

На правах рукописи

Потешин Сергей Станиславович

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ И ВРЕМЕННАЯ ФОКУСИРОВКА ИОННЫХ
СГУСТКОВ ВО ВРЕМЯПРОЛЕТНОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРЕ С ЛАЗЕРНОЙ
ИОНИЗАЦИЕЙ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

Специальность 01.04.13 – Электрофизика, электрофизические установки

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Автор:

Москва 2010

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор
Сысоев Александр Алексеевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор
Кириянов Георгий Иосифович,

канд. физ.-мат. наук
Попов Игорь Алексеевич

Ведущая организация: Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования "Рязанский
государственный радиотехнический
университет"

Защита состоится ____ _____ 2010 г. в ____ на заседании
диссертационного совета Д **212.130.01** в НИЯУ МИФИ по адресу: 115409, г.
Москва, Каширское шоссе, д. 31, тел. 324-84-98, 323-95-26

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ

Автореферат разослан “ ____ “ _____ 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



И.С. Щедрин

Общая характеристика работы

Актуальность. Развитие высоких технологий ставит новые задачи по аналитическому обеспечению технологических процессов, совершенствованию методов и приборов для элементного анализа твёрдых образцов. Среди различных способов элементного анализа твердого тела, лазерная масс-спектрометрия (ЛМС) является одним из самых перспективных методов, который может отвечать самым современным требованиям. Метод ЛМС позволяет анализировать с высокой чувствительностью все элементы Периодической таблицы, включая газообразующие примеси. К его достоинствам также относятся: простота пробоподготовки, отсутствие расходных материалов. Одно из важных преимуществ ЛМС – это универсальность. Один прибор может охватить решение широкого круга задач, таких как анализ металлов, полупроводников, диэлектриков, стекол, порошкообразных образцов.

Однако, несмотря на перспективность метода, до настоящего времени так и не создано лазерного масс-спектрометра, отвечающего современным требованиям. Основным недостатком является недостаточная воспроизводимость анализа. Невоспроизводимость результатов, во-первых, связана со сложностью и многообразием процессов, происходящих при образовании и разлете лазерной плазмы. Их параметры трудно контролировать и теоретически описывать. И, во-вторых, созданные приборы и методики оказываются очень критичны к колебаниям этих параметров. Как показывает анализ литературы, повышение воспроизводимости за счет поиска научно-технических решений, которые могли бы нивелировать влияние нестабильности плазмообразования на результаты анализа, еще далеко не исчерпан. Решение этой проблемы является непосредственным шагом к созданию лазерного масс-спектрометра, превосходящего по комплексу своих возможностей и технико-аналитических характеристик, имеющиеся средства для элементного анализа твердых образцов.

Целью работы является разработка физико-технических основ для создания нового класса масс-спектрометров с лазерно-плазменным источником ионов и построение на базе разработанных принципов лазерного времяпролетного масс-спектрометра обладающего в комплексе более высокими технико-аналитическими характеристиками в сравнении с аналогами.

Научная новизна диссертации состоит в следующем:

1. Предложена ионная оптика лазерного источника ионов, обеспечивающая разрушение плазмы на ранней стадии ее разлета и воспроизводимое формирование коротких ионных пакетов с ускорением ионов до 1000-3000 эВ.
2. В применении к ЛМС, предложена и обоснована новая ионно-оптическая схема масс-анализатора с секторным аксиально-симметричным полем с временной фокусировкой по трем начальным параметрам ионов.

3. На основе моделирования ионной оптики анализатора изучены факторы, приводящие к ухудшению разрешающей способности.
4. Изучены источники возникновения шумов и определены условия получения предела обнаружения на уровне нескольких ppb.
5. Предложена новая методика количественного анализа твердых образцов с помощью сканирования ионов по энергиям в диапазоне 0-300 эВ, позволяющая добиться более высокой воспроизводимости и правильности анализа.
6. Экспериментально показано, что использование новой ионно-оптической схемы прибора в сочетании с разработанной методикой анализа существенно улучшает аналитические характеристики прибора.

На защиту выносятся следующие положения

1. Выбор и обоснование эффективности применения новой ионно-оптической схемы с аксиально-симметричным полем в лазерном времяпролетном масс-спектрометре ЛАМАС-10 для анализа твердых и порошкообразных образцов.
2. Новое схемотехническое решение конструкции источника ионов с разрушением лазерной плазмы на ранних стадиях разлета, обеспечивающих ускорение вытянутых из плазмы ионов до энергий 1-3 кэВ, что дает существенное увеличение разрешающей способности прибора.
3. Результат моделирования ИОС анализатора, который включает в себя определение основных источников временных aberrаций, а также предложенные пути по их существенному уменьшению.
4. Методика развертки и накопления масс-спектров со сканированием всего энергетического диапазона ионов, обеспечивающая существенное улучшение воспроизводимости анализа.

Апробация диссертационной работы. Основные теоретические и экспериментальные результаты были представлены на 16-й Международной масс-спектрометрической конференции (Эдинбург, Шотландия, 2004), на Международной конференции “Десорбция 2004” (Санкт Петербург, Россия, 2004), на 2-ом Международном Семинаре-школе «Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии» (Звенигород, Россия, 2004), на Всероссийской конференции по аналитической химии «Аналитика России 2004» (Москва, Россия, 2004), на научно-практической конференции “Научная сессия МИФИ 2003, 2005, 2006”, 17th International Mass Spectrometry Conference (Praga, 2006). На Всероссийской конференции «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» (Москва, Россия, 2005), на III Всероссийской конференции «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» (Москва, 2009 г). Описываемый прибор был представлен и отмечен дипломом победителя в

2004 году на Всероссийской выставке “Перспективные технологии XXI века”.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав и заключения. Работа имеет 139 страниц текста, включая 57 рисунков. Библиография насчитывает 85 наименований.

