

УДК 621.373.826:621.384.8

Влияние параметров образца и источника лазерного излучения в масс-спектрометре на поглощаемую энергию при пороговых плотностях мощности. Мартиросов В.А./Научное приборостроение. Приборы и средства автоматизации для научных исследований. Л.: Наука, 1987, с.29-33.

Рассмотрены основные факторы, влияющие на поглощение лазерного излучения образцом в камере масс-спектрометра. Дан анализ возможных путей увеличения доли поглощенного света. Рассмотрены основные аналоги лазерных микросондов в масс-спектрометрии. Приведены полученные и проверенные оптимальные углы для различных материалов при нескольких длинах волн лазерного поляризованного света. Лит. - 14 назв., табл. - 3.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОБРАЗЦА И ИСТОЧНИКА ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ  
В МАСС-СПЕКТРОМЕТРЕ НА ПОГЛОЩАЕМУЮ ЭНЕРГИЮ ПРИ ПОРОГОВЫХ  
ПЛОТНОСТЯХ МОЩНОСТИ

Одним из важнейших блоков в масс-спектрометрах с лазерной ионизацией является непосредственно блок лазерного источника ионов.

Для времяпролетных масс-спектрометров принципиально важны: время импульса, плотность мощности лазерного излучения на образце, геометрические параметры сфокусированного пятна; взаимоположение фокусирующей оптики, образца, аналитической части масс-спектрометра.

Время импульса не должно превышать для времяпролетной масс-спектрометрии  $30 \cdot 10^{-9}$  с, т.е. для возбуждения могут применяться либо твердотельные лазеры с модулированной добротностью, либо газовые, либо жидкостные генераторы [1-3]. Газовые лазеры на  $N_2$  [3], на  $CO_2$  [4], на эксимерах [5] обладают, как правило, высокой расходимостью и соответственно большим диаметром сфокусированного пятна, обладая при этом достаточным значением энергии на выходе и высокой частотой следования импульсов. Твердотельные лазеры обладают и высокой частотой следования, и невысокой расходимостью, и значительной энергией на выходе при выбранной длине волны. Выбор длины волны может меняться, как правило, в пределах основной и четвертой гармоники лазера на  $Nd:AMF$  и определяется задачами анализа. Кроме того выбор длины волны определяет предел пятна при фокусировке при одномоловом оооставе излучения:

$$2 \omega_f = \frac{2f\lambda}{\pi \omega_o},$$

где  $f$  - фокусное расстояние объектива;  $\lambda$  - длина волны излучения;  $\omega_o$  - половина диаметра пучка,  $2 \omega_f$  - диаметр сфокусированного пучка.

Для многомолового состава излучения диаметр сфокусированного пятна можно получить весьма приблизительно из соотношения

$$2 \omega_f = 2f^\theta,$$

где  $2\theta$  - угол расходимости лазерного пучка. Однако необходимо отметить, что диаметр получаемого кратера, который можно регистрировать, всегда больше сфокусированного пятна. Объяснения этому будут даны ниже. Глубина кратера также зависит от многих параметров, и прежде всего от глубины резкости оптической системы, которая определяется по формуле

$$|\Delta z_f| = \frac{\lambda f^2}{\pi \omega^2},$$

где  $\omega$  - половина диаметра пучка, падающего на фокусирующую систему. Приведенное соотношение применимо для одномолового излучения. Для многомолового излучения распределение интенсивности внутри пятна неоднородно, что может привести при плотностях мощности меньше пороговых к частичной ионизации пробы в пределах сфокусированного пятна.

Приведенные выше закономерности верны для ориентировочного расчета оптических систем, но никак не для расчета всего масс-спектрометра с лазерным источни-

ком, а большинство исследователей ориентировались на расчетные величины, которые нуждаются в коррекции. Доля поглощенной энергии в каждом случае (для разных материалов) иная и если при плотностях мощности  $10^{12}$ - $10^{14}$  Вт·см<sup>-2</sup> можно пренебречь изменением отражения во время импульса (в 2-3 раза) и ролью неоднородностей, то при пороговых значениях  $10^9$  Вт·см<sup>-2</sup> [6] они существенны особенно для воспроизводства результатов.

