

УДК 543.51 : 621.375.826 + 537.534.2

## МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЛАЗЕРНЫХ ИСТОЧНИКОВ ИОНОВ

Г. А. Максимов, Н. В. Ларин

Появление оптических квантовых генераторов позволило применить лазер для испарения и ионизации сравнительно небольших участков исследуемых твердых тел с последующим масс-спектрометрическим анализом образованных паров и ионов. Масс-спектрометрический анализ с использованием лазеров имеет ряд достоинств по сравнению с традиционными способами (искра, термоэмиссия) ионизации твердых тел. В обзоре основное внимание уделяется аналитическим характеристикам метода лазерного испарения и ионизации твердых веществ в источниках ионов масс-спектрометров.

Библиография — 61 ссылка.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |      |
|--|------|
| I. Введение  | 2121 |
| II. Анализ с применением лазера, работающего в режиме свободной генерации  | 2122 |
| III. Анализ с применением лазера, работающего с модуляцией добротности резонатора (режим гигантских импульсов)   | 2127 |
| IV. Сравнительные характеристики лазерных, искровых и термоионных источников ионов, применяющихся для масс-спектрометрического анализа твердых веществ | 2133 |

### I. ВВЕДЕНИЕ

Развитие радиоэлектроники, физики сверхпроводников, ядерной энергетики и других современных областей естествознания и техники потребовало создания методов анализа твердых веществ особой чистоты. Прежде всего получили развитие оптический, эмиссионный, радиоактивационный и рентгеновский флюоресцентный методы анализа, а в последние годы — масс-спектральный анализ с применением искрового источника ионов<sup>1</sup>.

Развитие техники оптических квантовых генераторов (ОКГ)<sup>2, 3</sup> позволило применить лазер для испарения и ионизации сравнительно небольших участков исследуемых твердых тел с последующим масс-спектрометрическим анализом образующихся ионов. Масс-спектральный анализ с использованием ОКГ имеет ряд достоинств. К ним относятся: сравнительно простое устройство масс-спектрометра с лазерным источником ионов, быстрота анализа, возможность проведения послойного исследования и локального анализа поверхностей твердых тел, простота получающихся масс-спектров, возможность анализа не только металлов и полупроводников, но и диэлектриков. Все это делает перспективным использование масс-спектрометра с лазерным источником ионов для изучения содержания и распределения примесей в твердых веществах. В первых работах по исследованию взаимодействия лазерного излучения с твердыми веществами использовались масс-спектрометры типа Маттауха — Герцога<sup>4</sup>, а также время-пролетные приборы<sup>5, 6</sup>.

Различают два основных режима работы импульсных ОКГ: режим свободной генерации и режим с модуляцией добротности резонатора<sup>2</sup>.

(«гигантские» импульсы). В первом случае импульс излучения характеризуется длительностью  $\tau \sim 10^{-3} - 10^{-4}$  сек и мощностью  $P \sim 10^3 - 10^6$  вт. Для гигантских импульсов излучения  $\tau \sim 10^{-7} - 10^{-9}$  сек,  $P \sim 10^6 - 10^8$  вт. Взаимодействие импульса излучения лазера с веществом существенно зависит<sup>2, 3</sup> от величин  $\tau$  и  $P$ . Поэтому в данном обзоре будет отдельно рассмотрено применение в масс-спектрометрическом анализе квантовых генераторов, работающих в различных режимах. Основное внимание уделяется аналитическим характеристикам метода лазерного испарения и ионизации твердых веществ в источниках ионов масс-спектрометров.

## II. АНАЛИЗ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЛАЗЕРА, РАБОТАЮЩЕГО В РЕЖИМЕ СВОБОДНОЙ ГЕНЕРАЦИИ

Под действием лазерного импульса длительностью  $\tau \sim 10^{-3}$  сек и плотностью мощности сфокусированного излучения  $q \sim 10^5 - 10^7$  вт/см<sup>2</sup> возникает интенсивное испарение участка исследуемого образца. Диаметр образующегося кратера определяется условиями фокусировки излучения, а его глубина<sup>3</sup> может изменяться от 10 мкм до 10<sup>3</sup> мкм в зависимости от вида вещества, длительности импульса и плотности энергии в луче.

Пар вещества, образующийся при лазерной вспышке, частично ионизован. Соотношение нейтральной и ионизованной компонент пара удовлетворительно описывается уравнением Саха — Ленгмюра<sup>4</sup>. Нейтральная компонента пара имеет разброс кинетических энергий  $\Delta T \sim 1$  эв и после ее ионизации (например, электронным пучком) может быть проанализирована по массам на время-пролетном масс-спектрометре с одинарной пространственно-временной фокусировкой. Ионная часть пара<sup>2, 3</sup> характеризуется величиной  $\Delta T \leq 10$  эв. Поэтому для получения разре-

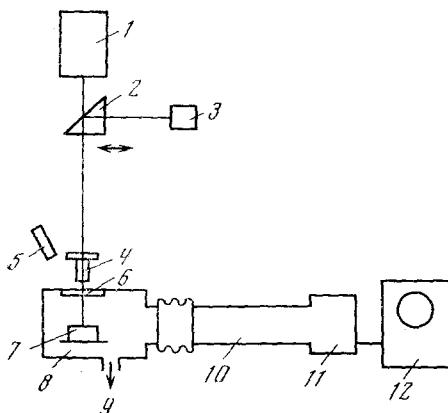


Рис. 1. Схема прибора с время-пролетным анализатором; 1 — лазер, 2 — призма, 3 — окуляр, 4 — объектив, 5 — осветитель, 6 — входное окно, 7 — образец, 8 — вакуумная камера, 9 — к вакуумному насосу, 10 — датчик «Хронотрон», 11 — радиотехническая часть, 12 — вторично-электронный умножитель

шения по массам применяются приборы с двойной фокусировкой или время-пролетные приборы, в которых ионная компонента ускоряется до энергий  $T$ , таких, чтобы  $\Delta T/T \ll 1$  (условие моноэнергетичности пучка ионов).

Вопросы применения в масс-спектрометрии ОКГ, работающих в режиме свободной генерации, для определения состава твердых веществ и изучения распределения примесей в образцах обсуждены в работах<sup>7-29</sup>. Значительная группа работ<sup>7-13, 18</sup> посвящена анализу газов в твердых веществах. Характерная<sup>7-9</sup> схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Газ, выделявшийся из образца под воздействием излучения, попадал в источник ионов времени-пролетного прибора МСХ-3 «Хронотрон» (или МСХ-3А), где частично ионизовался потоком элект-

ронов и после прохождения пространства дрейфа регистрировался электронным умножителем. В работе<sup>13</sup> для устранения однократного импульсного характера регистрации спектров и для накопления выделяющихся газов использовался эффузионный метод<sup>17</sup>. Авторы работ<sup>10-12, 18</sup> для повышения чувствительности анализа располагали исследуемый образец между электродами источника ионов МСХ-ЗА. Рабочее давление в измерительной камере масс-спектрометра поддерживалось на уровне  $5 \cdot 10^{-9}$ — $5 \cdot 10^{-8}$  мм рт. ст., а разрешающая способность по массам не превышала 20.

С применением метода калибровочных графиков были разработаны способы количественного анализа водорода, кислорода и азота в образцах титана, кремния, циркония<sup>8, 9</sup>, а также в алюминиевых, титановых и ниобиевых сплавах<sup>11, 12</sup>. По-видимому, наличие эталонных образцов позволило бы расширить круг веществ, анализируемых с помощью указанного метода. Эксперименты, проведенные с кремнием различного происхождения<sup>8</sup>, дали одинаковые размеры кратеров, образующихся при действии импульса лазера независимо от концентрации примесей. Следовательно, объем пробы, отбираемой для анализа, не зависит от содержания легирующих примесей, что приводит к линейной зависимости высоты масс-спектрометрического пика примеси от ее концентрации в образце. В широком диапазоне концентраций примеси калибровочный график представляет собой прямую линию с тангенсом угла наклона, определяемым типом примеси и матрицей, в которой эта примесь находится.

