

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ, АДСОРБИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ С ПОМОЩЬЮ ИСКРОВОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

*Институт физики Академии наук,
пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, 370143, Азербайджан*

Содержание газообразующих примесей в чистых и особо чистых материалах колеблется от 10^{-2} до 10^{-6} % и являются в основном следствием сильного влияния окружающей среды. Определение этих примесей традиционными активационными методами, обладающими достаточно низкими пределами обнаружения (10^{-5} – 10^{-7} %) требуют уникального оборудования. Известны физические методы для определения примесей в твердых веществах без использования сложных операций подготовки пробы, позволяющие сократить перечень и время аналитических исследований [1–3]. Интенсивно развиваются методы элементного масс–спектрометрического анализа, создаются принципиально новые приборы с высокими аналитическими характеристиками, совершенствуются методики анализа, как природных объектов, так и технических материалов. Одним из таких методов анализа примесей, адсорбированных на поверхности твердого вещества, является масс–спектрометрия с искровым источником ионов. Основы этого метода достаточно хорошо разработаны [4, 5]. Ряд работ посвящен исследованию процессов образования ионов в искровых источниках [6, 7]. С помощью квазиравновесной модели образования ионов [7] показано, что коэффициент относительной чувствительности зависит как от энергии атомизации, так и от первого потенциала ионизации определяемого элемента.

Работы в этом направлении ведутся постоянно, и необходимость в них обусловлена интенсивным развитием лазерной масс–спектрометрии.

Цель настоящей работы – более детальное исследование возможности вакуумного искрового разряда для определения состава примесей в твердых объектах, распределения их по поверхности и объему.

Эксперименты проводились на установке, представленной на рис. 1.

Образцы из чистого титана и вольфрама размерами 10–10 мм², травленные смесью чистых кислот и отполированные до зеркального блеска, устанавливались на электроде–держателе, который был закреплен на плунжере, имеющем возможность перемещать образец малыми шагами (по 10–20 мкм) с помощью микровинта. Вторым электродом служил заостренный алюминиевый стержень.

Электроды соединены со второй обмоткой высокочастотного трансформатора через RC – цепочку, а на первичную обмотку трансформатора подавалось напряжение от генератора высокой частоты. Искровой разряд происходил при достижении пробивного напряжения на электродах ($U_{пр}$), соответствующего данному межэлектродному расстоянию.

Положение электрода–держателя регулировалось с помощью плунжера таким образом, чтобы обеспечить максимальный отбор ионов из области разрядного промежутка. Это достигалось обычно при угле между нормалью к поверхности образца и оптической осью ионно-оптической системы источника ионов, не превышающем 45 угловых градусов.

Давление в установке на протяжении всего эксперимента поддерживалось постоянным: $p < 3 \cdot 10^{-4}$ Па. Анализатором ионов служил времяпролетный масс–спектрометр с аксиально симметричным электрическим полем. Разрешающая способность анализатора $R = 200$, коэффициент пропускания 0,3.

На рис. 2 представлен типичный массовый спектр при последовательном воздействии искрового разряда на поверхность образца (T_1).

Как видно из рис. 2, при первом акте разряда спектр состоит из большого числа пиков, наиболее явно соответствующих O, C, N, Na, S, K и Ti (рис. 2,а). После второго импульса разряда количество ионов почти сохраняется, при этом наблюдается рост отдельных пиков, в частности O, C, N и

Ti (рис. 2,б). При третьем и четвертом актах разряда число массовых пиков заметно уменьшается, и в спектре доминируют ионы O, C и Ti (рис. 2,в,г).

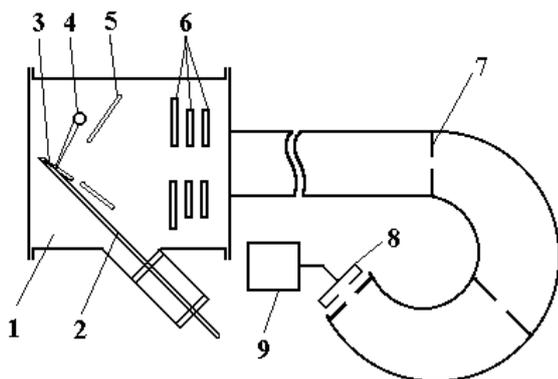


Рис. 1. Экспериментальная установка: 1 – источник ионов; 2 – держатель; 3 – образец; 4 – антиэлектрод; 5 – отражательный электрод; 6 – фокусирующие электроды; 7 – диафрагмы; 8 – детектор ионов; 9 – регистрирующее устройство.

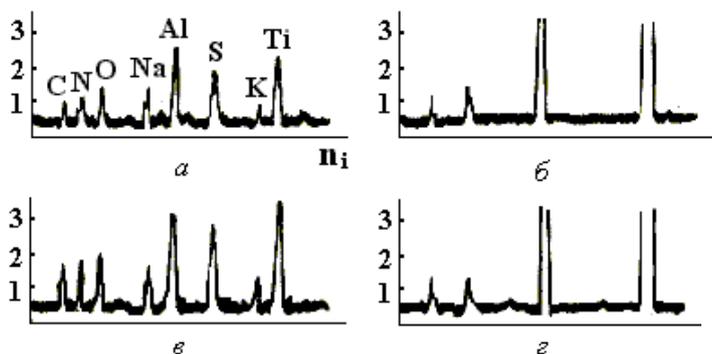


Рис.2. Масс-спектрограммы.

