



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 76011

(13) C2

(51) МПК (2006)

H01J 49/26

H01J 49/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ЕЛЕМЕНТНОГО СКЛАДУ РЕЧОВИНИ

1

(21) 20040705637

(22) 12.07.2004

(24) 15.06.2006

(46) 15.06.2006, Бюл. № 6, 2006 р.

(72) Борискін Олександр Іванович, Єременко Віктор Митрофанович, Мордик Сергій Миколайович, Скрипченко Олександр Миколайович, Хоменко Сергій Миколайович, Павленко Павло Олексійович, Варакін Олег Вікторович, Лифар Іван Миколайович, Михайліченко Анатолій Ігнатович

(73) ІНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЇ ФІЗИКИ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(56) UA 64018 C2, 15.01.2003

US 5164592, 17.11.1992

(57) 1. Спосіб визначення елементного складу речовини, який полягає в отриманні плазми шляхом впливу сфокусованого випромінювання імпульсу оптичного квантового генератора (ОКГ), працюю-

2

чого в режимі модульованої добротності, на поверхню переміщуваного зразка, розширення плазми в безпольовому просторі з наступним розподілом на межі електричного поля на іонну та електронну складові, освітлення об'єктної щільності мас-спектрографа отриманим іонним пучком, поділ іонів ізотопів елементів по відношенню маси до заряду, виміром елементного складу по аналітичних лініях однозарядних іонів, який **відрізняється** тим, що при взаємодії сфокусованого випромінювання імпульсу ОКГ з поверхнею зразка останній переміщують в паузах між імпульсами ОКГ з частотою переміщення, синхронізованою з частотою імпульсів випромінювання ОКГ.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що зразок переміщують не менше ніж на подвоєний діаметр плями, утвореної взаємодією випромінювання імпульсу ОКГ з поверхнею зразка.

Винахід відноситься до способів визначення елементного складу твердих речовин за допомогою мас-спектрометра з лазерно-плазмовим джерелом іонів і може бути використаний в мікроелектроніці, геології, біології, матеріалознавстві і інших галузях науки і техніки.

Найбільш близьким технічним рішенням до способу, що пропонується і прийнятого в якості прототипу, є спосіб визначення елементного складу речовини, включаючий отримання плазми шляхом взаємодії сфокусованого випромінювання оптичного квантового генератора (ОКГ) з поверхнею досліджуваного зразка, який переміщують, розширення плазми в безпольовому просторі. На межі електричного поля плазму поділяють на іонну і електронну складові, освітлюють об'єктну щільність мас-спектрографа отриманим іонним пучком, поділяють іони елементів по відношенню їх маси до заряду і реєструють (див. патент України №64018, опубл. 16.02.2004р., бюл.№2).

При взаємодії сфокусованого випромінювання ОКГ з поверхнею досліджуваного зразка поряд з утворенням плазми, що несе інформацію про його елементний склад, спостерігається розпилення в вигляді крапель і дрібнодисперсної фази матеріалу зразка. Розліт конденсованої фази

відбувається в сторони від утвореного кратера не рівномірно (див. фіг. 1). При переміщенні зразка конденсована фаза осаджується на сусідні ділянки зразка. Крім того, при ерозії поверхні зразка може виникати селективне випаровування окремих елементів. Все це призводить до зміни елементного складу поверхні, яка підлягала впливу сфокусованого випромінювання ОКГ і, як наслідок, до значного зниження точності елементного аналізу досліджуваного зразка при аналізі поверхні, яка підлягала впливу запилення і її ерозії.

В основу винаходу поставлено мету удосконалення способу визначення елементного складу речовини, в якому шляхом переміщення досліджуваного зразка в паузах між імпульсами випромінювання ОКГ зменшується негативний вплив конденсованої фази на точність елементного аналізу.

Поставлена мета досягається тим, що у способі визначення елементного складу речовини, включаючому отримання плазми шляхом впливу сфокусованого випромінювання ОКГ, працюючого в режимі модульованої добротності, на поверхню зразка, що переміщується, її розширенням в безпольовому просторі з наступним розподілом на межі електричного поля на іонну і електронну

(13) C2

(11) 76011

(19) UA

складові, освітленням об'єктної щілини мас-спектрографа отриманим іонним пучком, поділом іонів елементів по відношенню їхньої маси до заряду, та наступним виміром елементного складу по аналітичним сигналам однозарядних іонів, згідно винаходу, при взаємодії сфокусованого випромінювання ОКГ з поверхнею зразка останній переміщують в паузах між імпульсами ОКГ з частотою переміщення, синхронізованою з частотою імпульсів випромінювання ОКГ. Зразок можуть переміщувати не менше ніж на подвоєний діаметр плями взаємодії випромінювання ОКГ з поверхнею зразка. Таке переміщення дозволяє вибрати ділянку зразка, на поверхні якого відсутні або зведені до мінімуму продукти розпилення зразка від впливу попереднього імпульсу випромінювання. Після зупинки столика з досліджуванним зразком відбувається генерація наступного імпульсу ОКГ.

