

Дискриминация элементов примесей твердых тел при лазерном масс-спектрометрическом анализе

З. К. Нурубейли^а, К. З. Нуриев^а, Г. М. Керимов^б

^аИнститут физики Национальной Академии наук Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, AZ-1143, Азербайджанская Республика, e-mail: nurubeyli@physics.ab.az
^бBitlis Eren University, Turkey, Husrevpasha Mah. 213 Sok. Sosyal Konutlar PK:13000,
e-mail: gkerimli@beu.edu.tr

Исследован ионный состав плазменного сгустка лазерной плазмы при лазерной масс-спектрометрии в зависимости от параметра лазерного излучения. Показано, что диаметр пятна фокусировки излучения играет огромную роль в формировании ионного состава лазерной плазмы. В частности, если при малых диаметрах пятна фокусировки d доминируют одно- и двухзарядные ионы, то при $d \approx 0,4-0,6$ мм регистрируются трех-, четырех- и даже пятизарядные ионы. Корреляция между параметрами излучения и ионного состава плазмы дает возможность оперативно прогнозировать условия воздействия лазерного излучения, при которых регистрируются ионы того или иного заряда. Показано, что значение коэффициента относительной чувствительности для элементов-примесей следует рассчитать для малых d , при которых относительный выход одно- и двухзарядных ионов составляет 90%.

Ключевые слова: лазерная масс-спектрометрия, дискриминация элементов, ионизация и рекомбинация ионов, формирование ионов в плазме, коэффициент относительной чувствительности.

УДК 543.51+53.08

ВВЕДЕНИЕ

Для понимания процессов ионообразования и обеспечения возможности количественного лазерного масс-спектрометрического анализа твердых веществ представляет интерес изучение основных процессов (ионизации, ускорения ионов и их рекомбинации), протекающих при формировании и разлете лазерной плазмы.

В то же время именно эти процессы, которые и определяют свойства и состав ионных пучков, полученных на поздних стадиях разлета плазмы, приводят к тому, что состав ионного пучка не всегда соответствует истинному составу образца. Как уже установлено, причинами такого несоответствия являются как неодинаковый выход ионов элементов-примесей, связанный с особенностями ионизации атомов различных элементов, так и дискриминация их по массе в системах разделения и регистрации [1]. В связи с этим решение задачи о виде количественной связи состава ионов пучка с элементным составом образца сводится к определению коэффициентов относительной чувствительности (КОЧ) элементов, содержащихся в анализируемой пробе.

Значения КОЧ, используемые для определения концентрации отдельных элементов по отношению к внутреннему стандарту, можно определить экспериментально по результатам анализа стандартных образцов, близких по составу к анализируемым пробам. Это позволяет снизить систематическую погрешность в среднем примерно

до 0,20 [2]. Однако, поскольку изготовление и аттестация стандартных образцов крайне затруднительны, актуальной остается задача определения КОЧ эмпирическим путем.

Цели настоящей работы – экспериментальное изучение кинетики образования ионов при лазерном масс-спектрометрическом анализе и попытка создания алгоритма расчета значений КОЧ, учитывающего свойства матрицы и примесных элементов, а также условия воздействия лазерного излучения на мишень.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводились на лазерном масс-спектрометре с аксиально-симметричным масс-анализатором, подробно описанном в [3]. В качестве излучателя использовался твердотельный лазер ЛТПИЧ-7 с длиной волны $\lambda = 1,06$ мкм и энергией до 400 мДж с модулированной добротностью и длительностью импульса 10^{-8} с. Для контроля стабильности мощности лазерного излучения часть мощности (до 10%) с помощью светоделительных пластин отводили на ИМО-2Н. Энергию воздействующего излучения изменяли с помощью нейтральных фильтров так, что плотность потока излучения на мишени изменялась от $1 \cdot 10^8$ до $2 \cdot 10^9$ Вт/см² при диаметрах пятна d от 0,05 до 0,4 и от $2 \cdot 10^8$ до $5 \cdot 10^9$ Вт/см² при изменении d от 0,6 до 1,0 мм путем расфокусировки лазерного излучения с таким расчетом, что фокальная плоскость находилась за поверхностью образца.

Исследуемым объектом служила нержавеющая сталь марки 08X18H13M3 (с известным содержанием примесей на уровне $10^{-2}\%$) в широком диапазоне масс – от P до Mo. Разрешающая способность масс-анализатора составляла 500 на уровне 0,1 высоты пиков.

