

## ВЛИЯНИЕ РЕКОМБИНАЦИИ ИОНОВ В РАЗЛЕТАЮЩЕЙСЯ ПЛАЗМЕ НА ОТНОСИТЕЛЬНУЮ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ В ЛАЗЕРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

**САЛМАН МАНУЧАР А., К.З. НУРИЕВ, З.К.НУРУБЕЙЛИ,  
Э.Г. ТАГИЕВА, А.Г. МАМЕДБЕЙЛИ**

*Институт Физики им. академика Г.М. Абдуллаева НАН Азербайджана,  
пр. Г.Джавида 33, Баку. Az-1143, Азербайджан*

İşdə səpələn plazmanın son ionlaşma dərəcəsinə müxtəlif qat ionlaşan ionların rekombinasiyasının təsirinə baxılmışdır. Nəzəri olaraq səpələn lazer plazmasının başlanğıc radiusunun iki qiyməti üçün yüklü zərrəciklərin konsentrasiyasının dəyişməsi araşdırılıb, bu proseslərin nisbi həssaslıq əmsalına təsiri göstərilmişdir. Təcrübi olaraq plazmadakı ionların yüklənmə tərkibinin formalaşmasında rekombinasiyanın rolu müəyyən edilmişdir.

Рассмотрено влияние рекомбинации ионов различной кратности заряженности на окончательную степень ионизации при разлете лазерной плазмы. Теоретически рассчитан ход изменения концентрации заряженных частиц для двух значений начального радиуса образовавшейся плазмы. Показано влияние процесса рекомбинации на коэффициент относительной чувствительности. Экспериментально установлена роль рекомбинаций ионов в формировании зарядового состава ионов в плазме.

The effect of recombination of ions of various charge multiplicity to final level of ionization under dissipation of laser plasma is considered. The process of variation of charged particles' concentration for two values of initial radius of formed plasma is theoretically calculated. The effect of the recombination process to coefficient of relative sensitivity (CRS) is shown. The role of ions' recombination in formation of charge content of ions in plasma is experimentally defined.

### ВВЕДЕНИЕ

Элементный анализ неорганических веществ – сравнительно молодой раздел масс-спектрометрии, интенсивное развитие которого началось в конце 60-х годов XX века и особенно бурно происходит в последние годы. К достоинствам масс-спектрометрических методов элементного анализа, относят: отсутствие ограничений на физическую форму образца, простоту пробоподготовки и качественного анализа проб, полноту анализа, низкие пределы обнаружения, отсутствие влияния «третьих» элементов и т.п.

Для лучшего понимания процессов ионообразования, а также для обеспечения возможности лазерного количественного масс-спектрометрического анализа представляет значительный интерес тщательное изучение основных физических процессов, протекающих при формировании и разлете лазерной плазмы в вакуум: ионизации, ускорения образовавшихся ионов и их последующей рекомбинации. Эти процессы определяют свойства и состав ионных пучков, полученных на поздних стадиях разлета лазерной плазмы. Решение актуальной задачи о количественной связи состава плазмы с элементным составом образца сводится к определению коэффициентов относительной чувствительности (КОЧ) элементов, содержащихся в анализируемой пробе [1].

Отметим, что проблема КОЧ является основной на современном этапе развития масс-спектрометрических методов элементного анализа твердых тел. Несомненную пользу принесло бы ее решение теоретическим путем. Отдельные процессы (в том числе рекомбинация ионов), приводящие к образованию пучка ионов в искровой и лазерной масс-спектрометрии, рассматривали теоретически.

Целью настоящего сообщения является экспериментальное и теоретическое рассмотрение роли рекомбинации ионов различной кратности заряженности

на конечный состав ионов и влияние его на КОЧ отдельных элементов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментального изучения кинетики образования и рекомбинации ионов при лазерном масс-спектрометрическом анализе использована установка, подробно описанная в [2] с той лишь разницей, что вместо ионной пушки был использован лазер ЛТИПЧ-7 с длиной волны 1,06 мкм, энергией в импульсе 120 мДж, длительностью импульса  $10^{-8}$  с, с частотой следования 25 Гц. Плотность потока излучения на мишень изменялся в пределах  $2 \cdot 10^8 \div 5 \cdot 10^9$  Вт/см<sup>2</sup> при диаметрах пятна фокусировки от 0,05 до 0,8 мм. Площадь пятна измерялась по кратеру образовавшемуся на поверхности образца. Изменение диаметра пятна на мишени достигалось путем расфокусировки лазерного пучка. Вакуум в камере работающего источника ионов составлял не хуже  $4 - 6 \cdot 10^{-3}$  Па, а в камере масс-анализатора  $1 \cdot 10^{-4}$  Па.

