

Вимірювання елементного складу матеріалів за допомогою електронного спектра мас

О.В. Косуля¹, В.Г. Вербицький²

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, просп. Глушкова, 4-г, 03022 Київ, Україна

² Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», вул. Політехнічна, 16, 03056 Київ, Україна

(Одержано 01.12.2015; опубліковано online 21.06.2016)

Робота присвячена конструкції багатоканального детектора у складі мас-спектрометра, який реалізує функції ресстрації, перетворення іон-лавина електронів та видачі інформації про їх кількість у кожному з каналів у вигляді логічних сигналів. Адаптації мас-спектрометра для роботи з експериментальними зразками приладів в якості детектора іонів і дослідженню експериментальних зразків приладів в складі мас-спектрометра.

Ключові слова: Мас-спектрометрія, Магнітний аналізатор, Детектор іонів, Координатно-чутливий детектор, Мікроканальна пластинка.

DOI: [10.21272/jnep.8\(2\).02038](https://doi.org/10.21272/jnep.8(2).02038)

PACS numbers: 07.81. + a, 29.30.Dn

1. ВСТУП

Однією з проблем сучасної спектроскопії є потреба у створенні аналітичної апаратури для кількісного аналізу багатоелементних по складу речовин, яка б дозволила за короткий час і з високою точністю проводити аналіз в процесі створення новітніх матеріалів в машинобудуванні, при пошуку, видобутку і переробці руд і відходів гірничо-збагачувального виробництва, здобутті надчистих матеріалів [1].

Використання лазерного джерела іонів в мас-спектроскопії значно підвищує точність і скорочує процес виміру. Наявність джерела іонів з лазерною десорбцією і подовженою фокальною площиною аналізатора мас-спектрометра дають можливість проводити одночасний елементний аналіз твердотільних зразків, різних по складу і фізико-хімічним властивостям, без спеціальної підготовки проб [2].

На даний момент існує необхідність створення аналітичної апаратури для проведення одночасного елементного аналізу багатоелементних твердотільних зразків, різних по складу і фізико-хімічним властивостям, без спеціальної підготовки проб. Вимірювати елементний склад гетероструктур в широкому діапазоні концентрацій 10^{-7} -100 %, з високою точністю і за короткий час. Використання приладу, що містить розроблену спеціалізовану інтегральну схему і помножувач електронів у вигляді мікроканальної пластини (МКП), в якості приймача іонів ізотопів різних елементів в лазерному мас-спектрометрі дозволить здійснювати ресстрацію результатів аналізу в реальному масштабі часу і юстування мас-спектрометра в залежності від умов експерименту [3].

2. ОПИС ОБ'ЄКТА І МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Метою даної роботи є розробка конструкції приладу - багатоканального детектора для застосування у мас-спектрометрії, що реалізує функції ресстрації, перетворення іон - лавина електронів, та видачі інформації про їх кількість у кожному з каналів у вигляді логічних сигналів, з урахуванням технологічних можливостей виготовлення та умов експлуатації. Для цього була проведена адаптація мас-

спектрометра для роботи з експериментальними зразками приладів в якості детектора іонів [4].

Нами проведено розробку та виготовлено макет пристрою для монтажу та переміщення детектора іонів в фокальній площині магнітного аналізатора в радіальному (за допомогою крокових двигунів) та аксіальному (механічне-через вакуумне ущільнення) напрямках, що дозволить досліджувати спектри іонів в різних положеннях детектора відносно фокальної площини магнітного аналізатора при аналізі досліджуваних зразків. Система збору і обробки інформації здійснює управління процесом вимірів, накопичення і обробки інформації, отриманої детектором іонних токів, а також напівавтоматичну обробку спектрів, зареєстрованих з допомогою детектора. В склад системи входять: персональний комп'ютер, контролер управління детектором іонів, детектор іонів. Призначення окремих вузлів: 1) Персональний комп'ютер керує процесом виміру спектра іонів і здійснює обробку отриманої інформації; 2) Контролер забезпечує управління головними функціями детектора (тестування, зчитування даних, формування необхідних команд) по командам з комп'ютера через послідовний порт RS232 3) Детектор забезпечує ресстрацію іонів ізотопів елементів досліджуваної речовини [5].

