
ИССЛЕДОВАНИЯ, ПРИБОРЫ, МОДЕЛИ

И МЕТОДЫ АНАЛИЗА

УДК 537.533.3

© И. В. Курнин

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СКОльзяЩЕГО РАЗРЯДА КАК ИСТОЧНИКА ИОНОВ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТНОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДИЭЛЕКТРИКОВ

На основе двухтемпературного лагранжевого гидродинамического кода, предложена численная модель, описывающая развитие скользящего разряда иницируемого на поверхности диэлектрика. Проведено численное моделирование экспериментальных условий. Сравнение расчетного ионного состава разрядной плазмы показывает хорошее согласие с экспериментальными данными. На основе результатов численного моделирования рассматриваются пути оптимизации скользящего разряда как источника ионов для элементного масс-спектрометрического анализа диэлектриков.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наиболее актуальными при создании новых конструкционных материалов являются разработки технологий получения оксидных керамик, специальных стекол и высокотемпературных защитных покрытий. Создание новых материалов невозможно без использования соответствующих масс-спектрометрических методов диагностики их элементного состава, таких например как индуктивно-связанная плазма, тлеющий разряд и другие. Однако керамики, стекла и большинство защитных покрытий являются выраженными диэлектриками. Иницирование разряда для таких образцов, как правило, сопряжено с дополнительными трудностями. Так, для возбуждения искрового разряда анализируемый диэлектрический образец обычно перемешивают с различными проводящими добавками, обеспечивающими достаточную электропроводность образца, но усложняющими интерпретацию регистрируемых спектров. Поэтому результаты, получаемые с помощью искрового разряда, не всегда удовлетворяют требованиям элементного анализа.

Изучение разряда как источника интенсивного излучения привело к созданию конфигурации электродов, определяющей особый вид поверхностного разряда — скользящий разряд [1]. Использование скользящего разряда позволяет получить эффективный источник мягкого рентгеновского излучения [2]. В качестве источника ионов для масс-спектрометрического элементного анализа диэлектриков скользящий разряд был предложен Л.Н. Галь и др. [3], и как метод развит в работах [4–7].

Скользящий разряд возникает между двумя электродами, расположенными на поверхности исследуемого диэлектрика. Но в отличие от других видов поверхностного разряда скользящий

разряд характеризуется специальной конфигурацией электродов (рис. 1): один из электродов соединен с противоположной плоскостью диэлектрика посредством токопроводящего слоя. В результате создается усиленное электрическое поле, направленное под значительным углом к поверхности диэлектрика. Напряженность поля определяется в этом случае не длиной межэлектродного промежутка, а толщиной диэлектрика и его диэлектрической проницаемостью, что способствует интенсивному формированию лавины при развитии разряда и эффективному вовлечению материала поверхности диэлектрика [4].

Принципиальной особенностью источников ионов для элементного анализа является необходимость полного разрушения молекул образца до ионов отдельных элементов, желательно, однозарядных. При этом необходимо обеспечить соответствие состава разрядной плазмы элементному составу образца. Чтобы обеспечить эффективность атомизации и ионизации, плазма должна быть достаточно горячей, но не настолько, чтобы привести к образованию многозарядных ионов, затрудняющих количественные измерения,

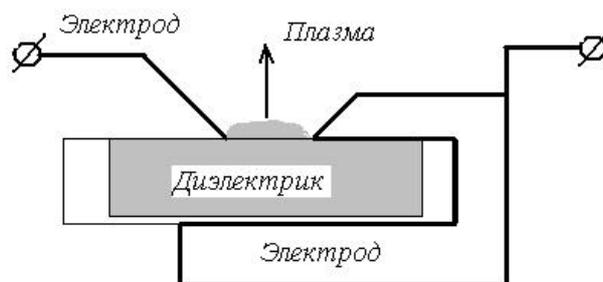


Рис. 1. Схема скользящего разряда

или к уширению энергораспределения образующихся ионов.

