

УДК 537.533.3; 543.51

© А. Г. Кузьмин, И. В. Курнин, Ю. А. Титов

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО ИНТЕРФЕЙСА ДЛЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА ИОНОВ СО СКОЛЬЗЯЩИМ РАЗРЯДОМ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА ДИЭЛЕКТРИКОВ

В работе предлагается использовать квадрупольную столкновительную ячейку в качестве газодинамического интерфейса для источника ионов со скользящим разрядом для элементного анализа диэлектриков. Это позволит уменьшить ширину энергетического распределения ионов на выходе источника и использовать источник в составе масс-спектрометров низкого разрешения. Были произведены экспериментальные оценки ширины энергораспределения ионов на выходе источника со скользящим разрядом. Результаты измерений использованы при построении расчетной модели изготовленного экспериментального образца источника ионов с газодинамическим интерфейсом. С помощью этой модели произведены расчеты электрических полей в источнике, рассчитаны энергораспределения ионов на выходе интерфейса с учетом столкновений и найдены условия, при которых ширина энергораспределения уменьшается до $2\div 3$ эВ. В результате выбран оптимальный режим напуска газа в столкновительную ячейку и параметры питающего высокочастотного напряжения, которые необходимо реализовать в источнике ионов.

Кл. сл.: источник ионов, скользящий разряд, масс-спектрометр, элементный анализ, столкновительная ячейка, диэлектрики

ВВЕДЕНИЕ

Современные технологии создания новых материалов, обладающих определенными заданными свойствами, нуждаются в простых и надежных аналитических методах элементного анализа, позволяющих не только контролировать состав анализируемого материала по основным компонентам, но и определять количественное содержание легирующих и фоновых примесей и их распределение по объему материала (послойный анализ). Для решения этой проблемы в настоящее время используются прямые (без предварительной пробоподготовки) методы масс-спектрометрии, такие как зондовые методы (SIMS, FAB, LIMS) либо плазменные (GDMS). Однако существует отдельный класс материалов, таких как керамики, стекла, пластмассы, которые являются жесткими диэлектриками, и их анализ из-за плохой электропроводности особенно затруднен указанными методами вследствие накопления поверхностного заряда. Для прямого послойного анализа диэлектриков в ИАП РАН был предложен и разработан метод скользящего разряда [1–6]. Метод отличается простотой реализации и универсальностью. Скользящий разряд развивается между двумя электродами вдоль поверхности тонкого диэлектрика, противоположная сторона которого покрыта токопроводящим слоем, соединенным с положительным

электродом. В результате у катода создается усиленное электрическое поле, вектор которого направлен под значительным углом к поверхности, а напряженность определяется не длиной межэлектродного промежутка, а толщиной и диэлектрической проницаемостью диэлектрика. Таким образом, в скользящем разряде формируются условия для эффективного распыления, возбуждения и ионизации материала поверхности диэлектрика. Это позволяет использовать скользящий разряд для прямого масс-спектрометрического послойного элементного анализа.

Источник ионов с ионизацией в скользящем разряде был разработан и установлен на искровых масс-спектрографах, построенных на основе громоздкого и дорогостоящего масс-анализатора с двойной фокусировкой типа Маттауха—Герцога. Необходимость использования анализатора с двойной фокусировкой определяется широким энергораспределением ионов, образующихся в искровой разрядной плазме. Масс-спектрометр с двойной фокусировкой позволяет производить фокусировку ионов по энергии и получать масс-спектры с достаточным разрешением. Однако в настоящее время появились новые способы снижения энергораспределений в ионных пучках путем использования квадрупольных газодинамических столкновительных ячеек. В работе [7], где в качестве источника ионов использовался электро-

спрей, показана возможность охлаждения относительно легких ионов с начальными энергиями в диапазоне 1–40 эВ с помощью столкновительной ячейки, причем с увеличением массы ионов для их эффективного охлаждения требуется повышение давления газа. Поэтому представляется вполне логичным использование источника ионов со скользящим разрядом, на выходе которого установлена такая газодинамическая столкновительная ячейка. Это позволит уменьшить ширину энергораспределения ионов и использовать в качестве масс-анализатора однокаскадный магнитный или квадрупольный. Такой масс-спектрометр будет иметь малые габариты, будет проще и дешевле, чем масс-спектрометр с двойной фокусировкой.