При оценке чувствительности метода авторы<sup>9, 11, 12</sup> использовали образцы, насыщенные газом до определенной концентрации. Нижний предел обнаружения составлял<sup>12</sup>  $1 \cdot 10^{-4}$  вес.% по кислороду и азоту и  $5 \cdot 10^{-5}$  вес.% по водороду с доверительной вероятностью 95 %. Понижение давления остаточных газов вакуумной системы приводило к дальнейшему повышению чувствительности<sup>9</sup>.

Было показано, что локальность анализа определяется типом исследуемого вещества и условиями фокусировки излучения. Например, в работе<sup>11</sup> диаметр пятна фокусировки составлял 30 мкм, а авторы<sup>7</sup>, диафрагмируя излучение ОКГ, изучали распределение водорода по зернам и межзеренным границам алюминия. Ошибки определения концентрации газов составляли от 5 до 25 % в зависимости от содержания газов и типа образца. Разброс результатов анализа определяется, по-видимому, колебаниями в величине пробы, испаренной за одну вспышку ОКГ, а также может являться следствием неоднородного распределения примесей в анализируемых образцах.

Исследование газовых примесей в объеме, в приповерхностном слое, имеющем толщину  $\sim 50$  мкм, и на поверхности никеля проводилось в работе<sup>10</sup> на время-пролетном масс-спектрометре МСХ-ЗА с использованием для испарения материала пробы лазера (энергия излучения  $E \simeq 2\text{дж}$ ,  $t \simeq 0,5$  мсек). Авторы отмечали, что для исследования поверхности десорбции газов, учитывая, что энергия связи сорбированных газов  $\sim 10$  ккал/моль, следует пользоваться расфокусированным лучом лазера с  $q \sim 10^3$  вт/см<sup>2</sup>. В этом случае осуществляется полная десорбция поверхностных газов при незначительном нагревании поверхности, благодаря чему не происходит десорбции газов из объема. Для экспериментальной проверки распределения кислорода в приповерхностном слое и объеме использовали образцы никеля. Результаты лазерного зондирования сравнивали с данными, полученными на травленных пластинах динамическим методом при температуре 900° С. Сопоставление указывало на удовлетворительное соответствие результатов, полу-

ченных локальным и интегральным методами. Количество газов ( $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO + N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ), содержащихся в приповерхностном слое, в 2—3 раза превышало их концентрацию в объеме материала. Однако необходимо отметить, что применение в работе <sup>10</sup> ОКГ, работающего в режиме свободной генерации, привело к слишком большим размерам ( $\sim 20 \text{ мкм}$ ) слоев, удаляемых за одну вспышку лазера, и распределение газов по глубине материала могло быть исследовано в весьма грубо приближении. По оценкам авторов, чувствительность послойного анализа газов находилась в пределах  $5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}$  вес.%, а воспроизводимость результатов  $\sim 50\%$ .

Изучению распределения газов по глубине образцов посвящена также работа <sup>13</sup>, в которой устанавливалось распределение кислорода в кристаллах теллурида кадмия. Эти данные (рис. 2) являются, по-видимо-

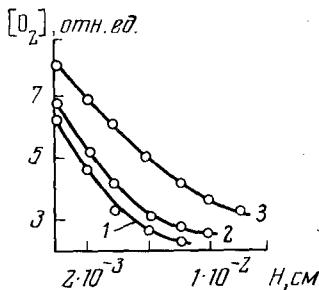


Рис. 2. Кривые распределения кислорода по глубине кристаллов после окисления; температура окисления,  $^\circ\text{C}$ : 1 — 400, 2 — 500, 3 — 650; время окисления 20 час

му, характерными и для работы <sup>10</sup>, где, однако, подобные кривые не приведены. Из рис. 2 видно, что локальность зондирования по глубине с помощью лазера, работающего в режиме свободной генерации, составляет  $20 \text{ мкм}$ .

Оригинальная задача — исследование состава и парциальных давлений газов в раковинах керамики 22ХС, а также исследование ее газосодержания, обусловленного естественной пористостью — решена в работе <sup>18</sup>. Авторы отмечают, что ОКГ ( $E \approx 2 \text{ дж}$ ,  $\tau \approx 0,5 \text{ мсек}$ ) позволяет «вскрывать» раковины (размером 0,5—1,2  $\text{мм}$ ) и поры в керамическом материале и полностью выделять содержащийся в них газ с последующим анализом его на время-пролетном масс-спектрометре. Полученные экспериментальные данные о газосодержании раковин и пор привели к выводу, что компонентный состав газов в раковинах несколько отличается от состава газа в порах повышенным количеством углеродсодержащих газов. Было установлено также, что давление газов линейно зависит от обратной величины радиуса дефекта.

Таким образом, с применением лазера, работающего в режиме свободной генерации, разработаны методики локального, экспрессного количественного масс-спектрометрического анализа газов в простых веществах <sup>8, 9</sup>, сплавах <sup>10, 12</sup> и химических соединениях <sup>13, 16</sup>. В этих работах лазер применялся для испарения малых ( $20$ — $100 \text{ мкм}$ ) участков образца с последующей ионизацией выделившегося газа электронным лучом и анализом ионов на время-пролетном масс-спектрометре типа МСХ-3А. Анализ, основанный на построении калибровочных графиков, позволяет изучать распределение газовых примесей в образце.

В работах <sup>19</sup>—<sup>28</sup> лазер применялся как для испарения, так и для ионизации химических соединений. В этом случае разрешающая способность масс-спектрометра ( $R$ ) должна быть выше, чем при анализе легких газов. Кроме того, при выборе масс-спектральной аппаратуры необходимо учитывать значительный ( $\sim 10 \text{ эв}$ ) разброс кинетических энергий ион-

ной компоненты лазерной плазмы и сложность получающихся масс-спектров<sup>20, 22-28</sup>. Поэтому для анализа использовались масс-спектрометры с анализатором типа Маттауха — Герцога<sup>19, 25-28</sup> (рис. 3) с  $R \geq 1000$  или время-пролетный анализатор<sup>23, 22-24</sup>, имеющий разрешение  $\sim 100$ . Для получения такого разрешения авторы<sup>20, 22-24</sup> добивались моноэнергетичности ( $\Delta T/T \ll 1$ ) ионной компоненты лазерной плазмы путем последующего ускорения ее электродами источника ионов (рис. 4). На

Рис. 3. Схема прибора с анализатором типа Маттауха-Герцога: 1 — лазер, 2 — образец, 3 — фокусирующая линза, 4 — электроды искрового генератора, 5 — щель масс-спектрометра, 6 — электростатический анализатор, 7 — магнитный анализатор, 8 — регистрирующая пластина

Рис. 4. Схема источника ионов: 1 — рубиновый лазер, 2 — окуляр, 3 — диафрагма, 4 — осветитель, 5 — объектив, 6 — ускоряющая сетка, 7 — образец, 8 — вакуумный манипулятор, 9 — пролетная труба

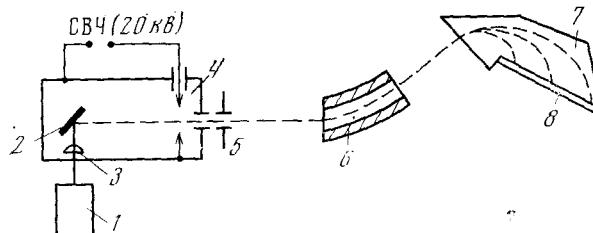


Рис. 3

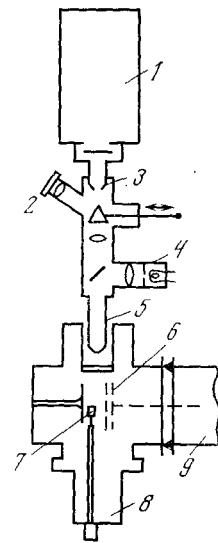


Рис. 4

детекторе можно было регистрировать как ионную, так и нейтральную компоненты плазмы, созданной лазерным излучением. В работах<sup>20, 22-24</sup> спектр нейтральных паров получали, ионизуя их потоком электронов с энергией 15 эВ, а в<sup>25-28</sup> нейтральную компоненту ионизовали в высокочастотном (ВЧ) искровом разряде.

