

Анализ поверхности образцов методами времяпролетной масс-спектрометрии



- Анализ поверхности методом ВИМС
- Поверхностная масс-спектрометрия
- Анализ проводников и диэлектриков
- Анализ положительных и отрицательных вторичных ионов
- Разрешение лучше чем 2000 М/ΔМ (возможно до 3000)
- Анализатор типа Рефлектрон
- Диапазон исследуемых масс >1000m/z
- Возможность распыления образца для очистки поверхности
- 5 мин откачки для начала анализа образца
- Пролучение спектра образца в течение менее минуты
- Компактный прибор
- Очень доступная цена
- Есть возможность дооснащения

Английская компания Kore (<http://www.kore.co.uk/>) спроектировала и серийно производит новый компактный инструмент TOF-SIMS который является мощным прибором для исследования поверхности любых материалов для заказчиков из разных областей промышленности и науки по цене примерно в 3 раза меньшей, чем исследовательские приборы класса Hi-End. Данный инструмент спроектирован как «рабочая лошадка» для спектроскопистов для обоих режимов работы: негативном и позитивном, имеет высокое разрешение, более чем 2000 и точность по массе около 5×10^{-3} а.е.м.

ОБЗОР

Движущей силой при разработке дизайна этого инструмента служила легкость использования и быстрая скорость получения данных. Основным заказчиком такого инструмента является типичный инженер или ученый, который не удовлетворен существующими ВИМС-приборами. Они определенно понимают выгоды и имеют опыт использования анализа поверхности своих материалов или образцов, но им не нужно решать задачи присущие академической среде, у них нет денег из грантов и/или они не могут позволить себе неограниченное время для проведения исследований. Их задача – это исследовать образцы быстро и эффективно и получить ответы на специфичные вопросы касательно химии поверхности касательно их материалов/образцов.

Для этого класса заказчиков и создан настоящий прибор.

Для откачки камеры загрузки образцов требуется не более 5 минут, далее образцы перемещаются в камеру аналитики линейным манипулятором с поворотом оси манипулятора в конце движения на 90°.

При исследовании полимеров типичное время анализа 1-2 минуты, после которого получен масс-спектр с примерно полумиллионом зарегистрированных отсчетов (количество зарегистрированных отсчетов зависит от типа исследуемого материала, например, от металлов или полупроводников получается больше отсчетов из-за образования большего количества вторичных ионов)

Ионная пушка с энергией в 5 кВ имеет возможность сканирования по образцу, но используется в статичном (не сканирующем режиме). Добавление опции вторичного электронного детектора и п/о для построения изображений позволит визуализировать поверхность образца. Первичный пучок ионов вариабелен в пределах от 400 мкм до 1 мм с целью быстрого получения данных (больших ионных токов), хотя есть возможность использовать более небольшой диаметр первичного ионного пучка с меньшими ионными токами.

Для прибора имеется много различных типов держателей образцов, которые подходят для разных толщин и диаметров образцов. Если образцы материала достаточно малы, то можно использовать держатель на 4 образца, который имеет механизм быстрого и простого крепления образцов с внешней крышкой в которой находятся четыре отверстия.



Держатель для 4-х образцов

В противоположность дорогим исследовательским ВИМС-инструментам, настоящий прибор имеет все необходимые предустановки электроники и т.о. настройка с образца на образец минимизирована до степени, когда требуется только небольшая подстройка одним потенциометром для достижения максимального счета по вторичным ионам.

Состав инструмента

Первичная ионная пушка

Спектрометр оснащен первичной ионной пушкой 5 кеВ, на ионах цезия Cs^+ , опционально возможно применение пушки на ионах аргона Ar^+ . Ионная пушка работает в импульсном режиме для минимизации повреждения поверхности образца. На каждые 100 мкс времяпролетного цикла первичный ионный пучок появляется только на 60 нс, это приводит к тому, что первичный пучок ионов привносит на образец в 1000 раз меньший ионный ток, чем если бы пучок был непрерывен. Типичный эксперимент длительностью в 10 с привносит на образец дозу эквивалентную нескольким миллисекундам работы непрерывного ионного пучка. Несколько минут работы понадобится для достижения предельного состояния «Предел дозы статического режима ВИМС» в точке, когда повреждение поверхности станет явно видимым в полученных данных (все это зависит от фокусировки пучка и ионного тока). Несмотря на низкие ионные дозы ВИМС анализатор очень эффективен, и это проявляется в довольно большом выходе вторичных ионов (типичные значения 5000 отсчетов/с на относительно плохих в отношении появления вторичных ионов полимерах). Там где требуется, можно увеличить первичный ионный поток и включить постоянный режим работы ионной пушки с растеризацией пучка, что приведет к распылению поверхности исследуемого образца в целях его очистки.

Экстракция вторичных ионов с задержкой

Прибор использует технику, которая именуется «задержка экстракции» вторичных ионов. В этой технике первичный ионный пучок бомбардирует поверхность образца и продуцирует важные для анализа вторичные ионы. Первичный пучок бомбардирует поверхность и после небольшой задержки подается импульс поля экстракции. Этот импульс не только экстрагирует образовавшиеся вторичные ионы в направлении детектора, но также и сжимает облако вторичных ионов. В некоторых моделях ВИМС-приборов сжимается (для сжатия есть термин «bunching») первичный пучок (часть пучка) ионов, но в настоящем приборе сжимается именно вторичный пучок. Эта принудительная задержка экстракции вторичных ионов устанавливается таким образом, чтобы происходила временная фокусировка вторичных ионов с одинаковым соотношением m/z для увеличения разрешения по массе, которое было бы гораздо хуже в случае относительно долгого первичного ионного импульса (60 нс).