Целью работы было создание экспериментальной модели масс-спектрометрического источника ионов со скользящим разрядом и газодинамической столкновительной ячейкой, экспериментальное измерение ширины энергораспределения источника ионов на выходе источника, проведение расчетов оптимальных параметров газодинамической ячейки (давления газа, частоты и амплитуды питающего напряжения) для дальнейших экспериментальных исследований возможностей источника ионов в составе малогабаритного квадрупольного масс-спектрометра для решения задачи элементного анализа диэлектриков.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для питания скользящего разряда был разработан и изготовлен источник импульсного напряжения, вырабатывающий одиночные колоколообразные импульсы отрицательного плавно регулируемого напряжения амплитудой 3–20 кВ, длительностью 2–5 мкс и дискретно регулируемой частотой следования 0.01–10 кГц. Энергия в импульсе не превышала 0.03 Дж.

Вакуумная экспериментальная установка была собрана на базе двух паромасляных диффузионных насосов производительностью 700 л/с, которые откачивали два изолированных друг от друга посредством диафрагмы объема. Рабочее давление составляло $5 \cdot 10^{-3}$ Па.

В первом объеме помещается экспериментальный образец источника ионов со скользящим разрядом (рис. 1), содержащий узел скользящего разряда 1 с квадрупольной газодинамической ячейкой столкновений 2 с выводами 3, 4, тянущей диафрагмой 5, энергоанализатором в виде потенциальной задерживающей сетки 6, коллектором 7 и штуцером 8 для напуска газа. Для напуска газа установлен вентиль тонкой регулировки, подключаемый к баллону с азотом ОСЧ. Напряжение питания разряда подавалось через высоковольтные вводы 9, 10. Эта система позволяет произвести экспериментальную оценку ширины

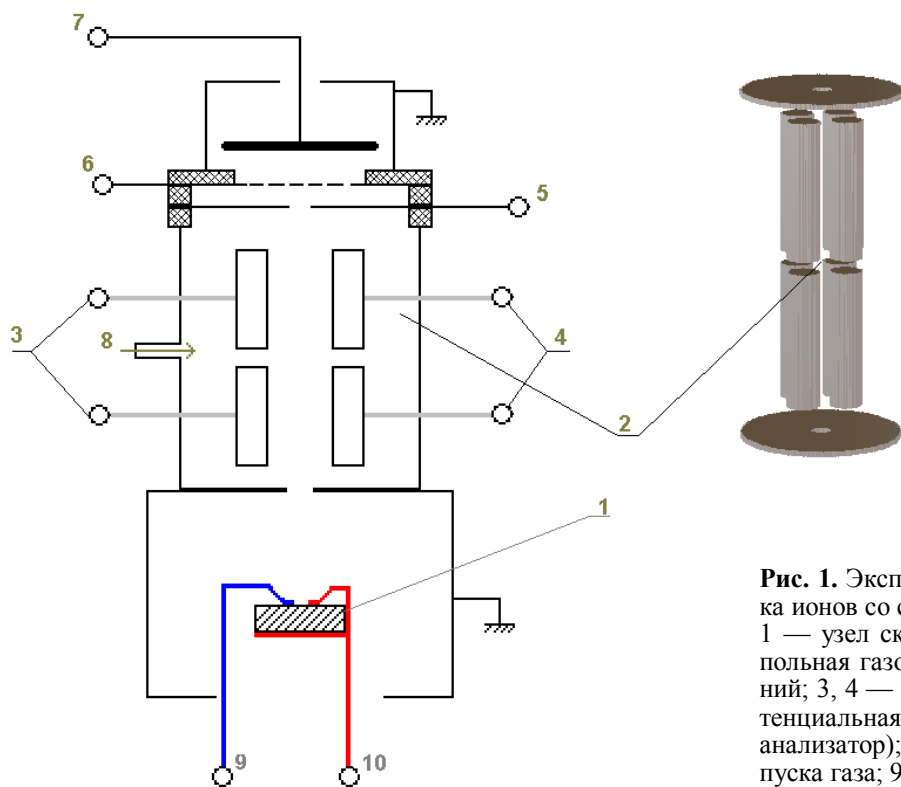


Рис. 1. Экспериментальный образец источника ионов со скользящим разрядом.