Перед началом измерений юстировали ионно-оптическую систему. При этом энергетическое пропускание ионно-оптической системы, рассчитанное согласно [4], составляло 1000 эВ.

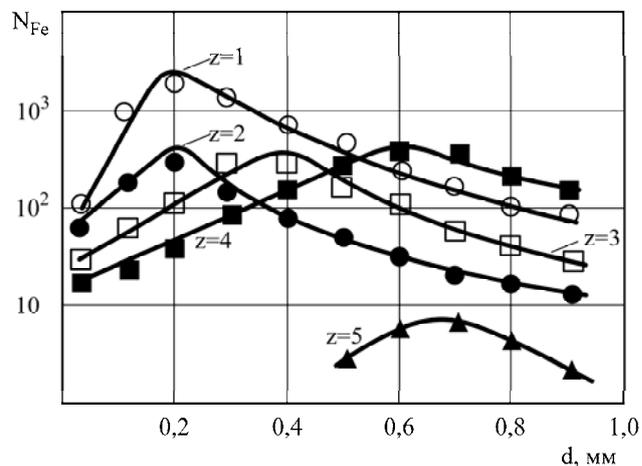
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 показана зависимость выхода одно- и многозарядных ионов матрицы (рис. 1а) и примеси Cr (рис. 1б) от диаметра пятна фокусировки. При диаметрах пятна фокусировки 0,05 и 0,1 мм регистрируются ионы с $z=+1,+2$; при последовательном переходе к начальным размерам плазмы $d = 0,2$ и 0,6 мм начинают регистрироваться трех-, четырех- и пятизарядные ионы. При этом количество ионов Fe^+ и Fe^{++} достигает максимального значения в диапазоне $d = 0,05-0,2$ мм, а ионы с $z = 3$ и $z = 4$ достигают максимальных значений при $d = 0,4$ и 0,6 мм соответственно. Отметим, что в ряде дополнительных исследований нами установлено, что уменьшение количества ионов с увеличением d в условиях нашего эксперимента не является следствием расплывания ионного пучка за счет собственного объемного заряда при увеличении d .

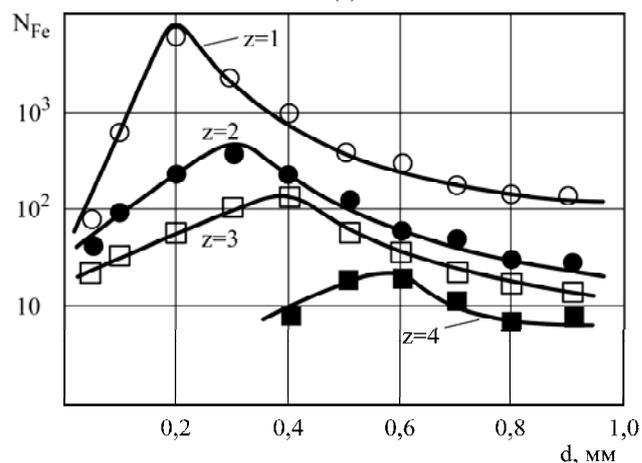
Проследим по рис. 1б за формированием зарядового состава примесного компонента на примере Cr^+ с увеличением d . В интервале значений d от 0,05 до 0,2 мм также регистрируются только одно- и двухзарядные ионы, при $d = 0,2$ и 0,4 мм – трех- и четырехзарядные ионы соответственно. Максимумы высокозарядных ионов смещаются в область больших значений d . При этом с ростом z наблюдается уменьшение скорости нарастания функции $N_k(d)$, отношение максимального и минимального значений для ионов с $z = 1$ N_{max}^+ / N_{min}^+ изменяется в 22 раза, а для более высокозарядных ионов – примерно в 3; 1,4; 1,2 раза. Такая динамика формирования зарядового состава характерна и для других примесных ионов. Это свидетельствует о том, что появление примесных ионов с высокими зарядами ($z = 3, 4, 5$) обусловлено увеличением d . Поэтому начальный размер плазменного сгустка является важным экспериментальным условием для получения пучков примесных ионов заданного заряда.