Содержание работы

В первой главе рассматриваются основные принципы построения масс-спектрометров с лазерной ионизацией (ЛИМС) на примере самых значимых разработок. Были рассмотрены приборы с разным типом ионно-оптической системы (ИОС). Обзор показал, что в настоящее время пока не создано ЛИМС способного конкурировать с другими методами масс-спектрометрического элементного анализа (ISP и GDCH) для анализа твердых тел. Чтобы ответить на вопрос, почему, при всей перспективности метода, не удается получить стабильных результатов, был произведен анализ основных проблем метода. Проблемы ЛИМС, с одной стороны, связаны со сложностью воспроизводимости условий плазмообразования. С другой стороны, описываемые в литературе лазерные приборы при анализе теряют часть масс-спектрометрической информации, а восстановить ее с помощью теоретических моделей не представляется возможным. Основной акцент в настоящей диссертации сделан на решение второй группы проблем. Создание ЛИМС с идеальной, в этом отношении, ИОС встречает ряд трудностей, которые, в свою очередь, опять связаны со свойствами лазерной плазмы. Как известно, при типичных для лазерной масс-спектрометрии плотностях мощности излучения лазера (10^9 - 10^{10} Вт/см²) и диаметре пятна 50-70 мкм, образуется плазма со следующими важными для проектирования ИОС параметрами.

Во-первых, образуется *плазма с очень большой плотностью*, где присутствует $\sim 10^{13}$ - 10^{14} ионов. Для более точного элементного анализа предпочтительнее раннее вытягивание ионов из плазмы, когда ее ионный состав максимально приближен составу образца. Но большая плотность плазмы усложняет создание вытягивающей оптики на близких расстояниях к мишени, т.к. должны присутствовать очень сильные электрические поля, что в присутствие плазмы чревато появлением пробоев, и кроме того, ионы после экстракции образуют сгусток с большим объемным зарядом. В большинстве работ по ЛИМС разрушение плазмы происходит на поздних стадиях разлета, когда ее плотность значительно падает и вытягивание ионов существенно упрощается, но вместе с этим ионный состав искажается за счет рекомбинации.

Во-вторых, полученные ионы обладают *широким энергетическим разбросом* 20-500 эВ. Если первый параметр, главным образом, влияет на выбор ИОС источника ионов, то второй – в большей степени влияет на выбор масс-анализатора. С таким энергоразбросом удовлетворительно «справляются» масс-анализаторы с двойной фокусировкой. Просто сколлимировать пучок ионов по энергиям без потери масс-спектрометрической информации нельзя, т.к.

максимумы распределений по энергии для разных масс смещены по шкале энергий в пределах 80-200 эВ.

Кроме того, за одну вспышку лазера должны быть зарегистрированы ионы всех масс, т.к. параметры лазерного воздействия трудно воспроизводимы и при сканировании по массам они могут измениться и привести к искажениям масс-спектрометрической информации. В этой связи круг анализаторов для решения задач лазерной масс-спектрометрии существенно сужается.

В главе 1 делается вывод, что наилучшим образом обозначенные проблемы были решены в приборе ЭМАЛ-2. И как показывает практика, этот прибор обладает наилучшими аналитическими характеристиками и на нем выполнено большинство удачных публикаций в области количественного и полуколичественного анализа. Но ЭМАЛ-2 оказался не конкурентоспособен из-за фотографического метода регистрации и своих массо-габаритных параметров.

Как итог, ставится задача создания лазерного масс-спектрометра, для анализа твердых образцов с уровнем технических и аналитических характеристик, превышающих в комплексе характеристики ближайших аналогов:

- разрешающая способность (на полувысоте пика)	1000
- диапазон регистрируемых масс ионов, а.е.м.	1-400
- предел обнаружения, %	10^{-7}
- время анализа, мин.	10-15
- вес прибора, кг.	100-120

Во второй главе предлагается и обосновывается концепция построения ИОС прибора.

В основе концепции прибора предлагается времяпролетный принцип разделения ионов по отношению M/q . В пользу этого выбора сыграло то, что ионизация в лазерных источниках имеет импульсный характер, и нет необходимости формировать короткие ионные пакеты. Кроме того, имеется возможность регистрации всего масс-спектра за одну вспышку лазера. Недостаток времяпролетных анализаторов – небольшой энергетический диапазон фокусировки ионов по энергиям. Но предлагаемое в этой работе решение построения ИОС в сочетании с методикой анализа, решает эту проблему.

В качестве ключевых научно-технических принципов, заложенных в концепцию прибора ЛАМАС, которые раньше не применялись в том виде, как в настоящей работе, здесь приняты следующие:

1. В основе *ИОС источника* ионов предлагается принцип раннего *ограничения стадии свободного разлета плазмы* при помощи скиммеров. В качестве аргументов в пользу данного решения можно привести следующие:

- Резко ограничивается плотность плазмы в ускоряющей промежутке, что значительно облегчает построение вытягивающей электродной системы.

- Реализуется генерация лазерной плазмы при нулевом потенциале и ускорение ионов до высоких энергий, что существенно увеличивает разрешение по массам и пропускание анализатора.
 - Сокращается промежуток, в котором ионы плазмы пребывают с собственными энергиями. В результате уменьшается длительность пика и стабилизируется положение пика от выстрела к выстрелу по временной шкале.
 - Уменьшается вклад рекомбинационных процессов в ионный состав плазмы.
 - Уменьшается объемный заряд вытянутых из плазмы ионов до величин удобных для транспортировки пучка.
2. Ускорение ионов до энергий $\sim 1-2$ кэВ.