На фіг.1 зображено кратер від впливу лазерного випромінювання на досліджуваний зразок; фіг.2 - еродована лазерним променем ОКГ ділянка зразка M161 з позначенням місця проведення аналізу; фіг. 3 - відношення середніх значень аналітичних сигналів міді і цинку на еродованій поверхні до їхніх значень на початковій поверхні, як функція кількості знятих за допомогою сфокусованого випромінювання лазера шарів з поверхні зразка M161.

Приклад виконання

Оцінка відповідності іонної складової лазерної плазми, збуджуваної з початкової і еродованої поверхонь, вмісту міді і цинку в стандартному зразку M161 проведена на мас-спектрографі з подвійним фокусуванням і лазерно-плазмовим джерелом іонів MC3101. На фіг.2 показана еродована лазерним променем ОКГ ділянка стандартного зразка M161. Попередня ерозія ділянки здійснювалася при 50% накладенні кратерів від впливу сфокусованого випромінювання ОКГ. Столик зі зразком при аналізі початкової і еродованої поверхонь переміщався на подвоєний діаметр плями взаємодії випромінювання лазера з поверхнею зразка кроковим двигуном синхронізовано з частотою ОКГ в паузах між його імпульсами випромінювання, що складало ~170мкм.

В цьому випадку більшість продуктів розпилення від попереднього лазерного імпульсу не влучають в зону впливу наступного імпульсу випромінювання (див. фіг.1). В якості аналітичних ліній використовувались спектральні лінії ізоотопів ^{64}Zn и ^{65}Cu . Їхні ізоотопні концентрації практично рівні (відношення $C^{64}\text{Zn} / C^{65}\text{Cu} = 0.998$). Вибір

спектральних ліній близьких по своїм масам дозволив звести до мінімуму апаратні складові дискримінації. При обробці результатів використовувались лінії ізоотопів ^{64}Zn і ^{65}Cu , що зареєструвалися на одній і тій же експозиції. Експозиції вибиралися з умови, щоб аналітичні лінії $^{64}\text{Zn}^+$, $^{64}\text{Zn}^{2+}$, та $^{65}\text{Cu}^+$, $^{65}\text{Cu}^{2+}$ розташувалися в лінійній частині детектора. Такий підхід дозволив значно підвищити точність проведення вимірів. Площі зареєстрованих мас-ліній є мірою аналітичних сигналів. Було проведено по 4 виміри з різних ділянок початкової і еродованої поверхонь для іонів з різними зарядами.

Оцінка дискримінаційних процесів здійснювалася по різниці відношення K_j аналітичних сигналів $\text{As } ^{64}\text{Zn}^{Z_i} / \text{As } ^{65}\text{Cu}^{Z_i}$ від відношення атестованих концентрацій $C_{\text{ат.}} ^{64}\text{Zn} / C_{\text{ат.}} ^{65}\text{Cu}$, де Z_i - заряд іона i-го елемента. В ідеальному випадку за відсутності дискримінації ці відношення повинні співпадати. Результати вимірів на приладі MC3101 для 4 аналізів на початковій і еродованій поверхнях представлені в табл.1 і табл.2. Тут: $K_j = \frac{\text{AsZn}_j}{\text{AsCu}_j}$; $K_j = \frac{\sum K_j}{4}$; Δ -

систематична складова відносно похибки, $\sigma(\Delta)$ - середньоквадратичне відхилення випадкової складової відносно похибки. Аналіз даних таблиць 1 і 2 показує, що систематична складова відносно похибки Δ для початкової поверхні не перевищує 1% для однозарядних іонів, в той час, як для еродованої поверхні Δ складає -15%. На фіг.3 показані відношення середніх значень аналітичних сигналів міді і цинку на еродованій поверхні до їхніх значень на початковій поверхні, як функція кількості шарів, знятих з поверхні зразка M161 сфокусованим випромінюванням лазера. Попередня ерозія здійснювалася при 50% перекритті сусідніх кратерів. Тут індекс і відповідає елементу, а індекс j - кількості знятих шляхом лазерної ерозії шарів. При знятті залежності зразок переміщався кроковим двигуном синхронізовано з імпульсами ОКГ в паузах між ними на 260мкм при плямі взаємодії - 130мкм. Як видно, найбільш сильна зміна концентрацій на еродованій поверхні відбувається при знятті перших трьох шарів. При подальшій ерозії поверхні дискримінація росте повільніше.

