

УДК Н01J27/02Н01J27/22

ИОННЫЙ ИСТОЧНИК С ПОЛЫМ КАТОДОМ В МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

© 2021 г. Г. Г. Сихарулидзе (Georg Fröhlich)*

Niedermayerstraße, 10, Landshut, Deutschland

**E-mail: g@sikharulidze.su*

Поступила в редакцию 19.03.2020 г.

После доработки 02.06.2020 г.

Принята к публикации 19.07.2020 г.

В работе предложен новый ионный источник тлеющего разряда на базе полого катода. Предлагаемый источник создает более плотную плазму, чем в ранее использовавшихся источниках тлеющего разряда. Экспериментально показано, что максимальная скорость катодного распыления проводящего твердого образца в полом катоде диаметром ~25 мм достигается, когда образец имеет форму стержня диаметром 2–4 мм, длиной 10–15 мм и размещен вдоль оси катодной полости. Установлено, что если на полость катода поместить крышку с отверстием, то вблизи отверстия формируется плазменный сгусток – “плазменная пробка”, которая оказывает сопротивление потоку аргона из полого катода. При этом давление в разрядной камере уменьшается, тлеющий разряд сосредоточивается в катодной полости. В результате уровень фона в источнике тлеющего разряда уменьшается на ~2 порядка. Рассмотрен механизм формирования и вытягивания ионов из ионного источника тлеющего разряда. Установлено, что из ионов, образованных в плазме тлеющего разряда, в источнике формируются два противоположно направленных ионных потока, один из них с энергией ионов 100 эВ и более. Эти ионы, ускоряясь в области катодного падения потенциала, направлены к катоду, бомбардируют анализируемый образец и распыляют его. Второй поток низкоэнергетических ионов вытягивается из той же области отрицательного свечения и транспортируется в противоположном направлении – к поверхности разрядной камеры-анода за счет амбиполярной диффузии. Эти ионы извлекаются из отверстия в анодной камере обычного ионного источника ускоряющим напряжением и используются для масс-спектрального анализа. Использование полого катода с “плазменной пробкой”, эффекта амбиполярной диффузии и модифицированной линзы Пирса позволяет увеличить светосилу источника тлеющего разряда более чем на порядок.

Ключевые слова: ионный источник, тлеющий разряд, плазма, отрицательное свечение, геттерирование, “плазменная пробка”, амбиполярная диффузия, линза Пирса.

DOI: 10.31857/S0044450221010138

Успехи элементного анализа различных веществ определяются разработкой и совершенствованием физических, инструментальных методов химического анализа. Для элементного анализа с высокой чувствительностью на протяжении многих лет почти использовали исключительно искровую масс-спектрометрию [1]. Высокочастотный искровой ионный источник в комбинации с масс-анализатором высокого разрешения позволял определять до 70 элементов в твердых матрицах и широко использовался в полупроводниковой промышленности. Однако нестабильность разряда, низкая воспроизводимость масс-спектров, невозможность использования электро-регистрации масс-спектров привели к снижению интереса к искровой масс-спектрометрии.

Наибольшую популярность в области элементного анализа в последние годы приобрели

новые инструментальные методы – атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС-ИСП) и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) [2–4]. МС-ИСП – современный высокочувствительный метод элементного анализа, позволяющий определять практически все элементы периодической системы в одной пробе за время около минуты. Нижняя граница определяемых содержаний в растворе лежит в диапазоне от нг/л (ppt) до мкг/л (ppb).

Оба метода – АЭС-ИСП и МС-ИСП – были разработаны и проявляют свои высокие аналитические характеристики лишь при анализе жидкостей. Следовательно, при использовании этих методов при анализе твердых веществ образцы должны быть полностью переведены в жидкость [5]. Анализируемый образец растворяют обычно в сверхчистой кислоте (или смеси кислот) и вво-

дят в прибор в жидком виде. Для интенсификации химической пробоподготовки используют системы микроволнового разложения [6]. Это усложняет анализ, так как некоторые объекты нерастворимы в кислотах и других растворителях (например, многие геологические вещества не растворяются до конца ни в одной кислоте).

Для растворения твердого вещества при анализе выполняют более десятка дополнительных операций, что требует применения сверхчистых реактивов. При растворении образца содержание определяемого вещества в пробе уменьшается приблизительно на два порядка. Кроме того, для уменьшения матричного эффекта пробу разбавляют дистиллированной водой, и содержание определяемого вещества снижается еще примерно на три порядка. В результате от рекордной чувствительности метода МС-ИСП остается немного — чувствительность от $10^{-10}\%$ падает до $10^{-5}\%$ и ниже. Пределы определения элементов в геохимических материалах методом МС-ИСП приведены в работах [7, 8].

Для повышения чувствительности анализа твердых веществ применяют дополнительную операцию — концентрирование примесей [9–11]. При этом сводится на нет еще одно достоинство метода МС-ИСП — его многоэлементность. В настоящее время нет метода, позволяющего сконцентрировать одновременно все определяемые элементы.

Очевидно, что необходим метод анализа, в котором операцию растворения образца можно было бы исключить и проводить прямой анализ твердых веществ. Наибольшими потенциальными возможностями для этого сегодня обладает масс-спектрометрия тлеющего разряда, которая позволяет проводить прямой анализ твердых веществ.

Тлеющий разряд был использован в масс-спектрометрии в первых же приборах около 100 лет назад. Однако впоследствии большее распространение получили источники с термоионизацией [12–15] и особенно источники с электронным ударом. Масс-спектрометры использовали в основном для изотопного анализа. Ионный источник тлеющего разряда долгое время применяли в масс-спектрометрии лишь для точного определения масс атомов и дефектов масс [16].

В то же время “забытый” в масс-спектрометрии тлеющий разряд широко использовали в эмиссионном спектральном анализе. Большое распространение получил в спектральном анализе тлеющий разряд в полом катоде.

Масс-спектрометрия тлеющего разряда возродилась в начале 1970-х годов [5], причем ее развитие протекало в разных направлениях. Так, использовали различные масс-анализаторы — в первых экспериментах анализаторы низкого раз-

решения (квадрупольные, времяпролетные, магнитные анализаторы с одинарной фокусировкой) [17]. Однако было установлено, что масс-спектр тлеющего разряда достаточно сложен, почти на каждой линии находятся мультиплеты, и анализаторы низкого разрешения не могут продемонстрировать потенциальные возможности источника тлеющего разряда. В результате перешли к применению масс-анализаторов высокого разрешения с двойной фокусировкой.

В 1985 г. был выпущен первый коммерческий масс-спектрометр с двойной фокусировкой VG 9000 [18] с простым диодным источником тлеющего разряда. Прибор показал высокие аналитические характеристики: стабильность сигнала, хорошую воспроизводимость результатов, высокую чувствительность на уровне ppb. Охлаждение источника жидким азотом позволило проводить анализ легкоплавких металлов, уменьшить уровень фона.

Стоимость масс-анализаторов с двойной фокусировкой в 3–5 раз выше, чем анализаторов низкого разрешения. Очевидно, это является сдерживающим фактором для приобретения и использования таких приборов.

В настоящее время в коммерческой продаже имеются три модели масс-спектрометров тлеющего разряда высокого разрешения (~ 10000 – 100000) с разными ионными источниками: ELEMENT GD от Thermo Scientific; the Astrum от Nu Instruments; AutoConcept GD90 от MSI (Mass Spectrometry Instruments Ltd.). В масс-спектрометре Element GD использован источник Гримма с разрядным током до 100 мА, в других масс-спектрометрах — обычный диодный источник с разрядным током 2–3 мА. Все источники имеют недостатки.

Тлеющий разряд — самостоятельный электрический разряд в газе с двумя холодными электродами — катодом и анодом. Около катода располагается темное катодное пространство. Ток разряда — 0.1 мА–1 А, напряжение разряда 300–5000 В. Разряд характеризуется термодинамической неравновесностью и квазинейтральностью образующейся плазмы. Температура электронов на 1–2 порядка превышает температуру ионов и нейтральных атомов. Наиболее важную роль в тлеющем разряде имеют только две его части: темное катодное пространство — область катодного падения напряжения и тлеющее свечение. В области тлеющего свечения происходит ударная ионизация молекул газа электронами. Образующиеся положительные ионы устремляются к катоду, выбивают из него новые электроны, которые снова ионизируют газ. Напряжение зажигания разряда зависит от рода газа, его давления, материала электродов и расстояния между ними. При возникновении разряда около катода появляется свечение. Это значит, что в разряде образовались

возбужденные атомы и ионы. Концентрация заряженных частиц в разряде с плоскопараллельными электродами $\sim 10^9\text{--}10^{10}\text{ см}^{-3}$, в полном катоде на 1–1.5 порядка выше. С увеличением тока интенсивность свечения возрастает. В масс-спектрометрии тлеющего разряда плазмообразующим газом обычно является аргон. В редких случаях используют другие благородные газы.

Плазменные источники тлеющего разряда давно и успешно используют в различных областях техники для преобразования в низкотемпературную плазму различных газов, жидкостей и твердых тел [19]. При этом применяют источники с планарной и квазипланарной конфигурацией электродов. При распылении проводящих образцов тлеющий разряд возбуждается при постоянном токе и напряжении, при распылении непроводящих образцов используют высокочастотное напряжение, иногда с наложением магнитного поля (магнетронное распыление) [20]. Эти источники используют также при элементном анализе твердых и жидких веществ в эмиссионном спектральном и масс-спектральном анализе. Все источники тлеющего разряда, использующие самостоятельный разряд без магнитного поля, функционируют в вакууме 1–100 Па.

В настоящей работе предпринята попытка разработать новый источник тлеющего разряда на базе полого катода для использования в масс-спектрометрии. Источник должен быть свободен от недостатков предыдущих ионных источников, обеспечивать на порядок большую светосилу и ионный ток, не иметь особых ограничений, связанных с геометрией образца и его размерами, быть максимально простым в изготовлении и эксплуатации, иметь низкий уровень фона, позволять проводить многоэлементный анализ твердых тел с высокими чувствительностью и производительностью.

СТАНДАРТНЫЕ ИСТОЧНИКИ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА.

ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ

Общая схема стандартного ионного источника тлеющего разряда, используемого в коммерческих масс-спектрометрах, показана на рис. 1 [21]. Такой ионный источник использовался в первых коммерческих масс-спектрометрах VG 9000. В металлическую разрядную камеру 1, которая является анодом, через изолятор 2 вводят анализируемый образец 3, являющийся катодом. Между катодом и анодом прикладывают разность потенциалов около 1 кВ через балластное сопротивление 30–100 кОм. В разрядную камеру напускают аргон (или другой инертный газ) до давления 1–100 Па. В результате между электродами зажигается тлеющий разряд. Непосредственно у катода располагается темное катодное пространство, а

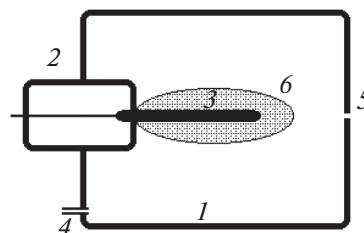


Рис. 1. Схема источника тлеющего разряда с квазипланарной конфигурацией электродов. 1 – разрядная камера, 2 – керамический изолятор, 3 – анализируемый образец, 4 – ввод аргона, 5 – отверстие для вытягивания ионов и откачки разрядной камеры, 6 – отрицательное свечение.

