

07;12

Лазерная очистка поверхности — способ повышения точности анализов в лазерной масс-спектрометрии

© П.А. Красовский, В.Н. Неволин, В.П. Иванов,
А.Н. Пивоваров, В.И. Троян

Московский государственный инженерно-физический институт

Поступило в Редакцию 9 октября 1997 г.

Предложен способ повышения точности проведения анализов элементного состава твердых веществ с помощью лазерного энергомасс-анализатора ЭМАЛ-2. Суть способа заключается в очистке исследуемого образца с помощью лазерной десорбции адсорбированных остаточных газов в промежутке между двумя ионизирующими лазерными импульсами. Приведена схема технической реализации предложенного способа.

В настоящее время одной из основных проблем в практической масс-спектрометрии является повышение точности проводимых анализов. Наиболее распространенная методика исследований элементного состава твердых веществ основана на использовании лазерной масс-спектрометрии, в частности, лазерного энергомасс-спектрометрического анализатора ЭМАЛ-2. Известно [1], что, обладая достаточно высокой чувствительностью (~ 0.01 ppm), точность измерений с использованием этой методики не очень высокая и составляет 30%. Анализ возможных причин такой низкой точности показывает, что одной из основных причин этого является неконтролируемое загрязнение остаточными газами поверхности исследуемого образца. Концентрация частиц на поверхности в результате их адсорбции (в условиях невысокого остаточного вакуума $p \cong 10^{-5}$ Torr) может быть сравнима с концентрацией элементов анализируемой микропримеси. Действительно, нетрудно показать, что при монослойном заполнении поверхности $\theta \cong N/N_0 \cong 1$ (N — число адсорбированных молекул на 1 cm^2 и $N_0 \cong 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ — число адсорбционных центров) число молекул, адсорбированных на площади $S \cong 10^{-6} \text{ cm}^2$, определяемой фокусировкой импульса лазерного излучения ($d \cong 10 \mu\text{m}$), составляет

$N \cong 10^9$. Эта величина уже будет сравнима с числом атомов микропримеси на уровне $< 10^{-3}\%$ ($N_{ad} = 10^{-5} \cdot N_v \cdot V = 10^9$, $N_v = 10^{23} \text{ 1/cm}^3$, $V = 10^{-9} \text{ cm}^3$ — объем испаренного вещества).

Необходимость повышения точности анализов, проводимых на масс-спектрометре ЭМАЛ-2, была отмечена в замечаниях британской службы NAMAS в процессе аккредитации в МИФИ методики анализа микропримесей в металлах и сплавах с помощью этого прибора.

Ниже предложен способ очистки поверхности во время анализа микропримесей, который может привести к существенному повышению точности измерений.

Поток молекул из газовой фазы на поверхность [2] составляет

$$j = 3.51 \cdot 10^{22} p / \sqrt{MT} = 3.5 \cdot 10^{15}, \text{ 1/cm}^2 \cdot \text{s} \quad (1)$$

($p \cong 10^{-5} \text{ Torr}$, $T \cong 300 \text{ K}$, $M = 30 \text{ u}$). Здесь предполагалось, что при этих температурах коэффициент прилипания молекул к поверхности $C = 1$ [3]. Время заполнения поверхности (τ) до степени заполнения $\theta = 0.1$, которое необходимо сравнить с периодом (T) следования импульсов ионизирующего лазерного излучения, оценивается из соотношения

$$j = \frac{\theta N_0}{\tau}. \quad (2)$$

С использованием (1) эта величина составляет $\tau = 10^{-1} \text{ s}$. С другой стороны, период следования импульсов излучения YAG-лазера в режиме модулированной добротности ($\lambda \cong 1.06 \mu\text{m}$, $\tau_n \cong 10^{-7} \text{ s}$) составляет $\cong 10^{-2} \text{ s}$. При этом достигается пороговая мощность ($E = 20 \text{ mJ}$) излучения, необходимая для ионизации матрицы исследуемого образца ($p \cong 10^9 \text{ W/cm}^2$). В режиме свободной генерации $\tau_n \cong 10^{-4} \text{ s}$, и, следовательно, $p \cong 10^6 \text{ W/cm}^2$. Такой мощности достаточно для очистки поверхности путем лазерно-стимулированной десорбции адсорбированных молекул остаточного газа [4]. С другой стороны, ввиду существенного различия энергий связи атомов в кристаллической решетке и адсорбированных на поверхности, этой мощности недостаточно для испарения и ионизации микропримесей исследуемого образца.