Нейтрализация поверхностного заряда

Одним из преимуществ использования комбинации импульсный режим первичных ионов/задержка экстракции является тот момент, что в каждом времяпролетном цикле существуют промежутки отсутствия поля экстракции. В этот момент осуществляется подача импульса низкоэнергетичных электронов (30 еВ) в направлении области анализа. Это дает возможность нейтрализовать образование заряда на поверхности, в случае бомбардировки первичным пучком образцов не проводящих ток (диэлектриков)

Время-пролетный анализатор

Инструмент использует анализатор-рефлектрон диаметром 150 мм, с общей эффективной длиной пролета (включая пролетную трубу) равную 2 метрам. Это рефлектрон с отражением, использующий высокоточные резисторы и имеющий еще и замедляющий электрод (retard) с потенциалом, настроенным на оптимальный режим работы.

Откачка

Инструмент использует два турбомолекулярных насоса, один в камере аналитики, второй в загрузочной камере. Как форвакуумные используются два пластинчато-роторных вакуумных насоса. Вакуумный контроллер расположен в стойке управления.

Использование только одной кнопки на контроллере позволяет начать вентилирование/откачку загрузочной камеры для смены образца. Для мониторинга вакуума в камере анализа используется высоковакуумный датчик типа инвертированный магнетрон, он же обеспечивает блокировку работы прибора при увеличении давления в камере сверх установленного и отключит подачу высокого напряжения.

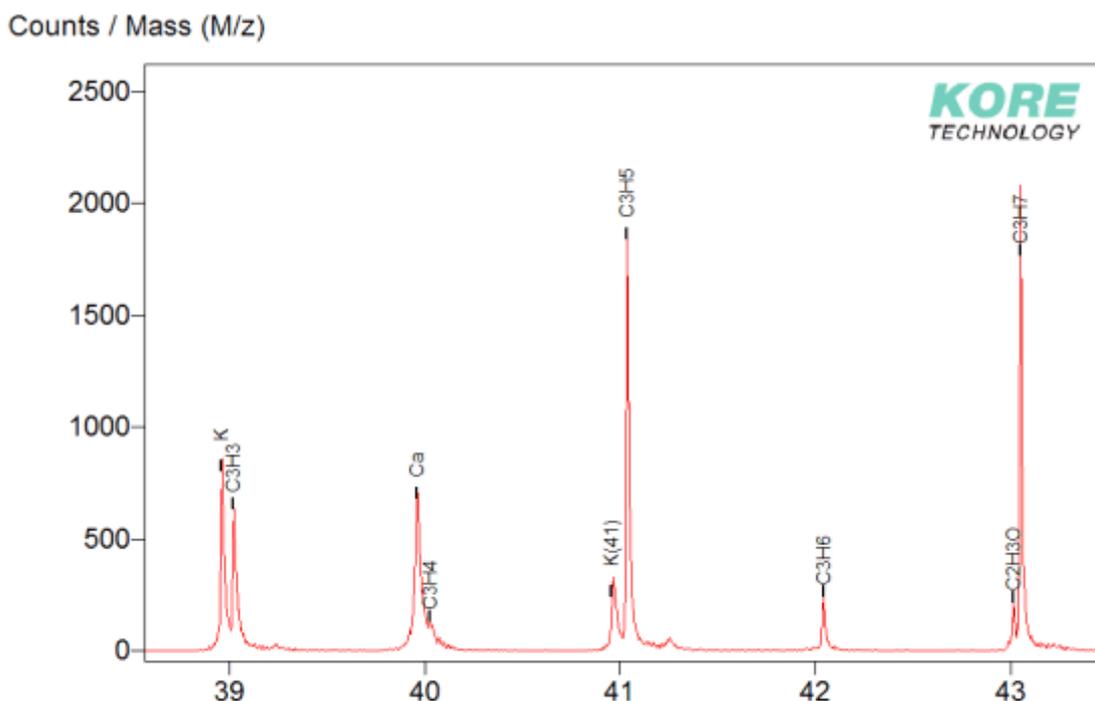
Возможности по опциям

Дизайн настоящего инструмента позволяет добавить в него следующие опции:

1. Линейный вакуумный ввод с держателем, позволяющим проводить анализ нескольких образцов без перезагрузки.
2. Оптический микроскоп с камерой для наблюдения за поверхностью образца.
3. ВИМС с визуализацией образцов при добавлении детектора SED и апгрейда по п/о
4. Возможности по обработке образца в загрузочной камере (чистка, обезгаживание)
5. Возможность встраивания инструмента в существующие у заказчика вакуумные системы для обеспечения транспортировки образца внутри системы для анализа методом ВИМС.