Исследовались<sup>20, 22-24</sup> продукты испарения лазерным лучом ( $q \approx 10^7 \text{ вт}/\text{см}^2$ ) элементов Va и VIa групп, интерметаллических соединений этих веществ<sup>22-24</sup>, а также некоторых твердых органических полимеров<sup>20</sup>. Отмечается, что в спектре присутствует большое число многоатомных ионов элементов и их соединений, причем в масс-спектре нейтральной компоненты число многоатомных соединений больше по сравнению с ионной компонентой пара. Результаты, представленные в этих работах, указывают на существование значительной разницы между лазерным и обычным (например, киудсеновским) термическим испарением. Это различие выражается в типе многоатомных фрагментов, образующих пар, их относительной интенсивности и в максимальном числе атомов, входящих в соединение. Корреляция между типом многоатомных образований в паре и структурой конденсированной фазы обсуждена в работах<sup>23-24</sup>. Показано<sup>24</sup>, что структурное различие между полиморфными модификациями  $\text{As}_2\text{O}_3$  отражается в типе многоатомных соединений, присутствующих в паре. Однако такая взаимосвязь обнаруживается не во всех случаях<sup>22</sup>. Относительные интенсивности пиков многоатомных образований в некоторых случаях неожиданы. Например,  $\text{Te}_5$ ,  $\text{Sb}_3$  и  $\text{Bi}$  являются наиболее интенсивными ионными компонен-

тами в парах над теллуром, сурьмой и висмутом соответственно. В экспериментах<sup>30</sup> по обычному термическому испарению эти компоненты присутствуют в малых количествах либо не присутствуют вовсе. Фрагментация в парах может происходить в результате высоких (близких к критическим) температур и давлений, полученных в зоне воздействия лазерного излучения. Аналитические характеристики прибора авторами<sup>20, 22-24</sup> не указываются, однако из приведенных в<sup>20</sup> таблиц масс-спектров видно, что разрешающая способность  $\sim 100$ .

Масс-спектрометрическое исследование плазмы, возникающей при испарении лазером ферритов и полупроводниковых соединений типа A(III)B(V), проводилось в работах<sup>25, 27</sup>. Ионная часть паров при распылении никелевого феррита ( $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) состоит из продуктов полной диссоциации окислов, входящих в его состав. Дополнительная ионизация ВЧ-искрой не оказывает влияния на количественный и качественный состав масс-спектра. Отношение интенсивностей ионов изотопов железа и никеля примерно соответствует стехиометрической формуле этого феррита. При исследовании иттриевого феррита ( $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ) обнаружено<sup>25</sup>, что наряду с продуктами диссоциации ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{O}$ ) в масс-спектре присутствуют кислородсодержащие группы атомов и в первую очередь  $\text{YO}$  и  $\text{FeYO}$ . Соотношение ионных токов  $\text{Y}^+$  и  $\text{Fe}^+$  заметно отклоняется от требуемого по стехиометрической формуле. Введение дополнительной ионизации ВЧ-искрой в этом случае приводит к значительному перераспределению ионных токов элементов и соединений. Авторы<sup>25</sup> считают, что отличие в степени ионизации железа и иттрия в лазерной плазме объясняется различием их потенциалов ионизации.

При анализе интерметаллических соединений типа A(III) B(V) было обнаружено<sup>27</sup>, что в масс-спектре ионной части пара преобладают ионы  $\text{Ga}^+$ ,  $\text{As}^+$ ,  $\text{As}_2^+$  (для образцов арсенида галлия) и  $\text{Ga}^+$ ,  $\text{P}^+$ ,  $\text{P}_2^+$  (для образцов фосфида галлия). Ионизация нейтрального пара вызывает увеличение относительного содержания ионов типа  $\text{As}_n^+$  и  $\text{P}_n^+$ , что, по мнению авторов, указывает на преобладание этих частиц в неионизированной части пара. Сравнение результатов лазерного и обычного термического испарения соединений типа A(III)B(V) приводит к выводу, что степень ионизации паров галлия при испарении излучением ОКГ значительно выше, чем при термоиспарении.

При анализе средних по объему образца концентраций примеси на статическом масс-спектрометре типа Маттауха — Герцога предпочтительно применение ОКГ, работающего в частном режиме. Например<sup>19</sup>, для анализа геологических образцов использовался лазер с частотой повторения импульсов излучения 6,25 Гц. Каждый импульс обладал  $\tau \approx 2,5 \cdot 10^{-4}$  сек и  $E \approx 0,15$  дж. Анализируемый образец автоматически перемещался со скоростью 1 мм/мин. Ток ионов, образованных лазерным излучением, составлял  $10^{-11}$  а, что, по мнению авторов, позволяло проводить анализ с достаточно малым временем экспозиции. Форма масс-спектральных линий на фотопластиинке оказалась много лучше, чем при использовании искрового источника ионов. Было показано<sup>19</sup>, что присутствие 5 вес.% графита увеличивает чувствительность метода по отношению к некоторым элементам (Si, Ti, Fe), вероятно, из-за того, что наличие углерода в лазерной плазме способствует разрыву связей металлов — кислород. Концентрации большинства обнаруженных в работе<sup>19</sup> примесей (за исключением щелочных металлов) находились в пределах  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  ат. %.

Из приведенных выше результатов видно, что в опубликованных работах отсутствуют данные о коэффициенте относительной чувствительности к различным (негазообразным) примесям. Нет оценок ниж-

него предела обнаружения примесей и точности результатов. Таким образом, к настоящему времени еще не разработаны методики количественного масс-спектрометрического анализа негазообразных примесей в твердых телах с использованием лазеров, работающих в режиме свободной генерации.

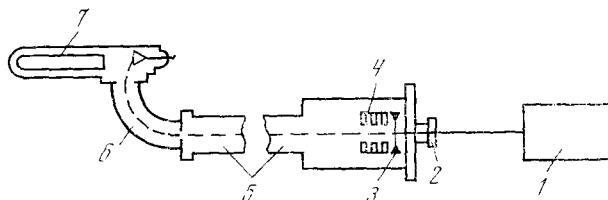
### III. АНАЛИЗ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЛАЗЕРА, РАБОТАЮЩЕГО С МОДУЛЯЦИЕЙ ДОБРОТНОСТИ РЕЗОНАТОРА (РЕЖИМ ГИГАНТСКИХ ИМПУЛЬСОВ)

При действии гигантского лазерного импульса ( $\tau \sim 10^{-7} - 10^{-9}$  сек,  $q \gg 5 \cdot 10^8$  вт/см<sup>2</sup>) на твердые вещества возникает сильно ионизованная плазма<sup>2,3</sup>. Диаметр образующегося кратера определяется условиями фокусировки, а глубина кратера  $H \gtrless 1$  мкм и зависит от вида вещества и плотности мощности в луче ОКГ.

Большой разброс (0,5–2 кэв) начальных энергий ионов, образованных при действии на твердое вещество гигантских импульсов ОКГ<sup>3</sup>, обуславливает неприменимость в этом случае приборов с ординарной фокусировкой для масс-спектрометрического анализа. Так, например, в<sup>31</sup> описывается конструкция время-пролетного масс-спектрометра с лазерным источником ионов. Однако низкая разрешающая способность прибора (<10), вызванная большим разбросом начальных энергий ионов, не позволяет, по-видимому, применять его для целей аналитической масс-спектрометрии. Расчет<sup>32</sup> время-пролетного масс-спектрометра с лазерным источником ионов, предназначенного для анализа газовых примесей в металлах, показывает, что большой начальный разброс в кинетических энергиях ионов ( $\Delta T \sim 1000$  эв) требует для получения разрешения по массам дополнительного ускорения пучка ионов. Авторы приводят данные по временным и амплитудным характеристикам импульсов ускоряющего напряжения, которые необходимы для получения разрешения по массам  $\sim 15$ . Теоретические оценки чувствительности такого прибора дают величины  $\sim 10^{-7} - 10^{-8}$  ат.-% при определении газовых примесей. Однако учет влияния пространственного заряда пучка ионов приведет, по-видимому, к некоторому ухудшению аналитических характеристик прибора по сравнению с расчетным.