почти все остальное пространство разрядной камеры заполняет отрицательное свечение, которое наиболее интенсивно вблизи образца. Это свечение является низкотемпературной плазмой.

Ионы, образованные в плазме, бомбардируют поверхность образца и распыляют его. При уменьшении давления плазмообразующего газа напряжение на промежутке может значительно возрасти. Электрическое поле вытягивает из плазмы ионы, которые бомбардируют образец. Энергия иона, бомбардирующего анализируемый образец, определяется главным образом разностью потенциалов, которую прошел ион на последней длине свободного пробега перед образцом. Энергия, которую ион приобрел раньше, практически полностью теряется в предыдущих столкновениях с атомами газа. Ионы имеют разброс по энергиям из-за статистического характера процессов соударения и разброса длин свободного пробега. Разрядный ток в стандартном ионном источнике в процессе анализа не превышает 2–3 мА. Согласно данным [22, 23] концентрация заряженных частиц в плазме в этих условиях не превышает $10^8\text{--}10^9\text{ см}^{-3}$. Образованные ионы направляются к стенкам разрядной камеры, вытягиваются через отверстие 5, из них формируется ионный пучок, который поступает в масс-анализатор. Через то же отверстие 5 происходит откачка разрядной камеры. Диаметр отверстия менее 1 мм позволяет получить перепад давлений газа в разрядной камере и ионном источнике 3–4 порядка, что исключает пробой ускоряющего напряжения. Однако такой маленький диаметр отверстия не позволяет эффективно откачивать газы, адсорбированные на внутренних стенках разрядной камеры, которые десорбируются при ионной бомбардировке этих поверхностей. Для уменьшения фона источника используется его охлаждение жидким азотом, что приводит к резкому уменьшению производительности анализов.

В 1968 г. Гриммом [24] был предложен источник ионов для анализа плоских образцов методом

эмиссионного спектрального анализа. Впоследствии этот источник был доработан и использован в масс-спектрометрии — фирма “Thermo Fisher Scientific” на его основе разработала масс-спектрометр ELEMENT GD для анализа твердых тел только плоской конфигурации. Скорость натекания аргона в разрядную камеру достигает 0.3–0.5 л/мин, что, конечно, сильно нагружает вакуумную систему. При уменьшении скорости натекания аргона чувствительность масс-спектрометра резко падает. Источник Гримма позволяет анализировать только проводящие вещества. Одна из граней образца должна быть обязательно плоской с низкой шероховатостью, образец является одной из стенок вакуумной камеры, поэтому к форме и размеру образца предъявляют повышенные требования. Анализ высокоомных полупроводников в этом источнике невозможен.

Коэффициенты относительной чувствительности элементов в этой системе зависят от скорости ввода аргона в разрядную камеру. Этот факт также ограничивает использование источника, особенно в межлабораторных анализах.

Оба источника позволяли анализировать твердые образцы с предельной чувствительностью на уровне единиц ppb.

Существует еще один вид тлеющего разряда — разряд в полой катод, в котором процессы ионообразования протекают с большей эффективностью. Теории полого катода в настоящее время не существует. Небольшой обзор работ о полой катод, опубликованный в конце 60-х годов [25], в значительной степени устарел.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Полый катод и его модернизация для использования в масс-спектрометрии тлеющего разряда. Полая катод (ПК) позволяет получать плазму гораздо более высокой плотности и может генерировать более интенсивные электронные и ионные пучки. Общей теории процессов распыления, возбуждения и ионизации в ПК в настоящее время не существует, что свидетельствует о сложности процессов, протекающих в катодной полости. В то же время использование ПК в различных областях техники непрерывно расширяется.

Полый катод интенсивно применяли в эмиссионном спектральном анализе при элементном анализе твердых материалов [26]. Используемый в эмиссионном спектральном анализе ПК представляет собой цилиндрический стакан диаметром ~6 мм, высотой ~10 мм. Анализируемый образец в виде порошка, стружки или небольших кусочков размещали на дне и боковых поверхностях катодной полости и распыляли ионами. Однако такой способ размещения образца малопри-

годен для масс-спектрометрии. Разрушение образца, превращение его в стружку или порошок часто связано с техническими трудностями и обязательно приводит к неконтролируемым загрязнениям, не позволяет добиться увеличения чувствительности анализа. Это — основное препятствие при использовании полого катода для элементного анализа твердых тел в масс-спектрометрии. С другой стороны, размещение образца на дне и стенках катодной полости малоэффективно с точки зрения катодного распыления. Напряженность электрического поля и плотность тока бомбардирующих ионов в этих участках мала, соответственно низка и скорость распыления.

Для обычного источника с полым катодом образец может представлять собой порошок или кусочки, расположенные на дне полого катода. В некоторых случаях ПК изготавливают непосредственно из анализируемого образца, как предложено в работе [27], что сильно ограничивает выбор материала образца. Кроме того, ПК не позволяет проводить элементный анализ непроводящих образцов. Однако такой простейший катод непригоден для использования в масс-спектрометрии из-за очень высокого уровня фона и низкой скорости распыления анализируемого образца. Для предлагаемого нового ионного источника тлеющего разряда полая катод был существенно модернизирован [28].

Анализируемый образец *1* в виде стержня диаметром 2–4 мм расположен вдоль оси катодной полости и вставляется в отверстие в дне катода (рис. 2). Внешний диаметр катода *1* — 25 мм, глубина внутренней полости ~12–15 мм. Через отверстие *2* в дне катода вводится плазмообразующий газ (обычно аргон). Пространство в катодной полости состоит из двух полых цилиндрических катодных слоев *2* и *3* и слоя отрицательного свечения *4*. Темные катодные слои примыкают к образцу и внутренней стенке полого катода. Толщина катодного слоя у образца в несколько раз меньше, чем у стенки катода. Между катодными слоями располагается слой отрицательного свечения. При уменьшении давления газа в полой катод увеличивается толщина катодных слоев, соответственно уменьшается толщина слоя отрицательного свечения вплоть до его полного вытеснения из катодной полости.

При возникновении разряда вокруг образца формируется катодный слой и темное катодное пространство. Напряженность электрического поля вблизи образца выше, чем вблизи стенок полого катода. Напряжение между полым катодом и разрядной камерой 350–600 В, ток разряда до 100 мА. Использование образца в виде стержня наиболее приемлемо для металлургических образцов; в этом случае необходима минимальная механическая обработка образца. Как показали эксперименты и полученные масс-спектры, скорость распыле-

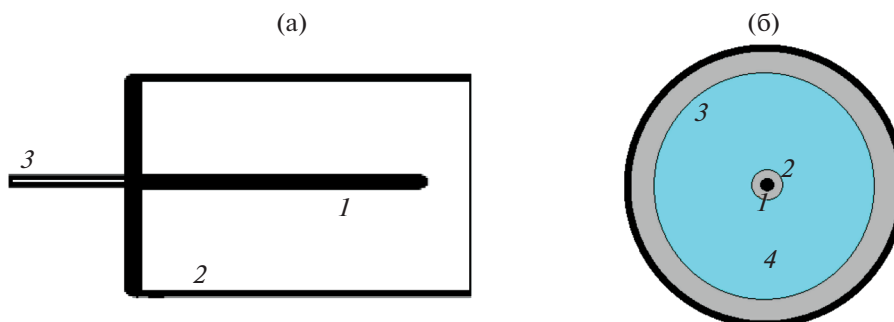


Рис. 2. Модернизированный полый катод. (а): 1 – образец вдоль оси полого катода, 2 – полый катод, 3 – капилляр для ввода аргона. (б): 1 – образец, 2, 3 – темное катодное пространство, 4 – отрицательное свечение.

ния анализируемого образца в тлеющем разряде на 1–1.5 порядка выше, чем скорость распыления дна и стенок полого катода. Скорость распыления стенок катода можно, по-видимому, дополнительно уменьшить, используя в качестве материала катода труднораспыляемые металлы (графит, тантал, вольфрам и т.д.). На темных катодных слоях сосредоточено почти полное разрядное напряжение (до 90%). Это напряжение одинаково для обоих катодных слоев. Однако напряженность поля, которая определяется толщиной темных катодных слоев, различна. Напряженность поля в катодном слое у образца в несколько раз выше, чем в слое у стенки катода.

Плазма отрицательного свечения образуется за счет преобразования энергии электронов, эмитируемых катодом и ускоренных в области катодного падения, в энергию возбуждения и ионизации атомов и хаотического движения электронов. Эти вопросы рассмотрены достаточно подробно [29]. Электрическое поле проникает в неизотермическую плазму отрицательного свечения на глубину, приблизительно равную дебаевскому радиусу [30]:

$$r_D = \left[\frac{k T_e k T_p}{4 \pi e_0^2 (n_{e0} k T_p + n_{p0} Z^2 k T_e)} \right]^{-1/2},$$

где k – постоянная, T_e и T_p – электронная и ионная температуры, n_{e0} и n_{p0} – концентрации электронов и ионов в плазме, Z – заряд ионов.

Из этого слоя электрическое поле вытягивает ионы, ускоряет их до нескольких десятков вольт, и ионы бомбардируют поверхность катода. Плотность ионного тока на стенку катода можно определить из выражения [26]:

$$j_i = 0.4 e n_i (2k T_e / M)^{1/2} = 8 \times 10^{-16} n_e (T_e / \mu)^{1/2} = (4/9) \epsilon_0 (2e / M)^{1/2} U_0^{3/2} / d^2,$$

где M – масса, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, d – ширина темного катодного пространства.

Таким образом, плотность ионного тока на внутреннюю стенку полого катода обратно пропорциональна квадрату ширины темного катодного пространства или прямо пропорциональна квадрату напряженности электрического поля в темном катодном пространстве. Ширина темного катодного пространства обратно пропорциональна давлению газа в полости катода. В результате в полом катоде одновременно происходят бомбардировка и распыление анализируемого образца и внутренних стенок полого катода. Однако скорость распыления образца приблизительно на два порядка больше, чем стенок полого катода. Скорость распыления стенок катода можно, по-видимому, дополнительно уменьшить, используя в качестве материала катода труднораспыляемые металлы (тантал, вольфрам и т.д.). Этот вопрос требует дальнейших, более подробных исследований.

На рис. 3 приведено изображение медного образца в сканирующем электронном микроскопе после его распыления ионами аргона в течение 15 мин при разрядном токе 100 мА. Увеличение $\times 20$. Скорость распыления медного образца при таком разрядном токе составляет около 20 мг/ч. Образец распыляется равномерно, неоднородности сглаживаются, в процессе распыления сохраняется его первоначальная форма – уменьшаются лишь длина и диаметр.

