

02;04;07;10;12

## Зависимость зарядового состава ионов металлов от плотности лазерного излучения при лазерной масс-спектрометрии

© А.М. Гашимов, К.З. Нуриев, К.Б. Гурбанов, А. Манучар Салман, З.К. Нурубейли, Т.К. Нурубейли

Институт физики НАН Азербайджана,  
AZ-1143 Баку, Азербайджан  
e-mail: nurubeyli@physics.ab.az

(Поступило в Редакцию 11 апреля 2008 г. В окончательной редакции 24 июля 2008 г.)

В результате экспериментальных исследований относительного выхода ионов различной степени ионизации при лазерной масс-спектрометрии для ряда металлов изучено изменение зарядового состава ионов в зависимости от плотности лазерного излучения. Установлено, что повышение плотности излучения приводит к увеличению многозарядных ионов по сравнению с низкозаряженными.

Дано объяснение превалярованию однозарядных ионов над многозарядными в конце разлета лазерной плазмы. Оценена роль рекомбинации в перераспределении ионов в масс-спектре.

PACS: 34.70.+c

### Введение

Масс-спектрометрия с плазменными источниками ионов (искровым, лазерным, тлеющим разрядом и т.д.) в последнее время стала одним из ведущих методов высокочувствительного относительного анализа твердых веществ [1,2]. Еще первые лазерные источники ионов позволили существенно увеличить отношение числа образующих ионов к числу испаряемых атомов по сравнению с этим отношением при электронном ударе, что позволило увеличить эффективность их работы.

Учитывая возможности лазерной масс-спектрометрии регистрировать в настоящее время почти все элементы практически в любых объектах (твердых, компактных, порошкообразных, металлах, полупроводниках и диэлектриках) и проводить как валовый, так и локальный анализ, можно считать, что аналитические характеристики лазерной масс-спектрометрии практически недоступны для других методов элементного анализа.

Несмотря на перечисленные достоинства лазерной масс-спектрометрии (равно как и искровой и вторично ионной эмиссии) часто возникают проблемы несоответствия измеренного и истинного составов исследуемых веществ, обусловленные различием ионизационных процессов разных элементов. Для обеспечения высокой достоверности в таких случаях используют стандартные образцы (внутренние или внешние). В ходе анализа таких образцов, определяют так называемые коэффициенты относительной чувствительности (КОЧ) метода для отдельных элементов, которые затем используют для коррекции систематических погрешностей при анализе образцов с неизвестным составом [3–6]. Другой, не менее важной задачей масс-спектрометрических измерений, на наш взгляд, является определение зарядового состава ионов одного и того же элемента в лазерной плазме. Если учесть, что разделение ионов в масс-спектрометрических устройствах происходит по  $M_i/z$  (где  $z$  — заряд ионов), то нетрудно оценить роль заря-

дового состава ионов в вышеуказанном несоответствии массового спектра и состава твердого вещества.

В настоящей статье сделана попытка установить взаимосвязь между зарядовым составом ионов различных элементов и параметрами плазмы при лазерной масс-спектрометрии твердых веществ.

### Результаты исследования

Исследования проводились на экспериментальной установке, подробное описание которой было приведено в [7]. Результаты расчета относительных выходов ионов 20 чистых металлов на основе масс-спектров, полученных нами с помощью времяпролетного масс-спектрометра с аксиально-симметричным электрическим полем, при различных значениях плотности лазерного излучения, приведены в таблице. Отметим, что каждое рассчитанное значение относительного выхода ионов — результат усреднения 30–50 лазерных импульсов. При этом рассчитанный коэффициент надежности составлял 0.77. Как видно из таблицы, почти для всех элементов исследованных металлов наблюдается тенденция к увеличению относительного выхода ионов с увеличением плотности потока лазерного излучения.

На рис. 1 приведена зависимость  $X_i = f(q)$  для однозарядных ионов  $Al^+$ ,  $Ti^+$ ,  $Fe^+$  и  $Mo^+$ . Как видно из рисунка, относительный выход ионов этих металлов при плотности лазерного излучения  $q = 10^{10} \text{ W/cm}^2$  на порядок превосходит их выход по сравнению с  $q = 10^8 \text{ W/cm}^2$ .

Для объяснения хода кривых на рис. 1 были исследованы относительные выходы ионов различной кратности заряда ряда элементов.

