

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Воронов Максим Викторович

**Модель импульсного тлеющего разряда как источника ионов для
масс-спектрометрии**

Специальность 02.00.02 - аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург
2004

Работа выполнена на кафедре аналитической химии
Санкт-Петербургского Государственного Университета

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Танеев Александр Ахатович

Официальные оппоненты:
доктор технических наук, профессор Петров Аркадий Анатольевич
доктор физ.-мат. наук, профессор Герасимов Геннадий Николаевич

Ведущая организация: Российский Научный Центр «Курчатовский институт»

Защита диссертации состоится «25» ноября 2004 г.

В 15 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д-212.232.37 по защите диссертации на соискание ученой степени доктора наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний пр., д. 41/43.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. А.М. Горького по адресу: 199134, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9.

Автореферат разослан «25» октября 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



А.Г. Папсуева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Исследование импульсного тлеющего газового разряда низкого давления приобрело в последнее время особую актуальность в научном и прикладном аспектах в связи с возможностью использования данного типа разряда в качестве источника атомов и ионов пробы для атомно-эмиссионных, атомно-абсорбционных и масс-спектральных систем. Преимуществами импульсного тлеющего газового разряда по сравнению с другими типами тлеющих разрядов являются высокая стабильность сигнала, возможность прямого анализа как проводящих, так и не проводящих электрический ток веществ, высокая скорость распыления и ионизации веществ и, как следствие, низкие пределы обнаружения элементов. Также к достоинствам импульсного тлеющего разряда относятся простота и низкая стоимость системы, низкое потребление энергии, пробы и других расходных материалов.

Особую актуальность разработке ионного источника на принципе импульсного тлеющего разряда придаёт тот факт, что он может рассматриваться в качестве альтернативы таким дорогостоящим, энерго- и материалоёмким источникам, как индуктивно связанная плазма.

Однако, практическое применение импульсного разряда связано с рядом трудностей. Прежде всего, это огромное количество параметров, которые необходимо учитывать при создании аналитической системы. Геометрия разряда, ток и напряжение, давление и вакуумная система, газовый состав, условия извлечения ионов из разрядной камеры в анализатор и многие другие параметры необходимо оптимизировать для получения сильного и стабильного аналитического сигнала. Для этого необходимо понимать основные процессы, происходящие в разряде и влияющие на вещество пробы. Многие такие процессы экспериментально сложно и трудоёмко исследовать. Ещё одной трудностью является интерпретация полученных эмпирических данных, так как обычно измеряемые величины определяются совокупностью нескольких явлений, зачастую неизвестных и неожиданных, выделить из которых главное не представляется возможным. Всё это делает весьма трудной разработку подобной аналитической системы без её теоретической модели.

На данный момент существует ряд методов, позволяющих моделировать тлеющий разряд постоянного тока и радиочастотный разряд. Однако, они не применимы к моделированию процессов в импульсном тлеющем разряде, так как они принципиально созданы для расчёта стационарного режима горения плазмы и не могут моделировать динамические характеристики процессов в импульсном тлеющем разряде. Методов же, позволяющих удовлетворительно моделировать импульсный тлеющий разряд, до сих пор не существовало.

Цель работы. Теоретическое исследование и оптимизация с помощью численного моделирования процессов распыления, ионизации и переноса атомов и ионов пробы в импульсном тлеющем разряде низкого давления для



времяпролетного масс-спектрометра с импульсной газоразрядной ионизацией в тонкостенном металлическом полом катоде.

Научная новизна. В настоящей работе разработан метод, позволяющий производить расчёт распределения электрического поля согласованно с распределением заряженных частиц для модели импульсного тлеющего разряда, в которой моделирование заряженных частиц производится методом Монте-Карло. Метод основан на феноменологических законах формирования электрического поля в тлеющем разряде. В них используется зависимость толщины тёмного прикатодного пространства от средней концентрации заряженных частиц и зависимость величины потенциала плазмы от общего заряда.

Разработана компьютерная модель, включающая в себя основные процессы и количественно описывающая поведение частиц плазмы в импульсном тлеющем разряде в тонкостенном металлическом полом катоде. В разработанной модели используется метод Монте-Карло для расчёта движения частиц плазмы и выше упомянутый метод для расчёта электрического поля при описании процессов формирования плазмы, а также уравнения баланса при описании процессов распада плазмы.

Практическая ценность. Экспериментально доказана адекватность результатов моделирования реальным процессам, происходящим в импульсном тлеющем разряде, что позволило применить результаты моделирования для оптимизации рабочих параметров и конструкции масс-спектрометра, основанного на распылении и ионизации сухих остатков растворов в импульсном тлеющем разряде в тонкостенном металлическом полом катоде с последующим детектированием во времяпролётном масс-анализаторе.