В данной работе, на основе двухтемпературного лагранжевого гидродинамического кода, проведено численное моделирование процесса развития скользящего разряда инициируемого на поверхности диэлектрика, что дает возможность оценить ионный состав разрядной плазмы и характеристики ионов. Задача исследования и прогнозирования параметров, условий формирования и состава плазмы скользящего разряда является крайне важной в решении проблемы элементного анализа диэлектрических материалов. Численное моделирование скользящего разряда в вакууме позволит вести целенаправленный поиск оптимальных режимов разряда, при которых происходит наиболее эффективное испарение и ионизация материала диэлектрика, а также всех примесей, содержащихся в нем. При этом очень важными параметрами разрядной плазмы являются ее температура, пространственные профили плотности и зарядовые распределения ионов. Знание этих параметров позволяет оптимизировать формирование ионных пучков и транспортировку этих пучков в масс-анализаторы для проведения элементного анализа диэлектрического образца.

ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Начальная стадия развития разряда может быть описана следующим образом. Поскольку на поверхности диэлектрика даже в условиях глубокого вакуума всегда существует по меньшей мере один монослой адсорбированного остаточного газа, то при подаче на катод высоковольтного импульса в результате автоэлектронной эмиссии с поверхности катода формируется поток электронов, который бомбардирует поверхность диэлектрика. Под действием бомбардирующих электронов происходит десорбция адсорбированного газа с поверхности. Таким образом, вдоль поверхности диэлектрика создаются благоприятные условия для формирования дугового разряда высокого давления. Десорбционная модель развития поверхностного разряда в вакууме [8, 9] позволяет оценить характерные параметры, соответствующие стадии развития разряда.

Далее разряд развивается уже в облаке испаренного материала диэлектрика и в образующейся плазме происходит возбуждение и ионизация испарившихся молекул поверхности. Механизм формирования скользящего разряда может основываться на предположении локального разогрева поверхности диэлектрика при взаимодействии с высокотемпературной разрядной плазмой. Экспериментальные данные [4–7] указывают, что в плазме присутствует значительная доля многоза-

рядных ионов, причем ионы примесей могут иметь существенно различающиеся зарядовые распределения.

При построении численной модели скользящего разряда будем исходить из того, что фаза пробоя уже прошла и мы имеем приповерхностную плазму. В этом случае разряд будет происходить через приповерхностный слой плазмы. Разогрев плазмы приведет к ее расширению в вакуум, а вследствие передачи энергии вглубь за счет теплопроводности и поглощения лучистой энергии — к вовлечению в процесс испарения все более глубоких слоев диэлектрика. Увеличение электропроводности плазмы определяет увеличение разрядного тока и соответственно энергии электронов, что обуславливает эффективную ионизацию. Твердотельная плотность образующейся плазмы отвечает ударному механизму ионизации — за счет трехчастичной ударной ионизации. Поскольку свойства электропроводности образующейся плазмы меняются во времени, то мы должны получить пространственно-временные профили распределения ионов элементов, составляющих диэлектрик.

Представим моделируемое вещество в виде двух областей — конденсированной фазы (диэлектрик) и плазмы, связанных зоной фазового перехода. Будем описывать динамику развития процессов на основе одномерного двухтемпературного гидродинамического лагранжева кода [10]. Система уравнений, описывающая плазму, представляет собой уравнения непрерывности (1), движения (2), уравнение сохранения импульса (3), а также уравнения сохранения энергии для электронной (4) и ионной компонент (5) плазмы:

$$\frac{\partial}{\partial t} (1/\rho) = \frac{\partial}{\partial s} (r^n U), \quad (1)$$

$$\frac{\partial r}{\partial t} = U, \quad (2)$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} + r^n \frac{\partial}{\partial s} (P_e + P_i) = 0, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (E_e + E_{ion}) + P_e \frac{\partial}{\partial s} (r^n U) + \frac{\partial}{\partial s} (r^n q_e) = \\ = \frac{1}{\rho} (Q_{ei} - Q_{rad} + Q_{cur}), \end{aligned} \quad (4)$$

$$\frac{\partial E_i}{\partial t} + P_i \frac{\partial}{\partial s} (r^n U) + \frac{\partial}{\partial s} (r^n q_i) = -\frac{1}{\rho} Q_{ei}. \quad (5)$$