На рис. 2 представлено изменение функции $N_k(d)$ однозарядных ионов элементов примесей в матрице Fe, нормированных на соответствующие концентрации атомов в матрице, при $q = 5 \cdot 10^9$ Вт/см². Характер изменения выхода примесных ионов аналогичен изменению выхода

ионов матрицы: быстро возрастает (на 2–3 порядка величины) при изменении d всего лишь в 4 раза (от 0,05 до 0,2) достигает максимума и далее с увеличением d равномерно убывает. Максимум функции $N_k(d)$ для тяжелых примесей смещен в область значений $d \sim 0,4$ мм. Видно, что относительное число ионов различных элементов даже в максимумах интенсивности частиц может различаться в 10–15 раз.



(a)



(б)

Рис. 1. Зависимость выхода одно- и многозарядных ионов матрицы Fe (а) и ионов примесей Cr (б) от диаметра пятна фокусировки (d) при $q = 5 \cdot 10^9$ Вт/см².

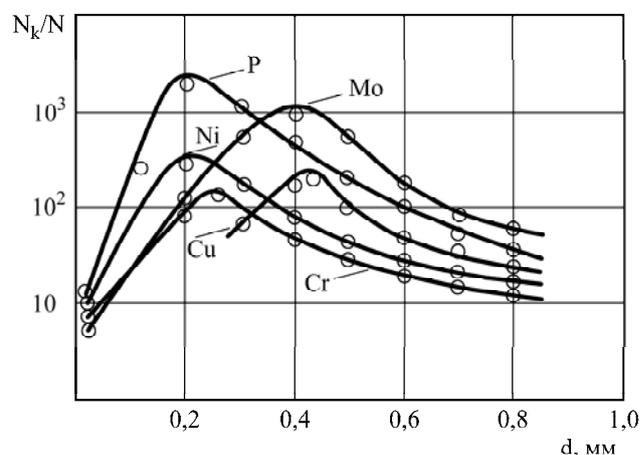


Рис. 2. Зависимость нормированного выхода ионов-примесей от диаметра пятна фокусировки лазерного излучения d при $q = 5 \cdot 10^9$ Вт/см².

Таблица 1. Относительный выход примесных ионов хрома N_{\max}^z/N_{\min}^z при изменении d для различных q

$q, 10^8$ Вт/см ²	N_{\max}^+/N_{\min}^+		
	$z = 1,$ $d = 0,2$ мм	$z = 2,$ $d = 0,2$ мм	$z = 3,$ $d = 0,4$ мм
2	1,5	2	–
5	4,5	4	–
10	12	6	–
20	40	7	1,1
50	200	7	1,2

В качестве характеристики крутизны $N_k(d)$ в табл. 1 использованы отношения максимальных значений выходов ($d = 0,2$ мм) к минимальным значениям N_k при $d = 0,05$. Как видно из таблицы, относительное количество однозарядных ионов хрома при изменении q и d в указанных интервалах изменяется от 2 до 200 и соответственно для ионов с $z = +2$ оно достигает 2–7. В интервале $q = (2-5) \cdot 10^9$ Вт/см² для ионов с $z = +3$ максимум $N(d)$ наблюдается при $d = 0,4$ мм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При рассмотрении процессов развития плазменного сгустка мы использовали рассмотренный в работах [4, 5] подход, согласно которому зависимость $N(d)$ до максимума формируется в основном под влиянием ионизации. Тогда тангенс угла наклона этой функции к оси абсцисс характеризует скорость нарастания числа ионов данного заряда при увеличении времени жизни плазменного сгустка. Таким образом, относительные величины времени ионизации атомов как обратные скорости ионизации могут быть определены экспериментально. При этом абсолютные значения времени ионизации согласно [4] можно определить по формуле

$$\tau_i(Z) = \exp\left(\frac{N_0}{N_i}\right) R/v, \quad (1)$$

где N_i – число ионов; N_0 – число нейтральных атомов, перешедших в ионы за время $(\tau_1 - \tau_2)$, где τ_2 и τ_1 соответствуют пятнам d_2 и d_1 , причем $d_1 < d_2 < d_{opt}$ (то есть значение $\ln(N_i/N_0)$ определяется тангенсом угла как функции $N(d)$); v – скорость движения плазменного сгустка, принимаемая равной местной скорости звука; $R = d/2$. Подставляя соответствующие значения v , R , N_i и N_{i0} в формулу (1), получаем для $z = +1$ средние значения времени ионизации элементов-примесей на уровне 10^{-9} с, что хорошо согласуется с теоретическими оценками [5]. При этом следует отметить, что средние времена ионизации для различных элементов-примесей различны.