На рис. 4 показана поверхность того же медного образца в электронном микроскопе при увеличении $\times 2700$. В результате катодного распыления обнажается структура образца, на поверхности появляются острия и выступы размерами до 10 мкм.

Распыленные атомы диффундируют в низкотемпературную аргоновую плазму, окружающую образец. Часть из них ионизируются. С увеличением разрядного тока степень ионизации плазмы в полом катоде возрастает. Соответственно возрастает интенсивность сигнала. Рис. 5 (кривая 1) иллюстрирует рост ионного тока аргона (плазмообразующий газ) при увеличении разрядного тока от 3 до 100 мА, т.е. ионный ток аргона возрастает приблизительно на два порядка. На кривой 2

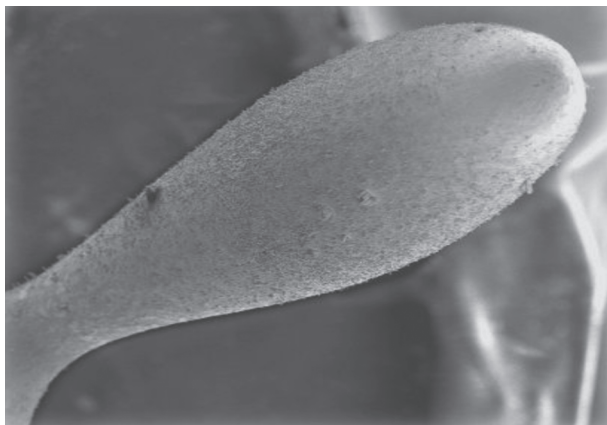


Рис. 3. Образец меди после травления в полном катоде в течение 15 мин при разрядном токе 100 мА. Увеличение $\times 20$.

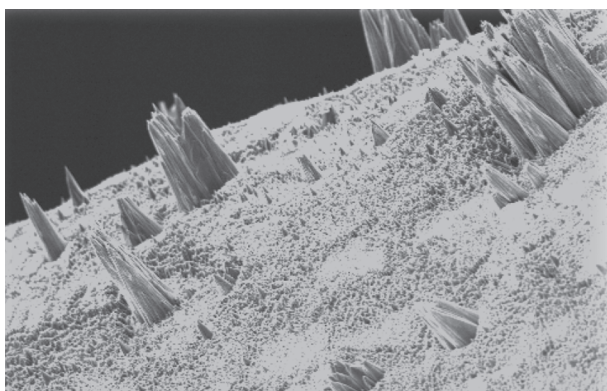


Рис. 4. Участок поверхности образца меди после травления в полном катоде в течение 15 мин при разрядном токе 100 мА. Увеличение $\times 2700$.

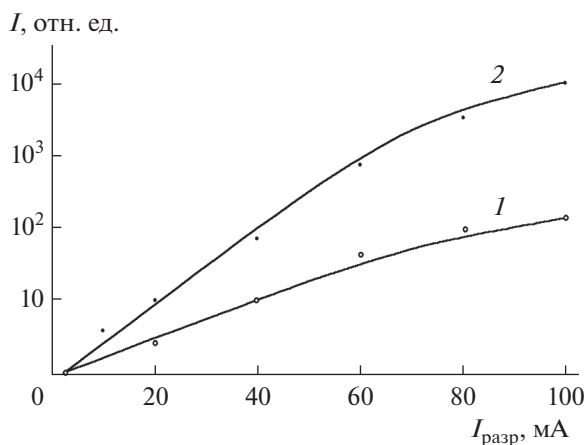


Рис. 5. Зависимость амплитуды ионного тока от тока разряда. 1 – ионный ток аргона, 2 – ионный ток меди (матрицы).

рис. 5 можно наблюдать рост интенсивности ионов меди (анализируемый образец) с увеличением разрядного тока. Ионный ток меди возрастает почти на 4 порядка. Такой значительный рост интенсивности ионов образца определяется как увеличением степени ионизации плазмы, так и увеличением скорости катодного распыления материала образца.

Известно [16], что концентрация заряженных частиц в тлеющем разряде при токе разряда 2–3 мА не превышает 10^9 – 10^{10} см⁻³, а степень ионизации атомов аргона составляет тысячные доли процента. На рис. 6 показано изменение отношения ионов аргона и меди (Ag^+/Cu^+) с ростом разрядного тока. Очевидно, что с ростом разрядного тока увеличивается степень ионизации плазмообразующего газа. При разрядных токах 100 мА она может достигать десятых долей процента, а концентрация заряженных частиц возрастает до 10^{11} см⁻³. Такая концентрация заряженных частиц позволяет значительно увеличить извлекаемый из источника ионный ток.

Плазменная пробка в полном катоде. В настоящей работе проведены исследования ПК с целью его последующего использования в масс-спектрометрии тлеющего разряда для элементного анализа твердых, жидких и газообразных веществ. Общая схема экспериментов представлена на рис. 7. Для визуального обследования и изучения некоторых характеристик катода использовали вакуумную установку. Полный катод 1 введен в металлический объем 3, являющийся анодом, через изолятор 2. Камеру откачивали диффузионным насосом 4. В полный катод с помощью перистальтического насоса по трубопроводу 5 внутренним диаметром 2 мм вводили буферный газ – аргон. Давление в разрядной камере определяется скоростью ввода газа в полный катод и скоростью его откачки из разрядной камеры. Давление в полном катоде контролировали термомпарным манометром 6, давление в вакуумной камере – термомпарным и

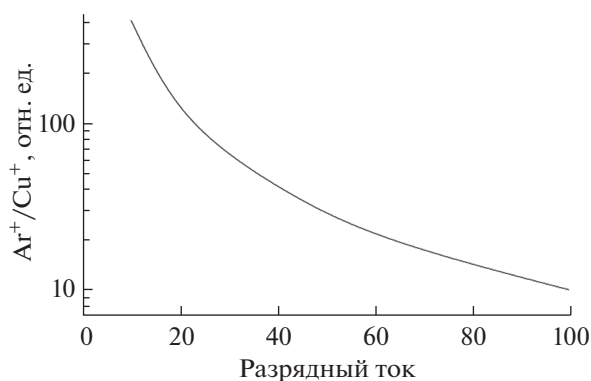


Рис. 6. Изменение отношения ионов аргона и меди Ag^+/Cu^+ с ростом разрядного тока.

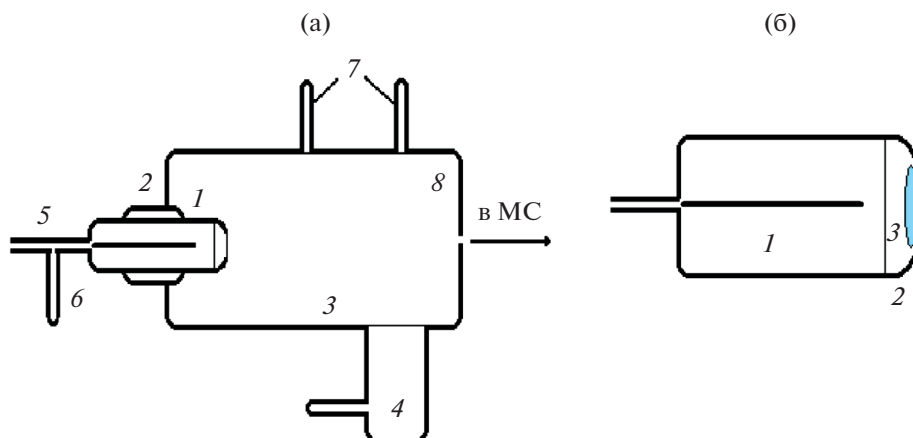


Рис. 7. (а) Схема экспериментов с полым катодом в вакуумной камере: 1 – полый катод, 2 – изолятор, 3 – вакуумная камера, 4 – диффузионный насос, 5 – капилляр для ввода аргона, 6 – термопарная лампы, 7 – термопарная и ионизационная лампы, 8 – отверстие для вытягивания ионов. (б) Полый катод: 1 – катодная полость, 2 – колпачок на вершине полого катода, 3 – плазменный пузырь. МС – масс-спектрометр.

ионизационным манометрами 7. Вакуумная система установки позволяла откачивать объем и полый катод до 10^{-4} Па. На катод подавали отрицательное напряжение до 3 кВ от высоковольтного выпрямителя через балластное сопротивление. Ионы, образованные в вакуумной камере, вытягивались через отверстие 8, их можно было анализировать в масс-спектрометре.

На сегодня разработано множество конструкций полого катода для различных целей. В настоящей работе использовали классический вариант такого катода – полый цилиндр, закрытый с одного из концов крышкой (так называемое “дно полого катода”). Через дно по капилляру в полый катод и соответственно в вакуумную камеру непосредственно из атмосферы вводили плазмообразующий газ (обычно аргон). Разряд в полом катоде подчиняется законам подобия, поэтому его размеры не критичны. В эмиссионной спектроскопии используют полые катоды внутренним диаметром 4–6 мм и глубиной полости до 10 мм. В наших экспериментах использован полый цилиндрический катод внутренним диаметром 23 мм и глубиной полости до 15 мм. При больших разрядных токах и продолжительных экспериментах катод можно было охлаждать жидким азотом.

Если при низком давлении газа в вакуумной камере (около 1 Па) на полый катод подать напряжение 3–4 кВ и постепенно увеличивать давление газа, то возникает высоковольтный разряд с полым катодом. При увеличении давления газа разрядный ток постепенно увеличивается, а напряжение падает (рис. 8, кривая 1). При достижении вакуума 10–20 Па напряжение резко падает до 400–450 В, разрядный ток возрастает до 10–50 мА в зависимости от величины балластного сопротивления, разряд переходит в низковольтную стадию.

В катодной полости возникает отрицательное свечение, которое отделяется от стенок тонким слоем темного катодного пространства. При дальнейшем увеличении разрядного тока напряжение на катоде почти не меняется (глюющий разряд имеет свойства стабилизатора напряжения). Давление газа можно увеличивать до нескольких десятков и даже сотен Па, при этом характер разряда не меняется, разрядный ток стабилизируется, диаметр отрицательного свечения в катодной полости увеличивается за счет уменьшения ширины темного катодного пространства. Давление газа в полом катоде и вне его приблизительно одинаково. Картина разряда повторяется в обратной последовательности при уменьшении

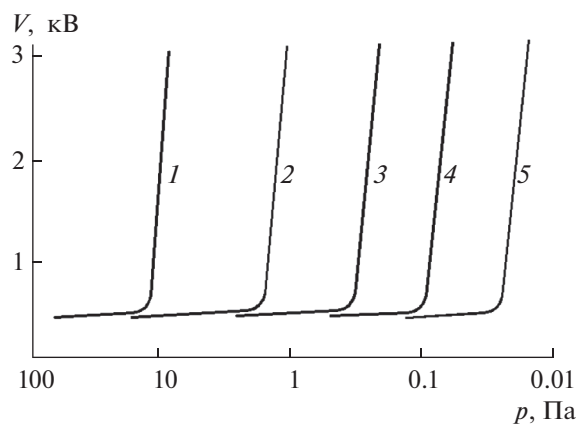


Рис. 8. Зависимость напряжения на полом катоде от давления в вакуумной камере при изменении диаметра отверстия в колпачке. 1 – полый катод без колпачка, 2 – диаметр отверстия в колпачке 15 мм, 3 – диаметр отверстия 10 мм, 4 – диаметр отверстия 6 мм, 5 – диаметр отверстия 4 мм.