Контролер побудовано на базі мікроконтролера Atmel89s8252, який має 8К електрично-перепрограмованої пам'яті програм FLASH/EE, 256 байт внутрішньої пам'яті даних ОЗУ (RAM), а також 2К електрично-перепрограмованої пам'яті даних FLASH/EE. Контролер забезпечує управління основними функціями детектора по командам, що поступають від комп'ютера через послідовний канал RS232. Функціональна схема контролера представлена на рис. 1, схема з'єднання детектора іонів з контролером.

До центрального процесора через внутрішню магістраль приєднані ОЗУ даних об'ємом 16К, формувачі сигналів управління детектором, а також приймачі даних з нього. Зв'язок з комп'ютером виконується через послідовний порт RS232, формувачі якого гальванічно-відокремлені по живленню від контролера.

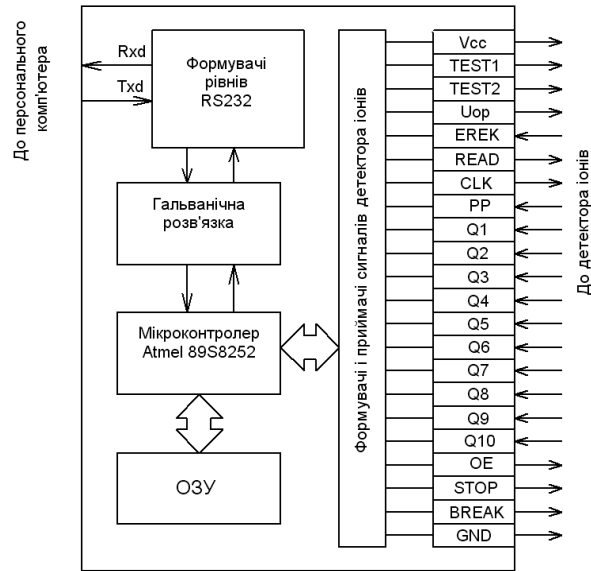


Рис. 1 – Функціональна схема контролера

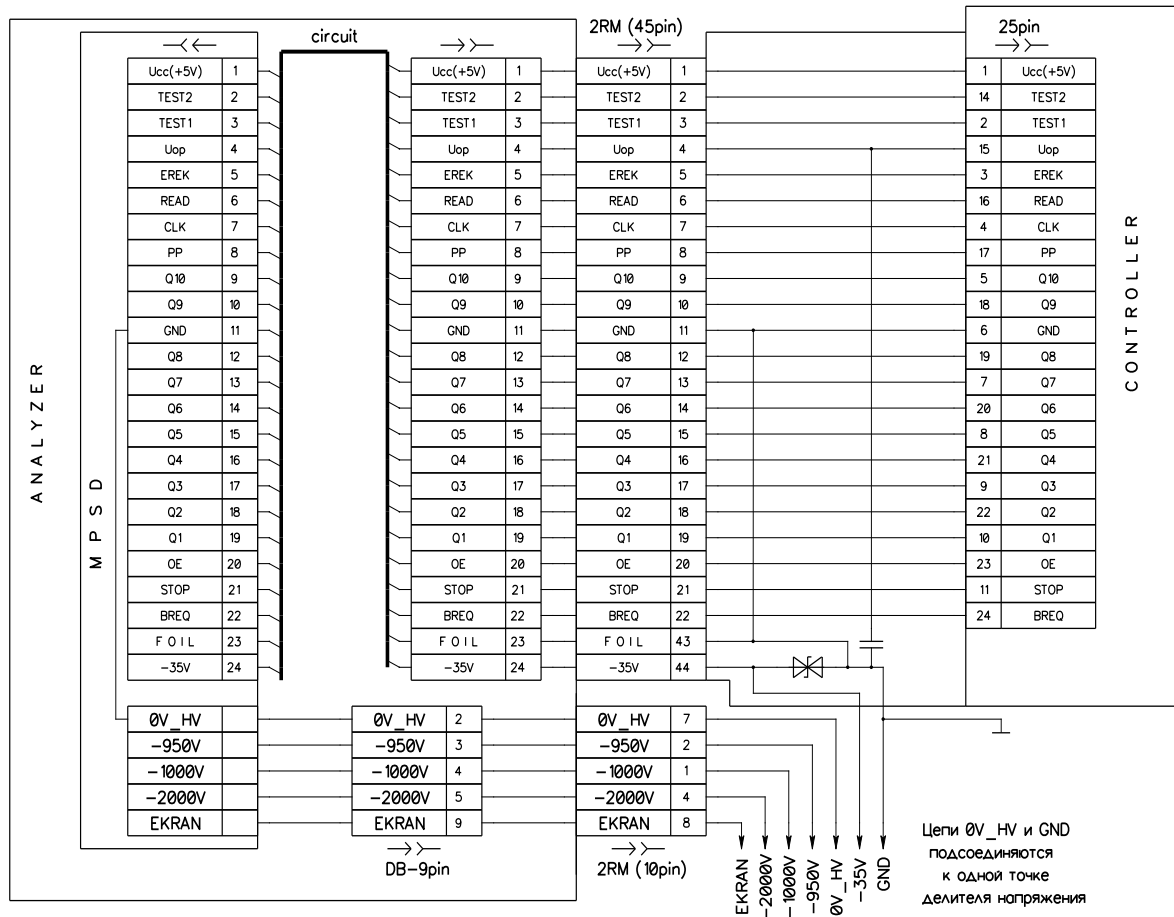


Рис. 2 – Схема з'єднання детектора іонів з контролером

Оперативна пам'ять мікроконтролера призначена для накопичення інформації, отриманої від детектора, з наступною передачею її до комп'ютера. FLASH-пам'ять призначена для зберігання налаштувань, а також для накопичення інформації, отриманої від детектора іонів. Контролер забезпечує виконання

наступних функцій управління детектором:

1. Формування сигналів TEST.
 2. Одноразове та циклічне зчитування даних з детектора.
 3. Передача даних в комп'ютер.
- Дворазове зчитування даних з детектора викону-

ється у відповідності з часовою діаграмою зчитування даних.