3. В качестве *временнoго масс-анализатора* был выбран оригинальный для *временнoй масс-спектрометрии* аксиально-симметричный электростатический масс-анализатор (АСМА) по следующим причинам:

- АСМА обеспечивает временную фокусировку ионов по трем параметрам (углам расходимости и координатам выхода ионов из источника и энергиям ионов).
- Выбранный угол поворота ионов в полевом промежутке аксиально-симметричного анализатора в 509° (т.е. ионы движутся по спирали) позволяет уменьшить габарит прибора.
- АСМА обеспечивает получение спектров с низким уровнем шумов за счет отсутствия сеток, а также того, что ионы в полевом промежутке имеют спиралевидные траектории.
- АСМА позволяет реализовать сканирование энергетического диапазона при идентичных условиях прохождения ионов разных энергий через анализатор.

4. Предлагается методика анализа с циклическим сканированием по всему диапазону собственных энергий ионов.

Расчет и моделирование ИОС масс-анализатора.

Во 2-й части 2-ой гл. приводится теоретический расчет потенциалов электродов анализатора и временных aberrаций. Так же описываются результаты моделирования ИОС масс-анализатора с учетом краевых полей при помощи программы SIMION. В ходе модельных экспериментов детально исследовалось влияние разброса начальных параметров ионов на выходе из источника на временную и геометрическую фокусировку анализатора, т.е., в конечном счете, на разрешение и трансмиссию анализатора. Проведение модельных экспериментов позволило определить допустимый разброс начальных параметров ионов для обеспечения требуемых характеристик анализатора.

Таблица 1. Ограничения на разрешение, накладываемые разбросом начальных параметров ионов.

Разброс по начальному параметру	Диапазон	Предельное R10%
энергетический разброс	± 25 эВ (2%)	14900
радиальная координата	± 2 мм	3570
радиальный угол	$\pm 0,2^\circ$	4470
аксиальная координата	± 2 мм	2200
аксиальный угол	$\pm 0,2^\circ$	2200
суммарное влияние параметров		1300 (10 %)

Проведенные исследования показали широкие возможности анализатора. Для равномерного разброса по начальным параметрам ионов, указанных в таблице 1, получаем ограничение на разрешение R10% ~ 1300 (величина показывает

чистое размытие пика в анализаторе без учета начальной длительности пакета). Как видно из таблицы, наибольшее ограничение на разрешение накладывает не энергетический разброс ионов, как предполагалось ранее, а разброс начальной координаты и угла вылета в аксиальном направлении. Энергетическое окно анализатора может быть увеличено до 4 % (± 50 эВ для ускоряющего потенциала 2,5 кВ) без существенного ухудшения разрешения.

Как показал анализ причин затягивания фронтов, их основным источником является не природа анализатора как таковая, а краевые поля на входной и выходной диафрагме цилиндрического конденсатора. Краевые поля образуют асимметричные паразитные линзы, действующие в аксиальном направлении. В этом направлении анализатор не обладает пространственной и временной фокусировкой, поэтому даже небольшие искажения траекторий в осевом направлении очень сильно затягивают фронты пиков. В качестве простого решения этой проблемы, предлагается замена используемых ранее диафрагм с окном 5x5 мм на вертикальные щели. В этом случае длительность пика сокращается примерно в 2,5 раза, а предельное разрешение увеличивается до $R_{10\%} \approx 3000$.

Далее более подробно описывается и обосновывается принцип построения **ИОС лазерного источника ионов** с ранним ограничением стадии свободного разлета плазмы. В частности, в пользу этого решения приводятся экспериментальные данные, которые были получены в ходе исследования разных конструкций лазерного ИИ. Ранние ИИ имели большой промежуток свободного разлета плазмы, область вытягивания ионов находилась на расстоянии 15 мм от мишени. Длительность пика при работе с такими ИИ составляла 50-70 нс, флуктуации положения пика по временной шкале достигали 70 нс. В предлагаемой конструкции (см. рис. 1) свободный разлет ограничивается скиммерами до 2-3 мм. Это решение существенно сокращает начальную длительность полученных ионных пакетов (до 10-15 нс), исчезают «хвосты» массовых пиков, повышается воспроизводимость полученных результатов за счет уменьшения влияния рекомбинационных процессов. Вместе с сокращением промежутка свободного разлета уменьшаются флуктуации

положения пика по временной шкале. При промежутке до 2-3 мм флуктуации были снижены до 10-15 нс.

В конце главы произведена оценка работоспособности ИОС ИИ на предмет вытягивания и пропускания больших импульсных ионных токов. В ходе оценки сравниваются фактические величины плотностей ионных токов (8 мА/см^2) в вытягивающем промежутке с максимально возможными значениями, рассчитанными из закона Чайлда – Ленгмюра ($J_m=43 \text{ мА/см}^2$). Оценки показали, что использование скиммера с щелью 0,15 мм (коэф. пропускания 0,1%) обеспечивает удовлетворительную работоспособность вытягивающего промежутка. Далее произведена оценка величины объемного заряда, ограничивающего плотность тока, при прохождении через ИОС источника ионов. Полученная критическая плотность тока, при которой происходит недопустимое уширение пучка составляет $J_{\text{крит}} = 10 \text{ мА/см}^2$, и оказывается больше той, которая имеет место в нашем ИИ (8 мА/см^2). С учетом того, что часть ионов осаждается на последующих диафрагмах оптики ИИ, можно считать, что плотность ионного тока в рассматриваемой конструкции ИИ является допустимой.

Третья глава посвящена рассмотрению конструктивных особенностей аналитической системы ЛАМАС. Перечислим основные узлы прибора с их кратким описанием.