Положения, выносимые на защиту.

1. Метод, позволяющий рассчитывать распределение электрического потенциала согласованно с распределением заряженных частиц в пространстве и во времени, рассчитываемым методом Монте-Карло при моделировании импульсного тлеющего разряда. Метод основан на предположении о зависимости толщины тёмного прикатодного пространства от средней концентрации заряженных частиц как квадратный корень и прямо пропорциональной зависимости потенциала плазмы от полного заряда.
2. Компьютерная модель, основанная на предложенном методе, для описания процессов распыления, ионизации и транспортировки атомов пробы в тлеющем импульсном разряде и в фазе распада плазмы в тонкостенном металлическом полом катоде.

3. Доминирующая роль процесса Пеннинговской ионизации атомов пробы метастабильными атомами аргона в фазе распада плазмы импульсного тлеющего разряда в формировании аналитического сигнала.
4. Экспериментальное подтверждение правильности модели.
5. Оптимизация условий импульсного тлеющего разряда, геометрических параметров разрядной камеры, ионной оптики времяпролётного масс-спектрального анализатора с газоразрядной ионизацией на основе численного моделирования.

Апробация результатов. Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях:

- "ASIANALYSIS V", Xiamen, 1999, China
- "Winter Conference on Plasma Spectrochem". Pau, 1999, France
- "Winter Conference on Plasma Spectrochem.", Fort Lauderdale, 2000, USA
- "Winter Conference on Plasma Spectrochemistry", 2001, Norway
- "Pittcon 2002", 2002, USA (3 доклада)
- "1st all-Russian Conference «Analytical Instruments»", 2002, Russia
- "European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry 2003" (2 доклада)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ, из них две статьи, 10 - в сборниках тезисов конференций.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 150 машинописных страницах, включая 70 рисунков, 5 таблиц и 120 наименований в списке литературы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ВВЕДЕНИЕ

Во введении рассматривается актуальность разработки модели импульсного тлеющего разряда в тонкостенном металлическом полом катоде.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Данная глава состоит из двух частей.

Первая часть посвящена аналитическим характеристикам, достоинствам и недостаткам основных масс-спектральных методов элементного анализа. Рассмотрены следующие методы: искровая масс-спектрометрия, масс-спектрометрия с лазерной генерацией ионов, масс-спектрометрия вторичных ионов и нейтральных распылённых атомов, индуктивно связанная плазма, тлеющий разряд постоянного тока, радиочастотный разряд, микроволновая плазма, импульсный тлеющий разряд. Показано, что импульсный тлеющий разряд является перспективным источником ионов пробы для аналитической

времяпролётной масс-спектрометрии. Рассматриваются основные процессы, влияющие на распыление, ионизацию и перенос вещества пробы в импульсном тлеющем разряде.

Во второй части приводятся основные теоретические методы, используемые для расчётов тлеющих разрядов, используемых в элементной масс-спектрометрии как источники ионов. Проведён критический разбор этих методов. На данный момент при создании моделей разрядов можно выделить три группы методов: модели, основанные на методе Монте-Карло, на решении уравнений баланса для всех частиц и на применении гибридного метода, включающего в себя выше приведённые методы. Ни один из этих методов не позволяет согласованно моделировать основные процессы и распределение электрического поля в импульсном разряде.

Метод Монте-Карло состоит в том, что рассматривается ансамбль частиц плазмы, и траектория каждой из них рассчитывается путём интегрирования закона Ньютона. При этом рассчитывается вероятность упругих и неупругих столкновений интегрируемой частицы с другими частицами. Метод Монте-Карло, пожалуй, является самой правильной идеологически моделью, так как он основан только на самых основных принципах движения и взаимодействия частиц. Вместе с тем, реализация этого метода связана с рядом трудностей: большое количество моделируемых частиц приводит к вынужденному огрублению модели, трудностям при расчёте электрического поля и к тому, что модель становится требовательной к ресурсам и времени компьютерной техники. Всё это приводит к практической невозможности учёта электрического поля при построении модели импульсного разряда согласованно с распределением заряженных частиц.

Метод, основанный на уравнениях баланса - системе уравнений, описывающей диффузию и дрейф частиц плазмы с учётом процессов рождения и гибели этих частиц. Эти уравнения часто применяются из-за их простоты и интуитивной понятности и могут решаться совместно с уравнением Пуассона для электрического поля. Однако, уравнения баланса не являются достаточными для описания процессов в плазме, т.к. скорости ионизации и рекомбинации частиц не могут быть рассчитаны в рамках уравнений баланса.