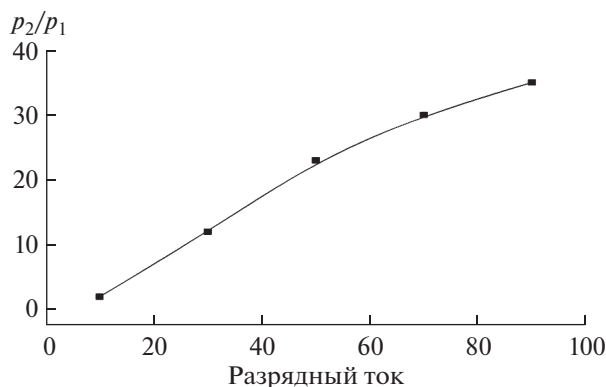


Рис. 9. Зависимость перепада давлений в катодной полости и вакуумной камере от разрядного тока.

давления газа. Аналогичные характеристики можно получить и при других токах разряда.

Низковольтный режим тлеющего разряда в полом катоде с образцом на его оси стабилен при давлении плазмообразующего газа в камере более чем 8–10 Па. При меньшем давлении газа в катодной полости плазма вытесняется из катода, и разряд переходит в высоковольтную стадию, т.е. при такой конструкции полого катода наименьшее давление в полости катода и окружающем пространстве определяется внутренним диаметром полого катода. Однако если на вершину полого катода надеть колпачок с отверстием, то соотношение давлений газа в катодной полости и вне ее могут существенно различаться [31, 32]. На рис. 8 (кривые 2–5) представлены характеристики полого катода в координатах давление–напряжение разряда при наличии колпачка на вершине полого катода. Напряжение на полом катоде, как и в обычном диоде, определяется материалом катода и видом плазмообразующего газа. Кривая 2 – характеристика катода, на вершине которой находится колпачок с отверстием 15 мм (внутренний диаметр полого катода 23 мм). Даже такое относительно большое отверстие позволяет уменьшить давление в вакуумной камере в 3–4 раза. Кривая 3 – характеристика катода при отверстии в колпачке 10 мм, кривая 4 – 6 мм, кривая 5 – 4 мм. Максимальная разность давлений газа внутри и вне катодной полости составила два с половиной–три порядка при диаметре отверстия в колпачке 4 мм. Давление в вакуумной камере (вне катода) уменьшалось до $(3-4) \times 10^{-2}$ Па. Дальнейшее уменьшение диаметра отверстия не влияло на разность давлений. Таким образом, проведенные измерения показали, что при наличии колпачка на полом катоде давление газа в полости катода всегда выше, чем вне катода. Разность давлений зависит от диаметра отверстия в колпачке и почти не зависит от абсолютной величины давления. Нижняя граница давления в полом катоде

определяется его геометрическими размерами (внутренним диаметром полости), уменьшение этого давления ниже определенной величины ведет к исчезновению разряда из полости катода. Причина наблюдаемого эффекта заключается в том, что при наличии колпачка на вершине катода в непосредственной близости от отверстия образуется плазменный пузырь 3 (рис. 7б), который играет роль пробки и препятствует свободному вытеканию газа из полости катода. Его можно наблюдать через отверстие в колпачке. Размеры плазменного пузыря близки к размерам отверстия, причем наличие или отсутствие образца на оси полого катода никакой роли для величины перепада давлений не играет. При низком давлении из отверстия в колпачке выходит широко расходящийся плазменный факел, с уменьшением давления его расходимость уменьшается, он трансформируется в струю голубого цвета длиной 3–4 см. Плазменная струя может являться источником электронов и ионов.

Перепад давлений между катодной полостью и вне ее зависит также от величины разрядного тока. С увеличением разрядного тока перепад давлений возрастает (рис. 9). В этом эксперименте использовали полый катод с колпачком. Диаметр отверстия в колпачке составлял 9 мм при диаметре катодной полости 23 мм.

Таким образом был обнаружен эффект образования плазменной пробки в полом катоде, на вершине которого установлен колпачок с отверстием. Плазменная пробка обеспечивает перепад давлений до трех порядков величины между катодной полостью и вакуумной камерой.

При обычном масс-спектральном анализе твердых тел используют катод с диаметром отверстия в колпачке 15 мм. Такое отверстие позволяет уменьшить скорость ввода аргона в источник приблизительно в три раза. Обычная двухлитровая бутылка из под Кока-Колы, заполненная аргоном, достаточна для работ на масс-спектрометре в течение недели, соответственно улучшается вакуум непосредственно в ионном источнике вне полого катода. В масс-спектре наиболее интенсивными являются линии Ag и AgH и двухзарядного аргона, они более чем на порядок превышают линию анализируемой матрицы.

Если увеличить давление аргона в полом катоде (увеличить скорость ввода аргона в полый катод), то при разрядном токе 70–80 мА характер масс-спектра кардинально меняется. Амплитуда линии аргона, воды и углеводородов резко уменьшается (приблизительно в 100–200 раз) и возрастает относительная интенсивность линии меди (матрицы) (рис. 10).

Амплитуда ионного тока меди более чем на два порядка превышает амплитуду ионного тока аргона. Это совершенно необычный факт, который

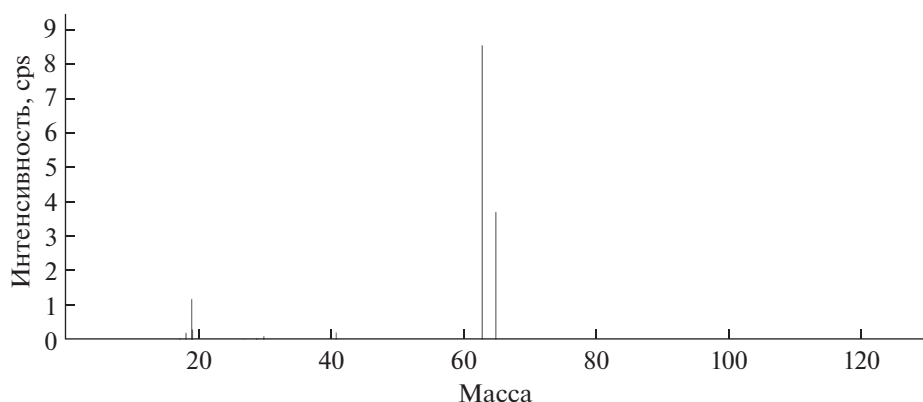


Рис. 10. Масс-спектр образца меди.

никогда не встречался в других источниках тлеющего разряда. Он свидетельствует о том, что плазма тлеющего разряда в полном катоде приближается к состоянию локального термодинамического равновесия. На рис. 10 приведен один из таких спектров. Однако этот эффект наблюдался при анализе и других металлов (Fe, Co, Ta, Nb и т.д.). Этот факт более подробно будет рассмотрен в наших будущих работах.

Фон источника тлеющего разряда и пути его уменьшения. В масс-спектре высокого разрешения при использовании стандартного ионного источника тлеющего разряда почти каждому массовому числу, даже в области тяжелых масс, соответствует мультиплет, состоящий из линий различной интенсивности. Иногда эти линии хорошо разделены, иногда они перекрываются в той или иной степени, и это вносит осложнения в анализ. Высокая разрешающая способность масс-анализатора не всегда позволяет уверенно отделить аналитическую линию от фоновой. При наличии мультиплетов приблизительно одинаковой интенсивности и достаточно высоком разрешении “хвосты” соседних линий в той или иной степени накладываются друг на друга, а при большой разнице в интенсивностях “хвост” наиболее интенсивной линии накладывается на соседнюю и может полностью ее закрыть. Чтобы освободиться от таких наложений, необходимо увеличивать разрешающую способность анализатора, однако увеличение разрешающей способности не может быть беспредельным. Оно, как правило, всегда связано с уменьшением светосилы и потерей чувствительности. Рабочая разрешающая способность на уровне 3000–5000 вполне достаточна для разрешения подавляющего числа мультиплетов, даже когда интенсивности линий различаются в десятки и сотни раз. При такой разрешающей способности светосила масс-анализатора еще достаточна для проведения анализов с чувствительностью на уровне десятков и единиц ppb.

Однако если интенсивности аналитической и фоновой линий различаются на три–пять порядков, то очевидно, что для получения надежных аналитических результатов в масс-спектрометрии тлеющего разряда только высокого разрешения недостаточно, необходимо также уменьшать уровень фона ионного источника. При измерении изотопных отношений масс-спектральные линии должны быть максимально свободны от наложений. К сожалению, проблеме фона до сих пор уделялось мало внимания. Трудно найти работу, в которой бы сколько-нибудь подробно рассматривался этот вопрос.

Уровень фона ионного источника тлеющего разряда намного выше уровня фона других плазменных ионных источников. Он на 4–5 порядков выше, чем уровень фона ИСП-источника. В связи с этим при использовании источника тлеющего разряда с квадрупольными масс-анализаторами чувствительность анализа 1 ppm достижима лишь в редких случаях – после тщательной очистки разрядной камеры, продолжительного предварительного травления, использования безмасляной системы откачки, охлаждения разрядной камеры жидким азотом и т.д. Эти операции резко снижают производительность анализов, но даже и в случае принятия этих мер не удается освободиться от влияния фона на результаты анализа, особенно при чувствительности на уровне единиц и десятков ppb.

Плазма контактирует с внутренними поверхностями деталей разрядной камеры, “лежит” их, десорбируя слабо связанные с поверхностью загрязнения. В разрядной камере плазма ведет себя как сплошная среда, состоящая из заряженных частиц обоих знаков. Это электроны, положительные и отрицательные ионы и нейтральные частицы, которые часто благодаря процессам перезарядки имеют значительную энергию. Этой энергии вполне достаточно, чтобы десорбировать любые физически адсорбированные на поверх-

ности анода загрязнения. Для увеличения чувствительности анализа повышают давление плазмообразующего газа, при этом увеличивается и десорбция загрязнений, так как возрастает концентрация плазмы в разрядной камере. Загрязнения могут десорбироваться также за счет электронно-стимулированной десорбции при бомбардировке анода интенсивными электронными пучками с энергией в несколько сотен электронвольт. Углеводороды под воздействием электронной бомбардировки полимеризуются и затем долгое время остаются источником загрязнений.

Таким образом, в полость разрядной камеры непрерывно поступают вещества, адсорбированные на ее стенках. Интенсивность линий этих молекул может быть значительной. Именно эти вещества и газы, содержащиеся в аргоне, определяют уровень фона ионного источника.