Здесь t — время; r — эйлерова координата; ρ — плотность плазмы; U — скорость; E_e , E_i , P_e , P_i — тепловые энергии электронов и ионов, приходящиеся на единицу массы, и давления соответственно; E_{ion} — энергия, затрачиваемая на ионизацию единичной массы. Лагранжева массовая ко-

ордината определяется как $ds(r) = \rho(r)r^n dr$. Поскольку геометрия разлета в данном случае предполагается плоской, то соответственно $n = 0$. Обмен тепловой энергией между электронами и ионами плазменной области определяется членом $Q_{ei} = -3/2(T_e - T_i)/\tau_{ei}$, где τ_{ei} — характерное время релаксации температур в результате упругих электрон-ионных столкновений. Поскольку в твердотельной и относительно холодной плазме ($T_e < 10$ эВ) электронный газ оказывается вырожденным, в этом случае спитцеровское выражение для τ_{ei}^{-1} имеет корректирующий множитель [11].

Диэлектрик описывается уравнением состояния конденсированной фазы. Когда в результате разогрева температура диэлектрика в данной лагранжевой ячейке превышает критическую, то после этого осуществляется переход к уравнениям состояния газообразной фазы. Все необходимые данные, характеризующие моделируемое вещество, такие как например температура плавления, теплоемкости, константа, учитывающая изменение внутренней энергии при переходе из одного фазового состояния в другое, были взяты из [12]. Для электронной и ионной компонент плазмы предполагается выполнение уравнения состояния идеального газа.

Плотность теплового потока электронов определяется, как $q_e = -\kappa_e dT_e/dr$, где $\kappa_e \sim T_e^{5/2}/(z\Lambda)$ — коэффициент электронной теплопроводности, z — заряд, Λ — кулоновский логарифм. Скорости радиационных потерь Q_{rad} определяются тормозным механизмом.

В качестве разрядной цепи при моделировании рассматривался контур, содержащий разрядную емкость, заряженную до пробойного напряжения. В процессе формирования разряда вся энергия, запасенная на емкости, передавалась в разрядную плазму. Основным каналом передачи энергии в электронную компоненту разряда является ток разряда. Член $Q_{cur} = i^2/\sigma$ определяет вклад в электронную компоненту энергии разряда (i — ток разряда, σ — проводимость плазмы, $\sigma = e^2 \cdot \tau_{ei} \cdot N_e/m_e$). Для того чтобы найти ток разряда i , система уравнений (1–5) дополняется уравнениями внешней цепи (с известными параметрами внешней цепи L, R, C и начальным напряжением на конденсаторе V_0), которые описывают развитие разряда при протекании тока через плазму:

$$L \frac{di}{dt} = -iR - \frac{l}{\sigma} i + V, \quad (6)$$

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{i}{C}. \quad (7)$$

Начальные условия: $i_{(t=0)} = 0, V_{(t=0)} = V_0$. Здесь l — поперечная длина плазмы (расстояние между электродами).

Зарядовый состав плазмы определяется уравнениями баланса ионного состава, которые записываются в следующем виде:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{N^{(z)}}{N_i} \right) = R^{(z)}, \quad z = 1, 2, \dots, z_{\text{nucl}} - 1. \quad (8)$$

Здесь $R^{(z)}$ характеризует скорость изменения числа ионов в единице объема в результате процессов ионизации и рекомбинации [13]. Изменение количества ионов с зарядом Z определяется процессом трехчастичной рекомбинации и фоторекомбинации ионов с зарядом $(z + 1)$ и ионизацией ионов с зарядом $(z - 1)$, а также ионизацией и рекомбинацией самих ионов с зарядом z . Т. е. $R^{(z)}$ представляет собой трехдиагональную матрицу, которая учитывает переходы между соседними зарядовыми состояниями ионов. Предполагается, что электронная система ионов находится в основном состоянии. Поскольку электроны в разряде ускоряются электрическим полем, то для неупругих электрон-ионных столкновений явным образом учитывается вклад надтепловых электронов.