На основе вышеизложенного предложен следующий способ повышения чувствительности в рамках использования методики применения прибора ЭМАЛ-2: необходимо реализовать схему, в которой за "ионизирующим" импульсом (с модулированной добротностью) следовал бы

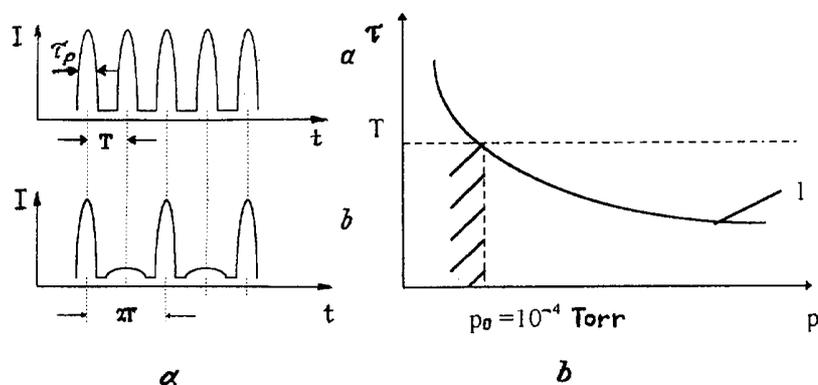


Рис. 1. *a* — импульсно-периодические характеристики источника когерентного излучения: *a* — с модулированной добротностью (период T); *b* — с модулированной добротностью (период $2T$); режим свободной генерации (период $2T$). *b* — зависимость времени заполнения поверхности τ от давления $p(I)$; T — период следования импульсов излучения.

”десорбирующий” импульс (со свободной генерацией) (рис. 1, *a*). Эту идею можно реализовать путем перехода в режим свободной генерации на каждом четном импульсе. Тогда, если время заполнения поверхности $\tau \geq T$, то к приходу импульса лазерного излучения, ионизирующего частицы микропримесей, поверхность будет оставаться очищенной до $\theta = 0.1$. Действительно, как показали вышеприведенные оценки, $\tau = 10^{-1}$ s ($p \cong 10^{-2}$ Torr) и $T = 10^{-2}$ s, т.е. $\tau/T \sim 10$, что подтверждает идею возможной очистки поверхности во время измерения микропримесей. В соответствии с (1) и (2) время $\tau \sim 1/p$. На рис. 1, *b* схематично представлена зависимость $\tau/f(p)$. Видно, что при $p < p_0 = 10^{-4}$ Torr ($p_0 \sim 1/T$, $T = 10^{-2}$ s) наблюдается неравенство $\tau > T$. При этих давлениях будет наблюдаться лазерная очистка поверхности исследуемого образца, что должно приводить к повышению точности определения микропримесей в исследуемом образце.

С целью практической реализации вышеизложенной идеи лазерной очистки поверхности была предложена и реализована следующая схема формирования импульсов лазерного излучения в режиме свободной генерации и режиме модулированной добротности. Принципиальная схема представлена на рис. 2.