Умелое использование основных закономерностей может даже несколько упростить задачу. Так, например, выявленная сотрудниками ИОФ АН СССР зависимость поглощенной энергии от угла наклона образца к падающему поляризованному лучу лазера [7] дает возможность увеличить поглощение при одной и той же мощности источника в 20-40 раз. Рассчитанные в ИОФ АН СССР и проверенные в СКБ АП НТО АН СССР оптимальные углы для различных материалов приведены в табл. I. Увеличение угла накло-

Таблица I

Материал	Длина волны, мкм	Угол, град.
Алюминий	1,06	88
	0,53	72
Свинец	1,06	78,5
	0,53	72,5
Олово	1,06	78
	0,53	71

на позволяет лучшим образом по сравнению с приборами типа LAMMA 1000, LIMA 2A разместить оптическую систему в камере масс-спектрометра, потеряв несколько в локальности анализа из-за увеличения площади и усложнив механику вводом еще одной подвижки (по углу). Такого рода подвижки должны быть выполнены особо тщательно в случае автоматизированного анализа (без подстройки), так как поверхность образца не должна выходить за плоскость фокусировки. В лазерном зонде СКБ АП при перемещении по двум осям образца в пределах 4 мм поверхность образца перемещается не более 2-3 мкм.

Таким образом, если не рассматривать собственно процесс взаимодействия излучения с веществом, то выявляется преобладающая роль источника излучения. К сожалению отечественное лазеростроение в настоящий момент не может предложить серийно выпускаемых источников близких по параметрам к западным аналогам, устанавливаемым в аналогичные приборы (например, J.K. Lasers Limited Somers R в LAMMA 1000). Нами был использован промышленный образец ЛТИПЧ-8 и любезно предоставленный разработчиками опытный образец нового лазера ЛТИ-40I. В лазерный микронд входили: оптическая система с телескопом (кратность - 4, 6, 8), объективом (фокусное расстояние 25 и 50 мм), вакуумная камера с механическими подвижками и держателем образца. Угол падения лазерного излучения оставался 30°. Для увеличения количества экспериментальных данных расходимость лазера ЛТИПЧ-8 изменялась вводом диафрагмы внутрь резонатора с 13' до 4'. Работы проводились на двух длинах волн - 1,06 и 0,53 мкм. Работы на четвертой гармонике ввиду больших потерь мощности не проводились. Регистрация диаметра и глубины кратера проводилась на микроскопе по не менее 5 измерениям. Плотность мощности контролировалась через оп-

ределенное время работы (100–250 вспышек) с помощью стандартного калориметра, устанавливаемого после оптической системы.

Исследования показали весьма значительную зависимость количества испаренного материала от его природы. Попытки интерпретировать результаты в соответствии с имеющимися моделями теплофизического взаимодействия дают неудовлетворительное совпадение вследствие: учета лишь интегральной энергии (а не доли энергии, идущей во фронте импульса  $1-2 \cdot 10^{-9}$  с с последующей частичной экранизацией) и т.п. Передача энергии вслед за фронтом по твердому телу идет аналогично детонационной волне с распространением в зоне поражения ударной волны. Как и экранизация излучения, так и распространение детонационной волны идет в соответствии со свойствами материала. Ударные нагрузки, начиная с плотностей мощности  $10^7$  Вт·см<sup>2</sup>, вызывают необратимые изменения поверхности (типа закалка, перекристаллизация). Именно поэтому подготовка поверхности для анализа путем испарения пленок основным лазером могут привести к искажению результатов. В работах СКБ АП десорбция органики проводилась с помощью излучения второго непрерывного лазера типа ЛП-69 и с помощью отдельной оптической системы. Нагрев в зоне воздействия излучения основного лазера позволяет увеличить первоначальное поглощение фронта импульса (табл.2, 3). Учет различия поглощения излучения позволяет скорректиро-