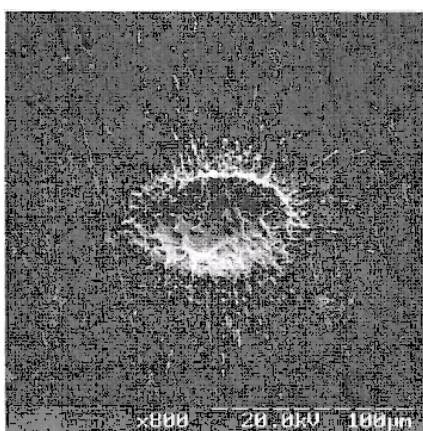
Таким чином, використання всіх істотних ознак, включаючи відокремлювальні, дозволяє істотно підвищити точність аналізу елементного складу твердих речовин.

Таблиця 1

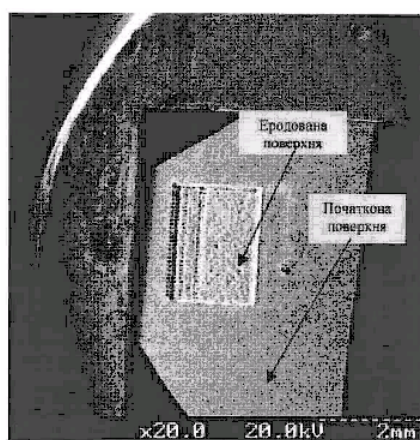
Параметр	Початкова поверхня			
	$\frac{\text{As } ^{64}\text{Zn}^+}{\text{As } ^{65}\text{Cu}^+}$	$\frac{\text{As } ^{64}\text{Zn}^{2+}}{\text{As } ^{65}\text{Cu}^{2+}}$	$\frac{\text{As } ^{64}\text{Zn}^{(\text{сума } Z_i)}}{\text{As } ^{65}\text{Cu}^{(\text{сума } Z_i)}}$	$\frac{C_{\text{ат.}} ^{64}\text{Zn}}{C_{\text{ат.}} ^{65}\text{Cu}}$
Аналіз 1	0,999	0,976	0,996	0,998
Аналіз 2	0,984	0,999	0,987	0,998
Аналіз 3	1,06	0,947	1,04	0,998
Аналіз 4	0,98	0,966	0,976	0,998
K_j	1,01	0,972	0,998	0,998
$\Delta, \%$	0,858	-2,64	-0,012	-
ст(A),%	3,86	2,27	2,68	-

Таблиця 2

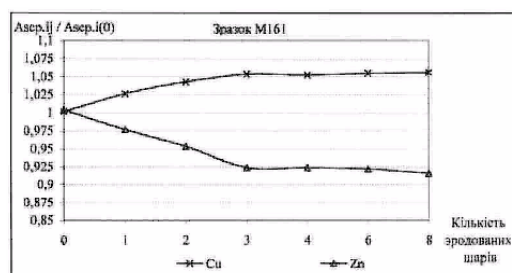
Еродована поверхня				
Параметр	$\frac{As^{64}Zn^{+}}{As^{65}Cu^{+}}$	$\frac{As^{64}Zn^{2+}}{As^{65}Cu^{2+}}$	$\frac{As^{64}Zn^{(сума\ Zn)}}{Cu^{(сума\ Zn)}} / As^{65}$	$\frac{C_{ат\ 64}Zn}{C_{ат\ 65}Cu}$
Аналіз 1	0,819	0,805	0,818	0,998
Аналіз 2	0,871	0,839	0,868	0,998
Аналіз 3	0,816	0,806	0,815	0,998
Аналіз 4	0,897	0,805	0,889	0,998
Kj	0,848	0,814	0,845	0,998
Д, %	-15,07	-18,51	-15,35	-
а(Л), %	4,71	2,05	4,4	-



Фіг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3