Примеры полученных данных

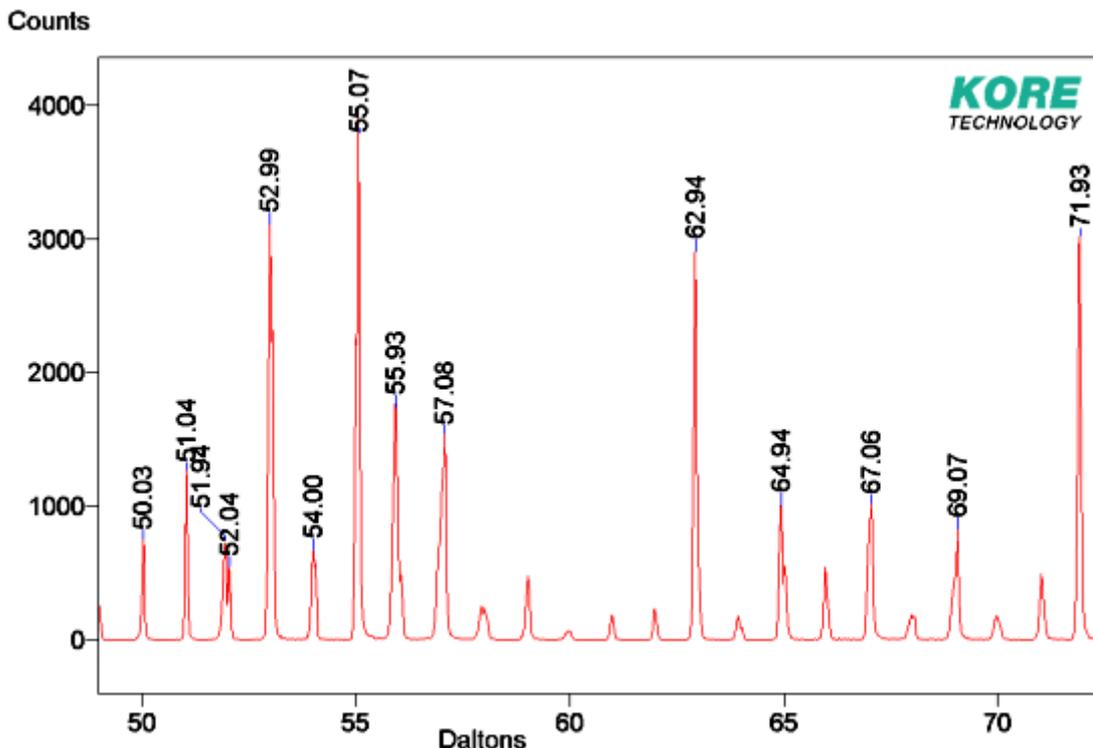
Разрешение и точность по массе



Образец грязного куска алюминия

Разрешение по массе и точность определения массы при использовании данного инструмента значительно выше чем 2000 (М/ΔМ). Спектр, пример которого показан выше, взят с поверхности грязного образца алюминия и показывает как органические, так и неорганические вещества на поверхности.

Здесь еще один образец спектра:



Кремниевая пластина с загрязнениями типа меди, железа и хрома

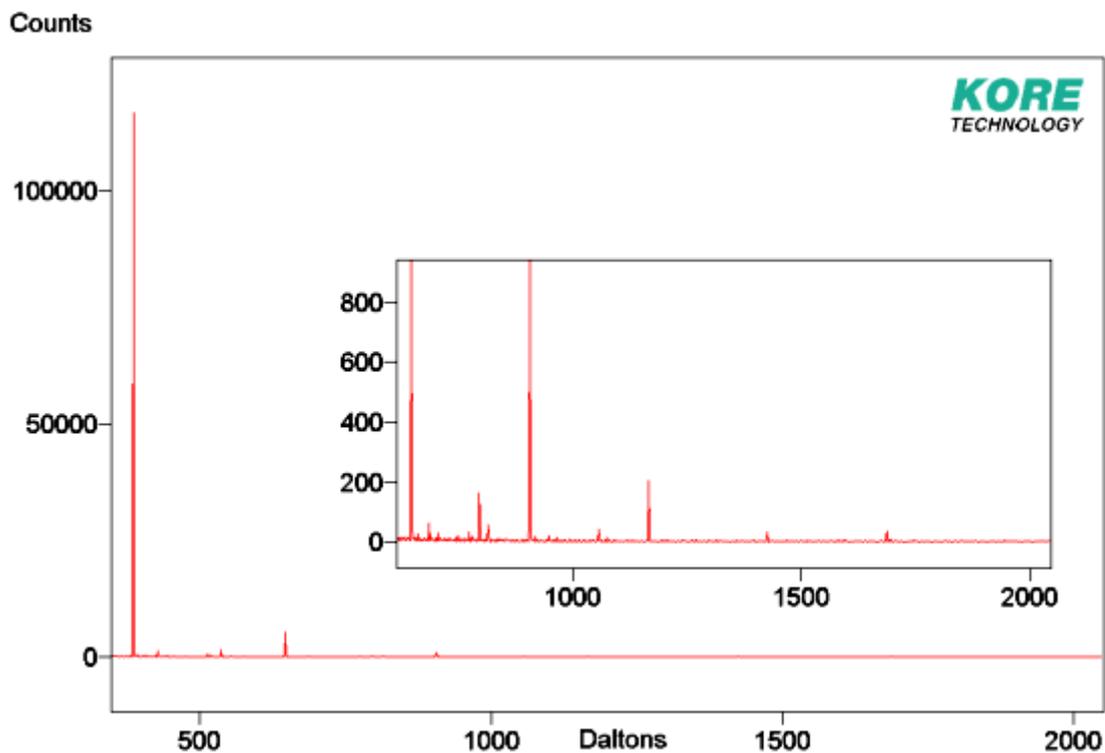
Этот образец спектра показывает часть полученного диапазона данных от массы 50 до массы 71 с поверхности образца кремниевой пластины. Явно прослеживаются следы загрязнений данного образца медью и железом на уровнях of $\sim 2 \times 10^{12}$ атомов /см² (одна тысячная одного монослоя на поверхности). Разрешение в данном примере находится на уровне (М/ΔМ) is >1000, что позволяет отделить металлы от гидрокарбонатов той же номинальной массы. Точность определения массы дает дополнительную уверенность при анализе и интерпретации пиков. Например, пик на массе 62.94 является единственным и соответствует меди ⁶³Cu, чья точная масса равна 62.94. Пик на массе 65 является дублетом с основным вкладом от массы 64.95. Это изотоп меди is the ⁶⁵Cu с точной массой 64.93. В обычном случае точность измерения массы ≥ 20 милли единиц массы. На массе 55 виден единственный пик с «избытком» массы равным 0.07 единиц массы и это C₄H₇, точная масса 55.055. На одну маасовую единицу больше расположен пик на 55.94, соответствующий железу ⁵⁶Fe, с точной массой 55.935. Другой дублет наблюдается на массе 52 с пиками на массе 51.94 и другим пиком на 52.04. Эти пики соответствуют хрому ⁵²Cr (масса 51.94) и C₄H₄ (масса 52.03).