Регистрация массового спектра осуществлялась аксиально-симметричным времяпролетным масс-анализатором с разрешающей способностью не менее 400.

На рис. 1 представлена зависимость выхода одно – и многозарядных ионов из нержавеющей стали от диаметра фокусировки лазерного луча  $d_0$  при плотности потока излучения  $q = 8 \cdot 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>. Как видно из рисунка при  $d_0 = 0,05 \div 0,2$  мм в спектре фигурирует в основном ионы с зарядом  $z = 1, 2 (3)$ , при переходе к размерам луча от 0,2 до 0,8 мм в спектре появляются ионы с более высоким зарядом. При этом максимальное количество ионов нержавеющей стали с  $z = 1$  и 2

достигается при значениях  $d_0 = 0,2$ , а ионов с  $z=3,4,5$  приходится на  $0,6$  мм. Такие же максимумы наблюдаются для ионов других элементов-примесей нержавеющей стали. На рис. 2 показан выход однозарядных ионов элементов примесей. Проследим за формированием зарядового состава примесного компонента на примере хрома с увеличением  $d_0$  (рис. 3).

В интервале  $d_0$  от  $0,05$  до  $0,2$  регистрируются только одно и двухзарядные ионы. При  $d_0 = 0,2$  и  $0,4$  регистрируются трех и четырехзарядные ионы соответственно. Максимумы функции  $N(d)$  высокозарядных ионов смещаются в область больших значений  $d_0$ . При этом с ростом  $z$  наблюдается уменьшение скорости нарастания  $N(d)$  в левой от максимума части так, что отношение максимального и минимального значений однозарядных  $N_{max}^+ / N_{min}^+$  изменяется в 22 раза. Для более высокозарядных ионов ( $N_{max}^{+2} / N_{min}^{+2}$ ,  $N_{max}^{+3} / N_{min}^{+3}$ ,  $N_{max}^{+4} / N_{min}^{+4}$ ) примерно в 3; 1,4; 1,2 раза. Отметим, что такая динамика формирования зарядового состава характерна для всех других примесных элементов. Следовательно, появление примесных ионов с более высокими зарядами обусловлено с увеличением  $d_0$ , поэтому начальный размер плазменного сгустка является важным экспериментальным условием для получения пучков примесных ионов заданного заряда [3].

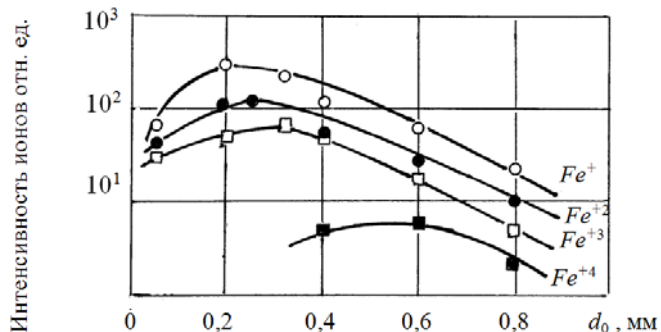


Рис. 1. Выход одно-и многозарядных ионов железной матрицы.

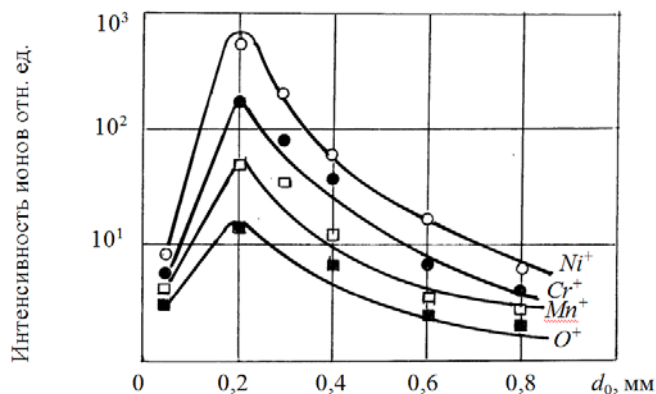


Рис. 2. Выход однозарядных ионов примесей стали.