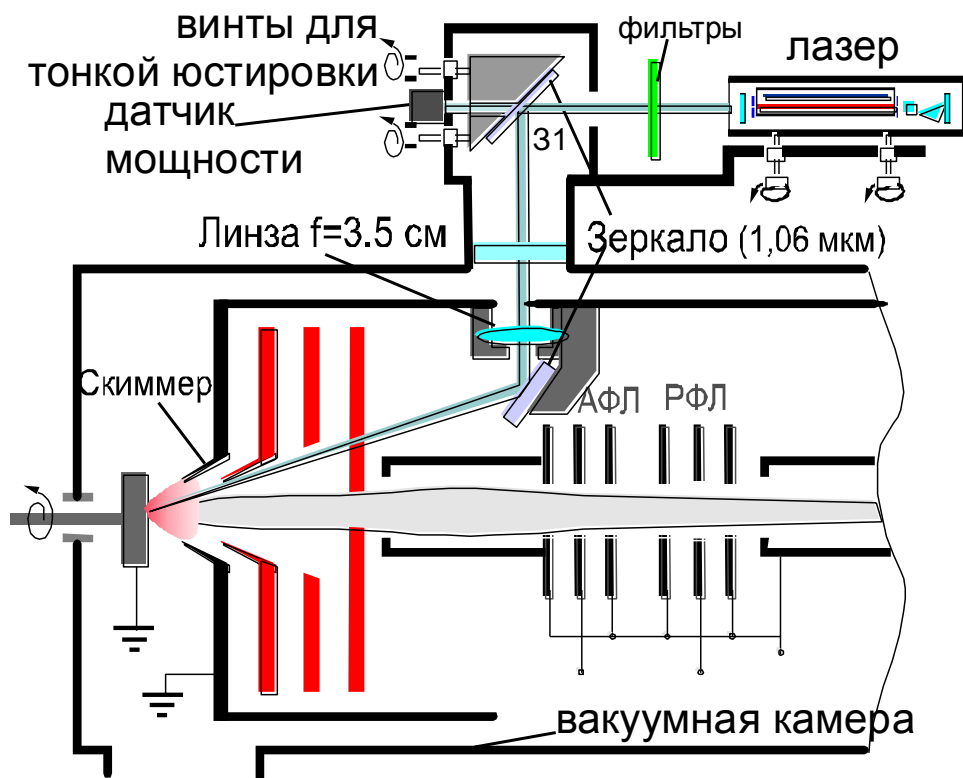
Конструкция лазерного источника ионов

Главной особенностью предлагаемой конструкции является то, что ионная оптика частично совмещена с оптикой лазера (см. рис. 1). Отверстие скиммера составляет всего 0,15 мм, поэтому, при разработке лазерной и ионной оптики, большое внимание уделялось точности установки элементов и воспроизводимости их взаиморасположения после операций сборки-разборки ИИ. При разработке конструкции ионного источника особое внимание было уделено надежности диэлектрической изоляции электродов. Для предотвращения поверхностных разрядов обычно достаточно соблюдать правило 1 кВ/мм. Наличие плотной плазмы в ИИ увеличивает вероятность возникновения пробоев. Поэтому для изоляторов было заложено требование – 0,5 кВ/мм. Одной из конструктивных особенностей источника является блочный принцип его построения. Таким путем обеспечивается доступность ко всем узлам ИИ.

Времяпролетный масс-анализатор.

Предлагаемый масс-анализатор является усовершенствованной моделью традиционного анализатора с секторными электростатическими полями. Новизна предложенного анализатора состоит в том, что ионы проходят полевой промежуток по спиралевидным траекториям с углом пролета 509^0 . Полевой промежуток представляет собой цилиндрический конденсатор с вырезами, в которых располагаются входное и выходное окно. На входном окне крепится плоский конденсатор для отклонения траекторий в направлении выходного

РАДИАЛЬНЫЙ ВИД



АКСИАЛЬНЫЙ ВИД

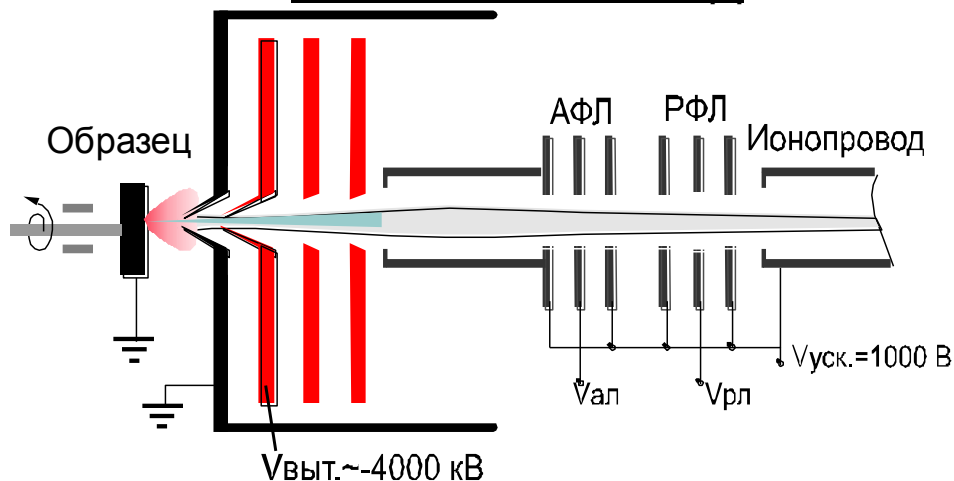


Рисунок 1. Ионно-оптическая схема и лазерная оптика источника ионов.

окна.