Чувствительность

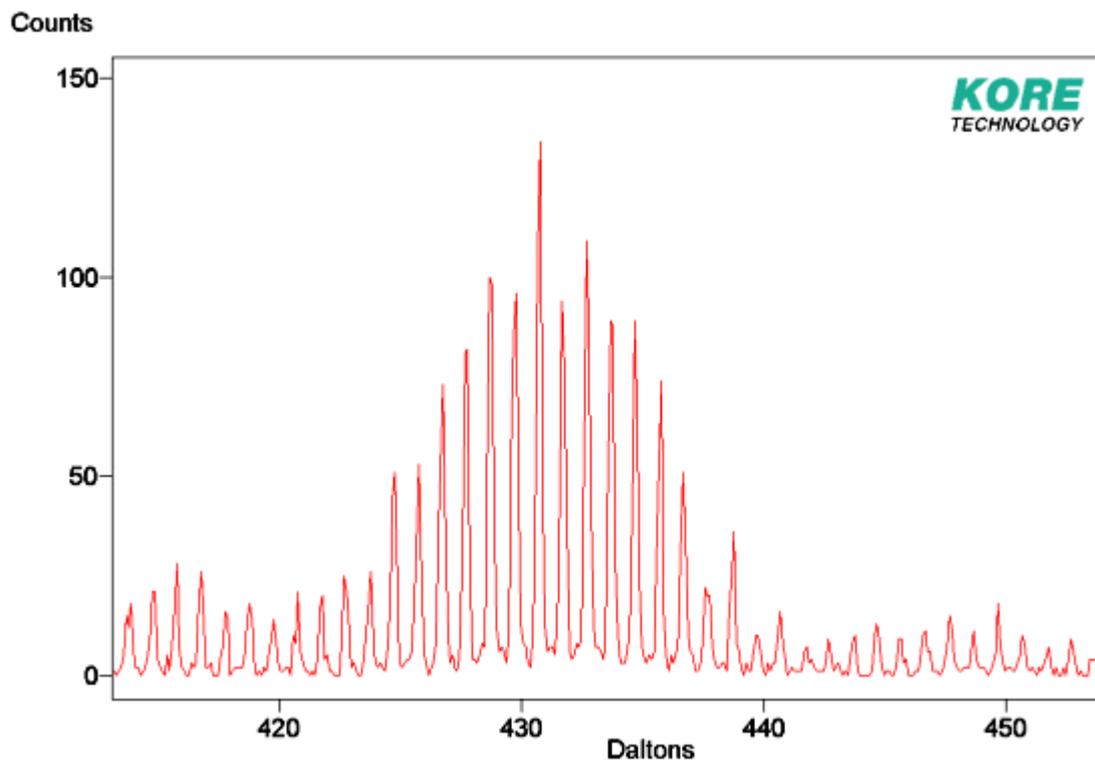
Инструмент наблюдает примерно более чем 26,000 отсчетов на пике меди Cu за 5 минут получения данных при известной концентрации 2×10^{12} ат/см², с пределом детектирования равным $\sim 2 \times 10^9$ ат/см².

Диапазон масс

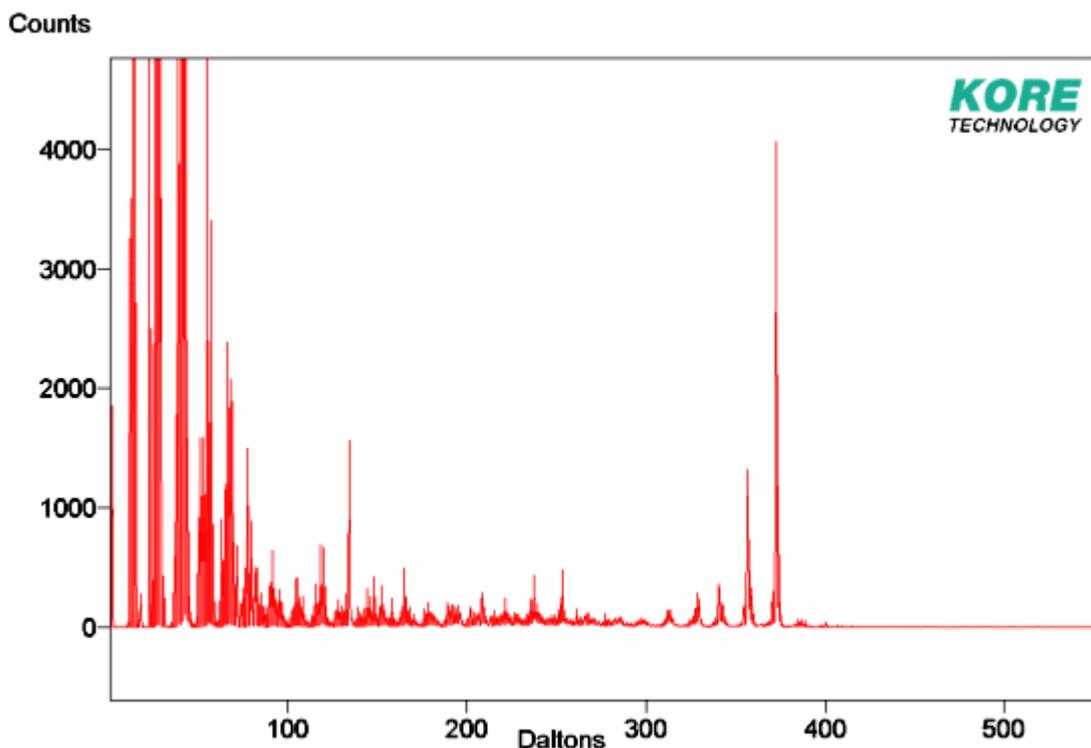
Хотя данный инструмент и не имеет пост-ускорения вторичных ионов, он способен измерять ионы с массами 1000 m/z (типичные массовые числа для ионов в процессе ВИМС). Примеры показаны ниже.



