Механизм комбинаторного синтеза распыленных кластерных ионов $Nb_nO_m^-$

Ш.Т. Хожиев[1,2*], И.О. Косимов[1], Ш.К. Кучканов[2], С.Е. Максимов[2], Д.М. Муродкобилов[3], В.М. Ротштейн[2]

[1]Институт биоорганической химии им. О.С. Садыкова АН РУз, ул. Мирзо Улугбека, 83, 100125, Ташкент, Узбекистан
[2]Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арифова АН РУз, ул. Дўрмон йўли, 33, 100125, Ташкент, Узбекистан
[3]Ташкентский государственный технический университет им. И.А. Каримова, ул. Университетская, 4, 100095, Ташкент, Узбекистан

Получена 05.02.2021

* Corresponding author: e-mail Khojiev69@bk.ru, Phone: +998 903 59 1477

При распылении поверхности ниобия пучками ионов Xe^+ в атмосфере кислорода изучены масс-распределения и мономолекулярные распады эмиттированных кластеров $Nb_nO_m^-$ по всем стехиометрически возможным направлениям фрагментации. Исследование процессов фрагментации селектированных распыленных кластеров $Nb_nO_m^-$ свидетельствует, что NbO_2, NbO_3 и Nb_2O_5, наряду с O и O_2, являются наиболее вероятными нейтральными фрагментами при распадах и могут рассматриваться как строительные блоки кластеров $Nb_nO_m^-$. Показано, что образование и мономолекулярная фрагментация кластеров $Nb_nO_m^-$ описываются в рамках статистического комбинатор-ного механизма рекомбинации, но с учётом сильной неравновесности процесса.

Ключевые слова: кластер, масс-распределения, фрагментация, оксид ниобия, механизм комбинаторного синтеза.

The unimolecular decays on all stoichiometrically possible fragmentation channels of the emitted $Nb_nO_m^-$ clusters under sputtering of niobium surface by Xe^+ ion beams and blowing by oxygen have been studied. The study of the fragmentation processes of selected sputtered $Nb_nO_m^-$ clusters indicates that NbO_2, NbO_3 and Nb_2O_5, along with O and O_2, are the most probable neutral fragments during decays and can be considered as building blocks of $Nb_nO_m^-$ clusters. It is shown that the formation and monomolecular fragmentation of $Nb_nO_m^-$ clusters are described within the framework of the statistical combinatorial recombination mechanism, but taking into account the strong non-equilibrium of the process.

Keywords: cluster, mass distributions, fragmentation, niobium oxide, mechanism of combinatoric synthesis .

I. Введение

Современный этап развития ионных технологий характеризуется всё более широким пучком молекулярных и кластерных частиц для решения многочисленных исследовательских и прикладных задач [1]. Это существенно стимулировало интерес к эффективным методам получения кластеров различной стехиометрии и изучения их фундаментальных свойств. Ионное распыление [2, 3] имеет ряд преимуществ перед другими способами генерации кластеров, поскольку позволяет подбором распыляемого материала и сорта бомбардирующих ионов полу-

чать структуры, 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 ионного распыления, всё ещё остаётся не ясной даже на качественном уровне. Существующие модели образования кластеров под действием ионной бомбардировки имеют общую основу – представления о каскаде столкновений, генерируемого первичным ионом в кристаллической решетке твердого тела [4]. Однако ответы на вопросы, каким образом и в каком состоянии покидают поверхность образующие кластер атомы, могут быть различными [5-11]. Следует отметить, однако, что все эти механизмы и модели образования кластеров [5-11] не учитывают процесса их мономолекулярной фрагментации и существенной трансформации 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. Это обстоятельство принято во внимание в представленном в [12] механизме комбинаторного синтеза, описывающем образование молекулярных кластеров $Si_nO^-_{2n+1}$.

Целью настоящей работы является изучение возможности описания в рамках комбинаторного подхода [12] процессов образования при ионном распылении отрицательных кластеров оксида ниобия $Nb_nO_m^-$.

II. Методика эксперимента

Исследования эмиссии и фрагментации распыленных кластеров $Nb_nO_m^-$ выполняли на вторично-ионном масс-спектрометре с двойной фокусировкой обратной геометрии [13] по методике [14-17]. Кластеры $Nb_nO_m^-$ генерировались при бомбардировке мишеней Nb ионами Xe^+ под углом 45° при сканировании поверхности в растр 1.5×1.5 мм и напуске O_2 в камеру. Энергия первичных ионов составляла 18.5 кэВ, ионные токи были равны 0.4–0.5 мкА при плотности тока ~10^{-4} А·см$^{-2}$.