На рис. 2 приведены типичные осциллограммы масс-спектров нержавеющей стали марки C115419Cr=13Ni при облучении ее лазерным импульсом  $\tau = 10^{-8} \text{ s}$  с различными значениями плотности излучения. Как вид-

Относительный выход однозарядных ионов в лазерной плазме

Атомная масса, а.м.у.	Ионы	Потенциал, eV	Относительный выход ионов при плотности лазерного излучения, W/cm <sup>2</sup>				
			10 <sup>8</sup>	5 · 10 <sup>8</sup>	10 <sup>9</sup>	5 · 10 <sup>9</sup>	10 <sup>10</sup>
24.30	Mg <sup>+</sup>	7.64	18.62	41.62	25.77	90.15	110.22
26.98	Al <sup>+</sup>	5.98	16.24	32.23	64.65	78.39	90.38
9.01	Be <sup>+</sup>	9.32	8.72	24.17	51.21	74.32	76.41
47.90	Ti <sup>+</sup>	6.83	6.57	20.26	58.17	62.33	68.32
69.72	Ga <sup>+</sup>	6.00	4.22	16.31	52.71	55.23	57.17
118.6	Sn <sup>+</sup>	7.33	3.15	22.18	40.32	44.18	46.33
207.2	Pb <sup>+</sup>	7.42	2.71	18.26	32.91	34.51	36.67
58.93	Co <sup>+</sup>	7.86	2.87	16.31	21.92	34.33	35.51
55.83	Fe <sup>+</sup>	7.89	2.12	15.21	22.52	23.47	26.49
58.70	Ni <sup>+</sup>	7.63	1.95	13.01	21.05	24.31	23.71
95.94	Mo <sup>+</sup>	7.18	1.42	4.92	11.12	13.53	14.01
183.8	W <sup>+</sup>	7.98	0.67	2.01	7.23	12.07	15.31
180.9	Ta <sup>+</sup>	6.01	0.42	1.4	5.20	8.17	10.21
132.9	Cs <sup>+</sup>	3.89	0.38	1.07	3.41	5.23	8.87
195.0	Pt <sup>+</sup>	8.90	0.27	0.92	2.71	3.92	6.53
107.8	Ag <sup>+</sup>	7.51	0.17	0.62	2.32	3.24	5.13
65.39	Zn <sup>+</sup>	8.39	0.05	0.21	1.84	2.92	3.51
196.9	Au <sup>+</sup>	9.22	0.3	0.09	0.36	1.91	2.4
74.92	As <sup>+</sup>	9.85	0.02	0.11	0.42	1.03	1.13
126.9	J <sup>+</sup>	10.44	0.02	0.12	0.48	1.17	2.02

но из осциллограмм, при увеличении  $q$  изменения в масс-спектрах происходят в основном в той части спектра, где присутствуют линии ионов высокой кратности ионизации, что соответствует максимальной энергии ионов, в то время как в части спектра, где доминируют однократно заряженные ионы (при  $q = 5 \cdot 10^8$  W/cm<sup>2</sup>), изменений почти не наблюдается.

Исследования показывают, что в составе высокоэнергетических ионов имеются не только многократно заряженные ионы, но и однозарядные. Увеличение интенсивности однократно заряженных ионов с увеличением плотности лазерного излучения, по-видимому, можно объяснить рекомбинацией многозарядных ионов, ускорившихся во время разлета лазерной плазмы до более высоких энергий по сравнению с однозарядными.

Как было отмечено выше, причины, дискриминирующие относительный выход ионов твердых веществ, при лазерной масс-спектрометрии обусловлены как различием степени ионизации атомов [8], так и зарядовым составом ионов разных элементов. Поэтому при расчете относительного выхода ионов из лазерной плазмы нами было оценено влияние кратности ионизации атомов на интенсивность их выхода при воздействии лазерного излучения на твердое вещество.

Были рассмотрены два способа расчета относительного выхода однозарядных ионов:

— на основании уравнений Саха–Эггерта (ионизация в плазме);

— на основании уравнения Саха–Ленгмюра (ионизация на поверхности, нагреваемой лазерным импульсом).