Кластеры иодида цезия в положительном ВИМС режиме



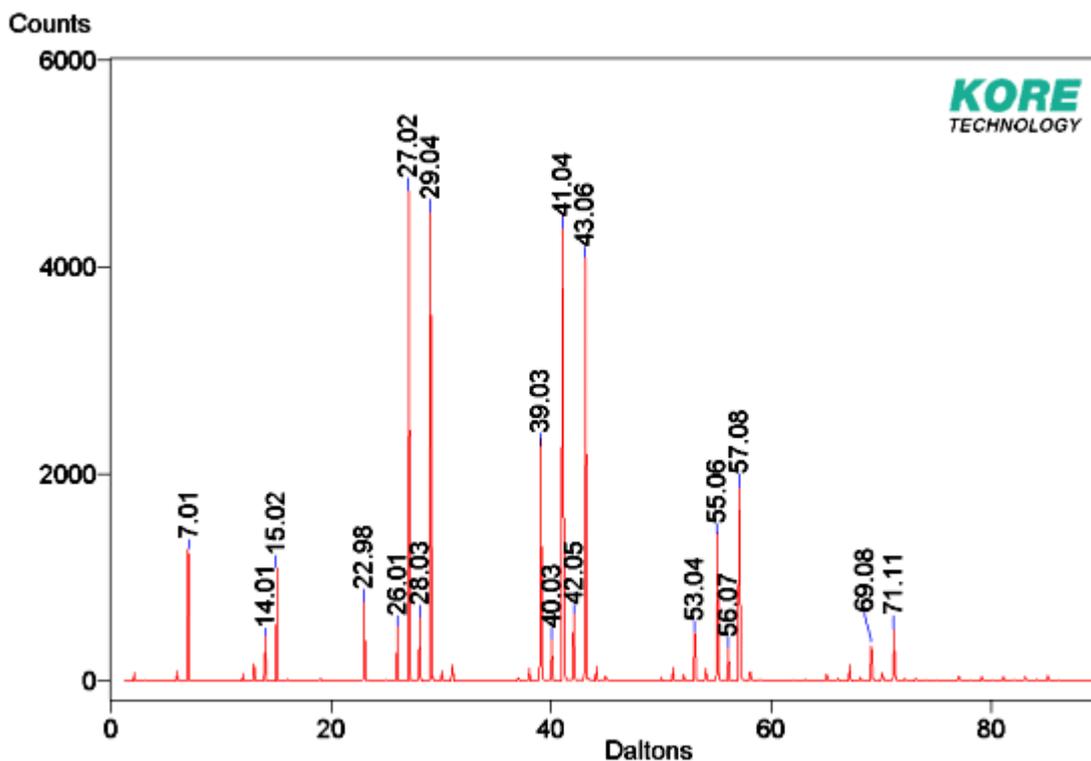
Кластеры оксида молибдена в отрицательном режиме ВИМС (MoO_3)₃



Полный массовый спектр органического красителя метиловый фиолетовый, виден пик для $M-Cl^+$ на массе 373

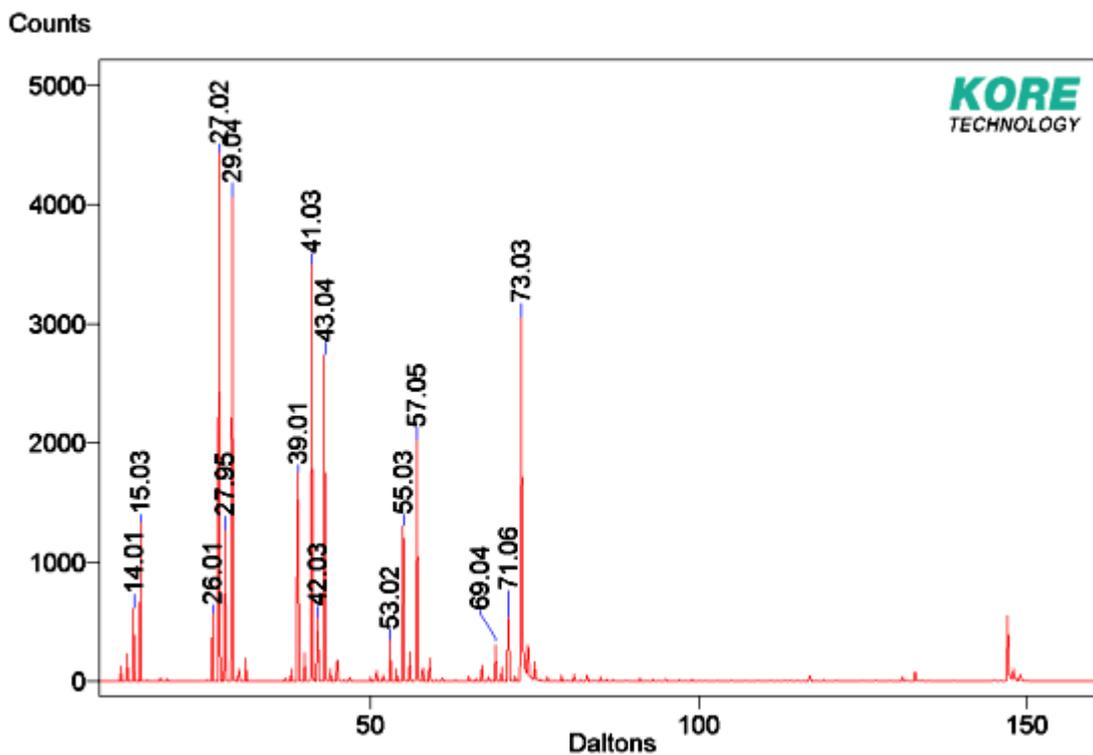
Анализ диэлектриков

Исследование массового спектра диэлектриков на данном инструменте не может быть легче. Можно проанализировать любые типы диэлектриков. Импульсная подача низкоэнергетичных электронов препятствует накоплению заряда на поверхности.