На начальный момент времени на границе диэлектрика задается область с низкой плотностью и температурой, определяемой предположением, что стадия пробоя уже завершилась.

Метод решения уравнений (1–8) основан на использовании расщепления по физическим процессам, при котором исходное физическое явление на временном шаге представляется в виде чередующейся последовательности более простых процессов (расщепление по физическим процессам).

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Численное моделирование развития скользящего разряда проводилось для следующих условий экспериментов [6, 7]. Разряд инициировался от внешнего источника импульсного напряжения, вырабатывающего одиночные импульсы амплитудой 3–20 кВ и длительностью 1–2 мкс. Разрядная емкость составляла 100 пФ. Расчетная амплитуда тока в разряде достигала 10 А при длительности разряда порядка 100 нс. Длина разряда, определяемая расстоянием между электродами, составляла 2 мм, а ширина принималась равной 0.02 мм. В качестве диэлектрических материалов брались окись германия GeO_2 , окись лантана La_2O_3 и окись циркония Zr_2O_3 .

В результате проведенных на основе описанной численной модели расчетов были получены пространственно-временные профили плотности плазмы и ее зарядового состава, что дает информацию относительно того, какие ионы (по элементам и кратности ионизации) образуются и какова

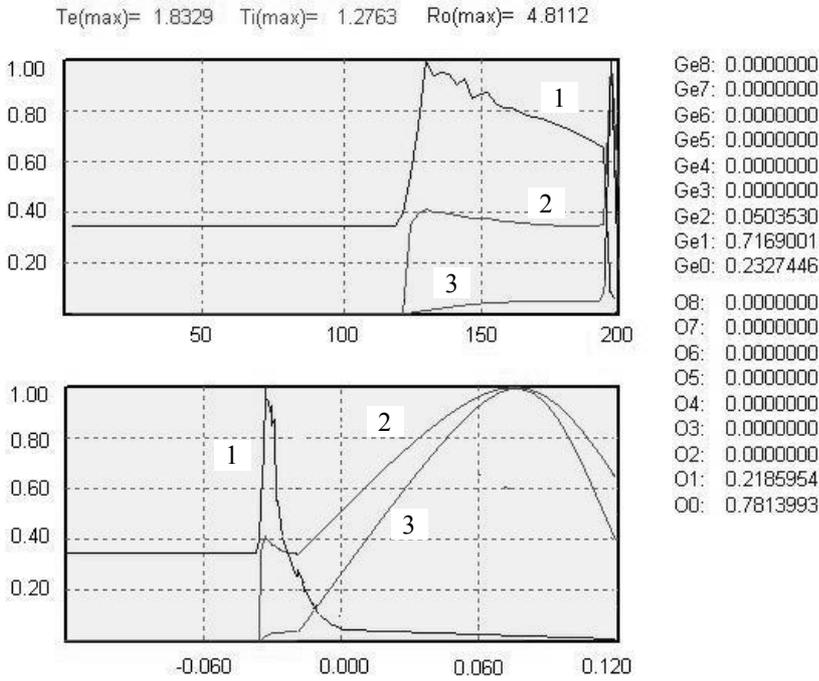


Рис. 2. Программное окно визуализации нормированных профилей плотности (1) и температур (2 — электронов, 3 — ионов) на текущий момент времени. Вверху — распределение по ячейкам; график внизу — по длине плазмы; 0.000 — положение поверхности диэлектрика при $t = 0$; справа — зарядовый состав в предпоследней ячейке (GeO_2)

