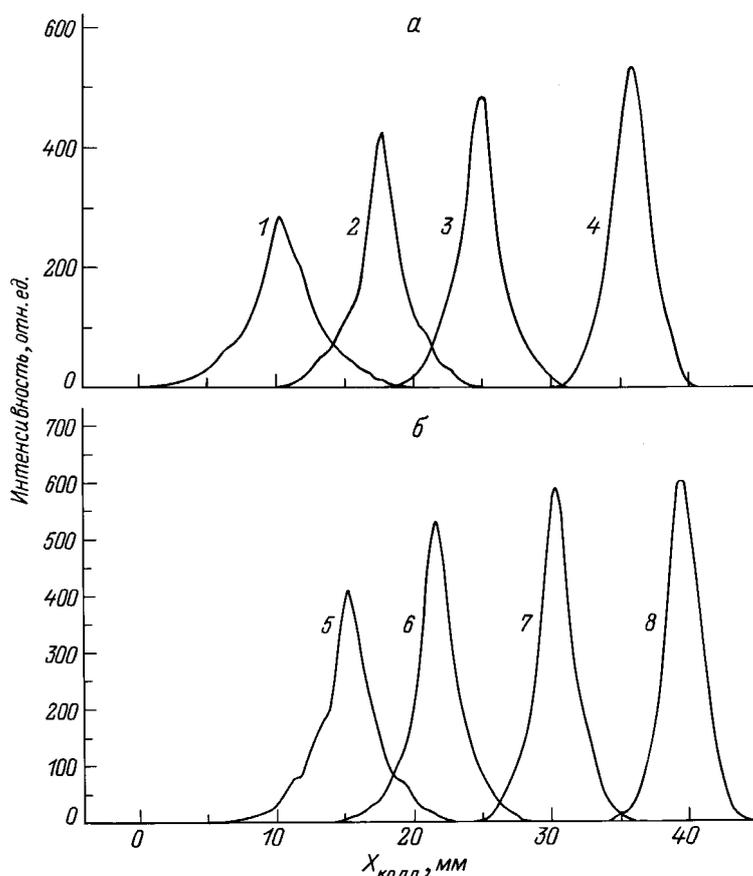


Рис. 4. Функции разрешения прибора в режимах а и б.  $m/q, \text{ а. е. м. / e}^-$ : 1 —  $1 \cdot 10^5$ , 2 —  $1 \cdot 10^6$ , 3 —  $3 \cdot 10^6$ , 4 —  $9 \cdot 10^6$ , 5 —  $5 \cdot 10^4$ , 6 —  $5 \cdot 10^5$ , 7 —  $2 \cdot 10^6$ , 8 —  $5 \cdot 10^6$ .