Для удаления влаги и газов необходимо прогревать образец и разрядную камеру. Кроме того, образец перед анализом расплющивают в тлеющем разряде. Однако эти меры могут быть эффективными лишь в том случае, если десорбируемые загрязнения удаляются, откачиваются вакуумной системой источника. Но трудно ожидать высокого уровня эффективности этих мер при откачке через отверстие диаметром менее 1 мм. В итоге все загрязнения перемещаются с поверхности образца на внутреннюю поверхность разрядной камеры и конденсируются на этой поверхности. Ионный источник тлеющего разряда практически является замкнутой системой, и удаление из нее загрязнений связано с большими трудностями.

Уменьшение фона источника тлеющего разряда с полым катодом осуществляли комплексом методов поэтапно.

1. В стандартном источнике тлеющего разряда с планарной конфигурацией газоразрядная плазма заполняет весь объем разрядной камеры. В источнике с полым катодом плазма сосредоточена в небольшом объеме катодной полости (около $1-2 \text{ см}^3$). В этом объеме выделяется почти вся вводимая в разряд мощность. Экспериментальные исследования показали, что интенсивность линий углеводородов и газовых молекул падает с увеличением разрядного тока. Это вызвано Джоулевым нагревом низкотемпературной плазмы отрицательного свечения проходящим разрядным током.

Как известно, плазма в области отрицательного свечения является неравновесной. Температура электронов при разрядном токе 1 мА составляет несколько эВ, в то время как температура ионов мало отличается от комнатной. С ростом разрядного тока увеличивается число кулоновских взаимодействий и неупругих столкновений, электроны передают свою энергию ионам и атомам, увеличивается плотность плазмы. Атомы возбуждаются, химические связи в молекулах разру-

шаются (энергия разрыва химических связей в молекулах углеводородов около $100 \text{ ккал/моль} \approx 4 \text{ эВ}$, что гораздо меньше их потенциала ионизации [22]). При разрядном токе 50–100 мА интенсивность линий углеводородов падает в 10–100 раз. Одновременно увеличивается интенсивность двух- и трехзарядных линий аргона, но эти линии не усложняют масс-спектр.

2. В результате проведенных экспериментов обнаружено, что если на вершине полого катода установить колпачок с отверстием (рис. 5), то между внутренней полостью катода и окружающим пространством устанавливается разность давлений плазмообразующего газа. Причиной разности давлений является “плазменная пробка”, формирующаяся в полой катодной полости непосредственно перед отверстием в колпачке. Величина разности давлений определяется диаметром отверстия в колпачке и может достигать трех порядков при диаметре отверстия 4 мм и диаметре катодной полости 20 мм. При внутреннем диаметре полого катода 23–25 мм и диаметре отверстия в колпачке 16 мм давление аргона в разрядной камере почти на порядок меньше, чем в катодной полости. Такая конструкция полого катода позволяет резко уменьшить расход аргона и нагрузку на вакуумную систему. Дальнейшее уменьшение диаметра отверстия в колпачке позволяет увеличить перепад давлений, но при этом уменьшается сигнал от анализируемого образца, поэтому выбранный диаметр отверстия в колпачке можно считать оптимальным. Скорость ввода аргона выбирают такой, чтобы напряжение разряда составляло 0.5–0.7 кВ. При этом условии интенсивность отрицательного свечения и плотность плазмы в разрядной камере за пределами полого катода уменьшается, соответственно уменьшается количество десорбируемых загрязнений, в результате интенсивность линий газовых примесей и углеводородов уменьшается еще на порядок.

3. Выше отмечено, что откачка десорбируемых загрязнений из разрядной камеры неудовлетворительна. В таких случаях в ламповой электронике давно и успешно используют геттерную откачку. Во всех электровакуумных приборах для сохранения в них рабочего вакуума даже при их нагреве в рабочем режиме используют геттеры, которые распыляют в баллонах электронных ламп после их отпайки от вакуумной системы. Геттеры химически связывают адсорбированные газы и углеводороды, при этом образуются карбиды, нитриды, гидриды, оксиды, причем энергия образующейся связи может превышать энергию связи при физической адсорбции более чем на порядок [33].

Этот подход может быть использован и в ионном источнике тлеющего разряда с полым катодом. Полый катод неизбежно распыляется в таком источнике. Если полый катод или колпачок

на вершине катода изготовить из геттерного материала, то геттер будет расплываться и связывать адсорбированные газы, причем расплытие будет протекать непрерывно, т.е. слой геттера будет постоянно возобновляться.

В качестве геттера обычно используют тугоплавкие металлы: Ti, V, Co, Zr, Nb, Mo, W, Ta, а также Ba, Th. С точки зрения масс-спектрометрии для уменьшения интерференции с аналитическими линиями наиболее целесообразно использовать металлы с минимумом изотопов – V, Co, Nb, Ta.

Для оценки аналитических характеристик нового источника с полым катодом, его пригодности для элементного анализа проверили стабильность аналитического сигнала на стандартных образцах меди с содержанием элементов на уровне 1–30 ppm. На рис. 11 показана стабильность сигнала нескольких элементов, содержащихся в образце в течение 2000 с. Этого времени более чем достаточно, чтобы получить несколько десятков масс-спектров анализируемого образца. Интенсивности линий всех элементов сохраняют высокую стабильность (относительное стандартное отклонение в пределах 2–10%) за исключением мышьяка; повышенная нестабильность его сигнала, по-видимому, связана с его летучестью или неомогенностью. Высокая стабильность сигнала позволяет также измерять изотопные отношения элементов. Предварительные эксперименты показали, что измерение изотопных отношений элементов с точностью до сотых долей процента не представляет трудностей. Для измерения изотопных отношений с более высокой точностью необходимы более детальные исследования. Таким образом, рис. 11 можно использовать как критерий, свидетельствующий о применимости ионного источника с полым катодом для элементного анализа проводящих твердых веществ.

При получении масс-спектра, приведенного на рис. 12, использовали весь комплекс средств по уменьшению уровня фона источника с полым катодом. Полученный результат достигнут после 15-минутного расплывания полого катода из ниобия вместе с образцом при разрядном токе 100 мА. Катодный узел охлаждали только проточной водопроводной водой. В масс-спектре присутствуют только линии одно- и двухзарядного аргона, анализируемого образца (меди) и материала полого катода (ниобия). Интенсивность линии ниобия меньше, чем меди, несмотря на то, что площадь поверхности полого катода гораздо больше, чем образца. При уменьшении разрядного тока интенсивность фоновых линий быстро увеличивается. Как показывают эксперименты, интенсивность линий молекулярных ионов и углеводородов уменьшается в 100–200 раз при токе разряда 100 мА. Следует отметить, что при получении

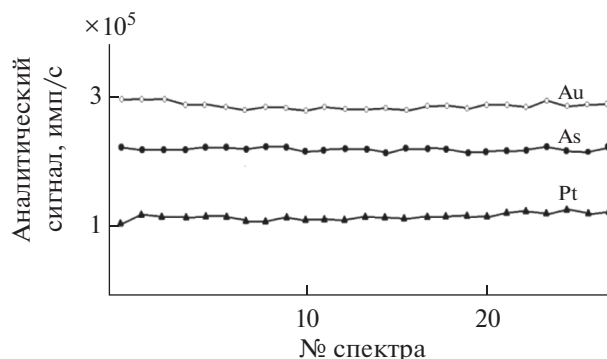


Рис. 11. Стабильность сигнала некоторых элементов при использовании ионного источника с полым катодом.

масс-спектра никаких мер по охлаждению разрядной камеры жидким азотом не принимали. Также не выполняли тщательную очистку поверхностей разрядной камеры и образца от загрязнений. Ионный источник предварительно откачивали обычным форвакуумным насосом, а затем турбомолекулярным насосом.

Формирование ионного пучка. Разрядная камера всех ионных источников тлеющего разряда всегда выполнена из металла и является анодом. Ионный пучок, анализируемый в масс-спектрометре, извлекается из отверстия в аноде, что кажется противоестественным, так как анод имеет положительный потенциал по отношению к катоду, и положительные ионы, образованные в тлеющем разряде, должны электрическим полем направляться из плазмы именно к катоду с отрицательным потенциалом и бомбардировать его. Электрическое поле, прикладываемое к разрядному промежутку, не может направлять положительные ионы от отрицательного свечения к аноду.

В обычном тлеющем разряде между катодом и анодом располагается несколько структур разряда: темное катодное пространство, отрицательное свечение, положительный столб и темное анодное пространство. В некоторых случаях при недостатке места (при вакууме ~10 Па и ниже) положительный столб может отсутствовать (такой разряд обычно используют в масс-спектрометрии тлеющего разряда). На темном катодном пространстве падает почти все напряжение, приложенное к разряду. В то же время напряжение между плазмой (отрицательное свечение или положительный столб) и анодом не превышает нескольких вольт. Райзер полагает [23], что анод отталкивает положительные ионы и притягивает электроны, в результате анодный слой обеднен ионами. Аналогичной точки зрения придерживается Грановский [22] и др.

В источнике тлеющего разряда на базе полого катода рабочее давление аргона в катодной поло-

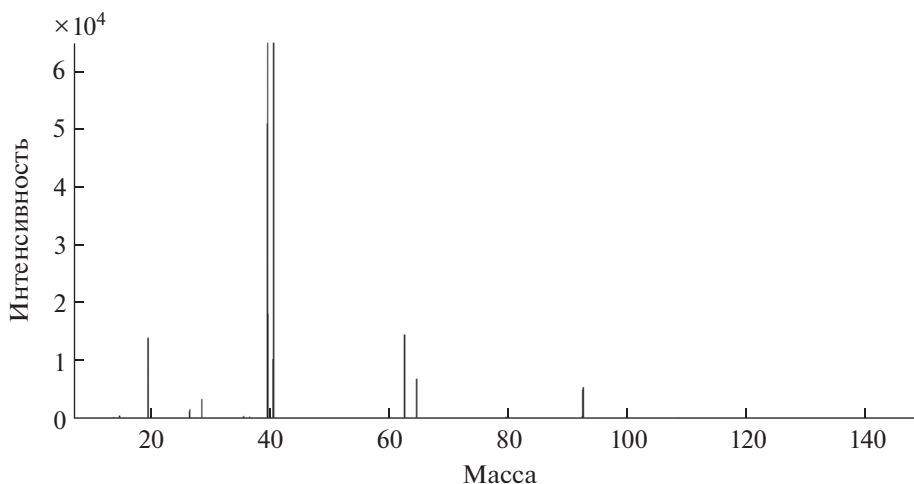


Рис. 12. Масс-спектр образца меди с полым катодом из ниобия.

сти диаметром 15–18 мм составляет 10–20 Па. При этом давлении положительный столб не проникает в катодную полость. В ней располагаются лишь катодные части тлеющего разряда: катодный слой и темное катодное пространство вблизи внутренних стенок. Отрицательное свечение заполняет всю остальную полость. Электроны осциллируют между внутренними стенками катодной полости. Они возбуждают и ионизируют атомы аргона и распыленные атомы в области отрицательного свечения.