1 — узел скользящего разряда; 2 — квадрупольная газодинамическая ячейка столкновений; 3, 4 — выводы; 5 — диафрагма; 6 — потенциальная задерживающая сетка (энергоанализатор); 7 — коллектор; 8 — штуцер напуска газа; 9, 10 — высоковольтные вводы

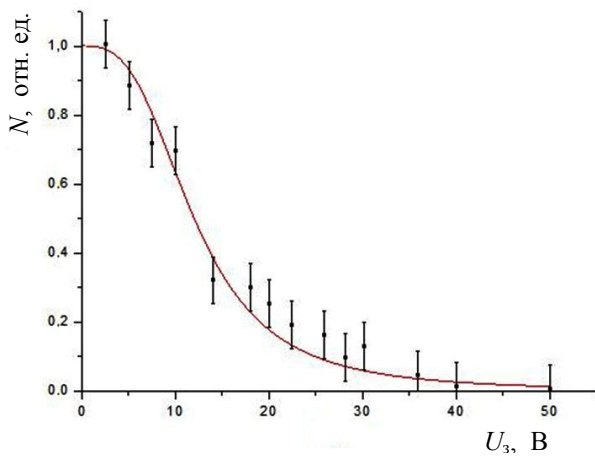


Рис. 2. Зависимость ионного тока на выходе источника от напряжения задержки

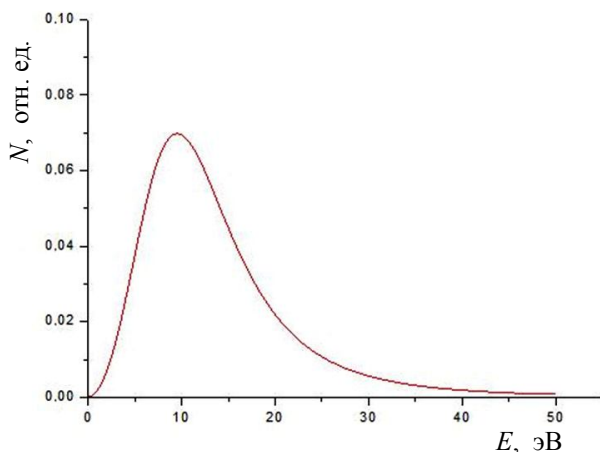


Рис. 3. Энергетическое распределение ионов на выходе источника ионов со скользящим разрядом

энергораспределения ионов на выходе источника со скользящим разрядом как при напуске газа и подаче напряжения на квадруполь ячейки, так и при отсутствии газа и напряжения на квадруполе ячейки столкновений. Таким образом, можно получить экспериментальную проверку теоретических расчетов.

Во втором объеме расположен квадрупольный масс-спектрометр, который позволяет после проведения предварительных экспериментов по снижению ширины энергораспределения продемонстрировать возможности источника ионов со скользящим разрядом при работе с масс-спектрометрами низкого разрешения.

Измерение ширины энергетического распределения ионов, образующихся в скользящем разряде, производилось путем подачи на задерживающую сетку 6 положительного потенциала задержки; при этом регистрировался ионный ток, поступающий на коллектор 7. В результате были получены кривые зависимости ионного тока от напряжения задержки (рис. 2).

Путем дифференцирования кривых задержки были получены оценки ширины энергетического распределения (рис. 3). Они оцениваются как 15 эВ. Эти оценки были положены в основу теоретических расчетов прохождения образовавшихся ионов через столкновительную квадрупольную ячейку (газонаполненный транспортный квадруполь).

РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ ИОНОВ В ГАЗОНАПОЛНЕННОМ ТРАНСПОРТНОМ КВАДРУПОЛЕ

Для моделирования использовалась программа ионно-оптических расчетов SIMION 7.0 [8] вместе с разработанной ранее подпрограммой, описывающей столкновения ионов с молекулами газа [9, 10]. Моделирование проводилось для следующих геометрических параметров изготовленной экспериментальной ячейки (рис. 4). Диаметр стержней квадруполя составляет 7 мм, вписанный диаметр 6 мм. Полная длина газонаполненной области, ограниченная входной и выходной диафрагмами, составляет 65 мм, длина пары стержней с зазором 61 мм. Диаметр отверстий входной и выходной диафрагм 3 мм.

Расчет производился для ионов меди (Cu^+ , $M = 65$). Начальное энергораспределение ионов на входе в квадруполь задавалось в соответствии с экспериментальными данными (рис. 3). Угловая расходимость составляет 10 град. Были реализованы два режима высокочастотного (ВЧ) питания с фиксированными значениями частоты и амплитуды: I — $f = 2$ МГц, $V = 110$ В и II — $f = 10$ МГц, $V = 300$ В.

На рис. 5 представлены энергораспределения ионов на выходе квадруполя при давлении газа 1 мТорр, различных параметрах ВЧ-напряжения (режимы I и II) и вытягивающего потенциала на задерживающей сетке 7 (-5 и -10 В). Вытягивающий потенциал необходимо подавать для эффективной транспортировки ионов. Для сравнения показано исходное энергораспределение в 15 эВ на полувысоте — кривая E_0 .