При использовании гибридного метода те типы частиц, которые могут существенно влиять на неупругие процессы (электроны, ионы, атомы с большой кинетической энергией) разделяют на две группы: группу «медленных» и «быстрых» частиц. Медленные частицы имеют маленькую кинетическую энергию, недостаточную для того, чтобы ионизовать или возбуждать какие-либо рассматриваемые частицы. Быстрые частицы могут принимать участие в неупругих столкновениях. Медленные частицы рассчитываются с помощью уравнений баланса совместно с уравнением для электрического поля. Быстрые частицы рассчитываются методом Монте-Карло с использованием электрического поля, вычисленного согласованно с

распределением медленных частиц. При этом рассчитываются скорости различных реакций, которые используются в уравнениях баланса. Данный метод применяется для расчёта разряда постоянного тока или радиочастотного разряда в стационарном режиме, и несколько итераций приведённого выше алгоритма могут привести к сходимости расчётов. Тогда получается согласованное распределение всех частиц, процессов и электрического поля. Преимуществом гибридного метода является возможность построения самосогласованной модели, описывающей как процессы преобразования и переноса всех частиц плазмы, так и электрическое поле. Однако, есть и ряд недостатков: деление частиц на быстрые и медленные является натянутым, критерии перехода частиц из категории медленных в категорию быстрых плохо обоснованы. Кроме того, на основе гибридного метода нельзя построить модель, удовлетворительно описывающую импульсный тлеющий разряд.

Только недавно появились попытки построить модель импульсного тлеющего разряда. В ряде работ была попытка применить гибридную модель для описания импульсного разряда. К сожалению, из этих работ нельзя узнать о деталях применяемого алгоритма, результаты же моделирования плохо согласуются с экспериментальными данными. Таким образом, на данный момент не существуют модели, позволяющие удовлетворительно описывать процессы в импульсном тлеющем разряде.

2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ РАСЧЁТОВ

В этой главе приводится подробное описание условий моделируемого разряда и алгоритма расчётов.

В данной работе производится моделирование разряда в тонкостенном металлическом полом катоде, используемом в разрабатываемой времяпролётной масс-спектральной системе. Поэтому условия плазмы в модели подобраны как можно ближе к условиям плазмы в прототипе.

- Расчётная модель состоит из двух этапов: собственно импульсный разряд и фаза распада плазмы. На первом этапе плазма формируется за счёт импульсного напряжения 1-2 кВ, подающегося на катод, на втором этапе происходит распад плазмы. Распределения всех типов частиц в пространстве, полученные на первом этапе, используются как входные данные для модели распада плазмы. Результатами расчётов являются распределения всех рассматриваемых частиц плазмы и их кинетической энергии в пространстве в любой момент времени, а также плотности потоков частиц на стенки. На основе этой информации сделаны выводы о главных процессах, происходящих в плазме.

Модель разряда создана на основе метода Монте-Карло. В модели рассматриваются следующие типы частиц: электроны e^- , ионы аргона Ar^+ , метастабильные атомы аргона Ar^* , быстрые атомы аргона \vec{Ar} , образующиеся из ионов аргона в процессе резонансной перезарядки, атомы пробы и материала

катода М и ионы пробы и материала катода M^+ . При этом учитываются следующие столкновительные процессы:

- упругое рассеяние электронов: $e^- + Ar \rightarrow e^- + Ar$,
- ударная электронная ионизация атомов Ar: $e^- + Ar \rightarrow Ar^+ + 2e^-$,
- ударное электронное возбуждение атомов Ar: $e^- + Ar \rightarrow Ar^* + e^-$,
- ступенчатая ионизация Ar электронным ударом $e^- + Ar^* \rightarrow Ar^+ + 2e^-$,
- ударная электронная ионизация атомов пробы: $e^- + M \rightarrow M^+ + 2e^-$,
- упругое рассеяние ионов Ar: $Ar^+ + Ar \rightarrow Ar^+ + Ar$,
- ударная ионная ионизация атомов Ar: $Ar^+ + Ar \rightarrow 2Ar^+ + e^-$,
- ударное ионное возбуждение атомов Ar: $Ar^+ + Ar \rightarrow Ar^+ + Ar^*$,
- резонансная перезарядка атома и иона Ar: $Ar^+ + Ar \rightarrow \vec{Ar} + Ar^+$,
- ударная ионная ионизация атомов пробы и материала катода: $Ar^+ + M \rightarrow Ar^+ + M^+ + e^-$,
- распыление пробы и материала катода ионами Ar: $Ar^+ + \text{катод} \rightarrow M$,
- ионно-электронная эмиссия: $Ar^+ + \text{катод} \rightarrow e^-$,
- Пеннинговская ионизация атомов пробы и материала катода метастабильными атомами Ar: $Ar^* + M \rightarrow Ar + M^+ + e^-$,
- упругое рассеяние быстрых атомов аргона: $\vec{Ar} + Ar \rightarrow 2\vec{Ar}$,
- ударная атомная ионизация атомов Ar: $\vec{Ar} + Ar \rightarrow \vec{Ar} + Ar^+ + e^-$,
- ударная атомная ионизация атомов пробы и материала катода: $\vec{Ar} + M \rightarrow \vec{Ar} + M^+ + e^-$,
- распыление пробы и материала катода быстрыми атомами Ar: $\vec{Ar} + \text{катод} \rightarrow M$,
- упругое рассеяние атомов пробы и материала катода: $M + Ar \rightarrow M + Ar$,
- упругое рассеяние ионов пробы и материала катода: $M^+ + Ar \rightarrow M^+ + Ar$.