Напряжение, приложенное к полую катоду, вытягивает из плазмы отрицательного свечения положительные ионы, а из катода электроны. Напряженность поля в темном катодном пространстве высока, в результате ионы приобретают энергию в несколько десятков вольт, бомбардируют и распыляют катод.

В ионном источнике тлеющего разряда катод действительно подвергается интенсивной бом-

бардировке ионами. Энергия ионов достаточна, чтобы разрушить связи между атомами в кристаллической решетке анализируемого материала и распылить материал катода. С другой стороны, экспериментально установлено, что из отверстия в аноде диаметром 1 мм легко можно извлечь ионный ток амплитудой в десятки мкА, т.е. плотность ионного тока на внутреннюю поверхность анода достигает несколько мА/см², что сравнимо с плотностью ионного тока на катод.

Наличие большого количества ионов у анода свидетельствует о том, что в ионном источнике тлеющего разряда практически имеются два сравнимых по величине ионных потока из плазмы: один поток высокоэнергетичных ионов бомбардирует катод и распыляет его, распыленные нейтральные атомы диффундируют в плазму и ионизируются. Второй низкоэнергетичный ионный поток направлен к аноду, несмотря на то, что анод имеет небольшой положительный потенциал по отношению к плазме. Этот ионный поток создается за счет амбиполярной диффузии электронов и ионов. В электрическом поле к аноду движется именно электронный поток, а ионы увлекаются этим потоком. Это явление хорошо известно в физике плазмы [29] (рис. 13). Электроны эмитируются катодом при его бомбардировке ионами, электроны и ионы образуются в плазме отрицательного свечения при ионизации плазмообразующего газа и распыленных атомов. В электрическом поле, направленном от катода к аноду, электроны диффундируют к аноду.

Еще более наглядно амбиполярная диффузия проявляется в источниках с полым катодом, в которых полый катод и анод разделены в пространстве (рис. 14). Можно создать условия, когда тлеющий разряд почти полностью сосредоточен в полости катода [23]. При этом вакуум в простран-

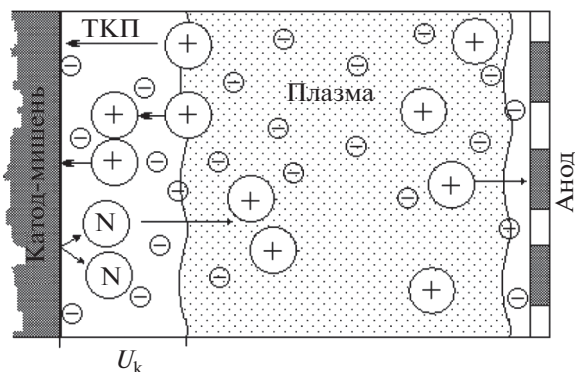


Рис. 13. Тлеющий разряд между катодом и анодом. ТКП – темное катодное пространство, U_k – катодное падение напряжения.

стве, окружающем катод, составит 0.1–0.01 Па (при таком давлении разряд практически отсутствует). Концентрация заряженных частиц в промежутке анод–катод составляет 10^{10} – 10^{11} см⁻³. В полом катоде она может достигать 10^{12} см⁻³.

Заряженные частицы, покидающие полый катод в виде плазмы, не разделяются в пространстве, масштаб разделения ограничен радиусом Дебая:

$$R_D = \left(kT / 4\pi n e^2 \right)^{1/2},$$

который в тлеющем разряде при давлении аргона ~10 Па не превышает сотых–тысячных долей сантиметра. Потенциал между катодом и анодом достигает 1 кВ. Очевидно, ионы даже с энергией в десятки электрон-вольт не могут преодолеть такой барьер. Ионы могут достигать поверхности анода только за счет амбиполярной диффузии.

Амбиполярная диффузия – это совместный диффузионный перенос электронов и ионов в направлении уменьшения их концентрации. В каждой точке объема плазмы электронный и ионный потоки равны и могут отличаться лишь на постоянную величину:

$$\Gamma_e = \Gamma_i + \Gamma_0,$$

где $\Gamma_0 = \text{const}$ – так называемый “сквозной поток”.

Плазма тлеющего разряда заведомо неравновесная. Коэффициент диффузии электронов намного больше коэффициента диффузии ионов. Вследствие различия коэффициентов диффузии эти компоненты стремятся разделиться. В плазме различия в значениях подвижностей электронов и ионов определяются отношением масс заряженных частиц $\sqrt{M/m} \sim 100$. Однако уже слабое разделение зарядов приводит к появлению электрического поля (так называемого “самосогласованного амбиполярного поля”), которое препятствует их дальнейшему разделению. Самосогласованное поле задерживает электроны и ускоряет ионы таким образом, чтобы их диффузионные потоки были равны. Коэффициент амбиполярной диффузии определяется коэффициентом диффузии более медленной компоненты:

$$D_A = (1 + T_e/T_i) D_i,$$

где T_e и T_i – температуры электронной и ионной компонент.

Если плазма находится в электрическом поле (как в источниках тлеющего разряда), то амбиполярная диффузия накладывается на полевую диффузию, при этом полевые потоки и диффузионные потоки суммируются.

На возможность использования амбиполярной диффузии ионов в направлении ускоренного потока электронов указывал еще Арденне [30], который производил отбор ионов из отверстия в

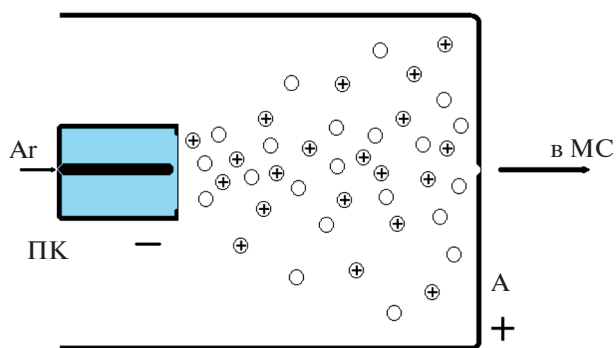


Рис. 14. Ионный источник с полым катодом в разрядной камере. ПК – полый катод, А – анод.

аноде дуоплазматрона. Амбиполярная диффузия особенно эффективно ускоряет ионы в импульсных ионных источниках (высокочастотная вакуумная искра, лазерные источники). В этих источниках положительные ионы ускоряются до сотен вольт, а в некоторых случаях и до киловольт. В ионном источнике тлеющего разряда на базе полого катода картина аналогичная. В катодной полости в непосредственной близости от внутренних стенок катодной полости и у образца на оси полости располагается темное катодное пространство. Вся остальную часть полости занимает отрицательное свечение. В электрическом поле между полым катодом и анодом интенсивный пучок электронов, генерируемых плазмой, движется к аноду. Вместе с ними к аноду движутся ионы.

Энергораспределение ионов в источнике с полым катодом. Одной из важнейших характеристик ионного источника тлеющего разряда является структура энергораспределения генерируемого ионного пучка. Знание ширины энергораспределения позволяет определить потенциальные области его применения. В масс-спектрометрии для источников с шириной энергораспределения ионов более 3–5 эВ требуется магнитный масс-анализатор с двойной фокусировкой. Использование ионов с большой шириной энергораспределения приводит к уширению масс-спектральных линий в квадрупольных, времяпролетных масс-анализаторах, как и в анализаторе с одинарной фокусировкой.

Требования к энергетическому разбросу ионов, генерируемых ионным источником, обычно достаточно высоки. Наиболее удобно использовать источники с минимальным разбросом ионов по энергиям. Например, для разрешения 10^3 (в масс-спектрометрах с одинарной фокусировкой в магнитном поле) разброс ионов по энергиям не должен превышать 0.1% от величины ускоряющего напряжения при полном отсутствии аббераций и бесконечно тонких ширинах главной и приемной щелей. В реальных условиях при конечной шири-

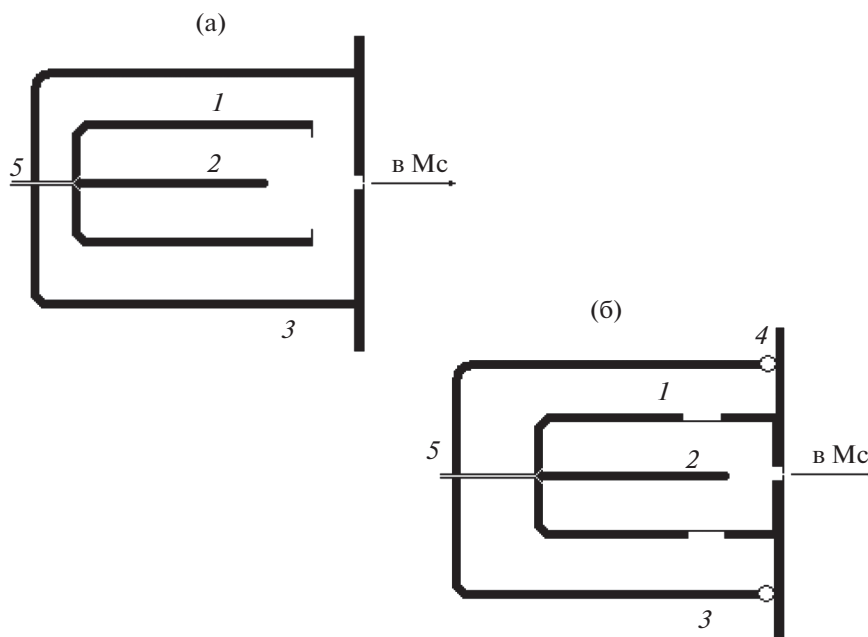


Рис. 15. Схемы ионных источников тлеющего разряда с полым катодом: с извлечением ионов из отверстия в аноде (а), с извлечением ионов непосредственно из полого катода (б). 1 – полый катод, 2 – распыляемый образец, 3 – анод, 4 – витонный изолятор, 5 – капилляр для ввода аргона в полый катод.

не щелей и ненулевых абберациях разброс должен быть в несколько раз меньше.

Ионные потоки из газоразрядной плазмы на катод и на анод, очевидно, различны по своим характеристикам – интенсивности, ширине энергораспределения. Представляют интерес их сравнительные преимущества и недостатки с точки зрения использования в масс-спектральном анализе.

Для изучения сравнительных характеристик этих ионных потоков в настоящей работе изготовили два источника тлеющего разряда с полым катодом. В одном из них ионный ток извлекали непосредственно из полого катода (рис. 15а), вокруг которого располагался анод. В другом источнике (рис. 15б) ионы извлекали из отверстия в анодной камере, внутри которой был расположен полый катод. Эксперименты показали, что амплитуда ионного тока, извлекаемая непосредственно из катодной полости, по крайней мере на порядок меньше, чем амплитуда ионного тока, извлекаемого из отверстия в аноде. Это свидетельствует о высокоэффективном переносе положительных ионов в источнике тлеющего разряда за счет амбиполярной диффузии.