Чтобы улучшить разрешение масс-спектрометра, в работе<sup>33</sup> на конце время-пролетной трубы был установлен электростатический анализатор с отклонением пучка ионов на 90° (рис. 5). Тем не менее разрешающая способность прибора не превышала 30. Вероятно, это связано с влиянием большого пространственного заряда пучка ионов. Авторами<sup>35–39</sup>

Рис. 5. Схема прибора с энергетическим анализатором; 1 — лазер с модулируемой добротностью, 2 — объектив, 3 — образец фольги, 4 — однопотенциальная линза, 5 — пролетное пространство, 6 — энергетический анализатор, 7 — сцинтиляционный детектор



для повышения разрешающей способности прибора (до 90) в конце пролетной трубы (длиной  $\sim 3$  м) был установлен анализатор со скрещенными электростатическим и магнитным полями (рис. 6). Конструк-

ция прибора позволяла также использовать по отдельности электростатический и магнитный анализаторы. Особенность время-пролетного прибора в работах <sup>41-47</sup> (рис. 7) — использование в качестве магнитного анализатора аналитической части серийного масс-спектрометра МХ 1303. При этом было получено разрешение 100 на уровне 5% высоты пика. Основные аналитические характеристики использованного в работах <sup>41-47</sup> прибора: нижний предел обнаружения  $\sim 1 \cdot 10^{-4}$  ат.%, ошибка анализа 15% на уровне концентрации примеси  $\sim 10^{-2}$  ат.%, информационная способность <sup>48</sup> масс-спектрометра  $\sim 5 \cdot 10^3$  бит. Параметры излучения лазера:  $E \approx 1$  дж,  $\tau \approx 40$  нсек,  $q \approx 2 \cdot 10^9$  вт/см<sup>2</sup>. Высокая плотность лазер-

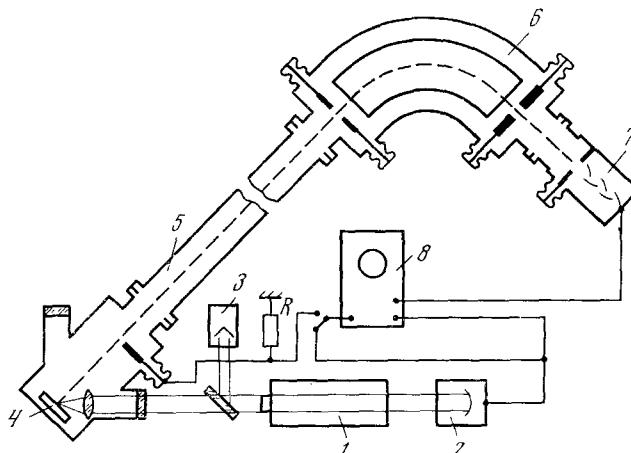
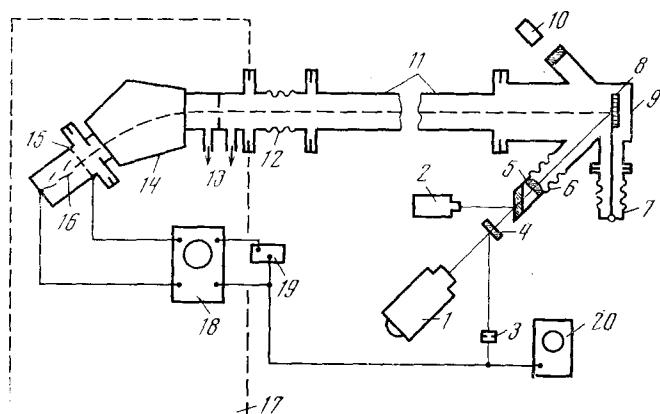


Рис. 6. Схема прибора с анализатором со скрещенными электростатическим и магнитным полями; 1 — лазер, 2 — измеритель энергии излучения, 3 — фотоэлемент, 4 — обратец, 5 — время-пролетный анализатор, 6 — анализатор со скрещенными электростатическим и магнитным полями, 7 — вторично-электронный умножитель, 8 — регистрирующий осциллограф

Рис. 7. Схема прибора с магнитным анализатором. 1 — лазер, 2 — измеритель энергии излучения, 3 — фотоэлемент, 4 — плоскопараллельная пластина, 5 — линза, 6 — сильфон, 7 — вакуумный манипулятор, 8 — кассета с образцами, 9 — корпус источника ионов, 10 — телескоп, 11 — время-пролетная труба, 12 — механический компенсатор, 13 — к диффузионным насосам, 14 — магнитный анализатор, 15 — сетка тормозящего потенциала, 16 — вторично-электронный умножитель, 17 — аналитическая часть прибора МХ-1303, 18 — «Хронотрон», 19 — генератор Г5-15, 20 — измеритель временных интервалов



ной плазмы <sup>2, 3</sup> и большой разброс энергий ионов вынудили авторов <sup>35-39, 41-47</sup> отказаться от каких-либо ионно-оптических систем в лазерном источнике. Ионы распространялись по пролетной трубе с энергиями, приобретенными ими на начальной стадии разлета плазменного сгустка. Отсутствие фокусировки ионов и большая длина пролетного

пространства приводят к значительному ухудшению коэффициента трансмиссии и, следовательно, к снижению чувствительности до величины  $\sim 10^{-5}$ — $10^{-4}$  ат. %.

С применением лазеров, работающих в режиме модулированной добротности, решено несколько интересных аналитических задач. Для испарения и ионизации тонких образцов твердого вещества был использован<sup>33</sup> рубиновый лазер с модулируемой добротностью ( $\tau \simeq 30$  нсек,  $q \simeq 10^{10}$  вт/см<sup>2</sup>). По оценкам авторов, эффективность ионизации меди  $10^{-2}$  ионов на атом. Примерно такой же была ионизуемость и некоторых других тонких металлических фольг (Al, Fe, Ag, Au, Li), за исключением пленок Na и K, ионизуемость которых была выше. Кроме этих веществ были исследованы также образцы растворов различных соединений, в частности нитраты, гидроокиси и хлориды металлов. Подложками для них служили медная и алюминиевая фольга. В получаемых масс-спектрах наблюдались пики, соответствующие только однозарядным и многозарядным атомарным ионам. Эффективность ионизации различных металлов в таких образцах была примерно одинаковой, но для других компонентов образца, например H, N, O, Cl, разница в ионизуемости достигала двух порядков величины.

В работе<sup>36</sup> измерялась распространенность изотопов элементов, распыляемых импульсами ОКГ ( $\tau \simeq 40$  нсек,  $E \simeq 0,5$  дж). Авторы отмечают, что точность определений изотопных отношений ( $\sim 3\%$  измеряемой величины) более низкая, чем при измерениях на приборах статического типа, вследствие относительно низкой точности измерений, вообще присущей динамическим приборам. Был сделан вывод, что предложенным способом можно проводить экспрессные измерения распространенности изотопов с локальностью, лимитируемой главным образом aberrациями оптической системы и расходностью излучения лазера.

При анализе образцов свинца, индия и ниobia обнаружены примеси<sup>39</sup>, содержание которых в свинцовом образце  $\sim 10^{-4}$  ат. %. Авторы считают, что чувствительность прибора является достаточной для регистрации примесей с концентрацией  $\sim 10^{-5}$  ат. %.

