САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ГУБАЛЬ АННА РОМАНОВНА

ПРЯМОЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ ТВЕРДОФАЗНЫХ НЕПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ВРЕМЯПРОЛЕТНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИМПУЛЬСНЫМ ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ

Специальность 02.00.02 - АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор
А.А. Ганеев

Санкт-Петербург – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ ……. 4

1. Прямые методы элементного и изотопного анализа ……..…… 8

1.1. Рентгеновские методы элементного анализа ……...…… 8

1.1.1.Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) ……...… 8

1.1.2. Электронно-зондовый микроанализ (ЭЗМА) ……..... 10

1.1.3. Электронная Оже-спектроскопия (ЭОС) ..…… 11

1.1.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) ……... 12

1.2. Ядерно-физические методы элементного и изотопного анализа…… 14

1.2.1. α –спектрометрия ...……..…… 14

1.2.2. γ-спектрометрия ..…….....…… 15

1.2.3. Нейтронно-активационный анализ (НАА) …...……..… 16

1.3. Оптические эмиссионные методы элементного анализа …… 18

1.3.1. Лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия (ЛИЭС) ……..… 18

1.3.2. Оптическая эмиссионная спектроскопия с лазерной абляцией и индуктивно-связанной плазмой (ЛА ИСП ОЭС) ……. 20

1.3.3. Оптическая эмиссионная спектроскопия с тлеющим разрядом (GDOES) …… 21

1.4. Масс-спектральные методы элементного и изотопного анализа ..……. 23

1.4.1. Искровая масс-спектрометрия (SSMS) ..…….…...…… 25

1.4.2. Масс-спектрометрия с ионизацией лазером (МСИЛ) ..……..….. 26

1.4.3. Лазерная абляция с масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (ЛА ИСП МС) …….…... 28

1.4.4. Масс-спектрометрия вторичных ионов (ВИМС) ...…….…. 32

1.4.5. Масс-спектрометрия с тлеющим разрядом (GDMS) ...…….…... 35

1.4.5.1. Основы метода ……... 35

1.4.5.2. Аналитические возможности метода ...…….…….. 40

1.4.5.3. Градуировка, метод RSF ..……. 43

1.4.5.4. Интерференции, мешающее влияние воды и кислорода ...……...…… 44

1.4.5.5. Особенности анализа непроводящих материалов ……..… 48

2. Используемые методы исследования и приборы …… 51

2.1. Оптический эмиссионный спектрометр с тлеющим разрядом (GDOES) GDA-650.. 51

2.2. Масс-спектрометр с импульсным тлеющим разрядом (GDMS) Люмас-30 ……..… 53

2.3. Выбор эффективной схемы распыления непроводящих материалов ……...…. 55

3. Установление механизма распыления непроводящих проб в КПК ……... 65

4. Определение коэффициентов RSF для импульсного разряда в КПК, сравнение с непрерывными разрядами ...…… 77

5. Устранение мешающего влияния воды и кислорода ...…….. 87

6. Прямой анализ полупроводниковых материалов: Si, SiC, GaN ..……... 96

7. Прямой анализ диэлектрических материалов на примере урансодержащих минералов, порошковых проб и микрочастиц ...……..... 107

7.1. Элементный анализ. Определение U и Th в минералах …...…… 107

7.2. Изотопный анализ ..……..... 129

7.2.1. Изотопный анализ минералов. Определение изотопных соотношений U, Pb.. 129

7.2.2. Изотопный анализ Чернобыльских микрочастиц…… 131

8. Детектирование структуры сапфира с помощью DC PGD TOFMS ……... 140

Заключение…….. 152

ВЫВОДЫ …… 154

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ ……..…….. 155

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ …… 156

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования.

В настоящее время в связи с активной разработкой и исследованием новых твердотельных материалов все больше расширяются и усложняются задачи их анализа.

Среди многообразия твердотельных проб выделяются полупроводниковые и диэлектрические материалы. В последнее время они становятся все более востребованными как на производстве, так и в научных исследованиях, в частности, в полупроводниковой промышленности и микроэлектронике, материаловедении, геологии, археологии, ядерной технологии и криминалистике. В то же время анализ таких материалов сопряжен с определенными трудностями по сравнению с анализом проводников, что предъявляет особые требования к используемым аналитическим методам. Наиболее востребованы высокочувствительные многоэлементные методы, обладающие большим диапазоном определяемых концентраций, позволяющие проводить прямой элементный и изотопный анализ и получать информацию о пространственном распределении элементов. Однако в большинстве случаев для анализа твердотельных проб используют методы с предварительным растворением образца. Такой подход достаточно трудоемок и сопряжен с риском загрязнения пробы, потери ее компонентов, а также с увеличением пределов обнаружения, вызванных разбавлением.

Поэтому в последние десятилетия активно развиваются прямые методы анализа, в которых отсутствуют основные проблемы, связанные с пробоподготовкой. Кроме того, сокращается время непосредственного контакта с пробой, что особенно важно при работе с радиоактивными материалами. Основные методы прямого элементного анализа, используемые для анализа полупроводниковых и диэлектрических материалов рассмотрены в Главе 1. Среди них можно выделить рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), нейтронно-активационный анализ (НАА), лазерно-искровую эмиссионную спектрометрию (ЛИЭС), метод лазерной абляции с масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (ЛА ИСП МС), масс-спектрометрию вторичных ионов (ВИМС) и масс-спектрометрию с тлеющим разрядом (GDMS).

Из методов этой группы GDMS становится все более популярной в силу ряда своих достоинств. Метод позволяет проводить быстрый прямой высокочувствительный анализ элементного и изотопного состава твердотельных проб, а также профилирование по глубине образца. Кроме того, благодаря близким чувствительностям для различных элементов и их слабой зависимости от матрицы, метод позволяет использовать стандартные образцы с матрицей, сильно отличающейся от анализируемой, что существенно упрощает процедуру градуировки. Последнее обстоятельство особенно важно при анализе непроводящих проб, для

которых в большинстве случаев отсутствуют соответствующие стандартные образцы. Подчеркнем, что подобное сочетание аналитических возможностей недоступно упомянутым выше методам. Однако, как и другие методы, использующие бомбардировку пробы заряженными частицами, GDMS сталкивается с определенными трудностями при анализе полупроводниковых и диэлектрических материалов, связанными с накоплением поверхностного заряда. В связи с этим нахождение подходов, позволяющих проводить прямой высокочувствительный элементный и изотопный анализ микропримесей и основных компонентов для таких материалов, представляет весьма актуальную задачу.

Цель диссертационного исследования: разработка методологии прямого элементного и изотопного анализа твердофазных непроводящих материалов на основе времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом.

В связи с поставленной целью решались следующие **задачи**:

1. Обоснование оптимальной схемы разрядной ячейки и режима питания разряда для анализа полупроводниковых и диэлектрических проб.
2. Поиск эффективного способа распыления непроводящих проб на основе результатов исследования механизма распыления полупроводниковых и диэлектрических материалов в тлеющем разряде.
3. Выбор материала вспомогательного катода, обеспечивающего уменьшение влияния воды и кислорода на аналитические характеристики.
4. Определение относительных чувствительностей аналитов для импульсного разряда с целью использования метода относительных чувствительностей (RSF) для градуировки масс-спектральной системы.
5. Разработка методических подходов к прямому элементному и изотопному анализу непроводящих монолитных, порошковых проб и микрочастиц.

<u>Научная новизна</u>

1. Установлен высокоэффективный механизм распыления полупроводниковых и диэлектрических проб в импульсном тлеющем разряде с комбинированным полым катодом (КПК), в основе которого лежит формирование проводящего поверхностного слоя.
2. На основе механизма распыления разработаны методические подходы к прямому элементному и изотопному анализу ряда непроводящих материалов.
3. Установлено, что разрядная ячейка с танталовым вспомогательным катодом за счет его геттерных свойств обеспечивает практически полное устранение влияния воды и кислорода на результаты анализа.

4. На примере сапфира показана возможность регистрации параметров структуры двухкомпонентных монокристаллов при их распылении в импульсном тлеющем разряде.

Практическая значимость работы

1. Разработаны методические подходы к прямому определению примесей в кремнии, карбиде кремния, нитриде галлия с пределами обнаружения на уровне 30-100 ppb.

2. Разработаны методические подходы к прямому элементному и изотопному анализу диэлектрических минералов, оксидных порошков и микрочастиц с пределами обнаружения микропримесей на уровне 300 ppb и случайной погрешностью определения изотопного соотношения до 0,2% (близка к статистической).

3. Показано, что для импульсного тлеющего разряда относительные чувствительности большинства элементов пробы находятся в пределах одного порядка и их разброс меньше, чем для непрерывного тлеющего разряда, что позволяет использовать для градуировки стандарты с матрицей, отличной от исследуемой, а также в ряде случаев осуществлять полуколичественный анализ без использования стандартных образцов.

4. Обоснована возможность использования и реализованы геттерные свойства танталового вспомогательного катода, что позволило в значительной степени устранить интерференции и существенно снизить пределы обнаружения.

Положения, выносимые на защиту:

1. Механизм распыления непроводящих образцов в импульсном тлеющем разряде с комбинированным полым катодом.

2. Методические подходы, позволяющие определять элементный и изотопный состав непроводящих материалов.

3. Механизм распыления двухкомпонентных кристаллов на примере сапфира в импульсном тлеющем разряде, позволяющий регистрировать параметры их кристаллической структуры.

Публикации и апробация работы

Материалы диссертации опубликованы в 7 статьях и 25 тезисах докладов. Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях и конкурсах: Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (Temecula, USA, 2008), III Всероссийской конференции “Аналитические Приборы” (Санкт-Петербург, 2008), 4th Symposium on the Physics of Ionized Gases SPIG (Novi Sad, Serbia, 2008), III Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» (Москва, 2009), Colloquium

Spectroscopicum Internationale CSI XXXVI (Budapest, Hungary, 2009), XII Конкурсе бизнес-идей, научно-технических разработок и научно-исследовательских проектов “Молодые, дерзкие, перспективные” (Санкт-Петербург, 2009), XIV Санкт-Петербургской ассамблее молодых ученых и специалистов (Санкт-Петербург, 2009), IV Научной конференции студентов и аспирантов химического факультета СПбГУ (Санкт-Петербург, 2010), VII Всероссийской межвузовской конференции молодых ученых (Санкт-Петербург, 2010), V Всероссийской конференции студентов и аспирантов «Химия в современном мире» (Санкт-Петербург, 2011), XLIX Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2011), IV Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» (Москва, 2011), XVI Санкт-Петербургская ассамблее молодых ученых и специалистов (Санкт-Петербург, 2011), VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012» (Санкт-Петербург, 2012), V Всероссийской конференции «Аналитические приборы» (Санкт-Петербург, 2012), .XXXVIII Colloquium Spectroscopicum Internationale (Tromso, Norway, 2013), V Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» (Москва, 2013), International Glow Discharge Spectroscopy Symposium (Prague, Czech Republic, 2014), VI Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» (Москва, 2015).

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 8 глав, включающих обзор литературы, экспериментальную часть и главы с обсуждением полученных результатов, заключения, выводов, списка используемых сокращений и списка цитируемой литературы (210 наименований). Работа изложена на 172 страницах машинописного текста, содержит 67 рисунков и 34 таблицы.

1. Прямые методы элементного и изотопного анализа

Для анализа твердотельных проб наибольшую актуальность представляют прямые методы анализа. Их преимущества вполне очевидны: они быстрые, менее трудоемкие, позволяют избежать разбавления (тем самым не ухудшают предел обнаружения) и загрязнения пробы. В настоящей главе рассмотрены основные методы прямого элементного анализа твердотельных проб. Ряд методов позволяет проводить также и изотопный анализ. Для удобства рассмотрения методы условно разделены на 4 группы: рентгеновские, радиохимические, спектроскопические и масс-спектральные методы.

1.1. Рентгеновские методы элементного анализа

Методы этой группы объединяет использование рентгеновского излучения, воздействующего на внутренние электронные оболочки атомов пробы или испущенного с этих оболочек. При этом анализируемое вещество подвергается воздействию первичного пучка (рентгеновских фотонов, электронов или ионов), в результате чего с одной из внутренних электронных оболочек выбивается электрон и образуется вакансия. Последняя заполняется электроном внешней оболочки с высвобождением энергии в виде испущенного характеристического рентгеновского кванта или Оже-электрона [1]. Таким образом, формируется вторичный пучок, состоящий из характеристических рентгеновских фотонов, выбитых электронов или Оже-электронов, который далее регистрируется на детекторе. Энергетический спектр вторичного пучка при этом дает информацию для качественного анализа, а количество зарегистрированных частиц – количественного анализа. Классификацию рентгеновских методов, как правило, проводят по типу частиц первичного и вторичного пучков. Среди методов, основанных на регистрации характеристического рентгеновского излучения, эмиттированного веществом в результате воздействия пучка высокоэнергетичных частиц (фотонов, электронов и ионов), в зависимости от типа последних выделяют следующие: рентгеновская флуоресценция, электронно-зондовый рентгеноспектральный анализ и метод рентгеновского излучения, возбуждаемого частицами (PIXE-particle induced X-ray emission) соответственно. При этом по способу регистрации рентгеновского излучения выделяют спектроскопию с волновой дисперсией (ВДС) и энергетической дисперсией (ЭДС) [1]. Вторичные электроны (фотоэлектроны) и Оже-электроны используются в РФЭС и Оже-спектроскопии соответственно [1].

1.1.1. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)

Метод РФА основан на регистрации характеристического рентгеновского излучения, испущенного возбужденными атомами вследствие воздействия на их внутреннюю электронную

оболочку первичного рентгеновского излучения. При этом энергия характеристического излучения дает основу для качественной идентификации элемента, а количество соответствующих фотонов – для его количественного определения [1]. Воздействие первичного рентгеновского излучения помимо целевого поглощения с образованием вакансии на внутренней электронной оболочке, также сопровождается его упругим (рэлеевским) и неупругим (комптоновским) рассеянием. При прохождении через вещество происходит ослабление рентгеновского излучения в соответствии с массовым коэффициентом ослабления характерным для данной матрицы и энергии излучения.

РФА широко применяется для прямого элементного анализа самых различных твердотельных проб. Поскольку воздействие на анализируемую пробу производится пучком фотонов, отсутствуют какие-либо ограничения по проводимости исследуемых материалов. Это простой и быстрый многоэлементный метод анализа, который легко автоматизируется и позволяет проводить анализ on-line. В связи с этим РФА часто используется в полевых условиях (для анализа объектов окружающей среды [2,3], геологических исследований и пр.) и на предприятиях для контроля качества продукции [4–6] (в металлургии, на производстве стекла, керамики, цемента). Метод нашел широкое применение в ядерной промышленности для анализа топлива и ядерных отходов [7]. Отличительной особенностью РФА также является его недеструктивность, что обуславливает широкое применение метода для анализа дорогостоящих материалов [6], биологических [2] и археологических проб [8], предметов искусства [9].

Применение метода фундаментальных параметров [1] в РФА позволяет проводить анализ без градуировки по стандартным образцам [7]. Однако применение этого метода ограничено, и, как правило, приходится использовать комбинированные методы, подразумевающие частичное использование стандартных образцов [6].

Несмотря на указанные преимущества метода РФА, применение его для высокочувствительного элементного твердотельного анализа имеет серьезные ограничения. Так пределы обнаружения превышают 1 ppm для средних и тяжелых элементов и десятые процента для легких, а высокие матричные эффекты делают невозможным анализ сложных проб и образцов неизвестного состава [1]. В связи с высокими матричными эффектами, воспроизводимость определения содержания в зависимости от элемента и уровня его содержания может варьироваться от единиц до десятков процентов [3]. Улучшение воспроизводимости возможно за счет тщательной пробоподготовки и градуировки, а также использования трудоемких процедур обработки результатов измерений. Кроме того, несмотря на то, что принципиально возможно определение всех элементов от бора до урана, точное количественное определение легких (до калия) элементов представляет большую сложность и зачастую требует использования других методов [4]. Это связано с малой величиной квантового

выхода флуоресценции для легких элементов [1,10]. Рентгеновское излучение проникает на глубину образца порядка 4000 нм, поэтому в отличие остальных рентгеновских методов РФА используется главным образом для определения валовых содержаний, а не для анализа поверхности [10]. Метод не применяется для изотопного анализа.

1.1.2. Электронно-зондовый микроанализ (ЭЗМА)

Метод ЭЗМА как правило используется в сочетании со сканирующей электронной микроскопией (SEM). Оба метода реализованы в одном приборе, при этом SEM позволяет получить изображение исследуемой поверхности, а ЭЗМА – количественный элементный анализ выбранного участка [1,11]. Метод ЭЗМА основан на регистрации спектра рентгеновского излучения, испускаемого атомами пробы в результате бомбардировки высокоэнергетичным пучком электронов.

Метод позволяет получать как качественную, так и количественную информацию об элементном составе. Как правило, в современных приборах ЭЗМА используются одновременно ЭДС и ВДС детекторы. Первый применяется для анализа основных компонентов (с содержанием более 10 масс. %), а второй – для анализа примесей (с содержанием до 0,1 масс. %) [11]. ВДС детекторы обладают лучшим разрешением и соотношением сигнал/шум, чем ЭДС детекторы, однако требуют последовательного сканирования спектра, в то время как в ЭДС детектировании получается весь спектр. Современные ЭЗМА спектрометры позволяют определять все элементы, начиная с бериллия [11,12].

Воспроизводимость анализа довольно высока и обычно составляет 1-2% [11]. Как и в РФА, существуют подходы для проведения количественного анализа без использования стандартных образцов [13].

Электронный пучок, в отличие от фотонного, очень хорошо фокусируется, поэтому в ЭЗМА удается добиться высокого поверхностного разрешения (1-100 нм) [1,12] и проводить картирование исследуемой поверхности. Благодаря высокому поверхностному разрешению метод успешно применяется для элементного анализа микрочастиц [14]. Глубина проникновения и разрешение по глубине составляют единицы мкм [12]. В этом отношении метод не может эффективно использоваться для послойного анализа в отличие от РФЭС и Оже-спектроскопии.

Метод считается недеструктивным и применяется для исследования ценных объектов [9,15], однако его применение в сравнении с РФА ограничено необходимостью отбора небольших фрагментов пробы для помещения их в вакуумируемую камеру.

Если говорить о рассматриваемых в настоящей работе задачах высокочувствительного элементного твердотельного анализа, то ЭЗМА может рассматриваться только как оценочный метод из-за высоких пределов обнаружения (0,1%) [1,11,12]. Применение метода для анализа

непроводящих материалов осложняется накоплением поверхностного заряда. Для решения этой проблемы применяют поверхностное напыление проводящего материала (обычно углерода), что однако делает дальнейший количественный анализ невозможным [16]. Несколько лучших результатов можно добиться при использовании ионных жидкостей [16]. Как и РФА, метод не применяется для изотопного анализа.

1.1.3 Электронная Оже-спектроскопия (ЭОС)

Работа метода ЭОС основана на использовании Оже-эффекта, возникающего вследствие ионизации одной из внутренних электронных оболочек атома при воздействии первичного пучка электронов. Первичный электрон с энергией E_1 создает вакансию на уровне E_K атома, которая далее заполняется электроном с какого-либо верхнего уровня (например, L_1). При этом избыток энергии E_K - E_{L1} может освободиться в виде характеристического рентгеновского излучения с энергией E_K - E_{L1} [10], или может быть передан третьему электрону (например, находящемуся на уровне L_2). Этот электрон (Оже-электрон) приобретает энергию

$$E_2 = E_K - E_{L1} - E_{L2} \quad . \qquad (1)$$

В методе ЭОС регистрируют количество и энергию Оже-электронов. При этом энергия Оже-электронов, определяемая разницей энергий атомных уровней, используется для качественной идентификации элемента. В то же время определение количества Оже-электронов с характеристической энергией позволяет проводить количественный элементный анализ. Обычно Оже-спектры приводят в виде первой производной зависимости числа Оже-электронов от их энергии, поскольку доля последних в общем числе вторичных электронов незначительна. Следует отметить, что вероятность испускания Оже-электрона в противоположность испусканию рентгеновского фотона в РФА выше для легких элементов, что обусловливает повышенную чувствительность ЭОС для этих элементов [1].

При проведении количественного элементного анализа используют градуировку по стандартным образцам. Возможность полуколичественного анализа без стандартных образцов (с использованием факторов относительной чувствительности) максимально упрощает процедуру обработки результатов [1].

Дополнительным преимуществом метода ЭОС является возможность получения информации о химическом состоянии поверхностных атомов, определяемых по смещению и форме пика в Оже-спектре [10].

ЭОС является эффективным методом исследования поверхности и приповерхностных слоев. Метод сочетает в себе высокое поверхностное разрешение и разрешение по глубине [1,12,17,18]. Первое обусловлено возможностью сфокусировать первичный электронный пучок до нескольких нм. Обычно используется область 100 нм для накопления сигнала достаточной интенсивности [1]. Высокое поверхностное разрешение позволяет проводить 2D-картирование.

Послойное разрешение составляет величину менее 1 нм [19]. Глубина анализа, определяемая длиной свободного пробега электронов в твердом теле, находится в диапазоне от нескольких атомных слоев до 2-3 нм [20,21]. Как видно, непосредственно ЭОС малопригодна для послойного анализа в связи с малой глубиной анализа. Поэтому для профилирования образцов на большую глубину ЭОС используют в сочетании с ионным травлением. Последнее осуществляется с помощью встроенной в Оже-спектрометр ионной пушки, которая формирует сфокусированный высокоэнергетичный пучок ионов (обычно Ar^+) [18,20,21]. Благодаря такому сочетанию ЭОС становится весьма эффективным методом послойного анализа. Следует отметить, что послойное разрешение такого комбинированного метода уже не такое высокое – 6 нм – и заметно ухудшается с увеличением глубины анализа в связи с увеличением шероховатости в процессе распыления. Однако последнее можно практически устранить, применяя вращение образца [18,20,21]. Сравнение методов локального анализа дано в работах [12,17,18].

Основными недостатками ЭОС являются: невозможность анализа диэлектриков [12, 17, 18] в связи с накоплением поверхностного заряда, невозможность определения водорода и гелия, в связи с отсутствием внутренней электронной оболочки, высокие пределы обнаружения – 0,1–1 %, [12,17,18] необходимость высокого вакуумирования (10^{-7} Па) [17], селективное распыление поверхности при послойном анализе [18].

Таким образом, ЭОС не является высокочувствительным методом и применяется, как правило, для локального анализа проводящих и полупроводниковых проб.

1.1.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Принцип метода РФЭС основан на явлении фотоэффекта (испускании фотоэлектронов), возникающем в результате взаимодействия рентгеновского излучения с веществом. При этом монохроматический пучок рентгеновских фотонов известной энергии $h\nu$, попадая на исследуемое вещество, поглощается его атомами и вызывает эмиссию электронов с внутренних энергетических уровней - фотоэлектронов. Последние приобретают кинетическую энергию $E_{кин}$, определяемую выражением [1]:

$$E_{кин} = h\nu - E_{св} + \varphi_s \quad , \qquad (2)$$

где $E_{св}$ – энергия связи электрона, φ_s - работы выхода спектрометра.

С помощью РФЭС спектрометра измеряют кинетическую энергию фотоэлектронов. А, исходя из известной энергии первичного рентгеновского излучения и работы выхода, определенной с помощью образцов сравнения, рассчитывают энергию связи электрона. $E_{св}$ – является характеристической величиной, определяемой строением атома, и используется для качественной идентификации элемента, а также для исследования химических связей [1,17,18]. $E_{св}$ зависит от химического окружения молекулы, которое проявляется в виде химического

сдвига (изменение $E_{св}$ по сравнению с элементной формой). Это позволяет определять форму нахождения анализируемого компонента [1,22]. В связи с этим РФЭС часто используют для исследования окислительно-восстановительных процессов [23], процессов коррозии, адсорбции, диффузии, фазовых превращений [24] и т.д.

Количественное определение относительных содержаний элементов в поверхностном слое проводят, используя интенсивности пиков рассматриваемых элементов в фотоэлектронном спектре:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{\sigma_B^K}{\sigma_A^K} \cdot \frac{\lambda_B}{\lambda_A} \cdot \frac{\eta_B}{\eta_A} \quad , \qquad (3)$$

где C_A, C_B - атомные концентрации элементов А и В, I – измеренные интенсивности сигналов фотоэлектронов, σ – сечение испускания фотоэлектронов для определенной орбитали, λ – средняя длина свободного пробега электронов, η – эффективность спектрометра [1].

Рентгеновское излучение гораздо труднее сфокусировать, чем электронный пучок, поэтому поверхностное разрешение РФЭС (около 100 мкм) значительно хуже, чем в ЭЗМА или ЭОС [18].

Глубина исследуемой области в РФЭС определяется глубиной выхода фотоэлектронов, которая в свою очередь определяется длиной свободного пробега последних, и составляет 0,5 – 10 нм. Глубину анализа можно варьировать изменением угла регистрации электронов. Используя подобный подход, возможно получить разрешение по глубине менее 1 нм [1,17]. Таким образом, РФЭС, как и ЭОС, является методом анализа поверхностных слоев. Увеличение максимальной глубины анализа также достигается за счет дополнительного ионного травления [20]. Послойное разрешение при этом ухудшается до нескольких нм и продолжает ухудшаться с глубиной [18,20]. Отметим, что ионное травление зачастую сопровождается изменением состава поверхностного слоя за счет разных скоростей распыления элементов [18]. В сочетании с ионным травлением РФЭС широко применяется для послойного анализа твердотельных проб и позволяет проводить профилирование на глубину до 100 нм [18]. Сравнительное рассмотрение возможностей РФЭС с другими методами послойного анализа дано в работах [12,17,18,20].

РФЭС подобно ЭОС обладает простой процедурой обработки результатов за счет использования факторов относительной чувствительности. Однако, как и ЭОС, РФЭС имеет высокие пределы обнаружения (0,1%) [20], не позволяет определять водород и гелий и требует использования высокого вакуума (10^{-7} Па). Существенное преимущество РФЭС перед ЭОС заключается в способности анализировать диэлектрические пробы [20].

Таким образом РФЭС, применяется в основном для исследования поверхности и послойного анализа твердотельных проб с возможностью определения химического состояния элемента и не является высокочувствительным методом элементного анализа..

1.2. Ядерно-физические методы элементного и изотопного анализа

Среди аналитических методов, использующих явление радиоактивности, для решения задач прямого элементного анализа главным образом используют α-спектрометрию, α-спектрометрию и НАА. Первые два метода относятся к радиометрическим, которые позволяют определять содержание элементов по активности их радиоактивных изотопов. Радиометрические методы являются общепринятыми для определения короткоживущих радионуклидов, однако, их применение ограничено для долгоживущих радионуклидов из-за низкой чувствительности и низкой активности радиоизотопов [25]. НАА относится к радиоактивационным методам. Последние позволяют определять элементный состав веществ на основании измерения излучения радиоактивных изотопов, образовавшихся в результате ядерных реакции из определяемого элемента [26].

1.2.1. α –спектрометрия

α-спектрометрия – радиометрический метод, основанный на измерении α-частиц, испущенных нестабильными изотопами элементов в ходе их α-распада. Таким образом, α-спектрометрия – эффективный высокочувствительный метод анализа α-эмиттеров (^{235}U,^{236}U,^{238}U,^{237}Np,^{238}Pu,$^{239+240}Pu$,^{241}Am [27]). Детектирование α-частиц производится с помощью сцинтилляционных, газоразрядных и полупроводниковых детекторов [25].

Однако этот метод требует большое количество времени на пробоподготовку, т.к. необходимо проводить полное отделение аналитов от матрицы, чтобы получить «тонкий» α-источник, исключить перекрывание и смещение пиков [28], а также перевести образец в форму тонкого твердого диска с помощью электроосаждения, электроспрея, испарения, соосаждения и др., чтобы исключить явление самопоглощения α-частиц [25]. Таким образом, несмотря на то, что принципиально метод позволяет проводить прямое определение элементов в твердотельной пробе, необходимость сложной и длительной процедуры пробоподготовки делает отнесение α-спектрометрии к прямым методам несколько условным. Время самого анализа напрямую зависит от периода полураспада радионуклида и может достигать нескольких дней или недель, что является существенным недостатком метода [25]. Из преимуществ α-спектрометрии можно отметить низкую себестоимость оборудования и высокую чувствительность [25,29]. Для радионуклидов с периодом полураспада короче 1 млн. лет предел обнаружения ниже пг/г. Так в работе [29] пределы обнаружения для ^{238}U, ^{232}Th составили от 0,4 ppb до 80 ppt. Относительная случайная погрешность определения содержания обычно составляет 1-2%. Метод также

применяется для определения изотопного соотношения, однако получаемый уровень относительной случайной погрешности довольно высок – единицы процентов [30].

1.2.2. γ-спектрометрия

γ-спектрометрия – радиометрический метод, основанный на измерении γ -излучения, испущенного нестабильными изотопами элементов в ходе их γ –распада. Отметим, что из всех видов радиоактивного излучения γ-излучение наиболее удобно для идентификации и количественного определения радионуклидов, поскольку оно проникает глубоко в пробу без значительного поглощения, эффективно для широкого круга элементов (в отличие от α-излучения) и имеет дискретный спектр (в отличие от β-излучения). Поэтому помимо непосредственно γ-спектрометрии, измерение γ-излучения является основным методом детектирования в активационном анализе [1,31]. γ – спектрометр имеет два основных компонента: полупроводниковый детектор и систему обработки сигнала. γ -спектрометрия высокого разрешения также используется для определения радионуклидов в твердотельных пробах по характеристическим значениям энергии γ-излучения [29]. Из достоинств γ-спектрометрии можно отметить возможность абсолютного определения изотопов, простоту стандартизации, высокое энергетическое разрешение [27], недеструктивность, а также отсутствие пробоподготовки, что делает анализ простым и минимизирует риск загрязнения образца [28]. Этот метод позволяет проводить одновременный анализ многих радионуклидов, таких как ^{226}Ra, ^{232}Th, ^{235}U, ^{222}Rn, ^{210}Pb, ^{241}Am, ^{137}Cs, ^{7}Be, ^{40}K [32,33]. γ-спектрометрия широко применяется для определения указанных радионуклидов в почвах [3,33–37]. Метод является высокоточным, подобно α-спектрометрии относительная погрешность определения радионуклидов не превышает нескольких процентов [29,30]. Очевидно, что проводимость пробы не имеет значения для γ-спектрометрии. Недостатками метода являются длительное время анализа, высокий уровень фона и, как следствие, относительно высокие пределы обнаружения [25] (0,01-1 ppm, на 2-3 порядка хуже, чем в α-спектрометрии [29]), низкая эффективность высокочистого германиевого детектора на широком диапазоне энергий, сложность точной калибровки эффективности детектора, необходимость учета самопоглощения [29]. Чтобы избежать этих недостатков, ряд изотопов (^{238}U, ^{235}U, ^{226}Ra и ^{232}Th), γ-распад которых маловероятен, определяют по распаду их дочерних радионуклидов [28,33,34], чаще всего это ^{234}Th, ^{214}Bi или ^{214}Pb и ^{208}Tl, которые испускают относительно высокоэнергетичные γ-лучи. На правильность результатов так же влияет явление самопоглощения испущенных γ-квантов. Чтобы учесть это явление, необходимо проводить корректировку результатов: моделирование по методу Монте-Карло, либо нахождение функции фотонного ослабления по разности активностей при добавлении известного количества радиоактивного стандарта. Метод Монте-Карло более точный и используется, когда состав образцов хорошо известен [32].

В работе [3] проведен анализ сельскохозяйственных почв методом γ-спектрометрии. Пробоподготовка состояла из стадий сушки и гомогенизации проб. Далее образцы массой 180г были помещены на акриловые подложки и загерметизированы на 30 дней до наступления векового равновесия. Измерения проводились на Na(Tl) сцинтилляционном детекторе, продолжительность измерений 24 часа. Градуировка эффективности детектора проводилась по сертифицированным стандартам. Для установления концентрации радионуклидов использовались следующие пики: для ^{238}U - 1764 КэВ (^{214}Bi), для ^{232}Th 2614 КэВ (^{208}Tl). Получены следующие пределы обнаружения для ^{238}U – 0,03 ppm, для ^{232}Th – 0,26 ppm, для ^{40}K – 0,004%.

1.2.3. Нейтронно-активационный анализ (НАА)

НАА является наиболее распространенным видом радиоактивационного анализа. В этом случае активация (образование радионуклида в ходе ядерной реакции с анализируемым элементом) производится с помощью потока нейтронов. Далее измеряется активность образовавшегося радионуклида [31]. Как уже говорилось, в подавляющем большинстве случаев регистрируется γ-излучение, как наиболее подходящее для быстрого и селективного определения радионуклидов и, следовательно, элементов [31]. При этом тип распада и энергия излучения образовавшегося радиоизотопа дают основу для качественной идентификации элемента, а интенсивность излучения – для его количественного определения [26,38]. Теоретически возможно абсолютное определение количества элемента с использованием данных о сечении ядерной реакции и плотности потока нейтронов (см. уравнение (4)), однако из-за сложности расчета последних, обычно используют метод сравнения со стандартным образцом, который облучают одновременно с исследуемым [31].

$$A_t = \sigma F \frac{m}{A_w} f_a N_a \left(1 - e^{-ln2t/t_{1/2}}\right), \quad (4)$$

где A_t – активность радионуклида к концу времени облучения t, σ – сечение реакции, F – плотность потока нейтронов, m, A_w, f_a – масса, атомная масса и изотопная распространенность элемента в пробе, N_a – число Авогадро, $t_{1/2}$ – период полураспада радионуклида. Обычно используют радионуклиды со средним периодом полураспада (несколько часов или дней), обладающие высокой специфичной радиоактивностью.

Различают НАА на медленных (тепловых) и быстрых нейтронах [31]. Первый вариант используют для элементов, начиная с натрия, второй – для активации легких элементов [26]. В качестве источников нейтронов используют ампульные источники, нейтронные генераторы или - наиболее мощные – ядерные реакторы [26,31,38]. По способу выполнения различают инструментальный и радиохимический варианты НАА. В первом случае активность облученной пробы измеряют непосредственно с помощью γ-спектрометра с высоким

энергетическим разрешением, а во втором – после растворения и выделения анализируемого радионуклида с целью устранить мешающее влияние остальных компонентов. Таким образом, прямым методом является инструментальный НАА [31]. Процедура измерений в инструментальном НАА следующая: 1.Активация нейтронами ядерного реактора. 2. Измерение γ-излучения в различное время распада. 3. Интерпретация γ-спектров для определения радионуклидов, соответствующих элементов и их массовых содержаний [31].

Инструментальный НАА - многоэлементный высокоселективный и высокоточный (относительная случайная погрешность менее 0,35%, межлабораторная сходимость 1,4%) метод прямого элементного и изотопного анализа твердотельных проб [31]. Поскольку облучение пробы производится нейтральными частицами, проводимость пробы не оказывает влияния на получаемые аналитические характеристики. Главными преимуществами метода являются минимальная пробоподготовка или даже ее отсутствие, достаточно высокая точность определения концентрации и низкие пределы обнаружения (от 0,1 до 10^6 ppb в зависимости от элемента) [31]. Инструментальный НАА относят к неразрушающим аналитическим методам, хотя возможны некоторые термические изменения [31].

Основные области применения НАА – анализ твердых веществ, которые трудно полностью перевести в раствор [39,40] (почвы, горные породы, руды, аэрозоли, цеолиты, новые композиционные материалы), пробы с высоким содержанием C, H, N, O (биологические пробы, пластмассы), пробы, которые легко загрязнить в ходе растворения (высокочистые материалы [39], такие как полупроводники, вещества в ультра малых количествах (аэрозоли, космическая пыль)), уникальные материалы, повреждение которых недопустимо (криминалистические, археологические пробы, объекты культурного наследия) [31].

НАА часто используется для определения урана и тория в различных объектах, в том числе в минералах [41]. В частности, в работе [41] проводился анализ образцов гранита. Пробоподготовка включала стадии гомогенизации, сушки до постоянной массы и помещение образцов в полиэтиленовые капсулы. Образцы вместе со стандартами были предварительно облучены нейтронным потоком $7{\cdot}10^{11}$ n/см^{2}с. Анализ зарегистрированного γ-спектра позволил определить содержание следующих элементов: Na, Mg, K, Fe, Mn, Sc, Cr, Ti, Co, Zn, Ga, Rb, Zr, Nb, Sn, Ba, Cs, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Yb, Lu, Hf, Ta, Th и U. Достигнут предел обнаружения для ^{238}U – 0,3 ppm. Общее время анализа составило (время облучения, распада и счета) 2 дня 7 часов. Соответственно для Th, предел обнаружения составил 0,2 ppm, а время анализа 14 дней 14 часов.

Недостатками метода являются большие время и стоимость анализа, труднодоступность техники, необходимость работы с радиоактивными материалами и наличие интерференций, связанных с существованием побочных реакций (n,p), (n,2n) и (n,α) других тяжелых элементов

и реакций (n,γ) дочерних радионуклидов [39,41]. Например, на определение ^{237}Np по реакции ^{237}Np(n,γ)^{238}Np может влиять присутствие в образце ^{238}U, распадающегося по реакции ^{238}U(n,2n)^{237}U. Вторым источником интерференций является реакция ^{238}U(n, γ)^{239}U с дальнейшим распадом до ^{239}Np. Хотя эти интерференции минорные, они становятся значительными при низком содержании нептуния и высоком содержании урана [42].

1.3. Оптические эмиссионные методы элементного анализа

Ряд методов оптической эмиссионной спектроскопии, такие как ЛИЭС, оптическая эмиссионная спектроскопия с лазерной абляцией и индуктивно-связанной плазмой (ЛА ИСП ОЭС), оптическая эмиссионная спектроскопия с тлеющим разрядом (GDOES), позволяют проводить прямой элементный анализ твердотельных проб. Эти методы практически не применяются для изотопного анализа, несмотря на принципиальную возможность его проведения [43], что связано с высоким уровнем погрешности определения изотопного соотношения (единицы процентов) в сравнении, например, с масс-спектральными методами (0,01-0,001 %). Эти методы довольно широко распространены в силу относительной простоты и невысокой стоимости в сравнении, например, с РФЭС, ЭОС, НАА и масс-спектральными методами. В целом это методы средней чувствительности, лучшей, чем у рентгеновских методов, но на несколько порядков уступающей масс-спектральным методам и НАА.

1.3.1. Лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия (ЛИЭС)

Метод ЛИЭС основан на регистрации оптического эмиссионного спектра, который формируется возбужденными атомами пробы в плазме, образованной в результате воздействия импульсного лазерного излучения [44,45]. Возможно применение различных типов лазеров, наиболее часто применяются различные гармоники Nd: YAG-лазера [46]. Лазерный луч фокусируется на исследуемом участке поверхности. В момент импульса происходит поглощение лазерной энергии поверхностью, которое сопровождается резким увеличением температуры электронов поверхностного слоя и дальнейшим локальным разогревом поверхности, формируется лазерно-индуцированная плазма и происходит перенос вещества с поверхности. Совокупность происходящих при этом процессов (поглощение лазерного излучения, разогрев испарение и плавление материала пробы, образование ударной и акустической волн, деформация, взрывное кипение, вынос вещества, формирование плазмы и ее последующий разогрев лазером) называют лазерной абляцией. Остывание сформированной плазмы сопровождается эмиссией оптического спектра, содержащего характеристические линии элементов пробы. Интенсивность пиков в спектре при этом пропорциональна концентрации излучающих частиц. Излучение плазмы собирается и направляется в спектральный прибор, где разлагается в спектр и детектируется. Используются спектральные

приборы с эшелле решетками или по схеме Черни-Тернера [46]. В последнее время все большее распространение получают приборы с ПЗС (прибор с зарядовой связью)-детектированием [44].

Процессы при лазерной абляции сильно зависят от характеристик лазерного излучения (длины волны, длительности и энергии), а также от атмосферы над пробой и от материала пробы. Так при использовании длинных наносекундных (нс) импульсов испарение пробы начинается сразу, и испаренное вещество пробы продолжает взаимодействовать с лазерным излучением и образует высокоэнергетичную (происходит экранировка лазерного излучения плазмой) плазму, содержащую возбужденные молекулярные, атомные и ионные частицы как из пробы, так и из распыленных частиц [45]. В результате первые десятки нс наблюдается непрерывный спектр и лишь затем дискретный. Короткий фемптосекундный импульс не взаимодействует с образовавшейся плазмой, и плазма образуется непосредственно из твердого вещества без плавления материала [44]. В целом, использование коротких (фс) импульсов и смещение длины волны в УФ область позволяют значительно повысить воспроизводимость и улучшить форму кратера [44,45]. Таким образом может быть достигнуто разрешение по глубине в несколько мкм.

В основе количественного анализа в ЛИЭС лежит зависимость интенсивности аналитической линии элемента от его содержания в пробе, определяемая уравнением Больцмана. Так, для интенсивности линии I_X элемента с содержанием C_X справедливо:

$$I_X \sim f \eta_X C_X m_{abl} e^{-E/kT} , \quad (5)$$

где f – эффективность сбора излучения η_X – эффективность атомизации, m_{abl} – масса испаренного вещества, E – энергия верхнего уровня, k – постоянная Больцмана и T – температура плазмы.

Как видно, большое число факторов может влиять на воспроизводимость сигнала (температура плазмы, параметры лазерного факела, энергия лазера, неоднородности и основа пробы). Для улучшения воспроизводимости и правильности используют различные экспериментальные подходы (использование коротких УФ импульсов, сочетание с тлеющим разрядом для уменьшения энергии лазера [47]), коррекцию на внутренний стандарт, однако в целом для метода характерны высокие значения относительной случайной погрешности – 5-20% [44].

Высокие матричные эффекты, характерные для ЛИЭС, требуют использования стандартных образцов, схожих по составу с исследуемой пробой. Группа Палесски предложила решение этой проблемы – безэталонный вариант ЛИЭС, исходящий из допущений об отсутствии самопоглощения, локальном термодинамическом равновесии и соответствии состава пробы составу плазмы. Однако подобные допущения не всегда правомерны, и фактически удается осуществлять только полуколичественный анализ [44].

Пределы обнаружения ЛИЭС довольно высокие. Существует множество способов их улучшения (использование двухимпульсной схемы, дополнительное возбуждение в разряде и микроволновом поле, сжатие плазмы в микрокамере и в магнитном поле и др.), однако наилучшие значения пределов обнаружения остаются высокими - (1-1000 ppm) [44,48]. Это хуже, чем для ЛА ИСП ОЭС и масс-спектральных систем [48], но лучше РФА.

ЛИЭС позволяет проводить прямой многоэлементный анализ твердотельных проб любой проводимости. Наиболее значимые преимущества метода – возможность проведения экспрессного дистанционного анализа. На основе ЛИЭС разработаны надежные, недорогие портативные приборы для проведения анализа в полевых условиях и анализа труднодоступных объектов (подводные исследования, исследования поверхности Марса) [46] или радиоактивных объектов [49], а также приборы для on-line анализа сырья на горно-обрабатывающих предприятиях [44]. Метод не требует вакуумирования. Возможно проведение дискриминационного анализа (используют метод главных компонент, метод проекций на скрытые структуры и др.) с целью быстрой классификации проб (вид минерала, его происхождение, судебно-экспертный анализ почв) [44,45]. ЛИЭС используют как метод «отпечатков пальцев» в геологии, экологии и ядерной криминалистике [49]. Метод позволяет проводить локальный анализ как по поверхности, так и по глубине [47] с разрешением в несколько мкм и сотен нм [50] соответственно, т.е. осуществлять 3D картирование [51]. Поскольку процессы лазерной абляции в ЛИЭС и ЛА ИСП МС практически идентичные, возможно одновременное использование этих методов в одной установке [51]. Отметим, что для послойного анализа, разрешение по глубине довольно высокое и значительно уступает РФЭС, ЭОС и GDMS, поэтому ЛИЭС используется для исследования довольно толстых покрытий [50]. ЛИЭС считается малодеструктивным методом, поэтому в варианте одного импульса также может применяться для анализа объектов культурного наследия и других ценных проб [52,53].

Основными недостатками метода являются низкая воспроизводимость и правильность (десятки %), высокие пределы обнаружения (1-1000 ppm) [48] и малый динамический диапазон (2-3 порядка) [44]. Следует также отметить сложность получаемых спектров, в особенности для природных объектов типа почв. Высокие пределы обнаружения значительно ограничивают применение метода. Так ЛИЭС чрезвычайно удобна для проведения экологического мониторинга и картирования загрязнений, однако высокие пределы обнаружения позволяют определять только часть основных загрязнителей [44].

1.3.2. Оптическая эмиссионная спектроскопия с лазерной абляцией и индуктивно-связанной плазмой (ЛА ИСП ОЭС)

Процесс лазерной абляции, рассмотренный ранее, применяется еще в двух распространенных методах прямого твердотельного анализа: ЛА ИСП ОЭС и ЛА ИСП МС. Однако в этом случае он служит для испарения пробы, а дальнейшая ее ионизация или возбуждение производятся в ИСП (индуктивно-связанная плазма). Таким образом, лазерная абляция – устоявшийся способ прямого ввода пробы в ИСП для дальнейшего определения элементного состава в оптическом эмиссионном спектрометре или масс-спектрометре [54–56].

В настоящее время ЛА ИСП ОЭС уступила место ЛА ИСП МС и применяется редко. Использование лазера и ИСП уже делает спектрометр довольно дорогостоящим, поэтому выбор масс-спектральной регистрации оказывается предпочтительным и экономически оправданным из-за значительно более низких пределов обнаружения. В связи с этим и учитывая то, что процессы абляции описаны ранее, а использование ИСП будет рассмотрено в разделе 1.4.3., подробно метод рассматриваться не будет. Отметим основные особенности.

ЛА ИСП ОЭС позволяет проводить прямой многоэлементный анализ твердотельных проб любой проводимости. Метод обладает довольно низкими пределами обнаружения (0,1-1 ppm). Воспроизводимость зависит от условий измерения и типа проб, но в целом довольно плохая, что характерно для методов, использующих лазерную абляцию [55]. Одна из наиболее важных проблем метода – высокие матричные эффекты и, соответственно, необходимость в стандартных образцах, строго соответствующих исследуемым [54]. Затруднение также представляет большое количество интерференций [54]. Важным преимуществом метода является хорошее пространственное разрешение (около 10 мкм [56]). ЛА ИСП ОЭС также используют для ряда задач послойного анализа, где не требуется высокое разрешение по глубине, а принципиальна высокая скорость травления [57]. Наиболее типичные скорости травления – 100-200 нм/импульс [58]. Метод применяется в геологии, минералогии, экологических и биологических исследованиях, археологии, криминалистике и материаловедении [55,56].

1.3.3. Оптическая эмиссионная спектроскопия с тлеющим разрядом (GDOES)

В методе GDOES анализируемая проба подвергается распылению, атомизации и возбуждению в плазме тлеющего разряда. Далее возбужденные атомы возвращаются в основное состояние, испуская излучение в оптическом диапазоне, которое разлагается в спектр и регистрируется детектором. Качественный анализ основан на том, что каждый элемент имеет свой характеристический линейчатый спектр, а количественный – на том, что интенсивность линий в этом спектре пропорциональна концентрации атомов элемента в плазме и, соответственно, содержанию элемента в пробе [59]. Процессы распыления пробы в тлеющем разряде будут рассмотрены далее в разделе 1.4.5., посвященном масс-спектрометрии тлеющего разряда. Спектральный прибор позволяет разделить излучение, испускаемое всеми элементами

пробы в спектр по длине волны. Далее выбранные линии или весь спектр регистрируются детектором. В первом случае в качестве детектора используется фотоумножитель, во втором – многоканальный детектор. Наиболее востребованы многоканальные детекторы на основе ПЗС, поскольку они позволяют регистрировать весь спектр одновременно. Однако для ряда задач, где важно очень быстро проводить регистрацию определенных линий (например, в послойном анализе тонких пленок), необходимо использование фотоумножителей. Спектральные приборы последовательного типа (сканирующие) обычно имеют геометрию Черни-Тернера или Эбера. Спектрометры параллельного типа (многоканальные) используют геометрию Пашена-Рунге с искривленной дифракционной решеткой и системой детекторов, расположенных в круге Роланда. Последняя может быть как дискретной (набор фотоумножителей), так и непрерывной (ряд ПЗС) [59]. Также используются эшелле решетки.

В целом GDOES очень похожа на GDMS, но значительно уступает ей в чувствительности (на 3 порядка), обладает более сложным спектром и практически не используется для изотопного анализа. Поэтому, как и в случае лазерной абляции с ИСП, происходит постепенное замещение оптических спектрометров масс-спектрометрами. Однако в случае тлеющего разряда процесс идет медленнее, и актуальность и распространенность оптических систем еще довольно высока, что обусловлено значительной разницей в стоимости приборов.

С помощью GDOES в принципе могут быть проанализированы пробы любой проводимости [59–61]. Однако анализ непроводящих материалов имеет свои сложности и ограничения, о которых более подробно будет сказано далее в разделе 1.4.5.5.

Тлеющий разряд является очень стабильным источником, для него характерны малые матричные эффекты, поэтому в GDOES возможно добиться высокого уровня воспроизводимости (около 0,1%). Пределы обнаружения составляют обычно 0,1-1 ppm [18,56,59,62]. В целом основными достоинствами метода GDOES в сравнении с другими прямыми методами твердотельного анализа являются высокая правильность и воспроизводимость, низкие пределы обнаружения (уступают только масс-спектральным и НАА) и относительно невысокая стоимость [17,18,56,59,62]. Кроме того, метод нашел широкое применение в локальном анализе. В первую очередь, в послойном анализе покрытий. Высокое послойное разрешение (несколько нм), высокая скорость распыления и возможность получения плоского кратера в сочетании с хорошей воспроизводимостью, точностью и чувствительностью делают GDOES универсальным методом анализа как ультратонких, так и толстых (до мм) покрытий [17,18,59,63–68]. В отношении травления GDOES (как и GDMS) сочетает в себе достоинства методов РФЭС и ЭОС (хорошее послойное разрешение) и лазерных методов (высокая скорость травления). Так, Хоффманну и др. [65] удалось проанализировать

многослойную структуру, состоящую из 10 слоев никеля толщиной 5 нм и 10 слоев хрома, такой же толщины каждый. При этом время анализа составило всего 5 с. В работе [67], в которой был проведен послойный анализ жесткого диска, показана возможность послойного анализа сложных многослойных структур, состоящих из проводящих и непроводящих слоев разной толщины (слои Ni-P толщиной 12 мкм, слои Cr, Co-Cr, алмазоподобного углерода толщиной 20-30 нм). При этом определялось содержание как основных компонентов, так и микропримесей. В этой же работе продемонстрированы результаты анализа оксидной пленки толщиной менее 5 нм на нержавеющей стали. Возможность анализа ультратонких пленок показана в работе [66]: проведен анализ монослоя тиомочевины, нанесенного на медную подложку. Известно, что молекулы тиомочевины адсорбируются на поверхность меди определенным образом (с помощью серы, причем связь углерод-сера направлена перпендикулярно поверхности). На полученном графике интенсивность/время распыления, которое непосредственно связано с глубиной, последовательность пиков водорода, азота и серы в точности соответствует именно этой ориентации. Таким образом, показана возможность анализировать пленки толщиной менее 1 нм.

Возможности метода в отношении поверхностного анализа были крайне ограничены размерами распыляемой зоны – круг, диаметром несколько мм – что не шло ни в какое сравнение с признанными методами анализа поверхности. Однако с появлением нового направления применения GDOES – спектральной визуализации (imaging) [69–72] открылись новые возможности метода для анализа поверхности. В этом случае получается изображение всей исследуемой области с разрешением по длине волны и в двух координатах плоскости, а также по глубине (времени травления).

Метод GDOES нашел широкое применение как в валовом, так и локальном элементном анализе твердотельных проб различного происхождения [18,59,61,73–76].

1.4. Масс-спектральные методы элементного и изотопного анализа

Масс-спектрометрия – один из наиболее эффективных и широко применяющихся аналитических методов. Его отличают высокая селективность, чувствительность и точность. Он основан на определении отношения массы частицы к ее заряду. Это многоэлементный метод анализа, используемый для определения как основных компонентов пробы, так и примесей и микрокомпонентов, а также для определения изотопного соотношения.

Обычно масс-спектрометр состоит из трех частей: ионного источника (или источника ионизации), в котором проба испаряется (или распыляется), атомизируется и ионизируется; масс-анализатора, служащего для разделения ионов с разным отношением массы к заряду; и детектора. В настоящее время существует множество различных ионных источников и масс-

анализаторов и соответственно множество масс-спектральных систем. Благодаря тому, что характеристики масс-спектральных методов определяются главным образом способом атомизации и ионизации, их классификацию принято проводить по источнику ионизации [77].

В настоящем разделе рассмотрены основные прямые методы масс-спектрального анализа: искровая масс-спектрометрия (SSMS), масс-спектрометрия с лазерной ионизацией (МСИЛ), масс-спектрометрия с лазерной абляцией и индуктивно-связанной плазмой, масс-спектрометрия вторичных ионов и вторичных нейтралей, масс-спектрометрия тлеющего разряда.

Если рассматривать их в историческом ключе [77], можно отметить, что за исключением ЛА ИСП МС, эти методы появились примерно в одно время, ВИМС и МСИЛ в 60-е, GDMS в 70-е) и развивались практически параллельно, ориентируюсь на высокочувствительный элементный анализ твердотельных проб, имея, однако, свою специфику. SSMS в силу того, что появилась первой и в довольно хорошо проработанном варианте, применялась очень широко, практически для любого типа проб (даже для диэлектрических проб, хотя и требовала для этого специальной процедуры пробоподготовки). ВИМС была довольно узко ориентирована на локальный и элементный анализ микропримесей в высокочистых полупроводниковых материалах, МСИЛ и GDMS специализировались на элементном анализе металлов и сплавов. ЛА ИСП МС появилась в 90-е годы, как некий вариант адаптации ставшей чрезвычайно успешной в элементном анализе ИСП МС (масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой) к прямому варианту анализа твердотельных проб.

Для того, чтобы легче представить относительные возможности рассматриваемых методов, в **Таблице 1** приведено их сравнение по таким параметрам, как пределы обнаружения, производительность, пространственное разрешение в глубину и планарное, воспроизводимость и наличие или отсутствие интенсивных кластерных компонентов вида MO_mH_n.

Таблица 1. Сравнительные аналитические характеристики прямых масс-спектральных методов анализа

Характеристика	Метод			
	ЛА ИСП МС	МСИЛ	ВИМС	GDMS
Пределы обнаружения, ppm	Для аргона: 0,1–100 Для гелия: 0,01–10	0,1–1	10^{-5}–0,1	0,001–1
Производительность. Проб/ч.	1–5	0,3–4	0,1–0,3	5–10
Воспроизводимость, % / систематическая погрешность,	20–30/10–20	10–50 / не опред.	Не опред./ не опред.	1–10/5–20
Пространственное разрешение В глубину, нм Планарное, мкм	 300–1000 10–30	 1000 10–30	 0,2–1 0,05–1	 3–10 3000–4000
Наличие интенсивных кластеров вида MO_mH_n	-	+	+	-

Отметим, что сравнение несколько условно, поскольку приведенные характеристики в значительной степени определяются не только основными принципами, заложенными в основу метода, но и типом пробы, а также конкретными параметрами используемой аналитической системы.

1.4.1. Искровая масс-спектрометрия (SSMS)

В искровой масс-спектрометрии в качестве источника ионов используется искровой электрический разряд между двумя электродами. Обычно используется импульсный радиочастотный разряд частотой 1 МГц и напряжением до 100 кВ. В процессе разряда происходит атомизация и ионизация атомов пробы, нанесенной или являющейся одним из электродов. Из-за большой энергии ионов, сформированных в искровом источнике (несколько кэВ), он используется главным образом в секторном варианте с геометрией Маттауха-Херцога. Секторный масс-анализатор обладает высокой разрешающей способностью (до 10000) и позволяет разрешать практически любые интерференции, однако он характеризуется высокой сложностью и стоимостью и, будучи сканирующим, значительно уступает в быстродействии времяпролетным системам. В качестве детектора как правило используются фотопластины, реже электронный детектор [77,78].

SSMS применяется для анализа микропримесей в металлах и сплавах, высокочистых материалах, полупроводниках, стеклах, керамике, радиоактивных пробах, геологических и биологических образцах, хотя актуальность данного метода в настоящее время существенно снизилась. Исчерпывающий обзор областей применения SSMS дан в работе [78]. Следует отметить, что в отличие от проводящих проб, которые можно анализировать напрямую, непроводящие образцы требуют дополнительной процедуры установки вспомогательного электрода [78] или смешения с проводящим порошком [79].

Предпринимались попытки проводить послойный и поверхностный локальный анализы. Однако достигнутые значения послойного (1-10 мкм) и поверхностного (10-100 мкм) разрешения не выдерживают конкуренции с другими методами.

Метод характеризуется практически одинаковой для всех элементов чувствительностью, обладает низкими пределами обнаружения на уровне 10-100 ppb и требует минимальной пробоподготовки. Серьезными недостатками метода являются низкая правильность и воспроизводимость анализа, а также длительность, сложность и высокая стоимость. Низкая правильность обусловлена селективностью процессов ионизации в источнике – эти процессы для каждого элемента могут быть разными, поэтому даже небольшое изменение параметров плазмы может существенно сказаться на результате. Величина систематической погрешности может достигать 30% и превышать случайную погрешность. Попытка реабилитировать SSMS была предпринята в 1997 в работе [80], когда был предложен вариант одновременной

регистрации ионов в линейке из 20 отдельных детекторах. Однако и этот вариант не нашел широкого применения.

Трудоемкость и высокая стоимость анализа при отсутствии каких-либо наличествующих или потенциальных преимуществ перед другими методами, а также большой прогресс, достигнутый в GDMS, ВИМС, ИСП МС, ЛА ИСП МС определил остановку развития SSMS. Сейчас SSMS спектрометры не производятся, в научной литературе практически отсутствуют работы, посвященные этому методу. Однако в тех лабораториях, где еще остались функционирующие SSMS спектрометры, они применяются для рутинного анализа.

1.4.2. Масс-спектрометрия с ионизацией лазером (МСИЛ)

Метод масс-спектрометрии с ионизацией лазером – вариант лазерной абляции с прямой ионизацией в вакууме был предложен ещё полвека назад и стал одним из перспективных методов анализа твердотельных образцов, отличающийся высокой чувствительностью, скоростью анализа и высокой разрешающей способностью. Метод может быть применен для анализа во многих областях науки и промышленности, таких как металлургия, геология, экология, биология. В отличие от метода ЛА ИСП МС, в методе МСИЛ ионизация атомов пробы осуществляется не в горелке ИСП, а в самом лазерном факеле, что устраняет необходимость использования разрядного газа и уменьшает влияние различных интерференций. В данном случае поглощение энергии лазера поверхностью образца приводит к мощному плавлению, а затем испарению благодаря быстрому повышению температуры на относительно маленькой площади. Процессы фазового перехода происходят примерно за 10^{-10} с. Далее оставшаяся часть лазерного импульса (его длительность заметно больше – 10^{-8} с) поглощается образовавшейся плазмой, в результате чего происходит атомизация, возбуждение и ионизация атомов пробы. Вследствие этих процессов вблизи поверхности пробы образуются различные частицы: атомы на различных уровнях возбуждения, электроны, ионы и кластеры. Образовавшиеся ионы собираются из плазмы фокусирующим электрическим полем [77].

Поскольку время существования лазерного факела мало, то для регистрации масс-спектра необходимо использовать масс-спектрометр с очень высоким быстродействием, поэтому практически во всех работах для этой цели используется времяпролетный масс-спектрометр. Отметим однако, что ионы, возникшие под действием высокоэнергичного лазерного луча, имеют разброс кинетической энергии порядка сотен эВ, тогда как TOF MS (time-of-flight mass spectrometry – времяпролетная масс-спектрометрия) может работать с не очень большим разбросом ионов по энергиям – не более 20 эВ. В связи с этим в масс-спектрометрах, в которых применялась аксиальная геометрия ввода ионов, не позволяющая скомпенсировать большой разброс ионов по энергиям, была получена низкая разрешающая способность – от 30 до 60 [81]. Были созданы несколько масс-спектрометров: LAMMA 500,

LAMMA 1000, LIMA 2A. Однако эти анализаторы были ограничены в своих аналитических способностях и очень редко применялись для количественного анализа, в частности из-за плохой разрешающей способности. Использование ортогонального ввода ионов в данном случае затруднено по причине низкой светосилы TOF MS при большом разбросе ионов по энергиям, а также узкой массовой выборкой, связанной с различными временами прилета ионов разных масс в зону действия выталкивающего импульса.

Сысоев и др. [82] сконструировали новый времяпролетный МСИЛ, известный как LAMAS-10, в котором вместо традиционного рефлектрона используется секторное осесимметричное электрическое поле, обладающее функцией энергетического фильтра. Этот дизайн позволил достичь высокого пропускания благодаря отсутствию замедляющей сетки и реализации длинного дрейфового пути (167 см) в компактном объеме. Удалось достигнуть следующих аналитических параметров: разрешающая способность масс-спектрометра 600-900; предел обнаружения варьируется от $2\cdot10^{-6}$-$1{,}7\cdot10^{-5}$ масс. % в зависимости от элемента, динамический диапазон 1-10^{8}, относительное стандартное отклонение от 0,4% для основных компонентов до 26% для следовых примесей на уровне содержания от 10-100 ppb.

Для решения проблемы энергетического разброса были предложены такие устройства как энергетическое окно (фильтр, который контролирует энергетический диапазон), квадрупольный ионный клапан (накопительная ловушка между источником ионов и TOF анализатором). Эти ионные ловушки были успешно использованы в ряде работ. Накопление ионов значительно снизило энергетический разброс и позволило улучшить разрешающую способность до 1500, правда при довольно высоком абсолютном пределе обнаружения порядка 10 пг [83,84].

Оригинальный подход, позволяющий использовать ортогональную геометрию в методе времяпролетной МСИЛ, был предложен в [83]. В этой работе в источник ионов вводится гелий, позволяющий резко охладить образовавшиеся после распыления ионы. Кроме того, вместо обычной ионной оптики используется транспортный радиочастотный гексаполь дополнительно уменьшающий энергетический разброс ионов. Подобные изменения позволили не только устранить основные проблемы ортогональной системы TOF MS перечисленные выше, но также существенно снизить интенсивности двухзарядных ионов, и, как следствие, добиться удовлетворительных чувствительности, разрешающей способности и воспроизводимости. Однако авторы работы [83] столкнулись с проблемой, характерной для транспортных радиочастотных ячеек – очень низким пропусканием для легких масс. В связи с этим была предложена модификация системы, в которой радиочастотная транспортная ячейка была заменена на обычную фокусирующую ионную оптику [84]. В подобной системе была реализована разрешающая способность 3000 и получены пределы обнаружения порядка 0,1 - 1

ppm. Однако были обнаружены и недостатки, присущие этой системе. Даже при анализе металлических проб, остаточного кислорода в источнике ионов было достаточно, чтобы значительная или даже большая часть элементов образующих прочные оксиды, например, Nb, Zr, Ta, редкоземельные элементы, присутствовала в масс-спектре не в виде атомарных ионов Nb^+, Zr^+, Ta^+, а в виде NbO^+, ZrO^+, TaO^+ и т.д. Отметим, что интенсивное образование оксидов было отмечено в работе [85] и при отсутствии балластного газа. В этой работе для детектирования ионов использовался масс-спектрометр на ион-циклотронном резонансе с преобразованием Фурье. Распылялись следующие оксиды: Y_2O_3, Mn_2O_3, CuO, ZnO. В этом случае кроме оксидных ионов наблюдались высокоинтенсивные кластеры вида MH^+, MOH^+, $MOH_2{}^+$, MH^+, MOH^+, $MOH_2{}^+$, MO_2H^+, M_2OH^+, $M_2O_2H^+$, $M_xO_y{}^+$ и др. (здесь M – элемент основы) Подобный эффект, конечно, существенно ухудшает все аналитические характеристики метода – пределы обнаружения, воспроизводимость и правильность.

Если оценивать положение метода МСИЛ среди других прямых методов масс-спектрального элементного анализа, то несомненными его достоинствами являются относительная простота, возможность анализа газовых компонентов и очень низкий расход балластного газа (гелия). Кроме того, метод МСИЛ меньше подвержен матричным эффектам (коэффициенты относительной чувствительности находятся в пределах 2-3 порядков) [48], чем ВИМС, хотя значительно уступает, например, GDMS. В то же время метод МСИЛ проигрывает GDMS, ЛА ИСП МС и ВИМС по пределам обнаружения. Еще один негативный момент присущий МСИЛ – при анализе металлов в масс-спектре присутствуют относительно высокие интенсивности оксидных компонентов ряда элементов (Nb, Zr, редкоземельные элементы и др.), а при анализе оксидов добавляются высокоинтенсивные кластеры ряда других компонентов. В области послойного анализа возможности МСИЛ по послойному разрешению не сильно отличаются от возможностей ЛА ИСП МС, но значительно проигрывают GDMS и ВИМС.

1.4.3. Лазерная абляция с масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (ЛА ИСП МС)

Метод ЛА ИСП МС заключается в распылении сфокусированным на поверхности пробы импульсным лазерным излучением микрообъема пробы с последующим переносом аэрозолей потоком газа (аргон, гелий) в горелку ИСП, где происходит испарение, атомизация и ионизация распыленных частиц, и детектированием образовавшихся ионов с помощью масс-спектрометрии [77,86]. В основном используются три типа масс-спектрометров – квадрупольный, секторный магнитный и времяпролетный, который, благодаря своему быстродействию, в последнее время завоевывает все новые позиции. Предпринимаются попытки использовать в методе ЛА ИСП МС секторный масс-спектрометр с двойной фокусировкой, в котором в качестве детектора используется линейка, каждый пиксель которой

представляет собой детектор Фарадея [87]. Использование подобного масс-спектрометра позволяет фактически одновременно регистрировать несколько десятков компонент, что расширяет масс-спектральный рабочий диапазон при регистрации быстро меняющихся сигналов, к которым относится и сигнал лазерной абляции. Отметим однако, что разрешающая способность подобного спектрометра (240-800) в настоящий момент недостаточна для решения проблемы интерференций, в то время как однодетекторный масс-спектрометр с двойной фокусировкой имеет достаточную для устранения интерференций разрешающую способность (до 10000).

Метод ЛА ИСП МС в последние годы стал рутинным и широко применяемым при элементном и изотопном анализе самых разнообразных твердотельных проб [77,88–91]. Принципиальные достоинства этого метода – практически полное отсутствие загрязнения пробы в процессе пробоподготовки и анализа, возможность непосредственного распыления проб любой проводимости, довольно низкие пределы обнаружения (особенно при использовании в качестве разрядного газа гелия или смеси гелия с аргоном) – порядка нескольких ppm для легких элементов и десятки ppb для тяжелых, локальность анализа, широкий круг определяемых элементов, обсуждаются в ряде работ [89,92–94].

Основными ограничениями методами являются – низкое послойное разрешение, плохая воспроизводимость и правильность анализа, связанная с ней проблема градуировки [95].

Метод ЛА ИСП МС пытаются использовать для послойного анализа уже много лет [96,97]. Однако его разрешение по глубине, составляющее обычно 1 мкм, существенно уступает разрешению таких методов как ВИМС (< 1 нм) и GDMS (несколько нм). Это связано с неплоским распределением интенсивности лазерного излучения в пучке и, как следствие, с неплоской поверхностью кратера. Кроме того, глубина кратера после одного импульса, длительностью несколько нс весьма велика – несколько сот нм. Переход на фс лазеры пониженной мощности, работающие с низкой частотой менее 1 Гц позволил заметно улучшить разрешение по глубине. Для металлических покрытий на металлической основе (500 нм хрома на никелевой подложке) достигнуто разрешение 300 нм [58]. Однако полученное значение разрешения по-прежнему недостаточно для широко использования метода ЛА ИСП МС в послойном анализе.

Использование коротковолновых фс импульсов вместо наносекундных (обычно используется лазер Nd:YAG, работающий на 4-й (266 нм) или 5-й (213 нм) гармонике или эксимерные ArF лазер (193 нм) с длительностью лазерного импульса порядка нескольких нс) приводит также к улучшению воспроизводимости и правильности анализа [96,98]. Это связано с двумя факторами: уменьшением размеров распыленных частиц (со 100 нм – 100 мкм до 0.1 - 100 нм) и улучшением стехиометрии аэрозолей – их состав приближается к составу пробы. При

этом на размер частиц влияет изменение как длины волны, так и длительности лазерного импульса, в то время как стехиометрия аэрозолей определяется, в основном, величиной длительности импульса. В этом случае вместо термического механизма испарения и распыления пробы в игру вступает механизм разрыва электронных связей между атомами с образованием плазменного канала под воздействие светового поля, напряженность которого сравнима с напряженностью поля в атоме. В этом случае существенно уменьшается обогащение лазерного факела легколетучими компонентами пробы. Однако показано, что в то время как различие между УФ и ИК системами довольно заметно, то аналитические параметры для наносекундных и фемтосекундных УФ лазеров при анализе диэлектрических проб близки. В работе [98] делается вывод, что использование более дорогих и сложных фс лазеров вместо нс оправдано только в случае необходимости исследования широкого круга объектов, как проводящих, так и непроводящих. В ряде работ показано, что при использовании фс лазерных импульсов выравниваются чувствительности для проводящих и диэлектрических проб, что существенно упрощает градуировку [96,99].

Проблема градуировки и связанная с ней проблема стандартных образцов в ЛА ИСП МС является одной из ключевых. В ряде случаев, в первую очередь при анализе диэлектрических проб, применим метод относительных чувствительностей – RSF [100], который используется и в других прямых методах масс-спектрального элементного анализа. В этом случае для градуировки используется набор стандартных образцов, как правило, стекол. Однако при анализе биопроб, сложных композитных материалов метод RSF не работает. Это, в первую очередь, связано с различием относительного состава пробы и распыленного вещества. Кроме того, играют существенную роль матричные эффекты, приводящие к нелинейной градуировочной зависимости [96,101,102]. В работе [95] разработана методика градуировки метода ЛА ИСП МС при определении протеинов маркированных Er и Pr с помощью внутреннего стандарта. В результате были получены хорошие сходимости между методами ЛА ИСП МС и ICP-MS.