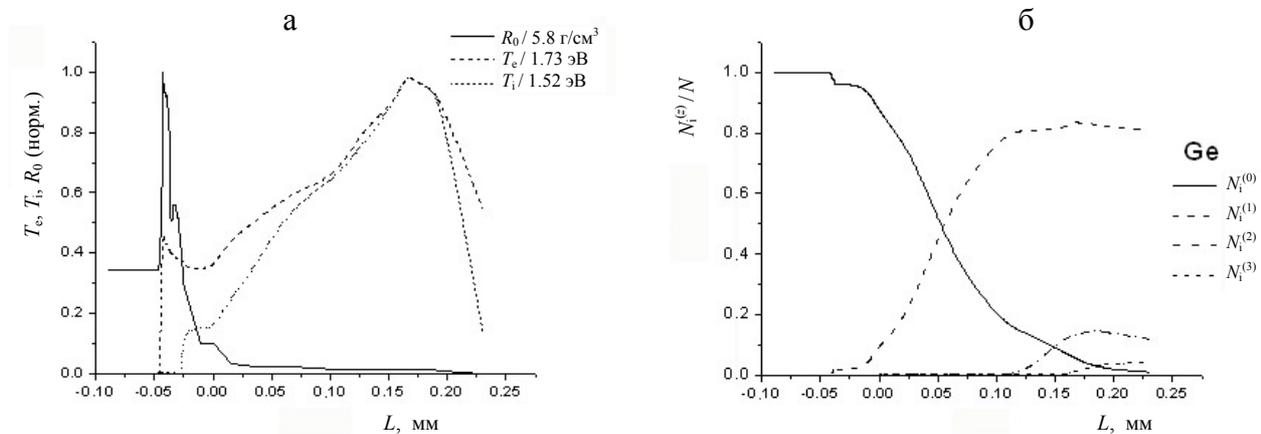


Рис. 3. Расчетные профили (а) плотности R_0 (г/см^3), температуры электронов T_e (эВ) и ионов T_i (эВ) и б — соответствующее пространственное распределение ионов германия (случай GeO_2) на время 0.25 мкс. $L = 0.0$ — положение поверхности диэлектрика при $t = 0$

их динамика при заданных условиях эксперимента. Вид программного окна визуализации профилей температур и плотности на текущий момент времени показан на рис. 2.

По мере нарастания тока разряда плазма разогревается и последовательно ионизуется. При этом проводимость плазмы $\sigma \sim T_e^{3/2}$ увеличивается, со-

противление падает и ток разряда нарастает. Однако рост температуры электронов ускоряет теплопроводный прогрев массы диэлектрика, а также разлет образующейся плазмы, что наряду с процессом ударной ионизации приводит к одновременному охлаждению электронной компоненты. Пространственно-временная динамика данных

процессов в конечном счете и определяет зарядовый состав плазмы. Разлет плазмы, а следовательно, и уменьшение ее плотности ведет к падению эффективности трехчастичной рекомбинации, обуславливающее явление, известное как "закалка" зарядового состава. Можно предположить, что благодаря "закалке" образовавшийся зарядовый состав сохраняется при вытягивании и таким регистрируется в эксперименте. На рис. 3 показаны изменения ионного состава разрядной плазмы GeO_2 и температуры электронов вдоль оси разлета. Для окиси германия получаем, что $N_i^{(z)}/N$ для $z = 1$ равно ~ 0.8 , для $z = 2$ — ~ 0.12 , для $z = 3$ — ~ 0.05 , а соответствующие экспериментальные результаты дают следующие величины: Ge^+ — 68 %, Ge^{2+} — 7 %, Ge^{3+} — 2 %, Ge^{4+} — 0.8 %, Ge^{5+} — 0.2 %. Сравнение результатов говорит о неплохом совпадении. Для других окислов при тех же условиях расчетный зарядовый состав отличается от распределения ионов германия. Так, например, в случае La_2O_3 наиболее представленным ионом является La^{2+} , а в случае Zr_2O_3 присутствуют примерно в равных долях Zr^+ и Zr^{2+} . Подобная закономерность отражает зависимость от потенциалов ионизации: $I_{\text{Ge}}^{(z)} > I_{\text{Zr}}^{(z)} > I_{\text{La}}^{(z)}$. Изменением напряжения V_0 можно добиться того, чтобы в плазме образовывались ионы определенной кратности ионизации, желательнее, однозарядные, что может значительно упростить масс-спектр.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты, полученные с помощью построенной численной модели скользящего разряда на поверхности диэлектрика согласуются с экспериментальными, что позволяет говорить об адекватности модели. Дальнейшее развитие модельных представлений, закладываемых в программу численного моделирования, предполагает более детальное описание фазового перехода и начальной стадии развития разряда. Кроме того, поскольку при разлете плазмы ее плотность падает, то на некотором расстоянии гидродинамическая модель перестает работать и необходимо использовать программу прямого моделирования методом Монте-Карло. Это позволит непосредственно описать динамику вытягивания образующихся в разряде ионов во входную систему масс-спектрометра.