Як відомо, мікроканалні пластини використовуються, в основному, як підсилювачі електронів, і більшість характеристик їх приводяться якраз для електронів. Використовуються вони і в якості координатно-чутливих детекторів іонів, фотонів, а також високоенергетичних нейтральних атомів. Інформація про відносну чутливість МКП до іонів різних мас та енергій носить загальний характер і приводиться різними виробниками одноманітно, хоча технології їх виготовлення різні і являються для кожного виробника know-how.

Крім того, високочутливі детектори іонів, які використовують дві МКП в шевронній збірці в режимі прямого рахунку іонів, при визначенні вмісту основного елементу досліджуваної речовини працюють в нестандартному режимі, тобто при пониженої напрузі живлення МКП. Наявність всього однієї МКП дає можливість зробити оцінку порогу відносної чутливості МКП до різних атомних мас, енергій, зарядностей та інших параметрів пучків іонів та детектора в цілому, в тому числі і строк роботи МКП під пучком іонів, оскільки друга МКП працює лише як підсилювач електронів, отриманих від першої МКП. Така інформація в подальшому при створенні дослідних зразків багатоканальних детекторів іонів (з числом каналів біля декількох тисяч) для мас-спектрометрів дозволить підвищити точність та правильність ізотопного та елементного аналізу без використання еталонних зразків. В процесі вимірів в залежності від отриманих результатів деякі методики коригувались або виключались, як такі, що повторюють уже отриману інформацію, або унеможливають її отримання через високу чи низьку чутливість при аналізі конкретного вмісту елементів в досліджуваному зразку.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В якості досліджуваного зразка вибрано стандартний зразок бронзи Бр ОЦС 4-4-4 М662, в складі якої є елементи різного складу та вмісту. В таблиці 1 наведено ізотопний склад та елементний (в атомних та масових %) вміст бронзи М662.