Внутри электростатического анализатора, в месте максимальной дисперсии по энергиям ионов (127° от входной границы), установлена диафрагма, которая служит для коллимирования пучка ионов по энергии до 4% для средней энергии 2500 эВ. Связанная с этим потеря информации восполняется за счет специально разработанной методики анализа, о которой будет сказано ниже.

Пространство дрейфа ионов в анализаторе включает два ионопровода,

установленные на входе и выходе анализатора, которые обеспечивают замкнутый эквипотенциальный объем с соответствующим потенциалом.

Детектор ионов и регистрирующая система.

В качестве детектора предлагается ВЭУ с дискретными диодами ETP's fast TOF 14880, производимого фирмой SGE. Его отличительными особенностями является малое временное разрешение $\sim 1,4$ нс, малое время восстановления после прохождения интенсивного ионного пакета, составляющее < 5 нс; широкий динамический диапазон — максимальный сигнал, при котором гарантируется линейный отклик, составляет 500 мВ на 50 Ом.

Регистрирующая система масс-спектрометра построена на основе цифрового осциллографа TDS5034B. Три из имеющихся четырех АЦП каскадируются в единую систему записи, в которой сигнал с детектора оцифровывается одновременно с различными коэффициентами усиления. Итоговый масс-спектр с расширенным динамическим диапазоном, является результатом программной обработки трех отдельных спектров. Обработка происходит в режиме on-line. Основные полученные характеристики разработанной системы регистрации:

- динамический диапазон регистрируемых сигналов в отдельном спектре – от 1-го иона до 10^4 ,
- динамический диапазон с учетом накопления масс-спектров – до 9 порядков,
- суммарный уровень шумов ВЭУ, регистрирующей системы и электронных блоков прибора с работающим лазером составляет < 100 шумовых импульсов на спектр,
- частота дискретизации ~ 1 ГГц,
- возможности системы TDS5034B позволяют производить суммирование до 40000 спектров в режиме on-line с частотой следования до 200 Гц.

В главе 4 приводятся результаты исследования аналитических характеристик прибора и показывается, что применение предложенных научно-технических решений существенно улучшает последние.

Основная методика проведения обзорного безэталоного анализа происходит по следующей схеме. Режим облучения мишени обычно выбирается таким образом, чтобы в спектре присутствовало 10-20% двухзарядных ионов, а диаметр пятна фокусировки составлял $50 \div 70$ мкм. По умолчанию устанавливается диапазон сканирования по собственным энергиям ионов от 0 эВ до 300 эВ, после запуска начала анализа образец некоторое время «обыскривается», чтобы удалить возможное поверхностное загрязнение образца, вместе с этим лазер выходит на стабильный температурный режим работы. В процессе анализа сначала записывается и суммируется 100 шт. спектров в начальной точке энергетического диапазона, затем ионно-оптическая система, управляемая с компьютера, автоматически перенастраивается на следующий диапазон со средней энергией ионов $V_0 + \Delta V$,

где V_0 – ускоряющее напряжение, а $\Delta V=50$ эВ – энергетическое окно анализатора. Сканируется весь энергетический диапазон, и процесс повторяется сначала. Время перенастройки составляет 0,5 сек. В результате получается 6 групп энергетических спектров. Их можно обрабатывать как по отдельности, так и сложенными в единый спектр. Последний способ ускоряет обработку полученной масс-спектрометрической информации, но массовое разрешение несколько теряется. Пики в спектре измерялись по площади, изотопы каждого элемента суммировались, причем учитывался сигнал от двухзарядных ионов. Итогом обработки отдельного спектра является таблица концентраций элементов.

Разрешающая способность, измеренная на масс-спектре изотопов W, полученном от одного выстрела лазера, достигает 1000. Типичная ширина пика на полувысоте ~ 20 нс, а время пролета ионов $^{184}\text{W}^+$ равно $t=45,6$ мкс. Но т.к. реальный анализ происходит со сложением спектров от 500 до 10000 выстрелов, разрешение интегрального спектра несколько хуже. Основной причиной уширения пиков при сложении является хаотичное *смещение*

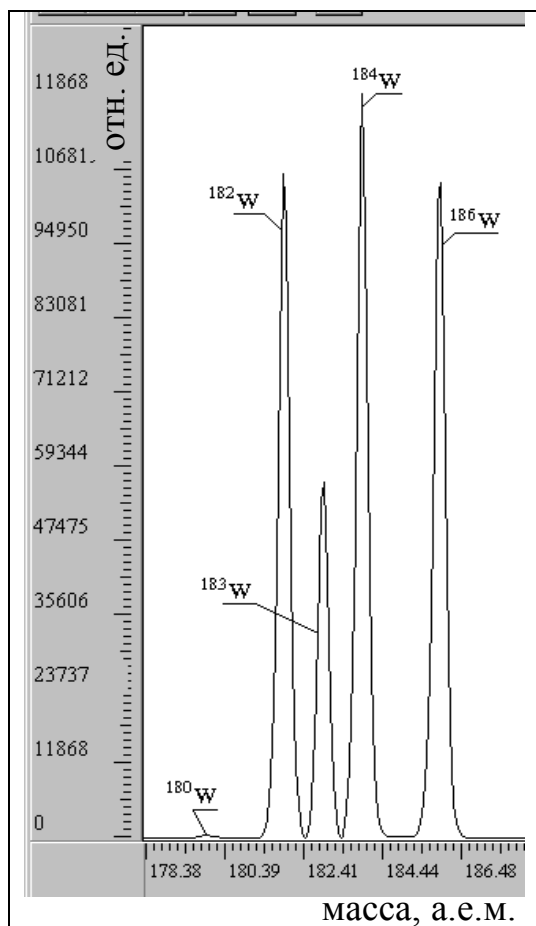


Рисунок 2. Масс-спектр вольфрама.