Дальнейшее развитие метода ЛА ИСП МС связано с созданием методик анализа широкого круга объектов, в том числе биологических [53,95], созданием вариантов 2D и 3D картирования пробы [51,97,99]. Метод ЛА ИСП МС все шире применяется для решения задач, связанных с нераспространением ядерного оружия и анализом ядерных материалов [103]. С его помощью удается измерять изотопные соотношения для урана и ряда других элементов в частицах почвы и пыли [101,103]. Подобные подходы применяются и при определении возраста геологических пород по измеренным изотопным соотношениям Pb, U, Th [93,102]. Рассмотрим подробнее перечисленные направления исследований в области ЛА ИСП МС.

2D и 3D картирование

Метод ЛА ИСП МС позволяет проводить анализ в точке, по линии, а также выполнять двухмерное элементное и изотопное картирование пробы. Подобная возможность востребована в таких областях как биохимия, экотоксикология, археология, геохимия, а также при исследовании различных неоднородных материалов [99]. В работе [97] двухмерное картирование с пространственным разрешением 100 мкм использовалось для анализа распределения цинка и магния в замороженных срезах мозга крыс. В работе [99] двухмерное картирование было использовано для исследования распределения элементов платиновой группы Ru, Rh, Os, Ir, Pt и ряда других элементов, в частности W, Re и Au в метеоритах, что позволило получить информацию о процессах кристаллизации и оценить скорости охлаждения небесных тел, являющихся источником этих метеоритов.

Возможности 2D и 3D картирования при одновременном использовании методов ЛА ИСП МС и ЛИЭС рассмотрены в работе [51]. . В методе ЛИЭС регистрируются эмиссионные спектры от того же лазерного факела, который распыляет пробу для ЛА ИСП МС. Как известно метод ЛА ИСП МС с обычным масс-спектрометром с низкой разрешающей способностью или не позволяет определять такие элементы как F, O, H, N, Si, Se, As, Ca, S, или пределы обнаружения этих элементов очень высоки. Совместное использование методов ЛА ИСП МС и ЛИЭС позволяет решить проблему картирования по кальцию. С помощью метода ЛИЭС регистрировались 2D распределения Ca, Si и Al, а с помощью ЛА ИСП МС $^{140}Ce^{+}$, $^{139}La^{+}$, $^{146}Nd^{+}$, $^{208}Pb^{+}$ и $^{55}Mn^{+}$. Были обнаружены корреляции содержаний следующих групп элементов - Ce, La, Nd Al и Mn, Fe. Pb и Ca располагались в других частях геологической пробы. Предполагается, что комбинации этих групп элементов связаны с различными рудными фазами [51]. 3D картирование было продемонстрировано для 4-х элементов – Si, Ca (ЛИЭС) и U, Ce (ЛА ИСП МС). Разрешение по глубине составило 3 мкм (глубина анализа – 15 мкм), а в плоскости порядка 10 мкм.

Изотопный анализ. Анализ микрочастиц.

ЛА ИСП МС позволяет проводить прямое определение изотопного соотношения со средней точностью. Так, в работе [104] определены изотопные соотношения $^{234}U/^{238}U$ с точностью 1,1%, $^{236}U/^{238}U$ с точностью 0,7%, $^{230}Th/^{232}Th$ с точностью 1,7% в радиоактивных отходах, графите, цементе, стеклах.

Использование мультиколлекторных секторных масс-спектрометров в методе ЛА ИСП МС позволило достичь высокой точности изотопного анализа [105,106]. В работе [105] с помощью этого метода определялось содержание ^{10}B (используется как поглотитель нейтронов) в сталях. Полученное относительное стандартное отклонение S_r для содержания ^{10}B при использовании нс лазера оказалось довольно высоким – 0,3 – 0,7%. Применение фс лазера позволило довольно существенно улучшить Sr до величин 0,1-0,2%, что сравнимо с

соответствующими величинами для метода TIMS (thermo ionization mass spectrometry – термоионизационная масс-спектрометрия).

В работе [106] использовался метод мультиколлекторной ЛА ИСП МС с введением поправки дрейфа функции пропуская масс-спектрометра, определяемой по отношению интенсивностей изотопов таллия - $^{203}Tl/^{205}Tl$, удалось повысить точности определения отношения концентрации изотопов свинца ^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb до 0,03 – 0,1%, что позволило использовать изотопные соотношения свинца как маркеры для идентификации различных стекол.

Важной областью применения метода ЛА ИСП МС становится элементный и, главное, изотопный анализ радиоактивных микрочастиц [107] с целью контроля ядерной деятельности различных государств. Использование ЛА ИСП МС в данном случае дает целый набор преимуществ по сравнению с обычно применяемыми методами TIMS и ВИМС - существенно снижаются пределы обнаружения, и уменьшается время анализа. После предварительной локализации микрочастиц на мишени удается быстро провести их изотопный анализ (несколько минут на частицу) с приемлемой точность определения отношения содержаний $^{235}U/^{238}U$ (около 4% для частиц с содержанием урана от 10 до 200 пг [108].

Отметим, что интерес к методу ЛА ИСП МС проявляется на предприятиях ядерной промышленности, поскольку этот метод применим для прямого элементного и изотопного анализа различных радиоактивных твердотельных проб[109] (в том числе ядерного топлива), что существенно снижает радиационную нагрузку на персонал, удешевляет и упрощает анализ по сравнению с анализом с переводом пробы в раствор.

1.4.4. Масс-спектрометрия вторичных ионов (ВИМС)

Принцип действия ВИМС основан на распылении твердотельной пробы пучком ионов (Ar^+, Ga^+ , Cs^+ , O_2^+, O^-) с энергиями 0,2 - 30 кэВ с образованием в результате ряда их столкновений в твердом теле вторичных ионов, которые далее регистрируются масс-анализатором [77,110]. В ВИМС существуют два вида представления результатов. Этим представлениям соответствуют термины – статическая ВИМС и динамическая ВИМС. В первом случае используются такие низкие значения потока первичных ионов (менее 10^{12} ионов на $см^2$) на поверхность пробы, что статистически обеспечиваются условия, когда каждый ион попадает на поверхность, не поврежденную предыдущими ионами. При этом реализуются условия для распыления крупных молекулярных фрагментов. Во втором же случае поток существенно выше и, соответственно больше степень фрагментации. Поэтому динамический вариант используется для элементного анализа (послойного анализа и картирования). Первая из них представляется в виде масс-спектров, а вторая в виде послойных распределений, поверхностных и объемных распределений, а в ряде случае и в виде масс-спектров. Для

распыления обычно используются ионы - O^+ и Cs^+, поскольку с помощью этих ионов удается получить высокое пространственное разрешение (в плоскости пробы) однако в последнее время все чаще используются тяжелые кластеры – Au_2^+, Au_3^+, Bi_2^+, Bi_3^+, C_{60}^+, позволяющие распылять и анализировать не только неорганические, но и органические пробы. Это находит широкое применение для анализа биологических проб и объектов культурного наследия. Подробное описание этого подхода дано в работах [111,112]. Для улучшения разрешения по глубине используются низкоэнергетические ионы с энергией порядка 250 эВ, вместо обычно применяемой 10 кэВ.

В ВИМС, как и методе ЛА ИСП МС, для детектирования ионов используются три типа масс-спектрометров – магнитный секторный, квадрупольный и времяпролетный. Последний используют все чаще, поскольку наряду с быстрой регистрацией спектра, что особенно важно в динамической ВИМС, времяпролетная масс-спектрометрия позволяет, при детектировании вторичных ионов получить высокую разрешающую способность по массам - порядка 5000-6000. Такой разрешающей способности достаточно для устранения почти всех интерференций.

Масс-спектрометрия вторичных ионов является одним из самых эффективных и распространенных методов валового и локального анализа твердотельных проб. Популярность метода ВИМС связана с широким кругом его достоинств. В частности, ВИМС позволяет: с высоким разрешением определять распределение элементов в пробе как по глубине, так и в плоскости пробы и проводить 3D картирование, проводить изотопный и качественный элементный анализ включая такие элементы как N, O, H, P, Se. F, детектирование которых другими прямыми масс-спектральными невозможно или весьма проблематично, а также определять органические соединения [77,110].

В этом методе есть, конечно, и слабые места:

1. ВИМС не является количественным методом анализа, поскольку отсутствует однозначная связь между концентрациями элементов в пробе и их интенсивностями.
2. Для ряда элементов интенсивности их оксидов превышают интенсивности самих элементов в масс-спектре.
3. Относительные чувствительности для разных элементов отличаются на 3-4 порядка, что ограничивает круг определяемых в реальных пробах элементов.
4. Высокие сложность и стоимость аппаратуры, необходимость работы при сверхвысоком вакууме.
5. Скорость травления в ВИМС не позволяет анализировать достаточно толстые пленки, в отличие, например от GDMS и лазерных методов.

ВИМС используется в первую очередь как метод локального анализа. Он обладает рекордным среди рассматриваемых методов пространственным разрешением - менее 1 мкм (до

50 нм, максимально достижимое поверхностное разрешение определяется шириной первичного пучка), а также высоким послойным разрешением — менее 1 нм [17,18,77,113]. Причем, в отличие от большинства остальных методов, в случае ВИМС изменение послойного разрешения с глубиной можно считать незначительным [17]. С помощью этого метода можно получать поверхностное и послойное распределение элементов, изотопов и молекулярных фрагментов. Таким образом, можно проводить исчерпывающее 2D и 3D картирование пробы [77,110,113,114]. Круг анализируемых проб чрезвычайно широк: это могут быть неорганические, органические, полимерные, биологические и геологические пробы, тонкие пленки и покрытия, ядерные материалы, а также микро- и наночастицы.

Метод позволяет определять изотопные соотношения со средними точностями от 0,1 до 1%, а при использовании мультиколлекторной системы с высокими – 0,002% [115].

Сочетание высокого поверхностного разрешения и возможности проведения изотопного и элементного анализа обусловило появление нового направления развития ВИМС – анализ микрочастиц. Уже отработано программное обеспечение, проводящее быстрый мониторинг поверхности с целью идентификации местоположения исследуемых частиц и их анализа. Этот подход в частности делает ВИМС высокоэффективным методом контроля происхождения урановых загрязнений [108,116,117]. В работе [116] предложено за счет одновременного определения изотопного состава урана и элементного содержания фтора в микрочастицах уранового топлива идентифицировать различные стадии переработки ядерного топлива. Следующим этапом развития этого направления стал анализ наночастиц. Круг анализируемых объектов включает главным образом экологические, биомедицинские и геологические пробы. Это частицы пыли, аэрозоли различного происхождения. Появились работы [113] по анализу наночастиц, находящихся внутри животной клетки.

ВИМС характеризуется низкими пределами детектирования. Абсолютные пределы обнаружения для большинства элементов находятся в диапазоне между 100 и 10^6 атомов, относительные – около 1 ppb. В связи с этим обстоятельством ВИМС, например, является общепризнанным методом определения легирующих примесей в производстве полупроводников [1,77]. Однако применению ВИМС препятствует наличие значительных матричных эффектов (3-4 порядка) и интерференций. Это делает количественный анализ в ВИМС в отсутствие стандартов, строго соответствующих анализируемой пробе, практически невозможным [1,77].

Одна из разновидностей ВИМС - масс-спектрометрия вторичных нейтралей (SNMS, secondary neutral mass spectrometry). В этом случае распыленные атомы ионизуются с помощью магнетронного разряда, в отличие от обычного варианта ВИМС, где ионизация атомов происходит в поверхностном слое пробы. Использование вместо ионов атомов позволяет в ряде

случаев перейти от качественного к количественному анализу при послойном распылении, поскольку относительное содержание распыленных атомов детектируемых элементов в газовой фазе в первом приближении соответствует относительному содержанию этих элементов в пробе [77]. Отметим, что несмотря на потенциальную возможность, метод SNMS практически не используется для количественного анализа состава пробы, что связано с его низкой производительностью и высокой стоимостью анализа и аппаратуры. Пределы обнаружения метода довольно высокие – 10-100 ppm [62,77].

Обычный вариант SNMS включает в себя разряд низкого давления на электрон-циклотронном резонансе с экстракцией низкоэнергетичных ионов постоянным электрическим полем, приложенным к пробе. Однако подобный вариант применим только для проводящих проб. Для распыления диэлектрических проб в данном случае используется два варианта SNMS: с обычной ионной пушкой с энергией порядка 1 кэВ и ионизацией распыленных в высокочастотном разряде низкого давления и без пушки. В одну часть периода высокочастотного разряда на поверхность пробы попадают электроны, компенсирующие поверхностный заряд, в другую – распыляющие пробу ионы [63,118]. Отметим, что по своим основным физическим принципам метод SNMS близок к методу GDMS.

Количественному исследованию тонких слоев (нанометры – десятки нанометров) методом SNMS посвящено множество работ [24,119–121], исследовались как тонкие проводящие слои (Pd/Cu, SiCu) так и комбинированные – проводящие и непроводящие ($Si/TaO_x/Cu$, $Si/Ta\text{-}TaO_x/Cu$). Использование SNMS позволило получить очень качественное послойное распределение элементов с резкими границами между слоями.

1.4.5. Масс-спектрометрия с тлеющим разрядом (GDMS)

Метод GDMS будет рассмотрен более подробно, поскольку именно он используется в настоящей работе. Настоящий раздел включает описание основных процессов в тлеющем разряде, видов разряда и анализаторов, рассмотрение аналитических характеристик и областей применения метода, а также рассмотрение вопросов градуировки и устранения мешающего влияния воды и кислорода, решаемых в настоящей работе. И, наконец, последний подраздел посвящен основной теме работы – анализу непроводящих проб.

1.4.5.1. Основы метода

Метод GDMS основан на распылении, атомизации и ионизации пробы в плазме тлеющего разряда с последующим разделением ионов по соотношению массы к заряду в масс-анализаторе и регистрацией на детекторе. Традиционно тлеющим разрядом называется электрический разряд между двумя электродами в ячейке, заполненной благородным газом при пониженном (10-1500 Па) давлении; при этом используются напряжения от 100 В до нескольких кВ и токи в несколько мА [59,122]. Другими словами, это определенный режим

существования плазмы. При других условиях получаются другие ее виды, другие разряды: дуга и искра для больших токов, коронный разряд для меньших. Сейчас находят применение разряды, осуществляемые и при атмосферном давлении, которые также называют тлеющими [123]. В настоящей работе в целом речь будет идти о разряде при пониженном давлении.

Процессы в тлеющем разряде

Наиболее важные процессы, происходящие в тлеющем разряде, схематично изображены на **Рисунке 1**. В основном в качестве разрядного газа используется аргон, поэтому рассмотрение основных процессов приводится на его примере. Формирование плазмы происходит при подаче на электроды высокой разности потенциалов. Один из электродов (обычно катод) при этом является исследуемой пробой. Применение высокого напряжения вызывает распад инертного газа, наполняющего разрядную ячейку, с образованием электронов и положительно заряженных ионов [59,124].

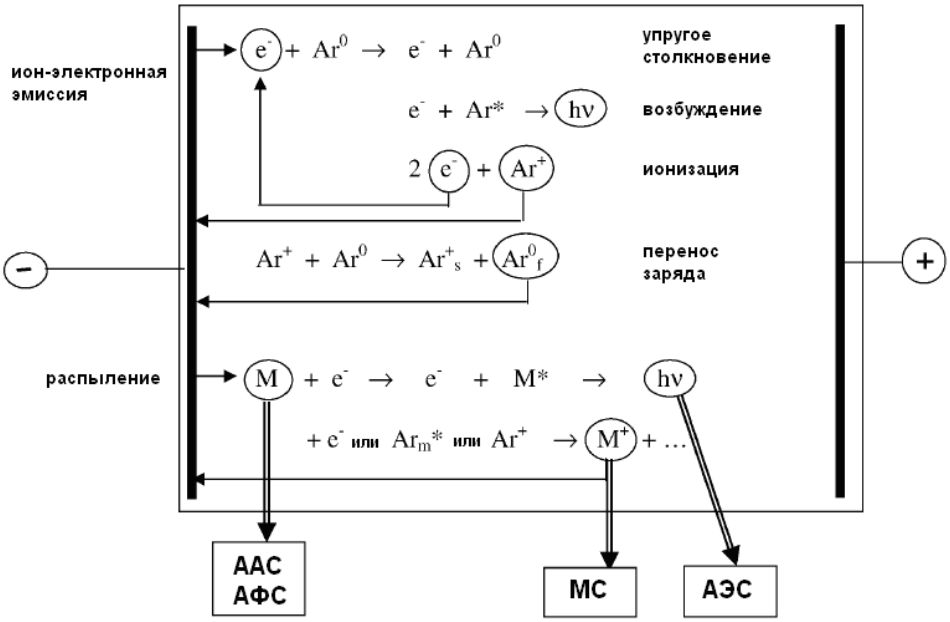


Рисунок 1. Основные процессы в тлеющем разряде. (f, s - быстрые и медленные частицы соответственно; 0, * - основное и возбужденное состояния соответственно) [124].

Тлеющий разряд поддерживается сочетанием двух процессов: *ион-электронной эмиссии* с поверхности катода и *ионизацией* в плазме. Ион-электронная эмиссия происходит в результате бомбардировки положительно заряженными ионами поверхности катода. Благодаря разности потенциалов между катодом и анодом, эти электроны ускоряются в плазме. Там происходят упругие и неупругие столкновения с атомами аргона. Первые приводят к рассеиванию электронов. В неупругих столкновениях кинетическая энергия электрона переводится во внутреннюю энергию и вызывает два процесса: *возбуждение* и *ионизацию* атомов. В первом

случае возбужденный атом может перейти на основной уровень с излучением кванта света (отсюда англоязычное название Glow Discharge от англ. glow – светиться, сверкать). В результате ионизации получаются положительно заряженный ион и новый электрон. Электроны могут вызывать дальнейшие неупругие столкновения, создавая новые ион-электронные пары. Положительно заряженные ионы ускоряются разностью потенциалов и бомбардируют катод, опять вызывая ион-электронную эмиссию. Таким образом, сочетание этих двух процессов приводит к протеканию через разряд электрического тока и делает тлеющий разряд самоподдерживающимся [59,122,124]. Однако положительно заряженные ионы, бомбардирующие катод вызывают не только ион-электронную эмиссию, но и выбивают атомы материала катода, происходит *катодное распыление* и *атомизация* пробы. Распыление пробы вызывается также бомбардировкой высокоэнергетичными атомами газа [125], созданными упругими столкновениями или процессом передачи заряда положительных ионов и атомов газа, а также быстрыми ионами материала катода (самораспыление). Эти частицы ударяются о поверхность катода и проникают внутрь на несколько атомных расстояний, прежде чем потеряют свою кинетическую энергию в столкновениях с атомами кристаллической решетки. В результате этого некоторые поверхностные атомы получают энергию, достаточную для разрыва связи с решеткой и выбрасываются обычно в виде атомов, реже в виде ионов. Положительно заряженные ионы вновь притягиваются к поверхности электрическим полем, а нейтральные атомы диффундируют внутрь плазмы. Распыленные атомы в свою очередь участвуют в различных столкновениях в плазме, опять же приводящих к возбуждению и ионизации.

Кванты света, излученные возбужденными атомами, могут детектироваться с помощью оптической эмиссионной спектроскопии (см. раздел 1.3.3.), а ионы могут детектироваться масс-спектрометрически. Атомы могут также детектироваться с помощью атомно-абсорбционной (ААС) и атомно-флуоресцентной спектроскопии (АФС).

В то время как атомы аргона возбуждаются и ионизируются за счет электронного удара:

$$Ar^0 + e \rightarrow Ar^+ + 2\,e, \qquad (6)$$

для атомов пробы помимо него характерны два специфических процесса: Пеннинговская ионизация и ассиметричный перенос заряда.

Пеннинговская ионизация осуществляется метастабильными атомами аргона:

$$M^0 + Ar^*_m \rightarrow M^+ + Ar^0 + e. \qquad (7)$$

Если потенциал ионизации атома пробы меньше, чем энергия метастабильного атома аргона (11,55 eV), то столкновение этих частиц может привести к ионизации атома, а поскольку для большинства элементов периодической таблицы потенциал ионизации меньше этой величины, Пеннинговскую ионизацию можно в значительной мере назвать неселективным процессом [59,122].

Асимметричный перенос заряда происходит при столкновении между атомом пробы и ионом аргона, если разность в энергиях между основным состоянием иона аргона или метастабильным уровнем и энергетическими уровнями образующегося иона достаточно малы:

$$M^0 + Ar^+ \rightarrow (M^+)^* + Ar^0 . \quad (8)$$

Вероятность этого процесса значительно уменьшается, при увеличении разности в энергиях. Вследствие этого, асимметричный перенос заряда – в достаточной мере селективный процесс, в отличие от Пеннинговской ионизации [59,122].

Пространственное деление тлеющего разряда

Разность потенциалов между двумя электродами в тлеющем разряде не изменяется линейно, и по изменению потенциала он может быть пространственно разделен на несколько областей: темное прикатодное пространство, отрицательное свечение и узкая прианодная область [56,122,124]. Практически весь скачок потенциала происходит на расстоянии нескольких десятых мм от катода, в темном прикатодном пространстве, которое характеризуется сильным электрическим полем. Электроны, выбитые с поверхности катода и ускоренные этим полем, обладают энергией, слишком большой для ионизации и возбуждения, а, следовательно, в этой области не происходит эмиссии квантов света. Помимо этого темное прикатодное пространство характеризуется положительным пространственным зарядом из-за большой разницы в подвижностях электронов и положительно заряженных ионов. Основная часть тлеющего разряда – отрицательное свечение, которое характеризуется слабым электрическим полем и постоянным небольшим положительным потенциалом. Этой области свойственна квазинейтральность, а также сильное свечение, поскольку энергия электронов, уменьшившаяся в результате столкновений, теперь подходит для эффективной ионизации и возбуждения. Небольшой положительный потенциал плазмы снова спадает до нуля в прианодной области [56,124].

Виды ячеек

Традиционно в GDMS используются два типа разрядных ячеек: ячейка Гримма [126] и ячейка полого катода (ПК) [127]. Ячейка Гримма является наиболее распространенной и используется практически во всех коммерческих GDMS приборах в силу удобства использования (единственное требование к анализируемым образцам заключается в наличии ровной вакуумно-плотной поверхности). Ячейка ПК, предложенная Пашеном в 1916 [127], в принципе позволяет получать более высокие интенсивности, чем ячейка Гримма за счет перекрывания областей отрицательного свечения. Однако из-за необходимости придания образцу определенной формы, используется редко. Решением проблемы подготовки образца является использование комбинированного ПК [128], который будет рассмотрен далее.

Виды тлеющего разряда

Подача напряжения на электроды может осуществляться несколькими способами. Во-первых, это может происходить в непрерывном режиме или импульсно. Во-вторых, в каждом из этих режимов применяется как постоянный, так и переменный (радиочастотный) ток. Таким образом, в GDMS в основном используются четыре варианта питания разряда: тлеющий разряд постоянного тока (DC GD, direct current glow discharge), радиочастотный тлеющий разряд (RF GD, radio frequency glow discharge), импульсный разряд с током смещения (DC PGD, direct current pulsed glow discharge) и импульсный радиочастотный разряд (RF PGD, radio frequency pulsed glow discharge). Поскольку с вариантами питания разряда тесно связан вопрос распыления непроводящих проб, подробно они будут рассмотрены в подразделе 1.4.5.5.

Виды анализаторов

В GDMS наиболее распространены секторные, квадрупольные и времяпролетные масс-анализаторы. Квадрупольные масс-спектрометры – недорогие, компактные и простые в работе. Однако их применение сильно ограничено малой разрешающей способностью [129]. Секторные масс-спектрометры с двойной фокусировкой нашли широкое применение. Их отличает высокая чувствительность, широкий линейный диапазон и высокая разрешающая способность (до 10000) [130]. Однако такие анализаторы имеют три основных недостатка: большие размеры, очень низкая скорость сканирования и высокая стоимость. Времяпролетные масс-спектрометры приобретают все большую популярность. В них ионы, полученные в источнике, разгоняются электрическим полем, и, имея одинаковую кинетическую энергию, влетают в бесполевое пространство, где разделяются по времени пролета до детектора в соответствии с отношением массы к заряду. Все эти процессы происходят за миллионные доли секунды, что позволяет значительно ускорить выполнение анализа. Времяпролетный масс-спектрометр имеет широкий диапазон определяемых масс, обладает высокой чувствительностью и большим линейным динамическим диапазоном (до 8 порядков), достаточно прост и дешев. Разрешающая способность времяпролетных масс-спектрометров, используемых в элементном анализе (около 1000) обычно промежуточная между квадрупольными и секторными приборами, однако, в отличие от последних, увеличение разрешения не сопровождается уменьшением чувствительности. Основное преимущество времяпролетных масс-анализаторов заключается в их быстродействии: в отличие от сканирующих масс-спектрометров (к ним относятся квадрупольный и секторный), последовательно определяющих индивидуальные массы, времяпролетный масс-анализатор определяет все ионы практически одновременно и является очень быстрым [131]. Эти преимущества особенно важны для послойного анализа, когда ионы, распыленные с одной глубины, должны детектироваться одновременно [132].

1.4.5.2. Аналитические возможности метода

В целом GDMS является наиболее универсальным масс-спектральным методом среди всех рассматриваемых. Для нее характерно сочетание высоких значений чувствительности, правильности, воспроизводимости, послойного разрешения и скорости послойного анализа. К достоинствам GDMS можно также относительно небольшой разброс чувствительности для большинства определяемых элементов, что существенно упрощает градуировку. Широкому распространению метода также способствует относительно низкая стоимость оборудования и его эксплуатации. Основным ее недостатком является отсутствие поверхностного разрешения (несколько мм) и некоторые сложности с анализом диэлектрических проб (см. раздел 1.4.5.5.).

GDMS применяется для анализ высокочистых металлов и сплавов [129,133–136], полупроводников [62,137,138], ядерного топлива и отходов [25,130], стекол [60,139], руд и минералов [59,140], полимеров [141].

Предел обнаружения метода составляет 1-10 ppb, воспроизводимость – 1-10%, систематическая погрешность – 5-20%. Это делает GDMS высокоэффективным методом валового элементного анализа твердотельных проб.

Послойный анализ

Кроме того GDMS приобретает в последнее время все большую популярность как метод послойного анализа [62,139,142,143]. Среди главных преимуществ тлеющего разряда следует отметить его быстроту и способность проводить анализ как достаточно толстых (несколько мкм), так и тонких и ультратонких пленок с высоким послойным разрешением (несколько нм) и чувствительностью [62,66,143]. Возможности варианта DC GDMS в области послойного анализа кремния, используемого при создании солнечных элементов, проиллюстрированы в работе [138]. Исследовалось распределение Fe, B Cu Ti, P на глубину до 10 мкм. В работе продемонстрировано хорошее совпадение профилей большинства определяемых элементов для методов DC GDMS и ВИМС.

В последнее время для послойного анализа все чаше используется вариант RF PGD - TOF MS – импульсный радиочастотный разряд с времяпролетным масс-спектрометром, поскольку эта система позволяет распылять как проводящие, так и непроводящие пробы и обладает относительно высокой чувствительностью. Кроме того, поскольку разрешающая способность используемого TOF MS достаточно велика (2500 – 3000), то для этой системы в значительной степени удается решить проблему интерференций [64,142]. Отметим, что система RF PGD – TOF MS позволяет, в отличие от ВИМС получить количественные профили концентраций элементов в сверхтонких слоях. В частности, в работе [142] были получены количественные профили B и As в кремнии. Это удалось сделать, зная скорость распыления стандартного образца кремния и используя кремний как внутренний стандарт. В работе [144]

были получены количественные профили Co для сверхтонких слоев в структуре Nb/Al/Co. В этой работе делается вывод, что, несмотря на несколько более низкую разрешающую способность по сравнению с ВИМС, RF PGD – TOF MS может успешно конкурировать с ВИМС, поскольку, наряду с возможностью получения количественного профиля обладает существенно более высокой производительностью и значительно более низкой стоимостью.

Одновременное использование лазерной абляции и тлеющего разряда позволяет, в принципе создать метод обладающий как высоким разрешением в глубину, так и высоким разрешением в плоскости анализируемой пробы. В работе [145] достигнуто увеличение интенсивности детектируемых компонентов при одновременном использовании тлеющего разряда и лазерной абляции приблизительно на порядок по сравнению с интенсивностями, зарегистрированными при использовании только лазерной ионизации. Однако подобное увеличение недостаточно, для создания эффективной системы с одновременным использованием тлеющего разряда и лазерной абляции, поскольку в этом случае ухудшается как разрешение в глубину (по сравнению с тлеющим разрядом) так и в плоскости пробы (по сравнению с лазерной абляцией). В этом случае более эффективна стратегия с отдельным использованием методов МСИЛ и GDMS.

Изотопный анализ

Традиционно высокоточный изотопный анализ проводят с помощью мультиколлекторных TIMS или ИСП МС с предварительным растворением пробы и разделением элементов. В этом случае достигаются точности определения изотопного соотношения порядка 0,01-0,001%. При проведении изотопного анализа с помощью этих методов необходимо реализовать целый набор компромиссных условий. Для получения максимальной воспроизводимости нужно иметь высокую светосилу прибора и, соответственно, низкую разрешающую способность. В свою очередь правильность анализа сильнейшим образом зависит от наличия или отсутствия интерференций для детектируемых изотопов. Для одновременного достижения высоких показателей воспроизводимости и правильности приходится работать на спектрометрах с низкой разрешающей способностью и с предварительным хроматографическим выделением анализируемого элемента для устранения интерференций. В GDMS существенно более низкий, по сравнению с ИСП МС уровень мешающих компонентов и кластеров позволяет, в принципе, отказаться во многих случаях от предварительного выделения исследуемых элементов, например, с помощью хроматографии или электрофореза, т.е. фактически отказаться от весьма трудоемкой пробоподготовки и осуществлять быстрый прямой изотопный анализ с приемлемой точностью.

Изотопному анализу с помощью метода GDMS посвящено небольшое число работ. В работе [146] использовался вариант масс-спектрометром высокого разрешения с DC GD с

вторичным катодом для определения изотопного состава бора и лития в пробах ядерной промышленности. ИСП МС в этом случае использовать неэффективно, поскольку чувствительность этого метода для легких элементов низкая. Основной проблемой в данном случае, как и при использовании ИСП МС, является наличие различных интерференций, в первую очередь с многозарядными ионами. В частности на $^{10}B^{+}$ накладываются компоненты: $^{40}Ar^{4+}$, $^{40}Ca^{4+}$ и $^{30}Si^{3+}$. Однако для устранения этих интерференций достаточно относительно невысокой разрешающей способности 500. Такая же разрешающая способность необходима для разделения изотопов лития - $^{6}Li^{+}$ и $^{7}Li^{+}$ и двухзарядных углерода и азота - $^{12}C^{2+}$ и $14N^{2+}$ соответственно. В работе [147] детектировалось соотношение изотопов бора $^{10}B^{+}$ и $^{11}B^{+}$ в твердотельных пробах ZrB. При уровне инструментальной дискриминации (устранимой с помощью изотопной градуировки) 1,4% воспроизводимость составила 0,2-0,5%. Как и в статье [148] одним из основных интерферирующих компонентов являлся четырехзарядный аргон $^{40}Ar^{4+}$. В работе [148] определялись изотопные соотношения урана. Результаты этих исследований находятся в хорошем соответствии с методом TIMS. Отметим, что точности достигнутые в работах [147,148] находятся в диапазоне 0,2 - 1%, что существенно хуже, чем при использовании мультиколлекторных систем. Впрочем, для одноколлекторного варианта GDMS высокого разрешения подобные точности являются скорее правилом чем исключением, поскольку нестабильности источника ионов для последовательных масс-спектрометров (а GDMS высокого разрешения в одноколлектроном варианте является последовательным масс-спектрометром) непосредственно влияют на точность анализа. Большей точности можно, в принципе, добиться при использовании времяпролетных масс-спектрометров, которые фактически одновременно регистрируют весь спектр. Как показано в работе [149], в импульсном тлеющем разряде с времяпролетным масс-спектрометром точность определения изотопного состава элемента определяется в первую очередь статистической погрешностью – т.е. количеством зарегистрированных ионов. При детектировании достаточно большого количества ионов удалось достичь точности для $^{52}Cr^{+}$ - 0,1%.

Разработанный Хифтье детектор, представляющий собой линейку из ячеек Фарадея, позволил реализовать мультиколлекторный режим для практически всех определяемых изотопов [150]. В результате при использовании DC GD совместно с секторным магнитным спектрометром со щелью 50 мкм удалось достичь точностей определения относительного содержания изотопов 0.1 – 0,04%. Пределы обнаружения содержания элементов оказались заметно хуже (0,2 – 1,7 ppm), чем в других работах, в которых использовался вариант HR GDMS, что объясняется относительно высоким уровнем шумов предусилителя. Для уменьшения тепловых шумов самого детектора его охлаждали до температуры -40°C.

Отметим, что возможности прямого изотопного анализа твердотельных проб с помощью GDMS до сих пор не реализованы в полной мере. В настоящей работе предпринята попытка реализовать изотопный анализ с помощью времяпролетного масс-спектрометра (см. раздел 7.2), преимущество которого заключается в одновременной регистрации ионов.

1.4.5.3. Градуировка, метод RSF

В прямом твердотельном анализе вопрос градуировки имеет особую важность, поскольку подходящие стандартные образцы, схожие по составу и структуре с анализируемым объектом, труднодоступны или отсутствуют в принципе. И если для чистых металлов и сплавов имеется достаточно широкий выбор стандартов, то для анализа сложных многокомпонентных проб, для анализа дорогостоящих и труднодоступных материалов, а также для анализа образцов неизвестного состава найти подходящий стандартный образец зачастую просто невозможно. В связи с этим традиционные градуировочные подходы весьма затруднительны для твердотельного анализа.

Тлеющий разряд в этом вопросе имеет серьезное преимущество перед другими источниками ионизации, поскольку является очень стабильным, а масс-спектрометры, использующие этот ионный источник, обладают широким диапазоном линейности, поэтому для градуировки в GDMS достаточно одного стандарта. Матричные эффекты при ионизации пробы в тлеющем разряде значительно меньше, чем для других способов ионизации [59,151]. Эту отличительную особенность связывают, во-первых, с пространственным и временным разделением атомизации и ионизации [77] и, во-вторых, с доминированием неселективного Пеннинговского механизма в ионизации пробы. Относительный вклад Пеннинговской ионизации для ионизации атомов пробы как по расчетным [124], так и по экспериментальным [152] данным составляет величину порядка 40-85%.

Для количественной оценки матричного эффекта, используют коэффициенты относительной чувствительности (RSF - relative sensitivity factor) [153] элементов:

$$RSF(x/y)_z = \frac{I_x \cdot C_y}{I_y \cdot C_x}, \qquad (9)$$

где *Ix, Iy, Cx, Cy* – измеренные интенсивности и концентрации определяемого элемента и внутреннего стандарта (обычно основной компонент матрицы). RSF показывает степень различия чувствительностей элементов для данной матрицы. Суть подхода RSF заключается в следующем. Если в анализируемой пробе априорно известно или измерено независимым методом содержание какого-нибудь матричного компонента, то по соотношению интенсивностей измеряемых примесей к интенсивности этого компонента при условии наличии информации об относительных чувствительностях элементов и отсутствия или слабости

матричных эффектов, можно оценить концентрации этих элементов. Ключевым условием в данном подходе является стабильность величины RSF для разных проб и матриц.

Существуют многочисленные измерения RSF для различных элементов и матриц при ионизации в тлеющем разряде [151,154,155] (предпринимаются также попытки с помощью компьютерного моделирования рассчитать RSF и их зависимости от различных условий [155,156], а также связать эти коэффициенты с фундаментальными процессами в разряде [155,156]. Значения RSF элементов для данной матрицы при ионизации в тлеющем разряде составляют величины одного порядка, в отличие от вторично ионных и лазерных источников, где различие может достигать трех порядков [157]. Помимо этого разброс значений RSF конкретного элемента для разных матриц при этом составляет величину порядка 30% [151], или менее (15-20% [134]), что дает возможность проводить полуколичественный анализ после определения RSF в более или менее произвольной матрице.

Проведение градуировки с помощью уже измеренных RSF – достаточно широко применяемая процедура. При этом в зависимости от требуемого уровня точности, возможно различное использование относительных чувствительностей. RSF могут быть определены для какой-либо специфичной матрицы, что представляет собой по сути использование стандартного образца. Также возможно использование RSF, определенных для одной матрицы, для анализа другой матрицы [130,133–135].

Кроме того, RSF могут быть усреднены по нескольким матрицам, что позволяет проводить полуколичественный анализ, дающий результаты, отличающиеся от истинных, не более чем в два раза [158].

Коэффициенты RSF, полученные на разных масс-спектрометрах с постоянно-токовым тлеющим разрядом в достаточной мере соответствуют друг другу [159]. Согласно работе [160], RSF для DC GD и RF GD оказались весьма близкими. В импульсном разряде следует ожидать меньшего разброса RSF, поскольку в нем основную роль играет ионизация в послесвечении, где доля неселективной Пеннинговской ионизации достигает 100%. В настоящей работе проведено определение коэффициентов RSF для различны матриц в импульсном разряде с целью оценить применимость метода RSF для градуировки (глава 4).

1.4.5.4. Интерференции, мешающее влияние воды и кислорода

Интерференции

Одна из важных проблем в GDMS - наличие спектральных интерференций. Интерференции – наложение сигналов ионов с одинаковым (или очень близким) отношением массы к заряду. Наличие интерференций у иона увеличивает его предел обнаружения и приводит к ошибкам при его определении, а иногда вообще делает невозможным определение

компонента, особенно микрокомпонента [59,135]. Для устранения мешающего влияния интерференций используют следующие приемы:

1) Увеличение разрешающей способности [130].

Этот способ подразумевает использование секторного масс-анализатора с двойной фокусировкой. Отметим, что увеличение разрешающей способности в этом случае происходит в ущерб чувствительности, и для разрешения ряда интерференций (например, для ряда аргидных кластеров) все равно недостаточно.

2) Математическая корректировка [129].

3) Временная дискриминация мешающих компонентов.

В работах [161,162] показана возможность дискриминации ряда мешающих газовых компонентов, таких как Ar^+, ArH^+, N^+, O^+, H_2O^+, OH^+, Ar_2^+, Ar^{2+} и др. выбором времени задержки выталкивающего импульса времяпролетного масс-спектрометра относительно импульса разряда. Временная дискриминация этих компонентов объясняется в первую очередь существованием разных механизмов ионизации для ряда газовых ионов и ионов пробы [125].

4) Использование добавок водорода в разрядный раз.

Кроме временной дискриминации во времяпролетных масс-спектрометрах существует еще одна возможность уменьшить различные интерференции. Снизить интенсивности газовых компонентов можно, если в разрядный газ ввести небольшое количество водорода (0,3 – 0,5 об. %) [162,163]. В этом случае в послесвечении возникает ряд ионно-химических реакций, переводящих заряд от некоторых газовых компонентов в основном к H_3^+[162]: Эти реакции уменьшают интенсивности газовых компонентов на 1-2 порядка, в то время как интенсивности компонентов пробы увеличиваются в 1,5 – 2 раза. Кроме того, водород, уменьшая интенсивности Ar^+ и ArH^+ , заметно снижает фон рассеянных ионов.

Мешающее влияние воды и кислорода

Значительное количество интерференций в GDMS, а также уменьшение сигнала определяемых компонентов связано с присутствием в разрядной ячейке воды и кислорода. Даже небольшое их количество в разряде может сильно испортить масс-спектр. Существование такого влияния связано с вырожденностью температур электронов, ионов и атомов в разрядах низкого давления и, как следствие, с сильной зависимостью электронной температуры, в значительной степени определяющей параметры разряда, от концентрации молекулярных примесей в разрядном газе. Присутствие кислорода проявляется в распределении анализируемых ионов между элементной и оксидными формами и появлением соответствующих пиков в спектре. О наличии воды можно судить по появлению в спектре ионов H_3O^+, H_2O^+, OH^+, ArH^+, H_3^+. Кроме того, диссоциация воды в разряде приводит к появлению атомов и ионов кислорода, что, в свою очередь, также стимулирует формирование

высокоинтенсивных кластерных компонентов вида MO_n^+ , где n = 1,2,3 для элементов образующих прочные оксиды, например, для редкоземельных элементов, Nb, Zr, U, Ta и др. Впрочем, кластерные компоненты регистрируются и для многих других элементов (но с заметно меньшей интенсивностью). Кроме того, ряд элементов, например, Cu и Ag образуют компоненты вида MOH_n^+.

Вода может попасть в разрядную ячейку со стороны разрядного газа, если, к примеру, газовая линия недостаточно герметична, или используется газ с недостаточной степенью чистоты. Но самый распространенный случай попадания ее в систему – это адсорбция воды на поверхности самой ячейки и катода во время смены образца, когда происходит разгерметизация ячейки. Вода влияет на процессы распыления, атомизации и ионизации компонентов пробы в тлеющем разряде. В работе [164] исследовано влияние воды на уменьшение интенсивностей ионов различных элементов. В целом вода оказывает комплексное воздействие на процессы, протекающие в тлеющем разряде, включающее снижение эффективности распыления образца, окисление его поверхности, уменьшение количества ионов элементов пробы и метастабильных атомов разрядного газа за счет ионно-химических реакций с ионам, образующимися при диссоциации воды [165,166].

Для того чтобы избавиться от воды, применяют несколько основных способов. В работе [4] для борьбы с водой было предложено прогревать разрядную ячейку при высоких температурах после установки образца. Однако при использовании такого способа становится невозможным анализ термолабильных проб, и, кроме того, повышение температуры в разрядной ячейке отрицательно сказывается на устойчивости разряда. Принципиально другой подход, предложенный в работе [167], заключается в вымораживании воды из разрядного газа уже непосредственно в самой разрядной ячейке за счет охлаждения ее жидким азотом. Однако эффективность предложенной конструкции оказалась не очень высокой из-за недостаточной площади контакта подводимого жидкого азота с ячейкой. Несмотря на успешные результаты применения этой конструкции, можно отметить и ряд существенных недостатков: время необходимого охлаждения пробы перед анализом составило более 30 минут, охлаждение требовалось проводить непрерывно, т.к. при выключении охлаждения с поверхности криогенного кольца моментально десорбировалась вода, что приводило к резкому ухудшению результатов. Также очень неудобным оказался процесс смены образца, т.к. во время анализа он сильно охлаждался, и при извлечении его из разрядной ячейки происходила мгновенная адсорбция воды из атмосферы. Авторами было рекомендовано использовать еще одно аналогичное кольцо с держателем образца, чтобы постоянно чередовать их. Однако, использование подобной системы сильно усложняет работу с пробой и фактически не дает выигрыш по времени при смене анализируемого образца.

Охлаждать разрядную ячейку можно не только жидким азотом, но и с помощью элементов Пельтье. Минимальная температура ячейки в этом случае существенно выше, чем при использовании жидкого азота, но, тем не менее, подобный подход может быть достаточно эффективен. Однако, в данном случае присутствуют практически те же сложности, что и при использовании жидкого азота, а временные затраты ненамного меньше.

Отметим, что особенно большие проблемы, связанные с водой, возникают при использовании разрядной ячейки, в которой вся проба находится при низком давлении, а только такие ячейки позволяют работать с пробами, поверхность которых не является гладкой и с пробами, не обладающими свойствами вакуумной плотности – прессованными порошками, пористыми и механически непрочными объектами. В этом случае с тыльной стороны пробы возникает плохо прокачиваемый объем, вода из которого удаляется только через щели между пробой и разрядной ячейкой, что существенно увеличивает время очистки разрядной ячейки от воды. Для улучшения ситуации в работе [168] предложен интерфейс с независимой прокачкой этого объема. Использование подобного подхода позволило в несколько раз уменьшить интенсивности газовых кластерных компонентов и фон рассеянных ионов, а также увеличить интенсивности ряда компонентов пробы, в частности, $^{31}P^+$ и $^{55}Mn^+$. Однако влияние воды и сорбированного на стенках разрядной ячейки азота остается весьма заметным – интенсивности различных газовых кластерных компонентов многократно превышают интенсивности компонентов пробы (в эксперименте использовался стандартный образец стали) с содержанием 0,1 – 1 % при умеренных временах прокачки. Впрочем, и интенсивности некоторых компонентов пробы, по-видимому, можно увеличить при дальнейшем снижении содержания воды в разрядной ячейке. Для эффективного подавления кластерных компонентов требуется продолжительная прокачка аргона, которая в данной работе, по-видимому, не использовалась.

Как показано в работе [167], для уменьшения интенсивностей различных кластерных компонентов, в том числе OH^+, OH_2^+, OH_3^+ , ArH^+ и увеличения интенсивностей чувствительных к кислороду и воде элементам в разрядный газ можно добавить небольшое количество водорода, однако, водород начинает эффективно работать при относительно низких концентрациях воды, т.е. в этом случае все равно необходима предварительная очистка разрядной ячейки.

Как видно, указанные приемы не позволяют эффективно избавиться от мешающего влияния воды. Для устранения мешающего влияния кислорода они в принципе не эффективны, поскольку основным источником загрязнения разрядной ячейки кислородом обычно является сама проба. Имеется ввиду распыление оксидных проб. В работе [169] высказано предположение, что возможен процесс вымывания воды и кислорода из разрядной ячейки в реакциях, в которых участвуют элементы, обладающие хорошими геттерными свойствами:

$Ta + O \rightarrow TaO \rightarrow$ стенка (10)

$Ta + H_2O \rightarrow TaOH_2 \rightarrow$ стенка. (11)

По-видимому, работают оба процесса, причем вклад каждого из них определить достаточно сложно. В работе [169] исследованы геттерные свойства проб изготовленных из смеси порошков Ti, Ta, W, Ag, C и La_2O_3. Пробы помещались в полый медный катод, а масс-спектры регистрировались с помощью квадрупольного масс-спектрометра. Геттерные свойства используемых элементов контролировались по отношению интенсивностей La/LaO. Наиболее эффективными геттерами оказались Ti и Ta. Отметим, однако, что рассмотренный в работе [169] вариант разрядной ячейки невозможно использовать для реального анализа. Так же невозможно реализовать геттерные свойства этих элементов для ячейки Гримма, поскольку в этом случае отсутствуют как источник необходимых атомов, так и поверхность, покрытая слоем элемента обладающего геттерными свойствами. В работах [130,146] исследовались геттерные свойства металла (Ti, Ta, Ag) с порошком которого смешивали исследуемый диэлектрический порошок (оксиды урана и плутония) и вторичного катода – плоской диафрагмы с внутренним диаметром 4 мм, изготовленного из тантала. Применение вторичного катода позволяет распылять диэлектрические пробы в постояннотоковом или импульсном разрядах. Использование тантала и в качестве наполнителя и в качестве вторичного катода позволило минимизировать отношения U/UO и Pu-PuO, что свидетельствует о хороших геттерных свойствах тантала.

В настоящей работе предложены приемы уменьшения мешающего влияния воды и кислорода, в том числе за счет эффективного использования геттерных свойств тантала (см. главу 5).

1.4.5.5. Особенности анализа непроводящих материалов

Тлеющий разряд постоянного тока – исторически первый и наиболее широко используемый режим. Практически все коммерческие масс-спектрометры, использующие тлеющий разряд, оборудованы DC GD. Это быстрый и простой в обращении источник ионизации, эффективный для анализа проводящих образцов. Однако несмотря на впечатляющие успехи в применении DC GD, у него есть весьма существенный недостаток - невозможность непосредственного анализа непроводящих образцов. Это связано с накоплением электрического заряда на поверхности образца в процессе разряда. При подаче на электроды постоянного напряжения внутри непроводящего материала выстраиваются электрические диполи, вызывающие появление поверхностного потенциала практически мгновенно после подачи внешнего напряжения. Если результирующий поверхностный потенциал достаточно велик, происходит разряд газа, и образуется плазма. Положительно заряженные ионы бомбардируют поверхность катода и увеличивают до нуля его поверхностный потенциал,

благодаря как выбросу электронов с поверхности, так и нейтрализации ионов на ней. Из-за того, что ток в изоляторе протекать не может, электроны, покинувшие поверхность не могут быть восполнены. Потенциал поверхности продолжает расти, пока не станет недостаточным для поддержания разряда; плазма гаснет [60]. Существует ряд путей преодоления этой проблемы: смешение образца с проводящим порошком [146,170] или использование вторичного катода в виде маски [146,171–176] или решетки [59], создающего тонкий проводящий слой на поверхности анализируемого образца. В первом случае непроводящая проба смешивается с металлическим или графитовым порошком в соотношении около 1:5-1:10, во втором — на поверхность пробы накладывается тонкая (обычно около 0,25 мм) металлическая маска с внутренним отверстием несколько меньшим по диаметру, чем диаметр анода или металлическая сетка. Оба подхода имеют серьезные недостатки: они приводят к разбавлению пробы и потери части мощности на распыление вспомогательного материала, а также вносят дополнительные компоненты (загрязнения) и вызывают появление в спектре интерферирующих пиков примесей и кластеров, что приводит к увеличению пределов обнаружения и снижению воспроизводимости и точности.

Считается, что радиочастотный разряд очень похож на традиционный постоянно-токовый как по фундаментальным процессам, так по величинам матричных эффектов и спектральных интерференций и по аналитическим характеристикам [60]. Однако между ними существует одно очень важное отличие: в радиочастотном разряде усредненный поверхностный потенциал невелик, поскольку при частоте радиочастотного диапазона он не успевает достичь значительной величины, и не препятствует существованию самого разряда, а также распылению ионами. Это дает возможность напрямую работать с непроводящими пробами [60]. Таким образом с появлением RF GD стал возможен прямой анализ проб любой проводимости, включая диэлектрики [60,65,160]. По мере активного применения и исследования RF GD плазмы, а также с совершенствованием аппаратуры RF питания методам GDMS и GDOES удалось достичь больших успехов в элементном твердотельном анализе и упрочить свои позиции по сравнению с конкурентными методами. Однако и этот подход встретился с определенными сложностями при анализе толстых диэлектрических проб. Это в первую очередь высокая емкостная потеря мощности, а, следовательно, чувствительности, а также потребность в использовании высоких напряжений с целью компенсации этой потери мощности. Использование высоких напряжений и плохая теплопроводность диэлектриков в свою очередь приводит к сильному перегреву пробы. При этом, что характерно, величина аналитического сигнала радикально зависит от толщины пробы [177,178]. И если проблема перегрева образца может быть в значительной степени решена при использовании импульсного варианта RF GD [143,179], то вопрос анализа толстых проб остается открытым. Следует при

этом помнить, что использование импульсного питания в случае интегральной регистрации приведет к пропорциональному скважности уменьшению сигнала, и в любом случае приведет к снижению скоростей распыления.

Использование импульсного питания тлеющего разряда в последнее время вызывает все больший интерес исследователей. В этом случае напряжение подается импульсно в короткие промежутки времени. Оно может осуществляться как в режиме постоянного, так и переменного токов. В случае постоянного тока подаются импульсы напряжения различной длительности, а в случае переменного тока – пакеты импульсов, заполненные несущей частотой радиочастотного разряда.

RF PGD позволяет анализировать непроводящие пробы, однако дает малые интенсивности и, следовательно, чувствительности в сравнении с непрерывным RF GD. Возможно, при увеличении амплитуды напряжения удастся решить эту проблему без излишнего нагревания образца, поскольку средняя мощность будет не слишком высока, однако такие работы еще не проводились.

В качестве DC PGD за редким исключением [180] используется микросекундный разряд. В случае микросекундного разряда каждый импульс производит пакет ионов пробы. Непрерывные DC GD и RF GD обычно потребляют несколько Вт мощности. В микросекундном импульсном разряде моментальная мощность может достигать нескольких кВт, что приводит к существенному увеличению скоростей распыления, возбуждения и ионизации атомов пробы, и увеличению интенсивности аналитического сигнала на 1-4 порядка по сравнению с непрерывными разрядами [125,181]. Следует отметить, что средняя скорость распыления при этом много меньше, чем в непрерывных разрядах, что весьма перспективно для послойного анализа ультратонких пленок [75], поскольку уменьшение скорости распыления достигается без уменьшения чувствительности, в отличие от непрерывно питаемых разрядов. Небольшая средняя мощность также приводит к незначительному нагреву образца, что позволяет проводить анализ термически неустойчивых материалов. Кроме того, использование импульсного разряда позволяет существенно снизить уровень рассеянных ионов.

Следует отметить, что использование коротких микросекундных импульсов позволяет уменьшить проблему накопления поверхностного заряда, поскольку последний частично компенсируется процессами рекомбинации с электронами распадающейся плазмы в промежутке между импульсами [182]. Однако работ по распылению монолитных непроводящих образцов в DC PGD до настоящего времени не проводилось. В связи с этим в настоящей работе проводится разработка методологии прямого элементного и изотопного анализа непроводящих проб на основе масс-спектрометрии импульсного тлеющего разряда.

2. Используемые методы исследования и приборы

Настоящая глава посвящена выбору оптимальной схемы анализа полупроводниковых и диэлектрических материалов с помощью GDMS. Приводятся описания используемого оборудования и процедур, рассматриваются возможные варианты аналитических схем, обосновываются преимущества использования DC PGD в КПК по сравнению с другими вариантами ячеек и питания разряда.

2.1. Оптический эмиссионный спектрометр с тлеющим разрядом (GDOES) GDA-650

Поскольку в GDMS и GDOES используются схожие варианты разрядных ячеек и параметры разряда, возможно исследовать процессы распылении непроводящих проб и сравнивать аналитические возможности ячеек в различных режимах с помощью эмиссионного варианта. Выбор последнего продиктован как техническими причинами (доступность прибора с различными вариантами ячеек и типов питания разряда), так и более широкими возможностями варьировать параметры разряда. В частности, эмиссионный вариант позволяет использовать больший диапазон рабочих давлений, чем масс-спектральный.

В работе использовался оптический эмиссионный спектрометр GDA-650 (Spectruma Analytik GmbH, Germany) с ПЗС детектированием спектров. Все GDOES измерения проводились в Leibniz Institute for Solid State and Materials Research (IFW) в Дрездене, Германия. Спектрометр имеет геометрию Пашена-Рунге с искривленной дифракционной решеткой и системой ПЗС детекторов, расположенных в круге Роланда, что позволяет получать одновременно весь спектр в оптическом диапазоне. С помощью GDA-650 в целях поиска эффективной схемы распыления непроводящих материалов проведено сравнительное рассмотрение разрядных ячеек Гримма и КПК в различных режимах разряда (непрерывный и импульсный радиочастотный, импульсный разряд тока смещения). Спектрометр имеет стандартную ячейку Гримма (**Рисунок 2(а)**), использовался анод диаметром 4 мм. Для получения ячейки КПК применялась специально изготовленная конструкция КПК (**Рисунок 2(б)**), аналогичная ячейке КПК (**Рисунок 2(в)**), используемой в масс-спектрометре Люмас-30, который применялся в дальнейших исследованиях. При этом вспомогательный катод в виде металлического диска с отверстием глубиной 2,3 мм и внутренним диаметром 4 мм присоединялся к стандартному интерфейсу прибора коаксиально к аноду при помощи двух стержней. Внешний диаметр диска – 40 мм. Рассмотрены различные материалы вспомогательного катода: алюминий, медь и тантал.

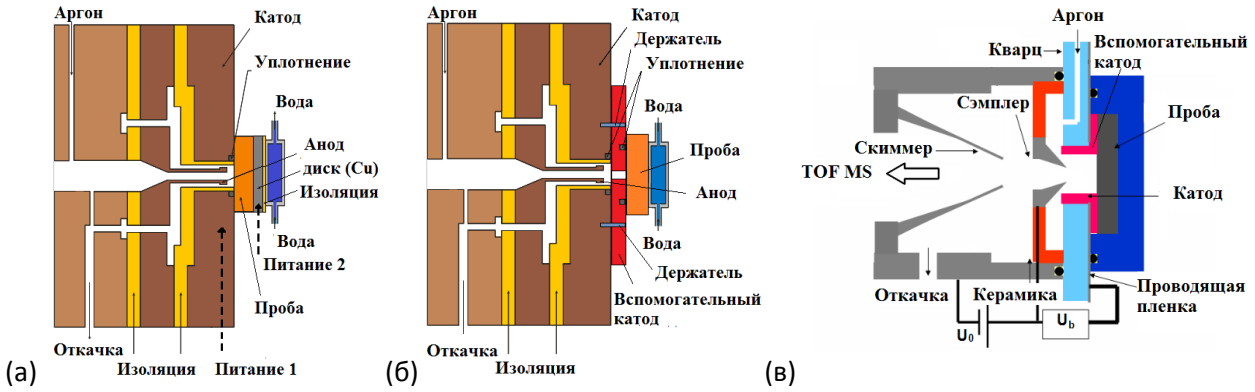


Рисунок 2. Схемы используемых разрядных ячеек. (а) — ячейка Гримма в спектрометре GDA-650, (б) — ячейка Гримма с конструкцией КПК в спектрометре GDA-650, (в) — ячейка КПК в масс-спектрометре Люмас-30.

Учитывая специфику анализируемых проб (полупроводники и диэлектрики) ячейку Гримма использовали в непрерывном и импульсном радиочастотном режимах, ячейку КПК – в непрерывном радиочастотном режиме и импульсном режиме тока смещения. На **Рисунке 2(а)** показаны два варианта подключения питания к ячейке Гримма: Питание1 и Питание 2. Питание 1 организуется непосредственно через фланец ячейки. Питание 2 производится с тыльной стороны образца через прижимаемый держателем медный диск. Для формирования радиочастотного разряда во всех случаях использовался встроенный генератор радиочастотного напряжения. DC PGD в КПК осуществлялся с помощью источника постоянного тока высокого напряжения (RUP-3A, GBS-Elektronik GmbH, Germany), синхронизированного при помощи внешнего TTL генератора импульсов (HP 33120A, Hewlett-Packard Company, USA). В этом случае ток и напряжение разряда регистрировались при помощи встроенных конвертеров тока и напряжения, соединенных с внешним цифровым осциллоскопом (HMO3524, Hameg Instruments GmbH, Germany). Фланцы из полиэфирэфиркетона (PEEK) и металла использовались для RF GD и DC PGD соответственно. Для устранения перегрева применяли водяное охлаждение.

В качестве исследуемых образцов использовали пробы различной проводимости: полупроводниковые (кремний, карбид кремния, нитрид галлия) и диэлектрические (кварц и оксид алюминия в виде поликора и сапфира). В случае поликора для исследования влияния толщины диэлектрика на аналитический сигнал рассмотрены пробы разной толщины (от 0,50 до 4,00 мм). При этом использовались оба варианта подключения радиочастотного питания. В остальных случаях использовался только вариант Питание 2.

Сравнение различных режимов и ячеек проводили в условиях одинаковой мощности. Интенсивности линий для ячейки Гримма и КПК сравнивались при одинаковых значениях средней мощности и давления. Измерения проводили в режиме постоянного напряжения и давления, необходимая мощность устанавливалась выбором подходящего напряжения.

Поскольку установление требуемой мощности осуществлялось косвенно через напряжение, были получены эмиссионные спектры в широком интервале параметров разряда (см. **Таблицу 2**), и среди них выбирались измерения, произведенные при одинаковой мощности.

Таблица 2. Рабочие параметры вариантов разряда, используемые в эксперименте

Параметр	Режим, ячейка		
	RF GD (6,36 МГц), Grimm	RF GD (6,36 МГц), КПК	DC PGD, КПК
Давление, Па	300-3000	300-3000	300-3000
Напряжение, В	350-1500	350-900	500-1300
Частота, кГц	-	-	0,25-5
Рабочий цикл, %	-	-	0,5-10
Средняя мощность, Вт	10-110	10-110	5-90

Для определения мощности в RF GD измеряли ток и напряжение источника постоянного тока, питающего радиочастотный генератор. Полученная их перемножением суммарная мощность включает помимо мощности разряда еще и мощность, потребляемую генератором, которую необходимо было измерить и исключить из суммарной мощности. Для этого для разных значений напряжения, подаваемого на генератор, были измерены значения тока в отсутствие плазмы. В случае DC PGD средняя мощность вычислялась умножением мощности в период импульса на рабочий цикл. Мощность во время импульса, в свою очередь, определялась умножением значений напряжения и тока разряда, регистрируемых осциллоскопом. Поскольку сила тока менялась во время импульса, использовали ее среднее значение.

Все спектры регистрировались в 3 секундном динамическом режиме (автоматическое переключение времени экспозиции с 10 до 250 мс, нахождение оптимального времени экспозиции и приведение к 10 мс виду). Поскольку использовалось ПЗС детектирование, записывался весь спектр в диапазоне длин волн 120-600 нм. Для каждого элемента пробы или вспомогательного катода выбиралось несколько линий с разной относительной интенсивностью, чтобы контролировать самопоглощение и избежать использования линий, ему подверженных.

Для каждого измерения регистрировались напряжение, сила тока и интенсивность выбранных линий, а также их зависимость от времени распыления. Исследования поверхности кратера после распыления и расчет скоростей распыления проводили с помощью оптического профилометра (FRT MicroProf, Fries Research & Technology GmbH, Germany).

2.2. Масс-спектрометр с импульсным тлеющим разрядом (GDMS) Люмас-30

В дальнейших экспериментах использовался времяпролетный масс-спектрометр с импульсным тлеющим разрядом в комбинированном полом катоде Люмас-30 (ООО «Люмасс», Санкт-Петербург, Россия). Внешний вид Люмас-30 представлен на **Рисунке 3**.

Рисунок 3. Внешний вид масс-спектрометра Люмас-30.

Масс-спектрометр состоит из разрядной ячейки для ионизации твердотельных проб в импульсном тлеющем разряде в КПК, времяпролетного масс-анализатора с ортогональной геометрии с масс-рефлектроном, и микроканального детектора. Разрядная ячейка представлена на **Рисунке 2(в)**. Принципиальная схема Люмас-30 представлена на **Рисунке 4**. Принцип работы спектрометра заключается в следующем. Образовавшиеся в источнике ионы вместе с нейтральными атомами под действием небольшого вытягивающего потенциала на скиммере и разницы давлений транспортируются в дифференциальную зону (в дифференциальной зоне - между сэмплером и скиммером давление составляет 0,1 Па), где большинство нейтральных частиц удаляется вакуумной откачкой, а ионы с помощью системы фокусировки и газодинамического переноса собираются на щелевой диафрагме выталкивающей зоны.

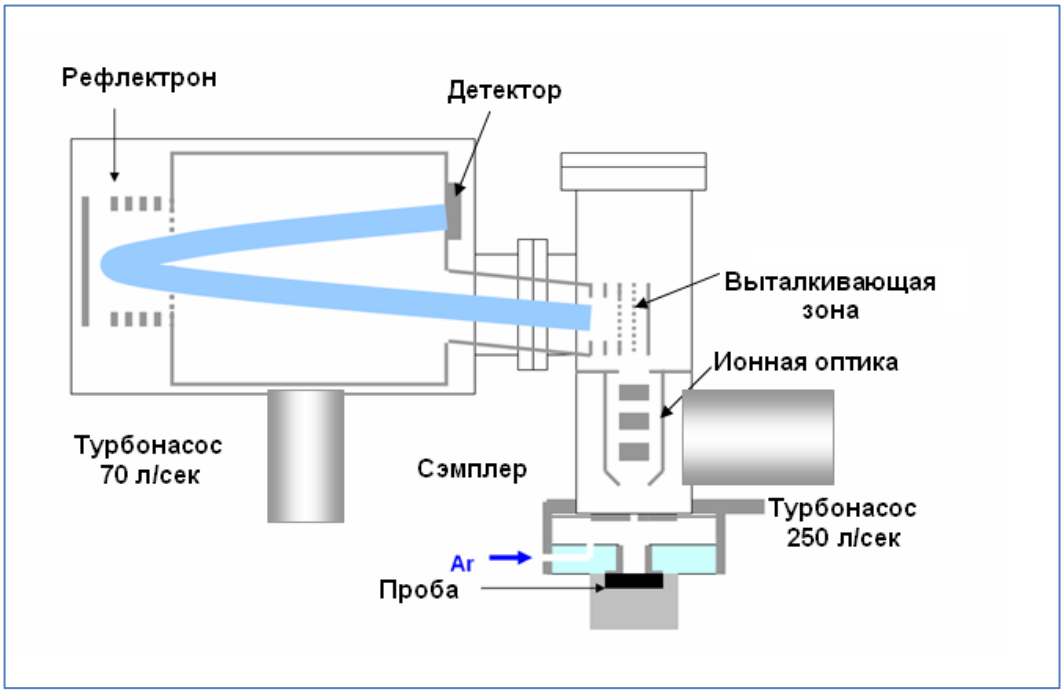


Рисунок 4. Принципиальная схема Люмас-30.

В выталкивающую зону попадает узкий ленточный пучок ионов, параллельный выталкивающему электроду. Далее, под действием выталкивающего импульса ионы вбрасываются в высоковольтную дрейфовую трубу, где давление составляет 10^{-3} – 10^{-4} Па, что позволяет практически исключить столкновительные процессы. В времяпролетной трубе происходит их пространственно-временное разделение по времени пролета в зависимости от соотношения массы к заряду (*m/z*). После этого ионы отразившись в рефлектроне, применяемом для увеличения разрешающей способности, проходят через энергетический фильтр, который отсекает низкоэнергетичные ионы (для устранения «хвостов» пиков в масс-спектре). Далее ионы детектируются на микроканальном детекторе, сигнал с которого, через усилитель (коэффициент усиления $2 \cdot 10^2$) передается на аналого-цифровой преобразователь (АЦП) и далее на компьютер, где с помощью соответствующего программного обеспечения формируется масс-спектр как функция интенсивности ионов от их отношения массы к заряду (*m/z)*. Формируются пакеты спектров, содержащие обычно от 1000 до 4000 спектров (задается в зависимости от требуемого разрешения по времени). Если не оговаривается особо, регистрировалось 4000 спектров в пакете. Устройство Люмас-30 и его возможности при анализе различных объектов рассмотрены в работах [136,149,162].

В ячейке КПК использовали вспомогательные катоды, диаметром 6 мм, изготовленные из высокочистых (99,9999%) алюминия, меди, тантала и ниобия. Для проведения сравнения ячеек КПК, Гримма и ВК, ячейку, аналогичную ячейке Гримма, получали удалением вспомогательного катода (проба прижималась непосредственно к кварцевому интерфейсу), а ячейку ВК получали наложением танталовой фольги толщиной 0,1 мм с отверстием, диаметром 6 мм на анализируемую пробу так же без вспомогательного катода. Для каждого типа проб проводилась оптимизация параметров разряда: частоты и длительности разрядных импульсов, напряжения разряда, давления в ячейке и времени задержки выталкивающего импульса. Наиболее типичные значения этих параметров: частота (F) — 3,2 кГц, длительность разрядных импульсов (τ_i) — 4-5 мкс, напряжение разряда (t_i) — 1200-1500 В, давление в ячейке — 45 Па, время задержки выталкивающего импульса — 160-200 мкс. Однако поскольку каждый тип проб имел свои оптимальные параметры, описания оптимизации приводятся в соответствующих разделах.

2.3. Выбор эффективной схемы распыления непроводящих материалов

Анализ полупроводниковых и диэлектрических проб в GDMS в настоящее время проводится с помощью ячейки Гримма с радиочастотным разрядом, реже - с помощью той же ячейки Гримма с ВК в разряде постоянного тока. Широко используемый разряд постоянного тока, как и импульсный разряд в ячейке Грима, в подобных условиях неприменимы – разряд в этом случае просто не возникнет. Учитывая все вышесказанные сложности, с которыми

сталкивались различные подходы при анализе непроводящих проб (см. раздел 1.4.5.5.), нам представляется перспективным использование КПК [128,136,149,162], предложенного Харрисоном [128]. КПК состоит из плоской пробы и проводящего цилиндрического полого катода (далее — вспомогательный катод). Такая конструкция намного более гибкая и удобная, чем обычный ПК, поскольку не требует механической обработки пробы для придания формы ПК. С другой стороны, можно ожидать, что подобно ВК, КПК позволит проводить распыление непроводящих образцов за счет образования в результате напыления материала вспомогательного катода проводящего поверхностного слоя. Однако, мы ожидаем получить значительное преимущество по сравнению с ВК в увеличении интенсивностей сигнала (и, следовательно, чувствительности) за счет эффекта полого катода. Последний заключается в повышенных эффективностях возбуждения и ионизации, а, следовательно, более высоких токах и интенсивностях сигнала в ПК по сравнению с плоским катодом. Это достигается за счет того, что цилиндрическая форма ячейки при определенных размерах обеспечивает перекрывание областей отрицательного свечения, создавая тем самым ловушку для быстрых электронов. КПК, таким образом, должен объединить преимущества ячеек ПК и ВК и составить конкуренцию и перспективную альтернативу радиочастотному разряду в ячейке Гримма и, собственно, вторичному катоду.

GDOES

В настоящем разделе с помощью GDOES проведено сравнительное рассмотрение ячеек Гримма и КПК с целью выбора наиболее оптимальной для анализа непроводящих материалов. Подобное сравнение для проводящих проб выполнено в работе [128] для DC PGD. Отмечено усиление интенсивностей линий в ПК от 3 до 18 раз по сравнению с ячейкой Гримма. Следует отметить, что до настоящего времени не проводилось сравнения ПК или КПК с ячейкой Гримма в отношении анализа непроводящих материалов. Более того, отсутствуют собственно работы по распылению диэлектриков в КПК. Хотя уже в статье Харрисона [128] высказывается предположение о перспективности применения КПК для анализа непроводящих проб. Но по признанию авторов, их попытки не увенчались успехом.

КПК в принципе должен обеспечивать распыление непроводящих образцов как в RF GD, так и в DC PGD режиме. В отличие от ВК, который использовался в DC GD режиме [171–176], настоящая работа сфокусирована на применении КПК в импульсном режиме в силу его неоспоримых преимуществ (см. раздел 1.4.5.). Следует отметить, что использование коротких импульсов позволяет уменьшить накопление поверхностного заряда, благодаря рекомбинационным процессам в распадающейся плазме межу импульсами [182]. В связи с этим проводили сравнение ячейки Гримма в RF GD и КПК в RF GD и DC PGD режимах. RF PGD в

ходе исследования был исключен из рассмотрения, поскольку непрерывный режим в большей степени отражает максимальные возможности ячейки Гримма по интенсивности сигнала.