Перерахунок з відсотків масових до відсотків атомних виконується за формулою 1.

$$C_{iAT} = \frac{C_i(\%mac) \cdot 100}{A_i \cdot \sum_{i=1}^n \frac{C_i(\%mac)}{A_i}}, \quad (1)$$

Де C_i – масовий відсоток i -го елемента, A_i – атомна маса i -го елемента.

Дослідження характеристик експериментального зразка детектора іонів ізотопів елементів з двома МКП в шевронній збірці в складі лазерного мас-спектрометра МС-3103. На відміну від детектора іонів з однією МКП детектор з двома МКП має значно більший коефіцієнт помноження електронів (до 10^8), що дає можливість реєструвати елементи з концентрацією за межами нижче тисячних та десятитисячних відсотків. Наявність шевронної збірки дозволяє також реєструвати і основні компоненти

досліджуваних зразків, оскільки в шевроні значно зменшено іонний зворотній зв'язок, який може привести до деградації мікроканалних пластин.

Таблиця 1 – Ізотопний склад та елементний вміст М662

Елемент	Ізотоп	Атомів ізотопа, %	Маса, %	Атомів елемента, %
P	31	100	0,021	0,043
Fe	54	5,81	0,021	0,025
Fe	56	91,75	0,021	0,025
	57	2,15		
	58	0,29		
Cu	63	69,17	87,53	91,63
	65	30,83		
Zn	64	48,63	4,93	5,01
	66	27,9		
	67	4,1		
	68	18,75		
	70	0,62		
Sn	112	0,96	3,05	1,71
	114	0,66		
	115	0,35		
	116	14,3		
	117	7,61		
	118	24,03		
	119	8,58		
	120	32,85		
Sb	121	57,25	0,0026	0,0014
	123	42,75		
	204	1,48		
Pb	206	23,6	4,4	1,58
	207	22,6		
	208	52,3		

Дослідження детектора з одним МКП виявили значні варіації чутливості реєстрації піків ізотопів елементів в залежності від номерів каналів детектора, в яких вони фіксуються. В зв'язку з цим виникла необхідність додаткового дослідження чутливості детектора з двома мікроканалними пластинами при різних провідках пучка іонів мас-спектрометра через об'єктну, апертурну та енергетичну щільності його з метою отримання максимальної чутливості, що є прообразом створення методики юстування мас-спектрометра в реальному часі для реєстрації ізотопів конкретної домішки в досліджуваному зразку з максимальною чутливістю. Визнано також недоцільним проведення дослідження характеристик чутливості іонів ізотопів в залежності від кута входу пучка в площину детектора в радіальному напрямі, оскільки при цьому піки ізотопів також зміщуються по каналам детектора. В якості досліджуваної речовини також використано стандартний зразок - бронза М662, а юстування проводилось з метою отримання піків ізотопів сурми ^{121}Sb і ^{123}Sb , атомні концентрації яких в зразку становлять відповідно 0,0008 % і 0,0006 %. Спектри досліджуваних ізотопів реєструвались через кожні 2 секунди і накопичувались 35-45 секунд.

В зв'язку з високою чутливістю детектора з двома МКП для отримання ізоотопів основи (^{63}Cu , ^{65}Cu) необхідно не тільки максимально прикрити об'єкту, апертурну та енергетичну щілини, а й змістити об'єкту щілину відносно апертурної, щоб отримати насичені ізоотопи (рис. 3).