Энергетический разброс ионов, бомбардирующих катод, должен быть гораздо выше пороговой энергии распыления твердых веществ и составлять десятки электрон-вольт. Он определяется длиной свободного пробега ионов и напряженностью поля в темном катодном пространстве, так как ионы, вытягиваемые из отрицательного свечения к ка-

тоду, обязательно проходят темное катодное пространство. С другой стороны, энергия ионов, бомбардирующих анод, не может превышать единиц электрон-вольт. Материал анода в тлеющем разряде почти не распыляется, распыляются только адсорбированные на аноде газы и углеводороды. Энергия связи этих атомов и молекул намного меньше, чем энергия связи атомов в кристаллической решетке. Измерение ширины энергетического распределения этих ионных потоков представляет значительный интерес, так как позволяет с большей определенностью установить потенциальные возможности ионного источника и области его применения.

Для измерения энергораспределения ионов, генерируемых ионным источником с электронной бомбардировкой, используют классический метод задерживающего потенциала [31]. Ионы проходят систему сеток с регулируемым потенциалом и регистрируются цилиндром Фарадея. Этот метод с достаточной высокой точностью позволяет измерить форму и ширину энергораспределения в этих источниках. Однако для измерения энергораспределения в плазменных ионных источниках такой метод непригоден. Например, в обычном источнике тлеющего разряда из отверстия в разрядной камере ионы экстрагируются вместе с электронами, причем электроны имеют энергию до нескольких сотен электрон-вольт. Поток электронов в $\sqrt{M/m}$ раз превышает ионный поток. Эти электроны должны быть предварительно уда-

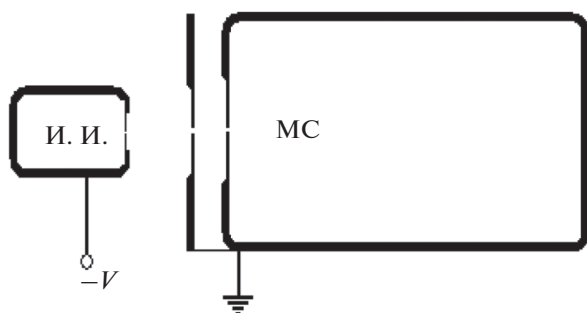


Рис. 16. Схема измерения энергораспределения ионов источников тлеющего разряда. И. И. — ионный источник тлеющего разряда.

лены из пучка с помощью отклоняющих электрического или магнитного полей, что значительно усложняет задачу.

Масс-спектрометры обычно позволяют достаточно эффективно разделять электронную и ионную составляющие ионного пучка, однако при измерении энергораспределения ионного пучка шириной в несколько электрон-вольт (с разрешением по энергиям в десятки доли эВ) необходимо использование главной и приемной щелей (и энергетической при использовании масс-анализатора с двойной фокусировкой) шириной в микрон. Однако в ИСП-масс-спектрометре ELEMENT 2 ионный источник находится под нулевым потенциалом относительно земли, а масс-анализатор под ускоряющим — 8 кВ. Такая конструкция масс-спектрометра позволяет отделить ионы от электронов и использовать метод задерживающего потенциала для измерения энергетического распределения ионов, генерируемых плазменными ионными источниками. Все электроды при этом могут находиться под потенциалом, близком к нулевому. Этот метод был использован в настоящей работе для изучения формы и ширины энергораспределения ионов, генерируе-

мых ионным источником тлеющего разряда с полым катодом как со стороны катода, так и со стороны анода. Схема измерений представлена на рис. 16. Ионы, генерируемые источником через апертурную щель попадают в масс-спектрометр ELEMENT 2. Ионный источник тлеющего разряда оторван от корпуса масс-спектрометра и на него от батареи, нагруженной на потенциометр, подается регулируемое напряжение 0—минус 200 В. При таких измерениях нет необходимости в антидинаatronном электроде. На рис. 17 показаны кривые энергетического распределения ионов источника тлеющего разряда в обоих режимах. При улучшении вакуума в полым катоде увеличивается напряжение на разрядном промежутке, соответственно увеличивается ширина энергораспределения ионов, извлекаемых из катодной полости.

В плазме при не слишком больших плотностях частиц существует состояние с почти максвелловским распределением электронов и ионов по скоростям, при этом $T_i \approx T_e$, однако $T_e \neq T_i$. Это — неизотермическая плазма. Распределение частиц каждого сорта практически максвелловское, если для них скорость обмена энергией с частицами других сортов и с внешней средой мала по сравнению со скоростью обмена энергией между ними. Скорость обменных процессов между частицами одной и той же компоненты значительно превышает интенсивность обмена между разными компонентами [16]. Из-за большой разницы масс обмен энергиями между электронами и ионами происходит медленно, поэтому можно говорить о частичном равновесии электронной компоненты и тяжелых частиц.

Таким образом, ширина энергораспределения ионов, извлекаемых из отверстия в анодной камере, не превышает 5 эВ на уровне 10%. Ионы таких энергий могут быть использованы во времяпролетных, квадрупольных анализаторах и анализаторах с двойной фокусировкой. Именно эти

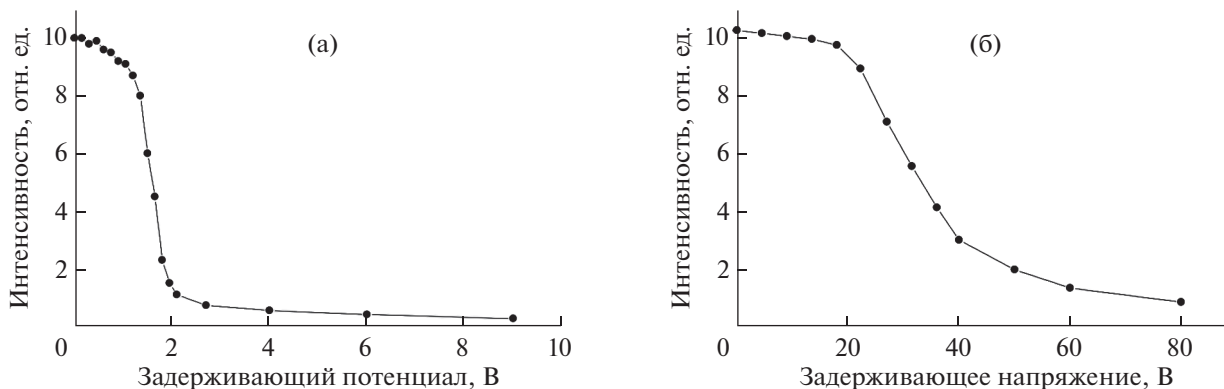


Рис. 17. Энергетическое распределение ионов в источниках тлеющего разряда. (а) Распределение по энергиям ионов, извлекаемых из отверстия в аноде; (б) распределение по энергиям ионов, извлекаемых из полости катода.

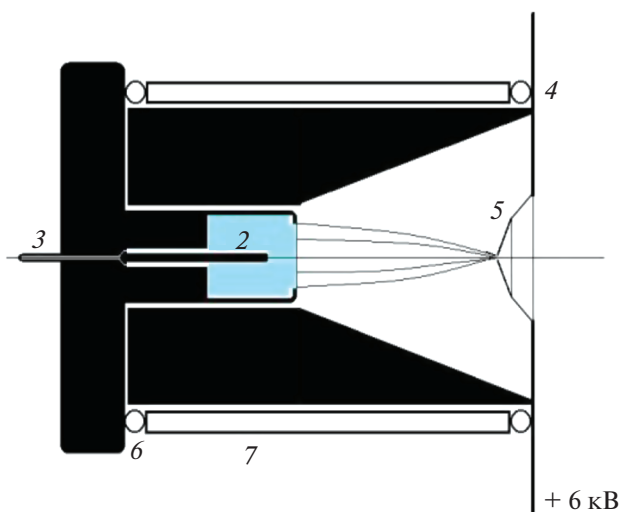


Рис. 18. Ионный источник тлеющего разряда с фокусировкой электронов и ионов в разрядной камере. 1 – анод, 2 – полый катод, 3 – капилляр для ввода аргона, 4 – электрод Пирса, 5 – ионный пучок, 6 – витонтовые прокладки, 7 – кварцевый цилиндр.

ионы используют в масс-спектрометрии тлеющего разряда при элементном анализе твердых веществ. Использование источника тлеющего разряда в магнитных масс-спектрометрах с одинарной фокусирующей нецелесообразно.

Ширина энергораспределения ионов, извлекаемых из катодной части тлеющего разряда, на порядок больше; эти ионы используются лишь для распыления анализируемого образца, они не вытягиваются из разрядной камеры и не участвуют в создании масс-спектра образца. В принципе, конечно, создание источника, генерирующего ионы из катодной области, технически вполне возможно, однако с точки зрения элементного масс-спектрального анализа это представляется нецелесообразным.

Амбиполярная диффузия может быть использована для увеличения светосилы ионного источника.

Системы извлечения ионов из плазмы тлеющего разряда до сих пор были пассивными. Плазма свободно расширялась в разрядной камере, из плазмы извлекались лишь те ионы, которые попадали в телесный угол извлекающего отверстия. Согласно Габовичу [19], доля извлекаемых из плазменного источника ионов:

$$\alpha = \frac{r_0^2}{4R^2},$$

где R – расстояние между плазмой и вытягивающим отверстием. При реальных размерах выходного отверстия источника ($r = 1\text{--}2$ мм, $R = 1\text{--}2$ см, $\alpha \approx 10^{-3}\text{--}10^{-4}$) из источника извлекается незначительная доля ионов.

Для увеличения телесного угла и соответственно светосилы в источниках тлеющего разряда расстояние между плазмой и экстрагирующим ионы отверстием выбирают равным 6–8 мм. Сближение плазмы и поверхности анода ведет к увеличению фона источника, нагреву анода при больших токах разряда, что является существенным недостатком.

Обычно увеличение светосилы источника достигается образованием неоднородной плазмы, контрагированием плазмы магнитным полем (например, в дуоплазмотронах). Для аналитических источников эти методы непригодны.

Очевидно, в электрическом поле электроны можно сфокусировать. В частности, в неоднородном электрическом поле электронный пучок движется по траекториям, которые согласуются с принципами электронной оптики. Например, если на аноде расположить острие, напряженность поля на вершине которого гораздо больше, чем напряженность поля в прилегающих областях, то плотность электронного потока на вершину острия резко возрастет. Соответственно возрастет и поток электронов на вершину острия. Этот эффект был использован в ионном источнике с полым катодом для увеличения его светосилы [34, 35].

Ионный источник с полым катодом снабжен пирсовской линзой [36] для создания квазипараллельного ионного пучка и повышения светосилы масс-спектрометра. Обычно в пирсовской линзе одна сторона вогнута для создания электрического поля с параболической конфигурацией, а противоположная сторона плоская. Однако пирсовскую линзу можно выполнить таким образом, чтобы противоположная сторона линзы имела конусную конфигурацию. Эта конусная часть линзы помещается в разрядную камеру, создавая неоднородное электрическое поле (рис. 18). Для более эффективной фокусировки электронов расстояние между полым катодом и выходным отверстием увеличено до 22–25 мм. Электронный поток самофокусируется вершиной конуса, его плотность у вершины резко возрастает. Соответственно увеличивается и плотность ионного потока, проникающего через вершину пирсовской линзы. В результате светосила ионного источника возрастает приблизительно на порядок.