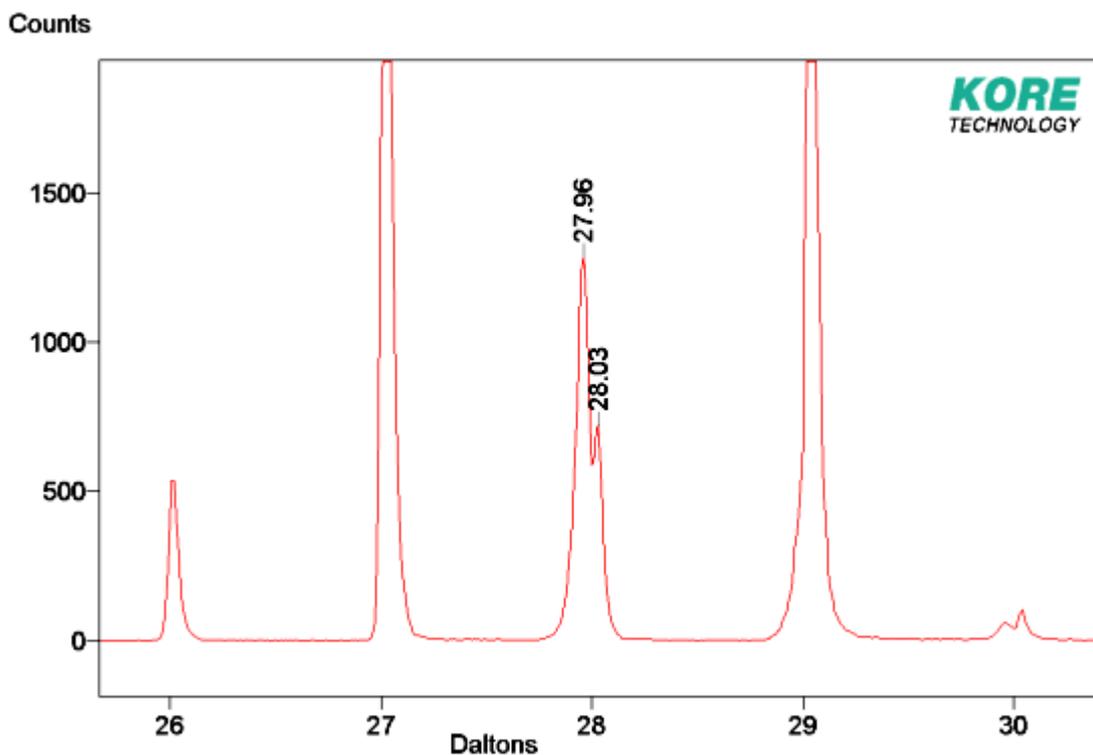
Положительный ВИМС спектр от двусторонней ленты типа Скотч

Этот тип липкой ленты чист и свободен от кремнийорганических загрязнителей (силоксанов). Обратите внимание на присутствие Лития (массы 6 и 7 в правильном соотношении изотопов)



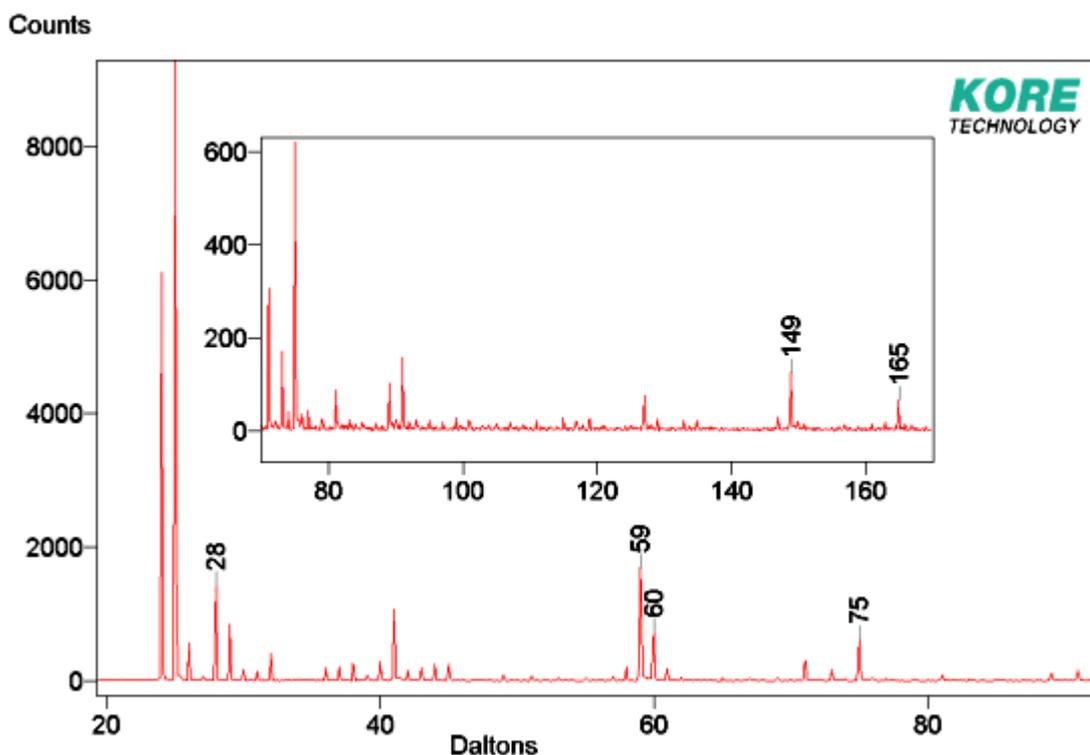
Положительный ВИМС спектр от двусторонней скотч-ленты других производителей (дженериков)

Как противоположность исследование ленты-дженерика выявляет сильное загрязнение силоксанами: пики на массах 28, 43, 73 и 147 выше чем обычно.