В заключение автор выражает глубокую признательность Л.Н. Галлю и А.Г. Кузьмину за полезные обсуждения и интерес к данной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дашук П.Н., Кичаева Г.С., Ярышева М.Д. Скользящий разряд по поверхности твердых

диэлектриков в вакууме // Изв. Вузов, Физика. 1967. № 12. С. 138–140.

2. Дашук П.Н., Кулаков С.Л., Чистов Е.К. Восстановление спектра рентгеновского излучения скользящего разряда наносекундного диапазона // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24, вып. 7. С. 39–44.
3. Gall L.N., Dashuk P.N., Krasnov N.V., et al. The creeping discharge ion source for mass spectrometry. Patent USSR Application. N 1132726, 25 February 1998.
4. Галль Л.Н., Кузьмин А.Г. Скользящий разряд как метод ионизации в искровой масс-спектрометрии // ЖАХ. 1995. Т. 50, № 5. С. 505–511.
5. Галль Л.Н., Кормилицын Д.В., Кузьмин А.Г. Анализ диэлектриков методом скользящего разряда в искровой масс-спектрометрии // ЖАХ. 1996. Т. 51, № 4. С. 445–447.
6. Галль Л.Н., Кузьмин А.Г., Птицын В.Э. Развитие методов элементного анализа диэлектриков // Изв. АН, серия Физ. 1998. Т. 62, № 10. С. 2002–2008.
7. Gall L.N., Kouzmin A.G. Creeping discharge mass spectrometry: a new method for elemental analysis of dielectrics // Eur. J. Mass Spectrom. 2002. V. 8. P. 207–212.
8. Авдиенко А.А., Малев М.Д. Поверхностный пробой твердых диэлектриков в вакууме. II. Механизм поверхностного пробоя // ЖТФ. 1977. Т. 47, вып. 8. С. 1703–1711.
9. Авдиенко А.А., Малев М.Д. Поверхностный пробой твердых диэлектриков в вакууме. III. Количественная модель пробоя // ЖТФ. 1979. Т. 49, вып. 5. С. 987–998.
10. Andreev A.A., Kurnin I.V. Numerical simulation of subpicosecond laser plasma X-ray emission // J. Opt. Soc. Am. B. 1996. V. 13. P. 405–409.
11. Lee Y.T., More R.M. An electron conductivity model for dense plasmas // Phys. Fluids. 1984. V. 27. P. 1273–1286.
12. (www.webelements.com).
13. Вайнштейн Л.А., Собельман И.И., Юков Е.А. Возбуждение атомов и уширение спектральных линий. М.: Наука, 1979. 320 с.

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург

Материал поступил в редакцию 8.06.2006.

**NUMERICAL SIMULATION OF CREEPING DISCHARGE
AS AN ION SOURCE FOR ELEMENTAL MASS SPECTROMETRICAL
ANALYSIS OF DIELECTRICS**

I. V. Kurnin

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

Based on the two-temperature Lagrangian hydrodynamic code a numerical model describing evolution of creeping discharge initiated on a dielectrical surface is proposed. The numerical simulations of the experimental conditions were performed. The simulation results and experimental data on plasma charge composition are in agreement. The ways on optimization of creeping discharge as an ion source for elemental mass spectrometrical analysis of dielectrics are discussed.