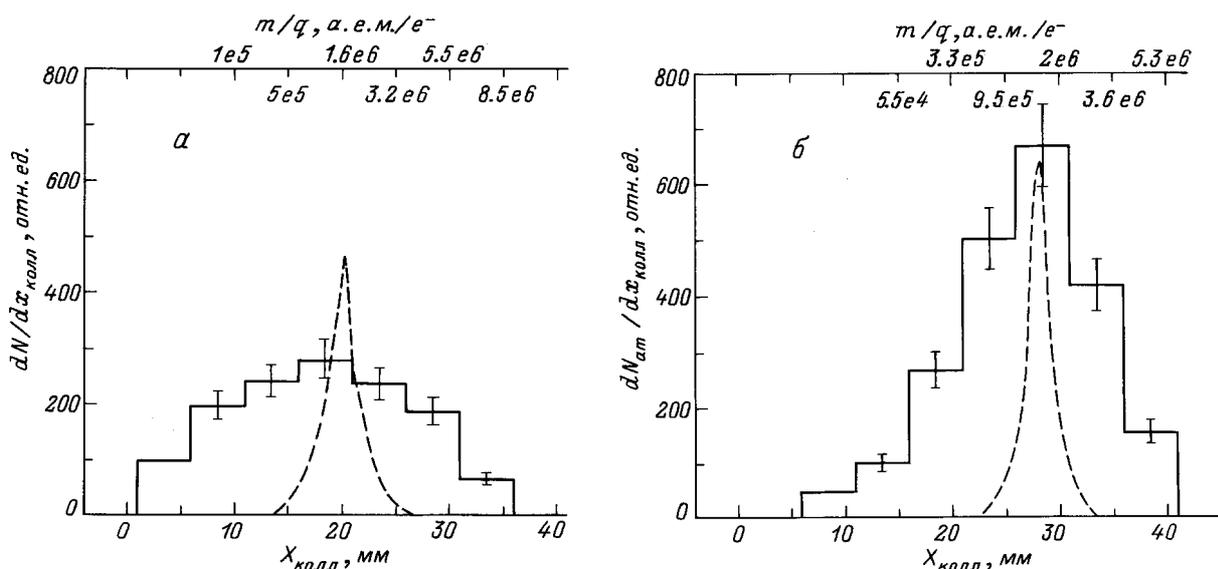


Рис. 5. Экспериментальные распределения атомов золота по длине коллектора, полученные при анализе  $m/q$  кластерных ионов. На верхних осях рисунка массовые шкалы прибора для соответствующих режимов, штриховые линии — модельные пики ионов.

**Таблица 2.** Относительные количества атомов золота, приходящиеся на выделенные диапазоны  $m/q$  кластерных ионов

Интервал $m/q$ , а.е.м./ $e^-$	Относительные количества атомов золота
$5 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$	0.2
$5 \cdot 10^5 - 2.5 \cdot 10^6$	0.64
$2.5 \cdot 10^6 - 5 \cdot 10^6$	0.16

ОД, производящих запуск генератора;  $k_{зар}$  — относительный выход заряженной компоненты;  $k_{прозр}$  — общая прозрачность для пучка кластеров сеток, диафрагм и т.д.

Коэффициент прилипания кластеров к коллектору считается равным единице. Остальные величины в нашем приборе при экспериментах с золотой мишенью составляют:  $S = 10^4$  ат/ОД [7],  $k_{зар} = 0.8$  [10],  $A_{од} = 500 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_{зап} = 0.6$ ,  $k_{прозр} \sim 0.3$ , т.е. для сбора минимально регистрируемых при помощи нейтронно-активационного анализа  $5 \cdot 10^{11}$  атомов золота необходима экспозиция  $\approx 20$  сут. Вопросы, связанные с определением количеств распыленного вещества методом нейтронного активационного анализа, подробно рассмотрены нами в работах [7,10].

Важным моментом в повышении чувствительности прибора является подавление фонового заполнения коллектора. Фон будет создаваться десорбированными частицами, вылет которых из мишени не синхронизирован с запуском развертки ускоряющего импульса (выбитыми ОД, прошедшим через мишень во время роста ускоряющего напряжения после предыдущего ОД). Эмиттированные в этом случае ионы не наберут в ускоряющем поле положенной им дополнительной энергии и будут заполнять область коллектора, соответствующую малым массам. Необходимо отметить, что частицы, получившие низкие дополнительные энергии при ускорении, имеют большой угловой разброс, связанный с разбросом начальных параметров. Для предотвращения фонового заполнения коллектора использована отсечка ионов малых энергий с помощью фильтрующего потенциала  $U_{ф}$  на электроде  $E1$ .

### Результаты анализа по массам продуктов распыления островковой пленки золота ОД

Результаты измерения распределений атомов золота по длине коллектора, полученных в режимах  $a$  и  $b$  работы прибора, приведены на рис. 5. Для сравнения показаны модельные пики ионов с  $m/q = 1.5 \cdot 10^6$  а.е.м./ $e^-$ . Видно, что смещение пика хорошо согласуется с изменением режима работы прибора. Режим  $b$  работы прибора обеспечивает в данном случае лучшее разрешение по массам (табл. 1,  $b$ ). Поэтому для дальнейшего анализа выбрано распределение 5,  $b$ .