Таким образом, наблюдается корреляция в поведении и максимальном выходе одно – и многозарядных ионов матрицы и элементов – примесей. Поэтому можно оперативно прогнозировать условия, при которых регистрируются ионы элементов – примесей того или иного заряда, по наличию аналогичных зарядов ионов матрицы, спектр которой получается за более короткое время.

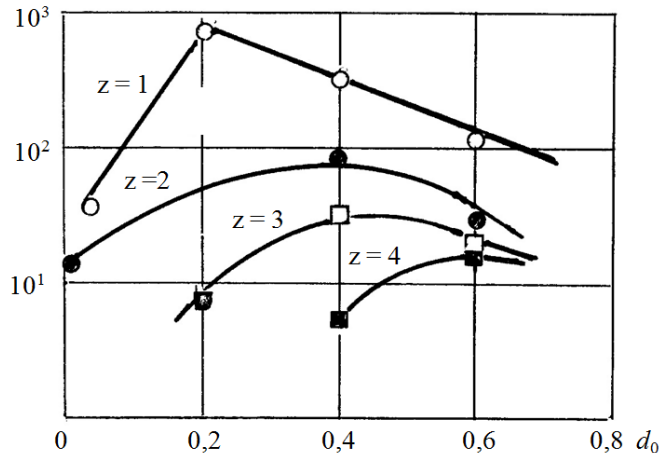


Рис. 3. Выход одно-и многозарядных ионов хрома из облученной поверхности нержавеющей стали.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

Исходя из динамики развития плазменного сгустка процессами, происходящими после ионизации, является процесс ускорения ионов. Несмотря на относительно кратковременность этих процессов ( $10^{-10} \div 10^{-11}$  с) по сравнению с ионизацией и рекомбинацией, ускорение приводит к значительной перестройке зарядовых отношений в плазме, сформированных в процессе ионизации. Влияние ускорения разлета плазмы на выход ионов примесной компоненты лазерной плазмы состоит в суперпозиции двух конкурирующих процессов: вытяжки ионов из зоны рекомбинации на границу плазмы – вакуум, и, таким образом закалки ионизационного состояния, и приобретение каналами дополнительной скорости относительно нейтральной компоненты лазерной плазмы, следствием чего эффективно происходит перезарядные процессы [3] за счет рекомбинации.

Различная степень атомов отдельных элементов приводит к отклонению ионного состава плазмы от атомного состава, испаренного вещества. В некоторых работах [4-6] предпринимались попытки учесть влияние ионизации на величину КОЧ эмпирическими формулами. Дело в том, что начальное распределение ионов по зарядам может сильно изменяться в результате рекомбинации, сопровождающей разлет плазменного облака. Ряд авторов эмпирических формул КОЧ этого процесса не учитывал и поэтому получил искаженное представление о параметрах плазмы, значит о составе исследуемого вещества.

Отметим, что при разлете плазмы ее температура падает. В некоторый момент времени  $t_1$  когда характерное время релаксации становится больше характерного времени изменения распределения ионов степени ионизации, термодинамическое равновесное

распределение нарушается [7]. Процесс рекомбинации переходит в более медленную неравновесную фазу, которая будет продолжаться до момента  $t_2$ , когда рекомбинация прекратится (закалка ионизационного состояния). При этом коэффициент рекомбинации равняется [7]

$$B_z = B_0 \frac{n_n^z z^3}{T^{9/2}}, \quad (1)$$

где  $B_0 = 8,75 \cdot 10^{-27} \text{ см}^2 \cdot \text{эВ}^{3/2} \text{ с}^{-1}$ .