Следует подчеркнуть, проведение правомерного сравнения ячеек Гримма и ПК представляет собой нетривиальную задачу, поскольку их оптимальные рабочие параметры (ток, напряжение, давление) сильно отличаются. Поэтому необходим тщательный выбор условий сравнения. Поскольку КПК характеризуется значительно большими токами и уравнивание токов приведет к использованию для КПК слишком малых напряжений, недостаточных для формирования разряда, нам кажется наиболее правильным сравнение в условиях одинаковой мощности. Давление выбрано вторым параметром, устанавливаемым одинаковым. Сравнение в условиях одинаковой мощности имеет дополнительное преимущество в условиях рассмотрения разных режимов разряда (непрерывный и импульсный), поскольку в DC PGD значения тока и напряжения в период импульса сильно отличаются от таковых в непрерывном режиме.

Для каждой ячейки была проведена оптимизация рабочих параметров с целью получения стабильного разряда с наибольшими интенсивностями основных компонентов пробы. Получено, что для любых типов проб как для ячейки Гримма в RF GD, так и КПК в DC PGD, оптимальным является давление 770 Па, в то время как для КПК в RF GD оптимальным является более низкое давление – 320 Па (при более высоких давлениях разряд становится нестабильным, особенно для диэлектрических проб). Поэтому сравнение ячеек Гримма и КПК в радиочастотном режиме для диэлектрических проб проводили при давлении 320 Па, во всех остальных случаях использовали давление 770 Па. Для импульсного режима оптимальные значения частоты и рабочего цикла составили 4 кГц и 4% (длительность импульса 10 мкс) соответственно. Поскольку уровень фона для рассматриваемых ячеек был сопоставим, сравнение проводили по значениям интенсивности сигнала.

В **Таблицах 3** и **4** приведено сравнительное рассмотрение интенсивностей сигнала основных компонентов проб для различных материалов в условиях одинаковой мощности и давления разряда. **Таблица 3** содержит сравнительное рассмотрение ячеек Гримма и КПК в непрерывном радиочастотном режиме, а **Таблица 4** – ячейки Гримма в RF GD и КПК в DC PGD. Здесь и далее приводится только одна линия для каждого элемента. В действительности контролировалось несколько линий (8 линий Si, 13 линий Al, 5 линий Ga), чтобы отслеживать зависимость соотношения интенсивностей в КПК и Ячейке Гримма от энергии возбуждения (см. [183]) и избежать неконтролируемого самопоглощения. Поскольку наблюдаемые эффекты оказались принципиально одинаковы для всех линий, приводятся данные только для одной.

Показано, что в условиях одинаковой мощности и давления, в радиочастотном режиме использование КПК в целом позволяет получить схожие с ячейкой Гримма аналитические сигналы (**Таблица 3**). Наилучшие интенсивности достигаются при использовании ТаКПК,

сигнал растет в ряду Al-Cu-Ta. Использование же импульсного разряда постоянного тока в КПК как для полупроводниковых, так и для диэлектрических проб любой толщины позволяет получить на 1-2 порядка большие сигналы, чем в радиочастотном разряде Гримма той же мощности (**Таблица 4**).

Таблица 3. Сравнение ячеек КПК и Гримма в непрерывном радиочастотном разряде. Интенсивности основных компонент в условиях одинаковой мощности и давления

Проба	Линия	Мощность, Вт	Давление, Па	Интенсивность линии			
				Гримм	AlКПК	CuКПК	TaКПК
Si	Si I 251,6 нм	20	770	0,32	0,15	0,37	0,53
SiC	Si I 251,6 нм	20	770	0,11	0,03	0,06	0,12
	C I 165,7 нм	20	770	0,80	0,03	0,07	0,21
Al_2O_3 0,50 мм	Al I 396,2 нм	20	320	0,064	-	0,01	0,65
Al_2O_3 1,85 мм	Al I 396,2 нм	20	320	0,027	-	0,014	0,69
Al_2O_3 4,00 мм	Al I 396,2 нм	25	320	0,013	-	0,026	0,61

Таблица 4. Сравнение ячеек КПК в DC PGD и Гримма в RF GD. Интенсивности основных компонент в условиях одинаковой мощности и давления. Для импульсного режима частота следования импульсов 4 kHz, длительность импульса 10 мкс

Проба	Линия	Мощность, Вт	Давление, Па	Интенсивность линии			
				Гримм	AlКПК	CuКПК	TaКПК
Si	Si I 251,6 нм	20	770	0,32	1,8	2,3	4,5
	Si I 251,6 нм	40	770	0,71	3,2	4,0	6,8
SiC	Si I 251,6 нм	20	770	0,11	-	2,0	3,0
	Si I 251,6 нм	50	770	0,72	2,8	3,5	5,4
GaN	Ga 403,3 нм	40	770	-*	-	3,0	3,5
SiO_2 2,00 мм	Si I 251,6 нм	20	770	0,006	-	0,05	1,3
Al_2O_3 1,00 мм	Al I 396,2 нм	20	770	0,10	-	0,03	2,6
Al_2O_3 1,85 мм	Al I 396,2 нм	20	770	0,03	-	-	2,9

* - образец разрушается при всех использованных параметрах непрерывного режима.

Также следует отметить, что как в RF GD, так и в DC PG, преимущества КПК появляются и увеличиваются по мере снижения проводимости пробы. В особенности это проявляется с увеличением толщины диэлектрической пробы. Так, в **Таблице 5** приводятся интенсивности сигнала алюминия, полученные при распылении проб поликора (Al_2O_3) различной толщины в RF GD для ячеек Гримма и КПК. Поскольку алюминий является основным компонентом матрицы, рассматривались Ta и Cu катоды. Использование CuКПК оказалось неэффективным, что, по-видимому, связано с понижением электронной температуры при высоких концентрациях меди в разряде, а также с подавлением сигнала пробы в результате сильного запыления поверхности образца медью, обладающей высоким коэффициентом

распыления. ТаКПК напротив, оказался весьма эффективным и позволил получить на 1-2 порядка более интенсивные сигналы, чем в ячейке Гримма. Как видно из **Таблицы 5**, интенсивность Al резко падает с увеличением толщины пробы в случае ячейки Гримма, что обусловлено емкостной потерей мощности [177,178], которая упоминалась. Альбертс и др. [177] предложили два способа улучшения ситуации с толстыми диэлектриками (также использовали образцы Al_2O_3 различной толщины): 1) покрытие поверхности диэлектрика с обеих сторон тонкой пленкой проводящего слоя (30 нм Au) и 2) использование магнитного поля. В первом случае получали увеличение интенсивности в 2-4 раза, во втором – в 1,5, в случае одновременного использования подходов - в 2-6 раз; наибольший эффект также достигался для толстых диэлектриков. Предложенный подход работает аналогично ВК из-за перенапыления проводящего материала. Однако, распыление пробы в этом случае возможно в течение очень непродолжительного времени, поскольку нет постоянного источника формирования проводимости. Говоря о магнитном поле, следует отметить, что вызывает сильные неровности кратера и его воздействие зависит от магнитных свойств образца.

В **Таблице 5** приведены 2 столбца данных по ячейке Гримма, соответствующих способам подключения радиочастотного питания (см. **Рисунок 2(а)**): Питание 1 и Питание 2 (с передней и тыльной стороны пробы соответственно). Разница между ними связана с эффектом толщины диэлектрика на интенсивность сигнала. В случае Питания 1 падение напряжения происходит не по толщине образца, а на расстоянии изоляции между анодом и катодом (около 1,5 мм). Поэтому использование Питания 1 становится предпочтительным для диэлектриков толще 1,5 мм, что видно из таблицы.

Таблица 5. Сравнение интенсивности линии Al (396,2 нм) для ячеек Гримма и КПК (Cu и Ta) в RF GD для образцов Al_2O_3 различной толщины. Давление 320 Па

Толщина пробы, мм	Мощность, Вт	Интенсивность линии Al (396,2 нм)			
		Гримм (Питание 1)	Гримм (Питание 2)	CuКПК	ТаКПК
0,50	20	0,064	-	0,01	0,65
	30	0,10	-	0,03	0,44
	40	0,13	-	0,05	0,46
0,63	10	0,027	-	-	0,44
	20	0,05	-	0,023	0,21
1,00	40	0,15	-	0,032	0,5
1,85	20	0,027	0,021	0,014	0,69
	30	0,045	0,034	0,025	0,81
	50	0,061	-	-	0,82
2,93	20	0,020	-	-	0,3
	30	0,035	0,0068	-	0,45
4,00	15	0,010	0,0016	0,011	0,44
	25	0,013	0,0067	0,026	0,61
	30	0,015	0,0078	-	0,58

Возвращаясь к сравнению ячейки Гримма и ТаКПК, следует сказать, что сигнал пробы в КПК не только превышает сигнал для ячейки Гримма, но и, в отличие от последнего, не зависит от толщины пробы. Данное различие объясняется принципиальной разницей в процессах распыления для рассматриваемых ячеек. Распыление в КПК сопровождается образованием проводящего слоя (см. далее), в результате чего распыление идет подобно проводникам.

Представляет интерес сравнить отношение концентрации распыленных атомов пробы и катода для импульсного и непрерывного режимов в КПК (поскольку сравнение относительное, для этого достаточно сравнить соотношение соответствующих интенсивностей). Эта величина имеет важное значение как для GDOES, так и GDMS, поскольку определяет уровень интерференций, вызываемых материалом катода. Соответственно, чем выше указанное отношение, тем ниже предел обнаружения и требования к чистоте вспомогательного катода. Эти моменты подробно обсуждались в работах по ВК [171–176,184], где ситуация аналогична. Отношение интенсивностей линий основного компонента пробы I_s и интенсивности материала вспомогательного катода I_c для непрерывного и импульсного разрядов в КПК представлены в **Таблице 6**. Как нетрудно заметить, отношение I_s/I_c для DC PGD значительно выше, чем для RF GD. Следовательно, импульсный разряд должен иметь более низкий уровень фона, определяемый содержанием примесей, и лучшие пределы обнаружения.

Таблица 6. Сравнение отношения интенсивностей основных компонентов пробы и катода I_s/I_c для RF GD и DC PGD

Проба	КПК	Is/Ic	
		RF GD	DC PGD
Al_2O_3	Cu	0,004	0,11
	Ta	0,65	4,2
SiC	Al	2,3	2,8
	Cu	0,045	6,5
	Ta	0,50	1,2
Si	Al	11	3,0
	Cu	0,11	14
	Ta	0,9	1,4

Говоря о материале вспомогательного катода, следует отметить следующие особенности. На **Рисунке 5** изображены кратеры, полученные при распылении кремния с различными материалами вспомогательного катода. Наблюдаемые особенности катодов аналогичны в RF GD (a-e) и DC PGD(f-h). Как видно, наиболее плоский кратер наблюдается для CuКПК, для ТаКПК кратер сильно вогнутый (воронкообразный), а для AlКПК – относительно плоский, но сильно шероховатый. Использование AlКПК удобно из-за простоты получаемого спектра, но характеризуется малыми интенсивностями и скоростями распыления. CuКПК позволяет получить несколько большие интенсивности и скорости распыления, но относительные интенсивности линий пробы малы. Использование ТаКПК представляется наиболее

эффективным как в отношении абсолютных и относительных интенсивностей сигнала, так и скоростей распыления. Также перспективно использование его геттерных свойств для удаления воды и кислорода, о которых будет сказано в главе 5. На **Рисунке 5** также представлены профили кратеров для ячейки Гримма. Для нее наблюдаются ровные плоские кратеры и высокие скорости распыления. Среди материалов КПК, медный катод позволяет получить схожую поверхность кратера, а танталовый – сопоставимые скорости распыления.

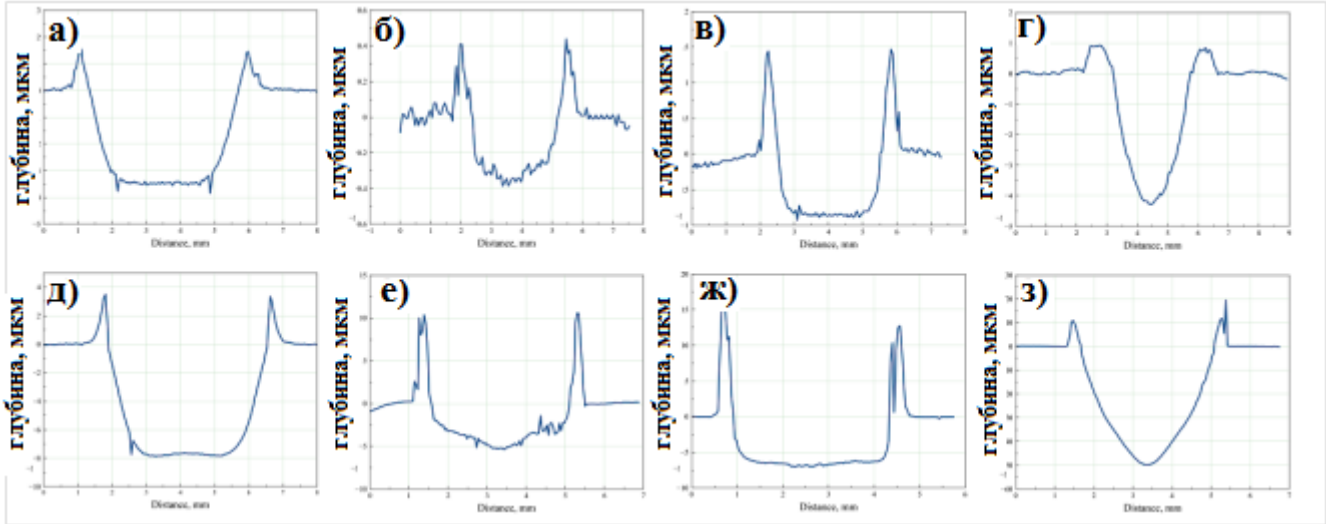


Рисунок 5. Профили кратеров, полученных при распылении Si в RF GD(а-д) DC PGD(е-з) режимах для разных ячеек: а) Ячейка Гримма RF GD, 0,77 кПа, 20,8 Вт, 5,5 мин; б) AlКПК, RF GD, 0,61 кПа, 21,2 Вт, 4 мин; в) CuКПК RF GD, 0,77 кПа, 19,4 Вт, 5 мин; г) TaКПК, RF GD, 0,45 кПа, 20,5 Вт, 3 мин; д) Ячейка Гримма RF GD, 0,77 кПа, 36 Вт, 5 мин; е) AlКПК, DC PGD, 0,77 кПа, 42 Вт, 6 мин; ж) CuКПК, DC PGD, 0,77 кПа, 36,4 Вт, 6 мин; з) TaКПК, DC PGD, 0,77 кПа, 38 Вт, 10 мин; для всех измерений в DC PGD частота – 4 кГц, длительность разряда - 10 мкс.

Таким образом, показано, что распыление полупроводниковых и диэлектрических проб наиболее эффективно реализуется в ячейке КПК, которая и была выбрана для дальнейших исследований. Наиболее эффективным материалом вспомогательного катода выбран тантал.

GDMS

Итак, с помощью GDOES исследований показаны преимущества использования КПК по сравнению с ячейкой Гримма. Далее рассматривается GDMS система. Приводится сравнение ячеек КПК и ВК. Также в качестве подтверждения результатов сравнения ячеек Гримма и КПК, приведено их сравнение и для масс-спектральной системы.

В одинаковых условиях разряда проводили распыление монолитных проб карбида кремния и кварца и прессованных порошковых проб минерала гиацинта (основа — ZrO_2) в ячейках с TaКПК, TaВК и без металлических катодов (аналог ячейки Гримма). Средние интенсивности в пакете для основных компонентов проб, полученные для рассматриваемых ячеек представлены в **Таблице 7**. Распыление без использования КПК или ВК наблюдалось только для полупроводниковой пробы SiC, а для диэлектрических проб гиацинта и кварца

оказалось невозможным. По-видимому, компенсации поверхностного заряда за счет рекомбинационных процессов в распадающейся плазме, о которых говорилось ранее, недостаточно для проб с высоким сопротивлением. Как видно, ячейки, использующие танталовый катод позволяют получать на 1-2 порядка большие интенсивности, чем ячейка Гримма. Это связано с увеличением проводимости поверхности за счет напыления материала катода. В свою очередь интенсивности, получаемые в КПК, на 1-2 порядка больше, чем в ВК, что связано с эффектом полого катода, рассмотренного ранее.

Таблица 7. Средняя интенсивность в пакете для основного компонента (Si для SiC и SiO_2, Zr для гиацинта), полученная для разных разрядных ячеек

Проба	Ячейка		
	ТаКПК	ТаВК	Гримм
SiC	$5{,}35\cdot10^4$	$4{,}61\cdot10^3$	$2{,}58\cdot10^2$
SiO2	$3{,}08\cdot10^3$	$2{,}29\cdot10^1$	-
Гиацинт	$5{,}43\cdot10^3$	$2{,}69\cdot10^1$	-

Кроме того, для ячеек ТаКПК и ТаВК определили отношение интенсивностей ионов пробы и вспомогательного/вторичного катода (см. **Таблицу 8**). Знание этой величины имеет принципиальное значение, поскольку главным образом этим отношением определяется уровень фона материала катода и пределы обнаружения компонентов пробы. Соответственно, чем выше это отношение, тем ниже пределы обнаружения, и тем менее жесткие требования предъявляются к чистоте катода. Эти моменты подробно обсуждаются в работах по ВК [171,172], где ситуация аналогична КПК.

Таблица 8. Отношения интенсивностей основного компонента (Si для SiC и SiO_2, Zr для гиацинта) и материала катода (Ta), полученные для ТаКПК и ТаВК

Проба	Ячейка	
	ТаКПК	ТаВК
SiC	0,289	0,140
SiO2	0,020	0,015
Гиацинт	0,033	0,014

Как видно из **Таблицы 8**, для КПК характерны более высокие относительные интенсивности материала пробы, чем для ВК, что позволяет в условиях одинаковой чистоты материала металлического катода получать более низкие пределы обнаружения. Отметим, что полученные значения относительных интенсивностей соответствуют по порядку величины литературным данным по ВК. Как в работе Милтона и Хаттона [172], так и в работах Шеллеса и ван Гриекена [171,173] никаким выбором материала и размеров ВК не удалось добиться соотношения больше 0,16-0,17. При этом, как отмечается, например в работе [172], поскольку всякий раз приходится находить равновесие между процессами распыления пробы и напыления материала ВК, также приходится находить компромисс между наилучшим соотношением

проба:катод и наибольшей величиной абсолютного аналитического сигнала. Таким образом, реальные соотношения в среднем находятся в диапазоне 0,01-0,1.

Таким образом, показано, что КПК существенно превосходит вторичный катод как по абсолютным, так и относительным (относительно интенсивности материала вспомогательного/вторичного катодов) интенсивностям компонентов пробы.

По тем же параметрам проведено сравнение различных материалов вспомогательного катода: алюминий, медь, тантал. Результаты этого сравнения для ряда проб приведены в **Таблицах 9 и 10**.

Таблица 9. Средняя интенсивность в пакете для основного компонента, полученная для разных материалов катода

Проба	Элемент	Ячейка		
		AlКПК	TaКПК	CuКПК
Ge	Ge	$2{,}28\cdot10^4$	$6{,}60\cdot10^3$	$1{,}36\cdot10^3$
Si	Si	$5{,}34\cdot10^4$	$1{,}69\cdot10^4$	$1{,}63\cdot10^3$
SiC	Si	$7{,}28\cdot10^4$	$5{,}35\cdot10^4$	$1{,}16\cdot10^3$
GaN	Ga	$7{,}5\cdot10^4$	$2{,}58\cdot10^4$	$1{,}01\cdot10^4$
Гиацинт	Zr	$5{,}07\cdot10^2$	$5{,}43\cdot10^3$	-

Таблица 10. Отношение интенсивностей основного компонента пробы и материала вспомогательного катода, полученные для разных материалов катода

Проба	Элемент	Ячейка		
		AlКПК	TaКПК	CuКПК
Ge	Ge	0,895	0,514	0,045
Si	Si	0,557	0,246	0,067
SiC	Si	4,06	0,289	0,018
GaN	Ga	19,8	2,2	0,038
Гиацинт	Zr	0,012	0,033	-

Как видно, полученные результаты несколько отличаются от результатов аналогичного сравнения для эмиссионного варианта. Так, AlКПК дает наиболее высокие значения абсолютных и относительных интенсивностей, поэтому может быть эффективно использован. Важным преимуществом AlКПК в масс-спектральном анализе является то, что он моноизотопен и не склонен к образованию оксидных и аргидных кластеров, а следовательно характеризуется минимальными интерференциями. TaКПК тоже весьма эффективен по абсолютным и относительным интенсивностям ионов пробы. Использование TaКПК также перспективно в силу его геттерных свойств, что будет рассмотрено в главе 5. В сравнении с AlКПК следует отметить большую стабильность разряда TaКПК в при работе с диэлектрическим пробами. Для CuКПК характерно быстрое запыление поверхности пробы

медью, что делает распыление диэлектрических проб практически невозможным. Как и для эмиссионного варианта, CuКПК дает очень низкие значения относительных интенсивностей ионов пробы, и , соответственно, довольно низкие абсолютные интенсивности. По результатам сравнения принято решение для аналитических измерений использовать далее только алюминиевый и танталовый катоды.

Таким образом, в результате сравнительных рассмотрений различных ячеек и режимов разряда, как с помощью эмиссионной, так и масс-спектральной системы, показано, что распыление полупроводниковых и диэлектрических проб наиболее эффективно реализуется в ячейке КПК с импульсным разрядом тока смещения, которая и была выбрана для дальнейших исследований. В качестве материала вспомогательного катода выбраны тантал и алюминий.

3. Установление механизма распыления непроводящих проб в КПК

Установление механизма распыления непроводящих проб в КПК имеет большое значение для реализации их эффективного распыления и последующего анализа.

В принципе, использование короткого импульсного разряда позволяет в какой-то мере избежать накопления поверхностного заряда на поверхности такой пробы, поскольку электроны из распадающейся после импульса плазмы компенсируют этот заряд [182]. Различие между проводящими и непроводящими пробами в случае DC PGD в КПК определяется различием в распределении поля вблизи поверхности пробы. Если проба имеет поверхностное сопротивление R не более 10^5 Ом, то ее поверхность успевает достичь потенциала стенок катода во время импульса, и процессы распыления таких проб становятся близки к процессам распыления проводников. Действительно, время достижения равновесного потенциала на поверхности пробы $\tau = RC = 1$ мкс при емкости $C = 10$ пФ. Если же поверхностное сопротивление превышает 10^5 Ом, то поле у поверхности пробы и, как следствие, энергия ионов и их поток на поверхность пробы, а значит и скорость распыления существенно уменьшаются. Как видно из предыдущей главы, в DC PGD в КПК может быть реализовано распыление проб с поверзнрстным сопротивлением и более 10^5 Ом. Измерения поверхностного сопротивления на поверхности кратера после распыления показали значительное его снижение. Т.е в процессе распыления пробы происходит увеличение проводимости поверхности (образование проводящего слоя), которое и обусловливает эффективное распыление таких проб.

В настоящей работе проверяется гипотеза распыления при помощи образования проводящего поверхностного слоя, исследуется его толщина и состав и выясняется происхождение этого слоя. При этом помимо предположения о формировании слоя напыленного материала катода, обсуждаемого в работах по ВК [171–176,184] и подтвержденного Уэйном [185], проверяется также вариант образования «особого слоя», обогащенного менее летучим компонентом, который в ряде случаев оказывается проводящим (например, для оксида алюминия — алюминием, нитрида галлия - галлием). Указанные способы образования проводящего поверхностного слоя иллюстрирует **Рисунок 6**.

Принципиальную возможность второго механизма можно увидеть в работе [22], где наблюдался частный случай такого обогащения — восстановление оксидной формы металла до элементной в ходе распыления в тлеющем разряде. В настоящей работе проводится исследование природы поверхностного слоя, его состава как по поверхности, так и по глубине (включая определение форм нахождения элементов), толщины и ее зависимости от материала вспомогательного катода, параметров разряда и времени распыления.

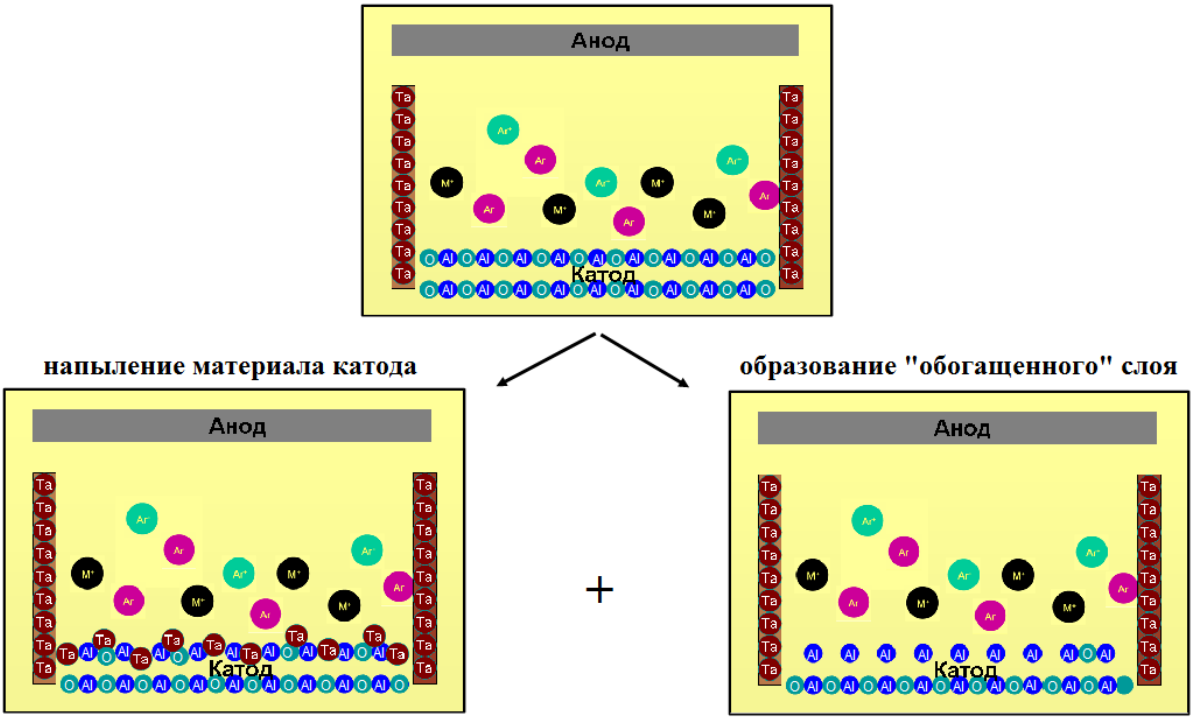


Рисунок 6. Механизм формирования проводящего поверхностного слоя в КПК на примере сапфира (Al_2O_3) с ТаКПК.

Используемые методы

Проведено исследование механизма распыления полупроводниковых и диэлектрических проб в КПК как в RF GD, так и в DC PGD. Для этого поверхности кратеров, полученных в результате распыления в тлеющем разряде в КПК (использовали GDA-650 и Люмас-30) при различных условиях, исследовались следующими методами.

1) С помощью оптического эмиссионного спектрометра (GDA-750, Spectruma Analytik GmbH, Germany) с детектирующей системой из фотоумножителей проводили профилирование исследуемой поверхности кратера по глубине, и получали, таким образом, информацию об элементном составе и эффективной толщине поверхностного слоя. Разрядной ячейкой служила стандартная ячейка Гримма (см. **Рисунок 2 (а)**) с анодом меньшего диаметра (2,5 мм). Измерения проводились в Leibniz Institute for Solid State and Materials Research (IFW) в Дрездене, Германия.

2) Поверхность кратера исследовалась с помощью сканирующих электронных микроскопов (SEM) высокого разрешения Gemini 1530 (Zeiss, Germany) с ЭДС спектрометром для элементного анализа с кремниевым (Si(Li)) детектором и системой обработки данных QUANTAX (Bruker AXS) и Merlin (Zeiss, Germany) с колонной электронной оптики GEMINI II и ЭДС спектрометром INCAx-act (Oxford Instruments, UK). В первом случае измерения

проводились в Leibniz Institute for Solid State and Materials Research (IFW) в Дрездене, Германия. Во втором случае – в междисциплинарном ресурсном центре СПбГУ по направлению «Нанотехнологии». Исследовалось поверхностное распределение напыленного материала вспомогательного катода (его равномерность).

3) Несколько кратеров, полученных при распылении полупроводниковых и диэлектрических проб в DC PGD в КПК, исследовались с помощью рентгеновских фотоэлектронных спектрометров PHI 5600 CI (Physical Electronics) и Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific). В первом случае измерения проводились в Leibniz Institute for Solid State and Materials Research (IFW) в Дрездене, Германия. Во втором случае – в ресурсном центре СПбГУ «Физические методы исследования поверхности». Регистрировали спектры поверхности и профили, получаемые при травлении ионным пучком 3.5 keV Ar^+. В этом случае помимо элементного состава получали информацию о химической форме нахождения элемента (элементная или оксидная).

Рассмотрим первый метод более подробно. Исследуемая проба распылялась в КПК (GDA-650) при разных параметрах разряда, временах распыления и с разными материалами катодов. Далее проводили послойный анализ центральных частей полученных кратеров с помощью GDA-750. Использование фотоумножителей в данном случае необходимо для получения хорошего разрешения по глубине, поскольку предполагаемая толщина поверхностного слоя всего несколько нм. Диаметр исследуемого кратера определяется внутренним диаметром КПК и составляет 4 мм. В связи с этим для исследования поверхности кратера использовали анод, диаметром 2,5 мм, которому соответствует такая же по размерам исследуемая область (см. **Рисунок 7**).

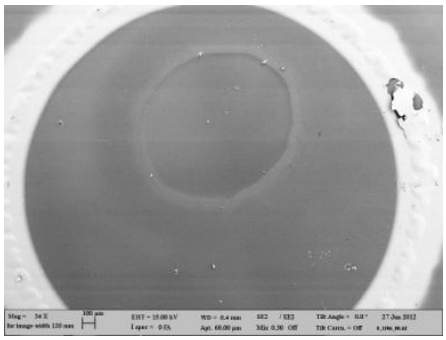


Рисунок 7. Поверхность кратера после измерения толщины слоя с помощью GDOES с 2,5 мм анодом.

Масса поверхностного слоя определялась известным методом, основанном на пропорциональности интегральной интенсивности (по времени распыления) спектральной линии материала слоя и массы этого слоя [60,186]. Коэффициент пропорциональности определяется скоростью распыления и эмиссионным выходом линии. Для определения

коэффициента пропорциональности (для градуировки) использовали многослойную структуру 10*Cu(100 нм)/NiCr(100 нм) для Cu КПК и, в отсутствие подобных образцов, металлические пластины из высокочистого алюминия и тантала, для Al КПК и Ta КПК соответственно. В последних случаях толщину определяли измерением глубины кратера. Зная таким образом общую распыленную массу поверхностного слоя, его эффективную толщину определяли как массу, деленную на площадь и плотность. Следует отметить, что в этом случае определяется эффективная толщина слоя, вычисленная из предположения, что поверхностный слой полностью состоит из материала вспомогательного катода, что не соответствует действительности. Описанная процедура измерений толщины проиллюстрирована на **Рисунке 8**, где представлен профиль напыленного слоя Ta на сапфире **(а)** и профиль распыления пластинки Ta (глубина кратера определена на профилометре)**(б)**.

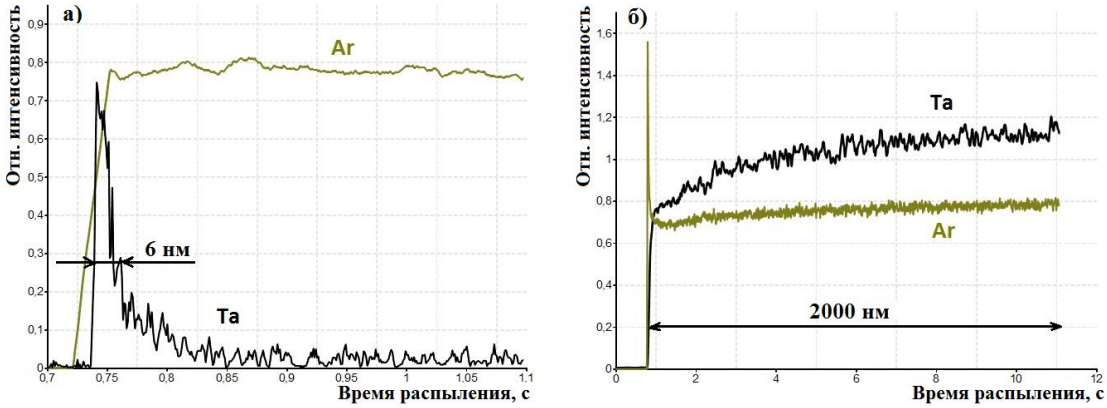


Рисунок 8. Определение толщины поверхностного слоя Ta на сапфире с помощью GDOES. а) – профиль поверхности центральной части кратера, полученного распылением сапфира в GDOES с TaКПК, б) профиль распыления пластины Ta на глубину 2000 нм (определена с помощью профилометра).

Процедура градуировки должна проводиться в тех же условиях распыления, что и анализ. Однако материалы, используемые для калибровки, отличаются от исследуемых образцов, поэтому условия распыления подбирались таким образом, чтобы получить одинаковый по величине сигнал аргона в условиях одинакового давления. Поскольку различие условий распыления главным образом обусловлено различием проводимости пробы и материала, используемого для градуировки, меньшая разница в проводимости будет давать более точную оценку толщины слоя. С другой стороны, точность оценки определяется также и ровностью поверхности. По этим причинам, исследования толщины поверхностного слоя проводили преимущественно по пробам кремния, который обладал наиболее ровной поверхностью и наименьшим сопротивлением.

Результаты исследований

В результате исследований проб Si, SiC, GaN, SiO_2, Al_2O_3 обнаружено, что при использовании импульсного тлеющего разряда в КПК распыление как полупроводниковых, так

и диэлектрических проб протекает весьма эффективно. Как показано в настоящей работе, это связано с формированием проводящего слоя на поверхности пробы, который и обеспечивает ее дальнейшее распыление. С помощью РФЭС исследований центральных частей поверхности кратеров, сформированных в ходе распыления диэлектрических проб в DC PGD в ТаКПК, установлено, что проводящий поверхностный слой образуется как за счет напыления материала вспомогательного катода, так и за счет «обогащения» компонентом с меньшим коэффициентом распыления. Это подтверждается полученными спектрами РФЭС центральных частей кратера для проб сапфира (**Рисунок 9**) и кварца (**Рисунок 10**), где помимо слоя напыленного материала вспомогательного катода (Ta), обнаружено присутствие элементных форм алюминия и кремния соответственно.

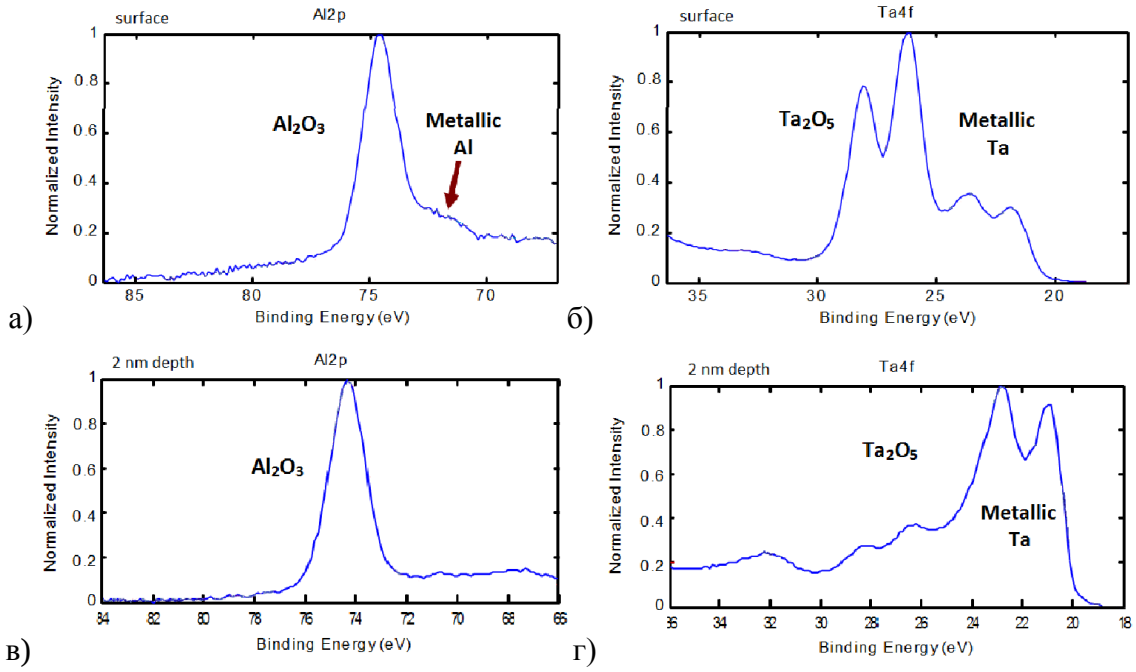


Рисунок 9. РФЭС спектры центральной части кратера, полученного при распылении сапфира в импульсном тлеющем разряде с ТаКПК (4кГц, 10 мкс, 770 Па, 700 В): а) сигнал Al2p, исходная поверхность кратера, б) сигнал Ta4f, исходная поверхность кратера; в) сигнал Al2p на глубине 2 нм (травление ионным пучком); г) сигнал Ta4f на глубине 2 нм (травление ионным пучком).

На **Рисунке 9** представлены результаты РФЭС исследований поверхностного слоя системы Al_2O_3 - ТаКПК. Проводилось сканирование двух поверхностей: исходной поверхности кратера (центральной части, поскольку по периметру характерно напыление довольно толстого слоя материала катода в виде тонкого кольца) и поверхности, полученной после стравливания 2 нм с помощью ионного пучка. Приведены спектры алюминия (компонент пробы) и тантала (материал КПК). Верхние спектры (**Рисунок 9 (а, б)**) относятся к исходной поверхности, нижние (**Рисунок 9 (в, г)**) — к глубине 2 нм. Как видно, на исходной поверхности помимо пиков оксидов Ta_2O_5 и Al_2O_3 и металлического Ta, присутствует небольшой сигнал металлического Al в виде «плеча» на пике Al_2O_3. В то же время на глубине 2 нм сохраняются

сигналы Ta_2O_5, Al_2O_3 и Ta, а сигнал металлического Al отсутствует. Пики Al_2O_3, Ta и Ta_2O_5 обусловлены материалом пробы и напыленного материала катода, который частично подвергся окислению на воздухе (доля оксидной формы ожидаемо уменьшается по глубине). Сигнал элементного Al обусловлен менее эффективным распылением Al в сравнении с кислородом в оксиде алюминия. Поверхность, таким образом, обогащается Al, что увеличивает ее проводимость.

Аналогичные измерения проведены с кратерами на кварце, распыленном в ТаКПК. На **Рисунке 10** представлены РФЭС спектры для Ta **(а)** и Si **(б, в)**, зарегистрированные на разной глубине. Красные линии соответствуют исходной поверхности кратера, синие — глубине 2 нм, зеленая - глубине 10 нм. Как видно, на исходной поверхности помимо пиков Ta, Ta_2O_5 и SiO_2, детектируется пик элементного Si, который значительно более ярко выражен, чем сигнал Al в предыдущем случае. Сигнал Si сохраняется на глубине 2 нм, и пропадает на глубине 10 нм. Последнее свидетельствует, что сигнал элементного Si не связан с наличием примесей в пробе или восстановлением оксида кремния в ходе ионного травления, а обусловлен селективным распылением кислорода в ходе предшествующего травления кварца в тлеющем разряде.

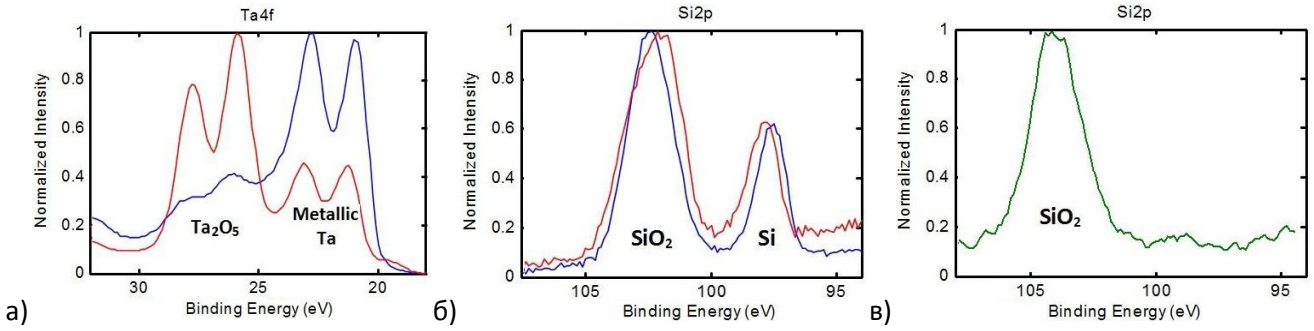


Рисунок 10. РФЭС спектры центральной части кратера, полученного при распылении кварца в импульсном тлеющем разряде с ТаКПК (4кГц, 10 мкс, 770 Па, 500 В): а) сигнал Ta4f signals (красным - исходная поверхность кратера, синим – на глубине 2 нм (травление ионным пучком)); б) сигнал Si2p (красным - исходная поверхность кратера, синим – на глубине 2 нм (травление ионным пучком)); в) сигнал Si2p на глубине 10 нм (травление ионным пучком).

В результате исследования поверхности кратера с помощью электронной микроскопии обнаружено, что напыление материала происходит равномерно с образованием структуры, которая и обеспечивает, с одной стороны непрерывную проводимость поверхности, с другой, оставляет открытые участки пробы для распыления. Сказанное иллюстрирует **Рисунок 11**, где представлено ЭДС - изображение поверхности кратера системы Al_2O_3 -ТаКПК, рассмотренной ранее. Очевидно, что тантал не образует сплошного слоя, а остаются открытые участки оксида алюминия, подверженные распылению.

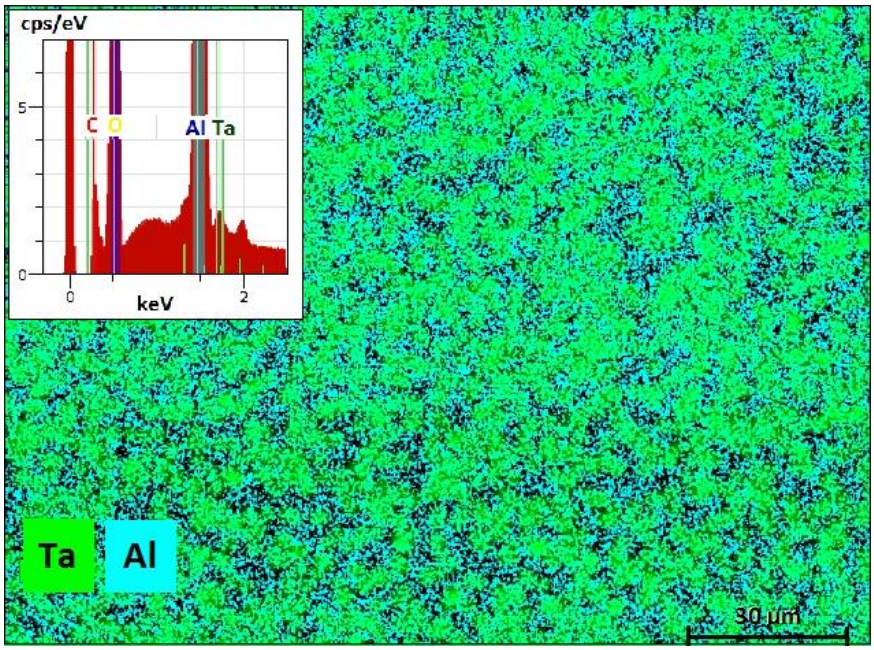


Рисунок 11. ЭДС карта и спектр центральной части кратера, полученного при распылении сапфира в непрерывном радиочастотном тлеющем разряде в ТаКПК (320 Па, 350 В).

Аналогичные изображения получены для других систем проба-КПК. Так, в качестве примера на **Рисунке 12** приводятся SEM-изображение и ЭДС ЭЗМА спектр **(а)** исходной поверхности и **(б)** центральной части кратера, полученного при распылении кремния в DC PGD в ТаКПК (Люмас-30). Как видно из рисунка, в спектре ЭДС ЭЗМА появляются сигналы напыленного слоя тантала, а распыление кремния в КПК сопровождается образованием наноразмерной структуры. Поскольку глубина анализа для ЭЗМА составляет несколько мкм, чувствительности метода оказалось недостаточно, чтобы однозначно установить, являются ли тонкие нитевидные структуры танталовыми и формируют, таким образом, непрерывную проводящую сетку или содержат тантал, напыленный на образовавшиеся в ходе разряда кремниевые структуры. Однако само образование наноразмерных структур уже приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны за счет квантовых эффектов.

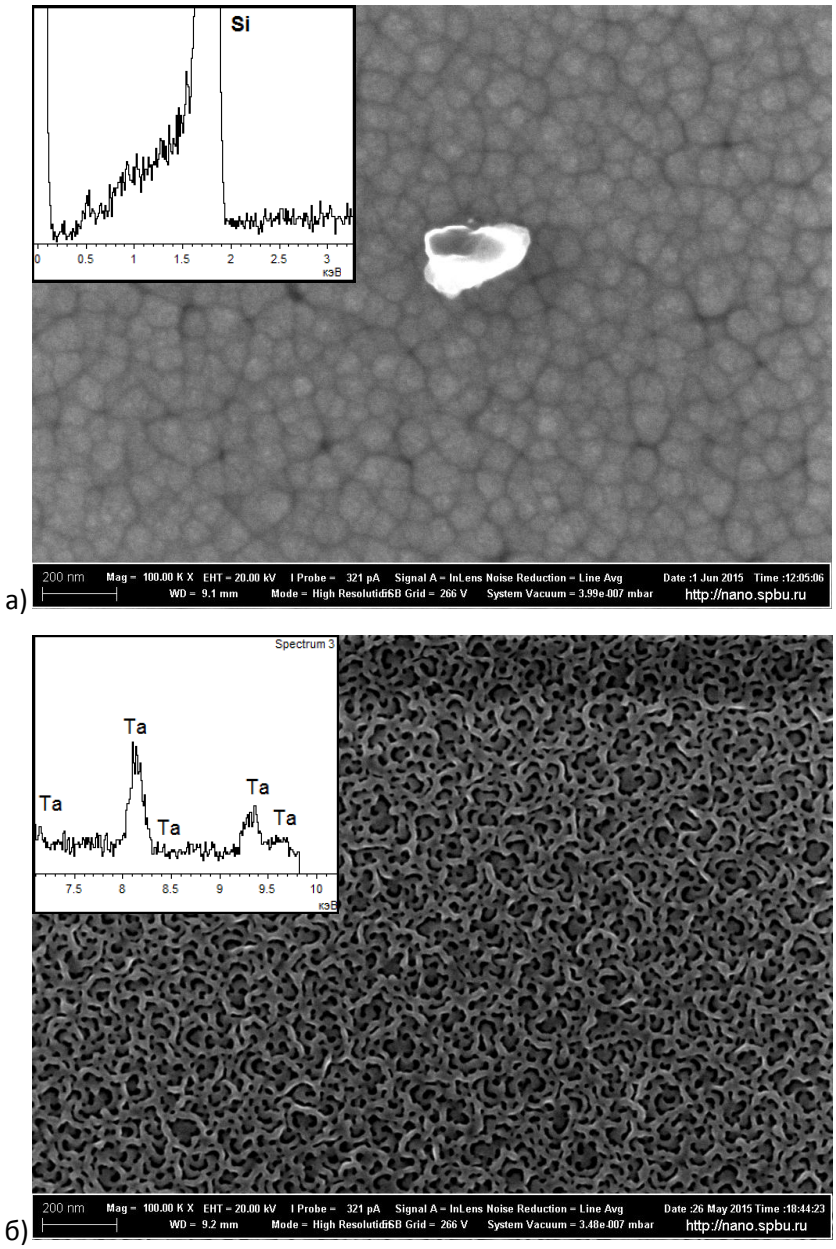


Рисунок 12. SEM-изображение и ЭДС ЭЗМА спектр (а) исходной поверхности и (б) центральной части кратера, полученного при распылении Si в DC PGD в ТаКПК (Люмас-30).

Используя процедуру измерения, описанную выше, с помощью GDOES с 2,5 мм анодом, для большого числа кратеров, полученных в GDOES в разных условиях, исследовано влияние различных факторов на толщину проводящего поверхностного слоя. В первую очередь проведены исследования зависимости толщины проводящего поверхностного слоя от условий разряда и времени распыления. Исследовались радиочастотный и импульсный разряд в КПК. Результаты определения толщины слоя на образцах кремния, распыленного в RF CuCHC GD в различных условиях, приведены в **Таблице 11**. Относительная погрешность используемого подхода составляет примерно 17%. Как видно из таблицы, толщина напыленного слоя меди практически не зависит от времени распыления, напряжения и давления. Следовательно, в широком диапазоне рабочих параметров и времени распыления для данной пары проба-катод

напыляется некая постоянная масса материала катода, которая соответствует измеряемой толщине слоя. Значение этой толщины, по-видимому, определяется количеством необходимого проводящего материала, достаточным для формирования достаточной проводимости.

Таблица 11. Толщина поверхностного слоя Cu на кремнии для различных условий разряда и времени распыления при его формировании в RF GD с CuКПК в GDOES. Измерение толщины проводили с помощью GDOES

Давление (кПа)	Напряжение (В)	Сила тока (мА)	Время распыления (с)	Толщина слоя (нм)
0,32	350	83	300	6,4
0,45	350	91	170	2,1
0,45	350	91	300	1,9
0,61	350	94	310	1,5
0,61	350	92	460	1,7
0,61	400	111	310	1,8
0,61	500	143	290	1,9
0,61	600	169	300	1,6
0,77	350	93	30	1,5
0,77	350	94	70	1,4
0,77	350	95	140	1,5
0,77	350	95	290	1,4
0,77	350	92	400	1,6
0,77	350	93	460	1,1
0,77	400	112	290	1,6
0,77	400	115	360	1,6
0,77	500	143	300	1,6
0,96	400	112	150	1,8
0,96	400	111	300	1,2
0,96	500	145	285	1,5
0,96	600	169	317	1,5
0,96	700	189	300	1,6
0,96	800	208	300	1,1
1,24	350	97	290	1,4
1,82	350	97	350	0,8

Проведены исследования толщины проводящего поверхностного слоя для различных материалов вспомогательного катода и пробы. В соответствии с **Таблицей 12**, толщина слоя ожидаемо увеличивается с уменьшением проводимости пробы. Также она увеличивается в ряду Al-Cu-Ta, что может быть связано с массой этих элементов, которая определяет глубину проникновения бомбардирующих частиц в кристаллическую решетку пробы. По-видимому, большая глубина проникновения и обусловливает большую стабильность разряда для TaКПК.

Для DC PGD толщина слоя больше, чем для RF GD. Это связано с необходимостью компенсировать поверхностный заряд, а также с усилением напыления в послесвечении.

Таблица 12. Толщина поверхностного слоя (нм) для различных материалов пробы и вспомогательного катода в GDOES

КПК	RF GD			DC PGD
	Si	SiC	Al_2O_3	Si
Al КПК	1,0	-	-	2,6
Cu КПК	1,6	3,0	3,5	4,0
Ta КПК	2,0	3,8	5,3	6,7

Больший интерес представляет провести аналогичные измерения для DC PGD режима с масс-спектральной регистрацией. Это намного сложнее осуществить, поскольку сразу 5 параметров (вместо 3) должны варьироваться. Поэтому для импульсной системы ограничились несколькими измерениями. В этом случае измерение толщины проводили с помощью РФЭС с ионным травлением и за эффективную толщину приняли глубину травления, на которой интенсивность сигнала материала катода уменьшалась в е раз. На **Рисунке 13** представлены профили распыления поверхности кратера, полученного при распылении кремния в DC PGD с AlКПК в течение различных промежутков времени (от 12 с до 10 мин).

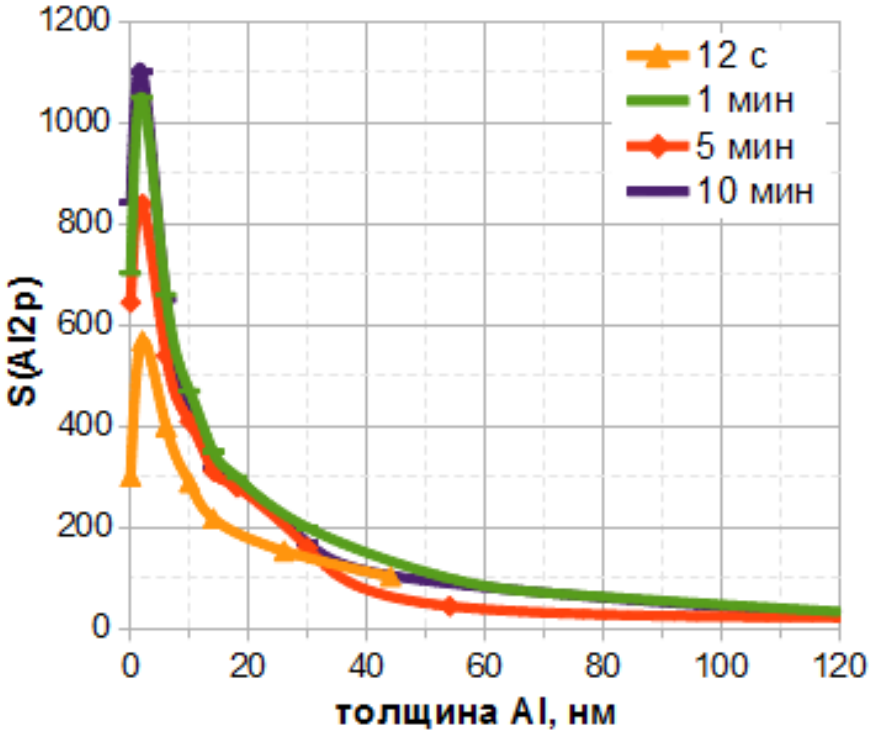


Рисунок 13. Зависимость толщины поверхностного слоя Al на поверхности кремния от времени распыления в DC PGD с AlКПК в GDMS. Измерение толщины проводили с помощью РФЭС.

Как видно слой формируется меньше, чем за 1 минуту и далее его толщина не зависит от времени распыления. Сама толщина опять же определяется парой проба-катод, и сохраняются

тенденции, обнаруженные для радиочастотного разряда (см. **Таблицу 13**). Полученные значения толщины слоя несколько больше аналогичных значений, определенных GDOES методом. Это связано с тем, что в последнем случае определялась толщина, которую составила бы пленка материала вспомогательного катода, если была бы сплошной. В действительности же, согласно исследованиям поверхности кратеров методом РФЭС, содержание материала катода на поверхности пробы обычно не превышает 50 ат. % и экспоненциально падает по глубине слоя.

Таблица 13. Толщина поверхностного слоя (нм) для различных материалов пробы и вспомогательного катода в GDMS

КПК	DC PGD		
	Si	SiC	Al_2O_3
Al КПК	12	16	-
Cu КПК	18	22	-
Ta КПК	25	30	20

Рисунок 14 показывает динамику формирования поверхностного проводящего слоя на сапфире в ТаКПК в радиочастотном и импульсном разряде. Использовался спектрометр GDA-650.

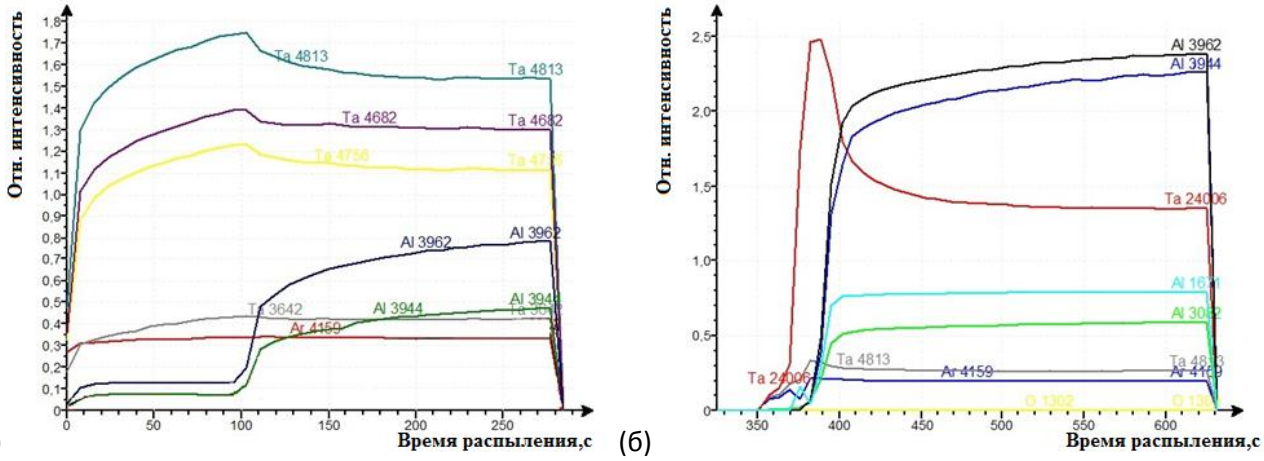


Рисунок 14. Зависимость интенсивностей линий от времени распыления для пробы Al_2O_3 (1,85 мм) в ТаКПК. Образование слоя Та необходимой толщины. (а) – в RF GD, (б) - в DC PGD.

Как видно, на начальном этапе происходит напыление слоя необходимой толщины и плотности и далее резко возрастает аналитический сигнал, поскольку распыление идет аналогично проводникам. В радиочастотном разряде, этот предварительный этап носит значительно более стабильный характер, в отличие от импульсного. Второй этап (после скачка) в DC PGD протекает аналогично RF GD, но со значительно большими интенсивностями сигнала, что еще раз подтверждает преимущество использования DC PGD в КПК. В импульсном разряде сформировать устойчивый поверхностный слой удается не всегда и

требуется тщательный подбор параметров разряда, особенно давления. Этот момент особенно проявляется в масс-спектральном варианте, поскольку оптимальное давление разрядного газа в этом случае существенно меньше необходимого для эффективного формирования проводящего слоя. Поэтому были предложены другие подходы (главы 7 и 8), упрощающие начальный процесс образования этого слоя, поскольку дальнейшее распыление пробы протекает стабильно.

Итак, установлено, что процесс распыления непроводящих образцов в КПК сопровождается образованием проводящего поверхностного слоя. При этом одновременно реализуются два механизма формирования этого слоя: напыление материала вспомогательного катода и обогащение пробы компонентом с меньшим коэффициентом распыления.

4. Определение коэффициентов RSF для импульсного разряда в КПК, сравнение с непрерывными разрядами

Одна из основных сложностей прямого твердотельного анализа заключается в отсутствии подходящих стандартных образцов, необходимых для градуировки. Для полупроводниковых и диэлектрических материалов, анализ которых рассматривается в настоящей работе, вопрос наличия стандартов стоит особенно остро. Благодаря тому, что GDMS характеризуется низкими матричными эффектами, возможно использование упрощенных градуировочных подходов (проведение градуировки по одному стандарту, использование стандарта с другой матрицей, полуколичественный анализ без стандартных образцов). Они реализуются с помощью использования коэффициентов RSF, либо усредненных по разным матрицам, либо определенных для исследуемой матрицы. Для DC GD, который используется практически во всех коммерческих GDMS спектрометрах, использование RSF является стандартной процедурой обработки результатов. Возможность использования упрощенных градуировочных подходов определяется величиной разброса RSF. рассматриваются возможности использования метода RSF для упрощения процедуры градуировки. Для ячейки КПК в DC PGD, определения разброса RSF ранее не проводилось. В настоящем разделе проводится определение коэффициентов RSF и их разброса для различных элементов и матриц и сравнение с данными по DC GD для оценки возможностей использования упрощенных градуировочных подходов.

Для определения RSF использовался времяпролетный масс-спектрометр с ионизацией твердотельных проб в импульсном тлеющем разряде в КПК Люмас-30. В качестве материала вспомогательного катода использовался высокочистый алюминий, т.к. в этом случае наблюдается наиболее простой фоновый спектр, в котором присутствует только одна компонента – ^{27}Al). В случае нитрида галлия использовался тантал, поскольку алюминий являлся одним из определяемых компонентов. В работе были использованы образцы известного состава: меди (ГОСТ859-2001), свинца (ГОСТ 3778-74), стали (стандарт предприятия, состав которого предварительно определен методом электроискровой эмиссионной спектроскопии), никеля (состав определен ИСП ОЭС с предварительным растворением и концентрированием), кремния (состав определен ИСП-ОЭС с предварительным растворением и концентрированием) и нитрида галлия (состав определен ВИМС). Соответствующие концентрации элементов для стандартных образцов и проб известного состава представлены в **Таблицах 14-19**. Для масс-спектрометра Люмас-30, диапазон линейности составляет 7 порядков, а пределы обнаружения - 100 ppb, что позволяет определять коэффициенты относительной чувствительности для

широкого круга матриц и концентраций элементов. Поэтому для всех указанных элементов и матриц возможно выполнение поставленной задачи.

Таблица 14. Концентрации элементов в стандартном образце меди (ГОСТ 859-2001) N9410

Элемент	Концентрация, ppm
Ag	90
As	390
Bi	360
Cd	440
Cr	30
Fe	670
Mg	50
Mn	83
Ni	900
Pb	810
Sb	810
Sn	760
Zn	230

Таблица 15. Концентрации элементов в образце стали

Элемент	Концентрация, ppm
Cr	55000
Mn	4000
Ni	10000

Таблица 16. Концентрации элементов в стандартных образцах свинца (ГОСТ 3778-74)

Элемент	Концентрация, ppm
Ag	37
Sb	110
Se	25
Te	30

Таблица 17. Концентрации элементов образце никеля

Элемент	Концентрация, ppm
Ag	90
Pd	80
Pt	35
Rh	110

Таблица 18. Концентрации элементов в образце кремния

Элемент	Концентрация, ppm
B	17
Ba	12
Ca	4073
Mg	27
Mn	209
Na	25
Sb	3,7
Sr	36
Ti	1190
Zr	1500

Таблица 19. Концентрации элементов в образце нитрида галлия

Элемент	Концентрация, ppm
Mg	0,3
Al	77
Si	120

Были получены спектры различных матриц (медь, сталь, никель, свинец, кремний). Для каждой матрицы были определены оптимальные параметры разряда (давление, напряжение, длительность разряда и время задержки выталкивающего импульса), которые далее использовались для распыления соответствующих анализируемых образцов при использовании полученных коэффициентов RSF. Для каждой матрицы проводилось пять измерений спектров. Следует отметить, что результирующий спектр представляет собой сумму спектров каждого импульса. Время суммирования спектров определяется исходя из концентраций элементов в пробе. Интересующие нас элементы присутствовали в концентрациях свыше 10 ppm, поэтому время анализа составляло около 10 мин.

Для элементов, содержание которых известно (см. **Таблицы 14–19**), из спектров находились интенсивности. При этом учитывалось, что некоторые изотопы подвергаются спектральным интерференциям с изотопами других элементов, а также кластерами. Поэтому по возможности использовались изотопы, свободные от интерференций, и с помощью изотопного соотношения рассчитывались интенсивности элементов. Используя полученные интенсивности и известные содержания элементов в исследуемых образцах по формуле (9) получены коэффициенты относительной чувствительности элементов проб. В качестве внутреннего стандарта использовали основной компонент матрицы, т. е медь, свинец, железо, никель, кремний и галлий соответственно. Таким образом, для каждого элемента матрицы было проведено по пять определений RSF. Полученные значения коэффициентов приведены в **Таблице 20**. Формулы для расчета среднеквадратического отклонения (СКО) - S_x, относительного - S_r и относительной случайной погрешности - ε_r представлены ниже.

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1}} \quad , \tag{12}$$

где x – определяемая величина, т.е. RSF, n – число измерений.

$$S_r = \frac{S_x}{\bar{x}} \cdot 100\% \tag{13}$$

$$\varepsilon_r = \frac{t_{p,f} \cdot S_x}{\bar{x} \cdot \sqrt{n}} \cdot 100\% \quad , \tag{14}$$

где $t_{p,f}$ – коэффициент Стьюдента (определяется из таблицы для заданных p и f) , p – доверительная вероятность , f – число степеней свободы ($f = n$-1).

В нашем случае n = 5, p = 0,95, f = 4, $t_{p,f}$ = 2,78.

Таблица 20. Полученные значения коэффициентов относительной чувствительности

Образец	Элемент	RSF
Медь	Mg	1,65 ± 0,07
	Cr	3,4 ± 0,1
	Mn	1,89 ± 0,06
	Fe	1,55 ± 0,06
	Ni	1,10 ± 0,03
	Zn	1,35 ± 0,04
	As	0,76 ± 0,03
	Ag	1,50 ± 0,06
	Cd	1,81 ± 0,07
	Sb	1,20 ± 0,05
	Sn	1,50 ± 0,06
	Pb	1,21 ± 0,05
	Bi	1,05 ± 0,03
	Cu	1,0
Никель	Ag	2,10 ± 0,07
	Pt	1,45 ± 0,06
	Pd	2,30 ± 0,07
	Rh	2,05 ± 0,07
	Ni	1,0
Свинец	Ag	2,10 ± 0,08
	Se	0,65 ± 0,03
	Te	0,65 ± 0,03
	Sb	1,45 ± 0,06
	Pb	1,0
Сталь	Cr	1,40 ± 0,06
	Mn	1,21 ± 0,05
	Ni	1,50 ± 0,06
	Fe	1,0
Кремний	Sr	0,75 ± 0,04
	Mn	2,98 ± 0,08
	Ti	1,95 ± 0,07
	Ca	0,80 ± 0,07
	Mg	2,6 ± 0,1
	Ba	1,41 ± 0,06
	Na	1,55 ± 0,06
	B	1,10 ± 0,04
	Zr	0,75 ± 0,04
	Sb	0,60 ± 0,03
	Si	1,0
Нитрид галлия	Mg	1,15 ± 0,07
	Al	0,92 ± 0,04
	Si	0,96 ± 0,04
	Ga	1,0

Для основных коэффициентов матрицы RSF принимались равными 1, поэтому и среднеквадратические отклонения считались равными нулю.

Как видно, для большинства элементов RSF близки к единице. Лишь для некоторых элементов RSF значительно отличается от единицы и достигает значений порядка 3 (максимальной значение – для хрома в медной матрице – составляет 3,4). Разброс значений, оцениваемый с помощью относительного стандартного отклонения (аналогично по формуле (13), только не для серии параллельных измерений, а для всего набора RSF) составляет 40%. Отношение максимального значения RSF (3,4) к минимальному (0,6) составляет 5,7. Отметим, что при переходе от металлических матриц к полупроводниковым Si и GaN значительно большего разброса и изменения коэффициентов не наблюдается. Графически значения RSF для различных матриц представлены на **Рисунке 15**.

Такая ситуация, по всей видимости, может быть объяснена следующим образом: несмотря на то, что Пеннинговская ионизация считается неселективным процессом, небольшое различие в сечениях ионизации различных элементов все же существует и в дополнении с экспериментальной погрешностью может обусловить незначительный разброс коэффициентов относительной чувствительности относительно единицы. Однако значительные отклонения RSF могут быть связаны только с протеканием некоего селективного процесса, скорее всего, в таких случаях имеет место ассиметричный перенос заряда. К сожалению, данных по сечениям ассиметричного переноса заряда очень мало, поэтому более точно оценить влияние этого процесса на относительные чувствительности сложно.

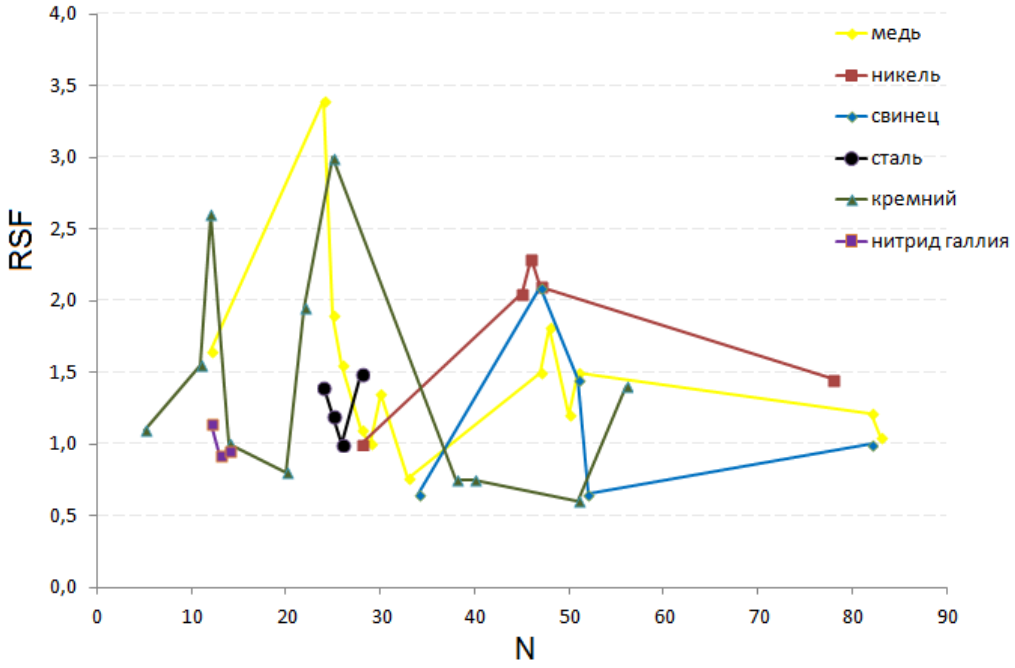


Рисунок 15. Полученные значения RSF для различных матриц (медь, кремний, сталь, свинец, никель). Пояснения в тексте. N – номер элемента в таблице Менделеева.

Представляет интерес сравнить полученные данные с DC GD (наиболее часто используемый тип тлеющего разряда). Помимо оценки возможности анализа без использования стандартных образцов, подобное сравнение может помочь понять различие в процессах ионизации, происходящих в этих типах разряда, потому сравнивая значения RSF можно судить о вкладах селективных и неселективных процессов. Следует отметить, что в литературе мало данных по коэффициентам относительной чувствительности для тлеющего разряда переменного тока. Однако, считается, что RSF для DC GD и RF GD очень схожи [6].