Соотнесение распределения 5,  $b$  с массовой шкалой говорит о том, что максимум распределения атомов золота приходится приблизительно на  $m/q = 1.5 \cdot 10^6$  а.е.м./ $e^-$ , а основная часть распыленных атомов золота содержится в частицах с  $m/q$  от  $5 \cdot 10^5$  до  $2.5 \cdot 10^6$  а.е.м./ $e^-$  при наличии небольшого количества частиц с  $m/q < 5 \cdot 10^5$  и  $> 2.5 \cdot 2.5 \cdot 10^6$  а.е.м./ $e^-$ . Таким образом, весь анализируемый в режиме  $b$  диапазон  $m/q$  ( $5 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^6$  а.е.м./ $e^-$ ) разбивается на три подынтервала:  $5 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$ ,  $5 \cdot 10^5 - 2.5 \cdot 10^6$ ,  $2.5 \cdot 10^6 - 5 \cdot 10^6$  а.е.м./ $e^-$ . Каждый из этих интервалов приходится на участок коллектора длиной  $\sim 10$  мм. Более мелкое дробление по массе (и по координате длины коллектора) может привести к снижению достоверности получаемых оценок из-за сравнительно низкого пространственного разрешения прибора. В табл. 2 приводятся значения относительных количеств атомов золота, приходящегося на три выделенных поддиапазона  $m/q$  кластерных ионов, в виде которых распыленное вещество покидает бомбардируемую ОД островковую мишень.

### Заключение

Создан масс-спектрометр и разработаны методики измерения массовых распределений кластерных ионов в диапазоне масс  $10^5 - 10^7$  а.е.м. для импульсных источников многоатомных кластеров. Приведены основные параметры и характеристики прибора. Определено распределение по отношению  $m/q$  кластерных ионов для конкретного источника кластеров золота. Тем самым впервые получен сертифицированный источник многоатомных кластерных ионов с известной интенсивностью частиц в области  $m/q$  до  $5 \cdot 10^6$  а.е.м./ $e^-$ , с максимумом в области  $1.5 \cdot 10^6$  а.е.м./ $e^-$ .

### Список литературы

- [1] *Beuhler R.J., Friedman L.* // Nucl. Instr. Meth. 1980. Vol. 170. P. 309. *J. Appl. Phys.* 1983. Vol. 54. P. 4118.
- [2] *Axelsson J., Reimann C.T., Sundqvist B.U.R.* // Nucl. Instr. Meth. 1994. Vol. B88. P. 131.
- [3] *Martens J., Ens W., Standing K.G., Verentchikov A.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1992. Vol. 5. P. 147.
- [4] *Spengler B., Kirsch D., Kaufmann R.* et al. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1990. Vol. 4. P. 301.
- [5] *Baranov I.A., Novikov A.C., Obnorskii V.V.* et al. // Nucl. Instr. Meth. 1992. Vol. B65. P. 177.
- [6] *Baranov I.A., Obnorskii V.V., Tsepelevich S.O.* // Nucl. Instr. Meth. 1988. Vol. B35. P. 140.
- [7] *Баранов И.А., Обнорский В.В.* Атомная энергия. 1976. Т. 54. С. 184.
- [8] *Александров Б.М., Баранов И.А., Кривохатский А.С., Тутин Г.А.* // Атомная энергия. 1972. Т. 33. С. 821.
- [9] *Константинов О.В., Мамырин Б.А., Щебелина Л.Е., Щебелин В.Г.* // ЖТФ. 1986. Т. 56. С. 1075.
- [10] *Баранов И.А., Цепелевич С.О.* // Атомная энергия. 1986. Т. 61. С. 265.