Состав массового спектра при первых импульсах и исчезновении некоторых пиков при последующих (свыше 5) свидетельствует об адсорбции на поверхности металла атмосферных газов в процессе подготовки пробы на глубины, не превышающие 3-5 мкм. Установившиеся спектры соответствуют составу примесей в “чистом” титане. Относительную концентрацию этих примесей рассчитывали как отношение суммарного числа ионов, образующих массовый пик C^{12+} к числу ионов пика, соответствующего Ti^+ на глубине 15-20 мкм (после 10-12 импульсов разряда), она соответствовала $6 \cdot 10^{-3} \%$ для титана, $7,5 \cdot 10^{-4} \%$ для вольфрама.

Картина почти не меняется с передвижением образца относительно противоэлектрода и после 8-10 актов искры массовый спектр состоит из C, N и Ti.

Повторяя эксперименты, с чистым вольфрамом W наблюдается аналогичная картина. В этом случае “установившийся” массовый спектр наблюдается после пятого акта искрового разряда.

Исследование геометрии поражения разрядом участков образца (кратеров) с помощью микроинтерферометра МИИ-4 показали, что диаметр D и глубина h этих кратеров зависят от пробивного напряжения. Эти исследования дали возможность установить корреляцию между количеством последовательных разрядов N и $U_{пр}$. Иными словами, установившийся массовый спектр элементов примесей образца можно получить либо количеством актов разряда, либо выбирая $U_{пр}$. Многочисленные эксперименты, проведенные различными образцами, подтвердили наличие такой корреляции. Изменение полярности подаваемого на электроды напряжения не внесло существенных изменений в общую картину массовых пиков. Это свидетельствует о том, что при пробое разрядного промежутка на обоих электродах выделяется одинаковая энергия.

Были проведены исследования массового спектра в зависимости от длительности импульса. Оказалось, что длительность импульса искрового разряда приводит к увеличению токов на выходе источника ионов и на входе в анализатор. Так, например, токи, измеренные с помощью цилиндрического коллектора с малоиндуктивной омической нагрузкой, расположенного на выходе источника показали, что при $\tau \approx 10^{-8}$ с ионный ток не превышал 85 мА, а при $\tau \leq 10^{-7}$ с он увеличивается до 200 мА. Тенденция увеличения тока на отражательном электроде наблюдается (в обратной полярности) независимо от количества актов искрового разряда. Это сопровождается увеличением площади массовых пиков, что свидетельствует об увеличении ионов, регистрируемых анализатором; увеличение τ менее чем в 10 раз сопровождается увеличением площади массовых пиков, соответствующих Ti, W или Al, около двух раз при установившемся спектре (после 10 импульсов).

Наблюдавшееся увеличение ионов, по-видимому, можно объяснить либо недостаточностью времени разряда при $\tau \leq 10^{-8}$ с для точной ионизации атомов испаренного вещества, либо тем, что за это время атомы не успевают попадать в область повышенной плотности энергии разряда, так как скорость вылета испаренного вещества не превышает 10^5 см/с [8].

Таким образом, послойное исследование поверхности твердых тел с помощью искрового масс-спектрометра показало, что основные элементы находятся на поверхностном слое толщиной 10-12 мкм, что свидетельствует об адсорбции газов окружающей среды. Рост пробивного напряжения при прочих равных условиях эксперимента равносильно увеличению числа актов разряда. Рост длительности импульса разряда приводит к увеличению как площади, так и количества массовых пиков.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Калябин И.А.* Физические методы анализа в электронной технике // Технология производства и оборудование. 1979. № 16.
2. *Бедиллов М.Р., Сатыбалдыев Т.Б., Цай.Т.Г.* // Журнал аналитической химии. 1991. № 9. Т. 46. С. 1742–1745.
3. *Ковалев И.Д., Малышев К.Н., Шмонин П.А.*//Журнал аналитической химии.1998. № 1. Т. 53. С. 38–40.
4. *Рамендик Г.И.* // Журнал аналитической химии. 1983. № 11. Т. 38. С. 2036–2039.
5. *Чупахин М.С.* Зондовые методы в искровой масс-спектрометрии. М., 1985.
6. *Чупахин М.С., Крючкова О.И., Рамендик Г.И.* Аналитические возможности искровой масс-спектрометрии. М., 1972.
7. *Борискин А.И., Брюханов А.С., Быковский Ю.А.*//Квантовая электроника.1983. № 7. Т. 10. С.1348–1351.
8. *Быковский Ю.А., Неволин В.Н.* Лазерная масс-спектрометрия. М., 1985.

Поступила 24.04.2000

Summary

In submitted paper detailed research of ability of the vacuum spark discharge for analysis of impurities' structure in the solid materials, its distribution on a surface and volume is carried out. Is established, that basic impurities are located within the surface layer by thickness of (10–12) micron, that pointes to the adsorption of gases from environment.

С.В. Бордусов

МАЛОГАБАРИТНАЯ СВЧ-ПЛАЗМЕННАЯ УСТАНОВКА С РЕЗОНАТОРОМ ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ФОРМЫ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, г. Минск, 220027, Республика Беларусь*

СВЧ-разряд пониженного и низкого диапазона давлений находит все более широкое применение в технологии обработки материалов и нанесения пленок и покрытий [1–3]. Это обусловлено высокой концентрацией заряженных и химически активных частиц в плазме СВЧ-разряда, отсутствием электродов, загрязняющих плазму продуктами ионного распыления и химического разрушения, относительной простотой устройств генерации СВЧ-мощности. Однако развитие микроволновой плазменной техники и технологии сдерживается отсутствием промышленных общедоступных СВЧ-плазменных установок, дефицитностью многих элементов и устройств СВЧ-генераторных приборов, модуляторов, циркуляторов, согласованных нагрузок и т.п. Кроме того, при создании СВЧ-технологического оборудования необходимо правильно конструировать и изготавливать тракты передачи СВЧ-мощности, обеспечивающие выполнение требований безопасной эксплуатации техники, использующей микроволновое излучение.