Для сравнения были использованы литературные данные по коэффициентам относительной чувствительности для постоянно-токового тлеющего разряда из двух различных источников [154,155]. Для тех элементов, по которым имелись данные как в случае импульсного разряда, так и разряда постоянного тока, были построены графики зависимости RSF от порядкового номера элемента в Периодической системе им. Д.И. Менделеева. Эти графики изображены соответственно на **Рисунке 16 (а),** и **Рисунке 16 (б)**. Для первого источника разброс коэффициентов составил 89%, отношение максимального RSF к минимальному – 22,1, в то время как для того же набора элементов в импульсном разряде разброс составил 41%, отношение – 5,7. Для второго источника разброс составил 73% против 40% для импульсного, отношение максимального RSF к минимальному 11,1 - против 5,7 для импульсного.

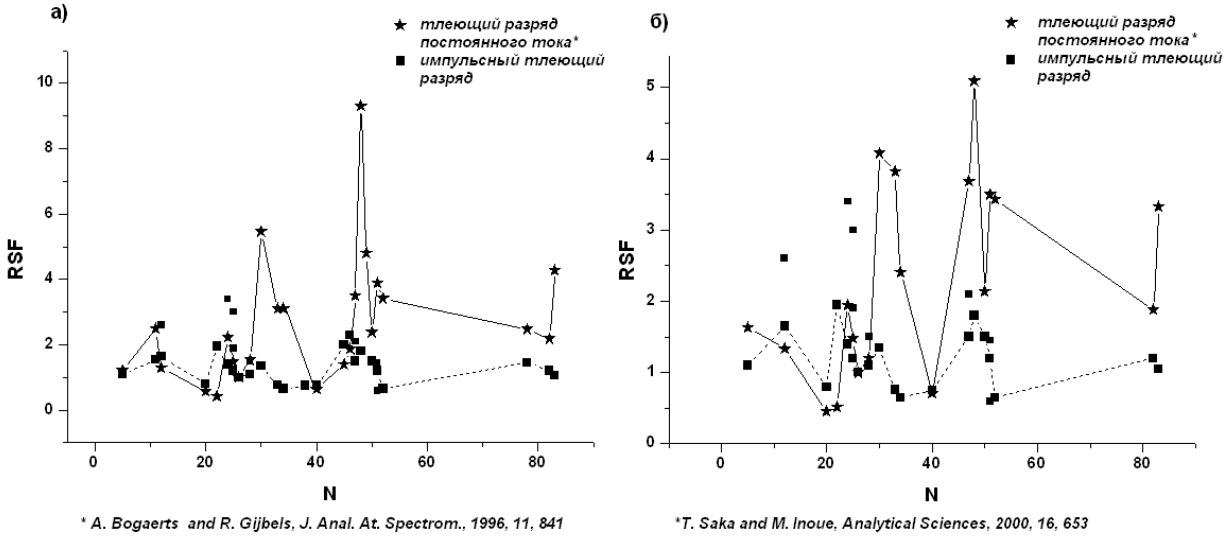


Рисунок 16. Сравнение значений RSF для импульсного и постоянно-токового. а) – RSF для импульсного разряда и полученные в работе [155], б) – RSF для импульсного разряда и полученные в работе [154]. N – номер элемента в таблице Менделеева.

Как видно, значения RSF для этих типов разрядов достаточно сильно отличаются. Подобной ситуации и следовало ожидать, поскольку в импульсном тлеющем разряде определяющую роль играют процессы в послесвечении, которые могут в значительной степени

отличаться от процессов в разряде постоянного тока. Отклонения коэффициентов относительной чувствительности от единицы значительно меньше при импульсной газоразрядной ионизации в обоих случаях. Таким образом, импульсная ионизация обеспечивает меньший разброс RSF и, следовательно, открывает большие перспективы для полуколичественного анализа без использования стандартных образцов. Однако, представляет интерес разобраться в причинах такой ситуации, изучить более детально процессы в разряде, чтобы, например, варьируя условия разряда, добиться еще более близких чувствительностей. Для этого было выяснено влияние потенциала ионизации на RSF.

Естественно предположить, что величина потенциала ионизации играет важную роль в скоростях ионизации как Пеннинговского процесса, так и процесса асимметричного переноса заряда. Это влияние должно быть существенно большим для селективных процессов, таких как ассиметричный перенос заряда, поскольку, чем ближе потенциалы ионизации элемента и инертного газа (аргон), тем больше вероятность близости одного из метастабильных уровней элемента и уровня иона аргона, т.е вероятность передачи заряда. В то время как для неселективных процессов (Пеннинговская ионизации) достаточно, чтобы потенциал ионизации атома пробы был меньше, чем энергия метастабильного атома аргона, и влияние потенциала ионизации незначительно. Поэтому корреляция между RSF и потенциалом ионизации помогает оценить вклады различных процессов в ионизацию элементов образца.

На **Рисунке 17 (а, б)** изображены графики такой зависимости для медной и кремниевой матриц при импульсной газоразрядной ионизации. В обоих случаях корреляция отсутствует. В то же время для разряда постоянного тока (**Рисунок 18 (а, б)**), такая корреляция наблюдается.

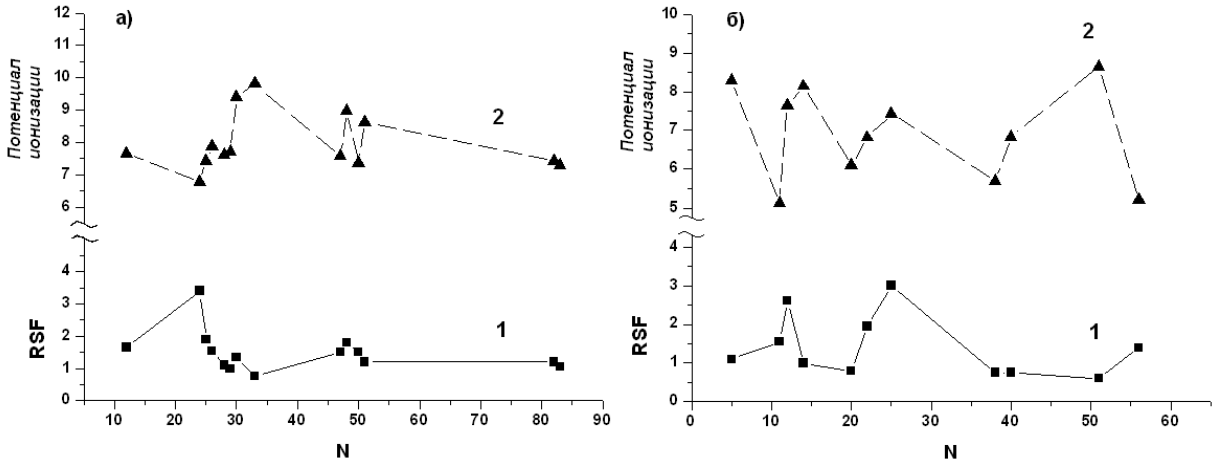


Рисунок 17. Корреляция между RSF и потенциалом ионизации элементов.
а) Медная матрица. Импульсный тлеющий разряд,
б) Кремниевая матрица. Импульсный тлеющий разряд.
1 – зависимость RSF от порядкового номера элемента в таблице Менделеева.
2 – зависимость потенциала ионизации от порядкового номера элемента в таблице Менделеева.

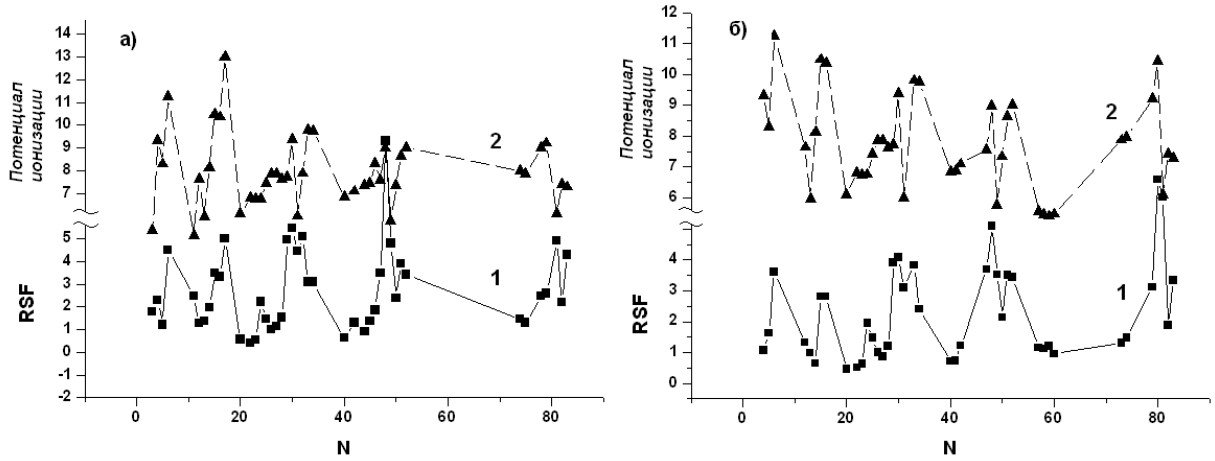


Рисунок 18. Корреляция между RSF и потенциалом ионизации элементов.
а) Сталь. Тлеющий разряд постоянного тока [155].
б) Сталь. Тлеющий разряд постоянного тока [154].
1 – зависимость RSF от порядкового номера элемента в таблице Менделеева.
2 – зависимость потенциала ионизации от порядкового номера элемента в таблице Менделеева.

Для построенных зависимостей были рассчитаны коэффициенты корреляции. Формулы для расчета приведены ниже.

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n} - \bar{x}^2} \tag{15}$$

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum y_i^2}{n} - \bar{y}^2} \tag{16}$$

$$r = \frac{\frac{1}{n}\sum x_i y_i - \overline{xy}}{S_x S_y} \quad . \tag{17}$$

В нашем случае x – потенциал ионизации элемента, y – RSF. S_x и S_y – стандартные отклонения, n – число элементов, r – коэффициент корреляции.

Полученные коэффициенты корреляции представлены в **Таблице 21**.

Таблица 21. Коэффициенты корреляции

Матрица. Способ ионизации.	r
Медь. Импульсная ионизация	-0,45
Кремний. Импульсная ионизация.	0,03
Сталь. Разряд постоянного тока [155].	0,35
Сталь. Разряд постоянного тока [154].	0,52

Как видно, для импульсного разряда действительно наблюдается отсутствие какой-либо корреляции между коэффициентами относительной чувствительности и потенциалом ионизации в случае кремниевой матрицы, а для медной матрицы вообще имеет место обратная

корреляция. В то же время для разряда постоянного тока можно говорить о некоторой прямой корреляции.

Вероятное объяснение этой ситуации заключается в следующем: в импульсном тлеющем разряде асимметричный перенос заряда вносит значительно меньший вклад в ионизацию пробы чем Пеннинговская ионизация, в то время как в постоянно-токовом асимметричный перенос заряда играет значительную роль.

Действительно, согласно результатам компьютерного моделирования используемого импульсного разряда [125], концентрация ионов аргона в разрядной ячейке резко падает после окончания импульса, в то время как концентрация метастабильных атомов аргона убывает значительно медленнее (см. **Рисунок 19**). Это и обусловливает преобладание механизма Пеннинговской ионизации и практически отсутствие ассиметричного переноса заряда с участием ионов аргона.

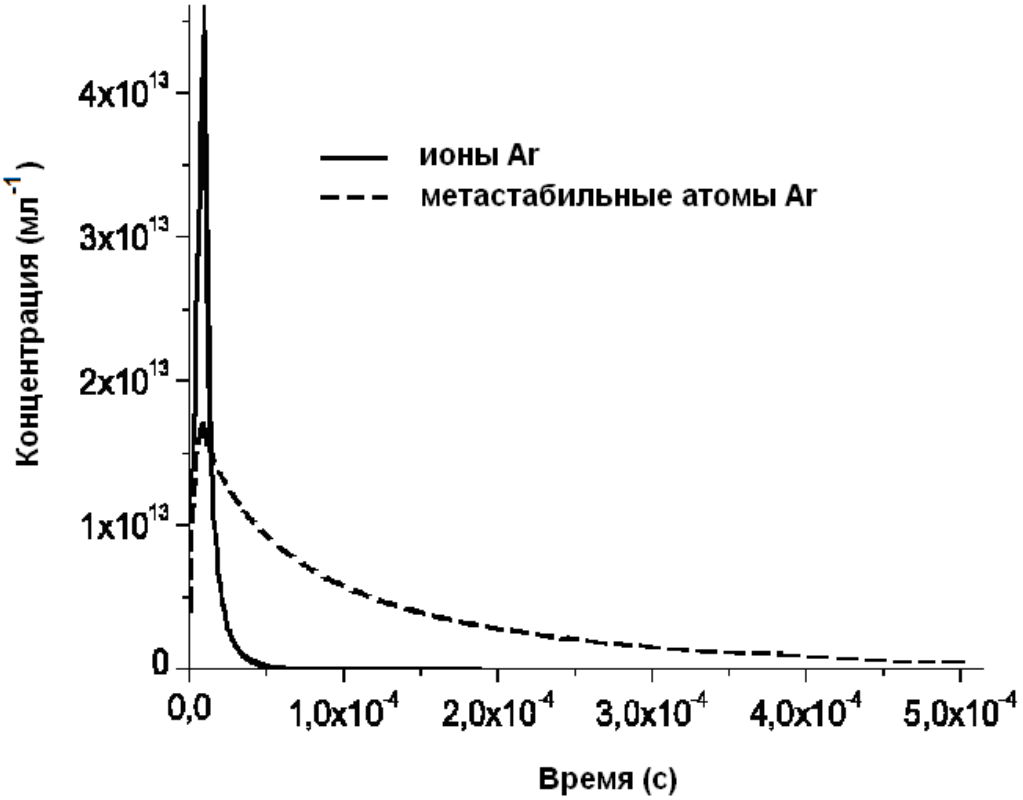


Рисунок 19. Зависимость концентрации ионов и метастабильных атомов аргона от времени. Данные компьютерного моделирования [125].

Что касается обратной корреляции для медной матрицы в импульсном разряде, то по всей видимости такая ситуация связана наличием асимметричного переноса заряда с участием ионов меди. Многие элементы имеют потенциал ионизации, довольно близкий к потенциалу ионизации меди, поэтому такой процесс вполне возможен. Кроме того, медь обладает высоким коэффициентом распыления, поэтому концентрация ее ионов достаточно велика, чтобы этот

процесс вносил существенный вклад в ионизацию пробы. Отметим, что для кремния, обладающего более низким коэффициентом распыления и потенциал ионизации которого существенно отличается от большинства компонентов пробы, асимметричный перенос заряда с участием ионов кремния, по-видимому, незначителен, и корреляции RSF с потенциалом ионизации не наблюдается. Если такая ситуация действительно имеет место для медной матрицы в импульсном разряде, то это весьма перспективно, поскольку меняя экспериментальные параметры, можно менять концентрацию ионов меди и, следовательно, влиять на RSF.

Приведенные результаты представлены в статье [187].

Таким образом, в результате исследования широкого круга элементов и матриц показано, что в импульсном тлеющем разряде в КПК RSF элементов слабо зависят от матрицы, близки между собой и мало отличаются от 1. Разброс коэффициентов оказался меньше, чем для непрерывного разряда, что объясняется существенно большим вкладом неселективного Пеннинговского механизма ионизации в варианте импульсного разряда. Это позволяет не только использовать стандарты с матрицей, отличной от исследуемой, но также проводить полуколичественный анализ без использования стандартных образцов.

5. Устранение мешающего влияния воды и кислорода

Присутствие в разрядной ячейке воды и кислорода представляет собой серьезную проблему для GDMS. Для непроводящих материалов она имеет особое значение по двум причинам. Во-первых, какие бы эффективные подходы к анализу полупроводников и диэлектриков не применялись, получаемые значения чувствительности в любом случае ощутимо меньше, чем для проводников. Поэтому мешающее влияние воды и кислорода, проявляющееся как в снижении интенсивностей компонентов пробы, так и в появлении интерференций и образовании кластеров, для такого типа проб в большей степени отразится на правильности и воспроизводимости анализа. В то же время требования по пределам обнаружения, например, для полупроводников, очень высокие. Во-вторых, очень часто такие пробы содержат кислород в качестве основного компонента (например, оксидные пробы) или представлены в виде прессованных порошков, которые содержат большое количество адсорбированной воды. Как уже упоминалось ранее в разделе 1.4.5.4., для устранения мешающего влияния воды и кислорода перспективно использование геттерных свойств тантала. Однако его реализация была малоэффективной. В ячейке Гримма его практическое использование невозможно, а в варианте ВК используется тонкая фольга, поэтому достигаемая концентрация атомов тантала в плазме недостаточна для полного связывания кислорода и воды. В настоящем разделе рассмотрен альтернативный вариант реализации геттерных свойств тантала — использование Та вспомогательного катода в ячейке КПК. Ожидается, что этот вариант окажется более эффективным и позволит значительно снизить интенсивности газовых и оксидных компонентов, что приведет к существенному уменьшению интерференций и снижению пределов обнаружения. Также рассмотрены другие приемы уменьшения содержания воды и сорбированных газов (продувка ячейки).

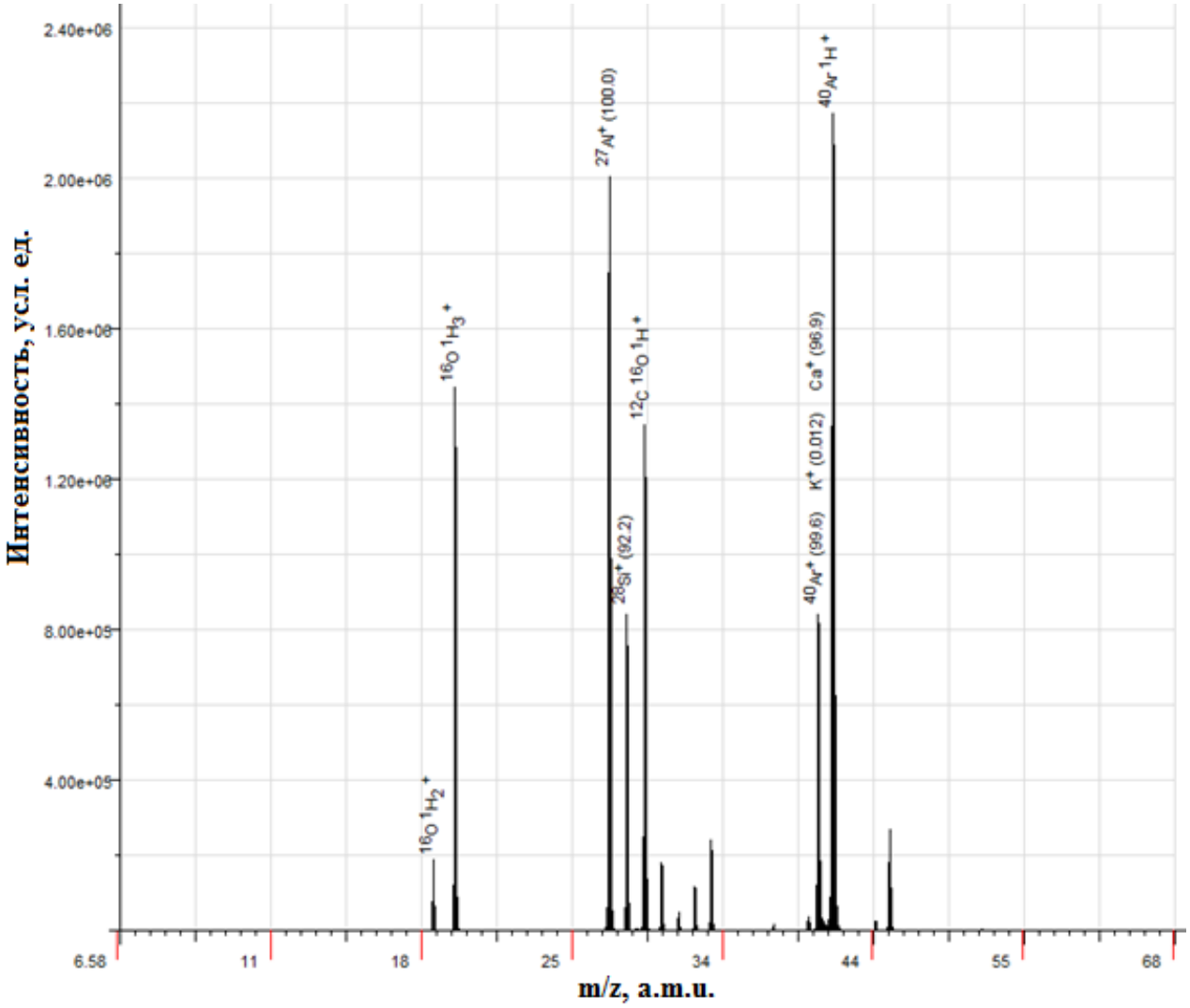
Поскольку для большого числа диэлектрических проб, принципиально невозможно избавиться от кислорода, т.к. он является основным компонентом, а вода как примесь присутствует во всех случаях, рассмотрение проводится на ее примере.

В настоящем разделе рассматривается возможность уменьшения интенсивностей компонентов водяной группы OH^+, OH_2^+, OH_3^+ при использовании вспомогательного катода, изготовленного из материала, обладающего хорошими геттерными свойствами.

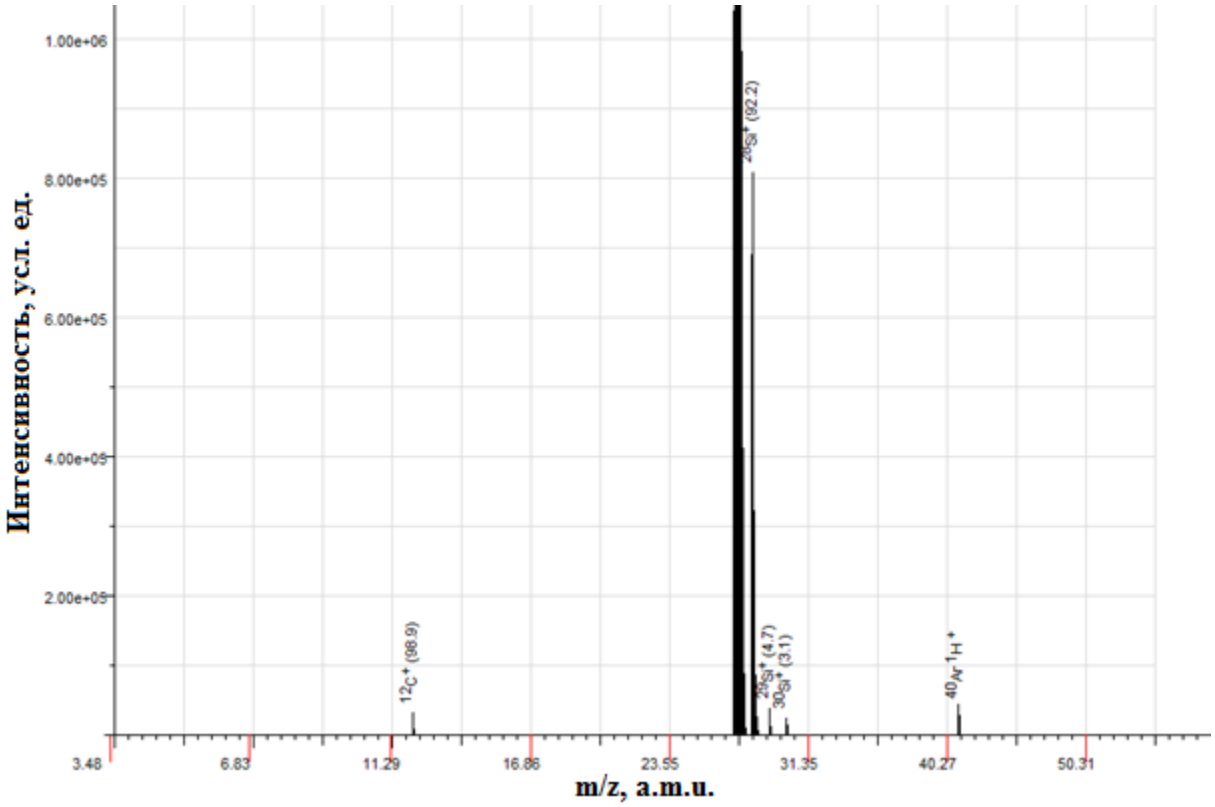
В экспериментах использовался времяпролетный масс-спектрометр с импульсным источником ионизации – тлеющим разрядом в комбинированном полом катоде Люмас-30. В качестве разрядного газа использовался аргон с примесью (0,3 %) водорода, присутствие которого уменьшало интенсивности ряда кластерных компонентов [162]. В начале исследований для устранения проблемы воды в разрядной ячейке было необходимо проводить

процедуру длительной и многократной продувки образца разрядным газом. Для продувки «мертвого» объема находящегося с тыльной стороны пробы периодически в разрядную ячейку на 20 с напускался разрядный газ, а затем в течение 1 мин он откачивался. Подобная процедура, повторявшаяся 30–50 раз, увеличивала эффективность откачки воды из мертвого объема. Как показали эксперименты, время продувки составляет в среднем около часа для каждого образца, т.к. смена образца была сопряжена с разгерметизацией ячейки.

Проиллюстрируем влияние воды на примере двух масс-спектров пробы кремния, полученных сразу после установки пробы и через 1ч 20 мин, после многократной продувки разрядной ячейки и держателя образцов – **Рисунок 20 (а, б)**. Использовался вспомогательный катод, изготовленный из алюминия. Как видно из рисунка, с уходом воды интенсивности различных газовых компонентов, как, впрочем, и компонентов водяной группы – OH^+, H_2O^+ и H_3O^+, падают, а интенсивности $^{28}Si^+$ и $^{27}Al^+$ растут.



а)



б)

Рисунок 20. Участок спектра кремния, зарегистрированный а) сразу после установки пробы и б) через 1 час 20 мин после установки пробы. Вспомогательный катод – Al. Частота = 3,2 кГц, время задержки = 4 мкс, давление = 173 Па.

Влияние вспомогательного катода на концентрацию остаточной воды в разрядной ячейке после прокачки в течение 2 ч с периодическим напуском разрядного газа в течение 20 с и откачкой в течение 1 мин было исследовано с помощью катодов, изготовленных из алюминия, ниобия и тантала, при использовании подложек из меди, ниобия, алюминия, кремния, урана и тантала. После каждых 10 циклов откачки в течение 5 мин регистрировался масс-спектр, что позволяло контролировать процесс очистки и напылять на анод материал катода. Через час – полтора устанавливались стабильные интенсивности всех компонентов спектра, интенсивности которых сравнивались для различных подложек и катодов. Из приведенного выше списка элементов ниобий и тантал обладают наилучшими геттерными свойствами. В этом случае для этих элементов поверхность сэмплера, служащего анодом, должна являться эффективным геттером, поскольку на ней накапливается материал, распыленный в разрядной ячейке. Отметим, что комбинированный полый катод, применяемый в настоящей работе, позволяет исследовать и реализовать геттерные свойства используемых элементов.

На **Рисунках 21-24** представлены участки масс-спектров в диапазоне масс 12–26, в котором находятся основные компоненты, связанные с присутствием воды в разрядной ячейке – OH^+, OH_2^+, OH_3^+, а также ряд газовых компонентов – $^{12}C^1H_2^+$, $^{16}O^+$, $^{12}C^1H_3^+$, и двухзарядный аргон $^{40}Ar^{2+\cdot}$. Суммировалось 10^6 спектров.

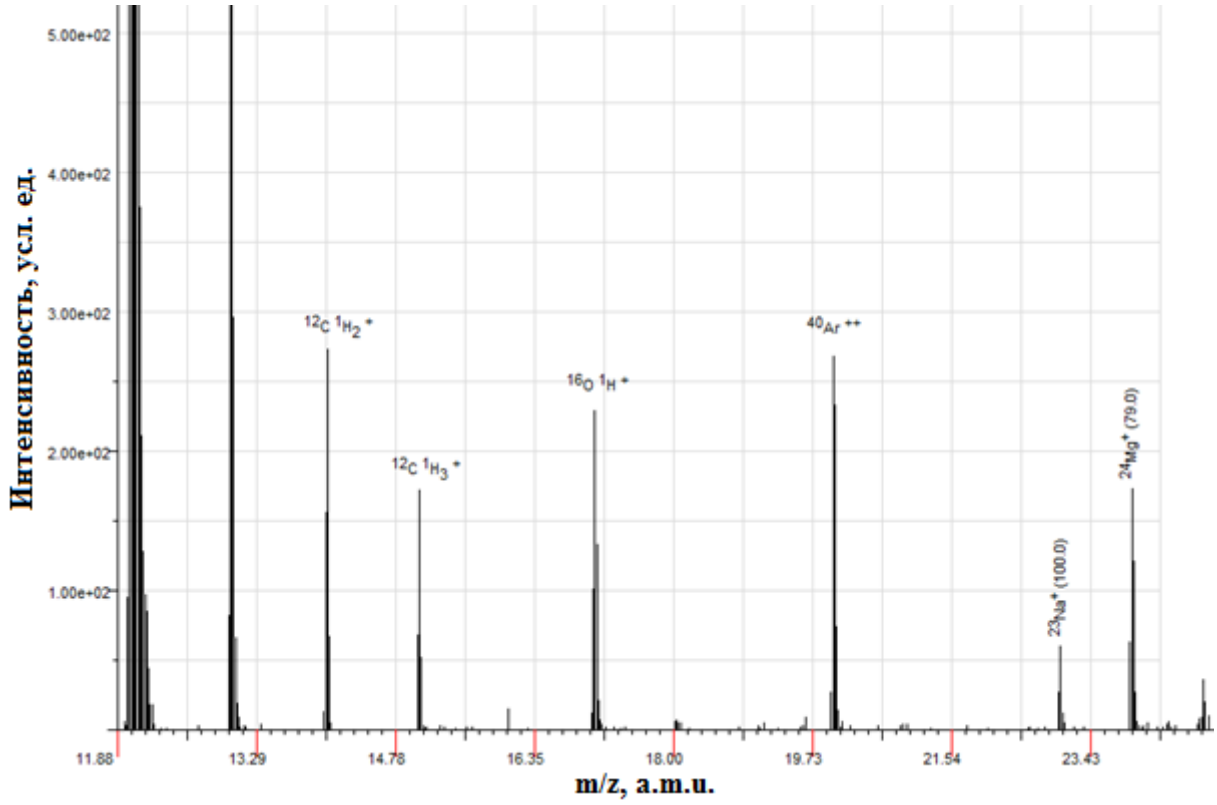


Рисунок 21. Участок масс-спектра стандартного образца меди. Вспомогательный катод – Al. Частота = 3,2 кГц, время задержки = 4 мкс, давление = 200 Па.

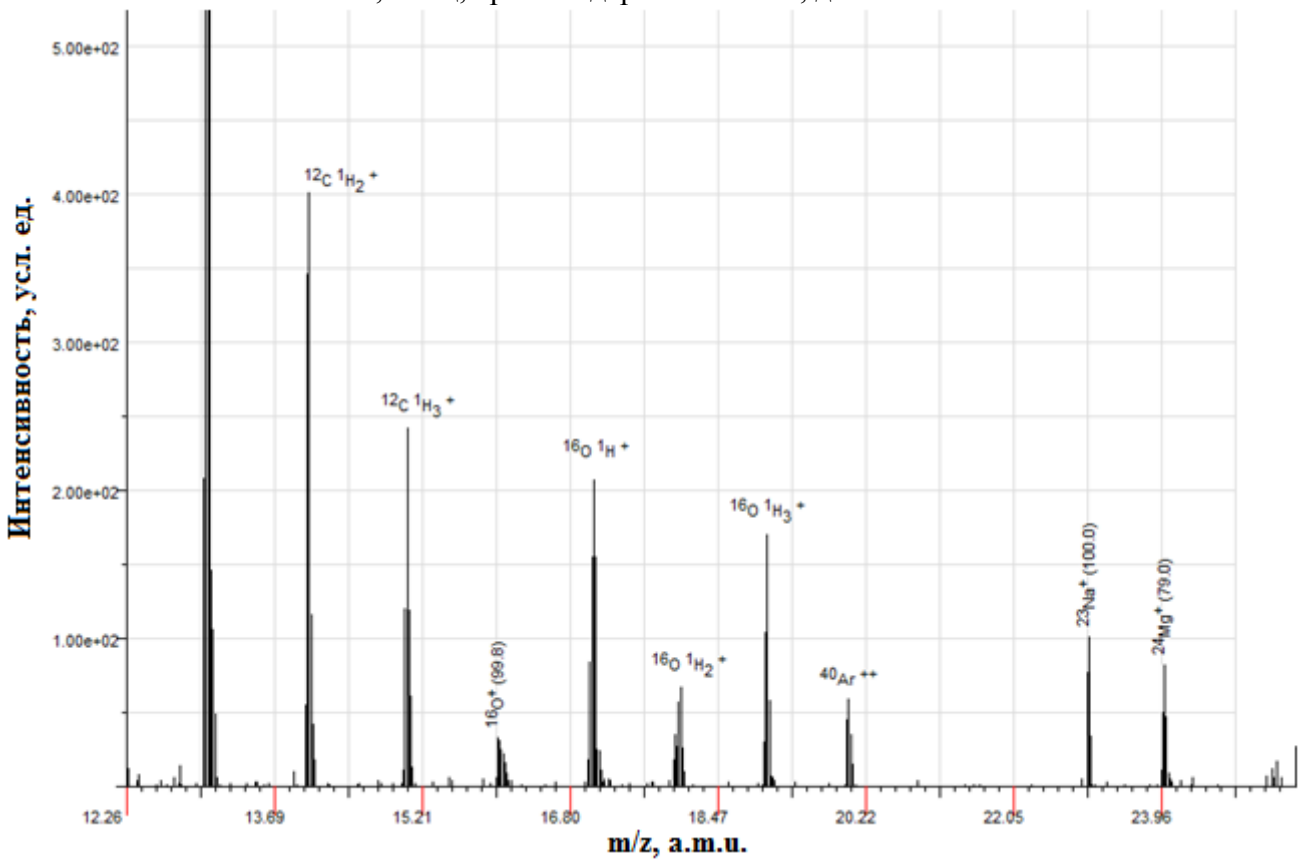


Рисунок 22. Участок масс-спектра образца полупроводникового кремния. Вспомогательный катод – Al. Частота = 3,2 кГц, время задержки = 4 мкс, давление = 200 Па.

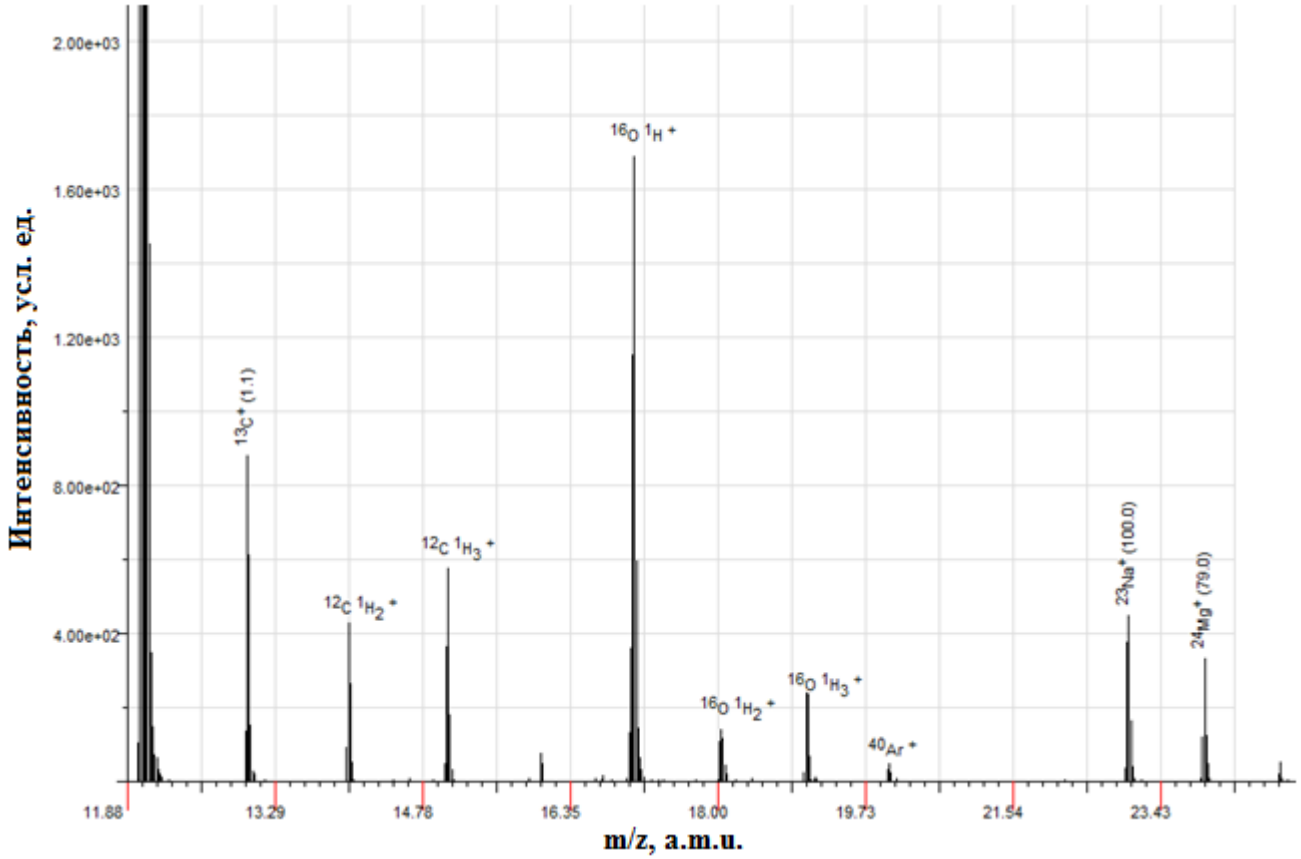


Рисунок 23. Участок масс-спектра образца ниобия. Вспомогательный катод – Nb. Частота = 3,2 кГц, время задержки = 4 мкс, давление = 200 Па.

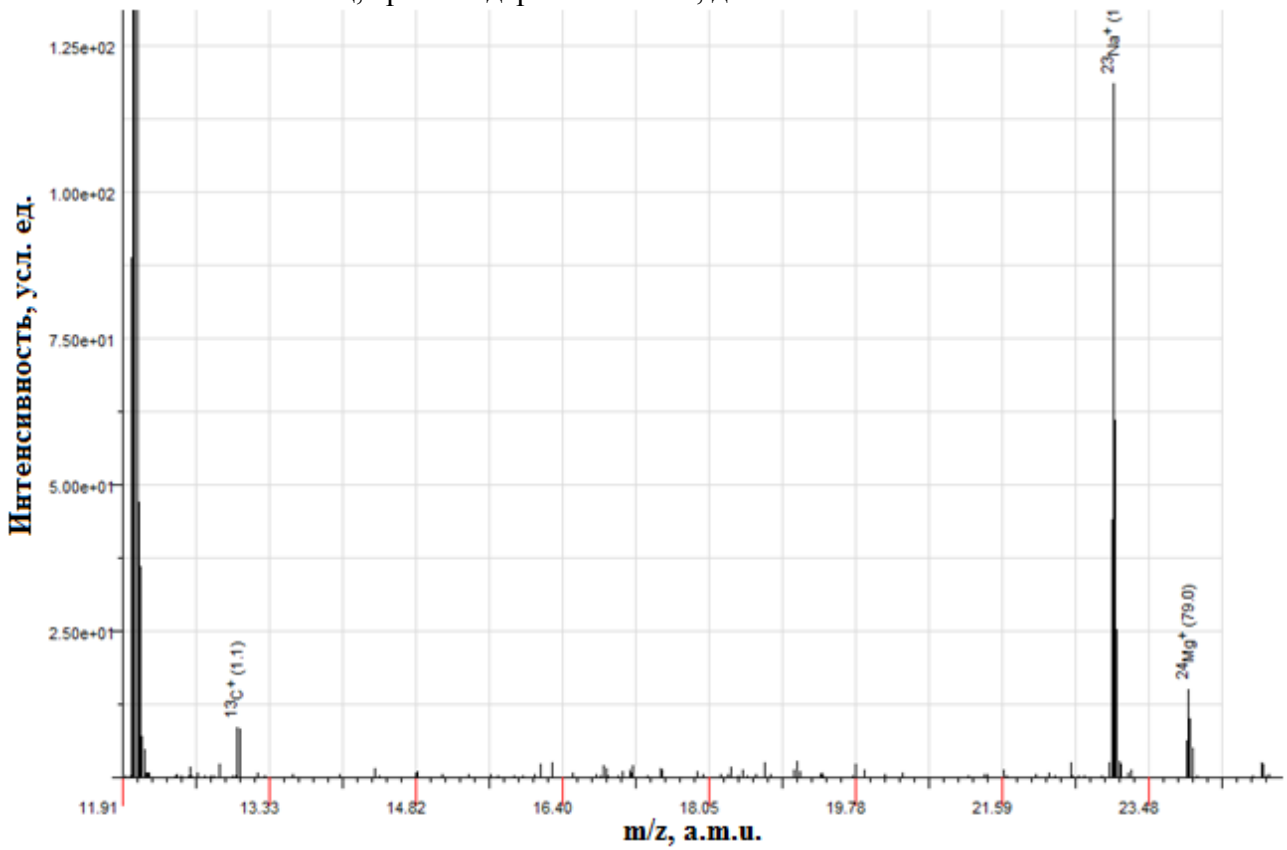


Рисунок 24. Участок масс-спектра образца тантала. Вспомогательный катод – Ta. Частота = 3,2 кГц, время задержки = 4 мкс, давление = 200 Па.

Кроме того, хорошим индикатором наличия малых содержаний воды в разряде может служить отношение интенсивности NbO^+ I_{NbO} к интенсивности Nb^+, I_{Nb} поскольку ион ниобия с большой эффективностью захватывает атомарный кислород, образующийся при диссоциации воды в разряде. Поскольку ниобий как примесь присутствовал практически во всех спектрах, то для каждого набора элементов определялось отношение I_{NbO}/I_{Nb}. В **Таблице 22** приведены измеренные отношения I_{NbO}/I_{Nb}.

Таблица 22. Отношение J_{NbO}/J_{Nb} для разных материалов катода и подложки

Катод	Подложка	I_{NbO}/I_{Nb}
Al	Cu	$0.6\cdot10^{-2}$
Al	Si	$0.8\cdot10^{-2}$
Al	U	$3\cdot10^{-3}$
Nb	Nb	$3\cdot10^{-3}$
Ta	Ta	$0.7\cdot10^{-3}$
Ta	Cu	$0.7\cdot10^{-3}$

Из спектров, представленных на **Рисунках 21-24**, выделяется спектр, соответствующий танталовому катоду с танталовой подложкой (впрочем, практически такой же спектр регистрируется в диапазоне масс 12–26 для танталового катода с медной подложкой). Как видно из **Рисунка 24**, для этого спектра отсутствуют не только компоненты водяной группы, но, также CH_2^+, CH_3^+ и $^{16}O^+$. В то же время для варианта Nb-Nb, как видно из **Рисунка 21**, присутствуют компоненты OH^+, OH_2^+, OH_3^+ (доминирует OH^+), а также CH_2^+, CH_3^+ и $^{16}O^+$. Аналогичная ситуация наблюдается и для вариантов Al-Si и Al-Cu (**Рисунки 22, 23**). Впрочем, тантал выделяется и по соотношению I_{NbO}/I_{Nb}. Для этого элемента относительная интенсивность оксида ниобия минимальна. Все это свидетельствует о том, что тантал как геттер является существенно более эффективным, чем остальные используемые в эксперименте элементы, что хорошо согласуется с результатами работ [130,146,169].

В масс-спектре Ta-Ta, как и Ta-Cu из компонентов, не входящих в состав катода или подложки, регистрировались только следующие компоненты: H_3^+, Ar^+, ArH^+, $NbAr^+$, NbO^+ , TaO^+ и $TaAr^+$ (для медной подложки еще присутствуют аргиды меди $CuAr^+$), интенсивности других кластерных компонентов, в том числе CuO^+, SiO^+, AlO^+ не превышали $2*10^{-8}$ от интенсивности компонента $^{181}Ta^+$.

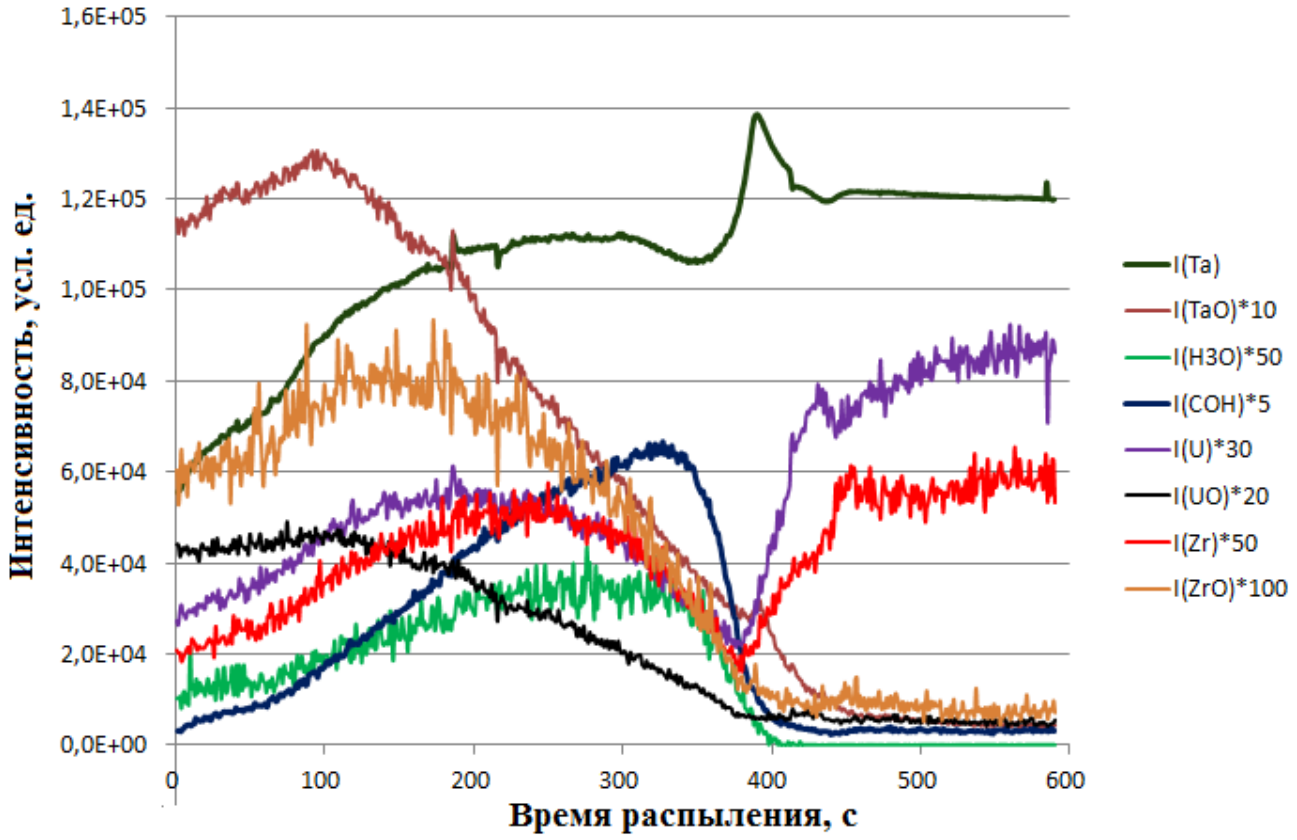
Полученные результаты отражены в статье [188].

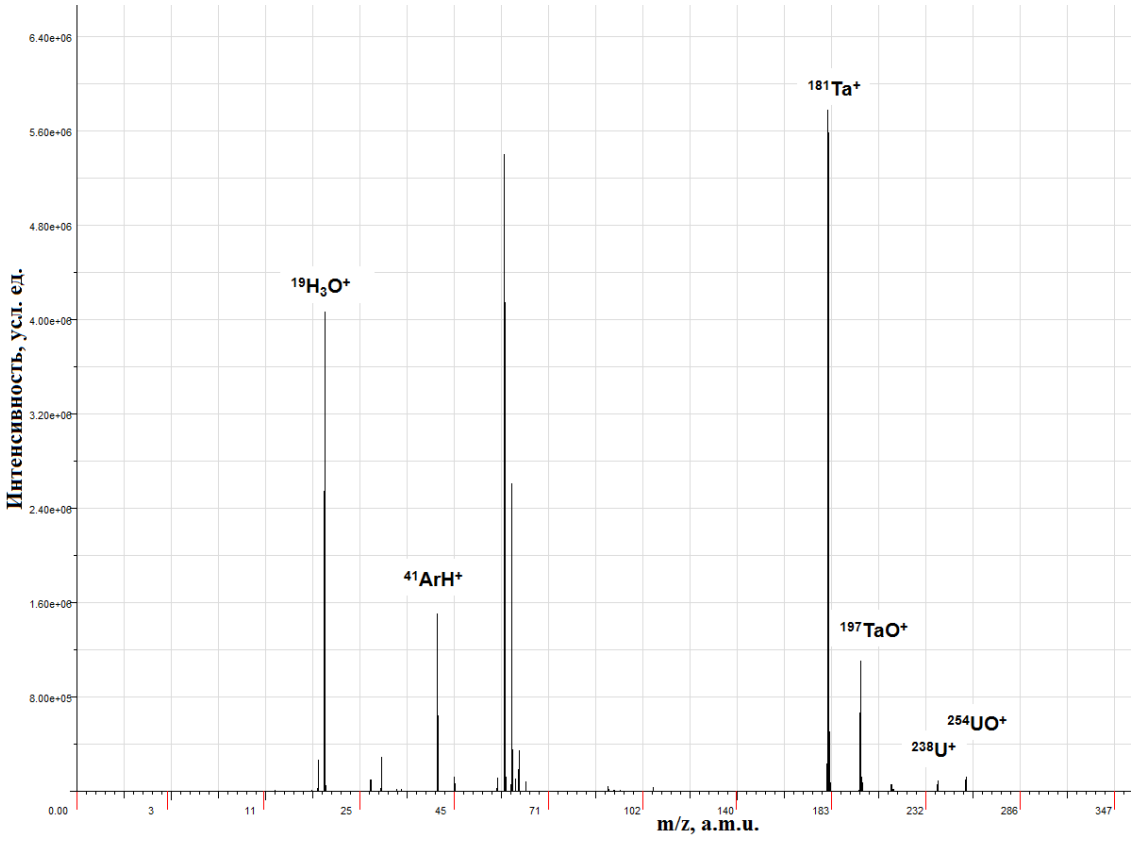
Подчеркнем, что геттеры работают при относительно низких содержаниях воды и кислорода в разрядной ячейке, в противном случае влияние геттерного механизма практически отсутствует. И только когда одновременно используются многократная продувка разрядной ячейки высокочистым разрядным газом, динамическая дискриминация кластерных

компонентов [162], добавка водорода [162] и наиболее эффективный геттерный механизм, удается практически полностью устранить влияние воды не только на основные процессы в импульсном тлеющем разряде, но и на формирование даже слабых кластерных компонентов.

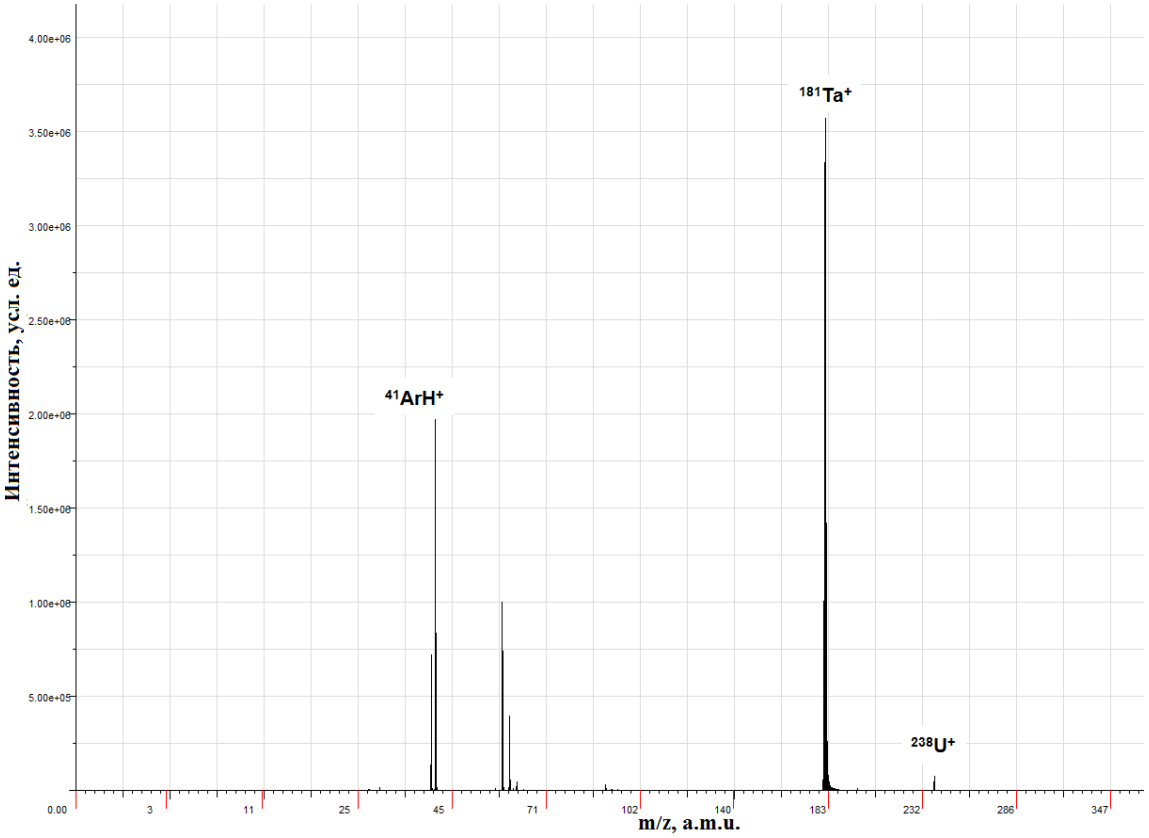
То есть, геттерный механизм начинает эффективно работать, начиная с некой пороговой концентрации воды и кислорода, при этом резко уменьшаются интенсивности водных кластеров и оксидов элементов и несколько возрастают интенсивности компонентов пробы и вспомогательного катода. Сказанное отражено на **Рисунке 25**, где приведена зависимость интенсивностей компонентов спектра от времени распыления для образца, состоящего из смеси оксидов железа, циркония и урана. Как видно (**(Рисунок 25(а))**), в определенный момент происходит резкое падение интенсивностей $^{1}H_{3}{}^{16}O^{+}$ и $^{12}C^{16}O^{1}H^{+}$, а также $^{181}Ta^{16}O^{+}$, $^{90}Zr^{16}O^{+}$,$^{238}U^{16}O^{+}$. В то же время интенсивности ^{181}Ta, ^{90}Zr и ^{238}U возрастают. Спектры, снятые до этого момента (**Рисунок 25(б)**) и после (**Рисунок 25(в)**) показывают эффективное устранение мешающих водных пиков. Отношения интенсивностей $^{181}Ta^{16}O^{+}$ к $^{181}Ta^{+}$, $^{90}Zr^{16}O^{+}$ к $^{90}Zr^{+}$и $^{238}U^{16}O^{+}$ к $^{238}U^{+}$ после прохождения точки начала эффективного действия геттерного механизма увеличиваются в 58, 14 и 13 раз соответственно.

а)





б)



в)

Рисунок 25. Устранение мешающего влияния воды и кислорода для смеси оксидов Fe, Zr, U с помощью ТаКПК. а) Зависимость интенсивностей компонентов спектра от времени распыления, б) спектр участка 0-150 пакетов, в) спектр участка 450-600 пакетов.

Таким образом, показано, что применение вспомогательного катода изготовленного из тантала позволяет, при использовании всего набора рассмотренных приемов в значительной степени решить проблему воды и связанную с ней проблему интерференций в комбинированном полом катоде с импульсным тлеющим разрядом без вымораживания воды в разрядной ячейке. Указанный подход использовался далее при прямом анализе полупроводниковых материалов (глава 6) и в ряде экспериментов с диэлектрическими материалами (глава 7).

6. Прямой анализ полупроводниковых материалов: Si, SiC, GaN

Области применения полупроводниковых материалов все больше расширяются и спрос на них все время растет. Полупроводники используют для изготовления светодиодов, лазеров, транзисторов, детекторов рентгеновского и ядерного излучения, солнечных элементов и пр. Одновременно все больше ужесточаются требования к методам анализа таких объектов. Определение содержания примесей в полупроводниках имеет ключевое значение, поскольку примеси определяют свойства получаемых материалов. При этом необходимо контролировать как уровень загрязнений, так и легирующих примесей, которые добавляют для придания материалу необходимых свойств. Так, например, кремний и карбид кремния обычно легируют бором или фосфором, нитрид галлия – магнием или кремнием, формируя при этом дырочную или электронную проводимость. В этих материалах необходимо контролировать содержание примесей на уровне десятых и сотых долей ppm.

Для анализа полупроводников используются, в основном, методы оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП ОЭС) и ИСП МС с растворением и концентрированием пробы [189] и прямые методы – SSMS [78], ВИМС [190] и ЛА ИСП МС [100,191]. Отметим, что методы анализа с растворением весьма трудоемки, требуют использования реактивов очень высокой чистоты (зачастую чистота самых чистых кислот недостаточна и требуется многократная их перегонка) и, кроме того, при определении низких содержаний, чреваты неконтролируемыми потерями элементов. Прямые методы лишены этих недостатков. Отметим, однако, что давно используемая электроискровая масс-спектрометрия при определении ряда элементов в полупроводниках обладает недостаточно низкими пределами обнаружения, а метод ЛА ИСП МС невысокой воспроизводимостью.

В настоящем разделе рассматриваются общие схемы прямого анализа примесей в полупроводниковых материалах: Si, SiC, GaN с помощью масс-спектрометра Люмас-30. Благодаря формированию поверхностного проводящего слоя (рассмотрено ранее в главе 3) в КПК удается реализовать непосредственное распыление таких материалов с высокой скоростью и эффективностью ионизации.

Si

В последнее время к «обычному» потребителю кремния – электронной промышленности прибавилась солнечная энергетика, которая резко увеличила спрос на высокочистый кремний. Сырьем для производства кремния служит кварц. Путем восстановления кварца получают технический (металлургический) кремний. Дальнейшей очисткой металлургического кремния получают полупроводниковый кремний различной степени чистоты. Одной из марок

очищенного металлургического кремния является кремний для производства солнечных батарей, «солнечный» кремний.

Квантовая эффективность «солнечного» кремния определяется в значительной степени концентрациями примесей ряда элементов: Al, C, Mo, W, Ca, K, Cr, Ni, Ti, Fe, Li, O, Ba, Co, Mg, Cu, Fe, Zn, Mn, K. При формировании типа проводимости в кремний вводятся следующие элементы: B, P, Sb, As, Bi, поэтому их концентрации в кремнии, используемом для изготовления солнечных пластин, также лимитируются. Концентрации перечисленных элементов не должны превышать десятых долей ppm. Для того, чтобы уложиться в приведенные нормы, концентрации примесей в металлургическом кремнии не должны превышать десятки ppm.

В настоящей работе проведено определение содержания примесей в образцах металлургического и полупроводникового кремния. Подготовка пробы осуществлялась следующим образом. Из куска кремния вырезалась пластина шириной 10-12 мм и толщиной 3 мм. При анализе стандартных кремниевых пластинок толщина диска составляла 0,3 мм. Поверхность диска очищалась с помощью обработки разрядом в течение 2-3 минут. Для очистки, как и во время анализа использовался импульсный разряд с длительностью импульса 1,4 – 1,8 мкс, частотой следования импульсов 4 кГц, давлении смеси разрядного газа (аргон + 0,3% водорода) 180-240 Па, напряжении с выхода генератора импульсов 1800 В и токе через разряд 2 - 2,5 А.

Поскольку образцы известного состава кремния для широкого круга элементов отсутствуют, то для градуировки анализатора использовались образцы металлургического кремния, состав которых был определен методами ИСП ОЭС и ИСП МС с предварительным переводом пробы в раствор. При определении содержаний элементов в различных пробах для улучшения воспроизводимости использовался метод относительных чувствительностей.

В предварительных экспериментах были оптимизированы следующие параметры разряда – длительность импульса, частота следования импульсов, давление разрядного газа, задержка выталкивающего импульса. Определялась условия, при которых реализуется максимальная интенсивность компоненты $^{28}Si^{+}$ и минимальное отношение интенсивностей кластеров и газовых компонентов к интенсивности $^{28}Si^{+}$. В работе [192] были определены оптимальные параметры для меди и железа. Они определялись из тех же критериев, что и для кремния и составили: задержка выталкивающего импульса -250 мкс, длительность импульса – 1,6 мкс, частота следования импульсов – 4 кГц, давление разрядного газа – 210 Па. Полученные оптимальные параметры для кремния, как и ожидалось, оказались близки: задержка выталкивающего импульса -270 мкс, длительность импульса – 1,8 мкс, частота следования импульсов – 4 кГц, давление разрядного газа –210 Па.

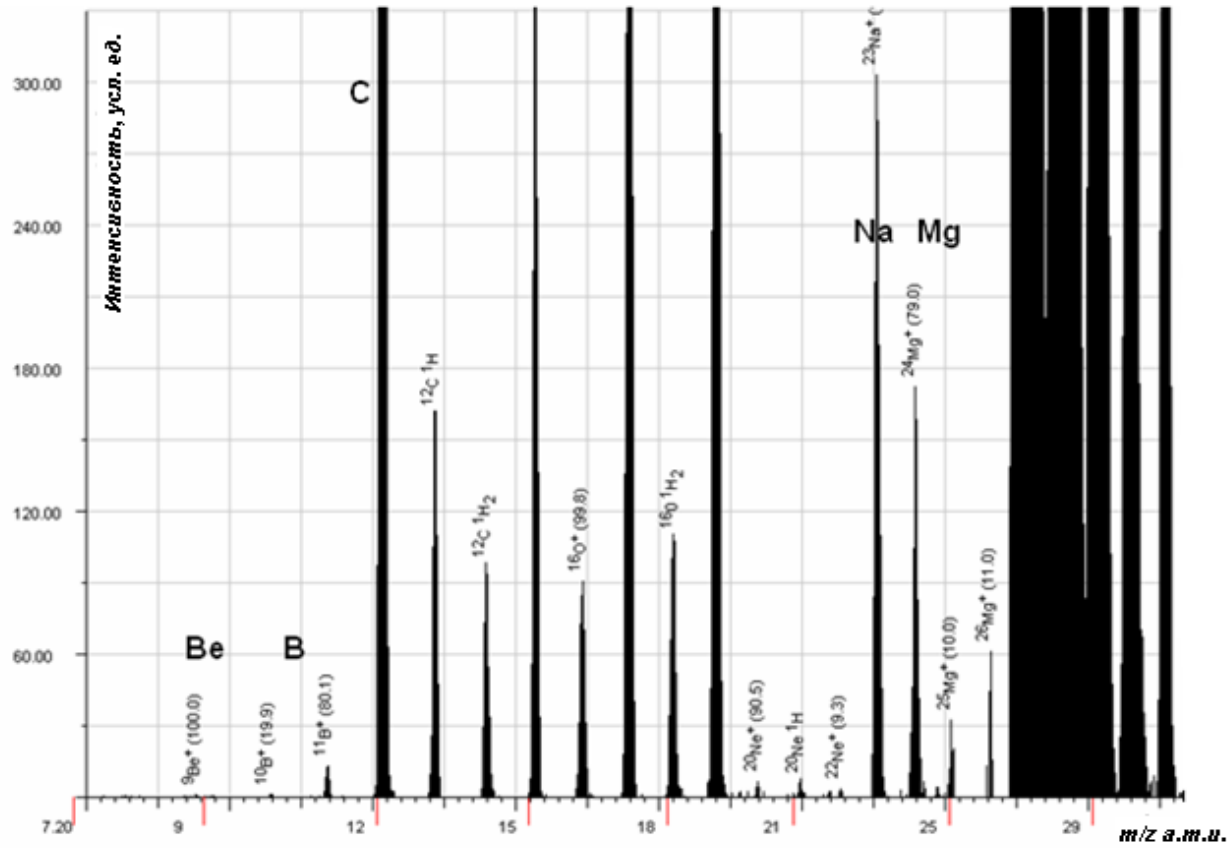
Отметим, что в подобных условиях отношение чувствительности для кремния, при распылении кремния, к чувствительности меди, при распылении медной пробы составило 0,3, а по отношению к никелю в никелевой пробе – 0,6. Относительная близость абсолютных чувствительностей для металлических проб и для кремния означает, что распыление полупроводникового кремния осуществляется таким же образом, как и распыление проводящих проб.

Поверхностное сопротивление металлургического кремния находилось в диапазоне $4 \cdot 10^3$ – $3 \cdot 10^4$ Ом (т.е. не превышало границу 10^5 Ом, рассмотренную ранее), его поверхность успевает достичь потенциала стенок катода во время импульса), и, следовательно, процессы распыления кремния были эквивалентны процессам распыления проводников, что и подтверждается полученными значениями абсолютных чувствительностей. В то же время исходное поверхностное сопротивление полупроводникового кремния превышало 10^7 Ом, и его эффективное распыление осуществлялось за счет образования проводящего поверхностного слоя. С такими пробами могут работать: разрядные ячейки с используемым в настоящей работе КПК, ячейки Гримма с RF GD разрядом [60] или вспомогательным катодом[172]. Широко используемый разряд постоянно тока, как и импульсный разряд в ячейке Грима в подобных условиях неприменимы – разряд в этом случае просто не возникнет. Так, в настоящей работе при использовании легированного полупроводникового кремния в DC GD с ячейкой Гримма реализовывалось его эффективное распыление за счет наличия примесных уровней в запрещенной зоне, а в случае высокочистого кремния разряд получить не удавалось.

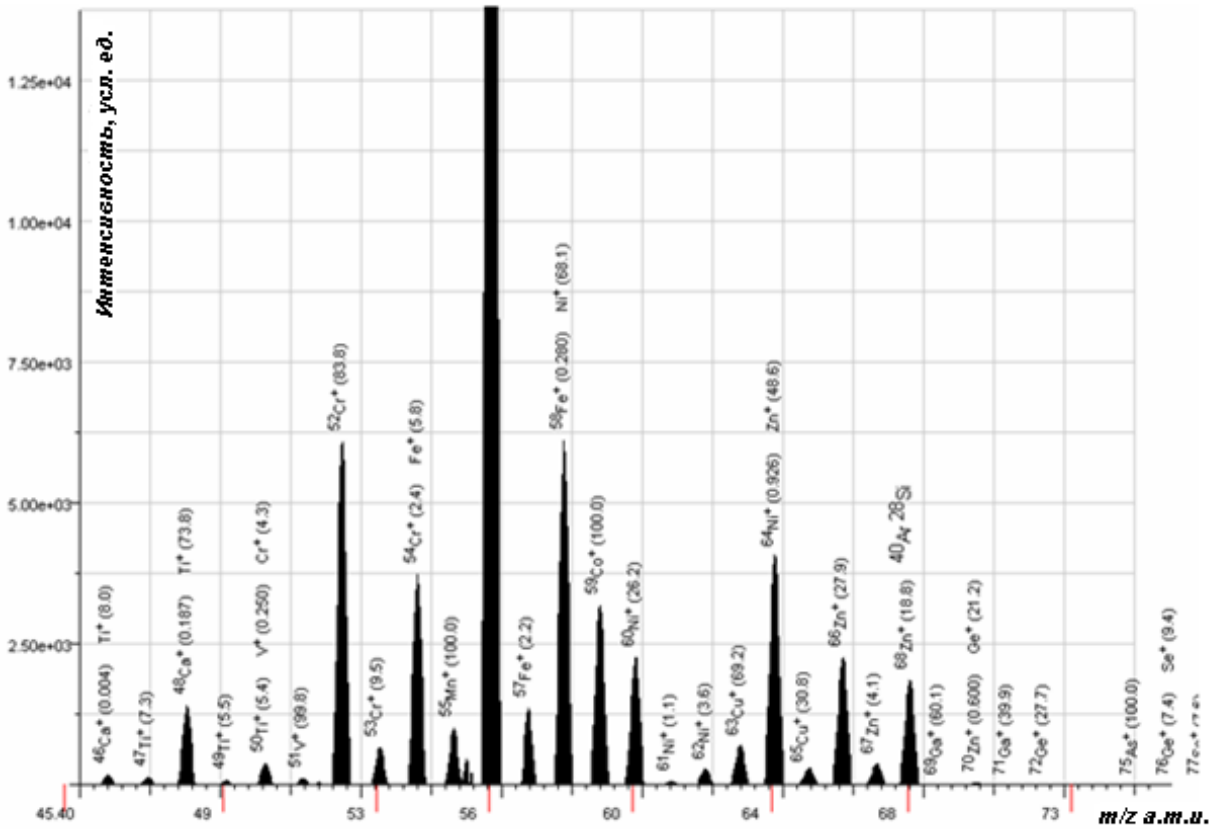
Относительные чувствительности (RSF) ряда элементов, полученные для металлургического кремния представлены ранее в **Таблице 20** (глава 4). Эти значения использовались при определении содержания элементов в кремнии неизвестного состава.

На **Рисунке 26 (а-г)** приведены участки спектра металлургического кремния. Обращает на себя внимание отсутствие двухзарядного аргона $^{40}Ar^{2+}$., по крайней мере, его интенсивность не превышает 10^{-6} от интенсивности однозарядного кремния $^{40}Ar^{+}$. Этим импульсный тлеющий разряд выгодно отличается от индуктивно связанной плазмы, лазерной абляции с прямым детектированием ионов и постоянного тлеющего разряда [193].