Часть положительного ВИМС спектр от двусторонней скотч-ленты других производителей (дженериков)

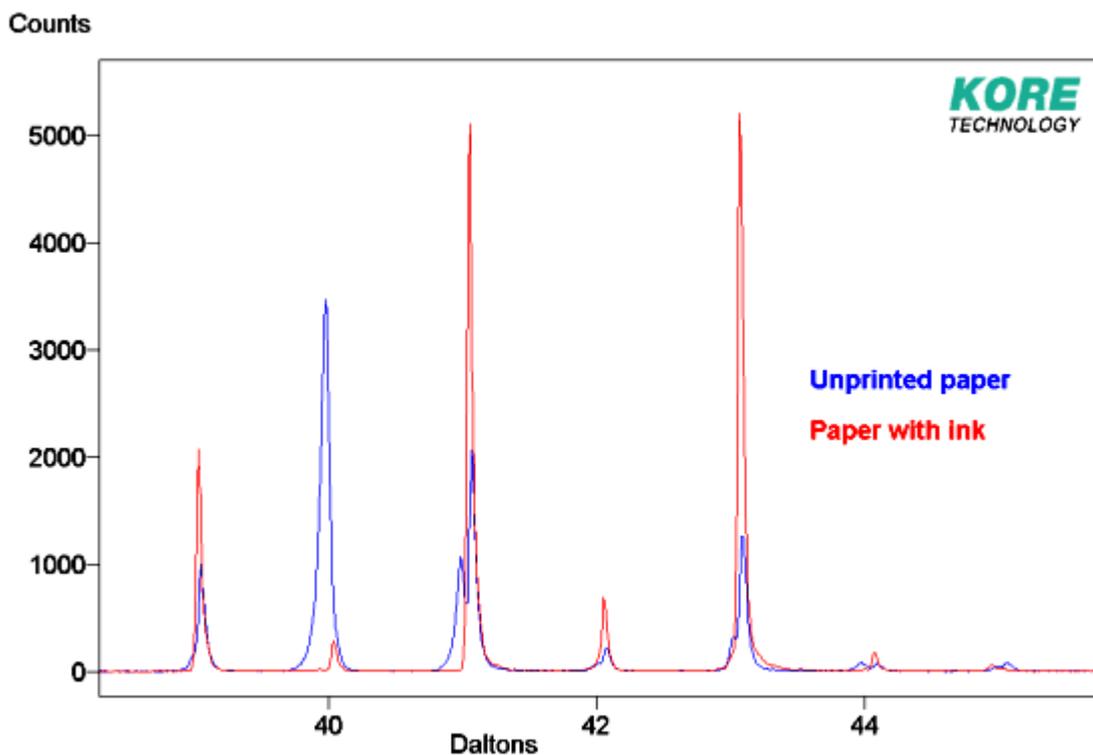
Если мы увеличим изображение спектра на массе 28, мы увидим раздвоение пика, пик с меньшей массой-это кремний и правее расположен пик для C_2H_4 . Обнаружение атомарного кремния, наряду с другими характеристическими пиками от органокремниевых компаундов (PDMS) подтверждает идентификацию силиконов. Анализ двух таких лент наводит нас на мысль не применять ленты-дженерики, а применять, например, фирменную ленту Scotch для крепления образцов нестандартной формы при анализе в ВИС-спектрометре.



Негативный ВИС спектр от двусторонней скотч-ленты других производителей (дженериков)

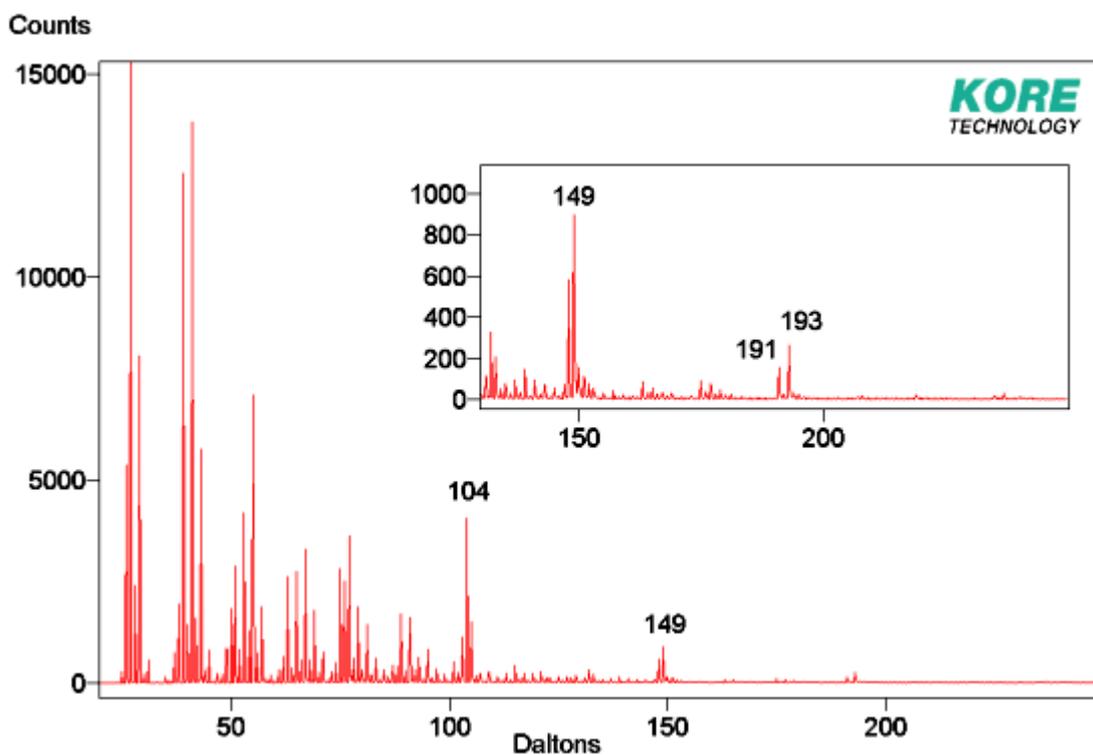
Негативный ВИС спектр показывает характеристические пики силиконов на массах: кремний 28 (Si), 59 (CH_3SiO), 60 (SiO_2), 149 ($CH_3)_3Si-O-SiO_2$ и 165.