При этом, если считать, что вещество ионизируется, покидая поверхность, и этот процесс является стати-

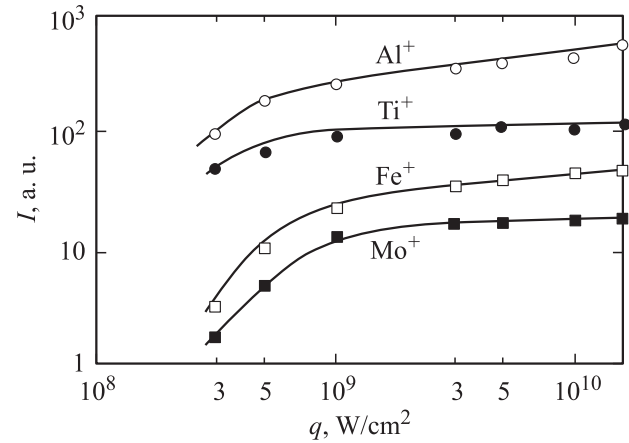


Рис. 1. Зависимость выхода однозарядных ионов некоторых металлов от плотности лазерного излучения.

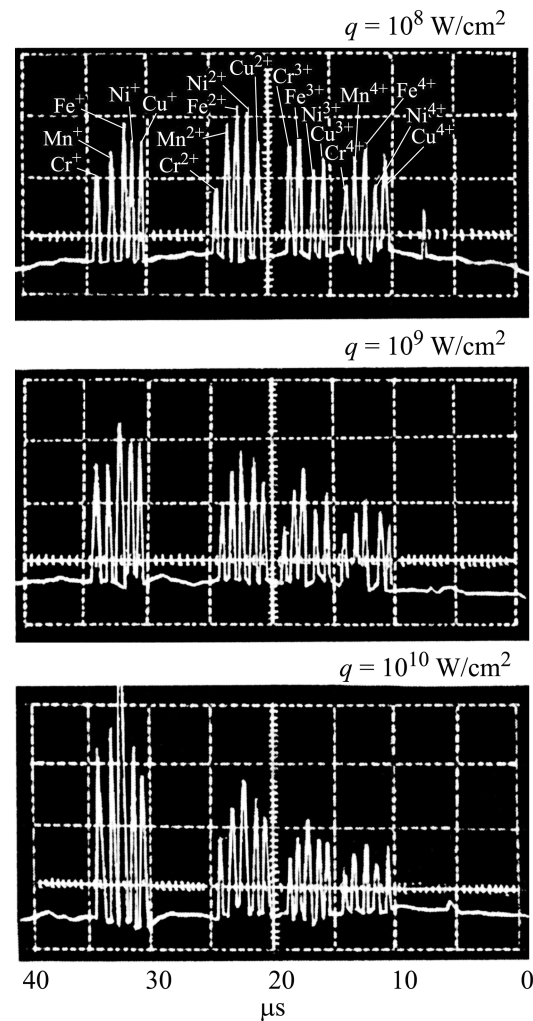


Рис. 2. Осциллограмма масс-спектра нержавеющей стали.

стически равновесным, то относительную долю однозарядных ионов, образовавшихся на поверхности, можно определить по формуле

$$\frac{n_x^+}{n_x^0} = \frac{g_x^+}{g_x^0} \exp\left(\frac{\Phi_e - \varphi_x^1}{kT_p}\right), \quad (1)$$

где  $n_x^+$  и  $n_x^0$  — концентрация ионов и атомов элементов  $x$ ;  $g_x^+$  и  $g_x^0$  — статистический вес соответственно однозарядного иона и атома;  $\varphi_x^1$  — первый потенциал ионизации элементов;  $\Phi_e$  — работа выхода электрона с поверхности пробы;  $T_p$  — температура этой поверхности.

Расчеты показывают, что в режиме поглощения энергии лазерного излучения в парах разогрев плазмы приводит к дополнительной ее ионизации. Если предположить, что в начальный момент (перед разлетом) в плазме устанавливается ионизационное равновесие, то распределение ионов по степеням ионизации подчиняется уравнению Саха:

$$\frac{n_e n_x^{z+}}{n_x^{+(z-1)}} = \frac{g_x^z A T^{3/2}}{g_x^{z-1}} \exp\left(-\frac{\varphi_x^z}{kT_e}\right), \quad (2)$$

где  $A = 2\left(\frac{2\pi m_e k}{h^2}\right)^{3/2} = 6.06 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-3/2}$ ;  $m_e$  — масса электрона;  $k$  — постоянная Больцмана;  $h$  — постоянная Планка;  $g_x^z$  и  $g_x^{z-1}$  — статистический вес ионов зарядов  $z$  и  $(z-1)$  соответственно;  $T_e$  и  $n_e$  — температура и концентрация электронов.