Методика исследований фрагментации основана на том, что в приборе [13] имеются зоны, в которых возможна прямая регистрация распадов вторичных ионов в различных временных диапазонах. В первой бесполевой зоне S_1, пространстве между краем иммерсионного объектива и торцом магнитного анализатора, происходят распады кластеров во временном диапазоне 10^{-6}–10^{-5} с после эмиссии. Во второй бесполевой 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 бесполевой зоне S_2 представить в виде:

$$M_n^{\pm} \rightarrow m^{\pm} + m_0\,, \qquad (1)$$

где $M_n^{\pm}$ – масса материнского иона и $m^{\pm}$ – масса заряженного фрагмента соответственно, то кинетическая энергия образующегося в зоне S_2 заряженного осколка равна:

$$E_{fr} = \left(m^{\pm} / M_n^{\pm}\right) eU_0\,, \qquad (2)$$

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

Осколочные ионы, образовавшиеся в результате реакции (1) в первой бесполевой зоне S_1, можно зарегистрировать путем настройки масс-анализатора на пропускание ионов с кажущейся массой M^* [3]:

$$M^* = (m^{\pm})^2 / \mathrm{M}_n^{\pm} \qquad (3)$$

при одновременной настройке энергоанализатора на энергию E_{fr}, определяемую соотношением (2).

Для характеристики изучаемого процесса распада кластеров использована величина эффективности мономолекулярной фрагментации. Если реакцию распада в выбранной для исследования бесполевой зоне масс-спектрометра представить в виде (1), то, поскольку интенсивность «стабильных» ионов значительно превышает сумму фрагментов, вероятность (в %) фрагментации можно записать:

$$P(M) = \left[100 I_f(M_{n-k}^{\pm})\right] \Big/ I_m(M_n^{\pm})\,, \qquad (4)$$

где $I_f(m^{\pm})$ – интенсивность осколочных ионов, рождаемых в данной зоне прибора, $I_m(M_n^{\pm})$ – ин-

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.

тенсивность «стабильных» ионов, дошедших до детектора без распада.

III. Результаты и обсуждение

Исследования зависимостей эмиссии отрицательно заряженных кластеров оксида ниобия $Nb_nO_m^-$ (n=1–5) свидетельствуют об увеличении их выходов с ростом давления кислорода вблизи поверхности. При максимальном давлении $P=5\times10^{-3}$ Па масс-распределение $Nb_nO_m^-$ имеет вид, описанный нами ранее в [14, 15]. Оно характеризуется немонотонным изменением интенсивностей выходов в каждой кластерной серии n с увеличением числа атомов кислорода m (рис. 1).

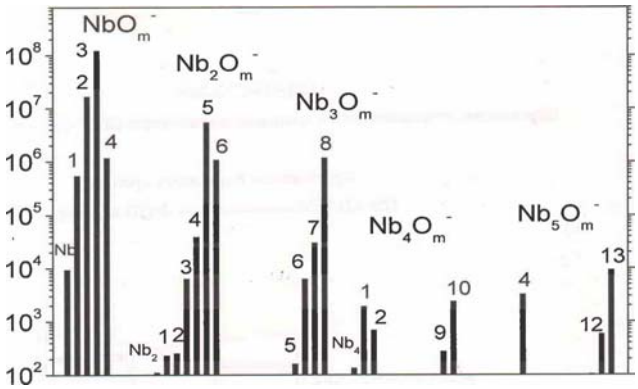


Рисунок 1. Диаграммы интенсивностей кластеров $Nb_nO_m^-$ в зависимости от кластерной серии n при бом бардировке поверхности ниобия ионами Xe^+ с энергией 18.5 кВ и давлении O_2 в камере бомбардировки $P=5\times10^{-3}$ Па [14, 15]

Наибольшую интенсивность в масс-спектре имеет кластер NbO_3^-, наблюдается также эмиссия кластера NbO_4^-, выход которого на два порядка ниже, чем NbO_3^-.

Как и у кластеров $V_nO_m^-$ [14, 15], в каждой кластерной серии можно наблюдать аномально высокие выходы ионов $Nb_nO_m^-$ с определенным отношением атомов Nb к O. При этом кластеры с малым соотношением O к Nb слабо представлены или отсутствуют.