Из полученных энергораспределений ионов (рис. 5) видно, что при частоте 2 МГц ширина энергораспределения уменьшается до 5 эВ, а при 10 МГц до 4 эВ, т. е. для эффективного снижения ширины энергораспределения достаточно использовать частоту 2 МГц.

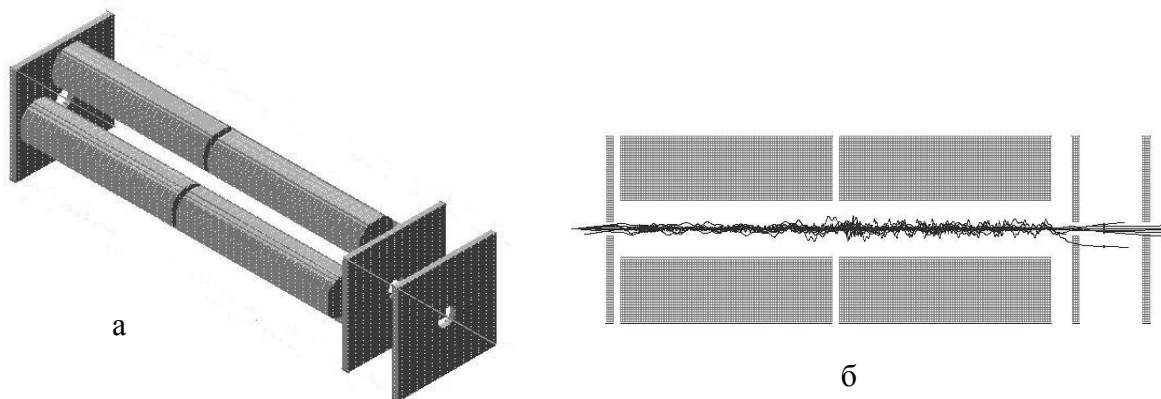


Рис. 4. Общий вид квадруполя (а) и продольное сечение (б) с характерными ионными траекториями

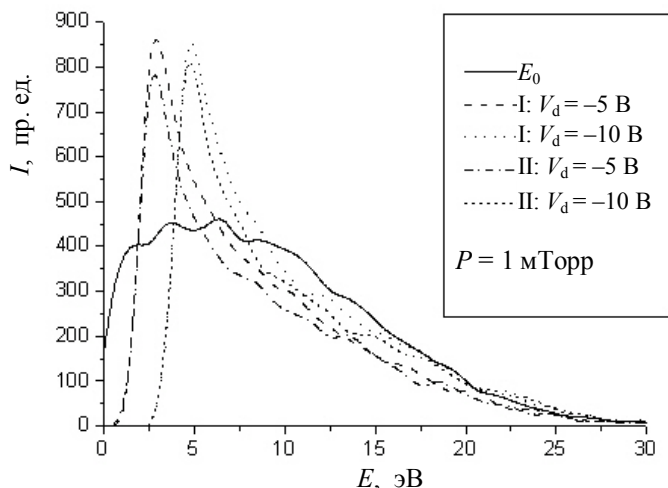


Рис. 5. Энергораспределение ионов на выходе квадруполя при давлении газа 1 мТорр, различных параметрах ВЧ-питания (I, II) и вытягивающего потенциала V_d на диафрагме (-5 и -10 В)

На рис. 6 представлены энергораспределения ионов на выходе квадруполя при различных значениях давления газа в квадруполе (0.5, 1, 3, 5 мТорр), различных параметрах высокочастотного напряжения и фиксированном вытягивающем потенциале на задерживающей сетке $V_d = -10$ В. Из рис. 6 видно, как с ростом давления газа энергораспределения ионов сужаются. По достижении давления 3 мТорр ширина снижается до 2 эВ и дальнейшее увеличение давления не приводит к заметным отличиям в ширине распределения на полувысоте, однако доля ионов в области больших энергий снижается более значительно. При этом более высокочастотное питание в 10 МГц не дает

значительного уменьшения ширины энергораспределения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Произведены измерения ширины энергораспределения ионов на выходе источника со скользящим разрядом, она составила 15 эВ.