### Обсуждение результатов

Результаты многочисленных экспериментов показывают, что зависимость относительного числа однозарядных ионов от плотности излучения хорошо согласуется с выражением  $N^+ \sim q^{0.8} d^2$  [2] (где  $d$  — диаметр фокусировки лазерного луча, см). В связи с этим нами были исследованы выходы ионов различной зарядности пяти элементов, входящих в состав нержавеющей стали (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu) (см. рис. 2), в диапазоне плотностей потока излучения  $10^8 - 10^{10} \text{ W/cm}^2$ .

Эксперименты показывают, что в интервале плотностей излучения  $10^9 - 10^{10} \text{ W/cm}^2$  относительный выход однозарядных ионов, определяемый выражением  $N_m^+ / N_n^+ = (M_m / M_n)^{1/2}$ , почти для всех элементов не зависит ни от плотности излучения, ни от потенциала первой ионизации.

Объяснить эту закономерность можно, если учитывать рекомбинации в разлетающейся плазме. Действительно, поскольку характерное время обмена энергией между электронной и ионной составляющими плазмы  $\tau_{ei}$  меньше длительности импульса лазерного излучения  $\tau_l$ , можно считать, что плазма находится в состоянии локального термодинамического равновесия (ЛТР) [9–14], соответствующего ее высокой температуре, что приводит к преобладанию ионов высокой кратности ионизации.

Наблюдаемое некоторое отступление от этой зависимости для ряда элементов (Sn, Pb, Fe, Ni и Mo) (см. таблицу), имеющих близкие потенциалы ионизации, по-видимому, связано с различием теплоты испарения этих элементов.

Изменение массового спектра на осциллограммах (рис. 2) можно объяснить следующим образом. Как известно [15], локальное термодинамическое равновесие в лазерной плазме устанавливается за время  $\tau_{ei} \ll \tau_l$ , где  $\tau_{ei}$  — время перераспределения поглощенной энергии между электронами и ионами, которое определяется из выражения [2]

$$\tau_{ei} \equiv M_i T_e^{3/2} / n_e z^2 \ln \Lambda, \quad (3)$$

где  $\ln \Lambda$  — кулоновский логарифм, имеющий порядок 10;  $M_i$  — масса иона.

Оценка  $\tau_{ei}$  в большинстве случаев дает значение порядка  $10^{-10} \text{ s}$ . Это означает, что в лазерной плазме ( $\tau_l = 10^{-8} \text{ s}$ ) условие ЛТР выполняется. В условиях ЛТР заселенность состояний с различной степенью ионизации в плазме описывается выражением (2). Из него видно, что во вновь образовавшейся плазме доминируют многократно заряженные ионы. При разлете плазмы в вакууме происходит ее охлаждение, и ЛТР нарушается. Согласно (2), это приводит к уменьшению отношения  $n^z / n^{z-1}$ , другими словами, к преобладанию ионов, однократно заряженных, над многократно заряженными, что подтверждается экспериментально (рис. 3).

При расчете коэффициента относительной чувствительности (КОЧ,  $k$ ) для каждого из элементов необходимо знать распределение ионов масс-спектре по зарядам. Если предположить, что при малой степени ионизации плазмы различием статистических весов  $g_x^z$  и  $g_x^0$  можно пренебречь, то из (1) можно получить выражение для относительной степени ионизации атомов двух элемен-

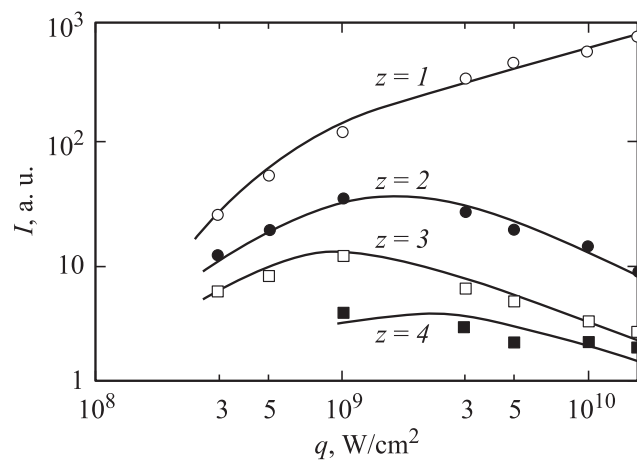


Рис. 3. Зависимость выхода одно- и многозарядных ионов нержавеющей стали от плотности лазерного излучения.

тов:

$$\frac{N_x^+ N_y^0}{N_x^0 N_y^+} = \exp\left(-\frac{\varphi_x^1 - \varphi_y^1}{kT_p}\right), \quad (4)$$

где  $\varphi_x^1$  и  $\varphi_y^1$  — потенциалы первой ионизации соответствующих элементов.