Таблица 2

Автор	Длина волны, мкм	Время импульса, $10^{-9}$ с	Диаметр кратера, мкм	Примечание
Быковский и др. [6, 10]	0,69; 1,06	10-20	100	На прострел
Девятых и др. [10]	1,06	40	1000	
Девятых, Ковалев [14] <i>Kaufmann</i> [12]	1,06 0,347 0,353 0,265	40 30 15 15	1000 1 1 1	
Бусыгин [11]	1,06	35	80-300	
Корню, Елой [3]	0,69 0,347	15-40	15-200	
Конземиус, Свен [13]	1,06	200	15-25	
Белуосов [10]	1,06	10-15	30-150	
ЭМАЛ-2	1,06	20	40-100	СССР
LAMMA-1000	0,266	15	5-7	ФРГ
L1 MA-2A	1,06 0,53		3-5	Великобритания

вать результаты масс-спектрального анализа, так же, как и результаты, полученные с помощью лазерных микросондов (типа L MA-1, L MA-5, L MA-10), показавших плохую воспроизводимость [9] .

Таким образом, при работе с лазерным источником (применяемом для анализа твердых образцов) необходимо учитывать следующие факторы: параметры лазерного источника; положение образца в камере; материал (основной) образца; состав и строение поверхностного слоя образца.

Таблица 3

## Микрозонд СКБ АП НТО АН СССР

Материал образца	Диаметр кратера, мкм, при глубина			
	мощности, Вт			
	$10^5$	$0,17 \cdot 10^5$	$0,08510^5$	$0,02110^5$
	расходимости, мин			
2	13	13	4	
длине волны, мкм				
1,06	1,06	$0,53+1,06$	1,06	
Молибден	$\frac{14,2}{3,5}$	$\frac{13,7}{2,4}$	$\frac{10,3}{1}$	$\frac{7,5}{1}$
Титан	11,3	11,3	10,3	8,7
Алюминий	$\frac{8,2}{6,0}$	$\frac{8}{5,7}$	$\frac{7,2}{5}$	$\frac{7}{1}$
Медь	$\frac{9}{3}$	$\frac{8}{2,5}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{7}{1}$
Хром	$\frac{12}{3}$	$\frac{12}{1}$	$\frac{12}{1}$	$\frac{11}{1}$
Олово	-	$\frac{21}{6}$	$\frac{12}{6}$	-
Стекло	$\frac{30}{2}$	-	$\frac{25}{1}$	-
Алюминий при параллельном воздействии Ar лазера	$\frac{9,5}{6}$	$\frac{9,5}{6}$	$\frac{9}{5}$	$\frac{8}{4}$

Автор приносит благодарность сотрудникам лаборатории Шехтман И.Н. и Ковтуну А.В. за помощь в работе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. I Австралийская национальная конференция по лазерам 1978 г. Краткий обзор докладов. Квантовая электроника, 1979, Т.2., № 6, с.422.
2. Александров И.Н., Быкова Т.Т.//ЖТФ, 1981, Т.50, № 6, с.1266.
3. Антонов В.С., Князев И.Н., Летохов В.С.//Кинетическая масс-спектрометрия и ее аналитические применения. М., 1979, с.238.
4. Гапонов С.В., Стриковский М.Д.//ЖТФ, 1982, Т.52, № 9, с.1838.
5. Seaver M.J. / Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1980, V.34, N1-2, p. 159-173.
6. Быковский Ю.А., Бабенков Л.М., Басова Т.А., Белоусов В.И. и др.// ПТЭ, 1977, вып.2, с.163.
7. Бункин Ф.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук Б.С.//УФН, 1982, Т.138, вып.1, с.45.
8. Дмитриев В.Г., Стельмах М.Ф., Чередищенко О.Б.//Электронная промышленность, 1981, вып.5-6, с.19.
9. Исследование химической неоднородности металлов и сплавов с применением лазерного эмиссионного микроанализа, методов автономной микрозонки и ОЖС-спектро-

скопии. - Донецк, ФТИ АН УССР, 1978.