Известно [6], что плазма, образованная лазерным излучением (равно как и искровым разрядом), сфокусированным в пятно с радиусом R , разлетается за время порядка времени жизни плазменного сгустка:

$$\tau_0 \sim R/v. \quad (2)$$

За время жизни сгустка принимается время τ_0 , за которое проходят все основные процессы в лазерной плазме. Необходимым требованием для ионизации атома является $\tau_i(z) \leq \tau_0$ (где $\tau_i(z)$ – время, необходимое для ионизации атома до иона с зарядом z).

Зная, что

$$v \sim \sqrt{\frac{zT_e}{M}}, \quad (3)$$

где M – масса атома матрицы. Подставляя (3) в (2), получаем, что при фиксированных параметрах d и q время жизни плазменного сгустка τ_0 и, следовательно, эффективная ионизация элементов-примесей согласно (2) определяются средней массой атомов матрицы и $\tau_i(z)$, которое можно рассчитать по формуле Ситона [6], описывающей времена ионизации атомов электронным ударом до заряда z , отношение времени ионизации атома x ко времени ионизации y до заряда z :

$$\frac{\tau_i^x(z)}{\tau_i^y(z)} = \left[\frac{\phi_x(z)}{\phi_y(z)} \right]^2 \exp\left[\frac{\phi_x(z) - \phi_y(z)}{T_e} \right], \quad (4)$$

где T_e – электронная температура сгустка; $\phi_x(z)$ и $\phi_y(z)$ – потенциалы ионизации атомов до заряда z элементов-примесей x и y . Вычислив T_e , получим возможность определить относительные времена ионизации по формуле (4). При единой электронной температуре T_e плазменного сгустка и одном времени разлета выход ионов элементов-примесей должен определяться временами ионизации атомов этих элементов. Зависимость нормированного выхода ионов примесей с $z = +1, +2$ и $+3$ от экспериментально найденных значений относительного времени ионизации атомов представлена на рис. 3 (нормирование приведено на время ионизации атомов Sr). Видно, что с увеличением времени ионизации атомов выход ионов всех зарядов уменьшается, то есть относительный выход z компоненты N_i^{z+1}/N_i^z будет определяться $\tau_i(z)/\tau_i(z+1)$. Это позволяет понять причину сдвига максимума зарядовых распределений $N(d)$ на рис. 1 в сторону больших d с увеличением z . Таким образом, время жизни плазменного сгустка, которое можно менять, в частности, изменением средней массы основы M , является параметром, с помощью которого возможно управлять выходом примесных ионов с различными z .

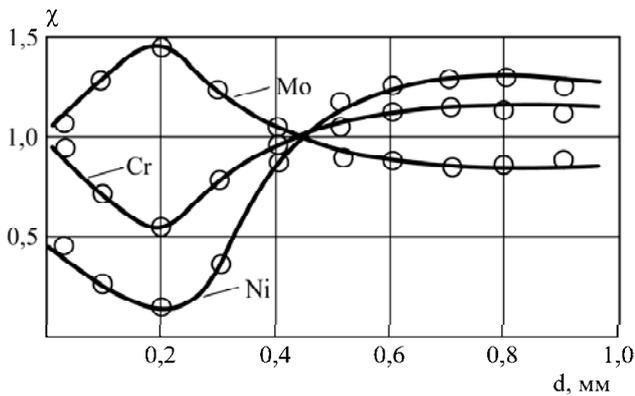


Рис. 3. Зависимость расчетного КОЧ от диаметра пятна фокусировки при 10^9 Вт/см².

Динамика развития плазменного сгустка показывает, что следующим этапом после ионизации является процесс ускорения, которое поддерживается не только градиентом плотности в системе плазма-вакуум, но и ускорением за счет разделения зарядов [4]. Несмотря на кратковременность этого процесса (10^{-10} с), он приводит к значительной перестройке зарядовых отношений в плазме, сформированных при ионизации. Это связано с тем, что ионы, обладающие зарядами, приобретают дополнительную энергию по сравнению с нейтральными атомами. Эффективность ускорения пропорциональна z/M , что также отражается на относительном выходе ионов элементов-примесей с различными M .

Нисходящая часть зависимости $N(d)$ (рис. 1 и 2) формируется под преобладающим влиянием рекомбинационных процессов. Соответствующие тангенсы угла наклона функции в этой части определяют средние времена рекомбинации ионов по формуле (1).