О возможности исследования элементного состава многокомпонентных геологических пород сообщается в работе<sup>37</sup>. В качестве источника энергии для испарения и ионизации пробы применялся неодимовый ОКГ ( $\tau \simeq 40$  нсек,  $q \sim 4 \cdot 10^{10}$  вт/см<sup>2</sup>). Сравнение полученных результатов с данными эмиссионного спектрального анализа показывает, что на лазерном масс-спектрометре более эффективно анализируются элементы с малым атомным весом. Для определения концентраций элементов в геологических породах по результатам экспериментов находились энергетические распределения регистрируемых ионов. Интегрирование этих распределений позволяет, по мнению авторов, получить среднюю атомную концентрацию элементов, содержащихся в пробе. Однако такой способ определения концентраций элементов является весьма трудоемким и непригоден для проведения локального или послойного анализа примесей, содержащихся в образце. Следует отметить также, что для использования этого метода необходимо сначала убедиться в равновероятности ионизации атомов различных веществ под действием излучения ОКГ с плотностью потока  $q \simeq 4 \cdot 10^{10}$  вт/см<sup>2</sup>.

В работе<sup>38</sup> представлены экспериментальные результаты по определению стехиометрического состава ионных кристаллов типа  $A_nB_mC_p$ . При проведении анализа плотность мощности излучения лазера  $q \simeq 2 \cdot 10^9$  вт/см<sup>2</sup>. Определение стехиометрии выбранных кристаллов проводили по отношению амплитуд пиков однозарядных ионов элементов A, B и C, имеющих энергию 100 эв. Эта методика определения стехиометрии находится в противоречии с данными работы<sup>33</sup>, что, однако, может быть

объяснено различием в объектах анализа работ<sup>33</sup> и<sup>38</sup>, а также различием в энергиях ионов, использованных для анализа\*.

Авторы<sup>40</sup>, используя время-пролетный масс-спектрометр (с электростатическим анализатором для увеличения разрешения по массам) в сочетании с ОКГ «Арзни», исследовали распределение углерода в образцах кремния. Сканированием по поверхности образца лучом ОКГ установлено, что углерод может находиться в виде вкраплений, которые представляют собой (по данным электронографии)  $\beta$ -фазу карбида кремния. Размеры вкраплений, определенные с помощью электронной микроскопии, составляют от 0,1 до 20 мкм. Аналитические характеристики масс-спектрометра авторами не приводятся.

Из приведенных выше результатов видно, что в исследованиях<sup>31-40</sup> не изучен вопрос соответствия составов вещества в твердой фазе и в виде ионов, образующихся из твердого тела под действием гигантских импульсов излучения лазера. Поэтому в указанных работах не содержится методик количественного анализа примесей в простых веществах и химических соединениях, а указывается лишь на возможность качественного анализа твердых тел с применением лазерных источников ионов. Для количественного определения примесей необходимо знание коэффициентов относительной чувствительности к примесям в различных матрицах или калибровка прибора по эталонам с известным содержанием примесей, или разработка безэталонных методик анализа\*\*.

Исходя из вышесказанного, авторы работ<sup>41-46</sup> основное внимание уделили обоснованию методик количественного масс-спектрометрического анализа простых веществ с использованием калибровочных графиков<sup>42, 43</sup>, внутреннего стандарта<sup>46</sup> и методики послойного анализа<sup>44, 45, 47</sup> твердых веществ с ионизацией пробы гигантскими импульсами лазера.

Для целей масс-спектрометрического анализа с применением лазерного источника ионов необходимо было выяснить зависимость величины выброса массы облученного образца (количество отобранный пробы) от концентрации содержащихся в нем примесей. Исследование верхнего предела концентраций примесей, начиная с которого для образцов с матрицей данного вида изменяется масса выброса под действием излучения гигантских импульсов лазера, проводилось на образцах кремния, железа и алюминия, обладающих существенно различной природой химической связи атомов в решетке. Вид и концентрация примесей в этих образцах были известны. Оказалось<sup>46</sup>, что масса выброса не зависит (в пределах ошибки измерений 12%) от содержания примесей, если концентрация последних не превышает 9, 6 и 0,9 ат.-% для образцов алюминия, железа и кремния соответственно.

\* Энергетический спектр ионов, образованных под действием гигантских импульсов ОКГ, имеет сложный характер (см., например,<sup>60</sup>) и до настоящего времени вид спектра полностью не объяснен. К сожалению, авторы аналитических работ далеко не всегда указывают энергию ионов, использованных для анализа. Наиболее подробно вопросы определения стехиометрического состава твердых бинарных соединений изучены в работах: И. Д. Ковалев, Н. В. Ларин, Г. А. Максимов, Письма в ЖТФ, 1, 798 (1975) и Г. Г. Девятых, И. Д. Ковалев, Н. В. Ларин, Г. А. Максимов, ДАН СССР, 226, 109 (1976), которые опубликованы после написания данного обзора.

\*\* Вопросы разработки безэталонных методик затрагиваются в работах: И. Д. Ковалев, Г. А. Максимов, Н. В. Ларин, XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии; Аналитическая химия, рефераты докладов, М., «Наука», 1975, стр. 110 и Ю. А. Быковский, Г. И. Журавлев, Л. М. Бабенков, Т. А. Басова, В. И. Белоусов, В. М. Гладской, В. В. Горшков, В. Г. Дегтярев, В. Н. Неволин, V Всесоюзн. конф. по получению и анализу веществ особой чистоты, Горький, Тезисы докладов, «Наука», М., 1976, стр. 125, которые были опубликованы после написания данного обзора. В последней работе сообщается о достижении предела обнаружения  $10^{-7}$  ат.-%.

При разработке методики количественного анализа стали на содержание углерода, марганца и хрома были использованы спектральные эталоны стали<sup>43</sup>. Было установлено, что зависимость высоты масс-спектрометрического пика примесного элемента от концентрации этого элемента прямолинейна. Значение чувствительности прибора к примеси зависит от природы примеси и может изменяться в несколько раз. Данные для построения калибровочных графиков для каждой примеси воспроизводились несколько раз, причем тангенс угла наклона (чувствительность) для данной примеси не изменялся со временем. Был сделан вывод, что чувствительность прибора к углероду в кремнии в два раза больше, чем чувствительность к углероду в стали, и примерно равна чувствительности к ванадию в стали. Следовательно, чувствительность зависит не только от природы примесного элемента, но и от природы основного вещества. Таким образом, для проведения количественного масс-спектрометрического анализа твердых веществ требуется хотя бы один эталон того же типа, что и анализируемый образец.

Методика количественного анализа с применением калибровочных графиков, построенных по результатам определения примесей в эталонных образцах, несмотря на удовлетворительную правильность ( $\sim 8\%$ ), обладает рядом недостатков, связанных с отсутствием в настоящее время эталонных образцов для различных примесей в основах разного типа. Поэтому была разработана методика количественного масс-спектрометрического анализа без применения эталонов<sup>46</sup>. Авторы, изучая действие гигантских импульсов лазера на простые вещества, установили, что для этих веществ число выброшенных атомов ( $N$ ), выход ионов ( $n^+$ ) и ионизуемость ( $\epsilon = n^+ / N$ ) находятся в периодической зависимости от атомного номера элемента. Абсолютное значение ионизуемости (например, железа) составляет 1,4 % \*, что близко к данным<sup>33</sup>. Было показано, что отношение ионизуемости примеси к ионизуемости матрицы является коэффициентом относительной чувствительности<sup>49</sup> при масс-спектрометрическом анализе \*\*. В зависимости от природы вещества основы и примеси изменение этого коэффициента может достигать одного порядка величины<sup>46</sup>. На основе этих данных разработана методика количественного анализа простых веществ с использованием внутреннего стандарта, которым является вещество матрицы изучаемого образца.