10. Быковский Ю.А. и др. // Лазерный масс-спектральный метод анализа веществ особой чистоты. М., 1978, с.179.

11. Буцыгин А.И., Ульмаебаев Б.Ш. // ПТЭ, 1978, № 1, с.36-39.

12. Kaufmann R. / Ind. Research/Development, 1979, v. 29, № 4, p.145.

13. Couzemius R.J. / Int. J. Mass Spectrom Ion Phys., 1980, v. 34, № 3-4, p.197.

14. Devijtich G.G. / Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1978, v. 27, p.101.

Т.В.Уоячева, М.С.Ермаков (НТО АН СССР)

### К ВОПРОСУ О ПОЛУЧЕНИИ ПРИБЛИЖЕНИЯ К РАСПРЕДЕЛЕНИЮ ПОТЕНЦИАЛА ПОЛЯ КВАДРУПОЛЬНОГО АНАЛИЗАТОРА

Одним из наиболее распространенных масс-спектрометров является квадрупольный. Небольшие габариты в сочетании с высоким быстродействием и возможностью работы в широком диапазоне масс позволяют применять этот прибор в разнообразных научных исследованиях. Наиболее важной задачей в области улучшения основных характеристик квадрупольного масс-спектрометра является повышение его чувствительности. Результаты большого числа экспериментальных работ показывают, что значительная часть ионов, проходящих анализатор, "погибает" в так называемых "краевых" областях  $\Omega_1 = \{x^2 + y^2 \leq \bar{R}^2, 0 \leq z \leq R\}$ ,  $\Omega_2 = \{x^2 + y^2 \leq \bar{R}^2, L - R \leq z \leq L\}$  краевые области,  $\psi_0(t) = u + v \cos \omega t$  (рис.1). В указанных областях распределение потенциала вследствие конечной длины электродов прибора изменяется в направлении движения пучка

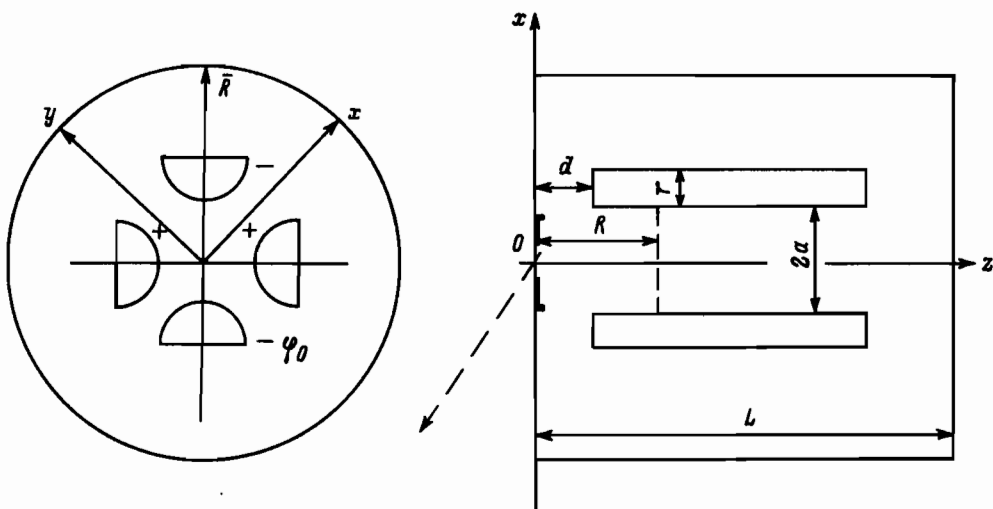


Рис.1. Расположение электродов анализатора в плоскостях  $xoy$  и  $xoz$ .

заряженных частиц и существенно отличается от распределения потенциала в средней зоне [1, 4]. Получение более близкого к реальному, чем принято в