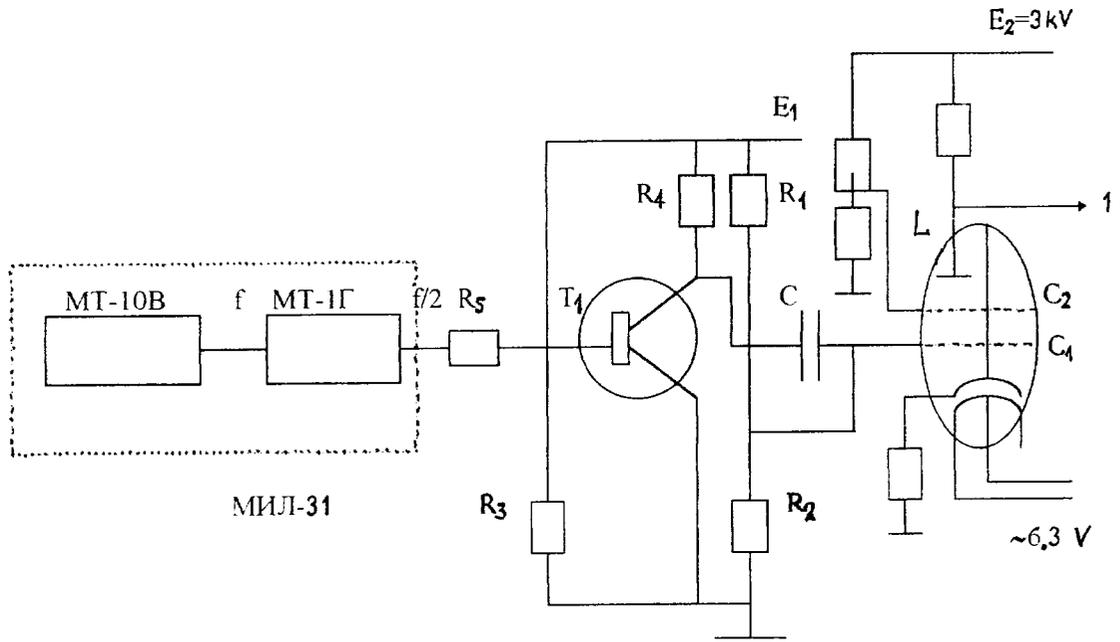


Рис. 2. Принципиальная схема реализации предлагаемого способа. 1 — к схеме питания затвора Поккельса.

В стандартной схеме питания лазера ЛТИ–ПЧ импульсы напряжения, управляющие формированием импульсов лазерного излучения в режиме модулированной добротности с заданной длительностью ($\tau_p \cong 10$ ns) и частотой следования $f = 100$ или 50 Hz, формируются с помощью одновибратора МТ-100 (1) в блоке модулятора МИЛ-31 и затем подаются в схему питания затвора Поккельса. Для перевода следующего лазерного импульса в режим формирования со свободной генерацией сигнал с блока МТ-10в подается на дополнительно установленный в МИЛ-31 триггерный блок МТ-1Г (2), уменьшающий частоту следования импульсов в два раза ($f/2$). Транзисторный ключ на T_1 управляет ключевым каскадом на лампе L (ГИ-30). Сопротивления R_1 и R_2 подбираются так, чтобы в исходном состоянии лампа L была закрытой и, следовательно, на затворе Поккельса было напряжение $E_2 = 3$ kV (режим модулированной добротности). При отрывании T_1 с частотой $f/2$ ($2T$) положительный импульс через емкость C поступает на сетку лампы C_1 и она открывается (режим свободной генерации). Таким образом, практически реализуется схема генерации с частотой $f/2$ ”укороченных” (режим модулированной добротности) и с частотой $f/2$ (режим свободной генерации) импульсов лазерного излучения. Предложенная схема была успешно испытана.

Список литературы

- [1] Быковский Ю.А., Невалин В.Н. Лазерная масс-спектрометрия. М.: Энергоатомиздат, 1985. 122 с.
- [2] Вудраф Д., Делмар Т. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989. 568 с.
- [3] Зенгуил Э. Физика поверхности М.: Мир, 1990. 535 с.
- [4] Zehner D.M., White C.W. // Appl. Phys. Letts. 1980. V. 36. P. 56–58.