Таким образом,  $B_z$  сильно зависит от заряда иона, но не связан индивидуальными свойствами элементов. Влияние рекомбинации на результирующий состав масс-спектра будет определяться двумя факторами: начальной степени ионизации плазмы и соотношения между  $d_0$  и характерной длиной рекомбинации для ионов с зарядом  $z$ ;  $l_z = v_z / B_z$ , где  $v_z$  - тепловая скорость ионов. Если  $l_{z+1} < d < l_z$ , то значительная часть многозарядных ионов превратится в ионы с зарядом  $z$ , а рекомбинация последних будет проявляться слабо. При этом в глубь плазмы, первоначально невозмущенной и находящейся в состоянии ионизационного равновесия, наряду с волной разрежения распространяется рекомбинационная волна.

Для оценки влияния рекомбинации на установление ионизационного равновесия рассмотрим симметричный плазменный сгусток, состоящий из нейтральных атомов, ионов различных зарядности и электронов. Сформулируем уравнения, описывающий разлет сгустка в вакуум с учетом процессов ионизации и рекомбинации. Будем считать, что скорости различных компонентов разлетающейся плазмы одинаковы, т.к. времена выравнивания скоростей порядка времен релаксации импульса малы по сравнению с характерным временем неупругих процессов.

Будем рассматривать два процесса рекомбинации: тройную рекомбинацию с электроном в качестве третьей частицы и излучательную рекомбинацию.

Учитывая все вышесказанное, исходная система уравнений имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial n_e}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 u n_e) &= A_e (n_z, n_e, \theta, T) \\ \frac{\partial n_z}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 u n_z) &= A_z (n_z, n_e, \theta, T) \\ \frac{\partial U}{\partial t} + U \frac{\partial u}{\partial r} &= - \left( M \sum_{z=0}^{z_{max}} n_z \right)^{-1} \frac{\partial P}{\partial r} \end{aligned} \right\}. \quad (2)$$

Два первых уравнения системы (2) – уравнения непрерывности электронов и ионов соответственно. Третье уравнение является уравнением движения единицы объема плазменного сгустка. Выражение  $A_e$  и  $A_z$  определяется из:

$$A_e = n_e \sum_{z=0}^{z_{m-1}} \{ n_z K_1(z) - n_{z+1} K_2(z+1) \}, \quad (3)$$

$$A_z = n_e \{ n_{z+1} K_2(z+1) + n_{z-1} K_1(z-1) \}, \quad (4)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  - коэффициенты ионизации и рекомбинации

$$K_1 = 2 \left( \frac{2 \pi m R}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{\theta^{3/2}}{n_e} \cdot \exp \left( - \frac{\varphi(z)}{\theta} \right) K_2(z+1), \quad (5)$$

$$K_2 = \frac{4 \pi \sqrt{2 \pi}}{9} \cdot \frac{z^3 e^{10}}{\sqrt{m} \theta^{3/2}} \cdot n_e, \quad (6)$$

где  $\varphi(z)$  - потенциал ионизации  $z$  кратно ионизированного иона,  $z_m$  - максимальная кратность ионизации,  $\theta$  - температура электронов.

Выражение (6) дает хорошее приближение для коэффициента рекомбинации в случае малых температур по сравнению с потенциалом ионизации ( $\theta \ll \varphi(z)$ ). Например, при  $\theta \sim 10$  эВ лазерная плазма в основном содержит ионы высокой зарядности ( $z=4$ ), для которых условие ( $\theta \ll \varphi(z)$ ) хорошо выполняется. Однозарядных ионов, для которых (6) дает завышенное (в несколько раз) значение коэффициента рекомбинации, очень мало, и в начальный момент использование (6) не приведет к существенной ошибке. С разлетом плазмы количество однозарядных ионов увеличивается, но падает и температура, что позволяет использовать (6) в течение всей стадии разлета.

Наконец энергия  $E_z$ , выделяющаяся в электронном газе при одном акте рекомбинации, определяется [8]

$$E_z = \begin{cases} 6 \cdot 10 \varphi(z-1) n_e^{1/6} \theta^{1/12}, & E_z > \theta \\ \theta, & E_z < \theta \\ \varphi(z-1), & E_z > \varphi(z-1) \end{cases} \quad (7)$$

где энергия  $\varphi(z-1) - E_z$  уходит из плазмы в виде излучения.