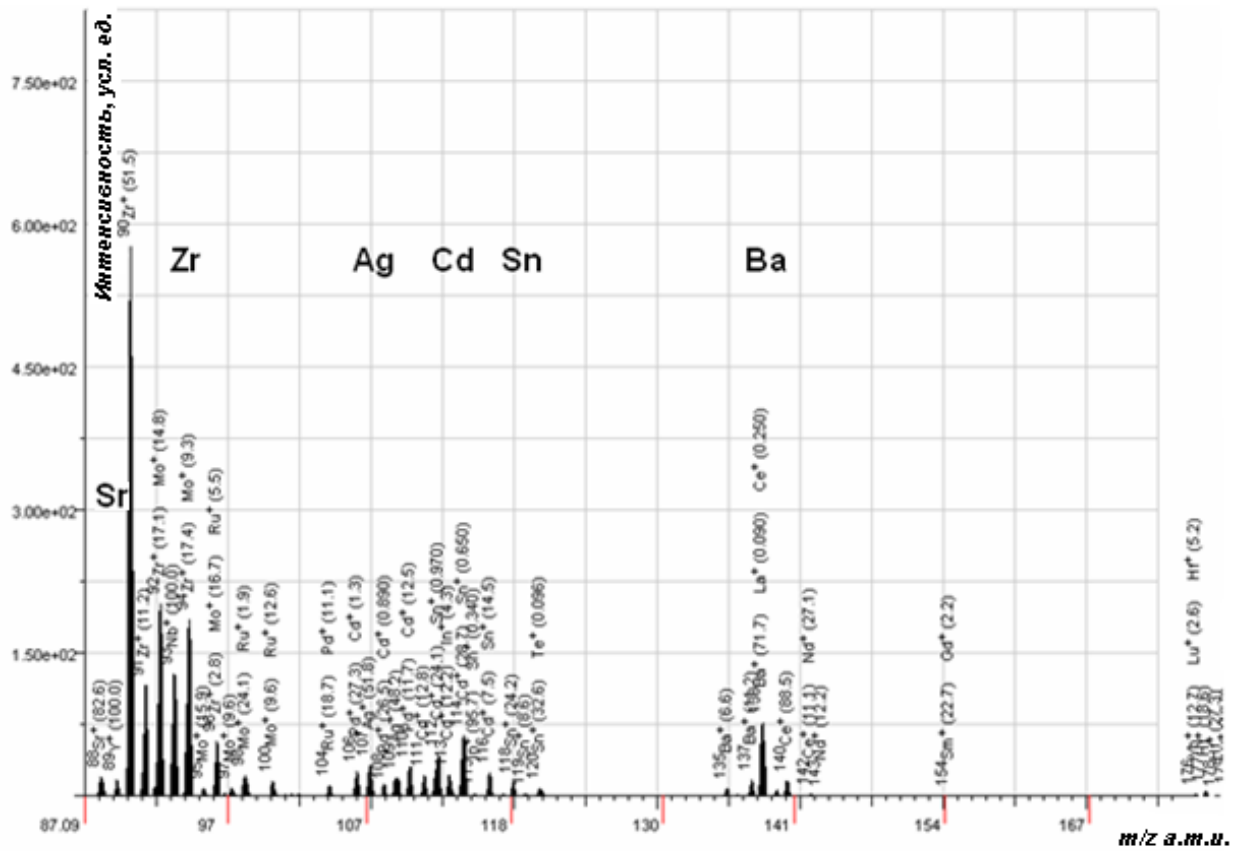
На **Рисунке 27** представлена часть спектра полупроводникового кремния, в который была введена сурьма (75 ppm). Как видно из рисунка кроме сурьмы в спектре присутствуют W (концентрация около 1 ppm), Cd (1,5 ppm) и Sn (4 ppm).


Интенсивность, усл. ед.
300.00
240.00
180.00
120.00
60.00
C
Na
Mg
Be
B
$^{9}Be^{+}$ (100.0)
$^{10}B^{+}$ (19.9)
$^{11}B^{+}$ (80.1)
$^{12}C\,^{1}H$
$^{12}C\,^{1}H_2$
$^{16}O^{+}$ (99.8)
$^{16}O\,^{1}H_2$
$^{20}Ne^{+}$ (90.5)
$^{20}Ne\,^{1}H$
$^{22}Ne^{+}$ (9.3)
$^{23}Na^{+}$
$^{24}Mg^{+}$ (79.0)
$^{25}Mg^{+}$ (10.0)
$^{26}Mg^{+}$ (11.0)
7.20
9
12
15
18
21
25
29
m/z a.m.u.

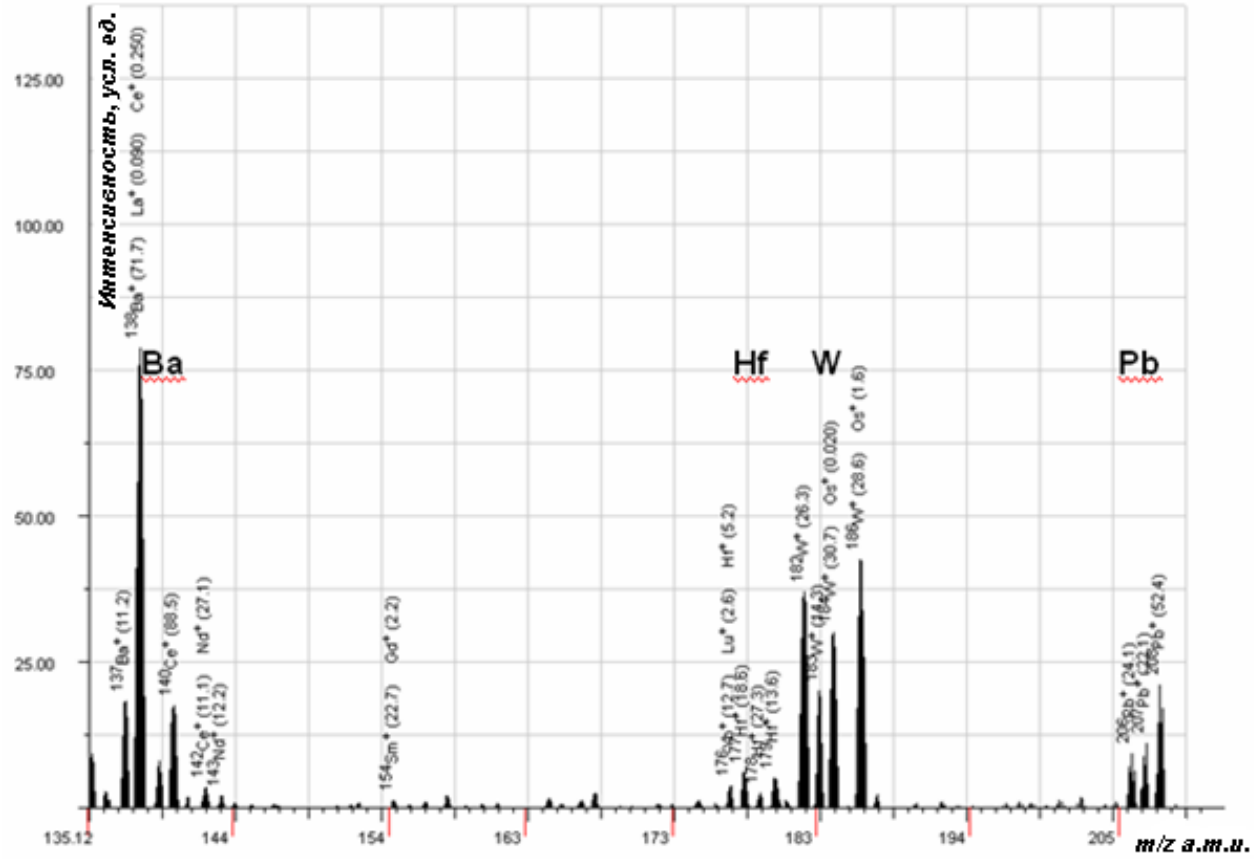
а)


Интенсивность, усл. ед.
1.25e+04
1.00e+04
7.50e+03
5.00e+03
2.50e+03
$^{46}Ca^{+}$ (0.004)
$^{47}Ti^{+}$ (8.0)
$^{47}Ti^{+}$ (7.3)
$^{48}Ca^{+}$ (0.187)
$^{48}Ti^{+}$ (73.8)
$^{49}Ti^{+}$ (5.5)
$^{50}Ti^{+}$ (5.4)
$^{50}V^{+}$ (0.250)
$^{51}V^{+}$ (99.8)
$^{52}Cr^{+}$ (83.8)
$^{53}Cr^{+}$ (9.5)
$^{54}Cr^{+}$ (2.4)
$^{54}Fe^{+}$ (5.8)
$^{55}Mn^{+}$ (100.0)
$^{57}Fe^{+}$ (2.2)
$^{58}Fe^{+}$ (0.280)
$^{58}Ni^{+}$ (68.1)
$^{59}Co^{+}$ (100.0)
$^{60}Ni^{+}$ (26.2)
$^{61}Ni^{+}$ (1.1)
$^{62}Ni^{+}$ (3.6)
$^{63}Cu^{+}$ (69.2)
$^{64}Ni^{+}$ (0.926)
$^{64}Zn^{+}$ (48.6)
$^{65}Cu^{+}$ (30.8)
$^{66}Zn^{+}$ (27.9)
$^{67}Zn^{+}$ (4.1)
$^{68}Zn^{+}$ (18.8)
$^{40}Ar\,^{28}Si$
$^{69}Ga^{+}$ (60.1)
$^{70}Zn^{+}$ (0.600)
$^{70}Ge^{+}$ (21.2)
$^{71}Ga^{+}$ (39.9)
$^{72}Ge^{+}$ (27.7)
$^{75}As^{+}$ (100.0)
$^{76}Ge^{+}$ (7.4)
$^{76}Se^{+}$ (9.4)
45.40
49
53
56
60
64
68
73
m/z a.m.u.

б)



в)



г)

Рисунок 26. Участки спектра металлургического кремния. а) - массы 7-32, б) - массы 45-76, в) - массы 87-180, г) - массы 135-210.

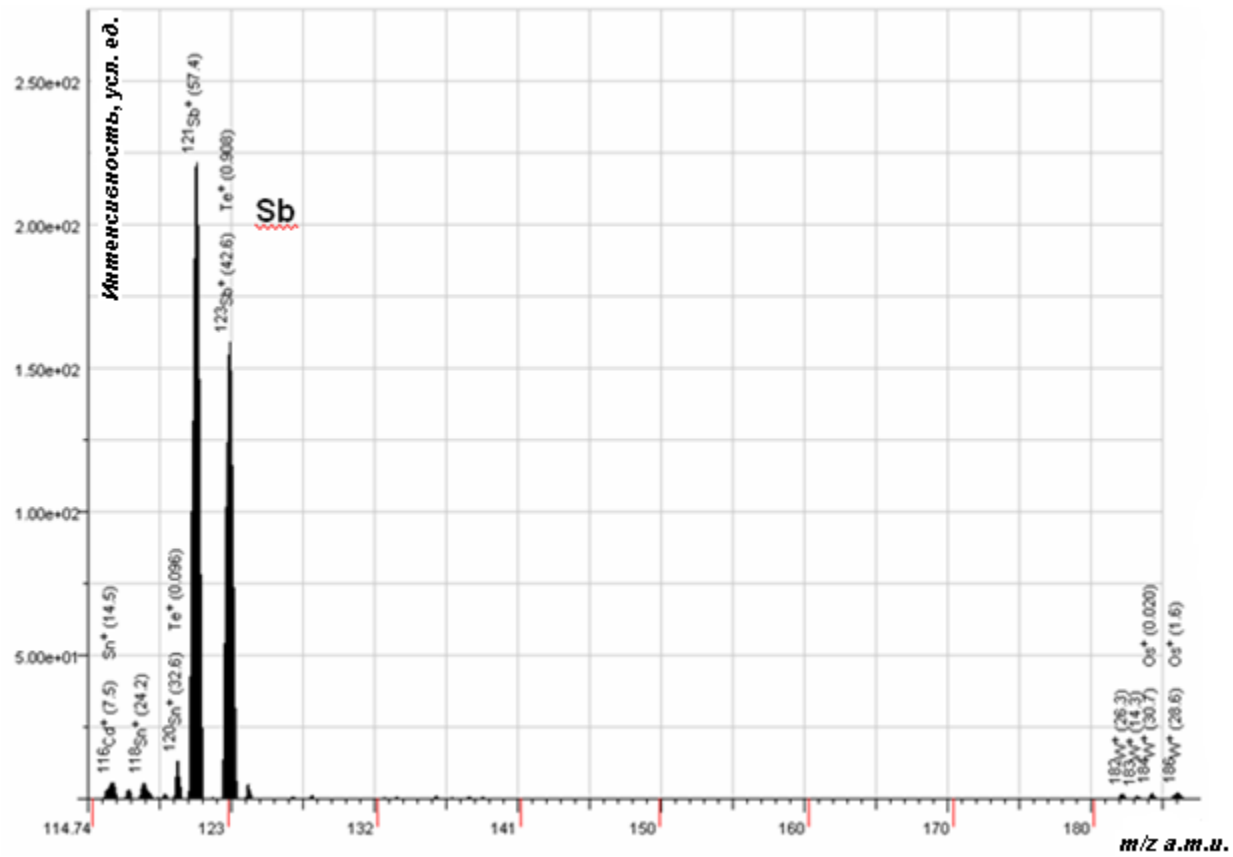


Рисунок 27. Участок спектра полупроводникового кремния, в который была введена сурьма (75 ppm).

При использовании аргона как разрядного газа возникает хорошо известная проблема интерференции основного изотопа аргона $^{40}Ar^{+}$ и основного изотопа кальция $^{40}Ca^{+}$. В этом случае для непрерывного разряда (DC GD, RF GD, а также ИСП) приходится использовать $^{44}Ca^{+}$ с потерей чувствительности в 50 раз или, если в разряде присутствует даже небольшая концентрация CO_2^{+} (масса 44), $^{42}Ca^{+}$ с уменьшением чувствительности в 150 раз. Использование дефекта массы при определении Ca, как правило, невозможно из-за очень высокой интенсивности компонента $^{40}Ar^{+}$. Еще один возможный вариант – использование динамической реакционной ячейки [194], позволяющей селективно подавить $^{40}Ar^{+}$, практически не уменьшив интенсивность $^{40}Ca^{+}$. Однако, динамическая реакционная ячейка применяется совместно с ИСП и не используется вместе с тлеющим разрядом, поскольку стимулирует возникновение дополнительных интерференций. Применение импульсного тлеющего разряда позволяет существенно уменьшить интенсивность компонента $^{40}Ar^{+}$ по сравнению с $^{40}Ca^{+}$ за счет временной дискриминации газовых компонентов [162,193], однако это уменьшение недостаточно для определения кальция в реальных пробах. В работе [162] для лучшего подавления газовых компонентов в импульсном разряде использовалась добавка 0,3% водорода в аргон. В этом случае интенсивность Ar^{+} уменьшается за счет очень эффективной реакции:

$$Ar^{+} + H_2 \rightarrow ArH^{+} + H \quad . \qquad (18)$$

Вероятность этой реакции для используемой газовой смеси ($4{,}3\cdot10^4$ сек$^{-1}$) [162] на порядок превышает вероятность основного процесса убыли ионов аргона после импульса - амбиполярной диффузии ($5\cdot10^3$ сек$^{-1}$ для используемого давления) [195].

Применение водорода в настоящей работе позволило дополнительно уменьшить интенсивность $^{40}Ar^+$ на 4 порядка, что позволило определять кальций в кремнии по его основному изотопу.

Один из образцов металлургического кремния был использован для сравнения трех методов – ИСП ОЭС и ИСП МС с растворением пробы; ЛА ИСП МС (Element-2, лазер DUV-193) и импульсного тлеющего разряда с времяпролетным масс-спектрометром Люмас-30. Измерения с помощью ИСП ОЭС, ИСП МС и ЛА ИСП МС проводились во ФГУП «ВСЕГЕИ». В **Таблице 23** приведены полученные результаты. Как видно из **Таблицы 23**, полученные содержания для большинства элементов удовлетворительно совпадают для метода с растворением пробы и для Люмаса-30. Несовпадение по некоторым элементам может быть связано с потерями компонентов при растворении пробы в ИСП ОЭС и ИСП МС. При использовании лазерной абляции воспроизводимость была невысокой и находилась в диапазоне 20-70% (для Люмаса-30 – 3-10%), что существенно ухудшало метрологические параметры метода. Поэтому данные по ЛА ИСП МС приводятся в большей степени иллюстративно.

Таблица 23. Результаты анализа металлургического кремния с помощью ИСП ОЭС и ИСП МС с растворением пробы; ЛА ИСП МС (Element-2) и GDMS (Люмас-30); n=5, t=2,776, P=0,95

Элемент	Содержание, ppm		
	ИСП ОЭС, ИСП МС	ЛА ИСП МС (Element-2)	GDMS, Люмас-30
Mg	27 ± 2	33 ± 13	44 ± 3
Na	25 ± 2	-	29 ± 3
B	14 ± 1	-	15 ± 1
Ca	4070 ± 180	2700 ± 700	3700 ± 400
Ba	120 ± 7	105 ± 25	134 ± 9
Ti	1190 ± 60	600 ± 300	1490 ± 50
Mn	210 ± 20	90 ± 50	260 ± 30
Sb	3,7 ± 0,4	-	3,0 ± 0,4
Zr	1500 ± 130	-	1230 ± 150
Sr	36 ± 3	-	33 ± 2

В **Таблице 24** приведены результаты определения содержания элементов в полупроводниковом кремнии, полученные с помощью электроискровой масс-спектрометрии (JMS-01-BM2 (JEOL, Япония), измерения проводились в АО «Гиредмет») и анализатора Люмас-30. Как видно из таблицы, наблюдается удовлетворительное совпадение полученных результатов, что свидетельствует об отсутствии заметной систематической погрешности при использовании времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом.

Таблица 24. Результаты определения содержания элементов в полупроводниковом кремнии, полученные с помощью SSMS и GDMS (Люмас-30); n=5, t=2,776, P=0,95

Элемент	Содержание, ppm	
	SSMS, JMS-01-BM2	GDMS, Люмас-30
B	0,10 ± 0,06	0,15 ± 0,05
Zr	<0,3	0,4 ± 0,1
Ca	7 ± 3	12 ± 3
Ag	<0,2	0,15 ± 0,05
Ti	0,3 ± 0,2	0,5 ± 0,1
Sb	<0,1	0,20 ± 0,05
Cd	<0,4	0,5 ± 0,1
Mn	0,3 ± 0,2	0,4 ± 0,1

Таким образом, показано, что в аналитической системе, включающей в себя короткий импульсный тлеющий разряд и времяпролетный масс-спектрометр возможно прямое определение содержания различных примесей в кремнии, как в металлургическом, так и в относительно чистом полупроводниковом. Пределы обнаружения (3σ) для большинства элементов составляют 30-100 ppb. Результаты работы по анализу кремния представлены в статье [196].

SiC

Карбид кремния имеет большую ширину запрещенной зоны (3,2 эВ), большую прочность и теплопроводность, большую устойчивость к температурному и радиационному воздействию, чем наиболее часто используемый кремний. Поэтому этот материал приобретает широкое распространение.

В настоящей работе анализировали пластины полупроводникового карбида кремния, легированного бором. Содержание бора по данным ВИМС анализа (CAMECA IMS7f) составляет 9 ppm. Как и в случае с кремнием, очистка поверхности проводилась разрядом. Но, поскольку важно было определить содержание бора в поверхностном слое, для очистки использовали импульсы малой длительности (1 мкс) при малых давлениях газа (37 Па). Проведена оптимизация параметров разряда для получения максимальной чувствительности. Полученные оптимальные параметры составили: давление – 44 Па, длительность импульса – 4 мкс, напряжение – 1200 В, время задержки выталкивающего импульса – 160 мкс. Использовался вспомогательный катод из тантала. На **Рисунке 28** представлен участок спектра карбида кремния, содержащий пики изотопов бора.

Для определения содержания бора в карбиде кремния использовали значение RSF для бора в кремниевой матрице (см. **Таблицу 20** в главе 4) – 1,1. По соотношению интенсивностей

бора и кремния с учетом $RSF_{B/Si}$ определили содержание бора, которое составило 9,5 ± 0,7 ppm, что хорошо согласуется с данными ВИМС анализа (9 ± 1 ppm).

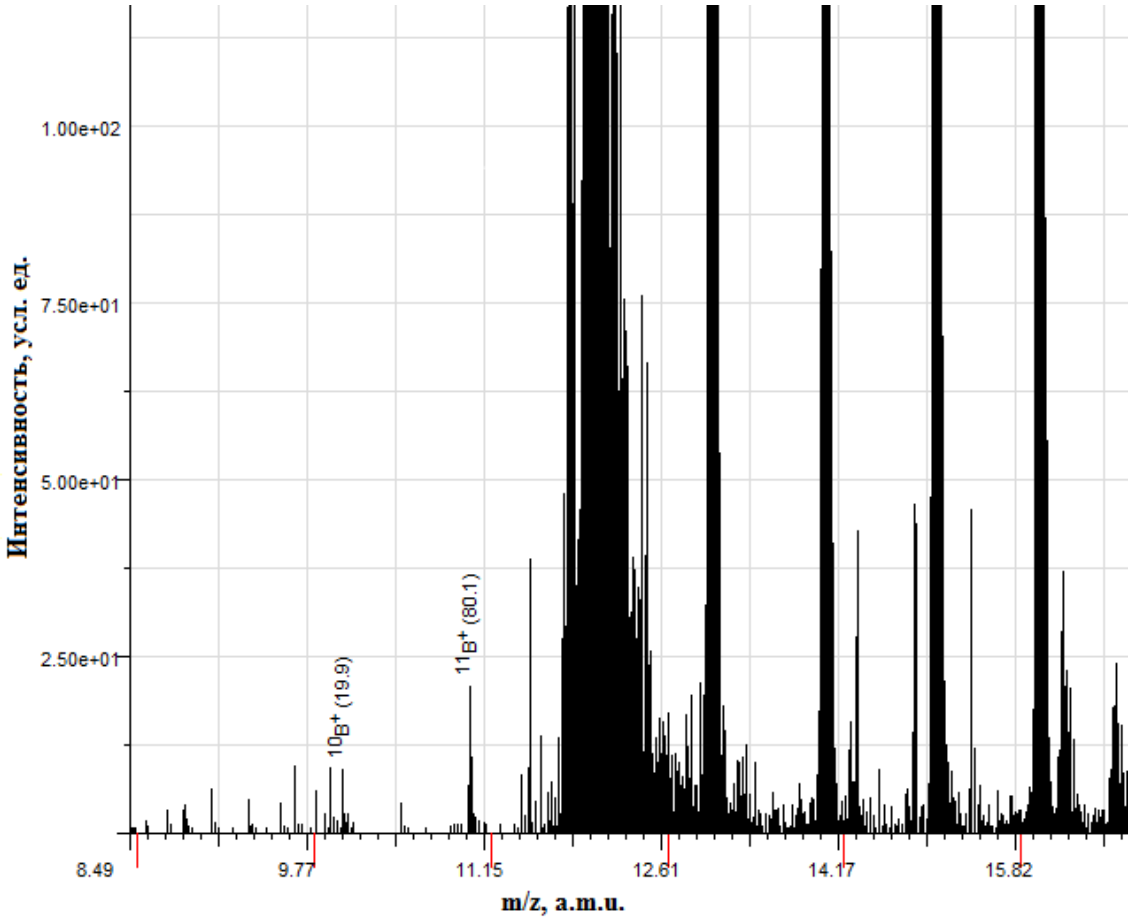


Рисунок 28. Участок спектра карбида кремния.

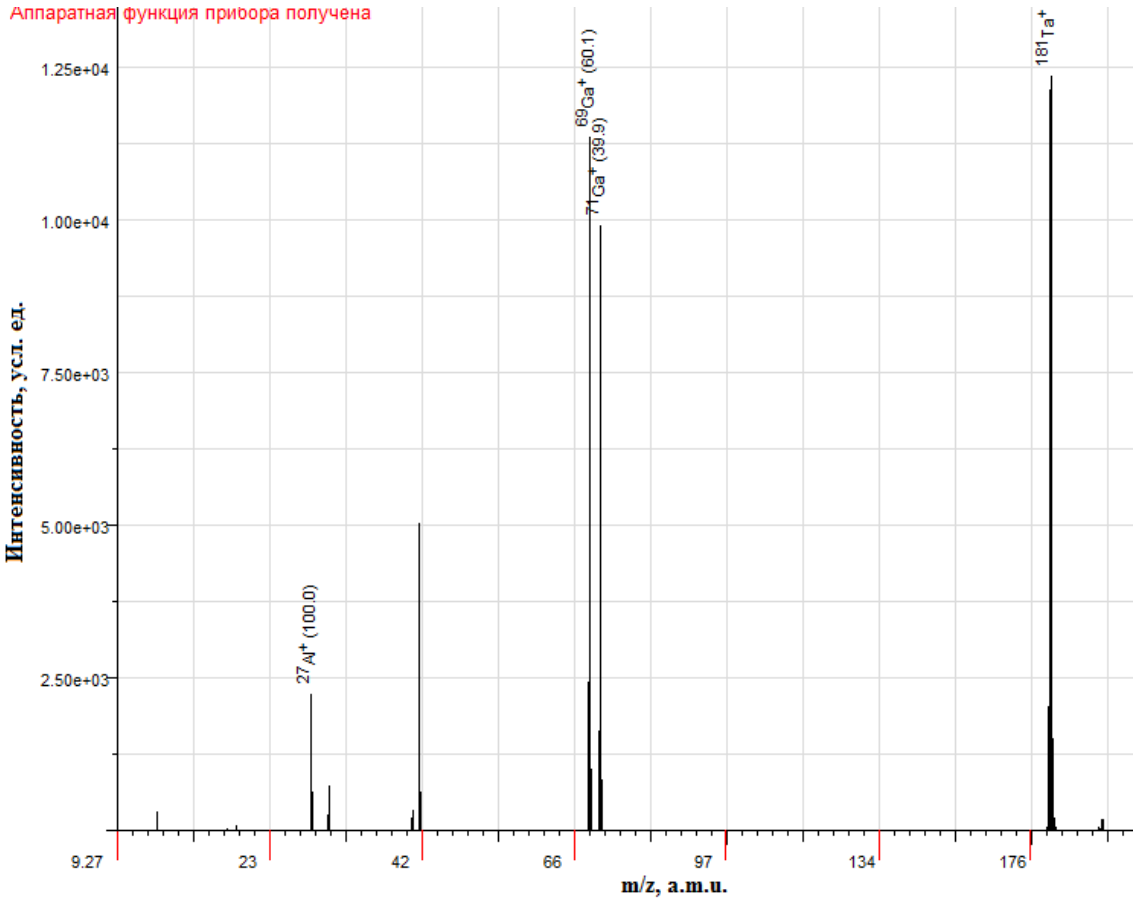
Таким образом, показана возможность определения примесей в карбиде кремния с использованием RSF, определенных для матрицы, отличной от анализируемой.

GaN

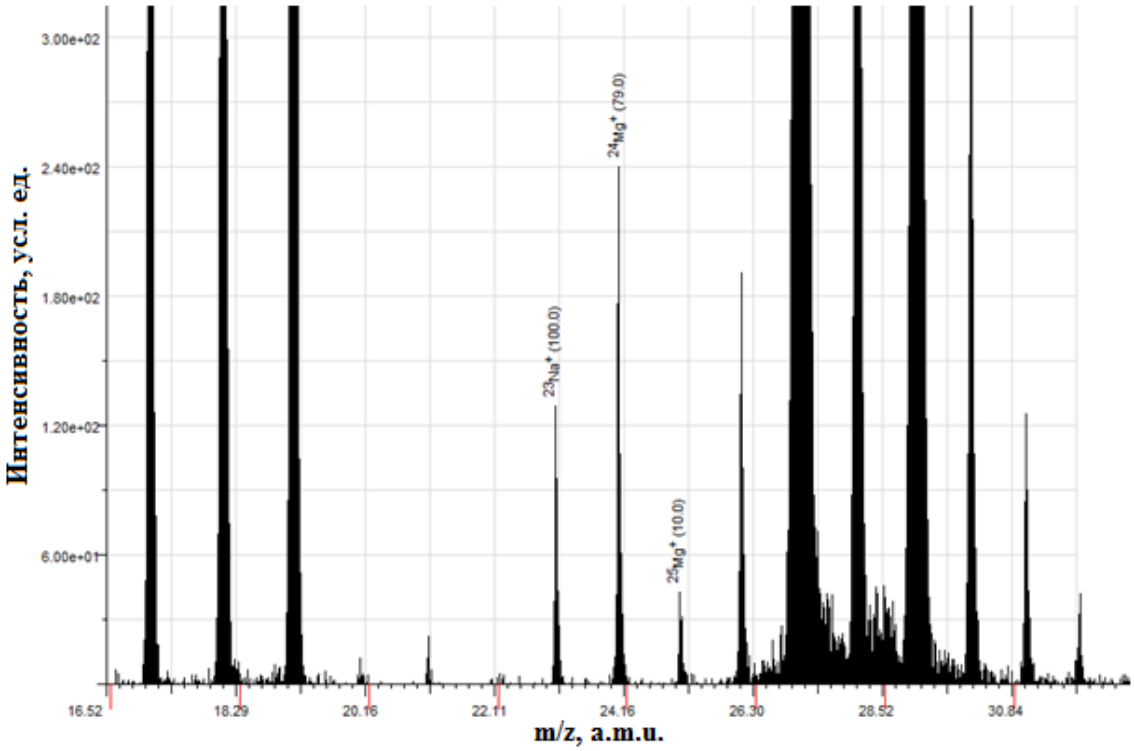
Нитрид галлия – один из самых перспективных полупроводниковых материалов в оптоэлектронике, силовой и СВЧ-электронике. На его основе производят светодиоды видимой и ультрафиолетовой области спектра, лазерные диоды, диоды Шоттки и транзисторы. С появлением диодов на основе GaN, рабочая область светодиодов расширилась на синюю и зеленую части спектра. Как и карбид кремния, нитрид галлия имеет широкую ширину запрещенной зоны – 3,4 эВ, устойчив к термическому и ионизационному воздействию.

В настоящей работе анализировалась проба, представлявшая собой твердый раствор с нитридов галлия и алюминия, содержащая примеси магния и кремния. Поверхность пробы очищалась разрядом длительностью 1 мкс при давлении 37 Па. Оптимальные условия анализа составили: : давление - 45 Па, длительность импульса – 3,5 мкс, напряжение – 1100 В, время задержки выталкивающего импульса – 160 мкс. Поскольку, необходимо было определять содержание алюминия, использовался вспомогательный катод из тантала. Следует отметить,

что GaN менее термически устойчив, чем карбид кремния и требует более мягких условий распыления. На **Рисунке 29 (а ,б)** представлен получаемый спектр нитрида галлия.



а)



б)

Рисунок 29. Спектр нитрида галлия при распылении в ТаКПК. а) массы 9-200 б) участок спектра, содержащий пики магния.

Определение содержания примесей Al, Si, Mg в нитриде галлия проводили без использования градуировки, по соотношению интенсивностей компонентов (относительно галлия). Полученные результаты хорошо сходятся с данными ВИМС анализа – см. **Таблицу 25**. Таким образом, показана возможность проведения элементного анализа без использования стандартных образцов.

Таблица 25. Результаты определения концентрации элементов в GaN, полученные с помощью ВИМС (CAMECA IMS7f) и GDMS (Люмас-30)

Элемент	Концентрация, ат. %	
	ВИМС, CAMECA IMS7f	GDMS, Люмас-30
Al	6,1 ± 0,2	5,9 ± 0,1
Si	$(3,3 \pm 0,3)\cdot 10^{-2}$	$(3,0 \pm 0,1)\cdot 10^{-2}$
Mg	$(1,0 \pm 0,2)\cdot 10^{-4}$	$(1,2 \pm 0,1)\cdot 10^{-4}$

В итоге, в настоящей главе показано, что в случае полупроводниковых материалов формирование поверхностной проводимости проходит относительно легко и стабильно, в результате времяпролетная масс-спектрометрия с DC PGD в КПК может успешно применяться для прямого определения примесей в полупроводниковых материалах без каких-либо дополнительных манипуляций отличных от анализа проводящих проб.

7. Прямой анализ диэлектрических материалов на примере урансодержащих минералов, порошкообразных проб и микрочастиц

Поскольку формирование проводящего поверхностного слоя при распылении диэлектриков в GDMS с КПК в DC PGD происходит не всегда стабильно, в настоящем разделе приводится способ, облегчающий формирование этого слоя. Предлагаемый подход заключается в прессовании измельченной диэлектрической пробы на металлическую подложку. В этом случае слой диэлектрика получается очень тонким, емкостные потери маленькие и быстро формируется устойчивый и воспроизводящий сам себя проводящий слой. Проведение анализа диэлектрических материалов таким способом рассматривается на примере урансодержащих проб. Обсуждаются возможности элементного и изотопного анализа таких объектов.

7.1. Элементный анализ. Определение U и Th в минералах

Количественное определение радионуклидов в различных промышленных материалах и природных объектах является важной задачей. Попадание радионуклидов в окружающую среду связано не только с ядерной энергетикой и военно-промышленным комплексом, но и обусловлено обычной хозяйственной деятельностью человека, например, сжиганием нефти и угля [197].

Анализ концентрации и изотопного состава урана и тория в твердотельных образцах актуален для целей геохимии, радиобиологии, изотопной геохронологии, радиохимии, экологического моделирования, ядерной криминалистики, атомной промышленности и др. Некоторые природные минералы, содержащие изоморфные примеси U и Th, рассматриваются в качестве аналогов керамических форм актиноидных отходов [198].

Среди многочисленных аналитических методов определения урана и тория можно выделить 2 особые группы, характеризующиеся высокой чувствительностью: ядерно-физические (α- и γ-спектрометрия, НАА) и масс-спектрометрические.

α-спектроскопия – эффективный метод анализа α-эмиттеров, которыми являются изотопы урана и тория [27]. Однако этот метод требует большое количество времени на пробоподготовку, т.к. необходимо проводить полное отделение аналитов от матрицы, чтобы получить «тонкий» α-источник, исключить перекрывание и смещение пиков [28], а также исключить явление самопоглощения α-частиц [6]. Время самого анализа может достигать нескольких дней или недель, что является существенным недостатком метода. Из преимуществ α-спектроскопии можно отметить низкую себестоимость оборудования. Пределы обнаружения для ^{238}U, ^{232}Th составляют от 0,4 ppb до 80 ppt [29].

Главными преимуществами НАА являются минимальная пробоподготовка или даже ее отсутствие, низкие пределы обнаружения (от 0,1 до 10^6 ppb в зависимости от элемента) [31]. В

частности, в работе [41] достигнут предел обнаружения для ^{238}U – 0,3 ppm. Общее время анализа составило 2 дня 7 часов. Соответственно для Th предел обнаружения составил 0,2 ppm, а время анализа 14 дней 14 часов. Недостатками метода являются наличие интерференций, длительность и стоимость анализа, радиоактивность техники.

Из достоинств γ-спектрометрии можно отметить возможность одновременного анализа многих радионуклидов [32], определение содержания их изотопов, простоту стандартизации, высокое энергетическое разрешение [27], недеструктивность, а также отсутствие пробоподготовки, что делает анализ простым и минимизирует риск загрязнения образца. В работе [3] получены следующие пределы обнаружения для ^{238}U – 0,03 ppm, для ^{232}Th – 0,26 ppm. Недостатками метода являются длительное время анализа [25].

Масс-спектрометрические методы моложе радиометрических, но часто применяются для анализа радионуклидов благодаря своей универсальности, высокой точности и быстродействию. В частности, для определения урана и тория в минералах используются TIMS и ИСП МС [104,115,199]. Однако в этом случае необходимо использовать сложную и трудоемкую процедуру растворения минералов, которая может привести к значительным потерям и загрязнению образца. Метод TIMS позволяет определять содержание элементов в пробе только в варианте изотопного разбавления, что существенно ограничивает его возможности. В прямых масс-спектрометрических методах анализа твердотельных образцов эти проблемы отсутствуют. Остановимся на некоторых из них.

Метод масс-спектрометрии вторичных ионов главным образом ориентирован на определение изотопных соотношений с высокой точностью. Метод позволяет определять изотопные соотношения со средними точностями от 0,1 до 1%, а при использовании мультиколлекторной системы с высокими – 0,002% [77]. Однако ВИМС не является количественным методом анализа, к тому же при работе с оксидными пробами в масс-спектре доминируют оксид-ионы [77].

Принципиальные достоинства метода ЛА ИСП МС– практически полное отсутствие загрязнения пробы в процессе пробоподготовки и анализа, возможность непосредственного распыления проб любой проводимости, довольно низкие пределы обнаружения (порядка нескольких ppm для легких элементов и десятки ppb для тяжелых), локальность анализа, широкий круг определяемых элементов [89,92]. Достигнута приемлемая точность определения отношения содержаний $^{235}U/^{238}U$ – около 4% для частиц с содержанием урана от 10 до 200 пг [108]. В работе [93] определены изотопные соотношения $^{234}U/^{238}U$ с точностью 1,1%, $^{236}U/^{238}U$ с точностью 0,7%, $^{230}Th/^{232}Th$ с точностью 1,7% в радиоактивных отходах, графите, цементе, стеклах.

Метод ЛА ИСП МС использовался для определения возраста магматических пород по измеренному отношению Pb/U в образцах циркона с Южно Тибетского нагорья [93]. Для улучшения пределов обнаружения в качестве разрядного и транспортного газа вместо аргона использовался гелий. Для элементов легче цинка пределы обнаружения находились в диапазоне 0,1-1 ppm однако для ряда тяжелых элементов, в частности U, Nd, Sm, Dy, Yb, Hf, Pb они были лучше - 0,011–0,032 ppm.

В работе [94] метод ЛА ИСП МС был использован для анализа осколков вулканического стекла (диаметр 20 мкм). Сравнивались результаты полученные с помощью варианта ЛА ИСП МС с квадрупольным масс-спектрометром (VG PlasmaQuad PQII и PQII STE) и с секторным высокого разрешения (Element 2). Для распыления пробы для всех типов масс-спектрометров использовался эксимерный лазер ArF. Пределы обнаружения для ^{238}U и ^{232}Th составили для квадрупольного масс-спектрометра – 0,1-1 ppm (в зависимости от диаметра кратера). Для секторного Element 2 они были значительно ниже - 0,002 ppm и 0,006 ppm, соответственно.

В работе [200] определяли уран и торий в цеолите. Для достижения лучшей гомогенности образец и стандартные геологические материалы предварительно сплавляли с боратом лития. Исследования проводились на квадрупольном масс-спектрометре Elan 6000 при низкой массовой разрешающей способности $m/\Delta m=300$. Для распыления использовали Nd:YAG лазер с длиной волны 266нм. Пределы обнаружения составили U – 0,09 ppm, Th - 0,03 ppm.

В работе [99] показано, что изменение плотности мощности излучения и диаметра сечения пучка оказывают существенное влияние на интенсивности аналитических сигналов и значения коэффициентов относительной чувствительности элементов-примесей. Кроме того, отмечено, что использование в качестве образцов сравнения порошкообразных или спрессованных в таблетки анализируемых образцов (а во многих случаях анализируемые образцы являются порошками) ограничено вследствие недостаточной однородности распределения элементов по стандарту и «разбрызгивания» образца лазерным импульсом, что приводит к существенному увеличению вариации сигнала.

Как и ЛА ИСП МС масс-спектрометрия тлеющего разряда позволяет производить прямое определение содержаний и изотопных соотношений радионуклидов в твердотельных образцах, в том числе и оксидных [130]. Простота пробоподготовки или ее полное отсутствие является важным преимуществом метода, так как значительно уменьшается время контакта оператора с опасными радиоактивными веществами, снижается риск загрязнения образца, значительно уменьшается время анализа. К достоинствам GDMS можно также отнести низкие пределы обнаружения, относительно небольшой разброс чувствительности для большинства определяемых элементов, достаточно высокую воспроизводимость.

До настоящего времени GDMS для анализа урансодержащих минералов применялась только в варианте DC PGD с ВК или смешиванием с проводящим порошком [130]. Оба подхода имеют ряд недостатков: потеря чувствительности за счет разбавления пробы в первом случае и за счет потери части мощности на распыление вторичного катода во втором, загрязнение пробы и появление в спектре интерферирующих пиков примесей и кластеров [130].

Отметим, что для новых, относительно компактных и недорогих вариантов GD MS, таких как времяпролетная масс-спектрометрия с DC PGD и RF PGD, до сих пор не разработаны методические подходы, позволяющие быстро определять элементный и изотопный состав оксидных порошков, с анализом которых приходится сталкиваться как при решении геологических задач (в том числе, для оценки возраста минералов), так при решении задач по технологической переработке различных ядерных материалов. В настоящей работе разрабатываются методические подходы к определению концентраций и изотопного состава урана и тория для масс-спектрометрии с DC PGD в КПК на различных природных минералах.

Экспериментальная часть

Оборудование

В экспериментах использовался времяпролетный масс-спектрометр с DC PGD в КПК Люмас-30.

Поскольку отсутствуют стандартные образцы с составом, полностью идентичным составу определяемой пробы, то для определения чувствительностей для разных элементов приходится использовать другие подходы, а именно - метод RSF. При наличии возможностей использовался более простой вариант – метод внутреннего стандарта. Кроме того, для ряда образцов использовался метод добавок.

В качестве метода сравнения использовали ИСП ОЭС (Optima 2100DV (PerkinElmer Inc., Shelton, CT, USA), измерения проводились в ФГБУН ИТ ФМБА России). При этом анализируемые образцы подвергались предварительному растворению (см. далее). Определение урана и тория проводили по линиям 385,958 и 283,730 нм соответственно. Для градуирировки использовался стандартный образец Atomic Spectroscopy Standard Multi-Element Calibration Standard 3, содержащий 10 мг/л Th, U (PerkinElmer, USA). В модельных образцах определяли содержания Ca, Ce, Gd, Nb, Pb, Sr, Ti и Zr, используя линии 317,933, 413,764, 376,839, 309,418, 220,353, 407,771, 334,940 и 343,823 нм, соответственно. Для градуировки использовали стандарты Atomic Spectroscopy Standard Multi-Element Calibration Standards 2, 3 и 5 (PerkinElmer, USA).

1. Для дополнительной оценки полученных результатов, несколько минералов были проанализированы с помощью энергодисперсионного РФА спектрометра (EDX-800P (Shimadzu Corp., Kyoto, Japan), измерения проводились в ресурсном центре «Методы анализа состава

вещества» СПбГУ) и сканирующего электронного микроскопа (CamScan 4DV (CamScan, Cambridge, UK) с ЭЗМА LINK AN 10000 (CamScan, UK); измерения проводились в Радиевом Институте им. В.Г. Хлопина). Для EDX-800P количественный анализ осуществлялся методом фундаментальных параметров. Используя теоретически рассчитанные интенсивности флуоресцентного излучения, определялись содержания U и Th в образце по фактически измеренным интенсивностям. В качестве стандартов для количественного определения урана и тория использовались их оксиды. В случае ЭЗМА анализировались предварительно отполированные образцы минералов, в случае РФА – порошковые пробы. Предел обнаружения метода составляет 0,1%.

Реактивы

Для растворения и подготовки холостых и стандартных проб в ИСП ОЭС использовалась азотная кислота Suprapure® (65%, Merck Millipore AG, Darmstadt, Germany. Использовалась вода Milli-Q®, полученная с помощью системы очистки Milli-Q® Advantage A10 system (Merck Millipore, Molsheim, France). Для пробоподготовки и приготовления модельных образцов использовали KHF_2, NaF, $NaHSO_4$, $Na_2B_4O_7$, H_2SO_4, ZrO_2 (Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA). Оксиды урана и тория были предоставлены Радиевым институтом им. В.Г. Хлопина (Санкт-Петербург).

Анализируемые пробы

Одним из главных достоинств используемой ячейки DC PGD в КПК является возможность анализа твердотельных проводящих и диэлектрических образцов с минимальной процедурой пробоподготовки. Еще одним достоинством подобной ячейки является возможность использования проб с невысоким качеством поверхности и проб, не обладающих вакуумной плотностью [125]. В этом случае пробоподготовка монолитных образцов заключается лишь в механической обработке пробы для придания определенной формы и в очистке поверхности от загрязнений. Порошковые пробы прессуются в таблетку требуемого диаметра и толщины.

В данной работе были проанализированы образцы природных минералов (**Рисунок 30 (а-г)**), стандартный образец МАГАТЭ (S-12, Junta de Energia Nuclear, Spain) и синтетические модельные образцы (**Таблица 26**).

Все перечисленные образцы являются диэлектриками. Синтетические модельные образцы использовались для градуировки. В процессе пробоподготовки все образцы, кроме метамиктного самарскита, измельчали в порошок. Модельные образцы готовили путем перетирания смеси ZrO_2, ThO_2 и U_3O_8 в ступке. Затем слой порошковой пробы запрессовывался на порошковый никель. Монолитный осколок метамиктного самарскита запрессовывался на

порошковое серебро. На **Рисунке 31** приведена фотография подготовленного образца до (**Рисунок 31(а)**) и после(**Рисунок 31 (б)**) распыления и схема пробы в разрезе(**Рисунок 31 (в)**).

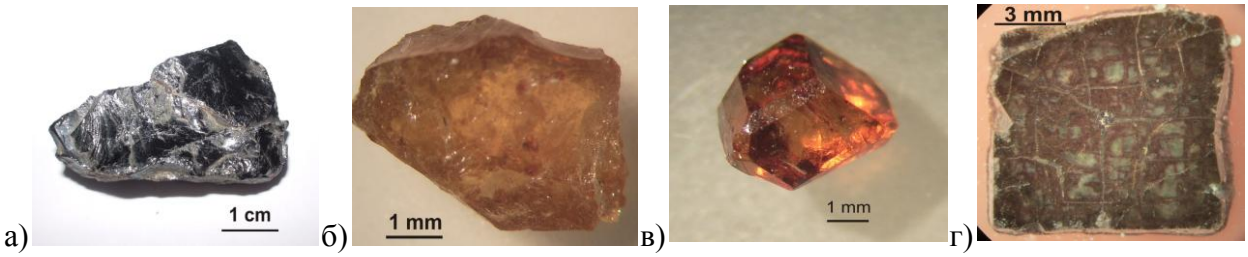


Рисунок 30. Изображения исследуемых образцов минералов: а – метамиктный самарскит (Y-Fe-ниобат); б – ловчоррит; в – гиацинт (кристаллический прозрачный циркон); г – поперечный срез монокристалла метамиктного циркона.

Таблица 26. Состав модельных образцов

Образец	Содержание, масс. %				
	ZrO_2	U	Th	Pb	Gd
1	100	0	0	0	0
2	98	0,9	1,1	0	0
3	94,8	2,6	2,6	1,9	1,9
4	80,2	9,5	6,5	1,9	1,9

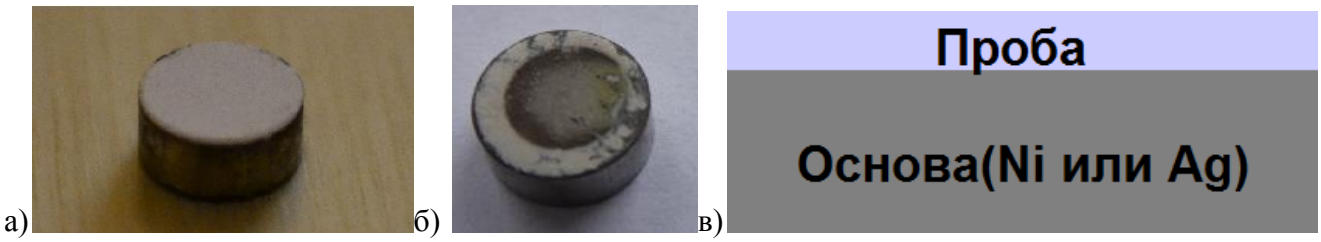


Рисунок 31. Фотография подготовленного образца гиацинта до (а) и после (б) распыления и схема пробы в разрезе (в).

Для количественного определения содержания U и Th применялись модельные образцы с добавкой Gd и Pb, состав которых приведен в **Таблице 26**. Использование этих образцов позволило определить относительные чувствительности для Gd, Pb, U, Th и Zr. Гадолиний и свинец добавлялись в виде растворов в анализируемую порошковую пробу. Поскольку их относительные чувствительности были предварительно определены, то Pb и Gd можно было использовать в качестве внутренних стандартов для определения содержания урана и тория. Образец гиацинта использовался для сравнения разных способов градуировки.

Для проверки полученных результатов исследуемые пробы анализировались на ИСП ОЭС, для чего потребовалось растворить исследуемые образцы. При поиске единого способа растворения были исследованы следующие методики:

1. Растворение в смесях концентрированных кислот привело лишь к частичному растворению всех исследуемых минералов.

2. Сплавление с гидросульфатом калия с последующим растворением в смеси кислот привело к полному разложению только гиацинта. Другие минералы разлагались лишь частично. Аналогичный результат был получен при сплавлении с пиросульфатом калия.

3. Сплавление с бурой привело к частичному растворению всех исследуемых минералов. Удовлетворительные результаты удалось получить только с помощью методики, описанной в работе [201]. По этой методике было проведено разложение гиацинта, метамиктного самарскита, ловчоррита, модельного образца и холостой пробы (ZrO_2). Разложить пирохлор без выпадения осадка с ее помощью не удалось.

В использованной методике разложение проб проводилось методом сплавления с последующим растворением в кислотах. В качестве плавня использовалась смесь KHF_2 и NaF в соотношении 3:1. Платиновый тигель с тонкоизмельченным образцом (0,05г) и 20-кратным количеством плавня постепенно нагревался в муфельной печи до прекращения выделения паров и затвердевания массы. Затем температуру повышали до образования полностью прозрачного сплава (примерно 900^0C). После охлаждения в тигель добавлялось 5 мл концентрированной серной кислоты, и смесь нагревалась до появления паров кислоты на песчаной бане. Далее добавлялось 3 мл азотной кислоты (1:9) [201]. Полученный раствор разбавлялся до объема 50 мл.

Результаты

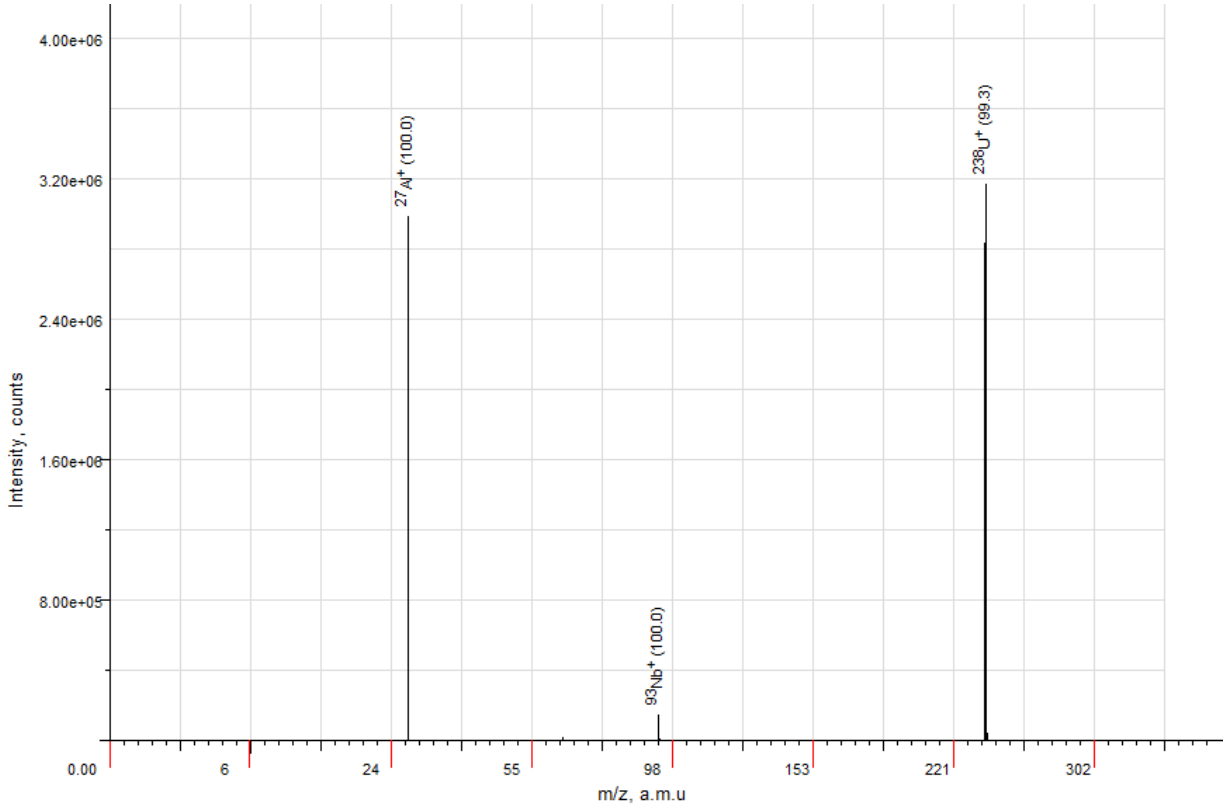
Оптимизация метода

В предварительных экспериментах сравнивались масс-спектры и эффективности распыления металлического урана и таблетки диоксида UO_2. На **Рисунке 32** представлены масс-спектры, полученные для этих типов проб. На **Рисунке 32 (а)** приведен масс-спектр металлического урана, а на **Рисунке 32 (б)** – UO_2. При регистрации обоих спектров использовался вспомогательный катод, изготовленный из высокочистого алюминия.

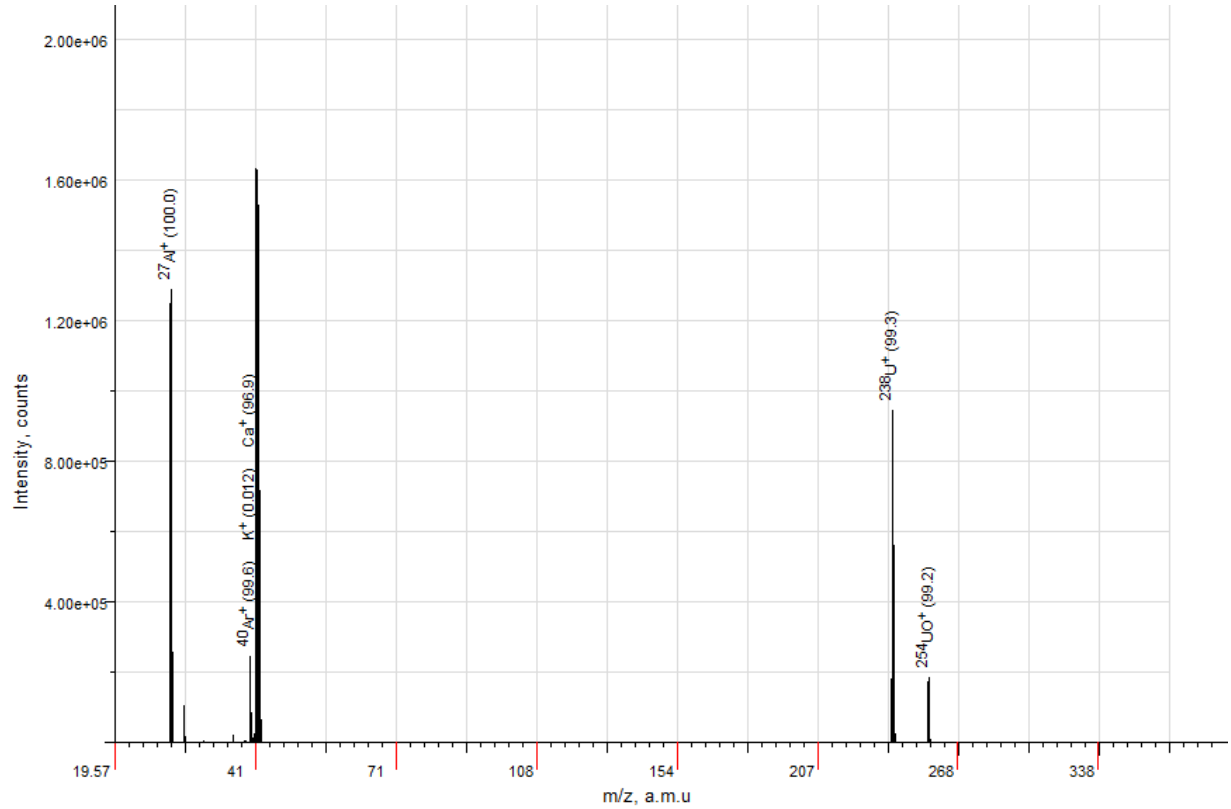
Как видно из **Рисунка 32 (а, б)**, главными отличиями в этих двух спектрах являются присутствие в спектре UO_2 компонент $^{238}U^{16}O^+$ (254 масса) и $^{40}Ar^1H^+$ (41 масса). В то же время интенсивности $^{238}U^+$ для металлического урана и оксида урана сравнимы, что свидетельствует о высокой эффективности распыления UO_2, связанной с образованием в процессе распыления поверхностного проводящего слоя. Наличие в масс-спектре оксидного кластера $^{238}U^{16}O^+$ обусловлено распылением кислорода из пробы. Отметим, что относительная концентрация кислорода в газовой фазе (отношение O/U) существенно превышает соответствующую концентрацию в пробе, поскольку время жизни атома кислорода, определяемое временем прокачки разрядной ячейки и временами ионно-химических реакций (порядка 1 - 2 мс)

существенно превышает время жизни атома урана определяемое временем его диффузии на стенку (0,2 – 0,3 мс). Поскольку при используемых временах задержки выталкивающего импульса, интенсивность O^+ пренебрежимо мала, UO^+ образуется в ходе следующих реакций:

$$Ar + e^- \rightarrow Ar^* + e^-;\ \ Ar^* + U \rightarrow Ar + U^+ + e^-;\ U^+ + O \rightarrow UO^+. \qquad (19)$$



а)



б)

Рисунок 32. Масс-спектры металлического урана (а) и оксида урана (б).

Присутствие оксидных кластеров, конечно, ухудшает аналитические характеристики рассматриваемого метода – снижается воспроизводимость, поскольку аналит распределяется по нескольким формам, и возникают дополнительные интерференции. В связи с этим в реальном анализе необходимо минимизировать относительные интенсивности оксидных кластеров. Ситуацию несколько облегчает то обстоятельство, что заметные интенсивности оксидных кластеров регистрируются только для элементов, имеющих высокую энергию связи с кислородом в первую очередь для актинидов, редкоземельных элементов и ряда тугоплавких металлов – Ta, Nb, Zr. Для примера на **Рисунке 33** приведен участок масс-спектра UO_2, где присутствуют изотопы Gd, Ta, W и Pb. Как видно из рисунка в масс-спектре присутствуют оксиды Gd и Ta и отсутствуют оксиды W и Pb.

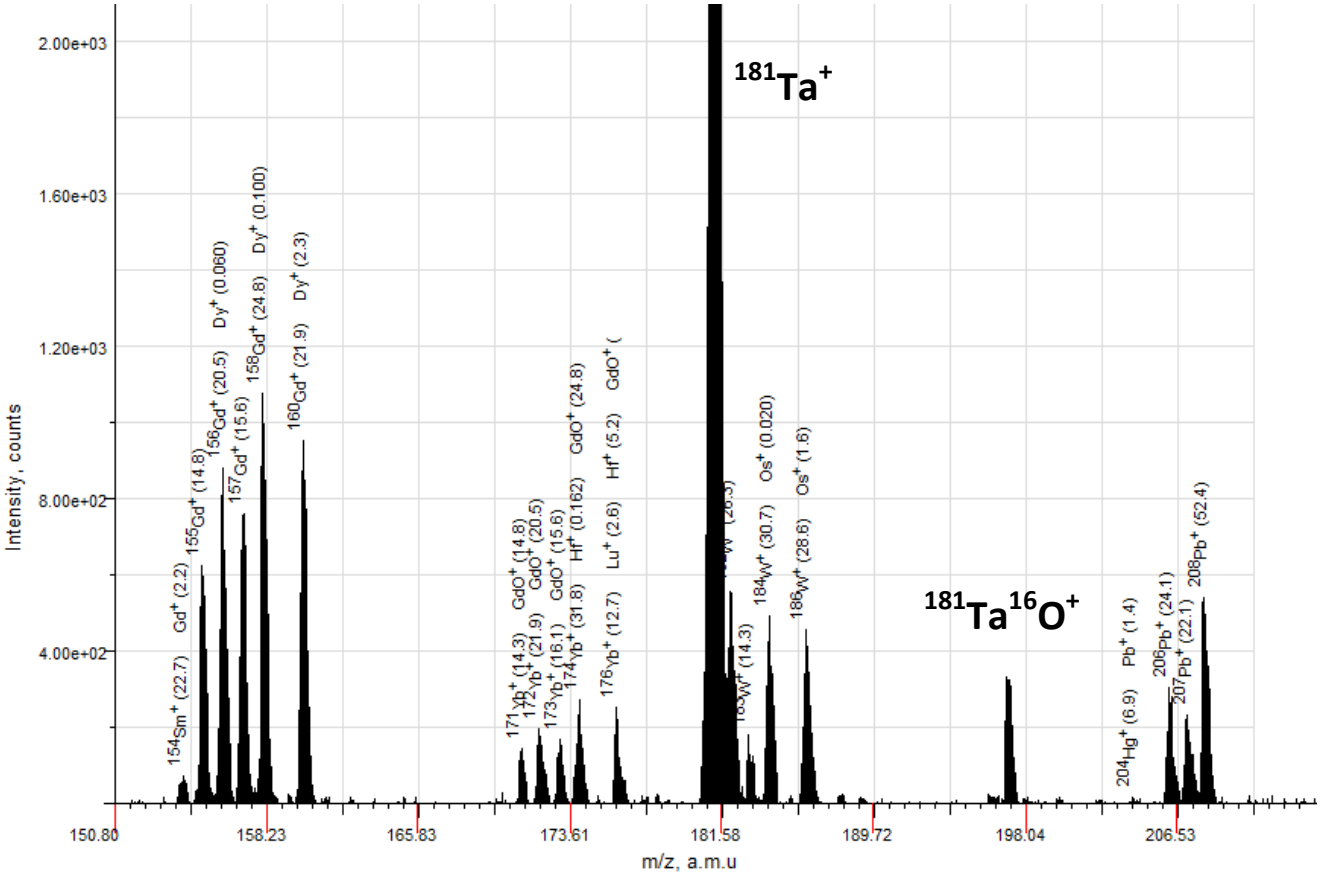


Рисунок 33. Участок спектра UO_2, задержка выталкивающего импульса 80 мкс.

Относительную интенсивность оксидных компонентов можно в какой-то степени регулировать выбором времени задержки τ_i выталкивающего импульса относительно импульса разряда. В этом случае уменьшение τ_i приводит к уменьшению времени пребывания иона в газовой фазе и, соответственно, к уменьшению вероятности реакции: $M^+ + O \rightarrow MO^+$, что, снижает относительные интенсивности оксидных компонентов. Сказанное проиллюстрировано **Рисунке 34**, где представлен масс-спектр для той же пробы, что и на **Рисунке 33**, но с меньшей величиной τ_i – 80 мкс вместо 120 мкс на **Рисунке 33**.

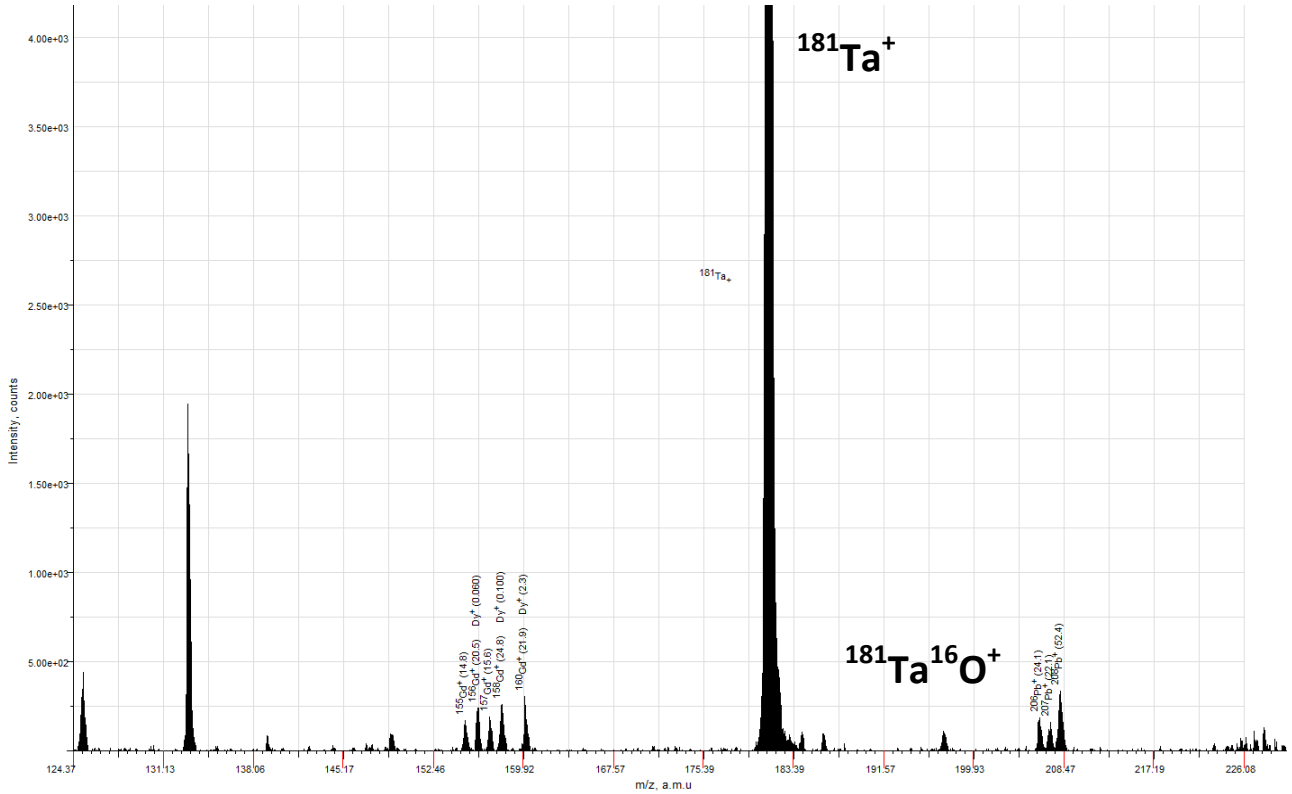


Рисунок 34. Участок спектра UO_2, задержка выталкивающего импульса 120 мкс.

Как видно из **Рисунка 34**, относительные интенсивности оксидных компонентов существенно уменьшились, правда, при этом уменьшились и абсолютные интенсивности определяемых компонентов. На **Рисунке 35** представлены зависимости отношения интенсивности U^+ к интенсивности UO^+ и интенсивности U^+ от времени задержки τ_i.

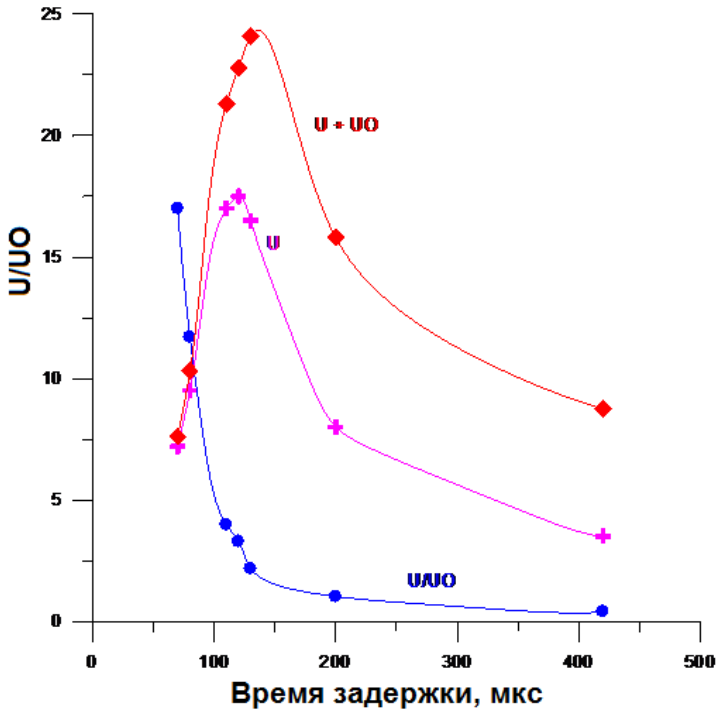


Рисунок 35. Зависимость отношения интенсивности U^+ к интенсивности UO^+ и зависимость интенсивности U^+ от времени задержки τ_i. для UO_2.

Как видно, для интенсивности U^+ наблюдается максимум при τ_i =140-150 мкс, в то же время отношение интенсивности U^+ к интенсивности UO^+ монотонно падает с увеличением τ_i. Из **Рисунка 35** следует, что оптимальная величина τ_i находится в диапазоне 120-160 мкс. Однако, даже в этом диапазоне при определении концентрации примесей необходимо учитывать общую интенсивность U^+ + UO^+. Представленные на **Рисунках 33-35** данные получены при использовании вспомогательного катода, изготовленного из алюминия. Как показано ранее в главе 5, использование вспомогательного катода, изготовленного из тантала, позволяет уменьшить содержание кислорода и воды в разрядной ячейке за счет геттерных реакций (10) и (11).

Однако попытка использовать катод из Та при анализе оксидов оказалась неэффективной, что связано с тем, что скорость этого процесса недостаточна для компенсации поступления кислорода из пробы в газовую фазу. Относительные интенсивности компонентов вида MO^+ изменились незначительно, а в масс-спектре появились компоненты, вызывающие дополнительные интерференции TaO^+, TaO_2^+, $TaAr^+$, $TaArO^+$ и др. Поэтому в дальнейшем использовался вспомогательный катод из алюминия, кроме эксперимента, проведенного с пробой гиацинта, о чем будет сказано ниже.

Отметим, что при анализе оксида урана интенсивные оксидные кластеры UO^+ регистрируются и в ряде других методов масс-спектрального анализа, в частности в ВИМС и TIMS, впрочем, как и в GDMS с постоянным током и вторичным электродом [130].

При регистрации масс-спектров модельных образцов и образцов минералов относительные интенсивности оксидов увеличились, по сравнению с относительными интенсивностями UO^+ при распылении UO_2, что, по-видимому, связано с большим содержанием кислорода в исследуемых минералах. Для примера на **Рисунке 36** представлен участок масс-спектра для модельного образца 2 (см. **Таблицу 26**), а на **Рисунке 37** – участок масс-спектра ловчоррита.