массовых пиков по временной шкале от выстрела к выстрелу. Это вызвано вариациями скорости разлета плазменных сгустков на стадии их свободного разлета из-за флуктуаций плотности излучения лазера. Существенно уменьшить смещение (до 10-15 нс) пиков удалось за счет сокращения промежутка свободного разлета плазмы и ускорения ионов до энергий 1-2 кэВ. Но чтобы нивелировать влияние на разрешение оставшихся 10-15 нс, в программном комплексе сбора и записи масс-спектров предусмотрено программное выравнивание пиков масс-спектра по временной шкале. На рисунке 2 приведен интегральный масс-спектр изотопов W от 1000 выстрелов. Ширина пика на полувысоте суммарного пика составляет уже 30-35 нс, а разрешающая способность $R_{50\%}=t/2\delta t=650-750$. Такой разрешающей способности вполне достаточно для решения большинства задач элементного анализа.

Предел обнаружения масс-спектрометра зависит от двух важных его характеристик: динамического диапазона регистрирующей системы и уровня шумов прибора. Последняя характеристика, в свою очередь, определяется как

качеством ИОС масс-спектрометра, так и применяемыми электронными устройствами, и в первую очередь, шумами детектирующей и регистрирующей системы.

Экспериментально измеренный *динамический диапазон* массовых пиков с трехканальной системой регистрации для масс-спектра от одной вспышки лазера составил 10^4 . При измерении делалось допущение, что пик считается зарегистрированным, если его отношение сигнал/шум > 2 .

Шумы прибора и изотопическая чувствительность.

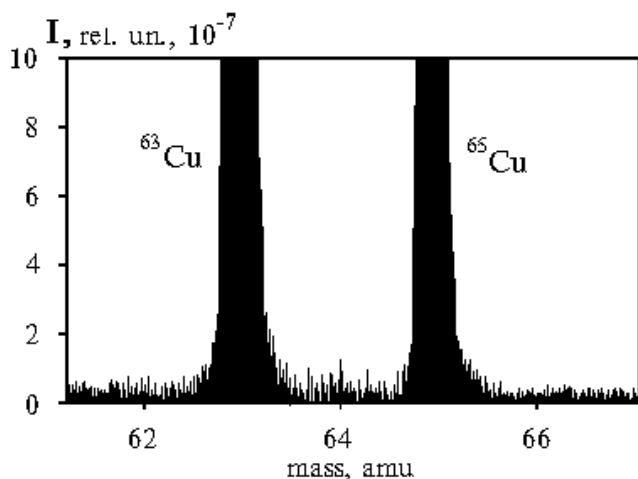


Рисунок 3. Масс-спектр изотопов Cu.

На первом этапе работ усилия были направлены на уменьшение влияния электромагнитных помех на регистрирующую систему. Их основным источником был блок питания лазера. В качестве меры радикального снижения уровня помех, было найдено решение, которое подразумевало прекращение всех силовых импульсных процессов в блоке на момент записи масс-спектра. В результате удалось достигнуть

уровня шумов регистрирующей системы на канале с максимальным усилением не более 2-3 младших значащих разрядов АЦП. Сигнал от отдельного иона при этом превышал их в 1,5-2 раза. Уровень шумов прибора, с учетом электромагнитных помех, на свободных участках спектра был близок к темновому току ВЭУ.

На следующем этапе были выявлены и устранены источники возникновения шумов в ИОС, которые приводили к появлению «хвостов» длительностью до сотен наносекунд у интенсивных пиков.

Используемый масс-анализатор имеет очень важное преимущество перед другими типами анализаторов. Он обладает способностью формировать спектры с очень низким уровнем шумов. Как известно, источниками шумов во времяпролетном спектре являются ионы отраженные от поверхностей полезадающих электродов, процессы возбуждения ионов пробы и молекул остаточного газа с испусканием фотонов, которые эффективно регистрируются ВЭУ. Активным источником шумов являются полезадающие сетки. Применяемый масс-анализатор не содержит сеток и, кроме того, ионы движутся в полевом промежутке по спиральным траекториям, в результате чего вероятность попадания шумовых частиц на ВЭУ существенно снижается. Наиболее вероятным местом их образования является выходное плечо анализатора и область непосредственно перед детектором. Была предложена и

просчитана модель образования шумовых ионов за счет ионизации остаточного газа выбитыми вторичными электронами с входной сетки ВЭУ. Вероятность этого процесса составляет ~ 1 шумовой ион на 10^4 ионов пробы, что примерно соответствовало первоначальному уровню шумов в спектре. Был предложен достаточно простой и эффективный способ уменьшения шумов, причиной которых является комплекс вторичных процессов в области выходного плеча. Установка сетки перед ВЭУ с потенциалом на 20-30 В больше потенциала ионопровода в выходном плече анализатора позволила уменьшить уровень фона в спектре. на три порядка.

На рис.3 приведен масс-спектр изотопов Cu. Суммарное число импульсов шума рядом с интенсивным пиком на промежутке, равном временной ширине массовых пиков изотопов меди равно 36. Суммарный сигнал ^{63}Cu равен $4,1 \cdot 10^7$ отн. ед. Исходя из этого, уровень изотопической чувствительности ~1-5 ppm. При этом шумы уменьшаются в 2-5 раз при удалении от массового пика на 2-3 а.е.м.

Результаты измерения предела обнаружения на образце Al3-12, предоставленным фирмой LECO, приведены в табл. 2. Во второй и пятой колонках представлены известные концентрации элементов в образце, по которым он сертифицирован, в третьей и шестой колонках приведены вычисленные пределы обнаружения и изотопы, по которым это производилось.