Чтобы рассчитать начальное ионизационное состояние плазмы при заданной температуре и плотности тяжелых частиц сформулируем граничные условия:

$$U^n = 0, \quad P^n = 0, \quad n^n = 0.$$

Первое условие отражает тот факт, что в центре сгустка скорость равна нулю. Два последних условия соответствуют условиям на свободной границе плазмы с вакуумом.

Допустим, что в начальный момент времени плазма находится в состоянии ионизационного равновесия. Это предположение оправдывается тем, что время уменьшения ионизационного равновесия, составляющее несколько наносекунд [7], меньше длительности лазерных импульсов равных, обычно 50-100 нсек. Из условия ионизационного равновесия следует, что в начальный момент времени правая часть первого из уравнений (2) равна нулю, что приводит к условию

$$\sum_{z=0}^{z_m} \{ n_z K_1(z) - n_{z+1} K_2(z+1) \} \Big|_{t=0} = 0, \quad (8)$$

которое совместно с условием квазинейтральности дает возможность расчета начального ионизационного состояния по формулам, вытекающим из (8)

$$\left. \begin{aligned} n_z &= n_0 \sum_{k=1}^{k=z_m} \frac{K_1(k-1)}{K_2(k)}; & n_0 &= n_a \left[ 1 + \sum_{k=1}^{k=z_m} \frac{K_1(k-1)}{K_2(k)} \right]^{-1} \\ n_e &= \sum_{k=1}^{k=z_m} k \frac{K_1(k-1)}{K_2(k)} \cdot n_a \end{aligned} \right\} (9)$$

Расчет плотностей частиц проводился для следующих условий: начальная температура плазмы равна  $T_0 = 9$  эВ, концентрация тяжелых частиц  $n_a = 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Концентрация заряженных частиц, рассчитанная по (9) в начальный момент времени равна  $n_e = 0,99 n_a$ . Таким образом, начальное состояние представляет собой сильно ионизированную плазму.

На рис. 4 представлена зависимость степени ионизации плазмы от времени для вариантов, отличающихся начальным радиусом  $d_0$ . В первом варианте  $d_0 = l_0$ , во втором  $d_0 = 10l_0$ . Оказалось, что решения в этих двух случаях качественно различны. Наиболее важным при этом является то обстоятельство, что в случае разлета сфера меньшего радиуса происходит заметная закалка (рис. 4) степени ионизации. Увеличение радиуса в десять раз приводит к тому, что рекомбинация идет практически до конца. Пространственно-временное распространение параметров плазмы представлено на рис. 5.

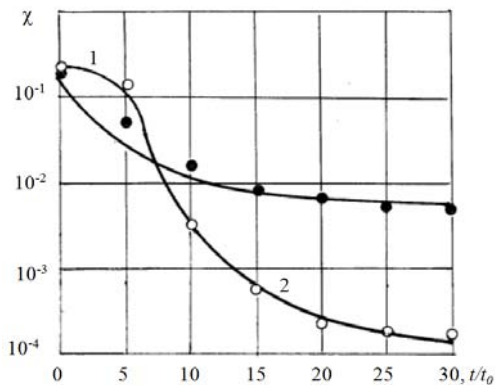


Рис. 4. Степень ионизации в зависимости от времени. 1 –  $d_0 = l_0$ , 2 –  $d_0 = 10l_0$ .

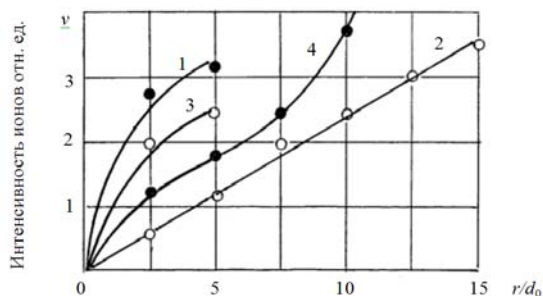


Рис. 5. Распределение скорости по радиусу. 1, 2 –  $d_0 = l_0$ , 3, 4 –  $d_0 = 10l_0$ .

При расширении от границы с вакуумом к центру сгустка с почти постоянной скоростью распространяется сферическая волна разрежения. Как видно из рис. 5 при адиабатическом разлете скорость волны разрежения является практически линейной функцией радиуса до тех пор, пока волна разрежения не достигнет центра, а далее эта зависимость становится нелинейной при разлете рекомбинирующей плазмы.