Согласно [19], для нейтральных кластеров оксида ниобия наиболее стабильными являются структуры кластеров Nb_3O_7, Nb_4O_9, Nb_4O_{10} и Nb_5O_{12}. Действительно, в нашем спектре масс-отрицательных ионов кластеры с данной стехиометрией характеризуются интенсивными выходами. В то же время более интенсивными в нашем случае являются пики кластеров $Nb_3O_8^-$ и $Nb_5O_{13}^-$, имеющие один дополнительный атом кислорода.

Исследование процессов фрагментации селектированных распыленных кластеров $Nb_nO_m^-$ (см. таблицу) свидетельствует, что NbO_2 , NbO_3 и Nb_2O_5, наряду с O и O_2, являются наиболее вероятными нейтральными фрагментами при распадах и могут рассматриваться как строительные блоки кластеров $Nb_nO_m^-$ в соответствии с [19].

Согласно [12], кластеры формируются при рекомбинации над поверхностью ионов, атомов и молекул, независимо распыленных в индивидуальных каскадах, путём последовательного присоединения продуктов распыления мономеров к активным ионам в результате парных столкновений при их различных сочетаниях между собой. В процессе распыления с поверхности эмиттируют атомарные ионы Nb^-, а также нейтрали O, O_2, NbO, NbO_2 и др. Следовательно, образование кластеров $Nb_nO_m^-$ может происходить, в соответствии с [12], путём последовательного присоединения данных структурных элементов в различной последовательности. При этом кластерный ион приобретает поступательную и внутреннюю энергию, достаточную для обрат-ного распада, подобно тому, как это происходит при образовании комплексных ионов в бимолекулярных газофазных реакциях. Так, образование кластерного иона NbO^- происходит в реакции:

$$Nb^- + O \rightarrow NbO^- . \quad (5)$$

Для кластера NbO_2^- основной является реакция синтеза:

$$NbO^- + O \rightarrow NbO_2^- . \quad (6)$$

Аналогично, образование NbO_3^- происходит в основной реакции:

$$NbO_2^- + O \rightarrow NbO_3^- \quad (7)$$

Полная цепочка формирования, н-р, кластера $Nb_3O_8^-$, может быть представлена, исходя из данных таблицы, следующим образом. Вначале происходит последовательное образование кластеров NbO^-, NbO_2^- и NbO_3^- в реакциях (5)-(7). В дальнейшем имеют место реакции:

$$NbO_3^- + NbO_2 \rightarrow Nb_2O_5^- ;$$
$$Nb_2O_5^- + O \rightarrow Nb_2O_6^- ;$$
$$Nb_2O_6^- + NbO_2 \rightarrow Nb_3O_8^- . \quad (8)$$

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.

Таблица. Каналы и вероятности $P(\%)$ фрагментации в бесполевых зонах прибора кластеров $Nb_nO_m^-$, распыленных с поверхности Nb ионами Xe^+ при напуске O_2.

Кластер	Канал распада»	Нейтральный фрагмент	Зона S_2, $P(\%)$	Зона S_1, $P(\%)$
NbO_2^-	$NbO_2^- \rightarrow NbO^- + O$	O	4.5×10^{-5}	5×10^{-4}
NbO_3^-	$NbO_3^- \rightarrow NbO_2^- + O$	O	3×10^{-4}	8×10^{-3}
NbO_4^-	$NbO_4^- \rightarrow NbO_2^- + O_2$	O_2	2×10^{-4}	3×10^{-3}
	$NbO_4^- \rightarrow NbO_3^- + O$	O	0.22	4.34
$Nb_2O_5^-$	$Nb_2O_5^- \rightarrow NbO_3^- + NbO_2$	NbO_2	1.3×10^{-2}	0.6
$Nb_2O_6^-$	$Nb_2O_6^- \rightarrow NbO_3^- + NbO_3$	NbO_3	1×10^{-2}	0.3
	$Nb_2O_6^- \rightarrow Nb_2O_5^- + O$	O	0.4	7
$Nb_3O_8^-$	$Nb_3O_8^- \rightarrow NbO_3^- + Nb_2O_5$	Nb_2O_5	1×10^{-2}	0.2
	$Nb_3O_8^- \rightarrow Nb_2O_6^- + NbO_2$	NbO_2	4×10^{-3}	0.15
$Nb_4O_{10}^-$	$Nb_4O_{10}^- \rightarrow Nb_3O_8^- + NbO_2$	NbO_2	0.1	
$Nb_5O_{13}^-$	$Nb_5O_{13}^- \rightarrow Nb_3O_8^- + Nb_2O_5$	Nb_2O_5	0.6	