В следующем примере показаны спектральные данные полученные с чистого образца бумаги (голубая линия) и с той же бумаги, но уже с напечатанными на ней чернилами (красный спектр). Чистая бумага имеет характеристический пик на массе 39.96 благодаря наличию кальция ^{40}Ca , который всегда присутствует в бумаге из заиспользования каолина при ее производстве (мелованная бумага имеет большое количество каолина). Когда произошла печать чернилами по бумаге характеристический пик кальция исчезает, но проявляются новые пики гидрокарбонатов из-за применения органических чернил при печати.



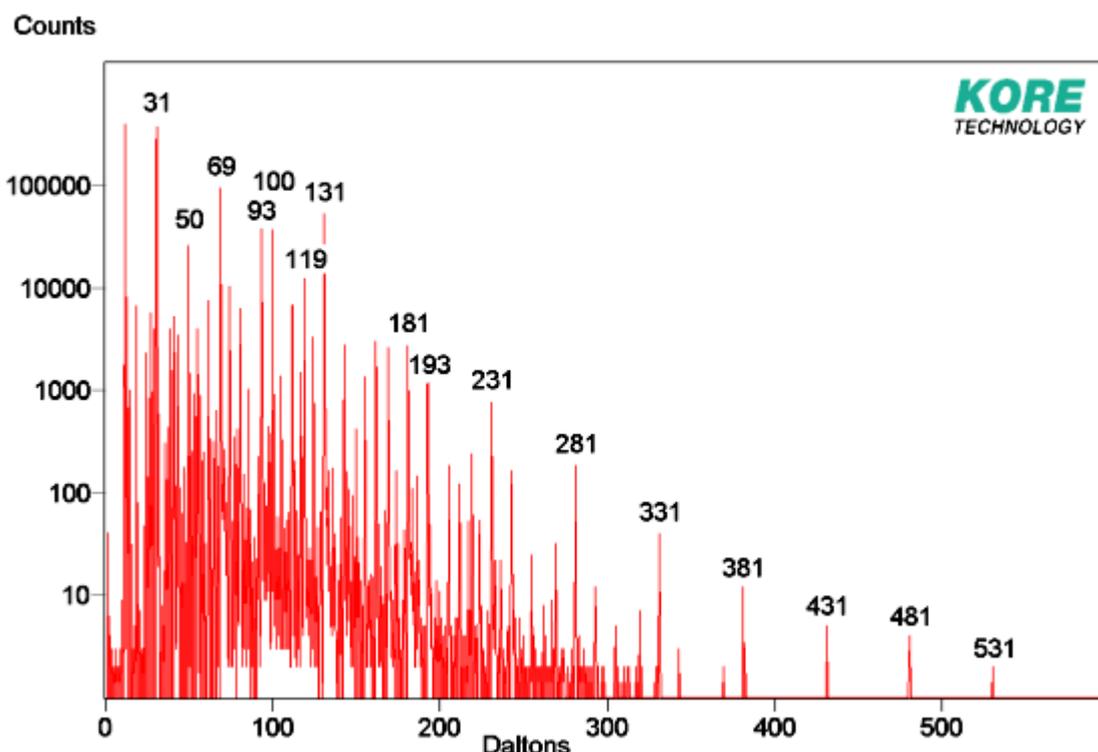
Положительный ВИМС спектр образца бумаги

И под конец пара относительно чистых примеров спектров полимеров



Позитивный ВИМС спектр образца PET

Позитивный ВИМС спектр образца PET (терефталата полиэтилена). Наблюдаются характеристические пики на массах 104/105, 149 и 191/193.



Позитивный ВИМС спектр образца PTFE (логарифмическая шкала)

Позитивный ВИМС спектр образца ленты PTFE показывает характерные ионы до массы 531. Все пики соответствуют разным комбинациям C_xF_y . Для аккомодации к большому динамическому диапазону использована логарифмическая шкала.

Подготовка образцов

Методика анализа ВИМС очень чувствительна к подготовке поверхности образцов! Плохо подготовленные образцы дают плохие результаты!

Придерживайтесь простых правил:

1. Никогда не трогайте образец незащищенными перчатками руками. Всегда одевайте чистые перчатки из нитрила и используйте чистый пинцет.
2. Отрезайте часть фольгированного образца для исследований чистыми ножницами и маркируйте сторону для анализа маркером – ставьте крестик в углу образца.
3. НИКОГДА не помещайте образец в пластиковый пакетик!!! Внутренняя поверхность практически всех пластиков имеет кремнийорганические загрязнения, которые легко испаряются и оседают на Вашем образце.
4. Используйте только свежий кусок алюминиевой фольги, сделайте небольшой конвертик, поместите в него образец для исследования и закройте пакетик.
5. Используйте правильные держатели образцов для разной толщины исследуемых образцов и соответственно также относитесь к держателям образцов в целях предотвращения их загрязнения (держите их в фольге и используйте перчатки)



Использование листа алюминиевой фольги позволит сделать область манипуляции с образцом чистой.

Всегда используйте новые свежие перчатки, чистые пинцет и ножницы (другой инструмент)



Поместите образец (указан в красном кружке) на чистую фольгу и сделайте конвертик вокруг образца



Готовый конвертик в котором можно хранить образец или нести его в лабораторию для проведения ВИМС-анализа