Предлагаемая фокусирующая система является активной. В источниках тлеющего разряда она используется впервые. Ее суть заключается в том, чтобы, используя эффект амбиполярной диффузии, сфокусировать заряженные частицы (а именно электронный пучок, который вытягивает за собой ионы) непосредственно в разрядной камере на вытягивающее отверстие. Фокусировку ионов в разрядной камере ранее не применяли. Использование такой двойной линзы в источнике с полым катодом позволяет увеличить светосилу ис-

точника почти на два порядка за счет фокусировки заряженных частиц в разрядной камере и формирования квазипараллельного ионного пучка вне ее.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе предложен новый ионный источник тлеющего разряда с полым катодом для элементного анализа проводящих твердых веществ с высокой чувствительностью.

В стандартном источнике тлеющего разряда газоразрядная плазма заполняет весь объем разрядной камеры. В источнике с полым катодом плазма сосредоточена в небольшом объеме катодной полости (около 2–3 см³). В этом объеме выделяется почти вся вводимая в разряд мощность. Экспериментальные исследования показали, что интенсивность линий углеводородов и газовых молекул падает с увеличением разрядного тока. Это вызвано Джоулевым нагревом низкотемпературной плазмы отрицательного свечения проходящим разрядным током.

Как известно, плазма в области отрицательного свечения является неравновесной. Температура электронов при разрядном токе 1 мА составляет несколько эВ, в то время как температура ионов мало отличается от комнатной. С ростом разрядного тока увеличивается число кулоновских взаимодействий и неупругих столкновений, электроны передают свою энергию ионам и атомам. Атомы возбуждаются, химические связи в молекулах разрушаются (энергия разрыва химических связей в молекулах углеводородов около 100 ккал/моль ~4 эВ, гораздо меньше их потенциала ионизации). При разрядном токе 50–100 мА интенсивность линий углеводородов падает в 10–30 раз. Одновременно увеличивается интенсивность двух- и трехзарядных линий аргона, но эти линии не усложняют масс-спектр.

Обнаружен эффект “плазменной пробки” в полом катоде. “Плазменная пробка” позволяет создать перепад давлений между полым катодом и разрядной камерой. При внутреннем диаметре полого катода 23 мм и диаметре отверстия в колпачке 15 мм давление аргона в разрядной камере в 4–5 раз меньше, чем в катодной полости. Дальнейшее уменьшение диаметра в колпачке позволяет увеличить перепад давлений, но при этом уменьшается сигнал от анализируемого образца. Поэтому выбранный диаметр отверстия в колпачке можно считать оптимальным. Скорость ввода аргона выбирается такой, чтобы напряжение разряда составляло около 1 кВ. При этом условии интенсивность отрицательного свечения в разрядной камере уменьшается, соответственно уменьшается количество десорбируемых загрязнений, в результате интенсивность линий газо-

вых примесей и углеводородов уменьшается еще на порядок.

Как уже отмечалось, откачка десорбируемых загрязнений из разрядной камеры оставляет желать лучшего. В таких случаях в ламповой электронике давно и успешно используют геттерную откачку. Во всех электровакуумных приборах для сохранения в них рабочего вакуума даже при их нагреве в рабочем режиме используют геттеры, которые распыляются в баллонах электронных ламп после их отпайки от вакуумной системы. Геттеры химически связывают адсорбированные газы и углеводороды, образуются карбиды, нитриды, гидриды, оксиды, причем энергия этой связи может превышать энергию связи при физической адсорбции более чем на порядок.

Этот подход может быть использован и в ионном источнике тлеющего разряда с полым катодом. Полый катод неизбежно распыляется в таком источнике. Если полый катод сделать из геттерного материала, то геттер будет распыляться и связывать адсорбированные газы, причем распыление протекает непрерывно, т.е. слой геттера постоянно возобновляется.

В качестве геттера обычно используют тугоплавкие металлы: Ti, V, Zr, Nb, Mo, W, Ta, а также Ba, Th. С точки зрения масс-спектрометрии, чтобы уменьшить интерференцию с аналитическими линиями, наиболее целесообразно использовать металлы с минимумом изотопов – V, Nb, Ta.

Особый интерес вызывает рис. 10, демонстрирующий резкое уменьшение интенсивности линий аргона и других фоновых составляющих по отношению к линиям матричного элемента. Этот вопрос требует более подробной экспериментальной и теоретической проработки.

Разработанный источник с полым катодом имеет неоспоримые преимущества как перед источником Гримма, так и перед источником с планарной конфигурацией электродов и может быть эффективно использован при прямом анализе проводящих материалов. Он достаточно простой, анализируемые образцы не требуют сложной пробоподготовки, как в источнике Гримма. Источник не нуждается в охлаждении жидким азотом, имеет более высокую светосилу.

Источник новый и, естественно, нуждается в дальнейших, более подробных исследованиях. Это – первый этап разработки. Следующим этапом будет использование этого источника для прямого элементного анализа непроводящих материалов, в частности, для анализа геологических образцов. Третьим этапом должно стать использование этого источника для прямого элементного анализа различных жидкостей.

Автор выражает признательность и благодарность всем сотрудникам масс-спектральной лаборатории, дирекции института ИПТМиОМ РАН, с

которыми трудился на протяжении десятков лет, за их постоянный интерес и огромную поддержку его работы, за многосторонние обсуждения полученных результатов. Автор надеется, что его работы заинтересуют коллег в России и за рубежом и получат дальнейшее развитие. Со своей стороны автор готов оказывать консультационную помощь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чупахин М.С., Крючкова О.И., Рамендик Г.И. Аналитические возможности искровой масс-спектрометрии. М.: Атомиздат, 1972. 221 с.
2. Высокочастотный индуктивно-связанный плазменный разряд в эмиссионном спектральном анализе / Под ред. Зильберштейна Х.И. Л.: Наука, 1987. 247 с.
3. O'Connor G., Ebdon L., Evans E., Ding H., Olson L., Caruso J. Inductively coupled and microwave induced plasma sources for mass spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 1996. V. 11. P. 1151.
4. Olson L., Story C., Creed J., Shen W., Caruso J. ICP-MS for elemental speciation studies // J. Anal. At. Spectrom. 1990. V. 5. P. 471.
5. Hu J., Wang H. Determination of trace elements in super alloy by ICP-MS // Mikrochim. Acta. 2001. V. 137. P. 149.
6. Jarvis K.E. Inductively coupled plasma mass spectrometry, a new analytical technique for the rapid or ultra-trace level determination of rare-earth elements in geological materials // Chem. Geol. 1988. V. 68. 168.
7. Russ P.G., Bazan J.M. Isotope ratio measurements with an inductively coupled plasma source mass spectrometer // Spectrochim. Acta. 1987. V. 42B. P. 49.
8. Jarvis K.E. Applications of ICP-MS in the earth sciences / Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry / Ed. Date A.R. London: Blackie and Son etc., 1989. P. 43.
9. Золотов Ю.А. Очерки аналитической химии. М.: Химия, 1977. 239 с.
10. Пиккеринг У.Ф. Современная аналитическая химия. Пер. с англ. М.: Химия, 1977. 560 с.
11. Фритц Дж.С., Шенк Г.Х. Количественный анализ. Пер. с англ. М.: Мир, 1978. 558 с.
12. Маттаух И. Методы и результаты исследования изотопов // Успехи физ. наук. 1935. Т. 15. № 3. С. 85.
13. Aston F.W. Mass spectra and Isotopes. N.Y.: Longmans, 1942.
14. Tompson J.J., Tompson G.P. Conduction of Electricity Gases. Cambridge University Press, 1938.
15. Барнард Дж. Современная масс-спектрометрия. Пер. с англ. М.: Изд-во иностранной литературы, 1957. 415 с.
16. Кравицов В.А. Массы атомов и энергии связи ядер. М.: Атомиздат, 1974. С. 344.
17. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2003. 683 с.
18. VG 9000. Glow Discharge Mass Spectrometer. VG Isotopes. Cheshire, England. Descriptive brochure, 1988.
19. Габович М.Д. Физика и техника плазменных источников ионов. М.: Атомиздат, 1972. 325 с.
20. Кузьмичёв А.И. Магнетронные распылительные системы. Киев: Аверс, 2008. 213 с.
21. De Gent S., Schelles W., Van Grieken R., Muller V. Quantitative analysis of iron-rich and other oxide-based samples by means of glow discharge mass spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 1995. V. 10. № 9. P. 681.
22. Грановский В.Л. Электрический ток в газе. Установившийся ток. М.: Наука, 1971. 543 с.
23. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1992. 536 с.
24. Grimm W. Eine neue Glimmentladungslampe für die optische Emissionsspektalanalyse // Spectrochim. Acta B: Atomic Spectroscopy. 1968. V. 23. № 7. P. 443.
25. Москалев Б.И. Разряд с полым катодом. М.: Энергия, 1969. 184 с.
26. Беков Г.И., Бойцов А.А., Большой М.А., Гринзайд Е.Л., Дробышев А.И., Зильберштейн Х.И., Кацков Д.А., Петров А.А., Подмошенская С.В., Прудников, Е. Спектральный анализ чистых веществ. СПб: Химия, 1994. 336 с.
27. Ганеев А.А., Губаль А.Р., Усков К.Н., Потапов С.В. Аналитическая масс-спектрометрия с тлеющим разрядом // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2012. № 4. С. 1.
28. Сихарулидзе Г.Г. Способ анализа твердых тел с помощью ионного источника с полым катодом. Патент RU 2174676 С1 РФ. Заявлен 14.04.2000, опубликован 10.10.2001 // Б. и. 2011. № 17.
29. Абрамян Е.А., Альтеркоп Б.А., Кулешов Г.Д. Интенсивные электронные пучки. Физика. Техника. Применение. М.: Энергоатомиздат, 1984. 260 с.
30. Ardenne M. Tabellen der Elektronenphysik, Ionenphysik und Übermicroscopie. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1956. 1982 S.
31. Сихарулидзе Г.Г. Плазменный источник с полым катодом. Патент RU 2211502 С1 РФ. Заявлен 30.01.2002, опубликован 27.08.2003.
32. Сихарулидзе Г.Г., Лежнев А.Е. Плазменная "пробка" в полем катоде // Приборы и техника эксперимента. 2002. Т. 45. № 6. С. 120.
33. Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходеев Ю.С. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 354 с.
34. Ханчук А.И., Сихарулидзе Г.Г., Фокин К.С. Ионный источник тлеющего разряда с повышенной светосилой. Патент № 2504859 РФ. Заявлен 10.07.2012, опубликован 20.01.2014.
35. Дэшман С. Научные основы вакуумной техники. М.: Мир, 1964. 287 с.
36. Пирс Дж.Р. Теория и расчет электронных пучков. М.: Советское радио, 1956. 217 с.