Поскольку коэффициент относительной чувствительности  $K$  для многих пар элементов неизвестен, была предложена<sup>46</sup> формула для оценки этой величины:

$$K = \frac{\Delta Q_0 \Phi_i \sigma_0^2}{\Delta Q_i \Phi_0 \sigma_i^2} \quad (1)$$

где  $\Delta Q$  — теплота возгонки,  $\Phi$  — потенциал ионизации,  $\sigma$  — сечение ионизации атомов электронами, а индексы ( $i$ ) и (0) относятся к соответствующему простому веществу примеси и матрицы. Для большинст-

\* Плотная плазма, образующаяся под действием гигантских импульсов ОКГ ионизована почти полностью ( $\epsilon \sim 100\%$ ). Однако после окончания лазерного импульса лишь небольшая часть ( $n^+$ ) периферийных ионов успевает разлететься. Для этих ионов наблюдается так называемая «закалка» степени ионизации<sup>60</sup>. Именно эти ионы могут быть зарегистрированы при масс-спектрометрическом анализе. Остальные ионы из внутренней части сгустка практически полностью рекомбинируют до нейтральных атомов на расстояниях порядка начального размера плазмы<sup>61</sup>. Попытки вывести все ионы из плазменного сгустка до настоящего времени в литературе не описаны.

\*\* В работах<sup>41-47</sup> для анализа использовались ионы высокоенергетического максимума<sup>60</sup> на энергетическом распределении для соответствующего элемента.

ва элементов рассчитанные и опытные данные находятся в удовлетворительном согласии.

Результаты анализа примесей в различных эталонных образцах ста-лей, кремния, хрома, германия, меди и алюминия указывают на возможность применения методики с использованием внутреннего стандарта. Правильность анализа  $\sim 15\%$  при концентрации примеси  $\sim 10^{-2}$  ат. %, а нижний предел обнаружения примесей  $— 10^{-4}—10^{-3}$  ат. % в зависимости от природы примеси и основного вещества.

Действие излучения гигантского импульса лазера на твердое вещество приводит к появлению кратера в месте взаимодействия луча ОКГ с поверхностью образца<sup>3</sup>. На основе данных<sup>41</sup> в работе<sup>45</sup> была определена средняя толщина ( $H$ ) слоя вещества, удаляемого за один импульс лазера. Результаты подсчета величины  $H$  приведены в таблице; относительная ошибка не превышает 20 %. Данные по толщинам удаляемых слоев для большинства элементов в литературе отсутствуют, а значения  $H$  для кремния удовлетворительно согласуются с данными работы<sup>50</sup>. Определение  $H$  при различных значениях плотности энергии луча ОКГ показало, что увеличение плотности энергии от  $0,35 \cdot 10^2$  до  $1,6 \cdot 10^2$  дж/см<sup>2</sup> приводит к увеличению толщины удаляемого слоя в 2—4 раза.

ТАБЛИЦА  
Значения средней толщины ( $H$ )  
удаляемого слоя при энергии излучения  
 $1 \text{ дж}$ , площади поражения  $S = 1 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ ,  
длительности импульса 40 нсек

| Элемент    | $H, \text{ мкм}$ | Элемент | $H, \text{ мкм}$ |
|------------|------------------|---------|------------------|
| C (графит) | 3,22             | Zn      | 0,53             |
| Al         | 0,7              | Ge      | 1,92             |
| Si         | 1,49             | Zr      | 0,37             |
| Mg         | 1,08             | Nb      | 0,16             |
| V          | 0,29             | Mo      | 0,17             |
| Cr         | 0,25             | Ag      | 0,51             |
| Fe         | 0,42             | Cd      | 0,64             |
| Ni         | 0,45             | Sn      | 2,19             |
| Cu         | 0,21             |         |                  |

По масс-спектру слоя вещества можно определить концентрации зарегистрированных в этом слое примесей. Нижняя граница обнаружения примесей при послойном анализе находится на уровне  $10^{-4}$  ат. % и может изменяться в пределах одного порядка в зависимости от величины ионизуемости веществ матрицы и примеси; ошибка измерений  $\sim 25\%$ . Пространственное разрешение по глубине в методе лазерного зондирования твердых тел не хуже 0,5 мкм для большинства исследованных веществ (см. таблицу). Для железа, ниобия, молибдена и ряда других переходных металлов разрешение по глубине снимаемых слоев достигает 0,05 мкм при плотности энергии гигантского импульса ОКГ  $\sim 0,35 \cdot 10^2$  дж/см<sup>2</sup>. Методика послойного анализа применялась в<sup>47</sup> для изучения распределения углерода в пленках хрома. Из приведенных данных видно, что использование гигантских импульсов ОКГ для испарения и ионизации пробы в источнике ионов масс-спектрометра позволяет изучать распределение примесей в тонких слоях твердых веществ.

Учитывая отмеченные выше особенности, можно считать перспективным использование в масс-спектрометрии лазеров, работающих в режиме гигантских импульсов для целей анализа среднего содержания примесей и выяснения их распределения по глубине и по поверхности твердых веществ\*.

\* После написания обзора была опубликована работа: С. В. Гапонов, И. Д. Ковалев, В. И. Лучин, Г. А. Максимов, Л. И. Понтус, А. И. Сучков, В Всесоюзн. конф. по получению и анализу веществ особой чистоты, Горький, Тезисы докладов, «Наука», М., 1976, стр. 132. Авторы получили пятно фокусировки диаметром 15 мкм, что позволило исследовать распределение микроКлючений в твердых веществах.

**IV. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАЗЕРНЫХ,  
ИСКРОВЫХ И ТЕРМОИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ ИОНОВ,  
ПРИМЕНЯЮЩИХСЯ ДЛЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА  
ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ**

Источник ионов с поверхностной ионизацией (термоионный источник) для масс-спектрометров был предложен Демпстером в 1918 г. Им же в 1936 г. были разработаны методы получения ионов, основанные на пробое межэлектродного зазора в вакууме (искровой источник ионов). Первые публикации<sup>4-8</sup> по применению лазеров в источниках ионов масс-спектрометров появились в 1963 г. В монографии<sup>53</sup>, в основном посвященной масс-спектрометрическим методам, в которых используются ионные источники с электрическим разрядом, говорится, что авторы включили в книгу главу о лазерном источнике ионов как удачно дополняющем технику с искровым источником. Там же отмечается, что сведений о лазерных источниках в настоящее время в литературе недостаточно. Ниже приводятся сравнительные характеристики методов термоионной, искровой и лазерной масс-спектрометрии. При этом из рассмотрения был исключен источник с вторичной ион-ионной эмиссией, так как для этого способа получения ионов из твердого тела в настоящее время не разработано методик количественного анализа.

Когда поверхность металла, работа выхода которого  $\phi$ , а первый потенциал ионизации  $I$ , нагревается до некоторой температуры, существует определенная вероятность испарения наряду с нейтральными частицами положительных и отрицательных ионов. Относительная интенсивность потока положительных ионов  $n^+$  и нейтральных атомов  $n^0$  определяется уравнением Саха — Ленгмюра (см., например,<sup>54</sup>). Эффективность ионизации экспоненциально зависит от разности величин работы выхода и потенциала ионизации. Для щелочных металлов на поверхности вольфрама  $\phi - I > 0$ , и эффективность ионизации при испарении  $\sim 1$ . Если разность  $\phi - I < 0$ , что имеет место для большинства элементов, отношение  $n^+/n^0$  уменьшается<sup>1</sup> до  $10^{-6}$ . Для использования эффекта термоионной эмиссии в масс-спектрометрии применяют источник ионов с одной или тремя вольфрамовыми нитями<sup>1, 54</sup>, а также тигельный источник ионов<sup>55</sup>. В настоящее время трехнитевыми источниками с поверхностной ионизацией комплектуются отечественные масс-спектрометры типов МИ 1305, МИ 1308, МИ 1309, МИ 1310, МИ 1311.