На рис. 6 представлено изменение степени ионизации плазмы во времени для различных значений отношения  $d_0/l_0$ . Видно, что «закалка» происходит за время  $\tau \sim d_0 \sqrt{M/T_0}$  (характерное время разлета). При  $t > \tau_0$  роль рекомбинации становится несущественной. С уменьшением начального радиуса конечная степень ионизации растет. Для  $d_0 = 3,5l_0$  она составляет приблизительно 0,1 для  $d_0 = 0,35l_0$  степень ионизации равна 2,5. Интересно, отметить, что зависимость конечной степени ионизации от начального радиуса такова, что  $\chi_c$  резко падает при изменении  $d_0$  вблизи характерной длины рекомбинации  $l_0$ . При  $d > l_0$  степень ионизации мала по сравнению с единицей. При  $d < l_0$  конечная степень ионизации может превышать единицу.

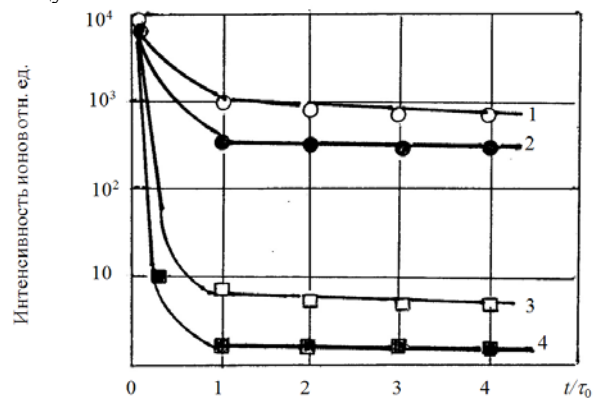


Рис. 6. Изменение степени ионизации плазменного сгустка во времени для различных  $d_0/l_0$ .

$$1 - d_0/l_0 = 10^{-2}; \quad 2 - 10^{-3}; \quad 3 - 5 \cdot 10^{-2}; \quad 4 - 10^{-1}.$$

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование газодинамического подхода к рассмотрению процессов протекающих в лазерно-плазменном сгустке, позволило определить условия воздействия лазерного излучения на мишень при которых в плазме преобладает один из процессов: ионизация, либо ускорение ионов, либо рекомбинация. Найден научно обоснованный подход к выбору диаметра пятна фокусировки при количественном анализе. Показано влияние этих процессов на формирование коэффициентов относительной чувствительности элементов примесей.

- 
- [1]. *М.С. Чупахин, О.И. Крючкова, Г.И. Рамендик.* Аналитические возможности искровой масс-спектрометрии. М., Атомиздат, 1972, 224 с.
- [2]. *А.М. Гашимов, К.З. Нуриев, А.Салман Манучар, К.Б. Гурбанов, З.К. Нурубейли* Коэффициенты относительных чувствительностей для безэталоного анализа твердых веществ методом масс-спектрометрии вторичных ионов // Электронная обработка материалов, 2008, №2, с. 91.
- [3]. *П.П. Пресняков, В.П. Шевелько, Р.И. Янев.* Элементарные процессы с учетом многозарядных ионов. М., Энергоатомиздат, 1986, 200 с.
- [4]. *И.Р. Шелпакова, А.И. Сапрыкин, В.А. Герасимов, Юдаевич* // Журнал аналитической химии, 1980, т. 35, № 4, с.629.
- [5]. *Ю.А. Быковский, Г.А. Журавлев, В.И. Белоусов, и др.* Физика плазмы, 1978, т. 4, № 2, с. 323.
- [6]. *S.R., Tayler, M.P. Gorton.* // Geohim et. Cosmohim acta. 1977, v. 41, No. 9, p. 1375.
- [7]. *Я.Б. Зельдович, Ю.П. Райзер.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., Наука, 1966, 686 с.
- [8]. *Ю.А. Быковский, И.Н. Дегтяренко, В.Ф. Елесин и др.* Рекомбинация в разлетающемся плазменном сгустке // ЖТФ, 1974, т. 44, с. 73.