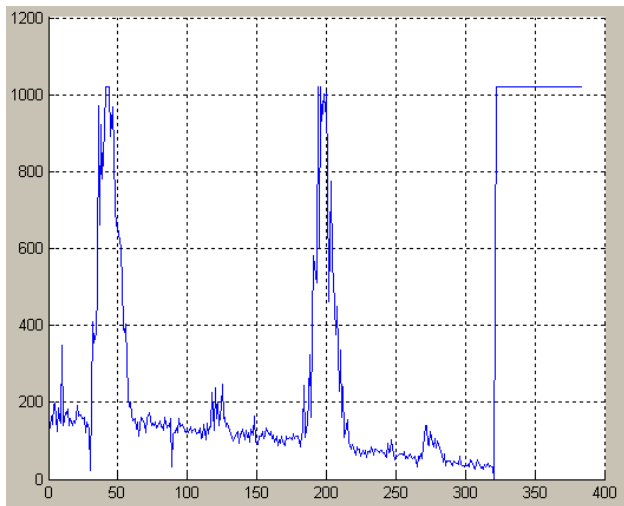


Рис. 3 – Ізоотопи іонів ^{63}Cu , ^{64}Zn , ^{65}Cu , ^{66}Zn

Для отримання високої чутливості було необхідно провести юстування об'єктної, апертурної та енергетичної щілин та взаємним їх переміщенням добитись появи ізоотопів іонів ^{121}Sb , ^{123}Sb між іонами ^{120}Sn , ^{122}Sn , ^{124}Sn (Рис. 4). Необхідні режими юстування, що забезпечили реєстрацію піків ізоотопів іонів ^{121}Sb , ^{123}Sb стали можливими завдяки одночасному спостереженню процесу юстування в реальному часі, оскільки спектри реєструвались на екрані монітору з інтервалом 2 секунди та збереженням кадру попереднього спектру іншим кольором. Таким чином в процесі юстування можна було одночасно спостерігати взаємне переміщення досліджуваних іонів ізоотопів, які попали на детектор.

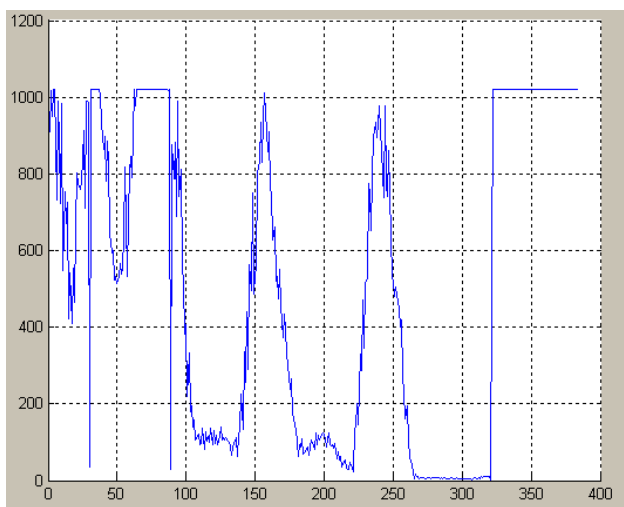


Рис. 4 – Ізоотопи іонів ^{118}Sn , ^{119}Sn , ^{120}Sn , ^{121}Sb , ^{122}Sn , ^{123}Sb , ^{124}Sn (атомна концентрація ^{121}Sb – 0,0008 %, ^{123}Sb – 0,0006 %)

На рисунках 5-8 зображені відповідно ізоотопи іонів ^{31}P (атомна концентрація 0,043 %), ^{56}Fe (атомна

концентрація 0,025 %), ^{112}Sn (атомна концентрація 0,016 %), ^{114}Sn (атомна концентрація 0,011 %), ^{115}Sn (атомна концентрація 0,006 %), ^{204}Pb (атомна концентрація 0,023 %), ^{206}Pb (атомна концентрація 0,37 %), ^{207}Pb (атомна концентрація 0,36 %), ^{208}Pb (атомна концентрація 0,83 %).