Поскольку скорость разлета плазменного сгустка определяется в основном средней массой атома матрицы и практически одинакова для всех примесных элементов всех масс, то время рекомбинации ионов примеси не должно зависеть от сорта иона [7]. Правда, это относится к начальным радиусам плазменных сгустков, при которых рекомбинация является основным процессом (табл. 2).

Таблица 2. Времена рекомбинации одно- и многозарядных примесных ионов

Z	$\tau_p \cdot 10^{-8}, \text{с}$							
	C	Si	P	S	Cr	Mn	Ni	Mo
1	2,1	2,1	2,3	2,7	2,0	2,7	1,6	2,9
2	1,1	1,1	1,5	1,8	1,9	1,7	1,3	2,2
3	–	0,9	1,1	1,0	1,4	1,1	0,9	0,9

Как уже было отмечено, при определении содержания элементов в образце с использованием внутреннего стандарта выражения КОЧ можно записать как:

$$\chi_x = \frac{1}{n_0} \frac{\sum_{i=1}^z N_x^i}{\sum_{i=1}^z N_{st}^i} \frac{n_{st}}{\chi_{st}}, \quad (5)$$

где n_{st} – содержание элемента внутреннего стандарта в образце; n_0 – истинное содержание элемента x . На рис. 4 показана зависимость расчетного КОЧ (χ) от диаметра пятна фокусировки при $q = 10^9$ Вт/см² для элементов-примесей. Можно выделить три области значений d по степени влияния процессов, протекающих в лазерной плазме, на формирование КОЧ.

$$N^{+z} / N_A$$

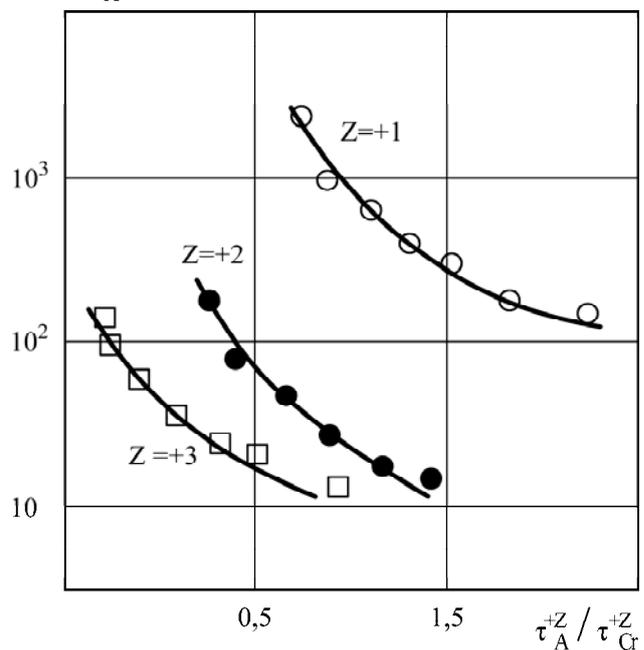


Рис. 4. Нормированный выход ионов различных зарядов элементов-примесей в железной матрице в зависимости от соответствующих времен ионизации при $q = 5 \cdot 10^9$ Вт/см².

В первой области малых значений d (менее 0,2 мм) доминируют ионизационные процессы. При $d = 0,05$ мм степень ионизации потоков примесных атомов разных элементов определяется соответствующими временами ионизации. Используя (1) и (2), получаем, что для $d \leq 0,2$ мм число ионов с зарядом z будет следующим:

$$N_i \sim \frac{1}{\tau_i} e^{\tau_0/\tau_i}, \quad (6)$$

где τ_i вычисляется по формуле (4). Поскольку для $q \leq 10^9$ Вт/см² количество однозарядных ионов всех примесных элементов составило более 90% от числа всех эмитированных ионов, то формулу (5) можно переписать в виде

$$\chi_x = \frac{\tau_i^{st}}{\tau_i^x} \exp \left[\tau_0 \left(\frac{1}{\tau_i^x} - \frac{1}{\tau_i^{st}} \right) \right]. \quad (7)$$

Здесь при $d = d_{opt}$ правомерно $\tau_0 \sim \tau_i(\varphi_{max})$, φ_{max} выбирают на основании того, что максимум сечения ионизации электронным ударом приходится на $T_e \approx 2 \div 3\varphi$ [6]. При $d < 0,2$ из выражения (2) $\tau_0 = (d/d_{opt}) \tau_i \varphi_{max}$. Таким образом, в области $d \leq 0,2$ мм и при $q = 10^9$ Вт/см² для примесей значение КОЧ можно рассчитать по формуле (7).