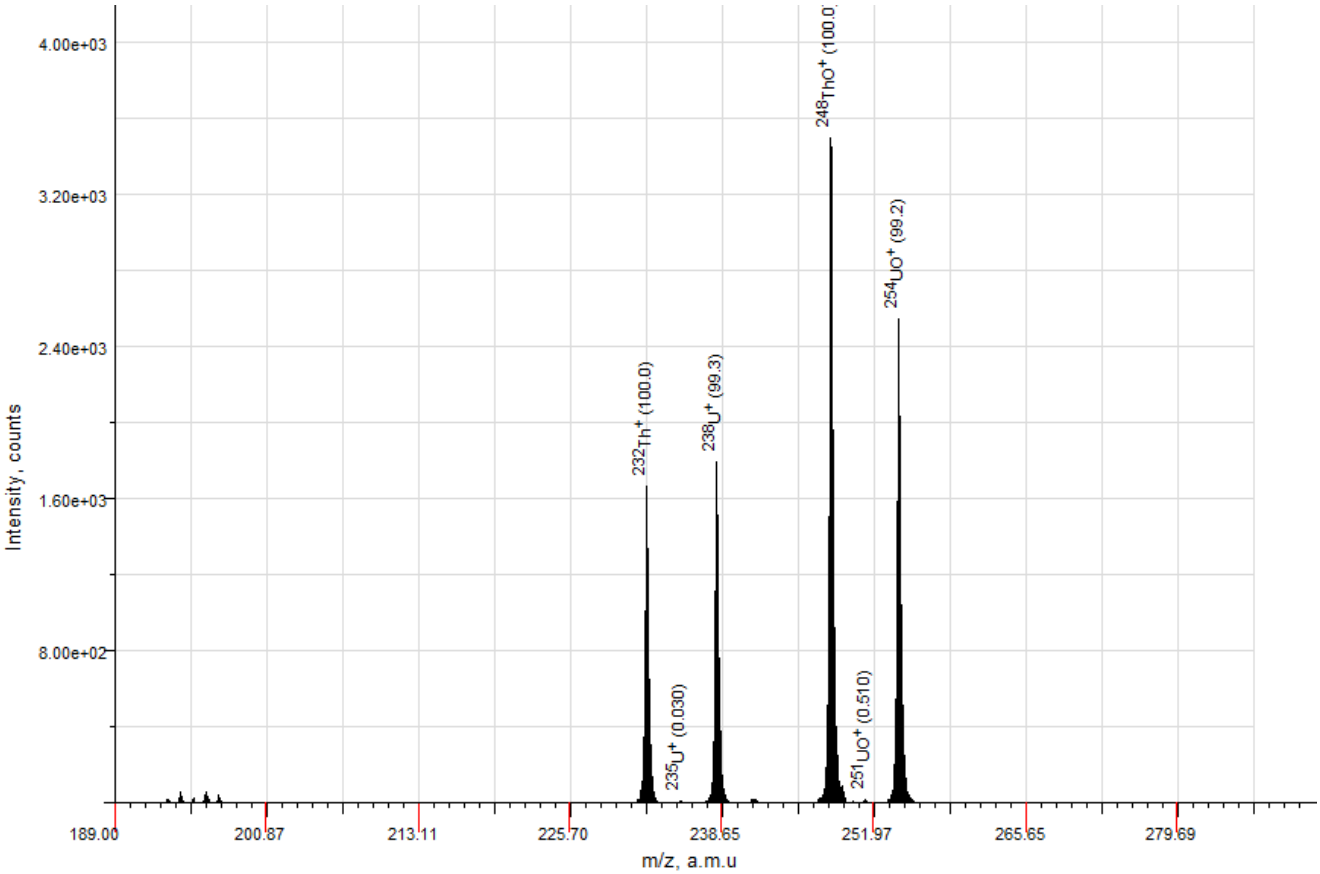


Рисунок 36. Участок масс-спектра модельного образа 2.

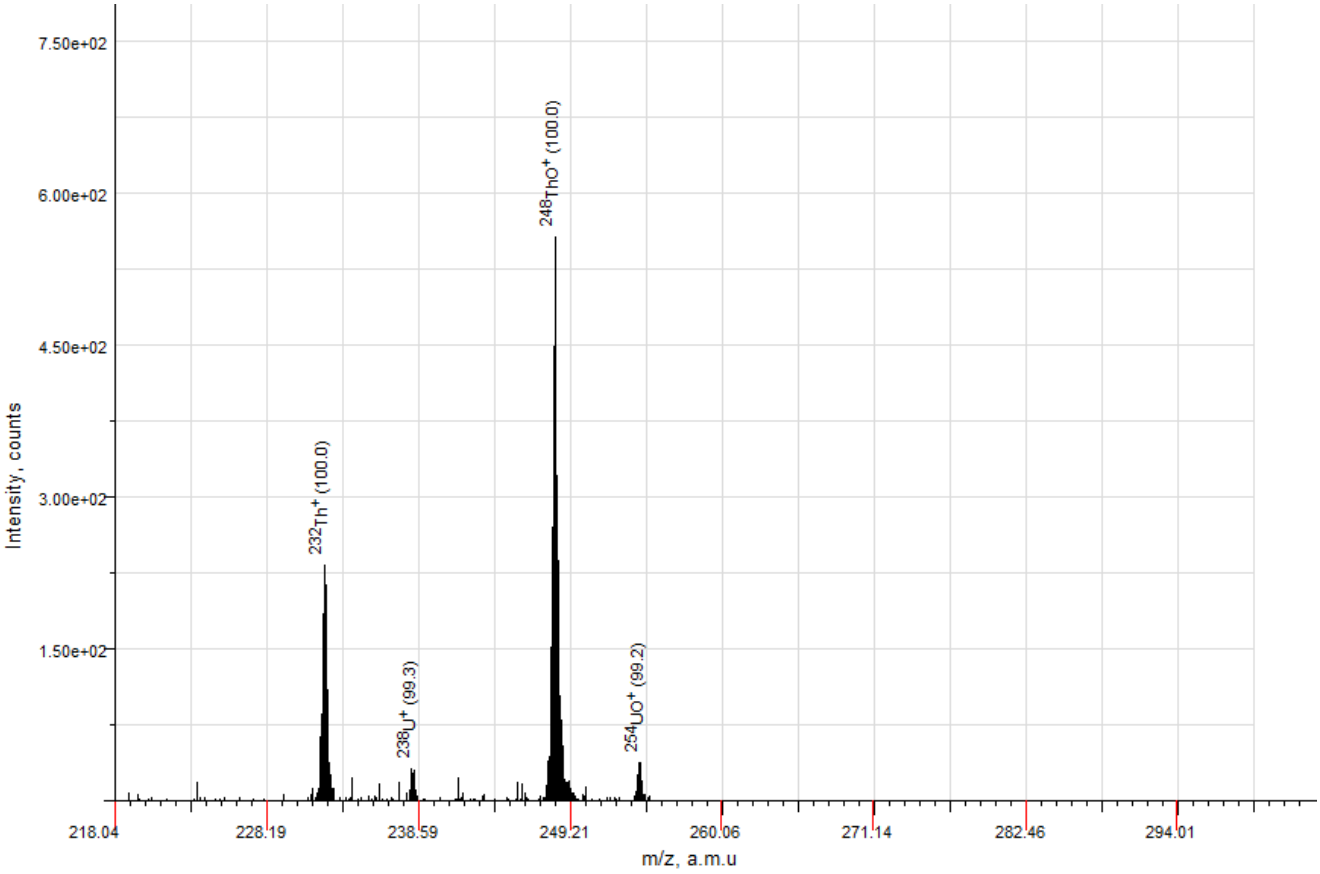


Рисунок 37. Участок масс-спектра ловчоррита. Добавки: Gd, Pb – 2,1%.

Зависимость отношения U^+/UO^+, представленная на **Рисунке 38** для модельного образца 2, носит менее выраженный, по сравнению с соответствующей зависимостью для UO_2, характер. Оптимальные величины задержки τ_i можно определить из **Рисунка 39**, где представлены зависимости интенсивностей U^+, UO^+, Th^+, ThO^+ от τ_i. Как видно из этого рисунка они находятся в области 140-160 мкс.

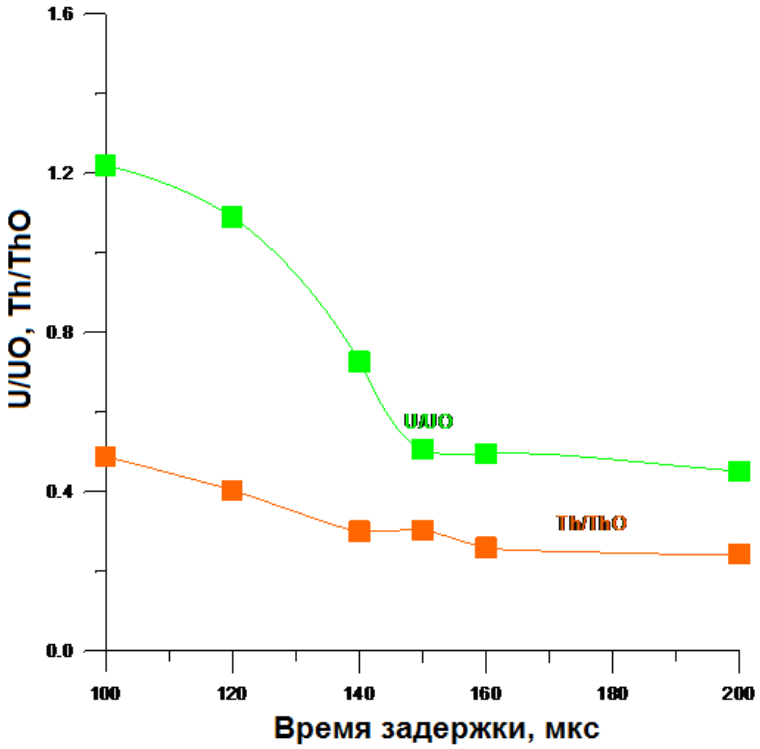


Рисунок 38. Зависимость отношения интенсивности U^+ к интенсивности UO^+ и отношения интенсивности Th^+ к интенсивности ThO^+ от времени задержки τ_i для модельного образца 2.

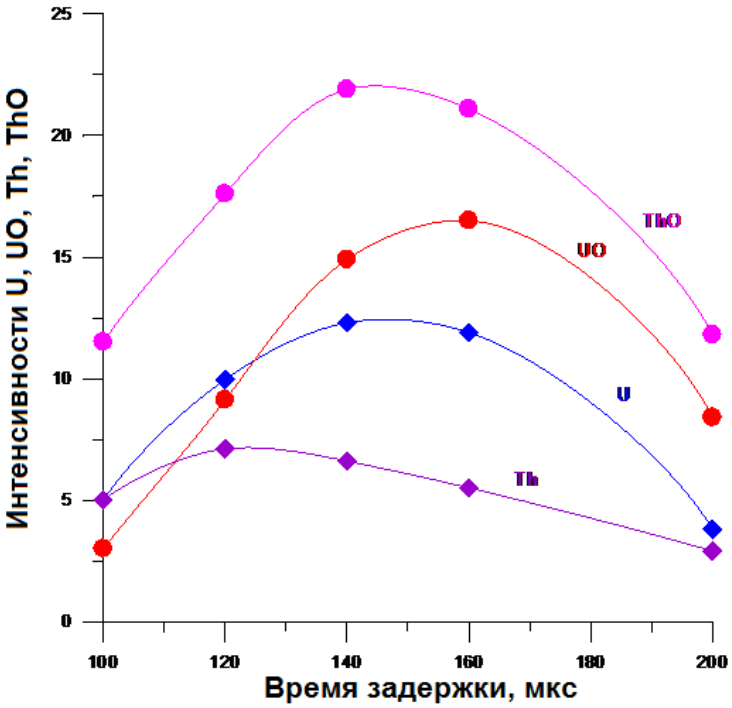


Рисунок 39. Зависимости интенсивностей U^+, UO^+, Th^+, ThO^+ от τ_i для модельного образца 2.

Градуировка

Для градуировки использовались образцы 1-4, представленные в **Таблице 26**. Определялись зависимости $F\cdot(I_{U+UO}/I_{Zr+ZrO})$ и $F\cdot(I_{Th+ThO}/I_{Zr+ZrO})$ от концентрации U и Th в пробе, где $F=C_{Zr}/(C_{Zr}+C_U+C_{Th})$, а C – концентрация элемента в модельном образце. Полученные зависимости представлены на **Рисунке 40**.

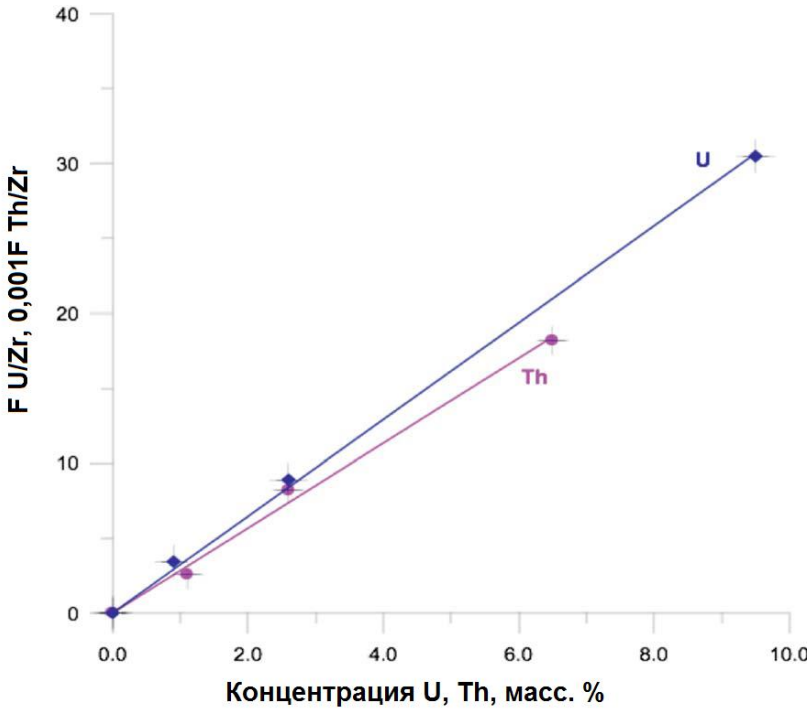


Рисунок 40. Зависимости I_{U+UO}/I_{Zr+ZrO} и I_{Th+ThO}/I_{Zr+ZrO} от концентрации U и Th в пробе для модельных образцов.

Как видно, наблюдается удовлетворительная линейность для этих градуировок, что свидетельствует о возможности использования суммарных интенсивностей $M^+ + MO^+$ для получения адекватных аналитических результатов.

Поскольку необходимые для решения данной задачи элементы в общей таблице RSF (**Таблица 20** в главе 4) отсутствовали, потребовалось их отдельное определение. Модельный образец N 3 использовался для определения относительных чувствительностей Zr, Pb, Gd, U и Th. Полученные результаты представлены в **Таблице 27**.

Таблица 27. Коэффициенты относительной чувствительности (RSF) ряда элементов в оксидных пробах (частота = 3,2 кГц, τ_i = 160 мкс)

Элемент	RSF	Элемент	RSF
Zr	1,0	Ti*	1,00 ± 0,05
Gd	0,65 ± 0,07	Ce*	0,58 ± 0,05
Ca*	0,55 ± 0,05	U	0,34 ± 0,03
Nb*	0,82 ± 0,06	Th	0,26 ± 0,03
Sr*	0,32 ± 0,04	Pb	0,70 ± 0,05

* Оценка по данным ИСП ОЭС

На **Рисунке 41** измеренные значения RSF представлены на фоне полученных ранее (см. **Рисунок 15**). Как видно, заметного разброса RSF как в рамках исследуемой матрице, так и в целом по всем матрицам не наблюдается.

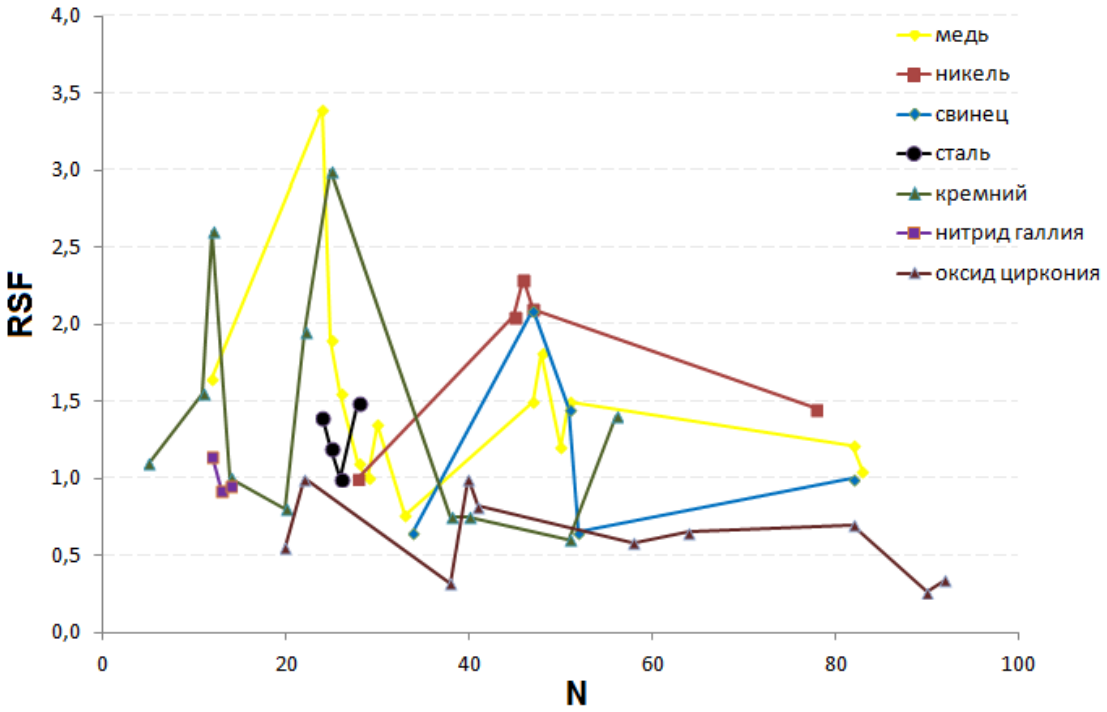


Рисунок 41. Коэффициенты RSF для различных элементов и матриц в зависимости от порядкового номера элемента (N).

Определение содержания U и Th в минералах

При определении содержания U и Th в ловчоррите, метамиктном цирконе, гиацинте и пирохлоре в качестве внутреннего стандарта использовались Pb и Gd, растворы которых добавлялись в исследуемый образец. Массовое содержание добавок составило: Gd, - 2,1%, Pb – 2,1%.

Концентрации U и Th в процентах определялись следующим образом:

$$C_U = \frac{C_X (I_{Ul} + I_{UOl}) I_m}{(I_{Um} + I_{UOm}) I_{add}} RSF_{\frac{U}{X}} \quad , \tag{20}$$

$$C_{Th} = \frac{C_X (I_{Thl} + I_{ThOl}) I_m}{(I_{Thm} + I_{ThOm}) I_{add}} RSF_{\frac{Th}{X}} \quad . \tag{21}$$

Здесь:

I_{Ul} и I_{UOl} – интенсивности U и UO для анализируемого образца,

I_{Um} и I_{UOm} – интенсивности U и UO для модельного образца,

I_m и I_{add} – интенсивности добавки для модельного и анализируемого образцов соответственно.

C_X – массовая концентрация добавки в анализируемом образце

$RSF_{\frac{U}{X}}$ - коэффициент относительной чувствительности урана относительно добавки X (Gd, Pb)

Для примера на **Рисунке 42** приведен участок масс-спектра пирохлора с компонентами U^+, UO^+, Th^+, ThO^+.

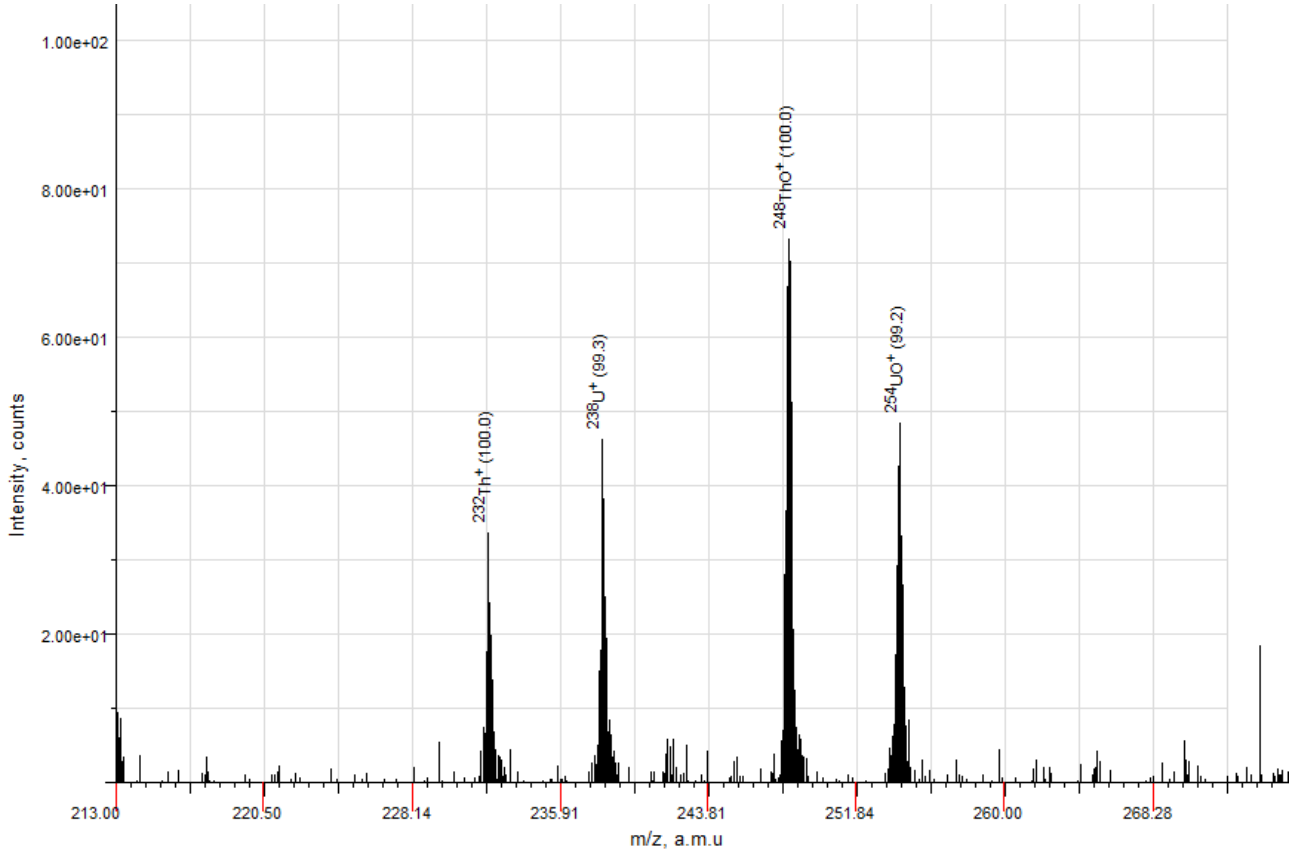


Рисунок 42. Участок масс-спектра пирохлора с компонентами U^+, UO^+, Th^+, ThO^+.

В случае гиацинта в качестве внутреннего стандарта в дополнение к Pb и Gd использовался Zr, содержание которого было близко к 100% (C_{Zr} = 81% по данным ИСП ОЭС) и Pb (2,1%). Кроме того, применялся метод добавок – в пробу гиацинта вводились в виде оксидов Th (1,5%) и U (1,5%).

Концентрации U и Th в процентах определялись следующим образом:

$$C_U = \frac{C_{Zr}(I_{Ug} + I_{UOg})}{(I_{Zrg} + I_{ZrOg})} RSF_{\frac{U}{Zr}} \quad , \tag{22}$$

$$C_{Th} = \frac{C_{Zr}(I_{Thg} + I_{ThOg})}{(I_{Zrg} + I_{ZrOg})} RSF_{\frac{Th}{Zr}} \quad . \tag{23}$$

Здесь:

I_{Ug} и I_{UOg} – интенсивности U и UO для гиацинта

I_{Zrg} и I_{ZrOg} – интенсивности Zr и ZrO для гиацинта.

$RSF_{\frac{U}{Zr}}$ - коэффициент относительной чувствительности U относительно Zr

Поскольку при анализе монолитного образца невозможно реализовать метод добавок, то в случае осколка самарскита в качестве внутреннего стандарта использовался Zr, содержание которого составляло 0,75% (по данным ИСП ОЭС).

При анализе порошков метамиктного циркона, пирохлора, стандарта МАГАТЭ и монолитного осколка самарскита были приготовлены по одной пробе каждого вещества. При анализе ловчоррита были приготовлены две одинаковые пробы, а при анализе гиацинта – 5. В последнем случае проводилось сравнение различных градуировочных подходов: для первых двух образцов использовали метод внутреннего стандарта по Zr, для третьего – метод внутреннего стандарта по свинцу, а для четвертого и пятого – метод добавок. Регистрировались 5-6 масс-спектров для каждой пробы. Из полученных данных определялось среднее значение и S_r. Полученные результаты представлены в **Таблице 28**. Проба гиацинта регистрировалась при следующих рабочих параметрах – длительность импульса 3 мкс, частота следования импульсов 3,2 кГц, напряжение разряда 1100 В, давление 37 Па, вспомогательный катод из алюминия.

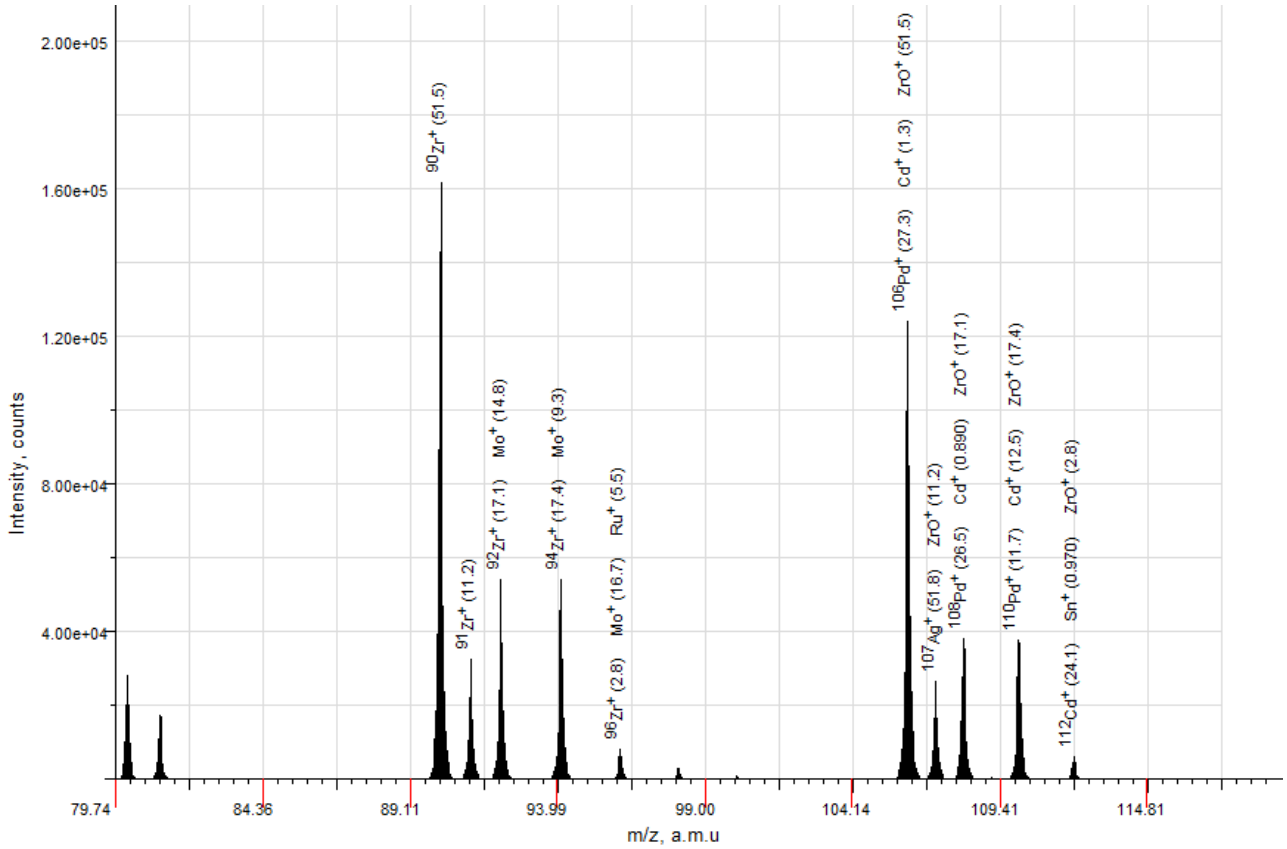
Таблица 28. Содержания U и Th в минералах, определенные с помощью исследуемого метода с применением различных градуировочных подходов (если не оговорено особо, условия измерения: длительность импульса 3 мкс, частота следования импульсов 3,2 кГц, напряжение разряда 1100 В, давление37 Па, AlКПК); n=5, t=2,776, P=0,95

Проба	**U, масс. %**	**Th, масс. %**
Ловчоррит		
Проба 1 (внутренний стандарт Pb)	0,065 ± 0,015	0,520 ± 0,005
Проба 2 (внутренний стандарт Pb)	0,063 ± 0,015	0,500 ± 0,005
Гиацинт		
Проба 1 (внутренний стандарт Zr)	0,040 ± 0,005	0,075 ± 0,005
Проба 2 (внутренний стандарт Zr)	0,038 ± 0,005	0,061 ± 0,005
Проба 3 (внутренний стандарт Pb)	0,044 ± 0,005	0,062 ± 0,005
Проба 4 (метод добавок)	0,047 ± 0,005	0,068 ± 0,005
Проба 4 (метод добавок) после обработки разрядом Длительностью 4,5 мкс, TaКПК	0,045 ± 0,005	0,075 ± 0,005
Проба 5 (метод добавок) без отжига	0,048 ± 0,005	0,083 ± 0,005
Проба 5 (метод добавок) с отжигом (1000 °C, 1 ч)	0,072 ± 0,005	0,120 ± 0,005

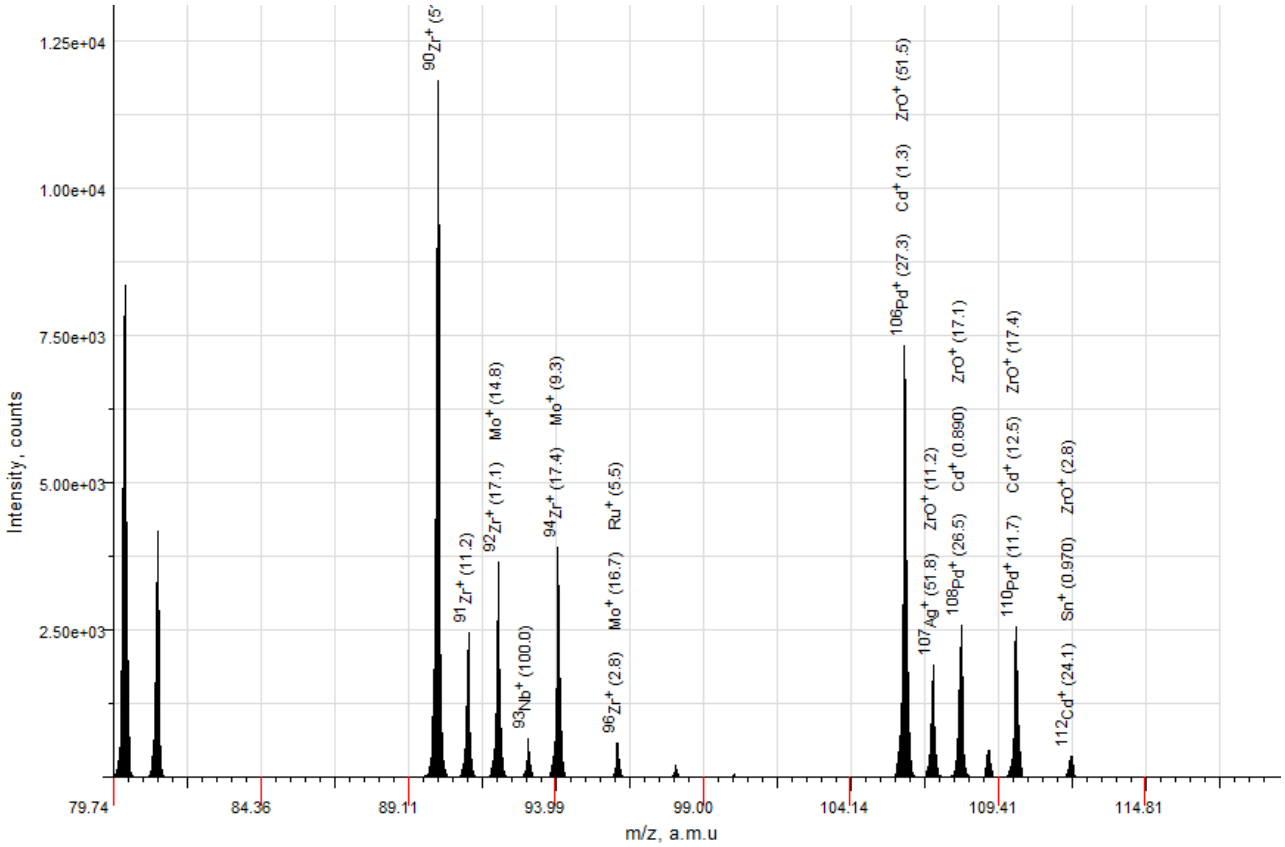
В предварительных экспериментах предпринята попытка снизить долю оксидных компонентов за счет прокаливания пробы и длительной обработки разрядом. В той же таблице

приведены результаты определения урана и тория в гиацинте по методу добавок для двух вариантов пробоподготовки – с обычным прессованием без предварительного прогрева и с прогревом в вакуумной печи в течение 1 часа при температуре 1000 С. В пробу гиацинта было добавлено 1,5% урана, 1,4% тория и 2% свинца. Как видно из **Таблицы 28**, наблюдается удовлетворительное совпадение результатов по гиацинту за исключением данных, полученных после прокаливания пробы, что свидетельствует о наличии разницы в потерях при прокаливании определяемых элементов, входящих в состав добавки и пробы. Поскольку при прокаливании пробы не удалось заметно снизить относительные интенсивности UO^+ и ThO^+ и, в то же время наблюдалось изменение ее стехиометрии, то в дальнейшем прокаливание пробы не использовалось.

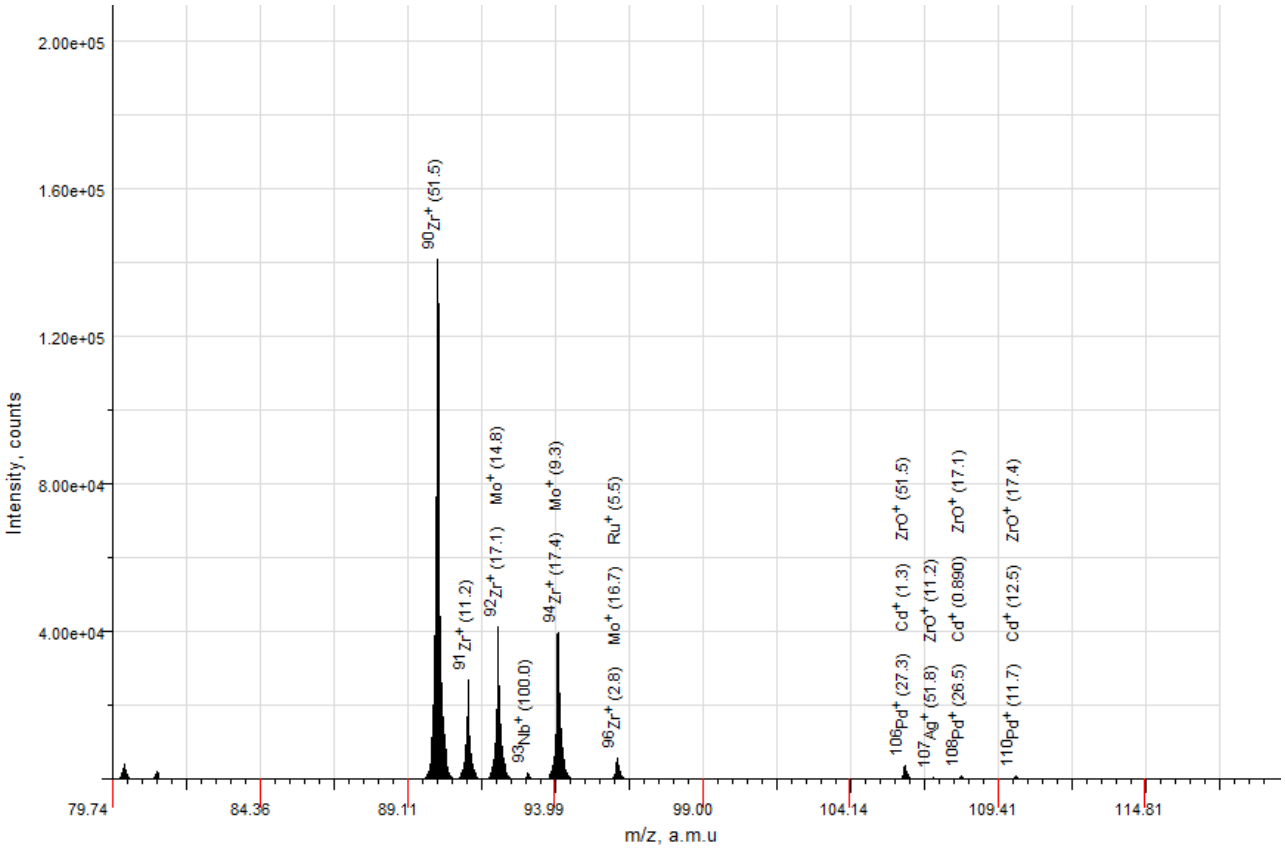
Второй вариант заключался в предварительной обработке пробы (в течение 60 мин) импульсом с увеличенной длительностью – 4,5 мкс, частотой 3,2 кГц, напряжением разряда 1100 В и с вспомогательным катодом из Та. Регистрация масс-спектров осуществлялась при одних и тех же параметрах. На **Рисунке 43** представлены участки масс-спектров, полученные для алюминиевого катода **(а)**, танталового катода до обработки разрядом **(б)** и после обработки **(в)**.



а)



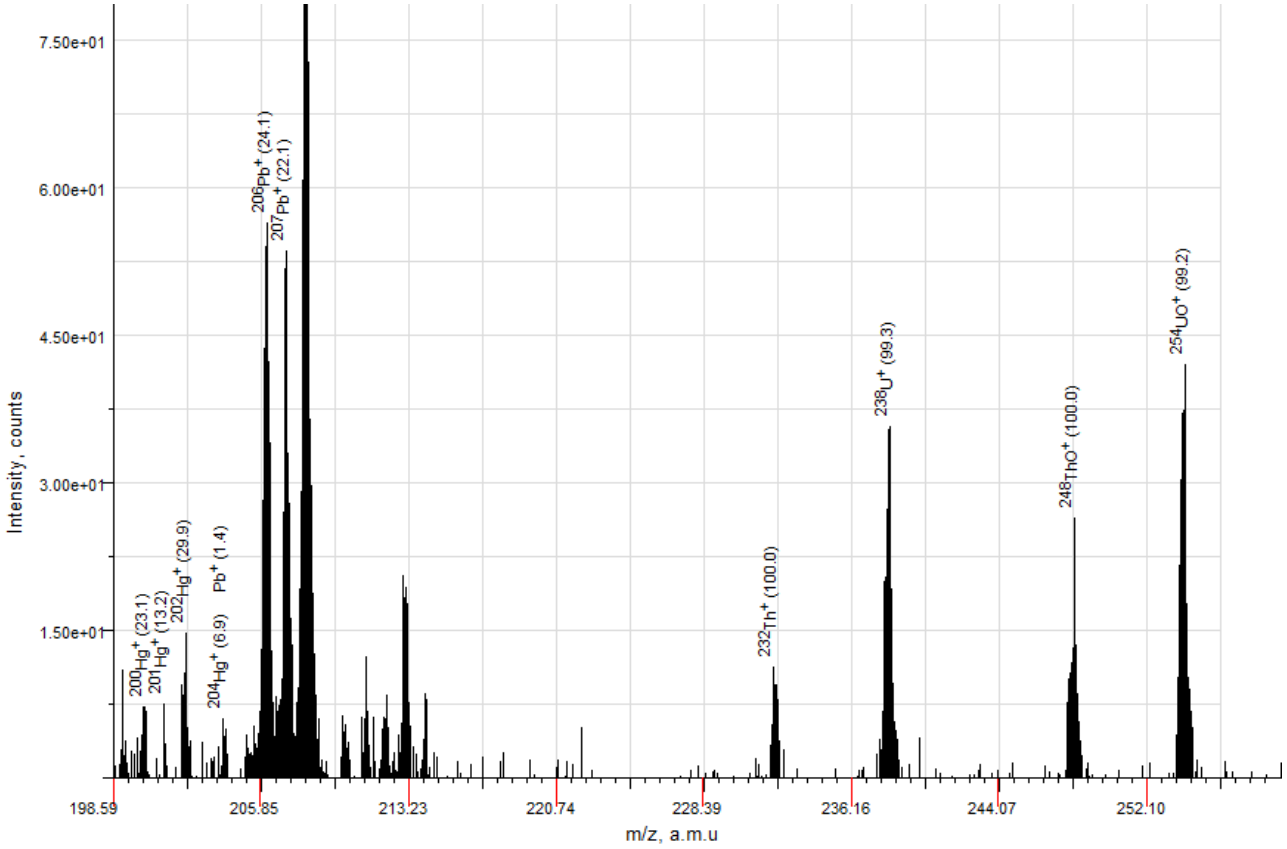
б)



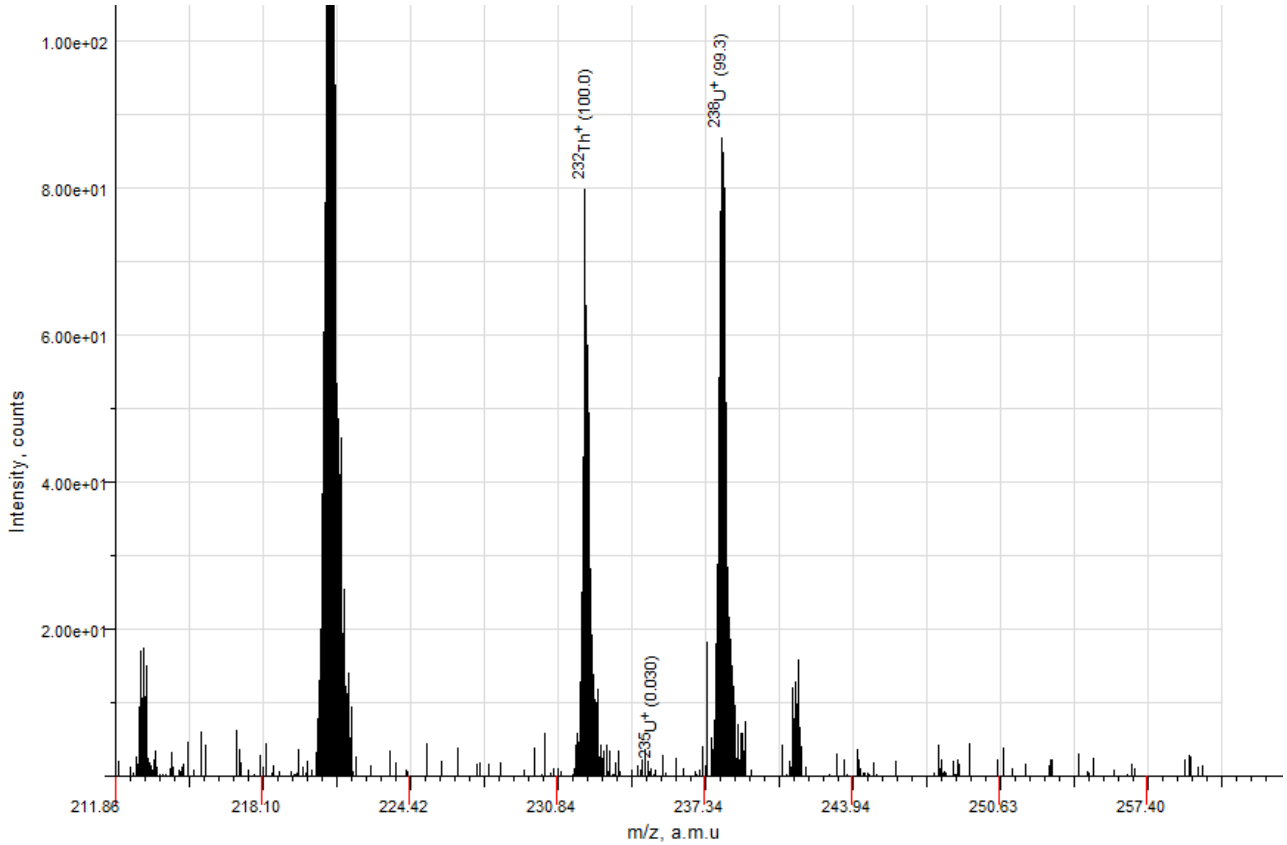
в)

Рисунок 43. Участки масс-спектров гиацинта с компонентами Zr^+ и ZrO^+, полученные для алюминиевого катода (а), танталового катода до обработки разрядом (б) и после обработки (в).

Как видно из **Рисунка 43**, обработка разрядом привела к резкому уменьшению интенсивности ZrO^+ относительно Zr^+. Аналогичная ситуация наблюдается для UO^+ и U^+, ThO^+ и Th^+ - см. **Рисунок 44**. На этом рисунке приведены участки масс-спектров с компонентами урана и тория для алюминиевого катода **(а)** и для танталового **(б)** после обработки пробы разрядом. Этот эффект объясняется изменением стехиометрии пробы – уменьшением содержания кислорода в пробе под воздействием форсированного разряда. В этом случае, эффективность процессов (10, 11) достаточна для эффективного вымывания из газовой фазы кислорода, попавшего туда при распылении пробы. Как видно из **Таблицы 28**, измеренные содержания U и Th после обработки практически не отличались от содержаний, измеренных в обычном режиме. Однако относительные интенсивности (по отношению к цирконию) ряда элементов, таких как Pb, Sr, Ti уменьшились в несколько раз. Поэтому, использование подобной обработки пробы требует проведения дополнительных исследований.



а)



б)

Рисунок 44. Участки масс-спектров гиацинта с компонентами урана и тория для алюминиевого катода (а) и для танталового (б) после обработки пробы разрядом.

Сравнение с другими методами

Как видно из **Таблицы 29**, наблюдается удовлетворительное совпадение результатов, полученных с помощью рассматриваемого метода и ИСП ОЭС. Для ряда минералов концентрации U и Th были оценены также с помощью ЭДС РФА и ЭДС ЭЗМА. Отметим, что данные, полученные с помощью этих методов, носят оценочный характер.

Как видно из **Таблицы 29**, полученные с помощью ЭДС РФА и ЭДС ЭЗМА оценки близки к данным, полученным с помощью GD MS и ИСП ОЭС для самарскита и пирохлора, но заметно отличаются для ловчоррита (по данным рентгеноспектрального микроанализа). Впрочем, данные, для ловчоррита, полученные с помощью рентгеноспектрального микроанализа, также заметно отличаются от результатов, полученных на ИСП ОЭС. Заметные отличия данных по урану для GD MS и ИСП ОЭС связаны, по-видимому, с двумя факторами – потерями урана при пробоподготовке и близостью измеряемых концентраций к пределам обнаружения ИСП ОЭС (0,02%).

Таблица 29. Содержания U и Th (масс. %) в различных пробах, измеренные разными методами

Наименование минералов	Происхождение образцов	Концентрация U, масс. %				Концентрация Th, масс. %			
		ЭЗМА	РФА	ИСП ОЭС	GDMS	ЭЗМА	РФА	ИСП ОЭС	GDMS
Метамиктный циркон	Гранитные пегматиты, Карелия	1,3-2.0	Н.а.	0,07 ± 0,02	0,50 ± 0,02	1,1-2,1	Н.а.	1,40 ± 0,02	1,9 ± 0,1
Ловчоррит (метамиктный ринкит)	Нефелиновые сиениты, Хибины, Кольский п-ов	< 0,1	Н.а.	0,03 ± 0,02	0,06 ± 0,02	1,7-2,9	Н.а.	0,55 ± 0,04	0,51 ± 0,005
Метамиктный самарскит (Y-Fe-ниобат)	Гранитные пегматиты, Карелия	7,3-8,9	2.98	4,61 ± 0,03	5,6 ± 0,7	1,7-2,5	1.4± 0,7	2,0 ± 0,3	2,0 ± 0,4
Пирохлор	Сиениты, Вишневые горы, Юж. Урал	Н.а.	< 0.1	Н.а.	0,32 ± 0,02	Н.а.	0,5± 0,2	Н.а.	0,40 ± 0,02
Гиацинт (кристаллический циркон)	Сиениты, Ильменские горы, Юж. Урал	Н.а.	< 0.1	0,08 ± 0,03	0,042 ± 0,005	< 0,1	Н.а.	Н.а	0,070 ± 0,005
Стандарт МАГАТЭ S-12	Junta de Energia Nuclear, Spain	0,013 ± 0,001 (сертифицированное значение)			0,013 ± 0,002	Н.а.			
Модельный образец №3 (табл. 26)		Н.а.	Н.а.	1,95		Н.а.	Н.а.	3,4	

Пределы обнаружения определялись по критерию 3σ для холостой пробы (образец 1 из **Таблицы 26**) и составили 0,3 ppm для урана и 0,5 ppm для тория (см. **Таблицу 30**), что сравнимо пределами обнаружения для ЛА ИСП МС и НАА. Пределы обнаружения в данном случае лимитировались количеством рассеянных ионов на массах 232, 238, 248 и 254.

Таблица 30. Пределы обнаружения (3σ) U и Th в минералах

Метод	U, ppm	Th, ppm
GDMS	0,3	0,5
ЛА ИСП МС [200]	0,09	0,03
НАА [41]	0,3	0,2

Рассматриваемый метод при анализе минералов может быть использован, конечно, не только для определения U и Th. С его помощью можно определять широкий круг элементов, в частности редкоземельные элементы, что проиллюстрировано участком масс-спектра ловчоррита (**Рисунок 45**). Как видно из рисунка, в ловчоррите регистрируются такие редкоземельные элементы как La, Ce Nd, Sm. Для их количественного определения можно использовать те же подходы, что использовались для определения U и Th.

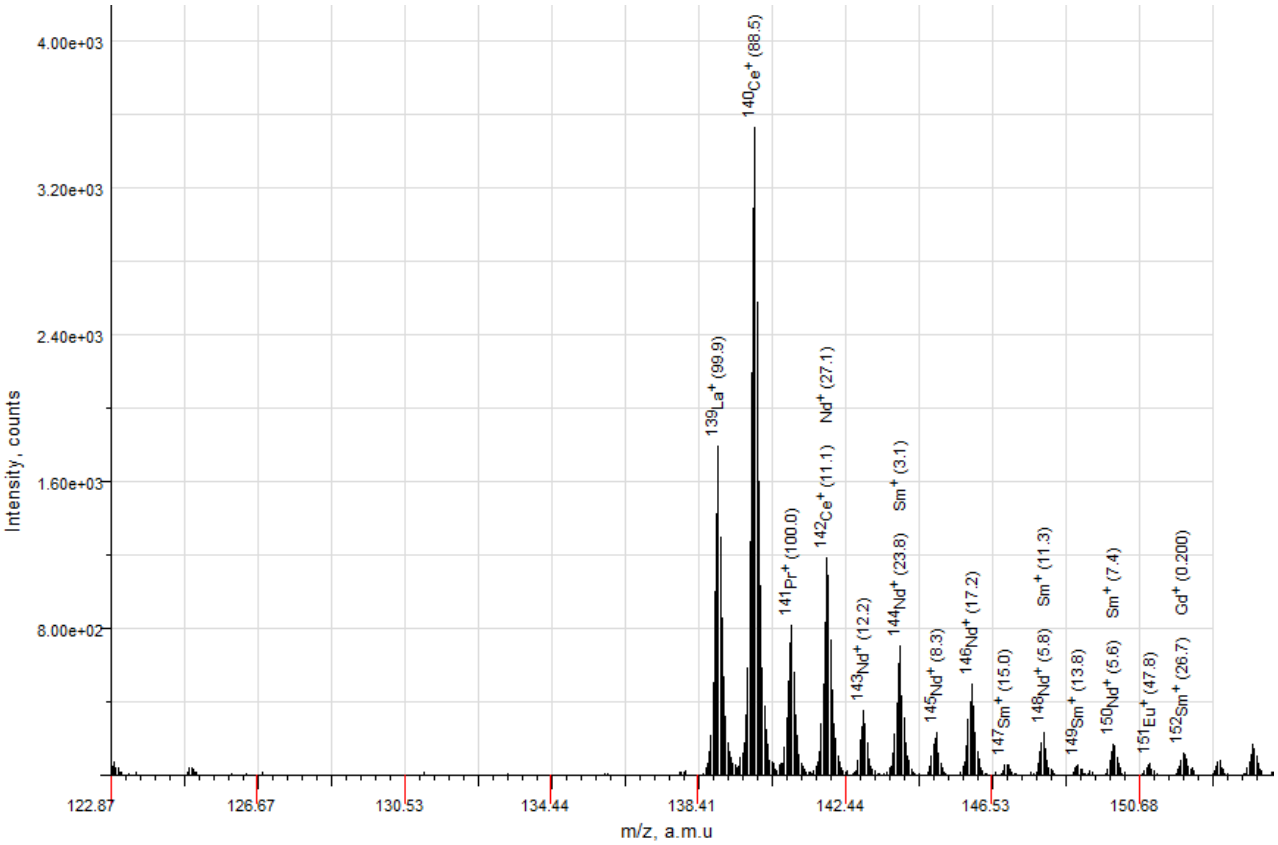


Рисунок 45. Участок масс-спектра ловчоррита с редкоземельными элементами.

Таким образом, показано, что метод GDMS с DC PGD в КПК может быть использован для прямого и быстрого определения содержания U и Th в различных минералах с пределами обнаружения, сравнимыми с пределами для метода ЛА ИСП МС и НАА. В то же время рассматриваемый метод, благодаря компактности и низкому расходу разрядного газа (1 восьмилитровый баллон на 3-6 месяцев) может использоваться вне оборудованных лабораторий. Приведенные результаты нашли отражение в статье [202].

7.2. Изотопный анализ

7.2.1. Изотопный анализ минералов. Определение изотопных соотношений U, Pb

В настоящем разделе рассмотрены возможности использования исследуемого метода для прямого изотопного анализа твердотельных проб. В предварительных экспериментах использовался образец оксида урана с известным изотопным составом урана (содержание ^{235}U – (1,8 ± 0,03)%) St1, предоставленный Радиевым институтом. Была обнаружена дискриминация изотопов 235 и 238 как по скорости диффузии, так и по скорости взаимодействия с кислородом, что выражается в зависимости изотопного соотношения от времени задержки и формы (элементная или оксидная). В связи с этим возможно работать в двух режимах. Первый: при большой задержке выталкивающего импульса (160 мкс) с высокими сигналами урана, а, следовательно, низкой статистическойпогрешностью, но имея систематическую погрешность из-за указанной дискриминации и, следовательно, при этом необходимо применять изотопную

градуировку (См. **Рисунок 46**). В этом случае экспериментальная погрешность измерений содержания ^{235}U (0,20%) оказалась близка к статистической (0,17%), пропорциональной 1/√N, где N – количество зарегистрированных ионов для данного (235-го) изотопа. Либо можно работать во втором режиме, при малых задержках (80 мкс) без изотопной градуировки, но с большей случайной погрешностью. В дальнейшем использовались оба подхода.

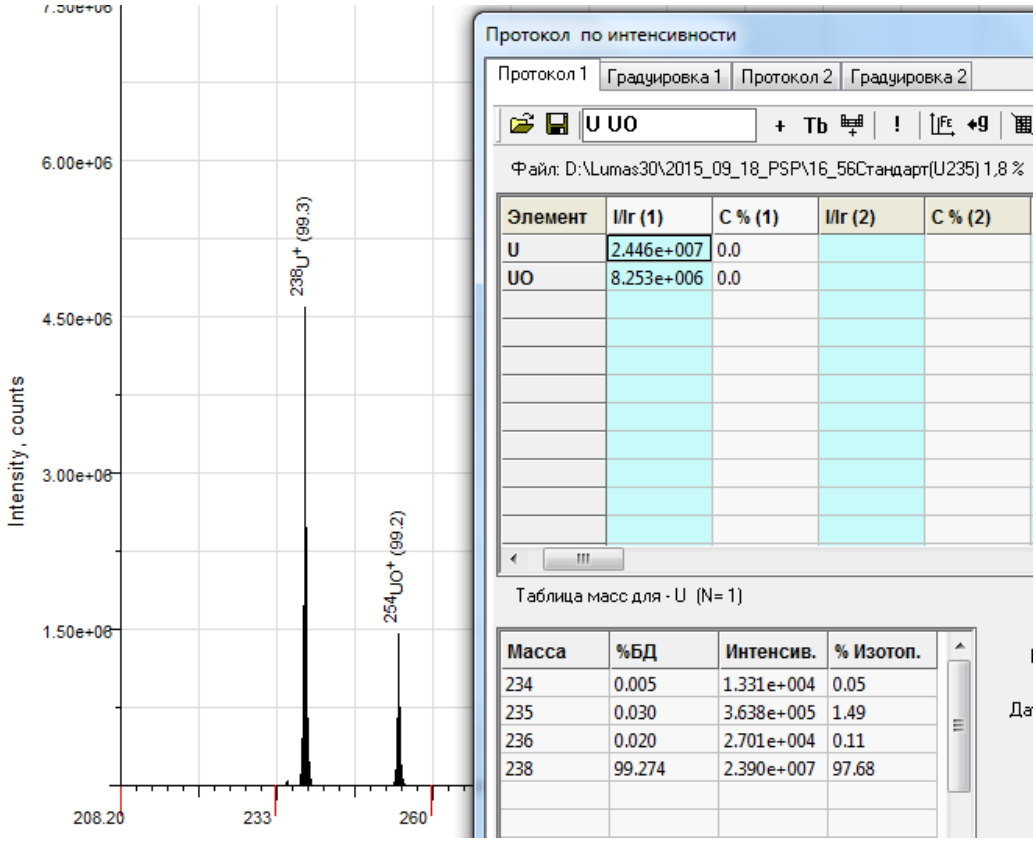


Рисунок 46. Спектр и интенсивности изотопов урана, полученные для стандартного образца St1. Время задержки – 160 мкс.

Для оценки возможности прямого изотопного анализа рассматриваемым методом без изотопной градуировки были определены средние значения и относительное стандартное отклонение содержания ^{235}U для модельного образца и для пирохлора, а также отношения содержаний изотопов свинца (их относительная концентрация может меняться довольно значительно, поскольку ^{208}Pb, ^{206}Pb и ^{207}Pb - радиогенные изотопы, которые являются конечными продуктами распада урана и тория) в гиацинте с добавкой свинца и в цирконе. Точность определения содержания ^{235}U в первую очередь определялась его концентрацией в пробе. Если для модельного образца (концентрация урана – 2,6%) относительная погрешность определения содержания ^{235}U по критерию 3σ составила 1,5% (измеренная концентрация ^{235}U – 0,73 ± 0,01%), то, например, для пирохлора (концентрация урана – 0,32%) – 6% (измеренная концентрация ^{235}U – 0,76 ± 0,05%). Как видно из приведенных результатов (**Таблица 31**), полученные значения для ^{235}U в пределах экспериментальной погрешности совпадают с

природным содержанием ^{235}U (0,72%). Результаты, полученные для свинца, представлены в **Таблице 32**. Там же приведены диапазоны отношений $^{208}Pb/^{206}Pb$ и $^{207}Pb/^{206}Pb$, определенные в работе [106] в различных стеклах с помощью метода ЛА ИСП МС с мультиколлекторным детектором. Как видно из **Таблицы 32** для свинца, как и для урана, относительная погрешность определения возрастала с уменьшением концентрации. Однако, несмотря на ее сравнительно большую величину, измеренные в настоящей работе отношения $^{208}Pb/^{206}Pb$ и $^{207}Pb/^{206}Pb$ не выходят за пределы соответствующего диапазона определенного в работе [106]. Все это свидетельствует об отсутствии значимой систематической погрешности, превышающей случайную даже при отсутствии изотопной градуировки.

Таблица 31. Среднее содержание ^{235}U и относительное стандартное отклонение в модельном образце и пирохлоре; n=5, t=2,776, P=0,95

Проба	Содержание ^{235}U	S_r
Модельный образец (2,6% U)	0,73 ± 0,01 %	1,5%
Пирохлор (0,32% U)	0,76 ± 0,05 %	6%
Содержание в природе	0,72005 ± 0,00004 %	0,005%

Таблица 32. Измеренные отношения $^{208}Pb/^{206}Pb$ и $^{207}Pb/^{206}Pb$ для гиацинта и циркона; n=5, t=2,776, P=0,95

Проба	$^{208}Pb/^{206}Pb$	$^{207}Pb/^{206}Pb$
Гиацинт с добавкой свинца (2,2%)	2,057 ± 0,012	0,841 ± 0,006
Циркон (0,05%)	2,04 ± 0,04	0,921 ± 0,020
ЛА ИСП МС в стеклах [106]	(1,8156-2,1209) ± 0,0010	(0,7769-0,9009) ± 0,0015

7.2.2. Изотопный анализ Чернобыльских микрочастиц

Возможен и более стандартный подход, подобный смешиванию с проводящим порошком, применяемом в разряде постоянного тока. Но в этом случае предлагается проводить не перемешивание, а запрессовывание микрочастиц анализируемого материала на поверхность проводящего порошка. При анализе микрочастиц такой подход становится оправданным, поскольку с одной стороны позволяет снизить интенсивность оксидной компоненты, но в то же время сигналы пробы остаются довольно высокими. Рассмотрение предлагаемого подхода проводится на примере Чернобыльских микрочастиц.

После аварии на Чернобыльской АЭС были отобраны многочисленные пробы так называемых «топливосодержащих масс» (ТСМ) или чернобыльских «лав» и «горячих» частиц (пылевидных твердых высокорадиоактивных частиц). Данные образцы различны по своему фазовому и химическому составу – это UO_2, различные твердые растворы $(Zr,U)O_2$ с широкой вариацией концентраций циркония и урана, кристаллы $(Zr,U)SiO_4$ с зональностью по урану. Изучение чернобыльских образцов имеет важное прикладное значение для иммобилизации

актиноидов и понимания геохимического поведения высокорадиоактивных минеральных фаз в окружающей среде [203,204].

Особый интерес представляет изотопный анализ урана в чернобыльских образцах, поскольку в литературе опубликованы неожиданные результаты $^{238}U/^{235}U$. В работе [205] были исследованы горячие частицы, извлеченные из проб почвы, и получены аномально низкие результаты изотопного отношения урана, в которых значение $^{238}U/^{235}U$ составляло от 2,75, что соответствовало бы обогащению 27% ^{235}U. Авторы предположили, что источником этого высокообогащенного U являются четыре разрушенных блока ЧАЭС. Отметим, что такое высокое обогащение (~20%) используется, например, для реакторов на быстрых нейтронах, однако «свежее» РБМК топливо обычно обогащено 2% ^{235}U. Авторы работы [206] переоценили ранее полученные результаты, объяснив такое низкое значение $^{238}U/^{235}U$ неполным растворением урана в горячих частицах. Однако в работе [207] представлены противоречивые данные. Авторы не обнаружили доказательств зависимости изотопного соотношения урана от процесса растворения и полученные ими результаты $^{238}U/^{235}U$ при анализе чернобыльского топлива являются слишком высокими (~133). В то время как авторами статьи [208] при анализе чернобыльских «лав» не было обнаружено никаких аномальных значений $^{238}U/^{235}U$.

Чернобыльские образцы очень редкие из-за трудностей и опасностей, с которыми был связан отбор этих проб, а состав каждой частицы уникален, таким образом, прямой анализ концентрации и изотопии урана в чернобыльских микрообразцах без сильного разрушения является актуальной задачей. (Так как есть возможность проанализировать образец не одним методом, а также повторить анализ, если необходимо.) Поэтому несомненным преимуществом метода GDMS является возможность прямого анализа различных твердотельных материалов без процедур растворения, концентрирования и др., что помимо частичного сохранение пробы, обеспечивает безопасность для оператора при работе с радиоактивными веществами, а также снижает количество жидких отходов.

Актуальность прямых методов и особенности применения ЛА ИСП МС и ВИМС для анализа микрочастиц рассмотрены ранее. TIMS в случае изотопного анализа микрочастиц можно также отнести к прямым методам, поскольку предварительно отобранные с помощью SEM с ЭЗМА [209], либо с помощью метода fission track (FT-TIMS) [210], микрочастицы располагают прямо на нити накаливания в TIMS без предварительного перевода в раствор. В работе [209] для анализа эталонных частиц оксида урана (< 1мкм) с разной степенью обогащения ^{235}U использовался SEM микроманипулятор и TIMS. Точность определения соотношения $^{235}U/^{238}U$ составила 1-2%.

В данной работе был проанализирован набор «горячих» частиц Ch1-Ch4, собранных после аварии на Чернобыльской АЭС, а так же образец с известным содержанием ^{235}U – 1,80 ±

0,03% - St1. Все перечисленные образцы представляли собой непроводящие оксидные пробы. В процессе пробоподготовки микрочастицы были запрессованы в порошок никеля или алюминиевую фольгу. Полученные таким образом металлические таблетки с впрессованными микрочастицами устанавливались в разрядную ячейку с КПК для проведения измерений. В качестве материала вспомогательного катода использовался высокочистый алюминий и тантал. На **Рисунке 47** представлен образец микрочастицы Ch1, впрессованной в алюминиевую фольгу, после распыления (1) и образец с известным содержанием ^{235}U на никелевой подложке после распыления (2). Расположение микрочастицы отмечено стрелкой.

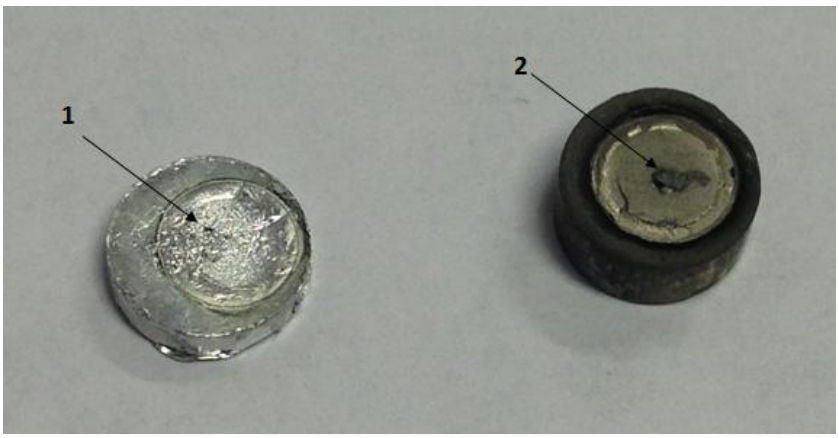
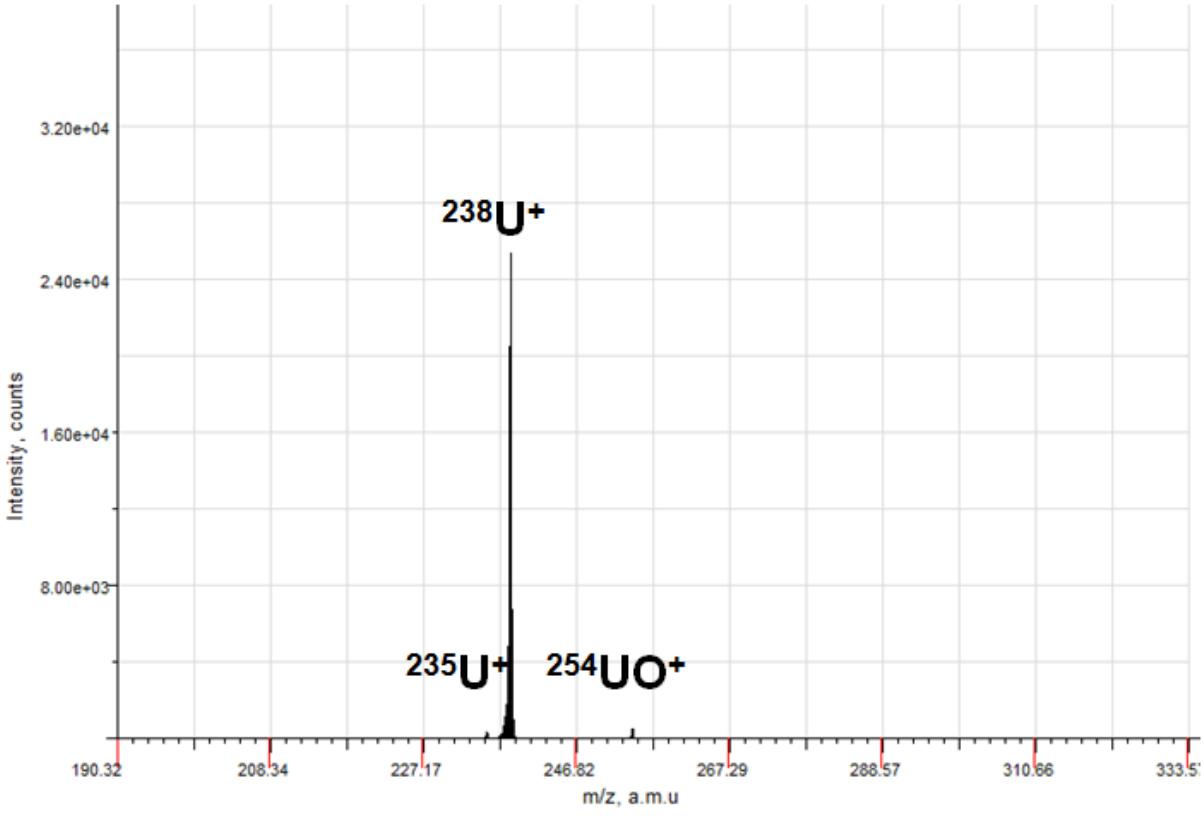


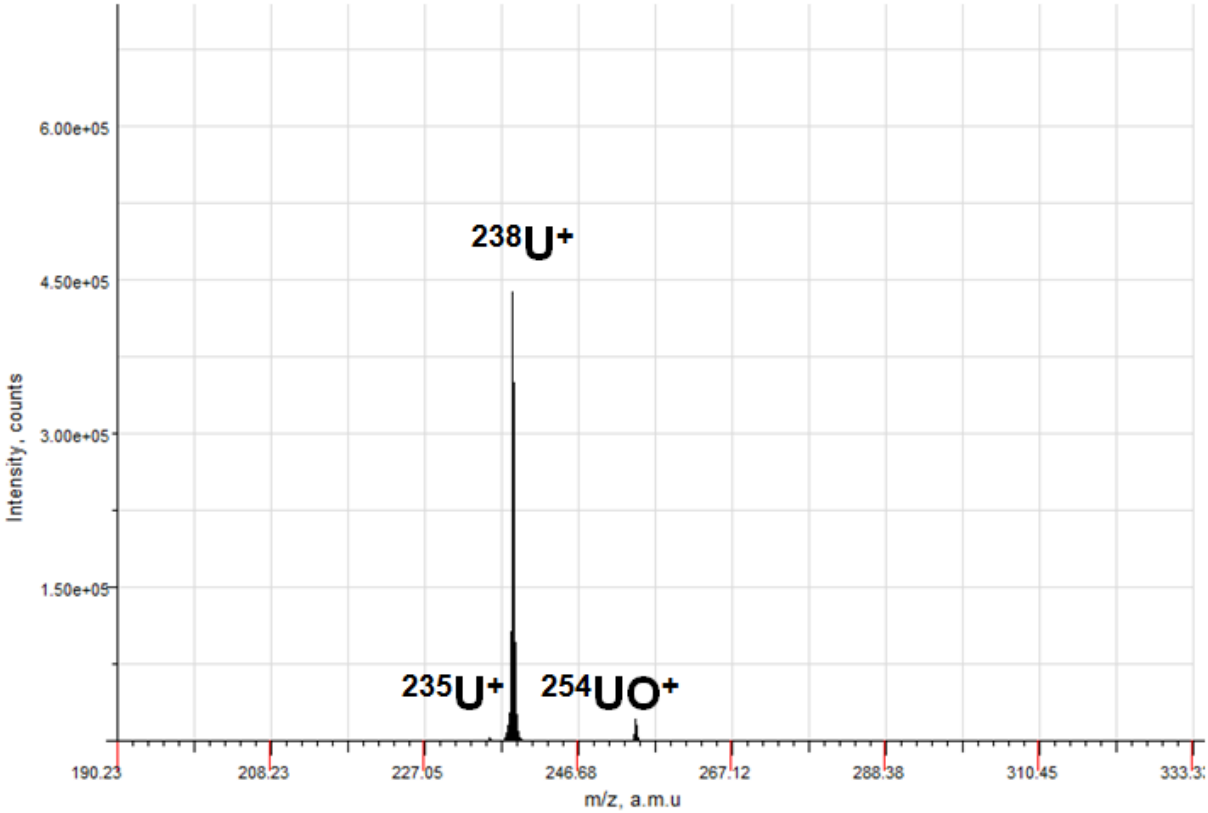
Рисунок 47. Образцы после распыления: микрочастица Ch1, впрессованная в алюминиевую фольгу – 1, образец St1на никелевой подложке - 2.