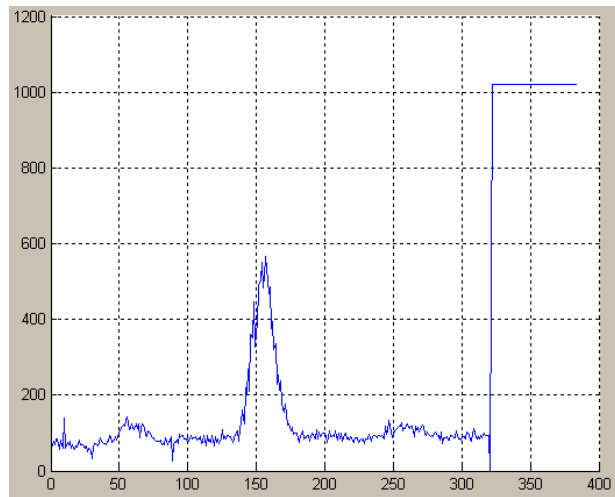


Рис. 5 – Ізоотоп іона ^{31}P

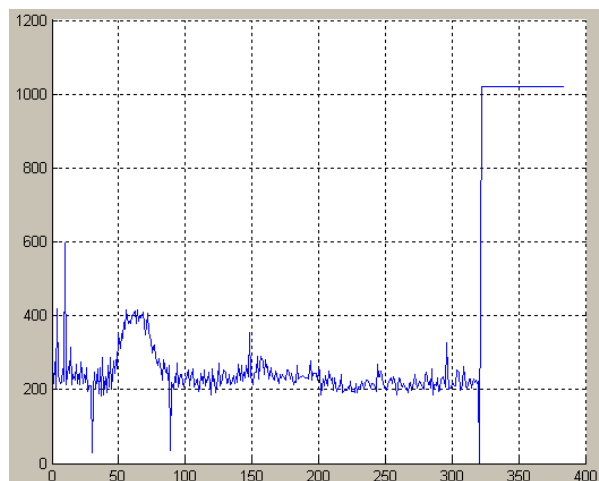


Рис. 6 – Ізоотоп іона ^{56}Fe

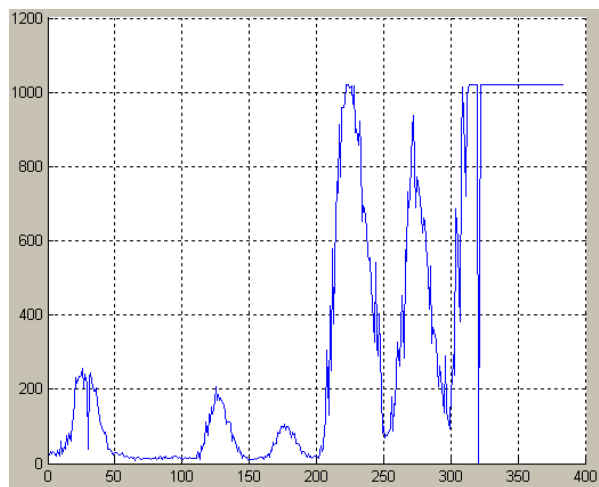


Рис. 7 – Ізоотопи іонів ^{112}Sn , ^{114}Sn , ^{115}Sn , ^{116}Sn , ^{117}Sn , ^{118}Sn

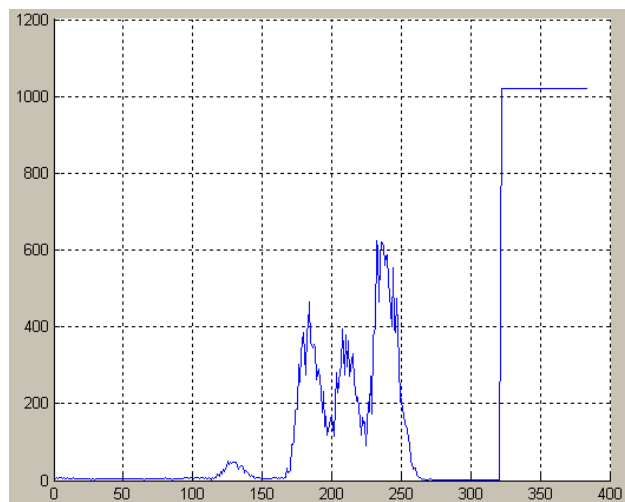


Рис. 8 – Ізотопи іонів ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb

Вказані спектри зареєстровані при юстуванні мас-спектрометра МС-3103 на отримання ізотопів іонів ^{121}Sb , ^{123}Sb , тому спостерігаються шуми розсіяних іонів на детекторі, а деякі ізотопи виходять за межі динамічного діапазону реєстрації.