Если в качестве внутреннего (или внешнего) стандартов выбрать один из элементов (например,  $^{56}\text{Fe}$ ), то можно вычислить КОЧ метода по формуле (4) для любого элемента по отношению к выбранному стандарту.

Для определения содержания элементов в образце по внутреннему (или внешнему) стандарту, когда в спектре имеются многократно заряженные ионы, выражение для КОЧ приобретает вид [3]

$$k_x = \frac{1}{c_0} \frac{\sum_{i=1}^z N_x^i c_{st}}{\sum_{j=1}^7 N_{st}^j k_{st}}, \quad (5)$$

где  $c_{st}$  — содержание элемента стандарта в образце,  $c_0$  — истинное содержание элемента  $x$ .

Отметим, что при использовании внешнего стандарта чрезвычайно важным является поддержание стабильности условий экспериментов. В нашем случае это осуществлялось путем перемещения подложки, на которой находились стандартный ( $^{56}\text{Fe}$ ) и исследуемые образцы, с помощью высоковакуумного шлюза без нарушения условий эксперимента. При этом плотность потока излучения контролировалась измерителем мощности ОКГ-ИМО-2М.

Эксперименты показывают, что начальное распределение ионов по зарядам лазерной плазмы сильно изменяется вследствие их рекомбинации при разлете плазмы, что может привести к ошибочным результатам. При этом влияние рекомбинации на окончательный состав массового спектра будет зависеть от двух факторов [16]: начальной степени ионизации плазмы и соотношения между начальным радиусом плазмы  $r_0$  (радиусом лазерного луча) и характерной длиной рекомбинации ( $l_z$ ) для ионов с зарядом  $z$ :  $l_z = v_t/B_z$ , где  $v_t$  — тепловая скорость ионов,  $B_z$  — коэффициент рекомбинации [13]

$$B_z = B_0 \frac{n_0^2 z^3}{T^{9/2}}, \quad (6)$$

где  $B_0 = 8.75 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^6 \cdot \text{eV}^{9/2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Как видно из этого выражения,  $B_z$  сильно зависит от заряда иона, но не связан с химическими свойствами элементов.

Если  $l_{z+1} < R_0 < l_z$ , то значительная часть многозарядных ( $z \geq 4$ ) ионов, рекомбинируя, превратится в ионы с зарядом  $z = 1.2$ . Рассмотрим условия, при которых выполняется  $l_z < R_0$ .

Известно [8], что минимальный размер плазмы  $R_0$ , излучающей как черное тело (т.е. в объеме которого

излучение находится в равновесии с веществом), определяется

$$R_0 = \frac{1.2 \cdot 10^{24} T_e^{7/2}}{z^2 N_e N_i}. \quad (7)$$

Для  $T_e = 10^5 \text{ K}$ ,  $z > 5$ ,  $R_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$ , а длина рекомбинации [17]

$$l_{ei} = \left(\frac{\eta_0 \tau_{ei}}{C_v}\right)^{1/2},$$

где  $\eta_0 = 1.3 \cdot 10^{-5} (T_e^{3/2}/z \ln \Lambda) \text{ erq/s} \cdot \text{deg}$  — коэффициент электронной теплопроводности;  $C_v = 2(N_e + N_i) \times 10^{-16} \text{ erq/cm}^3$ ;  $\tau_{ei} = 6.1 \cdot 10^{20} (T_e^{3/2}/z^2 N_e)$ ,  $s$  — время обмена энергией между электронами и ионами.

При  $N_e = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $T_e = 10 \text{ eV}$  и  $z > 3$  получаем  $l_{ei} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$  и выполняется условие  $l_{ei} \ll R_0$ . Это означает, что за время, необходимое для прогресса плазменного сгустка за счет теплопроводности, электронная и ионная компоненты многократно обмениваются энергией, и вклад теплопроводности в процесс выравнивания температур мал.

Одной из причин, ограничивающих применение уравнения Саха, является изменение потенциала ионизации частиц. Как было показано в [9,10], в плотной плазме потенциалы ионизации атомов уменьшаются за счет кулоновского взаимодействия. Соответствующая формула для поправки потенциалов ионизации имеет вид

$$\Delta\varphi_x^{(v)} = \frac{ze^2}{8\pi\epsilon_0 r_D} = 0.97 \cdot 10^{-2} z \sqrt{\frac{\sum (z-1)^2 n_i^{(z)}}{T}}, \quad (8)$$

где  $\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная вакуума,  $r_D$  — дебаевский радиус экранирования,  $n_i^{(z)}$  — концентрация ионов с зарядом  $z$  в плазме.