В предварительных экспериментах использовались разные материалы катода (Al и Ta) и подложки (никелевый порошок и алюминиевая фольга). Как уже обсуждалось ранее, при распылении оксидных проб в тлеющем разряде в масс-спектрах помимо пиков U^+ присутствуют оксидные кластеры состава UO^+, что обусловлено распылением кислорода из пробы.

Наличие оксидных компонент ухудшает аналитические характеристики рассматриваемого метода – снижается воспроизводимость, поскольку аналит распределяется по нескольким формам. С другой стороны, использование оксидных форм может послужить дополнительным инструментом для определения изотопных соотношений и применяться для подтверждения правильности измерения изотопных соотношений для U по элементным пикам. На **Рисунке 48 (а, б)** приведены участки масс-спектров для чернобыльской микрочастицы Ch1 для алюминиевого катода и двух вариантов основы – Ni и Al, а в **Таблице 33** – относительные интенсивности UO^+/U^+ для разных вариантов катода и подложки. Как видно из **Таблицы 33** и **Рисунка 48**, наилучшее соотношение UO^+/U^+ удается реализовать для алюминиевой подложки с алюминиевым катодом. Этот эффект можно объяснить известным фактом уменьшения десорбции воды и сорбированных газов с поверхности разрядной ячейки за счет напыления алюминия.



а)



б)

Рисунок 48. Участки масс-спектров Чернобыльской частицы Ch1 а) - с катодом и основой из Al и б) - с катодом из Al и основой из Ni. Задержка выталкивающего импульса – 200 мкс.

Таблица 33. Влияние материала подложки и катода на отношение интенсивностей UO^+/U^+

Материал подложки и катода	Отношение интенсивностей UO^+/U^+
Ni (Al катод)	0,065
Ni (Ta катод)	0,050
Al (Al катод)	0,028

\Кроме материала катода и подложки относительная величина оксидной компоненты UO^+/U^+ зависит и от времени пребывания детектируемого изотопа в разрядной ячейке τ_d. В свою очередь, величину τ_d можно регулировать выбором времени задержки τ_i выталкивающего импульса относительно импульса разряда. В этом случае уменьшение τ_i приводит к уменьшению времени пребывания иона в газовой фазе и, соответственно, к уменьшению вероятности реакции:

$$U^+ + O \rightarrow UO^+ \quad , \qquad (24)$$

что уменьшает относительные интенсивности оксидных компонентов.

Для минимизации статистической погрешности, пропорциональной $1/\sqrt{N}$, где N – количество зарегистрированных ионов для данного (235-го) изотопа, необходимо использовать задержки τ_i позволяющие получить максимальную интенсивность для U^+. На **Рисунке 49** представлена зависимость интенсивности U^+ и UO^+ от τ_i, полученная для никелевой подложки, алюминиевого вспомогательного катода и образца St1.

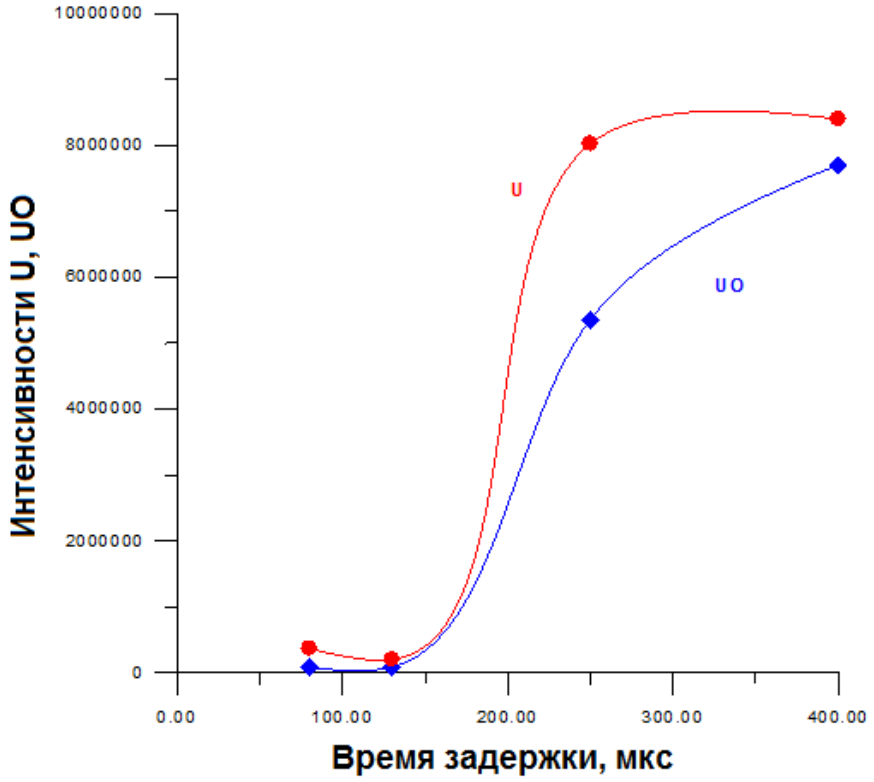


Рисунок 49. Зависимость общих интенсивностей U и UO от задержки выталкивающего импульса τ_i.

Из нее видно, что оптимальная область значений τ_i, при которой интенсивность U^+ максимальна, а интенсивность UO^+ минимальна, лежит в области 180-250 микросекунд.

Иная картина наблюдается для измеренных интенсивностей $^{235}U^+/^{238}U^+$ и $^{251}UO^+/^{254}UO^+$. На **Рисунке 50** видно, что при малых задержках (80-130 мкс) наблюдается небольшое плато значений изотопных соотношений, наиболее близкое к реальному значению для St1, а далее следует монотонное уменьшение значений изотопных соотношений. Этот эффект связан с разными коэффициентами диффузии изотопов ^{235}U и ^{238}U. Как видно из **Рисунка 50** наблюдается и систематическое различие в отношениях интенсивностей $^{235}U^+/^{238}U^+$ и $^{251}UO^+/^{254}UO^+$, что связано, по-видимому, с различием в скоростях реакций:

$$^{235}U^+ + ^{16}O \rightarrow ^{251}UO^+, \qquad ^{238}U^+ + ^{16}O \rightarrow ^{254}UO^+$$

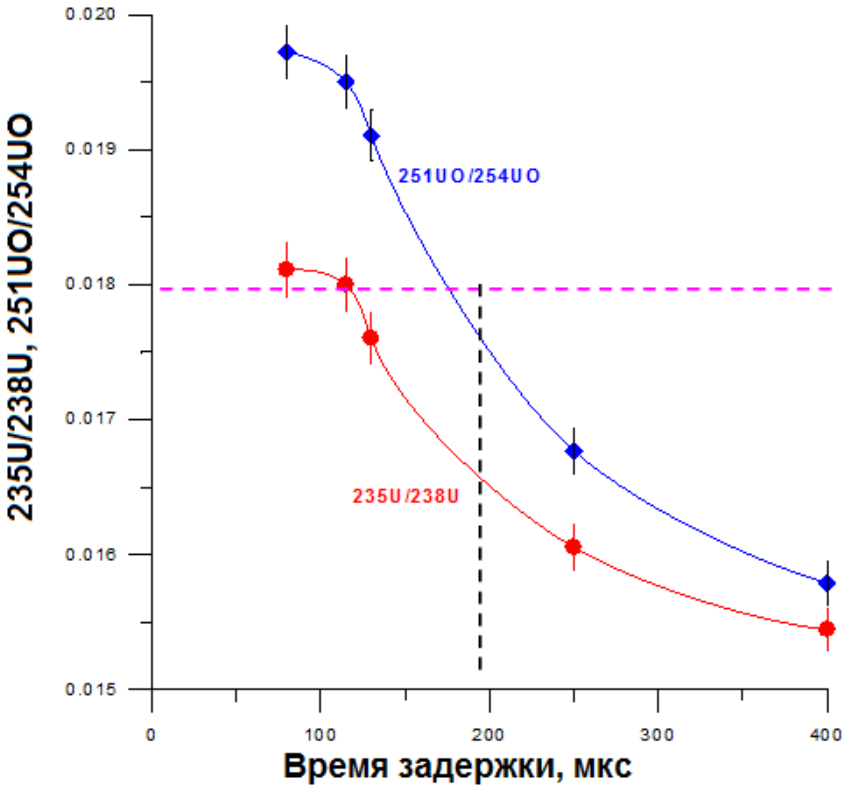


Рисунок 50. Зависимость изотопных соотношений $^{235U}/^{238}U$ и $^{251}UO/^{254}UO$ от времени задержки выталкивающего импульса τ_i . Горизонтальная пунктирная линия – содержание ^{235}U в St1, вертикальная – величина τ_i, использованная при изотопном анализе чернобыльских микрочастиц.

Как видно из **Рисунка 50**, использование малых τ_i (80-130 мкс) позволяет проводить изотопный анализ без использования изотопной градуировки, поскольку при таких задержках отношения интенсивностей $^{235}U^+/^{238}U^+$ и $^{251}UO^+/^{254}UO^+$ совпадают с известными изотопным содержанием ^{235}U для St1. Следует отметить, что при задержках 130-250 мкс можно использовать значения изотопных соотношений для UO^+ в качестве дополнительного

подтверждения правильности измерения изотопных соотношений для U^+, так как в этой области задержек значения изотопных соотношений для U^+ и UO^+ отличаются слабо. Однако, интенсивности для UO^+ существенно ниже, чем интенсивности U^+, что увеличивает статистическую погрешность определения при использовании UO^+ для изотопного анализа.

На измеренные изотопные соотношения так же влияет величина периода следования разрядных импульсов T_i. На **Рисунке 51** представлены зависимости отношения $^{235}U/^{238}U$ и $^{251}UO^+/^{254}UO^+$ от T_i. Как видно из **Рисунка 51**, наблюдается слабая зависимость отношения $^{235}U/^{238}U$ и $^{251}UO/^{254}UO$ от T_i, связанная с существованием вклада в интенсивность U^+ атомов урана, распыленных в предыдущем импульсе. Для ранее распыленных атомов время пребывания атомов в газовой фазе τ_d существенно больше, чем величина τ_d для следующего импульса, что увеличивает фракционирование изотопов урана, связанное с диффузией. При увеличении периода T_i влияние предыдущего импульса, как видно из **Рисунка 51**, исчезает, поскольку атомы урана успевают диффундировать на стенки разрядной ячейки. Впрочем, поскольку эта зависимость слаба, а интенсивность ^{235}U довольно существенно уменьшалась при увеличении периода T, то последующие измерения проводились при периоде T_i = 0,3 мс. На **Рисунка 52** представлен спектр одной из чернобыльских микрочастиц, на котором хорошо видны оба определяемые изотопа как в элементной, так и в оксидной формах.

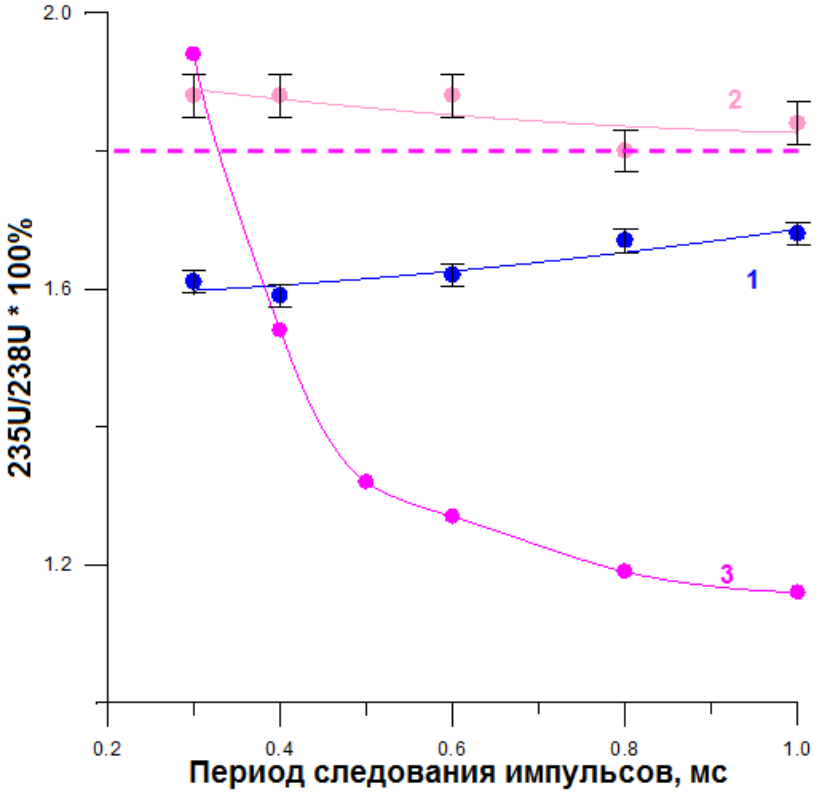
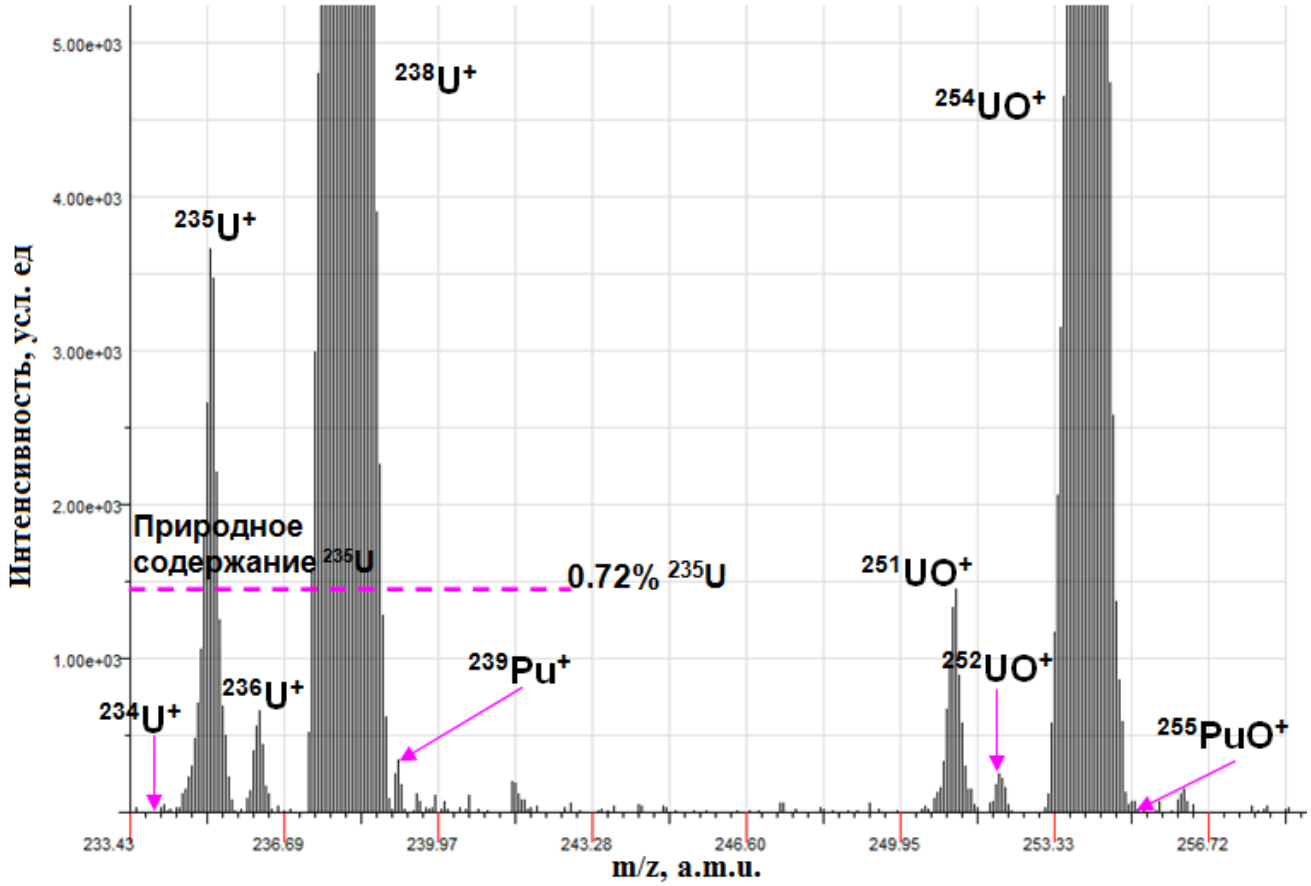


Рисунок 51. Зависимость отношений интенсивности $^{235}U/^{238}U$ от периода следования разрядных импульсов для U^+ - кривая 1 и для UO^+ - кривая 2. Кривая 3 – зависимость интенсивности U^+ от периода. τ_i = 200 мкс. Проба St1. Пунктирная прямая – содержание ^{235}U в St1.



Рисунка 52. Масс-спектр чернобыльской микрочастицы Ch1. Пунктиром отмечено природное содержание ^{235}U.

О техногенном происхождении материала свидетельствует наличие компоненты ^{236}U , ^{239}Pu, а также содержание 235 изотопа, заметно превышающее природное (отмечено пунктиром).

Для определения относительных изотопных содержаний ^{235}U и ^{236}U был выбран режим, характеризующийся максимальной интенсивностью при наличии систематической погрешности для относительного содержания ^{235}U - 10% (см. **Рисунок 50**). Эта погрешность компенсировалась с помощью изотопной градуировки по пробе известного состава St1. Поскольку образцы с известным содержанием ^{236}U отсутствовали, то поправка для ^{236}U не вводилась. Впрочем, ее величина не должна превышать относительную погрешность определения для ^{236}U. Полученные результаты представлены в **Таблице 34**.

Таблица 34. Результаты изотопного анализа чернобыльских проб (время накопления – 5 мин. τ_i = 200 мкс, давление – 45 Па, длительность разрядного импульса – 4 мкс, частота следования импульсов – 3,2 кГц)

Проба	^{235}U/^{238}U, %	^{236}U/^{238}U, %
Ch1	1,88±0,02	0,271±0,015
Ch2	1,73±0,02	0,052±0,005
Ch3	1,73±0,02	0,050±0,005
Ch4	1,99±0,02	0,252±0,015

Как видно из **Таблицы 34**, в то время как относительные изотопные концентрации ^{235}U близки к друг другу и к содержанию ^{235}U в необлученном топливе (2%), концентрация ^{236}U меняется довольно значительно. Это, по-видимому, связано с существенно различным временем облучения исследуемых микрочастиц в реакторе. Относительная случайная погрешность определения ^{235}U составила 1%, что сравнимо (или даже лучше) с другими методами изотопного анализа микрочастиц [104,106,108,113]. Величина этой погрешности определялась количеством зарегистрированных ионов (статистическая погрешность), поэтому ее в, принципе, можно несколько уменьшить, увеличив время накопления с 5 мин до 20-30 мин. Впрочем, относительная случайная погрешность для отношения $^{235}U/^{238}U$ для образца St1 составила значительно меньшую величину – 0,2%, поскольку интенсивность ^{238}U для этого образца более чем на порядок превышала соответствующие интенсивности для чернобыльских проб. Эта величина также определялась в основном статистической погрешностью, т.е. количеством зарегистрированных ионов.

Таким образом, предложенный метод изотопного анализа микрочастиц позволяет не только быстро провести сам анализ, но и достичь относительной случайной погрешности определения ^{235}U ниже 1%, что является весьма конкурентноспособной величиной.

Полученный опыт анализа чернобыльских микрообразцов позволит создать методику анализа облученного ядерного топлива, а также различных его производных (аварийное топливо, осадки после растворения, диспергированное топливо и др.).

В заключение настоящей главы отметим, что предложенная методология в принципе позволяет определять элементный и изотопный состав любых оксидных порошков с минимальной пробоподготовкой и может быть использована в различных областях науки и техники.

8. Детектирование структуры сапфира с помощью DC PGD TOFMS

Значительно больший интерес для анализа диэлектриков представляют подходы, позволяющие избежать измельчения и прессования пробы. Как уже отмечалась, при попытке использовать систему DC PGD с масс-спектрометром для непосредственного распыления и элементного анализа монолитных образцов сапфира было обнаружено, что при используемым давлениях (существенно ниже давления, применяемого в варианте GDOES) формирование проводящего слоя и распыление сапфира носят неустойчивый характер. Для облегчения формирования устойчивого проводящего слоя в настоящей работе предложено использовать предварительное напыление слоя металла, заведомо большего по толщине, чем образующийся поверхностный слой. Таким образом, после стравливания металлического покрытия остается сформированный слой, который дальше смещается по мере распыления пробы.

Для этого на поверхность диэлектрических проб сапфира и плавленого кварца с помощью вакуумного напыления (Gatan PECS, в междисциплинарном ресурсном центре СПбГУ по направлению «Нанотехнологии») были нанесены пленки алюминия и тантала толщиной 30-200 мкм.

Применение предварительного напыления пленки тантала толщиной 200 нм на поверхность плавленого кварца позволило получить высокие сигналы пробы (интенсивность в пакете - $3{,}08 \cdot 10^3$), свидетельствующие о ее эффективном распылении. На **Рисунке 53** представлена полученная зависимость интенсивности компонента $^{28}Si^+$ от времени распыления.

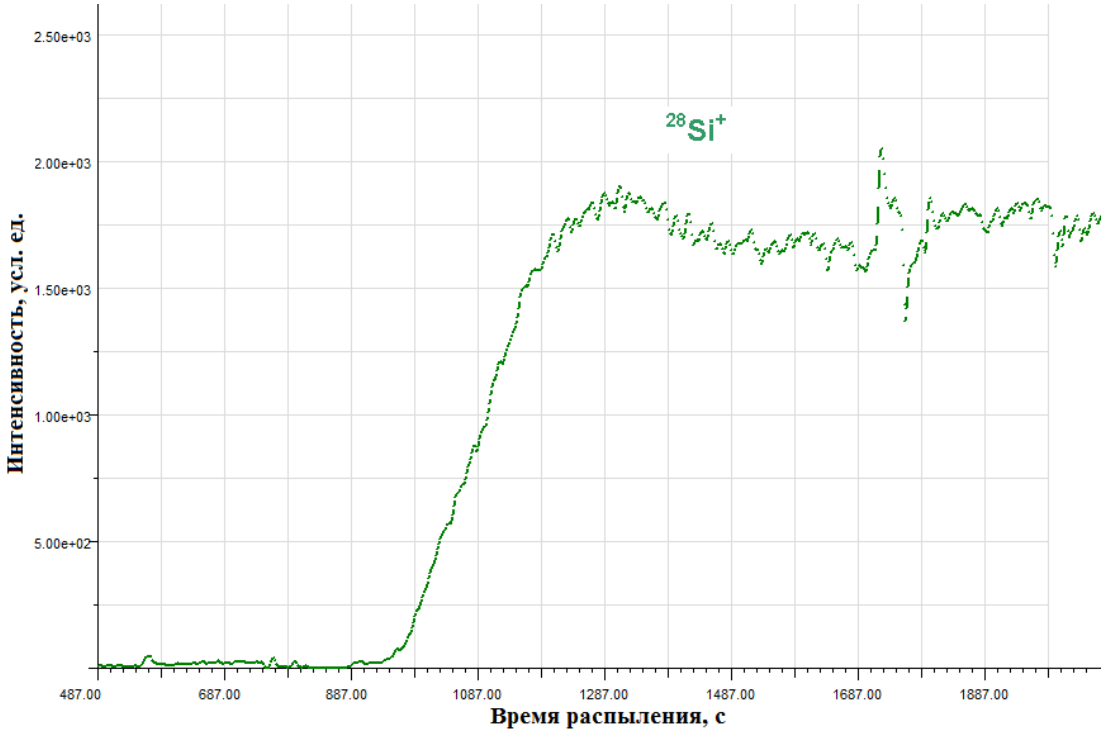


Рисунок 53. Зависимость интенсивности $^{28}Si^+$ от времени при распылении плавленого кварца.

Распыление проводилось при следующих рабочих параметрах: частота – 3,2 кГц, длительность импульса – 3,5 мкс, время задержки – 160 мкс, давление – 44 Па, материал вспомогательного катода – тантал. Отметим, что получаемые для диэлектрической пробы интенсивности всего на 1 порядок меньше, чем интенсивности, характерные для распыления полупроводников, и сопоставимы с интенсивностями для измельченных диэлектриков (см. **Таблицу 7** в разделе 2.2.2).

Аналогичный подход был использован для образцов монокристалла сапфира. В качестве пробы использовалась пластинка сапфира толщиной 1 мм с ориентацией 012 с напыленным слоем алюминия толщиной 30 нм. Положение основных осей данной ориентации сапфира относительно его поверхности показано на **Рисунке 54**.

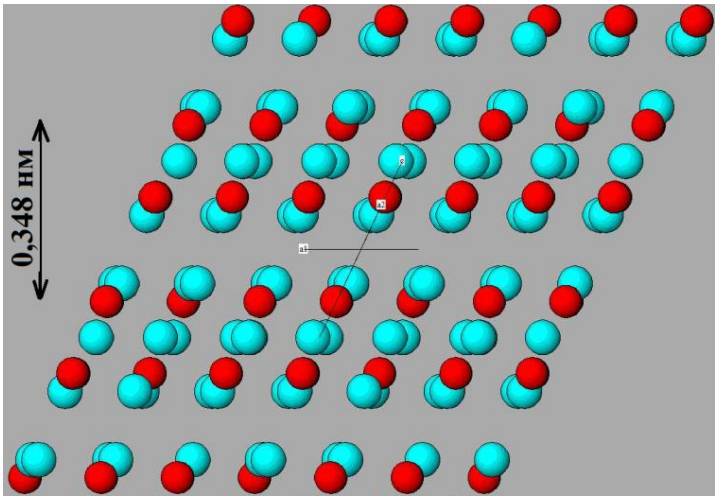


Рисунок 54. Изображение кристаллической решетки сапфира ориентации 012 в плоскости, перпендикулярной плоскости пробы.

На **Рисунке 55** представлены зависимости интенсивности $^{27}Al^{+}$ от времени распыления. Записывались пакеты, состоящие из суммы 4000 спектров, полученных с частотой следования импульсов = 3,2 кГц, длительностью импульса τ_i = 5 мкс и давлением 45 Па.

Как видно из **Рисунка 55**, после распыления слоя алюминия его интенсивность падает (из-за меньшей скорости распыления сапфира по сравнению с металлическим алюминием), но остается достаточно высокой. При распылении сапфира возникают периодические колебания (с биениями) интенсивности $^{27}Al^{+}$. Эти колебания наблюдаются не только для алюминия, но с некоторым сдвигом по фазе и для других ионов. При уменьшении размеров пакета (с 4000 до 2000 спектров) и соответствующем увеличении временного и пространственного разрешения биения, как видно из **Рисунка 56** пропадают, а амплитуда периодических колебаний увеличивается. На этом рисунке приведены зависимости интенсивности $^{27}Al^{+}$ и $^{181}Ta^{+}$ от времени распыления для пластинки сапфира (ориентация 012), на которую была напылена пленка тантала толщиной 200 нм.

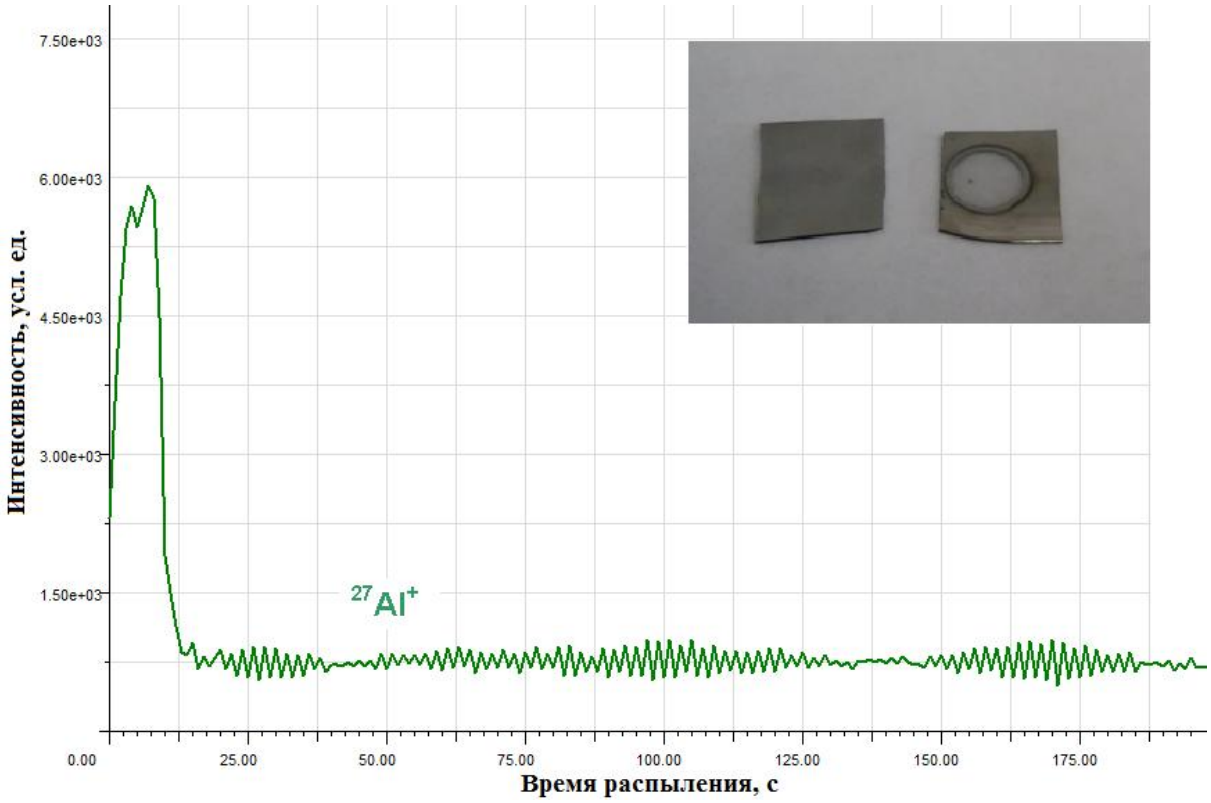


Рисунок 55. Временной профиль распыления монокристалла сапфира (ориентация 012) с покрытием Al (30 нм) в DC PGD с ТаКПК (длительность разряда — 5 мкс, 4000 спектров в пакете) и изображение пробы после распыления в сравнении с аналогичной нераспыленной пробой.

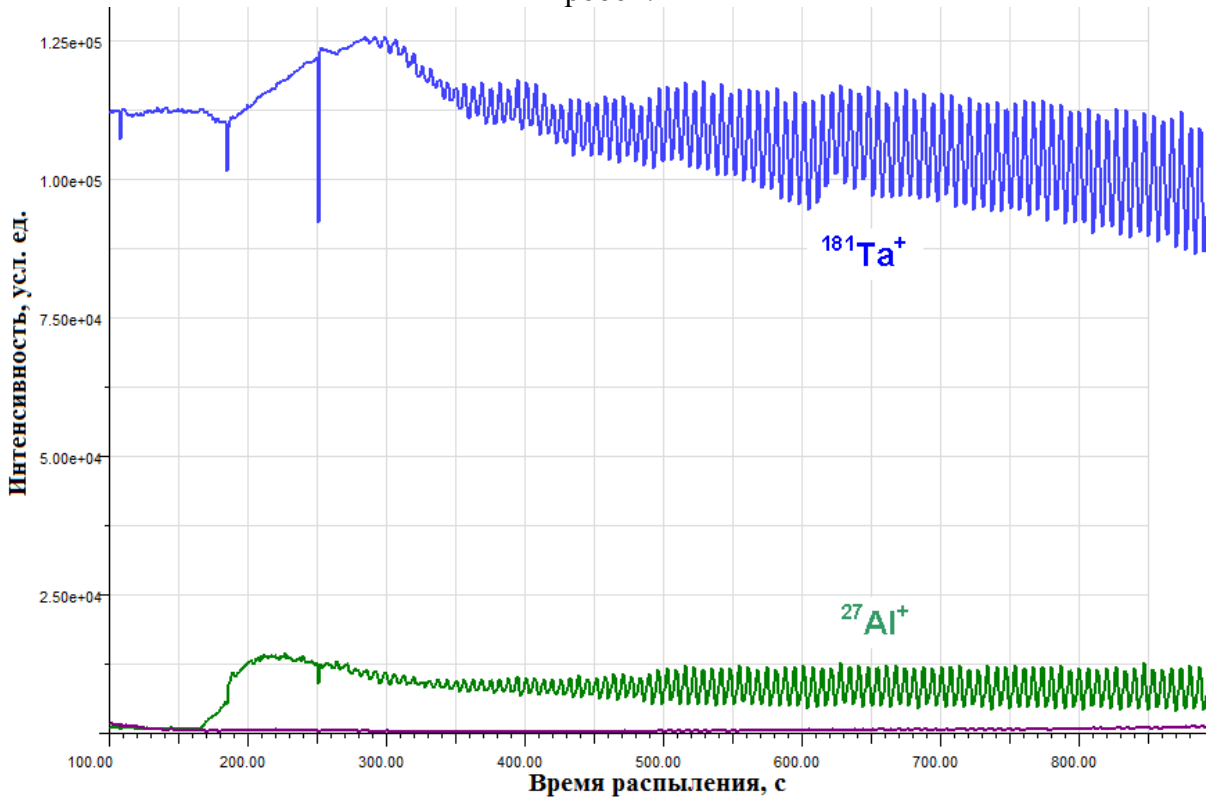


Рисунок 56. Временной профиль распыления монокристалла сапфира(ориентация 012) с покрытием Та (200 нм)в DC PGD с ТаКПК (длительность разряда - 5 мкс, 2000 спектров в пакете).

Наличие биений (**Рисунок 55**) объясняется тем, что временная длительность пакета из 4000 импульсов (1,3 с) приблизительно на 10% превышает период колебаний интенсивностей $^{27}Al^{+}$ и $^{181}Ta^{+}$. При уменьшении длительности пакета (**Рисунок 56**) причина возникновения биений исчезает. Период колебаний сохраняется с очень высокой точностью, что подтверждается Фурье-спектром зарегистрированного сигнала для $^{27}Al^{+}$ (**Рисунок 57**). Это может свидетельствовать о том, что регистрируемые колебания определяются структурой сапфира.

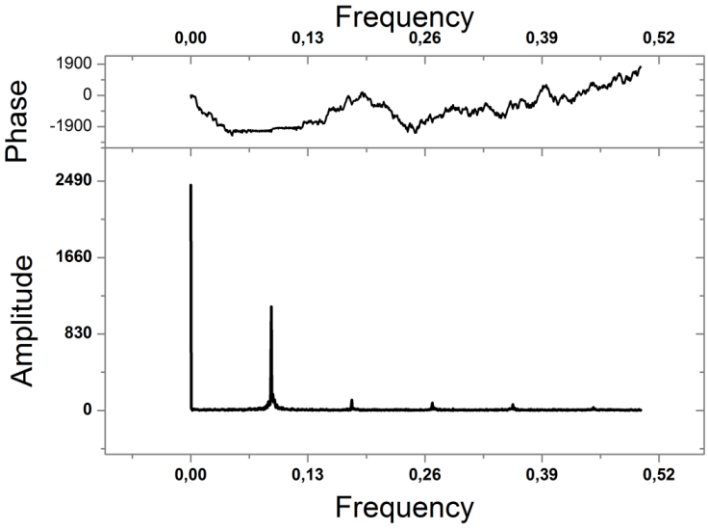


Рисунок 57. Фурье-спектр сигнала $^{27}Al^{+}$, изображенного на **Рисунке 56**.

Для определения периода основной гармоники, выраженного в нм распыленного материала сапфира - R необходимо знать скорость его распыления S [нм/с] и величину периода, выраженного в секундах - T. Оценить величину S можно с помощью данных, представленных на **Рисунке 55**. Если толщина напыленного слоя алюминия - D_{Al}, время его распыления – T_{Al} , интенсивность компонента $^{27}Al^{+}$ во время распыления слоя алюминия - I_1, а во время распыления сапфира – I_2, то для R в предположении, что отношение скоростей распыления алюминиевой пленки и сапфира равно I_1/I_2, будет справедливо выражение:

$$R = S \cdot T = D_{Al} \cdot \frac{T \cdot I_2}{T_{Al} \cdot I_1} \quad . \qquad (25)$$

Величина R определенная из выражения (25) при распылении сапфира ориентации 012 со слоем алюминия толщиной 30 нм составила 0,38 ± 0,08 нм. Основной период кристаллической структуры сапфира для рассматриваемой ориентации (см. **Рисунок 54)** составляет 0,348 нм. Как видно из приведенных оценок, наблюдается хорошее совпадение экспериментально определенной величины R_{012} и известной постоянной структуры кристалла сапфира для ориентации 012.

В эксперименте сравнивались также величина R_{001} определенная для ориентации кристалла сапфира 001 с соответствующей величиной R_{012} для ориентации 012. Использовались

пластинки сапфира толщиной 0,5 мм с соответствующими ориентациями и толщиной предварительно напыленного слоя тантала 200 нм. Соотношение R_{001}/ R_{012} определялось по соотношению периодов колебаний T_{001}/ T_{012} зарегистрированных при прочих одинаковых условиях (τ_i = 4 мкс, 2000 импульсов в пакете, давление = 45 Па, частота = 3,2 кГц):

$$\frac{R_{001}}{R_{012}} = \frac{T_{001}}{T_{012}} = 2{,}0 \pm 0{,}1\ . \qquad (26)$$

Из выражения (26) и приведенной выше оценки для величины R_{012} следует, что R_{001} = 0,76 ± 0,15 нм. Основной период сапфира для ориентации 001 составляет 0,650 нм, что удовлетворительно совпадает с полученной оценкой для R_{001}.

Как видно из **Рисунка 57**, кроме основной гармоники в Фурье спектре сигнала присутствуют и более высокие, что в принципе может быть связано с неравномерным расположением слоев алюминия и кислорода в кристалле сапфира – см **Рисунок 54**. Для подтверждения этого предположения количество спектров в пакете было уменьшено до 1000, а длительность разрядного импульса τ_i уменьшена с 5 мкс до 2 мкс. Подобные изменения позволили существенно увеличить временное и пространственное разрешение. В результате в регистрируемом сигнале как для $^{27}Al^+$, так и для $^{181}Ta^+$ появилась тонкая структура, представленная на **Рисунке 58**. Для формирования проводящего слоя, как и ранее, использовалась предварительно напыленная пленка тантала толщиной 200 нм.

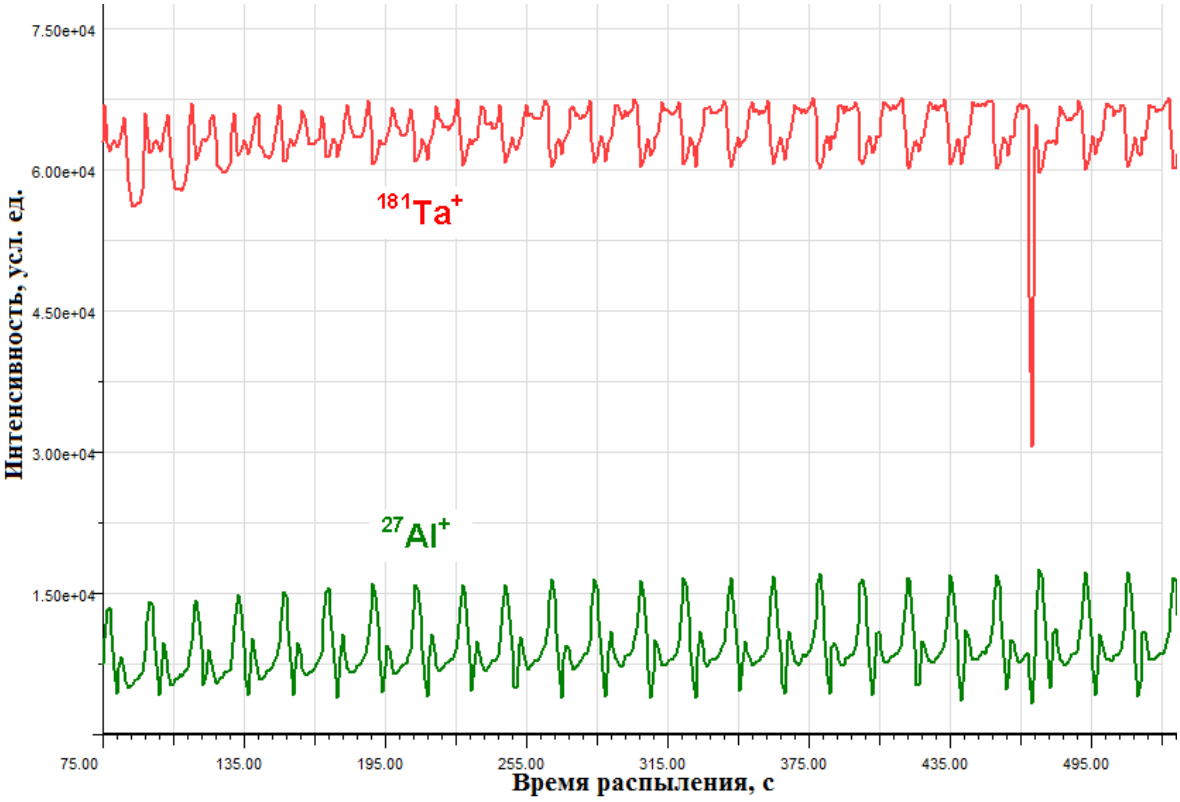


Рисунок 58. Временной профиль распыления монокристалла сапфира (ориентация 001) с покрытием Ta (200 нм) в DC PGD с ТаКПК (длительность разряда — 2 мкс, 1000 спектров в пакете).

В соответствующем Фурье спектре (**Рисунок 59**) существенно увеличились амплитуды 2 и 3 гармоник, что вполне объяснимо в том случае, если регистрируемые изменения связаны со структурой сапфира.

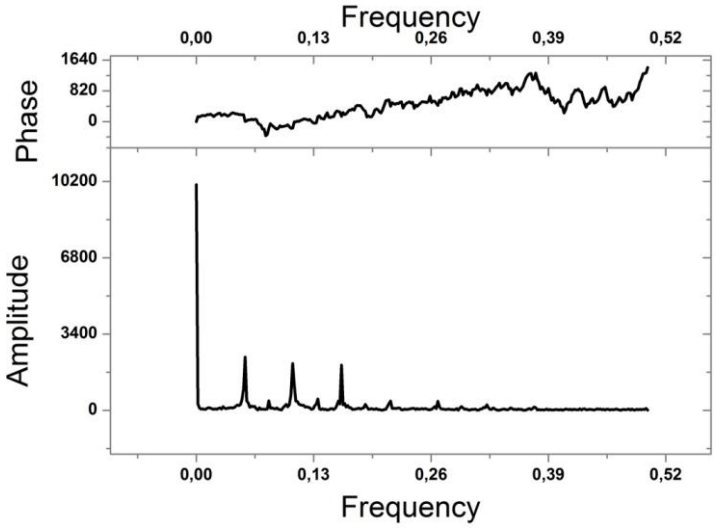


Рисунок 59. Фурье-спектр сигнала $^{27}Al^{+}$, изображенного на **Рисунке 58**.

Период регистрируемых колебаний интенсивности $^{27}Al^{+}$ - T , как и следовало ожидать, сильно зависит от длительности разрядного импульса t_i. На **Рисунке 60** представлена зависимость частоты $F_s = 1/T$ от t_i для сапфира с ориентацией 001.

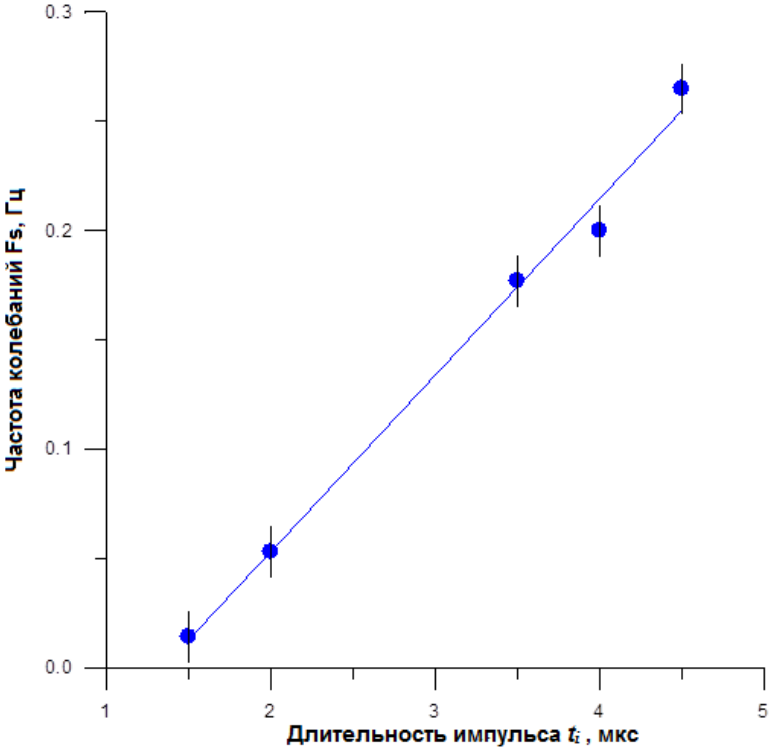


Рисунок 60. Зависимость частоты колебаний сигнала алюминия F_s от длительности импульса τ_i для сапфира с ориентацией 001.

Как видно из рисунка, наблюдается зависимость близкая к линейной, что легко объяснимо, если считать, что средняя скорость распыления сапфира обратно пропорциональна длительности разрядного импульса t_i. Приведенная зависимость является еще одним подтверждением обусловленности наблюдаемых колебаний структурой кристалла.

Дополнительным подтверждением влияния структуры кристалла на регистрируемые колебания интенсивности служат данные по распылению плавленого кварца, неструктурированного относительно плоскости пробы (см **Рисунок 53**). Как видно из рисунка, периодические колебания интенсивности компонента $^{28}Si^{+}$ отсутствуют. Отсутствие этих колебаний для кварца подтверждает, что в случае сапфира их существование определяется его кристаллической структурой.

Следует упомянуть, что аналогичные результаты как в отношении эффективного распыления, так и в отношении формирования колебаний сигнала получены с образцами нитрида галлия, выращенного на подложке из монокристалла сапфира. В этом случае напыленным слоем служит нитрид галлия, который распыляется с обогащением поверхности элементным галлием. Соответственно, после стравливания GaN, остается сформированный проводящий слой и далее происходит распыление монокристалла сапфира, аналогичное рассмотренному выше.

Отметим, что вспомогательный катод, изготовленный из тантала в данном случае весьма эффективен как геттер, устраняющий из разрядной ячейки кислород и воду. В результате в масс-спектре практически отсутствуют посторонние компоненты (см. **Рисунок 61**).

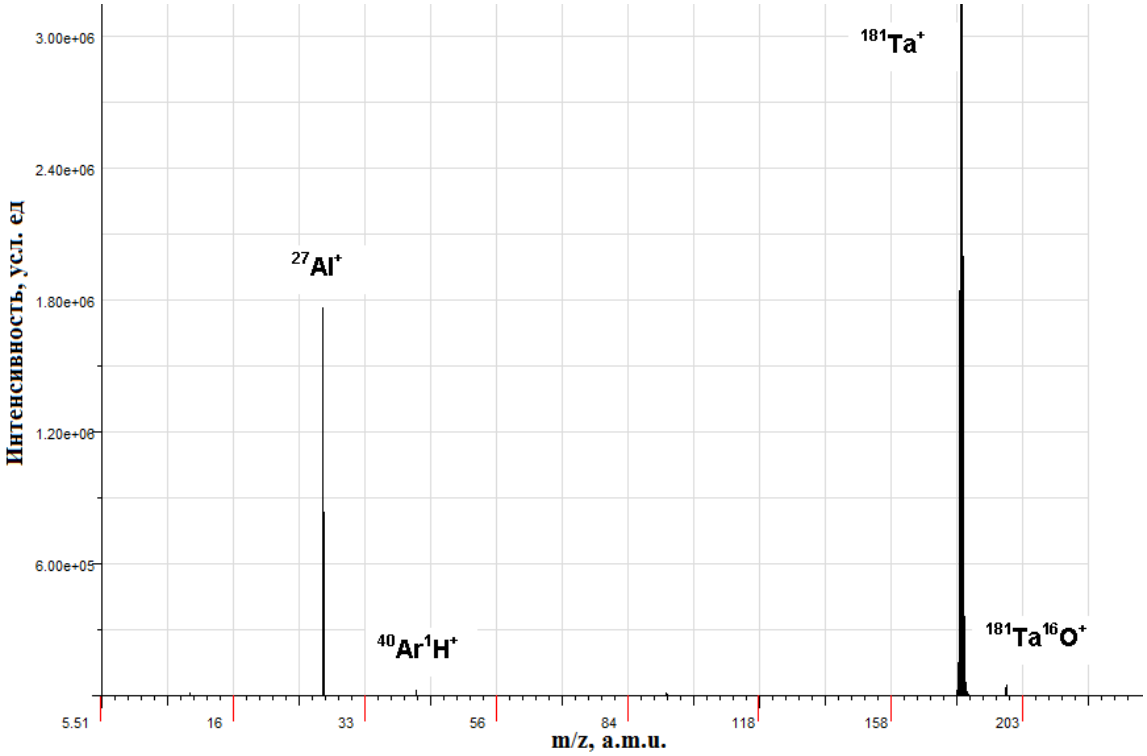


Рисунок 61. Масс-спектр сапфира.

Профиль кратера, образовавшегося при распылении сапфира, представлен на **Рисунке 62**. Как видно из рисунка, дно кратера имеет некоторую кривизну.

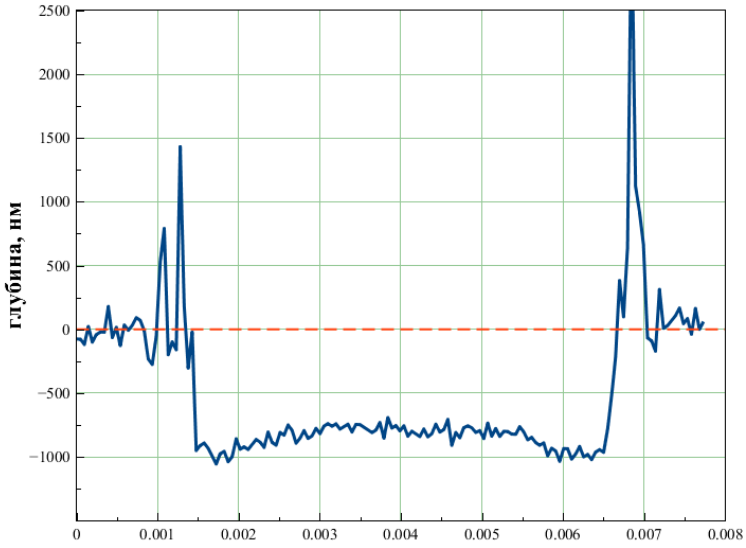


Рисунок 62. Профиль кратера, полученного при распылении сапфира в DC PGD в КПК.

Кроме того, при определении положения осей сапфира с помощью рентгеновского дифрактометра высокого разрешения D8 DISCOVER (Bruker, Germany) обнаружено, что плоскость поверхности пробы сапфира наклонена к плоскости его кристаллической решетки (012), на угол равный 1^0. Из сказанного ясно, что сапфир распыляется не по монослоям. Но для того, чтобы зарегистрировать сигналы, представленные на **Рисунках 55, 56, 58**, необходимо, чтобы скорости распыления сапфира во всех частях кратера были одинаковы. В противном случае период изменения интенсивности для разных частей кратера будет разным, что не позволит зарегистрировать периодически меняющуюся интенсивность с высокой глубиной модуляции – 60-80%. Сказанное поясняется на **Рисунке 63**.

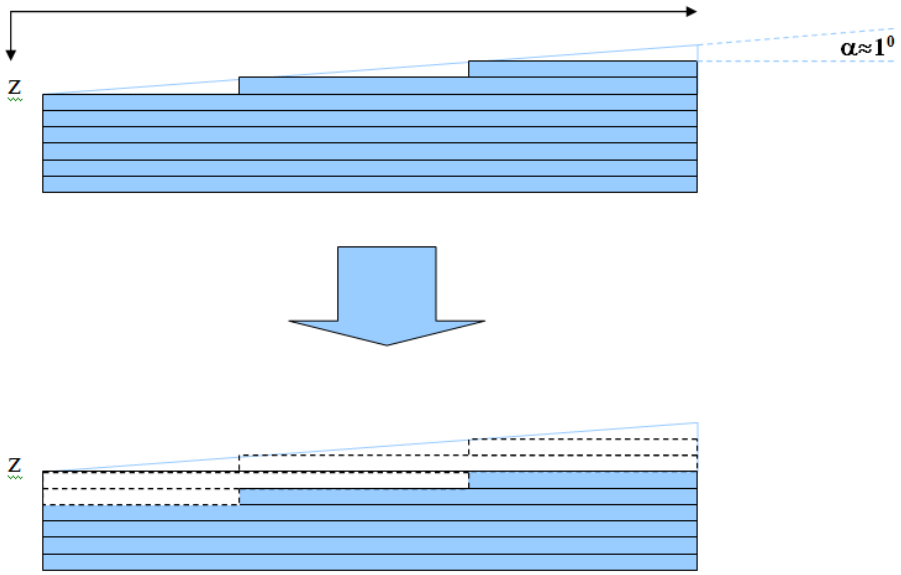
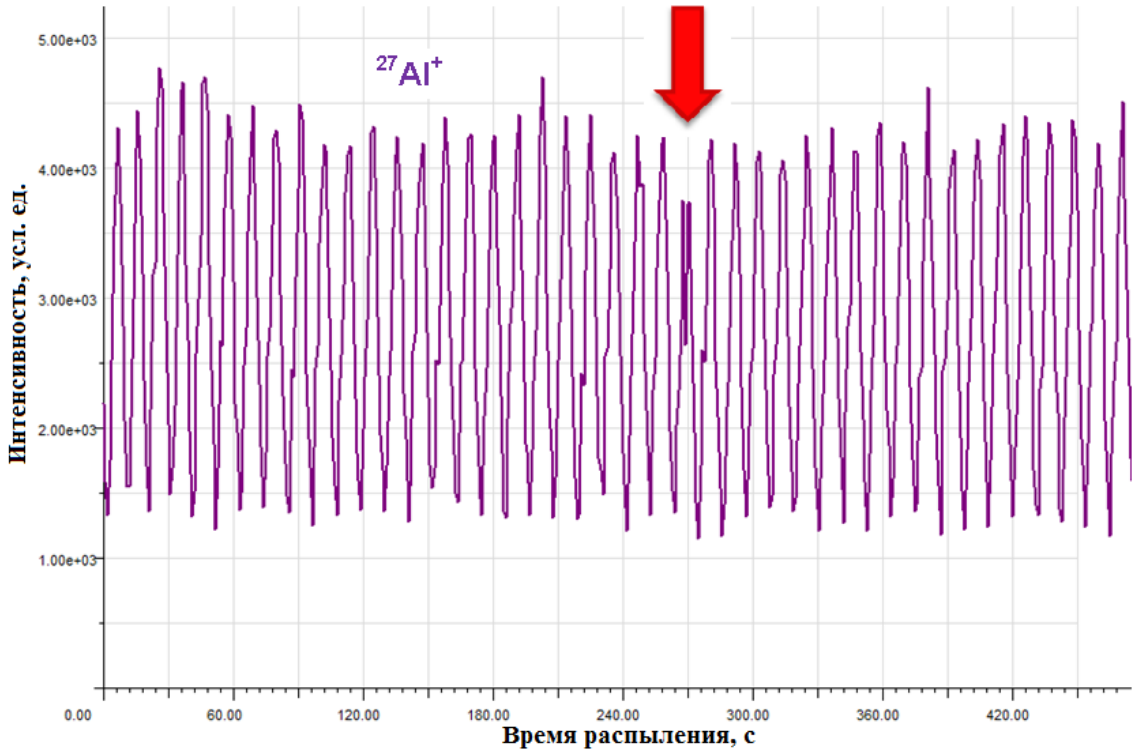


Рисунок 63. Схема распыления монокристалла сапфира. Пояснения в тексте.

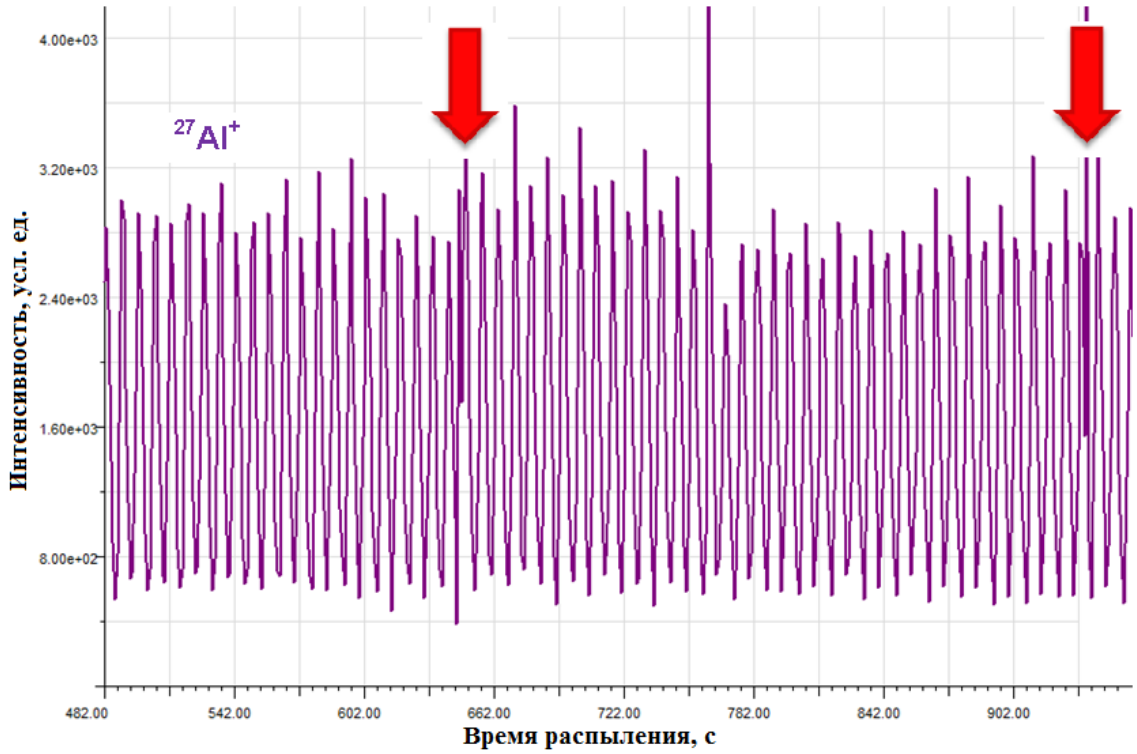
Каждый участок монослоя должен распыляться с одинаковой скоростью. А для выравнивания скоростей распыления необходимо наличие отрицательной обратной связи по току распыляющих поверхность сапфира ионов. Отрицательная обратная связь может возникнуть из-за формирования поверхностного распределения потенциала, пропорционального в данной точке кратера величине ионного тока. В свою очередь неоднородное распределение потенциала в данном случае может быть связано с ограниченной проводимостью тонкого поверхностного слоя. Подобный механизм, как видно из **Рисунка 56**, начинает работать не сразу. Периодические колебания возникают через 1-2 минуты после начала распыления сапфира. В это время, по-видимому, формируются условия, при которых выравниваются скорости распыления в каждой точке кратера пробы.

Отметим, что периодические изменения свойств поверхности распыляемой пробы сапфира, связанные с чередованием слоев алюминия и кислорода, приводят к изменению проводимости тонкого поверхностного слоя и, как следствие, к изменению параметров разряда, что в свою очередь влияет на интенсивности других компонентов, в частности, тантала (см. **Рисунок 56, 58**). Впрочем, глубина модуляции интенсивности компонента $^{27}Al^{+}$ существенно превышает глубины модуляции других компонентов, присутствующих в масс-спектре.

Одной из возможных областей применения обнаруженного эффекта является оценка концентрации дефектов и дислокаций в кристалле. На **Рисунке 64 (а, б)** для двух участков зависимости интенсивности $^{27}Al^{+}$ от времени распыления стрелками отмечены возможные дефекты кристаллической структуры сапфира. Отметим, однако, что для реализации подобных возможностей необходимо проведение дополнительных исследований.



а)



б)

Рисунок 64 (а, б). Участки зависимости интенсивности $^{27}Al^+$ от времени распыления с возможными дефектами кристаллической структуры сапфира (отмечены стрелками).

В заключение остановимся на одном важном моменте. При проведении послойного анализа с помощью тлеющего разряда абсолютное пространственное разрешение ухудшается пропорционально глубине кратера. Это ухудшение связано с тем, что форма кратера, как правило, не зависит от его глубины, поэтому с глубиной увеличивается относительное влияние неровности дна кратера. В нашем случае ситуация принципиально другая – пространственное разрешение не зависит от глубины кратера.

Следует отметить, что можно ожидать регистрации рассмотренных эффектов (периодические изменения интенсивности распыляемого компонента, связанные со структурой анализируемого материала) для других двухкомпонентных кристаллов. И действительно, как видно из **Рисунка 65**, для такого двухкомпонентного кристалла как SiC удалось зарегистрировать периодические колебания интенсивности компонента $^{28}Si^+$, правда, со значительно меньшей глубиной модуляции, чем для сапфира. Последнее, по-видимому, связано с его существенно более высокой поверхностной проводимостью по сравнению с сапфиром.

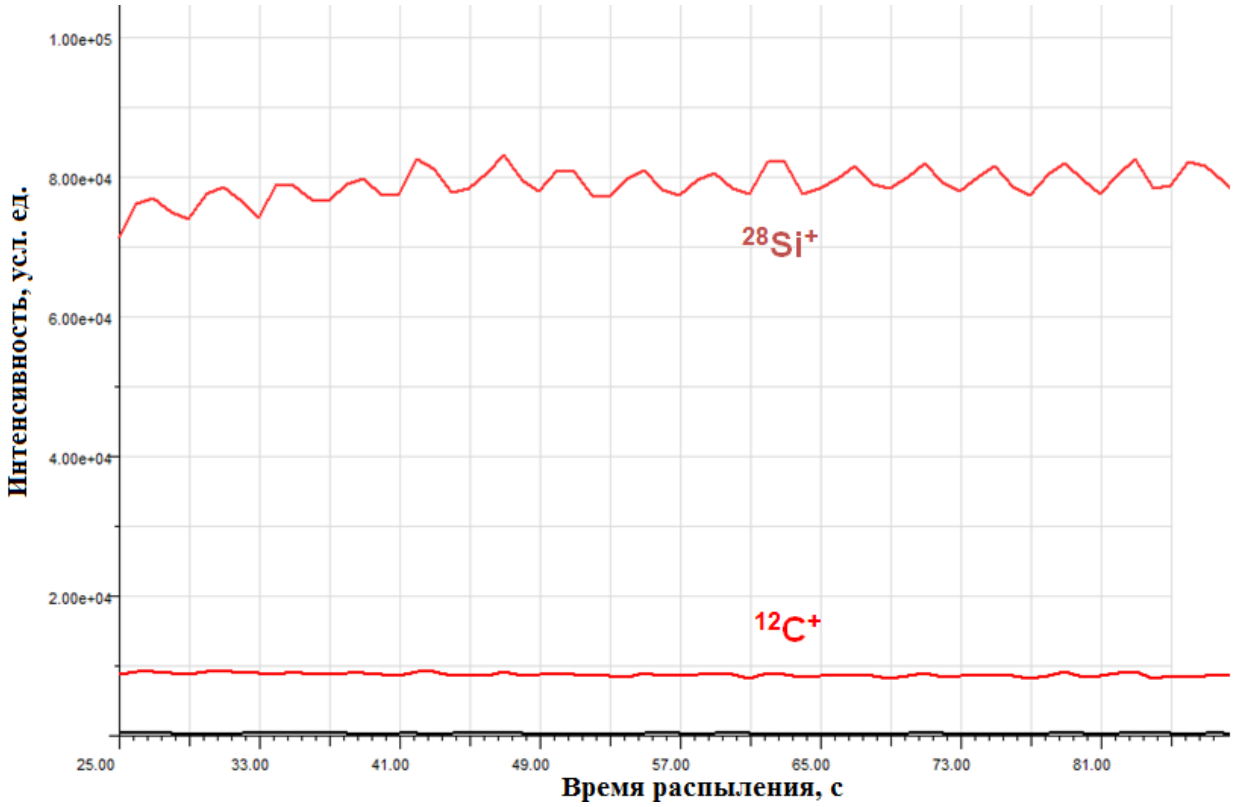


Рисунок 65. Зависимость интенсивности $^{28}Si^{+}$ от времени, полученная при распылении SiC.