По способу электрического пробоя вакуумного промежутка различают три типа источников<sup>1, 49</sup>: высокочастотный искровой источник, источник типа «вакуумный вибратор» и низковольтный источник. В аналитической масс-спектрометрии наибольшее распространение получил высокочастотный искровой источник. Как было установлено в работе<sup>56</sup> и во многих последующих публикациях, в высокочастотном искровом источнике эффективность ионизации атомов различных химических элементов различна. Величиной, характеризующей это различие, является коэффициент относительной чувствительности  $K$ , который определяется эмпирическим путем с использованием стандартных образцов. Обширный материал по определению коэффициентов относительной чувствительности собран в монографии<sup>49</sup>; отмечается, что  $K$  остаются постоянными для большого интервала концентраций примесей в исследуемой матрице. То же самое имеет место для случая лазерного источника ионов<sup>43, 46</sup>. В искровом источнике различие в коэффициентах относительной чувствительности для данной примеси в различных матрицах может достигать порядка величины. Например,<sup>49</sup> для индия в

железе  $K$  равен 1,1, а для индия в цинке 9,2. Различие в  $K$  для лазерного источника<sup>46</sup> имеет тот же порядок\*. Следовательно, без учета поправок, вносимых коэффициентом относительной чувствительности, ошибка в определении концентрации (как для искрового, так и для лазерного источников) может достигать 1000%. Так как экспериментально невозможно получить значения  $K$  для всех примесей в различных веществах, в искровой масс-спектрометрии предпринимаются попытки определить их, исходя из некоторых физических параметров, характеризующих вещество. Наилучшее совпадение с экспериментом дает подсчет  $K$  по формуле<sup>49</sup>  $K = \sigma / \Delta Q \varphi^4$ , где  $\sigma$  — эффективное сечение ионизации атома,  $\Delta Q$  — теплота возгонки,  $\varphi$  — потенциал ионизации. Сравнение приведенного соотношения с формулой (1) указывает на некоторое сходство процессов испарения и ионизации при лазерном и «искровом» воздействии на вещество.

Таким образом, для искрового и лазерного источников различие в ионизуемости атомов различных химических элементов составляет порядок величины. Для термоионного источника характерна значительно большая селективность при ионизации вещества, различие в эффективности ионизации достигает в этом случае шести порядков. Учитывая также ограничения метода термоионной эмиссии, связанные со сложностью подготовки проб к анализу, возможностью загрязнения проб и эффектом «памяти» термоионного источника<sup>57</sup>, автор монографии<sup>52</sup> отмечает, что этот метод не имеет универсального применения в масс-спектрометрии.

Чувствительность анализа методом искровой масс-спектрометрии составляет  $10^{-5}$ — $10^{-7}$  ат. %<sup>1, 49, 53</sup>. Чувствительность определения примесей при использовании лазерного источника ионов  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  ат. %. Однако сравнительно низкая чувствительность метода с лазерным источником ионов объясняется несовершенством ионно-оптических систем масс-спектрометров\*\*, которые применялись в сочетании с этим источником ионов; какая-либо ионная оптика непосредственно в источнике отсутствовала<sup>33—46</sup>. В методе термоионной эмиссии чувствительность обнаружения  $10^{-5}$ — $10^{-7}$  ат. % лишь для щелочных металлов, для большинства других элементов эта величина на несколько порядков хуже<sup>1, 57</sup>.

Процесс образования ионов в лазерном источнике, по-видимому, более эффективен, чем в искровом источнике. Так, в<sup>49</sup> указывается, что для регистрации примеси на уровне  $10^{-3}$  ат. % в веществах с большим атомным весом объем образца, который необходимо распылить в источнике ионов, составляет  $\sim 3 \cdot 10^{-5}$  см<sup>3</sup>. Это соответствует (для средних плотностей вещества  $\rho \sim 5$ — $6$  г/см<sup>3</sup>) распылению массы  $\sim 2 \cdot 10^{-6}$  г. Такой выброс массы может быть реализован только при сравнительно больших экспозициях искры. В случае лазерного источника ионов примеси с концентрацией  $10^{-3}$  ат. % обнаруживаются при однократном воздействии гигантского импульса ОКГ. Выброс массы при этом не превышает  $10^{-6}$  г для большинства веществ. Интегральный ток ионов, образующихся при действии моноимпульса излучения лазера, составляет  $\geq 1$  а. Коэффициент эффективности ионизации  $n^+ / n^0 \sim 10^{-2}$ . Соответствующие значения тока для искровых источников ионов в литературе не приводятся.

Сравнительно большие экспозиции искры, необходимые для регистрации примеси на уровне  $\geq 10^{-3}$  ат. %, в значительной мере затрудняют

\* См. сноску \*\* на стр. 2131.

\*\* См. сноску \* на стр. 2130.

проведение локального послойного анализа твердых веществ. Возможности лазерного источника ионов для локального послойного анализа характеризуются средними толщинами слоев, удаляемых за один импульс ОКГ (см. таблицу). Размер пятна при анализе с применением лазера достигает  $10^{-5} \text{ см}^2$ , а простота выбора участка облучаемой поверхности позволяет изучать, например, распределение газов в зернах и на межзеренных границах металлов. По указанным причинам методика послойного анализа с применением лазера<sup>45</sup> проще соответствующей методики с использованием искрового источника ионов<sup>58</sup>. Способов послойного анализа с применением термоионного источника не существует.

Искровой источник ионов не позволяет, по-видимому, проводить работы по исследованию поверхностной сорбции газов. Применение ОКГ дает возможность изучать состав газов, сорбированных на поверхности, так как гигантские импульсы лазера с  $q \sim 10^7 \text{ вт/см}^2$  не производят разрушения образца, но очищают поверхность исследуемой пробы от находящихся на ней газов<sup>45, 59</sup>.

Использование ОКГ в источнике ионов позволяет проводить экспрессное определение состава вещества. Время, затрачиваемое на получение полного масс-спектра примесей в анализируемом веществе, не превышает 2—5 минут. В случае искрового источника это составляет несколько часов. Простая структура лазерных (гигантские импульсы) масс-спектров, состоящих из линий, соответствующих одно- и многозарядным атомарным ионам<sup>35, 46</sup>, позволяет быстро расшифровать спектрограммы, а структура искровых масс-спектров весьма сложна<sup>1, 49, 53</sup>. Регистрируемые в спектре линии соответствуют самым различным многозарядным и многоатомным ионам. Количество линий зависит от числа изотопов элемента, его физических свойств и параметров искрового разряда. В спектре масс всегда присутствуют линии, обусловленные ионизацией остаточных газов. Для того чтобы учесть органические загрязнения и чтобы линии многозарядных и многоатомных ионов, регистрирующиеся в масс-спектре, не перекрывали аналитические линии примесей, разрешающая способность масс-спектрометра должна быть достаточно высока ( $\gg 1000$ ).

При анализе с применением лазерного источника ионов фактически безразлично, является ли исследуемый образец проводником, диэлектриком или полупроводником. Анализ диэлектрических материалов и геологических пород на масс-спектрометре с искровым источником ионов требует проведения достаточно сложных подготовительных операций, связанных с невозможностью прямого анализа непроводящих твердых веществ в искровом источнике. Анализ диэлектриков основан на применении специальных «поджигающих» электродов (зондов) из проводящих электрический ток материалов высокой степени чистоты. Электроды для анализа непроводящих порошков приготавливаются набивкой пробы в металлические трубочки, прессованием их с добавкой графитового порошка или напылением на металлические электроды пленки исследуемого диэлектрика<sup>49</sup>. Сложность искровых масс-спектров в данном случае усугубляется линиями от проводящих добавок, внесенных в анализируемое вещество.

Ошибка определения концентрации примеси с применением лазерного источника ионов составляет 12—15%, что примерно соответствует ошибкам в методе искровой масс-спектрометрии<sup>49</sup>. Эта невоспроизведимость результатов обусловлена в основном разбросом в параметрах импульсов излучения ОКГ. Быстрое развитие лазерной техники позволяет надеяться на то, что в ближайшие годы характеристики лазеров

будут улучшены, а это повлечет за собой повышение точности результатов, получаемых на масс-спектрометре с лазерным источником ионов.