При этом также происходит образование $Nb_3O_8^-$ в параллельном канале

$$NbO_3^- + Nb_2O_5 \rightarrow Nb_3O_8^-.$$

В свою очередь, синтез $Nb_2O_6^-$, из которого образуется $Nb_3O_8^-$ на конечной стадии процесса (8), также наблюдается в параллельной реакции:

$$NbO_3^- + NbO_3 \rightarrow Nb_2O_6^-.$$

С другой стороны, сам кластер $Nb_3O_8^-$ служит основой для образования кластера $Nb_4O_{10}^-$:

$$Nb_3O_8^- + NbO_2 \rightarrow Nb_4O_{10}^-.$$

IV. Заключение

Проведённое изучение каналов распада $Nb_nO_m^-$ дало возможность определить основные структурные блоки, из которых состоят данные кластеры. В рамках предположения о взаимной обратимости реакций образования кластеров и их мономолекулярного распада совокупность каналов фрагментации кластеров $Nb_nO_m^-$, таким образом, указывает на их формирование в параллельно идущих цепочках реакций комбинаторного синтеза в соответствии с [12]. Ранее, помимо образования молекулярных кластеров $Si_nO_{2n+1}^-$ [12], в рамках данного подхода были описаны также процессы образования кластеров $V_nO_m^-$ [15], Si_n^+ [17] и $Si_nO_m^+$ [18], а также формирование энергоспектров $Si_nO_{2n+1}^-$ [16]. В совокупности с приведёнными в настоящей работе результатами, это свидетельствует об универсальном характере комбинаторного образования [12] как гомоядерных, так и гетероядерных кластеров при ионном распылении поверхностей твёрдых тел.

Следует отметить, однако, что формализм [12], успешно описывая каналы образования кластерных частиц при распылении, не позволяет количественно оценить относительное распределение интенсивностей распыленных кластеров, для гомоядерных частиц, описываемое степенным законом вида $Y(n)\sim n^{-\delta}$ [2]. Также в общем случае может иметь место различие между основными каналами образования кластеров, определяемыми статистикой процесса в конкретных условиях, и направлениями их распада, обусловленными энергетической предпочтительностью. Полное качественное описание образования кластеров при ионном распылении может быть дано в рамках синергетических представлений [20], но с учётом комбинаторного характера процесса, показанного в настоящей работе и в [12, 14-18].

Метаданные

Mechanism of combinatorial synthesis of sputtered $Nb_nO_m^-$ cluster ions

Sh.T. Khozhiev[1,2], I.O. Kosimov[1], Sh.K. Kuchkanov[2], S.E. Maksimov[2], D.M. Murodkobilov[3], V.M. Rothstein[2]

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.

[1]Institute of Bioorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Mirzo Ulugbek str., 83, 100125, Tashkent, Uzbekistan
[2]Arifov Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Dormon Yuli str., 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan
[3]Tashkent State Technical University named after Islam Karimov, University str. 4, 100095, Tashkent, Uzbekistan

The unimolecular decays on all stoichiometrically possible fragmentation channels of the emitted $Nb_nO_m^-$ clusters under sputtering of niobium surface by Xe^+ ion beams and blowing by oxygen have been studied. The study of the fragmentation processes of selected sputtered $Nb_nO_m^-$ clusters indicates that NbO_2, NbO_3 and Nb_2O_5, along with O and O_2, are the most probable neutral fragments during decays and can be considered as building blocks of $Nb_nO_m^-$ clusters. It is shown that the formation and monomolecular fragmentation of $Nb_nO_m^-$ clusters are described within the framework of the statistical combinatorial recombination mechanism, but taking into account the strong nonequilibrium of the process.

Keywords: cluster, mass distributions, fragmentation, niobium oxide, mechanism of combinatoric synthesis

Литература (References)