2. Построена расчетная модель изготовленного экспериментального образца источника ионов с газодинамическим интерфейсом. В результате произведенных расчетов найдены условия по давлению и высокочастотному питанию квадруполя столкновительной ячейки, при которых ширина

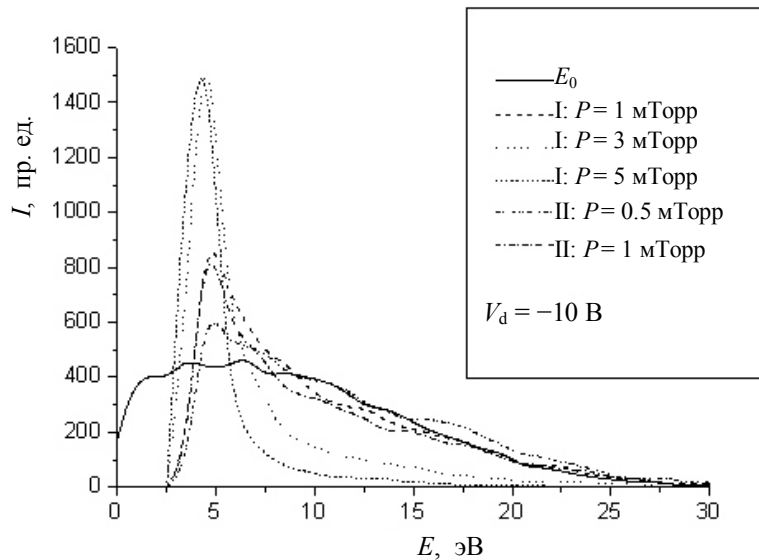


Рис. 6. Энергораспределение ионов на выходе квадруполя при различных значениях давления газа в квадруполе (0,5, 1, 3, 5 мТорр), различных параметрах ВЧ-питания (I — $f=2$ МГц, $V=110$ В и II — $f=10$ МГц, $V=300$ В) и фиксированном вытягивающем потенциале на диафрагме $V_d=-10$ В

энергораспределения ионов уменьшается до 2–3 эВ.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН № 8 "Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. с. СССР №1132726, 01.09.1984 г.
2. Галль Л.Н., Кузьмин А.Г. Скользящий разряд как метод элементного анализа диэлектриков // ЖАХ. 1995. Т. 50, № 5. С. 505–511.
3. 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.
4. 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.
5. Gall L.N., Kuzmin A.G. Creeping discharge mass spectrometry: a new method for elemental analysis of dielectrics // European J. of Mass Spectrometry. 2002. V. 8. P. 207–212.
6. Курнин И.В. Численное моделирование скользящего разряда как источника ионов для элементного масс-спектрометрического анализа диэлектриков // Научное приборостроение. 2006. Т. 16, № 4. С. 55–60.
7. Koslovsky V., Fuhrer K., Tolmachev A., et al. Cooling of direct current beams of low mass ions // International Journal of Mass Spectrometry. 1998. V. 181. P. 27–30.
8. Dahl D.A. SIMION 7 User's Manual. Idaho National Engineering Lab., 2000. 657 p.
9. Явор М.И., Никитина Д.В., Веренчиков А.Н., Козлов Б.Н. Расчет параметров ионного пучка, выходящего из газонаполненного радиочастотного квадруполя // Научное приборостроение. 2005. Т. 15, № 3. С. 40–53.
10. Курнин И.В., Явор М.И. Особенности транспортировки ионных пучков в газонаполненных радиочастотных квадруполях на промежуточных давлениях // ЖТФ. 2009. Т. 79, вып. 9. С. 112–119.

**Институт аналитического приборостроения РАН,
г. Санкт-Петербург**

Контакты: Кузьмин Алексей Георгиевич,
agqz55@ Rambler.ru

Материал поступил в редакцию 27.05.2011.

GAS-DYNAMIC INTERFACE FOR MASS-SPECTROMETER CREEPING DISCHARGE ION SOURCE FOR ELEMENTAL ANALYSIS OF DIELECTRICS

A. G. Kuzmin, I. V. Kurnin, Yu. A. Titov

Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg

It is offered to use quadrupole collisional cell as a gas-dynamic interface for a creeping discharge (CD) ion source for elemental analysis of dielectrics. It will reduce the energy distribution width of the ions from the CD ion source and accommodate the source to use with low resolution mass-spectrometers. The width of ions energy distribution from CD ion source was experimentally estimated. The results of measurements were used for calculation model creation. By this model the electric fields and the energy distribution of ions were calculated, conditions which lead to energy distribution reduction to 2-3 eV were found. The optimal mode of gas inlet to the collision cell and the parameters of high-frequency power supply were chosen.

Keywords: ion source, creeping discharge, mass spectrometer, elemental analysis, collisional cell, dielectrics