Расчеты показывают, что при значительном уменьшении потенциалов ионизации пользоваться уравнением Саха нельзя, так как при этом поправки по порядку величины становятся равными самим потенциалам. Эти поправки будут малы  $n_e < 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ,  $T \geq 5-7 \text{ eV}$  при значении плотности лазерного излучения  $10^{-8} - 10^{-10} \text{ W/cm}^2$ . При этом у поверхности мишени образуется плазма со следующими начальными параметрами:  $R_0 = 10^{-3} - 10^{-2} \text{ cm}$ ,  $n_0 \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $T_e < 10 \text{ eV}$ .

## Выводы

Экспериментальные исследования относительного выхода ионов различной степени ионизации при лазерной масс-спектрометрии для ряда металлов показали, что зарядовый состав ионов сильно зависит от плотности потока лазерного излучения. При этом для всех исследованных металлов увеличение плотности потока излучения приводит к увеличению концентрации многозарядных ионов в массовом спектре по сравнению с одно-двукратно заряженными. На основе уравнения Саха дано объяснение преобладанию однозарядных ионов над многозарядными в конце разлета лазерной плазмы,

основной причиной которого является рекомбинация многозарядных ионов.

Из анализа процессов на стадии ионизации следует, что при расчете зарядового состава ионов необходимо учитывать следующие обстоятельства. Во-первых, формула Саха справедлива для „двухкомпонентной“ плазмы, т.е. для плазмы, состоящей из двух заряженных частиц (однократно заряженных ионов и электронов), а также нейтральных атомов. В случае присутствия ионов разных масс и различной кратности ионизации необходима ее коррекция. Во-вторых, поскольку температура и плотность плазмы постоянно изменяются при разлете в сторону их уменьшения, то о термодинамическом равновесии плазмы действительно можно говорить только для локального случая пространства и времени [17].

## Список литературы

- [1] *Гашимов А.М., Нуриев К.З.* // Физика, 2005. Т. 11. Вып. 1, 2. С. 49–53.
- [2] *Быковский Ю.А., Неволин В.Н.* Лазерная масс-спектрометрия. М.: Энергоатомиздат, 1985. 128 с.
- [3] *Чухахин М.С., Крачкова О.И., Рамендик Г.И.* Аналитические возможности искровой масс-спектрометрии. М.: Атомиздат, 1972. 224 с.
- [4] Масс-спектрометрический метод определения следов / Пер. с англ. под ред. М.С. Чухахина М.: Мир, 1975. 453 с.
- [5] *Ito M., Sato S., Janagihara K.* // Anal. Chem. Akta. 1980. Vol. 20. N 1. P. 217.
- [6] *Шелпакова И.Р., Сопрыкин А.И., Герасимов В.А.* и др. // Журн. аналит. химии. 1970. Т. 35. № 1. С. 629.
- [7] *Нуриев К.З.* // Электронная обработка материалов. 2007. № 1. С. 27–31.
- [8] Физика высокотемпературной плазмы / Под ред. А. Саймана, У. Томпсона. М.: Мир, 1972. 354 с.
- [9] *Пашинин П.П., Прхоров А.М.* // ЖЭТФ. 1972. Т. 62. № 1. С. 189.
- [10] *Спитцер Л.* Физика полностью ионизованного газа / Пер. с англ. 1985. 326 с.
- [11] *Рамендик Г.И., Манзон Б.М., Тюрин Д.А.* // Журн. аналит. химии. 1989. Т. XLIV. о, С. 946–1006.
- [12] *Andersen C.A., Hintborne J.R.* // Anal. Chem. 1973. Vol. 45. N 8. P. 1421.
- [13] *Держиев В.И., Захаров А.Ю., Рамендик Г.И.* // ЖТФ. 1978. Т. 47. Вып. 9. С. 1877.
- [14] *Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966. 686 с.
- [15] *Басов Н.Г.* и др. // ЖЭТФ. 1966. Т. 51. № 3. С. 989–994.
- [16] *Vos L., Van Grieken R.* // Fz. Z. Anal. Chem 1985. Bd 321. N 1. S. 32.
- [17] *Boland B.C., Iron F.F., McWritter R.W.* // Proc. Phys. Soc (J. Phys. B). 1968. Vol. 1. P. 1180–1187.