[1] V.N. Popok, I. Barke, E.E.B. Campbell, K.-H. Meiwes-Broer, Surf. Sci. Reports **66**, 347 (2011).
[2] A. Wucher. Mat. Fys. Medd. Dan. Vidensk. Selsk. **52**, 405 (2006).
[3] H.M. Urbassek, W.O. Hofer, Mat .Fys. Medd .Dan. Vidensk. Selsk. **43**, 97 (1993).
[4] Sputtering by Particle Bombardment. Vol. 1. Ed. by R. Berisch (Springer-Verlag, 1981).
[5] P. Konnen, A. Tip, A.E. de Vries, Rad. Eff. **21**, 269 (1974).
[6] W. Gerhard. Z. Phys. B **22**, 31 (1975).
[7] P. Joyes. J. Phys. B **4**, L15 (1971).
[8] R. Kelly. Rad. Eff. **80**, 273 (1984).
[9] S .Bitensky, E.S. Parilis. Nucl. Instr.Meth. B **21**, 26 (1987).
[10] H.M. Urbassek, J. Michl. Nucl. Instr. Meth. B **22**, 480 (1987).
[11] V.I. Matveev, S.N. Kapustin, Bull. Rus. Acad. Sci.: Phys. **80**, No.2, 113 (2016).
[12] N.Kh. Dzhemilev. J. Surf. Invest. **6**, No.4, 654 (2012).
[13] A.D. Bekkerman, N.Kh. Dzhemilev, V.M. Rotstein. Surf. Interf. Anal. **15**, 587 (1990).
[14] N.Kh. Dzhemilev, S.F. Kovalenko, S.E. Maksimov, O.F. Tukfatullin, Sh.T. Khozhiev, Uzb. Journ. Phys. **15**, No.1-2, 1 (2013).
[15] N.Kh. Dzhemilev, S.F. Kovalenko, S.E. Maksimov, O.F. Tukfatullin, Sh.T. Khozhiev, J. Surf. Invest. **8**, No.2, 254 (2014).
[16] N.Kh. Dzhemilev, S.E. Maksimov, Sh.T. Khozhiev, J. Surf. Invest. **8**, No.5, 1063 (2014).
[17] N.Kh. Dzhemilev, S.F. Kovalenko, S.E. Maksimov, O.F. Tukfatullin, Sh.T. Khozhiev, J. Surf. Invest. **9**, No.2, 400 (2015).
[18] N.Kh. Dzhemilev, S.F. Kovalenko, S.E. Maksimov, O.F. Tukfatullin, Sh.T. Khozhiev, J. Surf. Invest. **11**, No.3, 490 (2017).
[19] H.N. Deng., K.P. Kerns, A.W. Castleman Jr. J. Phys.Chem. **100**, 13386 (1996).
[20] S.E.Maksimov, B.L.Oksengendler, N.Yu.Turaev, J. Surf. Invest. **7**, No.2, 333 (2013).

$Nb_nO_m^-$ кластер ионларининг комбинатор синтезли чангланиш механизми

Ш.Т.Хожиев[1,2], И.О. Косимов[1], Ш.К. Кучканов[2], С.Е. Максимов[2], Д.М. Муродкобилов[3], В.М. Ротштейн[2]

[1]ЎзР Фанлар академияси О.С.Содиқов номидаги Биоорганик кимё институти, М.Улуғбек кўчаси, 83, 100125, Тошкент,Ўзбекистон
[2]ЎзР Фанлар академияси У.О.Орифов номидаги Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли кўчаси, 33, 100125, Тошкент,Ўзбекистон
[3]И.А.Каримов номидаги Тошкент Давлат Техника Университети, Университет кўчаси,4, 100095, Тошкент, Ўзбекистон

Ниобий сиртини, у кислородли муҳитда жойлашганида, Xe^+ ионлари билан бомбардимон қилинганида юзага келадиган $Nb_nO_m^-$ кластерларининг мавжуд бўлган барча стехиометрик йўналишлар бўйича масса тақсимотлари ва мономолекуляр емирилишлари ўрганилган. Чанглантирилган $Nb_nO_m^-$ кластерларининг селектирланган фрагментацияланиш жараёнларини ўрганиш шуни кўрсатадики, O ва O_2 билан бир қаторда, NbO_2, NbO_3 ва Nb_2O_5 лар чанглантириш жараёнидаги энг мақбул нейтрал фрагментлар сифатида қаралиб, $Nb_nO_m^-$ кластерлар учун энг муҳим бирламчи асос сифатида кўрилиши мумкин. Бундан ташқари, $Nb_nO_m^-$ кластерларининг ҳосил бўлиш ва мономолекуляр фрагментацияланиш жараёнлари статистик комбинатор рекомбинацияланиш механизми орқали тушунтирилиши мумкин эканлиги кўрсатилган. Бунда жараён кучли номувозанатли деб ҳисобланган.

Калит сўзлар: кластер, масса тақсимоти, фрагментация, ниобий оксиди, комбинатор синтез механизми.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.