Таблица 2. Результаты определения предела обнаружения в образце Al3-12.

Элемент	$C_{\text{серт.}}$ масс. %	Предел обнаружения, ppb	Элемент	$C_{\text{серт.}}$ масс. %	Предел обнаружения, ppb
Mg	2,800	80 по ^{26}Mg	Cu	0,004	50 по ^{65}Cu
Al	96,00	Основа	Sn	0,002	90 по ^{116}Sn
Si	0,080	70 по ^{30}Si	Ba	0,001	3 по ^{130}Ba
Cr	0,001	80 по ^{53}Cr	W	0,001	5 по ^{180}W
Ni	0,002	20 по ^{61}Ni	Pb	0,002	80 по ^{204}Pb

По результатам эксперимента, предел обнаружения составляет на уровне 3-5 ppb.

Сходимость и воспроизводимость результатов анализа исследовались на ряде образцов, полученных от фирмы LECO и стандартном образце Бронза 663. Анализ производился по описанной выше общей методике путем суммирования 4000-6000 спектров.

Сходимость результатов измерений исследовалась на образце «бронза 663». Ее оценивали, записывая масс-спектры один за другим, с интервалом 5-7 минут, не меняя условия их записи. Серия составляла 5-10 анализов. Относительное стандартное отклонение для основы составляет $S_r = 0,15-0,6 \%$; для примесных

ионов с концентрациями 0,1-1 % $S_r=1-3$ %; для меньших концентраций – $S_r \sim 25$ % .

Воспроизводимость результатов измерения концентраций определялась по схожей методике, но анализы повторялись на протяжении длительного периода времени (4 месяца). Перед началом каждой серии измерений мощность излучения лазера выставлялась по соотношению +/++ заряженных ионов основы, таким образом, чтобы доля двузарядных составляла около 10 %.

Произведенные измерения показали, что интенсивные компоненты в пробе определяются с относительной погрешностью от 0,4 до 5 %, и примесные элементы - до 25-30 %.

Технические и аналитические характеристики лазерного времяпролетного масс-спектрометра

Основной целью разработки лазерного времяпролетного масс-спектрометра было создание альтернативного прибора взамен применяемым в настоящее время масс-спектрометрам для анализа твердых образцов с ионизацией в индуктивно-связанной плазме и тлеющем разряде. Обязательным условием было сочетание компактности исполнения, высоких аналитических характеристик и удобства эксплуатации.

Выбранная ИОС прибора предполагает ее компактные габариты, что позволило разместить аналитическую часть в каркасе размерами 555×550×885 мм. Масса прибора составляет 100-110 кг. ЛАМАС-10 не требует специально



Рисунок 4. Внешний вид ЛАМАС-10

приспособленного чистого помещения и ничто не мешает применять его в полуполевых условиях. Для работы не требуется каких-либо расходных материалов, в частности, высокочистый аргон. Спектр свободен от интерференции, связанных с образованием кластерных ионов в индуктивно-связанной плазме или тлеющем разряде.

Другим важным преимуществом ЛАМАС-10 является высокая производительность анализа. Если имеются в наличии образцы нужной формы, то дальнейшей подготовки не требуется. На установку образцов в прободержатель и шлюзование проб затрачивается 1-2 мин. Время набора информации, главным образом, зависит от требуемого предела обнаружения. Для предела обнаружения 1 ppm и частоты генерации лазера 20 Гц время накопления масс-спектров составляет около 10-15 мин. Время обработки масс-спектров в режиме “on-line” составляет 30-40 с.

Внешний вид лазерного времяпролетного масс-спектрометра ЛАМАС-10 представлен на рис.4.

В главе 5 описываются некоторые приложения ЛАМАС-10.

На разных этапах испытания масс-спектрометра проводились анализы, относящиеся к решениям ряда практических задач, связанных с изотопным и элементным анализом. К ним, в частности, относятся элементный анализ концентраций примесей Fe в Be при одновременном анализе степени обогащения изотопа ^{57}F . В среднем измеренное содержание Fe в Be с концентрацией $C_{\text{Be}}=99,8\pm 0,5\%$ составляло: $C_{\text{Fe}}=0,21\pm 0,05\%$ и соответствовала ожидаемой. Концентрации изотопов железа варьировались в зависимости от степени его обогащения изотопом ^{57}Fe . Измеренные концентрации двух образцов: с естественным содержанием изотопов и наиболее обогащенного изотопом ^{57}Fe приведены в табл. 3.

Таблица 3. Изотопные концентрации примеси Fe в Be

№ образц а	$C_{54}, \%$	$s_r, \%$	$C_{56}, \%$	$s_r, \%$	$C_{57}, \%$	$s_r, \%$	$C_{58}, \%$	$s_r, \%$
1	5,6	0,2	92,6	0,3	1,77	0,15	-	-
2	-	-	0,78	0,08	98,58	0,2	0,64	0,07

Аналогичные по точности результаты были получены при определении изотопного состава бора в составе борной кислоты. Эта задача имеет важное прикладное значение для атомной промышленности.

Данный прибор, безусловно, не заменяет традиционные масс-спектрометры для прецизионного изотопного анализа. Однако в ряде случаев, где наряду с определением изотопных концентраций, необходимо измерение элементного состава пробы на высоком уровне чувствительности, описываемый прибор ЛАМАС-10 имеет очевидные преимущества.