Во второй области значений диаметра фокусировки (более 0,2 мм) сильнее проявляется процесс ускорения ионов, что приводит к изменению относительного выхода ионов с различным отношением z/M . В этой области значения КОЧ для конкретного d могут быть равны единице. Правда, это выполняется лишь для нескольких элементов. Для большинства элементов значения КОЧ принципиально отличны от единицы, так как в этой области они зависят от массы элемента-примеси и времени ионизации его атомов.

В области диаметров пятен фокусировки $d > 0,6$ мм (третья область) наиболее существенна роль процесса рекомбинации. Эффективность этого процесса не зависит от сорта элемента примеси, что проявляется в постоянстве отношения значений КОЧ примесных элементов и в независимости его от d .

ВЫВОДЫ

Кинетический подход к рассмотрению процессов, протекающих в лазерно-плазменном сгустке, позволил определить условия воздействия лазерного излучения на мишень, при которых в плазме преобладает: ионизация, ускорение или рекомбинация ионов. Продемонстрировано влияние этих процессов на формирование зарядового состава ионов в разлетающейся плазме и коэффициентов относительной чувствительности элементов-примесей. Найден обоснованный подход к выбору диаметра пятна фокусировки при количественном анализе. Из полученных результатов следует, что значение КОЧ для примесей в заданной матрице можно рассчитывать для малых d (не более 0,2 мм) и $q \sim 1 \cdot 10^9$ Вт/см², при которых относительный выход одно- и многозарядных ионов плазмы составляет не менее 90%. При расчете КОЧ в рамках этой модели удалось учесть свойства определенных элементов (φ_i , z/M) и условия воздействия на мишень.

Показана возможность прогнозирования условий, при которых регистрируются ионы элементов-примесей того или иного заряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Губаль А.Р., Ганеев А.А., Потапов С.В., Тюкальцев Р.В. Дискриминация газовых компонентов во время пролетном масс-спектрометре с импульсным тлеющим разрядом. *Масс-спектрометрия*. 2009, 6(1), 67.
2. Файнберг В.С., Рамендик Г.И. О возможности описания с помощью квазиравновесной модели относительного выхода вторичных ионов в масс-спектрометрии. *Журнал аналитической химии*. 1991, 46(2), 241.
3. Нуриев К.З. Угловое и энергетическое распределения ионов твердого тела при лазерной масс-спектрометрии. *Электронная обработка материалов*. 2007, (2), 78.
4. Быковский Ю.А., Неволин В.Н. *Лазерная масс-спектрометрия*. М.: Энергоатомиздат, 1985. 128 с.
5. Афанасьев Ю.Б., Басов Н.Г., Крохин О.Н. Взаимодействие мощного лазерного излучения с плазмой. М.: Радиотехника, 1998. 253 с.
6. Быковский Ю.А., Сильнов С.М. *Ионизация атомов и ионов в лазерной плазме*. М.: Препринт МИФИ, № 004-86, 1986. 24 с.
7. Зельдович Я.Б., Файзер Ю.П. *Физика ударных волн и высокотемпературных газодинамических явлений*. М.: Наука, 1966. 686 с.

Поступила 28.05.12

После доработки 07.08.12

Summary

The paper considers ionic composition of the plasma bunch of laser plasma at laser mass spectrometry, depending on the parameter of laser radiation. The diameter of the focal spot of the radiation is demonstrated to play a significant role in the formation of laser plasma. In particular, at a small diameter of the focal spot (d) singly and doubly charged ions dominate, while at $d \approx 0.4-0.6$ mm, there are detected ions with a charge of 3, 4, and even 5. The correlation between the parameters of the radiation and ion composition makes it possible to predict the operational conditions of laser radiation, in which ions of a certain charge are recorded. It is suggested that the coefficient of relative sensitivity for trace elements should be calculated for small d , where the relative yield of singly and doubly charged ions is 90%.

Keywords: laser mass spectrometry, element discrimination, ionization and recombination of ions, ion formation in plasma, relative sensitivity factor (efficiency).