Аналогичная ситуация наблюдается и в случае нитрида галлия (см. **Рисунок 66**)

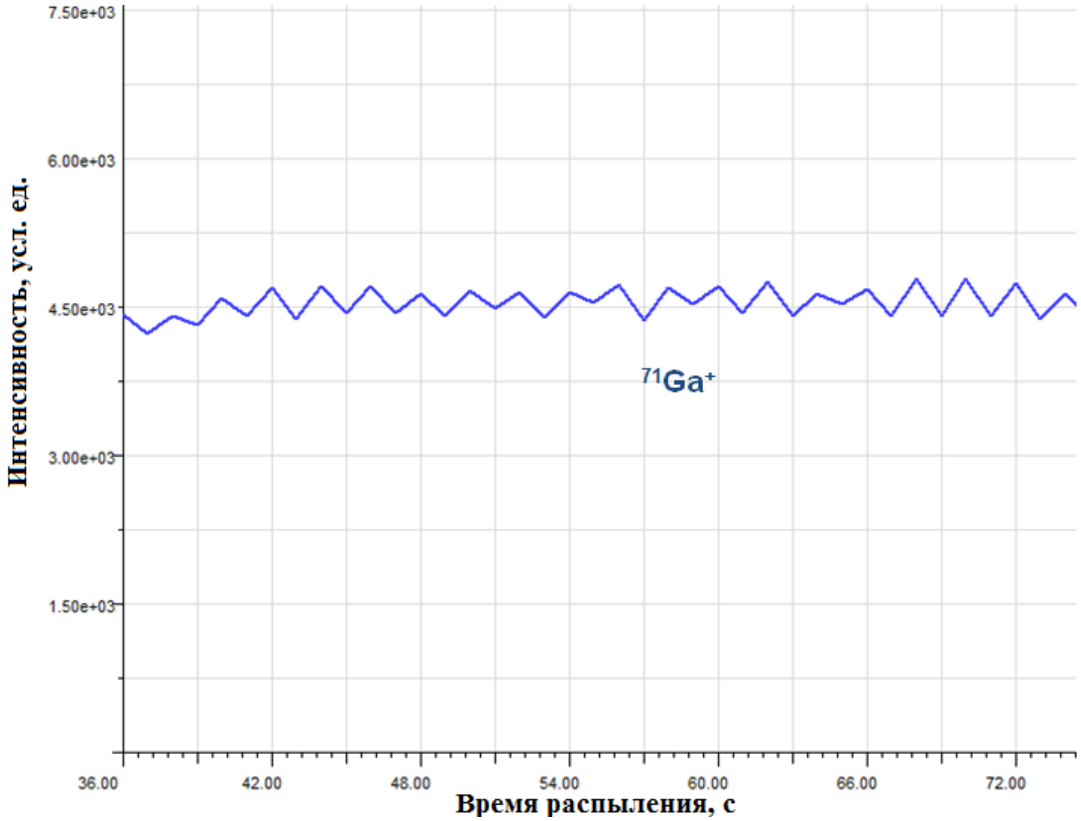
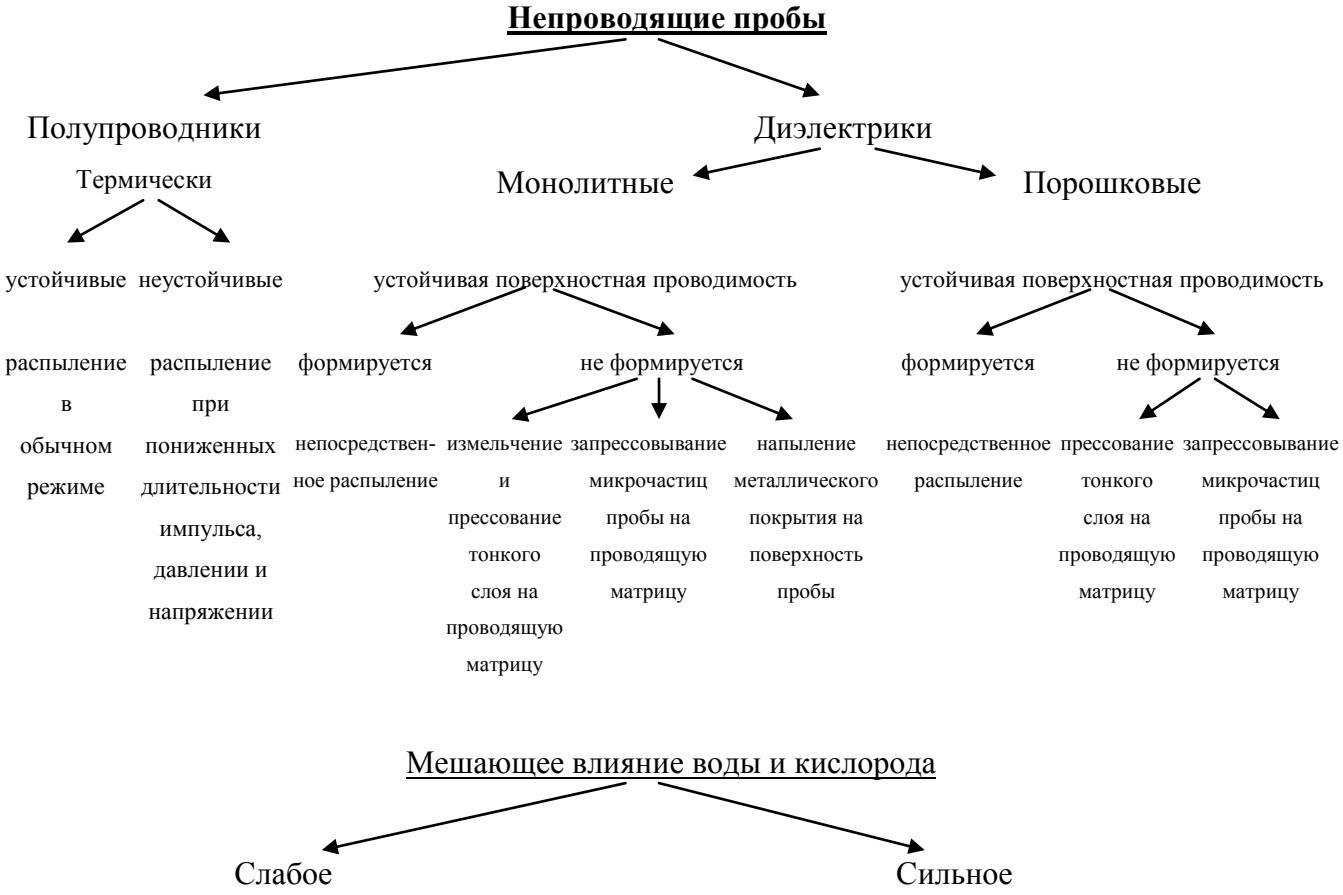


Рисунок 66. Зависимость интенсивности $^{71}Ga^{+}$ от времени, полученная при распылении GaN.

В настоящей работе показано, что при распылении сапфира в импульсном тлеющем разряде в комбинированном полом катоде возникают условия, позволяющие регистрировать параметры его кристаллической структуры. Подобный эффект, по-видимому, связан с возникновением тонкого проводящего слоя, для которого существует зависимость поверхностного потенциала от локальной величины тока на поверхность пробы. Обнаруженный эффект может быть использован для получения структурной информации для двухкомпонентных, в первую очередь, кислородсодержащих кристаллов.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе разработана методология прямого элементного и изотопного анализа непроводящих материалов с помощью времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом. Рассмотрены различные типы проб по проводимости (полупроводники и диэлектрики) и дисперсности (монолитные и порошковые). Предложены несколько различных подходов к их анализу, основанных на образовании устойчивого проводящего поверхностного слоя при распылении в КПК. В итоге, для анализа непроводящих проб методом масс-спектрометрии с DC PGD в КПК предлагается схема, представленная на **Рисунке 67**.



Продувка разрядной ячейки, использование добавки водорода в разрядный газ, оптимизация времени задержки

Продувка разрядной ячейки, использование добавки водорода в разрядный газ, оптимизация времени задержки

+ **Использование геттерных свойств Та КПК**

Если сигнал Та и его кластеров мешает определению целевых компонентов, использование поочередно ТаКПК и AlКПК

Рисунок 67. Схема анализа непроводящих образцов методом времяпролетной масс-спектрометрии с DC PGD в КПК.

Так, если поверхностное сопротивление пробы оказывается достаточным для формирования устойчивого проводящего поверхностного слоя в КПК (полупроводниковые и некоторые диэлектрические пробы), то осуществляется их непосредственное распыление. При этом для термически неустойчивых проб требуется использование пониженных значений длительности импульса, давления и напряжения в отличие от термически устойчивых образцов. Если же устойчивая проводимость не формируется, предлагается использовать прессование тонкого слоя порошковой пробы (для монолитных проб с предварительным измельчением) или запрессовывание микрочастиц пробы на проводящую матрицу, а для монолитных образцов также возможно напыление металлического покрытия на поверхность пробы.

При этом в случае сильного мешающего влияния воды и кислорода (например, для порошковых и оксидных проб) рекомендуется наряду с обычными способами подавления этого влияния (продувка разрядной ячейки, использование добавки водорода в разрядный газ, оптимизация времени задержки) использовать танталовый вспомогательный катод, обладающий хорошими геттерными свойствами. В случае, если сигналы катода или его кластеров мешают определению каких-либо компонентов, предлагается поочередное использование ТаКПК и AlКПК.

Градуировка проводится с помощью стандартных образцов, а в их отсутствие – с помощью коэффициентов RSF для схожей матрицы. Также возможен полуколичественный анализ без стандартных образцов по соотношению интенсивностей компонентов.

ВЫВОДЫ

1. Показана высокая эффективность импульсного разряда тока смещения в КПК по сравнению с другими типами тлеющего разряда.
2. Установлен механизм распыления непроводящих образцов в импульсном тлеющем разряде с комбинированным полым катодом.
3. Показано, что разрядная ячейка с танталовым вспомогательным катодом за счет его геттерных свойств обеспечивает практически полное устранение влияния воды и кислорода на результаты анализа.
4. На основе установленного механизма разработаны методические подходы к элементному и изотопному анализу различных видов непроводящих материалов методом времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом.
5. На примере сапфира обнаружен механизм распыления двухкомпонентных кристаллов в импульсном тлеющем разряде, позволяющий регистрировать параметры их кристаллической структуры.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

GDMS - масс-спектрометрия с тлеющим разрядом

GDOES - оптическая эмиссионная спектроскопия с тлеющим разрядом

EDS- энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

НАА – нейтронно-активационный анализ

PIXE – рентгеновская эмиссия, вызванная частицами

RSF – коэффициент относительной чувствительности

SNMS (secondary neutral mass spectrometry) - масс-спектрометрия вторичных нейтралей

SSMS - искровая масс-спектрометрия

TIMS (thermo ionization mass spectrometry) – термоионизационная масс-спектрометрия

TOF MS (time-of-flight mass spectrometry) – времяпролетная масс-спектрометрия

ВДС – спектрометрия с волновой дисперсией

ВИМС - масс-спектрометрия вторичных ионов

ИСП МС –масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

ИСП ОЭС – оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой

КПК – комбинированный полый катод

ЛА ИСП ОЭС – оптическая эмиссионная спектроскопия с лазерной абляцией и индуктивно-связанной плазмой

ЛА ИСП МС - лазерная абляция с масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой

ЛИЭС - лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия

МСИЛ - масс-спектрометрия с ионизацией лазером

ПЗС – прибор с зарядовой сязью

РФА – ретгенофлуоресцентный анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ЭДС – спектрометрия с энергетической дисперсией

ЭЗМА – электронно-зондовый микроанализ

ЭОС – электронная Оже-спектроскопия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кельнер, Р. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Т. 2. / Р. Кельнер, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г. М. Видмер / под ред. Ю.А. Золотова. – Москва: Мир, АСТ, 2004.– 728с.

2. Fittschen U.E.A. et al. Trends in environmental science using microscopic X-ray fluorescence / U. E. A. Fittschen, G. Falkenberg // Spectrochim. Acta, Part B – 2011. – V. 66 – Is. 8 – P. 567–580.

3. Castilhos N.D.B. de et al. X-ray fluorescence and gamma-ray spectrometry combined with multivariate analysis for topographic studies in agricultural soil. / N. D. B. de Castilhos, F. L. Melquiades, E. L. Thomaz, R. O. Bastos // Appl. Radiat. Isot. – 2015. – V. 95 – P. 63–71.

4. Mukhamedshina N.M. et al. Application of X-ray fluorescence for the analysis of some technological materials / N. M. Mukhamedshina, A. A. Mirsagatova // Appl. Radiat. Isot. – 2005. – V. 63 – P. 715–722.

5. Satovic D. et al. Use of portable X-ray fluorescence instrument for bulk alloy analysis on low corroded indoor bronzes / D. Satovic, V. Desnica, S. Fazinic // Spectrochim. Acta, Part B – 2013. – V. 89 – P. 7–13.

6. Cernohorsky T. et al. ED XRF analysis of precious metallic alloys with the use of combined FP method / T. Cernohorsky, M. Pouzar, K. Jakubec // Talanta – 2006. – V. 69 – P. 538–541.

7. Пантелеев, Ю.А. Аналитические методы определения компонентов жидких радиоактивных отходов / Ю. А. Пантелеев, А. М. Александрук, С. А. Никитина, Т. П. Макарова, Е. Р. Петров, А. Б. Богородицкий, М. Г. Григорьева // Труды Радиевого института им. В.Г. Хлопина – 2007. – Т. 12 – С. 123–147.

8. Vasilescu A. et al. Studies on ancient silver metallurgy using SR XRF and micro-PIXE / A. Vasilescu, B. Constantinescu, D. Stan, M. Radtke, U. Reinholz, G. Buzanich, D. Ceccato // Radiat. Phys. Chem. – 2015. – V. 117 – P. 26–34.

9. Pessanha S. et al. Application of spectroscopic techniques to the study of illuminated manuscripts: A survey / S. Pessanha, M. Manso, M. L. Carvalho // Spectrochim. Acta, Part B – 2012. – T. 71-72 – Is. 1 – P. 54–61.

10. Hollas J.M.Modern spectroscopy / J. M. Hollas – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2004. 4th ed.– 452p.

11. Goldstein J. et al. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis / J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. Michael – Springer Science+Bisiness Media, LLC, 2003. 3d ed.– 690p.

12. Pisonero J. et al. Critical evaluation of the potential of radiofrequency pulsed glow discharge-time-of-flight mass spectrometry for depth-profile analysis of innovative materials / J. Pisonero, N. Bordel, C. G. de Vega, B. Fernandez, R. Pereiro, A. Sanz-Medel // Anal. Bioanal. Chem. – 2013. – V. 405 – P. 5655–5662.

13. Limandri S.P. et al. Standardless quantification by parameter optimization in electron probe microanalysis / S. P. Limandri, R. D. Bonetto, V. G. Josa, A. C. Carreras, J. C. Trincavelli // Spectrochim. Acta, Part B – 2012. – V. 77 – P. 44–51.

14. Suzuki D. et al. Direct isotope ratio analysis of individual uranium – plutonium mixed particles with various U / Pu ratios by thermal ionization mass spectrometry / D. Suzuki, F. Esaka, Y. Miyamoto, M. Magara // Appl. Radiat. Isot. – 2015. – V. 96 – P. 52–56.

15. Alberghina M.F. et al. Integrated analytical methodologies for the study of corrosion processes in archaeological bronzes / M. F. Alberghina, R. Barraco, M. Brai, T. Schillaci, L. Tranchina // Spectrochim. Acta, Part B – 2011. – V. 66 – P. 129–137.

16. Imashuku S. et al. Effect of electrical charging on scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy analysis of insulating materials / S. Imashuku, S. Sakatoku, J. Kawai // Spectrochim. Acta, Part B – 2013. – V. 86 – P. 94–98.

17. Escobar Galindo R. et al. Comparative depth-profiling analysis of nanometer-metal multilayers by ion-probing techniques / R. Escobar Galindo, R. Gago, A. Lousa, J. M. Albella // Trends Anal. Chem. – 2009. – V. 28 – Is. 4 – P. 494–505.

18. Oswald S. et al. Comparison of depth profiling techniques using ion sputtering from the practical point of view / S. Oswald, S. Baunack // Thin Solid Films – 2003. – V. 425 – Is. 1-2 – P. 9–19.

19. Дроздов, М.Н. Субнанометровое разрешение по глубине при послойном анализе с использованием скользящих Оже-электронов / М. Н. Дроздов, В. М. Данильцев, Ю. Н. Дроздов, О. И. Хрыкин, В. И. Шашкин // Письма в ЖТФ – 2001. – Т. 27 – № 3 – С. 59–66.

20. Wang J.Y. et al. Evaluation of the depth resolutions of Auger electron spectroscopic, X-ray photoelectron spectroscopic and time-of-flight secondary-ion mass spectrometric sputter depth profiling techniques / J. Y. Wang, U. Starke, E. J. Mittemeijer // Thin Solid Films – 2009. – V. 517 – Is. 11 – P. 3402–3407.

21. Wang J.Y. et al. Quantitative evaluation of sputtering induced surface roughness in depth profiling of polycrystalline multilayers using Auger electron spectroscopy / J. Y. Wang, S. Hofmann, a Zalar, E. J. Mittemeijer // Thin Solid Films – 2003. – V. 444 – Is. 1-2 – P. 120–124.

22. Malherbe J. et al. The effect of glow discharge sputtering on the analysis of metal oxide films / J. Malherbe, H. Martinez, B. Fernandez, C. Pecheyran, O. F. X. Donard // Spectrochim. Acta, Part B – 2009. – V. 64 – Is. 2 – P. 155–166.

23. Radvanyi E. et al. An XPS/AES comparative study of the surface behaviour of nano-silicon anodes for Li-ion batteries / E. Radvanyi, E. De Vito, W. Porcher, S. J. S. Larbi // J. Anal. At. Spectrom. – 2014. – V. 29 – Is. 6 – P. 1120–1131.

24. Parditka B. et al. Phase growth in an amorphous Si-Cu system, as shown by a combination of SNMS, XPS, XRD and APT techniques / B. Parditka, M. Verezhak, Z. Balogh, A. Csik, G. A. Langer, D. L. Beke, M. Ibrahim, G. Schmitz, Z. Erdelyi // Acta Mater. – 2013. – V. 61 – Is. 19 – P. 7173–7179.

25. Hou X. et al. Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental , biological and nuclear waste samples / X. Hou, P. Roos // Anal. Chim. Acta – 2008. – V. 608 – P. 105–139.

26. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии / Ю. А. Золотов – Москва: “Высшая школа,” 1996.– 464с.

27. Zheng J. et al. The key role of atomic spectrometry in radiation / J. Zheng, K. Tagami, S. Homma-takeda, W. Bu // J. Anal. At. Spectrom. – 2013. – V. 28 – P. 1676–1699.

28. Jia G. et al. Determination of radium isotopes in environmental samples by gamma spectrometry, liquid scintillation counting and alpha spectrometry: a review of analytical methodology / G. Jia, J. Jia // J. Environ. Radioact. – 2012. – V. 106 – P. 98–119.

29. Saidou et al. A comparison of alpha and gamma spectrometry for environmental natural radioactivity surveys / Saidou, F. Bochud, J.-P. Laedermann, M. G. Kwato Njock, P. Froidevaux // Appl. Radiat. Isot. – 2008. – V. 66 – Is. 2 – P. 215–222.

30. Бахур, А.Е. Альфа-спектрометрический метод при исследованиях изотопного состава урана ($^{234}U/^{238}U$, $^{235}U/^{238}U$) в технологических пробах горно-металлургического производства / А. Е. Бахур, Л. И. Мануилова, Д. М. Зуев, V. М. Иванова, Л. В. Сумин, Г. С. Саттаров // Аппаратура и новости радиационных измерений – 2004. – Т. 3 – С. 42–50.

31. Greenberg R.R. et al. Neutron activation analysis: A primary method of measurement / R. R. Greenberg, P. Bode, E. A. De Nadai Fernandes // Spectrochim. Acta , Part B – 2011. – V. 66 – Is. 3-4 – P. 193–241.

32. El-Daoushy F. et al. Gamma spectrometry of ^{234}Th (^{238}U) in environmental samples / F. El-Daoushy, F. Hernandez // Analyst – 2002. – V. 127 – Is. 7 – P. 981–989.

33. Meresova J. et al. Determination of natural and anthropogenic radionuclides in soil-results of an European Union comparison / J. Meresova, U. Watjen, T. Altzitzoglou // Appl. Radiat. Isot. – 2012. – V. 70 – Is. 9 – P. 1836–1842.

34. Bezuidenhout J. Measuring naturally occurring uranium in soil and minerals by analysing the 352 keV gamma-ray peak of 214Pb using a NaI(Tl)-detector. / J. Bezuidenhout // Appl. Radiat. Isot. – 2013. – V. 80 – P. 1–6.

35. Qiao J. et al. Speciation analysis of ^{129}I, ^{137}Cs, ^{232}Th, ^{238}U, ^{239}Pu and ^{240}Pu in environmental soil and sediment / J. Qiao, V. Hansen, X. Hou, A. Aldahan, G. Possnert // Appl. Radiat. Isot. – 2012. – V. 70 – Is. 8 – P. 1698–1708.

36. Suresh P.O. et al. Assessment of a sequential phase extraction procedure for uranium-series isotope analysis of soils and sediments / P. O. Suresh, A. Dosseto, H. K. Handley, P. P. Hesse // Appl. Radiat. Isot. – 2014. – V. 83 – P. 47–55.

37. Molchanova I. et al. Current assessment of integrated content of long-lived radionuclides in soils of the head part of the East Ural Radioactive Trace / I. Molchanova, L. Mikhailovskaya, K. Antonov, V. Pozolotina, E. Antonova // J. Environ. Radioact. – 2014. – V. 138 – P. 238–248.

38. Москвин, Л.Н. Аналитическая химия / Л. Н. Москвин – Москва: “Академия,” 2008.– 575с.

39. Zawisza B. et al. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review / B. Zawisza, K. Pytlakowska, B. Feist, M. Polowniak, A. Kita, R. Sitko // J. Anal. At. Spectrom. – 2011. – V. 26 – Is. 12 – P. 2373–2390.

40. El-Taher A. et al. Elemental analysis of marble used in Saudi Arabia by different nuclear analytical techniques. / A. El-Taher, A. A. Ibraheem, S. Abdelkawy // Appl. Radiat. Isot. – 2013. – V. 73 – P. 17–20.

41. El-Taher A. Elemental analysis of granite by instrumental neutron activation analysis (INAA) and X-ray fluorescence analysis (XRF) / A. El-Taher // Appl. Radiat. Isot. – 2012. – V. 70 – Is. 1 – P. 350–354.

42. Aldave de las Heras L. et al. Neptunium determination by dc glow discharge mass spectrometry (dc-GDMS) in Irish Sea sediment samples. / L. Aldave de las Heras, E. Hrnecek, O. Bildstein, M. Betti // J. Anal. At. Spectrom. – 2002. – V. 17 – Is. 9 – P. 1011–1014.

43. Chan G.C. et al. Multiple emission line analysis for improved isotopic determination of uranium — a computer simulation study / G. C. Chan, X. Mao, I. Choi, A. Sarkar, O. P. Lam, D. K. Shuh, R. E. Russo // Spectrochim. Acta, Part B – 2013. – V. 89 – P. 40–49.

44. Зоров, Н.Б. Качественный и количественный анализ объектов окружающей среды методом лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии / Н. Б. Зоров, А. М. Попов, С. М. Зайцев, Т. А. Лабутин // Успехи химии – 2015. – Т. 84 – С. 1021–1050.

45. Harmon R.S. et al. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for geochemical and environmental analysis: A comprehensive review / R. S. Harmon, R. E. Russo, R. R. Hark // Spectrochim. Acta, Part B – 2013. – V. 87 – P. 11–26.

46. Radziemski L. et al. A brief history of laser-induced breakdown spectroscopy: From the concept of atoms to LIBS 2012 / L. Radziemski, D. Cremers // Spectrochim. Acta , Part B – 2013. – V. 87 – P. 3–10.

47. Tereszchuk K. a. et al. Depth profile analysis of layered samples using glow discharge assisted Laser-induced Breakdown Spectrometry (GD-LIBS) / K. a. Tereszchuk, J. M. Vadillo, J. J. Laserna // Spectrochim. Acta, Part B – 2009. – V. 64 – Is. 5 – P. 378–383.

48. He X.N. et al. Mass spectrometry of solid samples in open air using combined laser ionization and ambient metastable ionization / X. N. He, Z. Q. Xie, Y. Gao, W. Hu, L. B. Guo, L. Jiang, Y. F. Lu // Spectrochim. Acta, Part B – 2012. – V. 67 – P. 64–73.

49. Gaona I. et al. Evaluation of laser-induced breakdown spectroscopy analysis potential for addressing radiological threats from a distance / I. Gaona, J. Serrano, J. Moros, J. J. Laserna // Spectrochim. Acta, Part B – 2014. – V. 96 – P. 12–20.

50. Zhang J. et al. Depth profiling of Al diffusion in silicon wafers by laser-induced breakdown spectroscopy / J. Zhang, X. Hu, J. Xi, Z. Kong, Z. Ji // J. Anal. At. Spectrom. – 2013. – V. 28 – Is. 9 – P. 1430–1435.

51. Chirinos J.R. et al. Simultaneous 3-dimensional elemental imaging with LIBS and LA-ICP-MS / J. R. Chirinos, D. D. Oropeza, J. J. Gonzalez, H. Hou, M. Morey, V. Zorba, R. E. Russo // J. Anal. At. Spectrom. – 2014. – V. 29 – Is. 7 – P. 1292–1298.

52. Michel A.P.M. Review: Applications of single-shot laser-induced breakdown spectroscopy / A. P. M. Michel // Spectrochim. Acta, Part B – 2010. – V. 65 – Is. 3 – P. 185–191.

53. Trejos T. et al. Micro-spectrochemical analysis of document paper and gel inks by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry and laser induced breakdown spectroscopy / T. Trejos, A. Flores, J. R. Almirall // Spectrochim. Acta, Part B – 2010. – V. 65 – Is. 11 – P. 884–895.

54. Russo R.E. et al. Laser ablation in analytical chemistry — a review / R. E. Russo, X. Mao, H. Liu, J. Gonzalez, S. Mao // Talanta – 2002. – V. 57 – P. 425–451.

55. Russo R.E. et al. Laser Ablation in Analytical Chemistry / R. E. Russo, X. Mao, J. J. Gonzalez, V. Zorba, J. Yoo // Anal. Chem. – 2013. – V. 85 – P. 6162–6177.

56. Broekaert J.A.C.Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas / J. A. C. Broekaert – Weinheim: Wiley-VCH, 2002.– 348p.

57. Vaculovic T. et al. Determination of carbon in solidified sodium coolant using new ICP-OES methods / T. Vaculovic, V. Otruba, O. Matal, V. Kanicky // Chem. Pap. – 2011. – V. 65 – Is. 5 – P. 620–625.

58. Pisonero J. et al. Capabilities of femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for depth profiling of thin metal coatings / J. Pisonero, J. Koch, M. Walle, W. Hartung, N. D. Spencer, D. Gunther // Anal. Chem. – 2007. – V. 79 – Is. 6 – P. 2325–2333.

59. Marcus R.K. et al. Glow discharge plasmas in analytical spectroscopy / R. K. Marcus, J. A. C. Broekaert – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2003.– 498p.

60. Winchester M.R. et al. Radio-frequency glow discharge spectrometry : A critical review / M. R. Winchester, R. Payling // Spectrochim. Acta, Part B – 2004. – V. 59 – P. 607–666.

61. Pisonero J. et al. Radiofrequency glow-discharge devices for direct solid analysis. / J. Pisonero, J. M. Costa, R. Pereiro, N. Bordel, A. Sanz-Medel // Anal. Bioanal. Chem. – 2004. – V. 379 – Is. 1 – P. 17–29.

62. Caballero R. et al. Comprehensive Comparison of Various Techniques for the Analysis of Elemental Distributions in Thin Films / R. Caballero, C. Fischer, C. A. Kaufmann, I. Lauermann, R. Mainz, H. Monig, A. Schopke, C. Stephan, C. Streeck, S. Schorr, A. Eicke, M. Dobeli, B. Gade, J. Hinrichs, T. Nunney, H. Dijkstra, V. Hoffmann, D. Klemm, V. Efimova, A. Bergmaier, G. Dollinger, T. Witrh, W. Unger, A. A. Rockett, A. Perez-Rodriguez, J. Alvarez-Garcia, V. Izquerdo-Roca, T. Schmid, P.-P. Choi, M. Muller, F. Bertram, J. Christen, H. Khatri, R. W. Collins, S. Marsillac, I. Kotschau // Microsc. Microanal. – 2011. – V. 17 – P. 728–751.

63. Hodoroaba V.D. et al. Depth profiling of electrically non-conductive layered samples by RF-GDOES and HFM plasma SNMS / V. D. Hodoroaba, W. E. S. Unger, H. Jenett, V. Hoffmann, B. Hagenhoff, S. Kayser, K. Wetzig // Appl. Surf. Sci. – 2001. – V. 179 – Is. 1-4 – P. 30–37.

64. Fernandez B. et al. Glow discharge analysis of nanostructured materials and nanolayers-a review. / B. Fernandez, R. Pereiro, A. Sanz-Medel // Anal. Chim. Acta – 2010. – V. 679 – Is. 1-2 – P. 7–16.

65. Hoffmann V. et al. Present possibilities of thin-layer analysis by GDOES / V. Hoffmann, R. Dorka, L. Wilken, V. Hodoroaba, K. Wetzig // Surf. Interface Anal. – 2003. – V. 35 – P. 575–582.

66. Shimizu K. et al. Rf-GDOES depth profiling analysis of a monolayer of thiourea adsorbed on copper / K. Shimizu, R. Payling, H. Habazaki, P. Skeldon, G. E. Thompson // J. Anal. At. Spectrom – 2004. – V. 19 – P. 692–695.

67. Shimizu K. et al. Impact of RF-GD-OES in practical surface analysis / K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, G. E. Thompson // Spectrochim. Acta, Part B – 2003. – V. 58 – Is. 3 – P. 1573–1583.

68. Pisonero J. Glow discharge spectroscopy for depth profile analysis: from micrometer to sub-nanometer layers / J. Pisonero // Anal. Bioanal. Chem. – 2006. – V. 384 – Is. 1 – P. 47–49.

69. Engelhard C. et al. Correcting distortion in a monochromatic imaging spectrometer for application to elemental imaging by glow discharge-optical emission spectrometry / C. Engelhard, S. Ray // J. Anal. At. Spectrom. – 2010. – V. 25 – Is. 12 – P. 1874–1881.

70. Gamez G. et al. Surface elemental mapping via glow discharge optical emission spectroscopy / G. Gamez, M. Voronov, S. J. Ray, V. Hoffmann, G. M. Hieftje, J. Michler // Spectrochim. Acta, Part B – 2012. – V. 70 – P. 1–9.

71. Gamez G. et al. Push-broom hyperspectral imaging for elemental mapping with glow discharge optical emission spectrometry / G. Gamez, D. Frey, J. Michler // J. Anal. At. Spectrom. – 2012. – V. 27 – P. 50–55.

72. Voronov M. et al. Glow discharge imaging spectroscopy with a novel acousto-optical imaging spectrometer / M. Voronov, V. Hoffmann, T. Wallendorf, S. Marke, J. Monch, C. Engelhard, W. Buscher, S. J. Ray, G. M. Hieftje // J. Anal. At. Spectrom. – 2012. – V. 27 – Is. 3 – P. 419–425.

73. Lavoine V. et al. Optical interfaces in GD-OES system for vacuum far ultraviolet detection / V. Lavoine, H. Chollet, J.-C. Hubinois, S. Bourgeois, B. Domenichini // J. Anal. At. Spectrom. – 2003. – V. 18 – Is. 6 – P. 572–575.

74. Alberts D. et al. Analytical performance of pulsed radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry for bulk and in-depth profile analysis of conductors and insulators / D. Alberts, B. Fernandez, R. Pereiro, A. Sanz-Medel // J. Anal. At. Spectrom. – 2011. – V. 26 – Is. 4 – P. 776783.

75. Pisonero J. et al. Glow-discharge spectrometry for direct analysis of thin and ultra-thin solid films / J. Pisonero, B. Fernandez, R. Pereiro, N. Bordel, A. Sanz-Medel // Trends Anal. Chem. – 2006. – V. 25 – Is. 1 – P. 11–18.

76. Xhoffer C. et al. Application of glow discharge optical emission spectrometry in the steel industry / C. Xhoffer, H. Dillen // J. Anal. At. Spectrom. – 2003. – V. 18 – Is. 6 – P. 576–583.

77. Becker J.S. Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications / J. S. Becker – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.– 496p.

78. Bacon J.R. et al. Spark-source mass spectrometry: recent developments and applications. / J. R. Bacon, A. M. Ure // Analyst – 1984. – V. 109 – Is. 10 – P. 1229–1254.

79. Taylor S.R. et al. Geochemical application of spark source mass spectrography—III. Element sensitivity, precision and accuracy / S. R. Taylor, M. P. Gorton // Geochim. Cosmochim. Acta – 1977. – V. 41 – Is. 4 – P. 1375–1380.

80. Jochum K.P. et al. Multi-ion counting-spark source mass spectrometry (MIC-SSMS): A new multielement technique in geo- and cosmochemistry / K. P. Jochum, H. J. Laue, H. M. Seufert, C. Dienemann, B. Stoll, J. Pfander, M. Flanz, H. Achtermann, A. W. Hofmann // Fresenius J. Anal. Chem. – 1997. – V. 359 – Is. 4-5 – P. 385–389.

81. Hergenroder R. et al. Femtosecond laser ablation elemental mass spectrometry / R. Hergenroder, O. Samek, V. Hommes // Mass Spectrom. Rev. – 2006. – V. 25 – P. 551–572.

82. Sysoev A.A. et al. Analysis of Bulk and Powdered Samples Using a LAMAS-10M Laser Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometer / A. A. Sysoev, S. S. Poteshin, G. B. Kuznetsov, I. A. Kovalev, E. S. Yushkov // J. Anal. Chem. – 2002. – V. 57 – Is. 9 – P. 811–820.

83. Yu Q. et al. Laser ionization time-of-flight mass spectrometry for direct elemental analysis / Q. Yu, L. Chen, R. Huang, W. Hang, B. Huang, J. He // Trends Anal. Chem. – 2009. – V. 28 – Is. 10 – P. 1174–1185.

84. Huang R. et al. High irradiance laser ionization orthogonal time-of-flight mass spectrometry: A versatile tool for solid analysis / R. Huang, Q. Yu, L. Li, Y. Lin, W. Hang, J. He, B. Huang // Mass Spectrom. Rev. – 2011. – V. 30 – Is. 6 – P. 1256–1268.

85. Aubriet F. et al. Laser ablation and secondary ion mass spectrometry of inorganic transition-metal compounds. Part I: comparison between static ToF-SIMS and LA-FTICRMS. / F. Aubriet, C. Poleunis, J.-F. Muller, P. Bertrand // J. mass Spectrom. – 2006. – V. 41 – Is. 4 – P. 527–542.

86. Koch J. et al. Review of the State-of-the-Art of Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry / J. Koch, D. Gunther // Appl. Spectrosc. – 2011. – V. 65 – Is. 5 – P. 155–162.

87. Knight A.K. et al. The development of a micro-Faraday array for ion detection / A. K. Knight, R. P. Sperline, G. M. Hieftje, E. Young, C. J. Barinaga, D. W. Koppenaal, M. B. Denton // Int. J. Mass Spectrom. – 2002. – V. 215 – Is. 1-3 – P. 131–139.

88. Becker J.S. Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in materials science / J. S. Becker // Spectrochim. Acta, Part B – 2002. – V. 57 – Is. 12 – P. 1805–1820.

89. Fernandez B. et al. Direct analysis of solid samples by fs-LA-ICP-MS / B. Fernandez, F. Claverie, C. Pecheyran, O. F. X. Donard // Trends Anal. Chem. – 2007. – V. 26 – Is. 10 – P. 951–966.

90. Günther D. et al. Elemental Analyses Using Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) of Geological Samples Fused with Li2B4O7 and Calibrated Without Matrix-Matched Standards / D. Günther, A. Quadt, R. Wirz, H. Cousin, V. J. Dietrich // Microchim. Acta – 2001. – V. 136 – Is. 3-4 – P. 101–107.

91. Pisonero J. et al. Critical revision of GD-MS, LA-ICP-MS and SIMS as inorganic mass spectrometric techniques for direct solid analysis / J. Pisonero, B. Fernandez, D. Gunther // J. Anal. At. Spectrom. – 2009. – V. 24 – Is. 9 – P. 1145–1160.

92. Gunther D. et al. Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry / D. Gunther, B. Hattendorf // Trends Anal. Chem. – 2005. – V. 24 – Is. 3 – P. 255–265.

93. Xiaoming Q. et al. A large-scale copper ore-forming event accompanying rapid uplift of the southern Tibetan Plateau: Evidence from zircon SHRIMP U–Pb dating and LA ICP-MS analysis / Q. Xiaoming, H. Zengqian, K. Zaw, M. Xuanxue, X. Wenyi, X. Hongbo // Ore Geol. Rev. – 2009. – V. 36 – Is. 1-3 – P. 52–64.

94. Pearce N.J.G. et al. Trace-element microanalysis by LA-ICP-MS: The quest for comprehensive chemical characterisation of single, sub-10 μm volcanic glass shards / N. J. G. Pearce, W. T. Perkins, J. A. Westgate, S. C. Wade // Quat. Int. – 2011. – V. 246 – Is. 1-2 – P. 57–81.

95. Hoesl S. et al. Development of a calibration and standardization procedure for LA-ICP-MS using a conventional ink-jet printer for quantification of proteins in electro- and Western-blot assays / S. Hoesl, B. Neumann, S. Techritz, M. Linscheid, F. Theuring, C. Scheler, N. Jakubowski, L. Mueller // J. Anal. At. Spectrom. – 2014. – V. 29 – Is. 7 – P. 1282–1291.

96. Margetic V. et al. Depth profiling of multi-layer samples using femtosecond laser ablation / V. Margetic, M. Bolshov, A. Stockhaus, K. Niemax, R. Hergenroder // J. Anal. At. Spectrom. – 2001. – V. 16 – P. 616–621.

97. Jurowski K. et al. A standard sample preparation and calibration procedure for imaging zinc and magnesium in rats' brain tissue by laser ablation-inductively coupled plasma-time of flight-mass spectrometry / K. Jurowski, M. Szewczyk, W. Piekoszewski, M. Herman, B. Szewczyk, G. Nowak, S. Walas, N. Miliszkiewicz, A. Tobiasz, J. Dobrowolska-Iwanek // J. Anal. At. Spectrom. – 2014. – V. 29 – Is. 8 – P. 1425–1431.

98. Ohata M. et al. Comparison of 795 nm and 265 nm femtosecond and 193 nm nanosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the quantitative multi-element analysis of glass materials / M. Ohata, D. Tabersky, R. Glaus, J. Koch, B. Hattendorf, D. Gunther // J. Anal. At. Spectrom. – 2014. – V. 29 – Is. 8 – P. 1345–1353.

99. Chernonozhkin S.M. et al. Evaluation of pneumatic nebulization and ns-laser ablation ICP-MS for bulk elemental analysis and 2-dimensional element mapping of iron meteorites / S. M. Chernonozhkin, S. Goderis, S. Bauters, B. Vekemans, L. Vincze, P. Claeys, F. Vanhaecke // J. Anal. At. Spectrom. – 2014. – V. 29 – Is. 6 – P. 1001–1016.

100. Zhou H. et al. Quantitative determination of trace metals in high-purity silicon carbide powder by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry without binders / H. Zhou, Z. Wang, Y. Zhu, Q. Li, H. J. Zou, H. Y. Qu, Y. R. Chen, Y. P. Du // Spectrochim. Acta, Part B – 2013. – V. 90 – P. 55–60.

101. Kuhn H. et al. Size-related vaporisation and ionisation of laser-induced glass particles in the inductively coupled plasma / H. Kuhn, M. Guillong // Anal. Bioanal. Chem. – 2004. – V. 378 – P. 1069–1074.

102. Kroslakova I. et al. Elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry : evidence for mass load induced matrix effects in the ICP during ablation of a silicate glass / I. Kroslakova, D. Gunther // J. Anal. At. Spectrom. – 2007. – V. 22 – P. 51–62.

103. Pointurier F. et al. Application of Nanosecond-UV Laser Ablation À Inductively Coupled Submicrometer-Size Uranium Particles / F. Pointurier, A. Pottin // Anal. Chem. – 2011. – V. 83 – P. 7841–7848.

104. Becker J.S. et al. Inorganic mass spectrometric methods for trace, ultratrace, isotope, and surface analysis / J. S. Becker, H.-J. Dietze // Int. J. Mass Spectrom. – 2000. – V. 197 – Is. 1-3 – P. 1–35.

105. Kurta C. et al. Rapid screening of boron isotope ratios in nuclear shielding materials by LA-ICPMS – a comparison of two different instrumental setups / C. Kurta, L. Dorta, F. Mittermayr, K.

Prattes, B. Hattendorf, D. Günther, W. Goessler // J. Anal. At. Spectrom. – 2014. – V. 29 – Is. 1 – P. 185–192.

106. Sjastad K.-E. et al. Application of laser ablation inductively coupled plasma multicollector mass spectometry in determination of lead isotope ratios in common glass for forensic purposes / K.-E. Sjastad, T. Andersen, S. L. Simonsen // Spectrochim. Acta, Part B – 2013. – V. 89 – P. 84–92.

107. Jakubowski N. et al. Inductively coupled plasma- and glow discharge plasma-sector field mass spectrometry : Part I. Tutorial: Fundamentals and instrumentation / N. Jakubowski, T. Prohaska, L. Rottmann, F. Vanhaecke // J. Anal. At. Spectrom. – 2011. – V. 26 – Is. 4 – P. 693.

108. Hubert A. et al. Measurement of the isotopic composition of uranium micrometer-size particles by femtosecond laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry / A. Hubert, F. Claverie, C. Pecheyran, F. Pointurier // Spectrochim. Acta, Part B – 2014. – V. 93 – P. 52–60.

109. Günther-Leopold I. et al. Characterization of nuclear fuels by ICP mass-spectrometric techniques / I. Günther-Leopold, N. Kivel, J. K. Waldis, B. Wernli // Anal. Bioanal. Chem. – 2008. – V. 390 – P. 503–510.

110. McPhail D.S. Applications of Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) in Materials Science / D. S. McPhail // J. Mater. Sci. – 2006. – V. 41 – Is. 3 – P. 873–903.

111. Hiraoka K.Fundamentals of Mass Spectrometry -Fundamentals of Electrospray- / K. Hiraoka – Springer, 2010.– 239p.

112. Cersoy S. et al. Cluster TOF-SIMS imaging of human skin remains: Analysis of a South-Andean mummy sample / S. Cersoy, P. Richardin, P. Walter, A. Brunelle // J. Mass Spectrom. – 2012. – V. 47 – Is. 3 – P. 338–346.

113. Senoner M. et al. SIMS imaging of the nanoworld: applications in science and technology / M. Senoner, W. E. S. Unger // J. Anal. At. Spectrom. – 2012. – V. 27 – Is. 7 – P. 1050–1068.

114. Wirtz T. et al. Design and performance of a combined secondary ion mass spectrometry-scanning probe microscopy instrument for high sensitivity and high-resolution elemental three-dimensional analysis / T. Wirtz, Y. Fleming, M. Gerard, U. Gysin, T. Glatzel, E. Meyer, U. Wegmann, U. Maier, A. H. Odriozola, D. Uehli // Rev. Sci. Instrum. – 2012. – V. 83 – Is. 6 – P. 1–9.

115. Becker J.S. et al. State-of-the-art in inorganic mass spectrometry for analysis of high-purity materials / J. S. Becker, H. J. Dietze // Int. J. Mass Spectrom. – 2003. – V. 228 – Is. 2-3 – P. 127–150.

116. Faure A.-L. et al. Detection of traces of fluorine in micrometer sized uranium bearing particles using SIMS / A.-L. Faure, C. Rodriguez, O. Marie, J. Aupiais, F. Pointurier // J. Anal. At. Spectrom. – 2014. – V. 29 – P. 145–151.

117. Esaka F. et al. Fission track-secondary ion mass spectrometry as a tool for detecting the isotopic signature of individual uranium containing particles / F. Esaka, C. G. Lee, M. Magara, T. Kimura // Anal. Chim. Acta – 2012. – V. 721 – P. 122–128.

118. Lovics R. et al. Depth profile analysis of solar cells by Secondary Neutral Mass Spectrometry using conducting mesh / R. Lovics, A. Csik, V. Takáts, J. Hakl, K. Vad, G. A. Langer // Vacuum – 2012. – V. 86 – Is. 6 – P. 721–723.

119. Molnar G. et al. Evolution of concentration profiles in Pd–Cu systems studied by SNMS technique / G. Molnar, G. Erdelyi, G. A. Langer, D. L. Beke, A. Csik, G. L. Katona, L. Daroczi, M. Kis-Varga, A. Dudas // Vacuum – 2013. – V. 98 – P. 70–74.

120. Lakatos A. et al. Investigations of failure mechanisms at Ta and TaO diffusion barriers by secondary neutral mass spectrometry / A. Lakatos, A. Csik, G. A. Langer, G. Erdelyi, G. L. Katona, L. Daroczi, K. Vad, J. Toth, D. L. Beke // Vacuum – 2010. – V. 84 – Is. 1 – P. 130–133.

121. Nishinomiya S. et al. Matrix effect-free depth profiling of multilayered Si/Ti with laser-SNMS / S. Nishinomiya, N. Kubota, S. Hayashi, H. Takenaka // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms – 2012. – V. 283 – P. 55–58.

122. Harrison W.W. et al. Glow dischage Mass spectrometry / W. W. Harrison, K. R. Hess, R. K. Marcus, F. L. King // Anal. Chem. – 1986. – V. 58 – Is. 2 – P. 341–356.

123. Andrade F.J. et al. A new , versatile , direct-current helium atmospheric-pressure glow discharge / F. J. Andrade, W. C. Wetzel, G. C. Chan, M. R. Webb, G. Gamez, S. J. Ray, G. M. Hieftje // J. Anal. At. Spectrom. – 2006. – V. 21 – P. 1175–1184.

124. Bogaerts A. Plasma diagnostics and numerical simulations: insight into the heart of analytical glow discharges / A. Bogaerts // J. Anal. At. Spectrom. – 2007. – V. 22 – Is. 1 – P. 13–40.

125. Voronov M. et al. Model of microsecond pulsed glow discharge in hollow cathode for mass spectrometry / M. Voronov, A. Ganeev // Spectrochim. Acta, Part B – 2009. – V. 64 – Is. 5 – P. 416–426.

126. Grimm W. Eine neue glimmentladungslampe für die optische emissionsspektralanalyse / W. Grimm // Spectrochim. Acta, Part B – 1968. – V. 23 – Is. 7 – P. 443–454.

127. Paschen F. Bohrs Heliumlinien / F. Paschen // Ann. Phys. – 1916. – V. 355 – Is. 16 – P. 901–940.

128. Yang C. et al. Investigation of a novel hollow cathode configuration for Grimm-type glow discharge emission / C. Yang, W. W. U. Harrison // Spectrochim. Acta, Part B – 2001. – V. 56 – P. 1195–1208.

129. Yu X. et al. Interference correction in analysis of stainless steel and multi-element determination by glow discharge quadrupole mass spectrometry / X. Yu, X. Li, H. Wang // Int. J. Mass Spectrom. – 2007. – V. 262 – Is. 1-2 – P. 25–32.

130. Betti M. et al. Glow discharge spectrometry for the characterization of nuclear and radioactively contaminated environmental samples / M. Betti, L. Aldave, D. Heras // Spectrochim. Acta, Part B – 2004. – V. 59 – P. 1359–1376.

131. Bings N.H. et al. Time-of-flight mass spectrometry as a tool for speciation analysis / N. H. Bings, J. M. Costa-Fernandez, J. P. Guzowski Jr., A. M. Leach, G. M. Hieftje // Spectrochim. Acta, Part B – 2000. – V. 55 – Is. 7 – P. 767–778.

132. Pisonero J. et al. Characterization of a simple glow discharge coupled to a time of flight mass spectrometer for in-depth profile analysis / J. Pisonero, M. Costa, R. Pereiro, A. Sanz-Medel // J. Anal. At. Spectrom. – 2002. – V. 17 – P. 1126–1131.

133. Balarama Krishna M. V et al. Multi-element characterization of high purity cadmium using inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry and glow-discharge quadrupole mass spectrometry / M. V Balarama Krishna, R. Shekhar, D. Karunasagar, J. Arunachalam // Anal. Chim. Acta – 2000. – V. 408 – Is. 1-2 – P. 199–207.

134. Shekhar R. et al. Determination of boron in Zr–Nb alloys by glow discharge quadrupole mass spectrometry / R. Shekhar, J. Arunachalam, R. Radha Krishna, H. R. Ravindra, B. Gopalan // J. Nucl. Mater. – 2005. – V. 340 – Is. 3 – P. 284–290.

135. Raparthi S. et al. Multielemental characterisation of cobalt by glow discharge quadrupole mass spectrometry / S. Raparthi, J. Arunachalam, N. Das, a Sriramamurthy // Talanta – 2005. – V. 65 – Is. 5 – P. 1270–1278.

136. Ganeev A.A. et al. Lumas-30 time-of-flight mass spectrometer with pulsed glow discharge for direct determination of nitrogen in steel / A. A. Ganeev, A. R. Gubal, V. I. Mosichev, N. V Pershin, S. N. Petrov, S. V Potapov, K. N. Uskov // J. Anal. Chem. – 2011. – V. 66 – Is. 14 – P. 1411–1416.

137. Pisonero J. et al. Quantitative depth profile analysis of boron implanted silicon by pulsed radiofrequency glow discharge time-of-flight mass spectrometry / J. Pisonero, L. Lobo, N. Bordel, a. Tempez, a. Bensaoula, N. Badi, a. Sanz-Medel // Sol. Energy Mater. Sol. Cells – 2010. – V. 94 – Is. 8 – P. 1352–1357.

138. Sabatino M. Di et al. Depth profile analysis of solar cell silicon by GD-MS / M. Di Sabatino, C. Modanese, L. Arnberg // J. Anal. At. Spectrom. – 2014. – V. 29 – Is. 11 – P. 2072–2077.

139. Muniz A.C. et al. Pulsed radiofrequency glow discharge time of flight mass spectrometer for the direct analysis of bulk and thin coated glasses / A. C. Muniz, J. Pisonero, L. Lobo, C. Gonzalez, N. Bordel, R. Pereiro, A. Tempez, P. Chapon, N. Tuccitto, A. Licciardello, A. Sanz-Medel // J. Anal. At. Spectrom. – 2008. – V. 23 – Is. 9 – P. 1239–1246.

140. Resano M. et al. Comparison of the solid sampling techniques laser ablation-ICP-MS, glow discharge-MS and spark-OES for the determination of platinum group metals in Pb buttons obtained by fire assay of platiniferous ores / M. Resano, E. Garcia-Ruiz, K. S. McIntosh, J. Hinrichs, I. Deconinck, F. Vanhaecke // J. Anal. At. Spectrom. – 2006. – V. 21 – Is. 9 – P. 899–909.

141. Gibeau T.E. et al. Cryogenically cooled sample holder for polymer sample analysis by radiofrequency glow discharge mass spectrometry / T. E. Gibeau, M. L. Hartenstein, R. K. Marcus // J. Am. Soc. Mass Spectrom. – 1997. – V. 8 – Is. 12 – P. 1214–1219.

142. Lobo L. et al. Quantitative depth profiling of boron and arsenic ultra low energy implants by pulsed rf-GD-ToFMS / L. Lobo, B. Fernández, R. Pereiro, N. Bordel, E. Demenev, D. Giubertoni, M. Bersani, P. Honicke, B. Beckhoff, A. Sanz-Medel // J. Anal. At. Spectrom. – 2011. – V. 26 – Is. 3 – P. 542–549.

143. Reinsberg K. et al. Depth-profile analysis of thermoelectric layers on Si wafers by pulsed r.f. glow discharge time-of- flight mass spectrometry / K. Reinsberg, C. Schumacher, A. Tempez, K. Nielsch, J. A. C. Broekaert // Spectrochim. Acta, Part B – 2012. – V. 76 – P. 175–180.

144. Pisonero J. et al. Minor elements determination and evaluation of diffusion/segregation effects on ultra-thin layers using pulsed-RF-GD-TOFMS / J. Pisonero, a Licciardello, a Hierro-Rodriguez, C. Quiros, a Sanz-Medel, N. Bordel // J. Anal. At. Spectrom. – 2011. – V. 26 – Is. 8.

145. Tarik M. et al. A laser ablation millisecond-pulsed glow discharge time-of flight mass spectrometer (LA-GD-TOFMS) for quasi-simultaneous elemental and molecular analysis / M. Tarik, D. Gunther // J. Anal. At. Spectrom. – 2010. – V. 25 – Is. 9 – P. 1416–1423.

146. Betti M. Use of a Direct Current Glow Discharge Mass Spectrometer for the Chemical Characterization of Samples of Nuclear Concern / M. Betti // J. Anal. At. Spectrom. – 1996. – V. 11 – P. 855–860.

147. Chartier F. et al. Comparison of the Performance of a Laboratory-built High Resolution Glow Discharge Mass Spectrometer With That of a Quadrupole Inductively Coupled Plasma (Glow Discharge) Mass Spectrometer for Boron and Gadolinium Isotopic Analysis / F. Chartier, M. Tabarant // J. Anal. At. Spectrom. – 1997. – V. 12 – P. 1187–1193.

148. Betti M. Isotope ratio measurements by secondary ion mass spectrometry (SIMS) and glow discharge mass spectrometry (GDMS) / M. Betti // Int. J. Mass Spectrom. – 2005. – V. 242 – P. 169–182.

149. Ганеев, А.А. Эффективная ионизация элементов с высокими энергиями ионизации пакетом высокоэнергетичных электронов в импульсном тлеющем разряде с времяпролетным детектированием ионов и ее использование для послойного анализа хлора в сталях / А. А. Ганеев, А. Р. Губаль, В. И. Мосичев, Н. В. Першин, В. Б. Бичаев, В. Н. Малышев, С. В. Потапов, К. Н. Усков // Масс-спектрометрия – 2012. – Т. 9 – № 4 – С. 269–276.

150. Rubinshtein A. a et al. Characterization of a third-generation Faraday-strip array detector coupled to a Mattauch-Herzog geometry mass spectrograph with a dc-glow discharge ionization source / A. a Rubinshtein, G. D. Schilling, S. J. Ray, R. P. Sperline, M. B. Denton, C. J. Barinaga, D. W. Koppenaal, G. M. Hieftje // J. Anal. At. Spectrom. – 2010. – V. 25 – Is. 5 – P. 735–738.

151. Vieth W. et al. Relative sensitivity factors in glow discharge mass spectrometry. / W. Vieth, J. C. Huneke // Spectrochim. Acta, Part B B – 1991. – V. 46 – P. 137–153.

152. Smith R.L. et al. Assessment of the Relative Role of Penning Ionization in Low-Pressure Glow Discharges / R. L. Smith, D. Serxner, K. R. Hess // Anal. Chem. – 1989. – V. 61 – Is. 10 – P. 1103–1108.

153. Adams F. et al. Inorganic mass spectrometry of solid samples / F. Adams, A. Vertes // Fresenius J. Anal. Chem. – 1990. – V. 337 – P. 638–647.

154. Saka T.S. et al. Correlation between the Relative Sensitivity Factors and the Sputtering Yields in Glow-Discharge Mass Spectrometry / T. S. Saka, M. I. Noue // Anal. Sci. – 2000. – V. 16 – P. 653–655.

155. Bogaerts A. et al. Relative sensitivity factors in glow discharge mass spectrometry: the role of charge transfer ionization / A. Bogaerts, R. Gijbels // J. Anal. At. Spectrom. – 1996. – V. 11 – P. 841–847.

156. Bogaerts A. et al. Calculation of rate constants for asymmetric charge transfer, and their effect on relative sensitivity factors in glow discharge mass spectrometry / A. Bogaerts, K. a. Temelkov, N. K. Vuchkov, R. Gijbels // Spectrochim. Acta, Part B – 2007. – V. 62 – P. 325–336.

157. Pajo L. et al. A novel isotope analysis of oxygen in uranium oxides: comparison of secondary ion mass spectrometry, glow discharge mass spectrometry and thermal ionization mass spectrometry / L.

Pajo, G. Tamborini, G. Rasmussen, K. Mayer, L. Koch // Spectrochim. Acta, Part B – 2001. – V. 56 – Is. 5 – P. 541–549.

158. Kasik M. et al. Quantification in trace and ultratrace analyses using glow discharge techniques: round robin test on pure copper materials / M. Kasik, C. Venzago, R. Dorka // J. Anal. At. Spectrom. – 2003. – V. 18 – Is. 6 – P. 603–611.

159. Beyer C. et al. Development and analytical characterization of a Grimm-type glow discharge ion source operated with high gas flow rates and coupled to a mass spectrometer with high mass resolution / C. Beyer, I. Feldmann, D. Gilmour, V. Hoffmann, N. Jakubowski // Spectrochim. Acta, Part B – 2002. – V. 57 – P. 1521–1533.

160. Duckworth D.C. et al. Design and Characterization of a Radio-Frequency-Powered Glow Discharge Source for Double-Focusing Mass Spectrometers / D. C. Duckworth, D. L. Donohue, D. H. Smith, R. K. Marcus // Anal. Chem. – 1993. – V. 65 – Is. 6 – P. 2478–2484.

161. Lewis C.L. et al. Determination of $^{40}Ca^{+}$ in the presence of $^{40}Ar^{+}$: an illustration of the utility of time-gated detection in pulsed glow discharge mass spectrometry. / C. L. Lewis, E. S. Oxley, C. K. Pan, R. E. Steiner, F. L. King // Anal. Chem. – 1999. – V. 71 – Is. 1 – P. 230–234.

162. Губаль, А.Р. Дискриминация газовых компонентов и кластеров во время-пролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом / А. Р. Губаль, А. А. Ганеев, С. В. Потапов, Р. В. Тюкальцев, А. Злоторович // Масс-спектрометрия – 2009. – Т. 6 – № 1 – С. 67–76.

163. Sanchez P. et al. Influence of the hydrogen contained in amorphous silicon thin films on a pulsed radiofrequency argon glow discharge coupled to time of flight mass spectrometry. Comparison with the addition of hydrogen as discharge gas / P. Sanchez, D. Alberts, B. Fernandez, A. Menendez, R. Pereiro, A. Sanz-Medel // J. Anal. At. Spectrom. – 2012. – V. 27 – Is. 1 – P. 71–79.

164. Hang W. et al. Microsecond pulsed glow discharge as an analytical spectroscopic source / W. Hang, W. O. Walden, W. W. Harrison // Anal. Chem. – 1996. – V. 68 – Is. 7 – P. 1148–1152.

165. Hang W. et al. Diffusion, Ionization, and Sampling Processes in the Glow Discharge Source for Mass Spectrometry / W. Hang, W. W. Harrison // Anal. Chem. – 1997. – V. 69 – Is. 24 – P. 4957–4963.

166. Yan X. et al. A spectroscopic investigation of the afterglow and recombination process in a microsecond pulsed glow discharge / X. Yan, Y. Lin, R. Huang, W. Hang, W. W. Harrison // J. Anal. At. Spectrom. – 2010. – V. 25 – Is. 4 – P. 534–543.

167. Ohorodnik S.K. et al. Cryogenic coil for glow discharge sources. / S. K. Ohorodnik, W. W. Harrison // Anal. Chem. – 1993. – V. 65 – Is. 4 – P. 2542–2544.

168. Lobo L. et al. A purged argon pre-chamber for analytical glow discharge—time of flight mass spectrometry applications / L. Lobo, N. Bordel, R. Pereiro, a. Tempez, P. Chapon, a. Sanz-Medel // J. Anal. At. Spectrom. – 2011. – V. 26 – Is. 4 – P. 798–803.

169. Mei Y. et al. Getters as plasma reagents in glow discharge mass spectrometry. / Y. Mei, W. W. Harrison // Spectrochim. Acta, Part B – 1991. – V. 46 – Is. 2 – P. 175–182.

170. Woo J.C. et al. Analysis of Aluminium Oxide Powder by Glow Discharge Mass Spectrometry With Low Mass Resolution / J. C. Woo, N. Jakubowski, D. Stuewer // J. Anal. At. Spectrom. – 1993. – V. 8 – P. 881–889.

171. Schelles W. et al. The use of a secondary cathode to analyse solid non-conducting samples with direct current glow discharge mass spectrometry: potential and restrictions / W. Schelles, S. De Gendt, K. Maes, R. van Grieken // Fresenius J. Anal. Chem. – 1996. – V. 355 – P. 858–860.

172. Milton D.M.P. et al. Investigations into the suitability of using a secondary cathode to analyse glass using glow discharge mass spectrometry / D. M. P. Milton, R. C. Hutton // Spectrochim. Acta, Part B – 1993. – V. 48 – Is. 1 – P. 39–52.

173. Schelles W. et al. Direct Current Glow Discharge Mass Spectrometric Analysis of Macor Ceramic Using a Secondary Cathode / W. Schelles, R. E. Van Grieken // Anal. Chem. – 1996. – V. 68 – P. 3570–3574.

174. Schelles W. et al. Quantitative Analysis of Zirconium Oxide by Direct Current Glow Discharge Mass Spectrometry Using a Secondary Cathode / W. Schelles, R. van Grieken // J. Anal. At. Spectrom. – 1997. – V. 12 – P. 49–52.

175. Schelles W. Direct Current Glow Discharge Mass Spectrometry for Elemental Characterization of Polymers / W. Schelles // Anal. Chem. – 1997. – V. 69 – P. 2931–2934.

176. Schelles W. et al. Evaluation of Secondary Cathodes for Glow Discharge Mass Spectrometry Analysis of Different Nonconducting Sample Types / W. Schelles, S. De Gendt, V. Muller, R. van Grieken // Appl. Spectrosc. – 1995. – V. 49 – Is. 7 – P. 939–944.

177. Alberts D. et al. Improvement of the analytical performance in RF-GD-OES for non-conductive materials by means of thin conductive layer deposition and the presence of a magnetic field / D. Alberts, L. Therese, P. Guillot, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, P. Belenguer, M. Ganciu // J. Anal. At. Spectrom. – 2010. – V. 25 – Is. 8 – P. 1247–1252.

178. Marcus R.K. Electrical and optical characteristics of a radio frequency glow discharge atomic emission source with dielectric sample atomization / R. K. Marcus // Spectrochim. Acta, Part B – 1993. – V. 48 – Is. 14 – P. 1673–1689.

179. Gago C.G. et al. An ion source for radiofrequency-pulsed glow discharge time-of- flight mass spectrometry / C. G. Gago, L. Lobo, J. Pisonero, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel // Spectrochim. Acta, Part B – 2012. – V. 76 – P. 159–165.

180. Li L. et al. Millisecond Pulsed Radio Frequency Glow Discharge Time of Flight Mass Spectrometry: Temporal and Spacial Variations in Molecular Energetics / L. Li, J. T. Millay, J. P. Turner, F. L. King // J. Am. Soc. Mass Spectrom – 2004. – V. 15 – P. 87–102.

181. Martín A. et al. Microsecond pulsed versus direct current glow discharge as ion sources for analytical glow discharge-time of flight mass spectrometry / A. Martín, R. Pereiro, N. Bordel, A. Sanz-Medel // J. Anal. At. Spectrom. – 2007. – V. 22 – Is. 9 – P. 1179–1183.

182. Drobyshev A.I. et al. A review of spectroanalytical investigations and applications of a cooled hollow cathode discharge / A. I. Drobyshev, Y. I. Turkin // Spectrochim. Acta, Part B – 1981. – V. 36 – Is. 12 – P. 1153–1161.

183. Weinstein V. et al. A detailed comparison of spectral line intensities with plane and hollow cathodes in a Grimm type glow discharge source / V. Weinstein, E. B. M. Steers, P. Smid, J. C. Pickering, S. Mushtaq // J. Anal. At. Spectrom. – 2010. – V. 25 – Is. 8 – P. 1283–1289.

184. Schelles W. et al. Optimization of Secondary Cathode Thickness for Direct Current Glow Discharge Mass Spectrometric Analysis of Glass / W. Schelles, S. de Gendt, R. van Grieken // J. Anal. At. Spectrom. – 1996. – V. 11 – P. 937–941.

185. Wayne D.M. et al. Characterization of Tantalum Films on Analytical Surfaces : Insights into Sputtering of Nonconductors in a Direct- Current Glow Discharge Using Secondary Cathodes / D. M. Wayne, R. K. Schulze, C. Maggiore, D. W. Cooke, G. Havrilla // Appl. Spectrosc. – 1999. – V. 53 – Is. 3 – P. 266–277.

186. Ishibashi B.Y. et al. Analysis of zinc-alloy electroplated steel sheet by glow discharge emission spectrometry / B. Y. Ishibashi, Y. Yoshioka // Trans. ISIJ – 1988. – V. 28 – P. 773–778.

187. Ganeev A.A. et al. Time-of-flight mass spectrometry with pulsed gas-discharge ionization: Study of relative sensitivities of components / A. A. Ganeev, A. R. Gubal’, S. V. Potapov, R. V. Tyukal’tsev // J. Anal. Chem. – 2009. – V. 64 – № 7 – P. 696–704.

188. Ganeev A.A. et al. Elimination of Water Interference in Pulsed Glow Discharge Time of Flight Mass Spectrometry / A. A. Ganeev, A. R. Gubal, S. V Potapov, S. E. Pogarev, S. E. Sholupov, K. N. Uskov, I. S. Ivanov – 2013. – V. 68 – Is. 14 – P. 1205–1211.

189. Komoda M. et al. Determination of Trace Impurities on Silicon-Wafer Surface by Isotope Dilution Analysis Using Electrothermal Vaporization / Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry / M. Komoda, K. Chiba, H. Uchida // Anal. Sci. – 1996. – V. 12 – P. 21–25.

190. Ronsheim P.A. Depth profiling of emerging materials for semiconductor devices / P. A. Ronsheim // Appl. Surf. Sci. – 2006. – V. 252 – Is. 19 – P. 7201–7204.

191. Pisonero J. et al. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for direct analysis of the spatial distribution of trace elements in metallurgical-grade silicon. / J. Pisonero, I. Kroslakova, D. Gunther, C. Latkoczy // Anal. Bioanal. Chem. – 2006. – V. 386 – P. 12–20.

192. Ганеев, А.А. Анализ твердотельных образцов с ионизацией пробы в импульсном разряде в комбинированном полом катоде и времяпролетным детектированием ионов детектированием ионов / А. А. Ганеев, М. А. Кузьменков, С. В. Потапов, А. И. Дробышев, М. В. Воронов // Масс-спектрометрия – 2006. – Т. 3 – № 3 – С. 185–192.

193. Menendez A. et al. H2/Ar direct current glow discharge mass spectrometry at constant voltage and pressure / A. Menendez, R. Pereiro, N. Bordel, A. Sanz-medel // Spectrochim. Acta, Part B – 2005. – V. 60 – P. 824–833.

194. Resano M. et al. Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry for the determination of platinum group metals and gold in NiS buttons obtained by fire assay of platiniferous ores / M. Resano, E. Garcia-Ruiz, K. S. McIntosh, F. Vanhaecke // J. Anal. At. Spectrom. – 2008. – V. 23 – Is. 12 – P. 1599–1609.

195. McDaniel W. et al.The mobility and diffusion of ions in gases / W. McDaniel, E. A. Mason – Wiley, 1973.

196. Ганеев, А.А. Анализ кремния с помощью времяпролетного масс-спектрометра с импульсным тлеющим разрядом Люмас-30 / А. А. Ганеев, А. Р. Губаль, С. В. Потапов, Р. В. Тюкальцев – 2009. – Т. 6 – № 4 – С. 289–294.

197. Aldave de las Heras L. et al. Monitoring of depth distribution of trace elements by GDMS / L. Aldave de las Heras, O. L. Actis-Dato, M. Betti, E. H. Toscano, U. Tocci, R. Fuoco, S. Giannarelli // Microchem. J. – 2000. – V. 67 – P. 333–336.

198. Ewing R.C. et al. Metamict minerals: natural analogues for radiation damage effects in ceramic nuclear waste forms / R. C. Ewing, B. . Chakoumakos, G. R. Lumpkin, T. Murakami, R. B. Greegor, F. . W. Lytle // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. with Mater. Atoms – 1988. – V. 32 – P. 487–497.

199. Lariviere D. et al. Radionuclide determination in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry / D. Lariviere, V. F. Taylor, R. D. Evans, R. J. Cornett // Spectrochim. Acta, Part B – 2006. – V. 61 – P. 877–904.

200. Pickhardt C. et al. Determination of trace elements in zeolites by laser ablation ICP-MS. / C. Pickhardt, I. B. Brenner, J. S. Becker, H. J. Dietze // Fresenius J. Anal. Chem. J. Anal. chemis – 2000. – V. 368 – Is. 1 – P. 79–87.

201. Singh A.K. et al. Determination of uranium , thorium and rare-earth elements in zircon samples using ICP-MS / A. K. Singh, V. Padmasubashini, L. Gopal // J. Radioanal. Nucl .Chem. – 2012. – V. 294 – P. 19–25.

202. Ganeev A. et al. Direct determination of uranium and thorium in minerals by time-of- fl ight mass spectrometry with pulsed glow discharge / A. Ganeev, O. Bogdanova, I. Ivanov, B. Burakov, N. Agafonova, B. Korotetski, A. Gubal, N. Solovyev, E. Iakovleva // RSC Adv. – 2015. – V. 5 – P. 80901–80910.

203. Burakov B.E. et al. Study of Chernobyl hot particles and fuel containing masses - implications for reconstructing the initial phase of the accident / B. E. Burakov, E. B. Anderson, B. Y. Galkin, E. M. PazukhinN, S. I. Shabalev // Radiochim. Acta – 1994. – V. 65 – Is. 3 – P. 199–202.

204. Burakov B.E. et al. The behavior of nuclear fuel in first days of the Chernobyl accident Scientific basis for nuclear waste management XX Conference proceedings / / под ред. W.J. Gray, I.R. Triay. Warrendale, PA, USA: Materials research society, 1997. – 1297–1308p.

205. Sobotovich E. V et al. Isotope composition of uranium in soils of the close zone of the Chernobyl atomic power-plant / E. V Sobotovich, S. I. Chebanenko // Dokl. Akad. naul SSSR – 1990. – V. 315 – Is. 4 – P. 885–888.

206. Sobotovich E. V et al. Isotopic Composition of Uranium in the Products of Accidental Ejection from the Chernobyl NPP NATO Science Series / / под ред. M. Frontasyeva, V. Perelygin, P. Vater. Springer Netherlands, 2001. – 77–84p.

207. Pazukhin E.M. et al. Isotopic Composition of Uranium in Lava-Like Fuel-Containing Masses from the Fourth Block and Radioactive Fallout of the Chernobyl NPP Service Area / E. M. Pazukhin, K. G. Rudya // Radiochemistry – 2002. – V. 44 – Is. 6 – P. 621–625.

208. Pöml P. et al. Micro-analytical uranium isotope and chemical investigations of zircon crystals from the Chernobyl “‘ lava ’” and their nuclear fuel inclusions / P. Pöml, B. Burakov, T. Geisler, C. T.

Walker, M. L. Grange, a a Nemchin, J. Berndt, R. O. C. Fonseca, P. D. W. Bottomley, R. Hasnaoui – 2013. – V. 439 – P. 51–56.

209. Kraiem M. et al. Development of an improved method to perform single particle analysis by TIMS for nuclear safeguards / M. Kraiem, S. Richter, H. Kühn, Y. Aregbe // Anal. Chim. Acta – 2011. – V. 688 – Is. 1 – P. 1–7.

210. Lee C.-G. et al. Combined application of alpha-track and fission-track techniques for detection of plutonium particles in environmental samples prior to isotopic measurement using thermo-ionization mass spectrometry. / C.-G. Lee, D. Suzuki, F. Esaka, M. Magara, T. Kimura // Talanta – 2011. – V. 85 – Is. 1 – P. 644–649.