4. ВИСНОВКИ

Нами проведена адаптація мас-спектрометра МС3103 для роботи з експериментальними зразками приладів в якості детектора іонів. Для цього:

- 1) Розроблені та виготовлені вузли конструкції магнітного аналізатора для монтажу та переміщення приладу (детектора іонів) в фокальній площині магнітного аналізатора.
- 2) Розроблено та виготовлено макет контролера управління роботою детектора іонів.
- 3) Розроблена керуюча програма.

Також нами проведено:

- Дослідження електричних параметрів експериментальних зразків приладів.
- Дослідження параметрів експериментальних зразків приладів в складі мас-спектрометра.

Основні параметри:

1. Детектування елементів в широкому діапазоні концентрацій 10^{-7} – 100%.
2. 384 канали прийому і обробки інформації.
3. Чутливість по кожному входу 10^6 електрон/імпульсів.
4. Максимальна частота рахунку імпульсів лічильниками 5 – 10 МГц.
5. Протокол обміну інформацією мікросхеми з периферією – послідовний, максимальна частота обміну – 4 МГц.

Measurement of the Elemental Composition of Materials by Electron Mass Spectrum

A.V. Kosulya¹, V.G. Verbitskiy²

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, 4-G, Hlushkov Ave., 03022 Kyiv, Ukraine

² National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», 16, Politekhnichna St., 03056 Kyiv, Ukraine

The work is concerned with a multichannel detector consisting of mass spectrometer that implements the functions of registration, generation of ion-electron avalanche and giving out information about their number in each channel in the form of logical signals. Mass spectrometer was adapted for the work as an ion detector with experimental samples of the devices and for the study of experimental samples of devices in assembly with the mass spectrometer.

Keywords: Mass spectrometry, Magnetic analyzer, Ion detector, Coordinate-sensitive detector, Micro-channel plate.

Измерение элементного состава материалов с помощью электронного спектра масс

А.В. Косуля¹, В.Г. Вербицкий²

¹ Киевский национальный университет им. Тараса Шевченка, просп. Глушкова, 4-г, 03022 Киев, Украина

² Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», ул. Политехническая, 16, 03056 Киев, Украина

Работа посвящена конструкции многоканального детектора в составе масс-спектрометра, который реализует функции регистрации, преобразования ион-лавина электронов и выдачи информации об их количестве в каждом из каналов в виде логических сигналов. Адаптации масс-спектрометра для работы с экспериментальными образцами приборов в качестве детектора ионов и исследованию экспериментальных образцов приборов в составе масс-спектрометра.

Ключевые слова: Масс-спектрометрия, Магнитный анализатор, Детектор ионов, Координатно-чувствительный детектор, Микроканальная пластина.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. В.П. Сидоренко, В.Г. Вербицкий, Ю.В. Прокофьев, А.Ю. Кизяк, Ю.Е. Николаенко, *Технология и конструирование в электронной аппаратуре* № 2, 25 (2009) (V.P. Sidorenko, V.G. Verbitskiy, Yu.V. Prokofyev, A.Yu. Kizyak, Yu.Ye. Nikolayenko, *Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature* No 2, 25 (2009)).
2. А.А. Балдин, А.И. Берлев, И.В. Кудашкин, А.Н. Федоров, *Письма в ЭЧАЯ* № 2, 209 (2014) (A.A. Baldin, A.I. Berlev, I.V. Kudashkin, A.N. Fedorov, *Pis'ma v EChAYa* No 2, 209 (2014)).
3. D.P. Langstaff, A. Bushell, T. Chase, D.A. Evans, *Nuclear Instrum. Meth. B* **238**, 219 (2005).
4. S. Nitta, H. Kawasaki, T. Suganuma, Y. Shigeri, R. Arakawa, *J. Phys. Chem. C* **117**, 238 (2013).
5. А.И. Борискин, В.М. Еременко, С.Н. Мордик, *Ж. техн. физ.* **78** № 7, 111 (2008) (A.I. Sorokin, V.M. Yeremenko, S.N. Mordik, *Zh. Tekhn. Fiz.* **78** No 7, 111 (2008)).