Послойный элементный анализ оксидных пленок циркония

С помощью ЛАМАС-10 сделана попытка оценки диффузии кислорода в поверхность циркониевой пластины, которые применяемого как конструкционный материал в атомной промышленности. Предоставленные для анализа пластины Zr выдерживались в атмосфере кислорода при повышенной температуре. В процессе эксперимента определялась концентрация ионов кислорода по отношению к ионам Zr в зависимости от слоя сканирования. Конечная глубина проникновения измерялась профилометром. При углублении луча лазера внутрь образца на 50 мкм концентрация кислорода снижается примерно в 20 раз. По полученным экспериментальным данным для различных условий обработки анализируемых образцов, можно прогнозировать поведение конструкционных материалов в реальных условиях.

Основные результаты и выводы диссертации

1. Предложена и обоснована в применении к ЛМС новая ионно-оптическая схема масс-анализатора с тройной временной фокусировкой на базе времяпролетного с секторным аксиально-симметричным полем.
2. Разработано новое схмотехническое построение и конструкция источника ионов с разрушением лазерной плазмы на ранних стадиях разлета, обеспечивающих ускорение вытянутых из плазмы ионов до 1-2 кэВ, что дает существенное увеличение разрешающей способности прибора и минимизирует влияние рекомбинационных процессов.
3. На основе моделирования ионной оптики источника ионов и анализатора предложены и реализованы в конструктивном исполнении технические условия, позволяющие получить разрешающую способность на уровне 1000
4. Изучены источники возникновения шумов и определены условия получения предела обнаружения на уровне нескольких ppb.
5. Предложена и обоснована методика развертки и накопления масс-спектров со сканированием всего энергетического диапазона ионов, обеспечивающая существенное улучшение воспроизводимости и правильности анализа.
6. Разработан автоматизированный экспериментальный образец лазерного времяпролетного масс-спектрометра ЛАМАС-10М, превосходящий по комплексу параметров рутинные методы прямого анализа твердых образцов.
7. Полученные аналитические характеристики позволяют использовать ЛАМАС-10М для широких аналитических целей, включая следовый элементный анализ, изотопный анализ. Эти параметры дают возможность проводить прямой анализ компактных и порошкообразных проб с пределом обнаружения 1-50 ppb.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Sysoev Alexander A., Pyatakhin V.I., Dranov A. I., Analytical Capabilities of Laser Mass Spectrometer Analyzing Solid and Powder Samples, International Congress on Analytical Chemistry, 1997, Abstracts, v.2, L-21
2. Сысоев Александр А., Потешин С.С., Дряннов А.И., Щекина И.В., Пятахин В.И., Меньшиков Р.А. Лазерный времяпролетный масс-спектрометр. Приборы и техника эксперимента. 1997. № 4. стр. 78-83.
3. Sysoev Alexey A., Sysoev Alexander A., Poteshin S. S., Pyatakhin V.I., Shchekina I.V., Trofimov A.S, Direct sampling time-of-flight mass spectrometers for technological analysis, Fresenius J. Anal. Chem. V.361, p.261-266, 1998
4. Сысоев Александр А., Потешин С.С., Адамов А.Ю., Мартынова И.В.. Аналитические возможности лазерного времяпролетного масс-спектрометра. Заводская лаборатория. Диагностика материалов, т.67, №5, с.16-22, 2001.
5. Сысоев А.А., Потешин С.С., Кузнецов Г.Б., Ковалев И.А., Юшков Е.С. Анализ компактных и порошкообразных образцов с помощью лазерного времяпролетного масс-спектрометра ЛАМАС-10М. Журнал аналитической химии. 2002. № 9. стр.958-970.
6. В.Б. Касьянов, С.С. Потешин, Алексей А. Сысоев, Александр А. Сысоев, Е.В. Фатюшина, Новый подход к инструментальной реализации лазерного времяпролетного масс-спектрометра, Масс-спектрометрия 2(1), 31-40 (2005).
7. V.V. Kasyanov, Alexander A. Sysoev, S.S. Poteshin, E.V. Fatushina, Laser Time-Of-Flight Mass Spectrometer With Orthogonal Target Irradiating, 17th International Mass Spectrometry Conference, Praga, 2006, 28 August – 1 September.
8. Александр А.Сысоев, В.Б. Касьянов, С.С. Потешин, Е.Е. Сильников, А.С. Трофимов, Аппаратно-программный комплекс, интегрированный в лазерный времяпролетный масс-спектрометр, Приборы и техника эксперимента, 2007, №6, стр 83–90.
9. Касьянов В. Б., Потешин С.С., Сысоев А.А., Фатюшина Е.В, Изотопный и элементный анализ твердых и порошкообразных материалов с помощью лазерного времяпролетного масс-спектрометра, Материалы X ежегодного семинара “Спектрометрический анализ. Аппаратура и обработка данных на ПЭВМ”, 24-28 ноября 2003 г., г.Обнинск, ГЦИПК
10. Потешин С.С., Сысоев Александр А., Минаев В.М. Послойный элементный и изотопный анализ образцов на лазерном масс-спектрометре ЛАМАС-10М. Научная сессия МИФИ-2002. Сборник научных трудов. Москва: МИФИ
11. Алексей А. Сысоев, С.С. Потешин, А.В. Бордуляк Эффект «памяти» в

лазерных времяпролётных масс-спектрометрах. Вопросы атомной науки и техники. Серия. Техническая физика и автоматизация. 2008, вып. 63, с.117-127.

12. Александр А. Сысоев, Алексей А. Сысоев, С.С. Потешин, В.Б. Касьянов, Е.Е. Сильников. Ионная оптика лазерного масс-спектрометра ЛАМАС-10. Всероссийская конференция «Масс-спектрометрия и её прикладные проблемы», Сборник тезисов докладов, ПУ-15, 2007 г.

Подписано в печать 20.04.10. Заказ № Тираж 90 экз.

Типография «11-й ФОРМАТ» ИНН7726330900
115230, Москва, Варшавское ш., 36
(499) 788-78-56