Приведенные выше особенности лазерных источников ионов указывают на возможность расширения круга задач, решаемых при масс-спектральном анализе твердых веществ и на перспективность развития масс-спектрометрического метода анализа с применением лазерных источников ионов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Физические методы анализа следов элементов, пер. с англ. под ред. И. П. Алимарина, «Мир», М., 1967.
2. Дж. Рэди, Действие мощного лазерного излучения, «Мир», М., 1974.
3. Действие излучения большой мощности на металлы, под ред. А. М. Бонч-Бруевича, М. А. Ельяшевича, «Наука», М., 1970.
4. R. E. Honig, F. P. Wollston, Appl. Phys. Letters, 2, 138 (1963).
5. R. W. Linlor, Appl. Phys. Letters, 3, 210 (1963).
6. N. R. Isenor, Canad. J. Phys., 42, 1413 (1964).
7. Л. А. Арбузов, В. А. Данилкин, Я. А. Имас, В. А. Молчанов, А. Г. Милешкина, Зав. лабор., 34, 1199 (1968).
8. Г. Ф. Ивановский, Л. М. Блюмкин, С. В. Варнаков, Л. П. Лисовский, Там же, 34, 1263 (1968).
9. Г. Ф. Ивановский, С. В. Варнаков, Там же, 35, 956 (1969).
10. Г. Д. Глебов, Н. А. Иофис, М. С. Чупина, Изв. АН СССР, сер. физ., 35, 644 (1971).
11. В. С. Талаев, В. А. Данилкин, Ж. аналит. химии, 29, 773 (1974).
12. Р. А. Савинков, А. А. Киселев, О. П. Обухов, Там же, 29, 779 (1974).
13. Ф. Ф. Водоватов, Г. В. Инденбаум, А. В. Ванюков, Физика твердого тела, 12, 22 (1970).
14. K. A. Lincoln, Int. J. Mass-Spectrom. Ion Phys., 2, 75 (1969).
15. B. E. Palon, N. R. Isenor, Canad. J. Phys., 46, 1237 (1968).
16. P. D. Zavitsanos, Carbon, 6, 731 (1968).
17. Локальные методы анализа материалов, «Металлургия», М., 1973.
18. А. М. Морозов, М. С. Чупина, Электронная техника, сер. 6, «Материалы», вып. 6, стр. 105 (1972).
19. R. H. Scott, P. F. S. Jackson, A. Straghairn, Nature, 232, 623 (1971).
20. F. T. Vastola, A. T. Piron, In: Advances of Mass-Spectrometry, v. 4, Berlin, 1968, p. 107.
21. T. Bercowits, W. A. Chupka, J. Chem. Phys., 40, 2735 (1964).
22. V. S. Ban, B. E. Knox, Int. J. Mass-Spectrom. Ion Phys., 3, 131 (1969).
23. V. S. Ban, B. E. Knox, J. Chem. Phys., 52, 243 (1970).
24. V. S. Ban, B. E. Knox, Там же, 52, 248 (1970).
25. В. П. Захаров, И. М. Протас, В. Н. Нечуев, Ж. техн. физики, 41, 1296 (1971).
26. H. E. Winter, E. Kay, Proc. Ann. Conf. Mass-Spectrom. Allied Topics 18<sup>th</sup> San-Francisco, California, 1970, р. B277.
27. В. П. Захаров, И. М. Протас, Ж. техн. физики, 42, 670 (1972).
28. В. П. Захаров, И. М. Протас, ДАН СССР, 215, 562 (1974).
29. H.-J. Dietze, H. Zahn, Exp. Techn. Phys., 20, 389 (1972).
30. H. B. Gutbier, Z. Naturforsch., 14a, 32 (1959).
31. L. C. Bernal, L. P. Levine, J. F. Reedy, Rev. Sci. Instrum., 37, 938 (1966).
32. Г. В. Михайлова, М. П. Пергамент, Ю. А. Кулаков, А. С. Семенов, В сб. Методы определения и исследования содержания газов в металлах, «Наука», М., 1968, стр. 164.
33. N. C. Fenner, N. R. Daly, Rev. Sci. Instrum., 37, 1068 (1966).
34. K. Board, W. G. Townsend, Microelectron Reliability, 5, 251 (1966).
35. Ю. А. Быковский, В. Н. Дорофеев, В. И. Дымович, Б. И. Николаев, С. М. Сильнов, Ж. техн. физики, 38, 1194 (1968).
36. Ю. А. Быковский, В. И. Дымович, Ю. П. Козырев, В. Н. Неволин, С. М. Сильнов, Там же, 40, 2401 (1970).
37. Ю. А. Быковский, Б. А. Гридин, В. И. Дымович, З. Н. Матвеева, В. Н. Неволин, Там же, 41, 442 (1971).
38. Ю. А. Быковский, Н. М. Васильев, Н. Н. Дегтяренко, В. Н. Неволин, Там же, 42, 1749 (1972).
39. Ю. А. Быковский, В. И. Дорофеев, В. И. Дымович, Б. И. Николаев, С. В. Рыжих, С. М. Сильнов, Там же, 39, 1272 (1969).
40. Г. А. Холодаев, Ю. В. Данковский, Г. А. Доброхотов, Г. А. Зыков, В. В. Конопляный, В. Л. Винецкий, Укр. физ. журнал, 18, 1452 (1973).

41. Г. Г. Девятых, Н. В. Ларин, Г. А. Максимов, А. И. Сучков, Ж. физ. химии, 47, 2917 (1973).
42. Н. В. Ларин, Г. А. Максимов, Труды по химии и хим. технологии, вып. 4, 133 (1973).
43. Н. В. Ларин, Г. А. Максимов, В сб. Получение и анализ веществ особой чистоты, Изд-во ИРБА, Горький, 1974, стр. 167.
44. Г. А. Максимов, Н. В. Ларин, А. И. Сучков, Труды по химии и хим. технологии, вып. 4, 139 (1973).
45. Г. Г. Девятых, Г. А. Максимов, А. И. Сучков, Н. В. Ларин, Ж. аналит. химии, 30, 664 (1975).
46. Г. Г. Девятых, Н. В. Ларин, Г. А. Максимов, А. И. Сучков, Там же, 29, 1516 (1974).
47. В. И. Мельников, Б. С. Каверин, Г. А. Максимов, Г. А. Домрачев, Н. В. Ларин, Г. Г. Девятых, ДАН СССР, 219, 929 (1974).
48. H. Kaiser, Anal. Chem., 42, 24A (1970).
49. М. С. Чупахин, Г. И. Рамендики, О. И. Крючкова, Аналитические возможности искровой масс-спектрометрии, Атомиздат, М., 1972.
50. Н. В. Гревцов, В. Г. Карабутов, А. С. Скрипченко, А. А. Углов, Физика и химия обработки материалов, 1970, № 3, 8.
51. Г. А. Максимов, Автореферат канд. дис. Горьковский госуниверситет, 1974.
52. Дж. Барнард, Современная масс-спектрометрия, ИЛ, М., 1953.
53. Масс-спектрометрический метод определения следов, пер. с англ. под ред. М. С. Чупахина, «Мир», М., 1975.
54. М. Каминский, Атомные и ионные столкновения на поверхности металла, «Мир», М., 1967.
55. V. Voshaae, H. Hinterberger, Z. Naturforsch., 14a, 216 (1958).
56. I. G. Gorman, Anal. Chem., 23, 483 (1951).
57. G. H. Palmer, В сб. Успехи масс-спектрометрии, ИЛ, М., 1963.
58. М. С. Чупахин, Г. И. Рамендики, Ж. аналит. химии, 25, 1301 (1970).
59. S. M. Bedais, J. Appl. Phys., 40, 4776 (1969).
60. Ю. А. Быковский, Н. Н. Дегтяренко, В. Ф. Елесин, Ю. П. Козырев, С. М. Сильнов, Ж. эксп. теор. физ., 60, 1307 (1971).
61. M. Mottioli, Plasma Physics, 13, 19 (1971).

Институт химии АН СССР  
г. Горький