Разработан метод для согласованного учёта электрического поля при расчёте разряда методом Монте-Карло. Для этого пришлось воспользоваться феноменологическими законами поведения электрического поля в тлеющем разряде. За основу взяты две величины, связанные с конфигурацией электрического поля: толщина тёмного прикатодного пространства и абсолютное значение электрического потенциала.

Считается, что толщина тёмного прикатодного пространства определяется экранированием потенциала катода электронами разряда. Поэтому можно считать, что толщина тёмного прикатодного пространства пропорциональна радиусу Дебая, физический смысл которого как раз состоит в том, что он является характерным размером области экранирования постороннего заряда, помещённого в газовый разряд: $r_d = \sqrt{kT_e / 4\pi e^2}$, где r_d –

радиус Дебая, κ - постоянная Больцмана, T_e - средняя энергия электронов, выраженная в единицах температуры, n - концентрация заряженных частиц, e - заряд электрона. Таким образом, первый феноменологический закон, используемый нами, - это зависимость толщины тёмного прикатодного пространства от средней концентрации ионов разряда: $L \propto n^{-1/2}$, где L - толщина тёмного прикатодного пространства, n - средняя концентрация ионов разряда.

Электрический потенциал $V(\vec{r})$ определяется уравнением Пуассона, являющемся линейным, и граничными условиями. Решение уравнения Пуассона можно записать в виде: $V(\vec{r}) = V_0(\vec{r}) + V_\rho(\vec{r})$, где $V_0(\vec{r})$ - решение однородного уравнения Пуассона с заданными граничными условиями, $V_\rho(\vec{r})$ - решение уравнения Пуассона с заданным распределением заряда $\rho(\vec{r})$ и нулевыми граничными условиями. $V_\rho(\vec{r})$ является линейной функцией плотности заряда $\rho(\vec{r})$. Этот факт можно использовать для обоснования второго феноменологического закона, используемого нами: $V_0(\vec{r}) \propto Q$, где Q - общий заряд плазмы.

Используя выше приведённые феноменологические законы формирования потенциала плазмы, была произведена табуляция электрического поля в зависимости от двух параметров - количества ионов и общего заряда плазмы. Таким образом, расчёт поля в модели производился согласованно со средней концентрацией частиц и заряда в плазме.

Модель распада плазмы построена на основе согласованного решения системы уравнений баланса, описывающих динамику всех частиц плазмы, и уравнения Пуассона для поля:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial n_i}{\partial t} + (\nabla, \vec{J}_i) = -Kn_i n_e^2 \\ \vec{J}_i = -D_i \nabla n_i - \mu_i n_i \nabla V \\ \frac{\partial n_e}{\partial t} + (\nabla, \vec{J}_e) = -Kn_e n_e^2 \\ \vec{J}_e = -D_e \nabla n_e + \mu_e n_e \nabla V \\ \frac{\partial n_{Ar}}{\partial t} - D_{Ar} \Delta n_{Ar} = Kn_e n_e^2 - K_p n_{Ar} \sum_s n_s \\ \frac{\partial n_r}{\partial t} - D_r \Delta n_r = Kn_e n_e^2 - K_p n_{Ar} n_r \\ \frac{\partial n_{st}}{\partial t} + (\nabla, \vec{J}_s) = K_p n_{Ar} n_s - Kn_s n_e^2 \\ \vec{J}_s = -D_s \nabla n_s - \mu_s n_s \nabla V \\ \Delta V = -4\pi e \left(n_i + \sum_s n_s - n_e \right) \end{array} \right.$$

где n_i – концентрация Ag^+ , K – константа рекомбинации, j_i – плотность потока Ag^+ , D_i – коэффициент диффузии Ag^+ , μ_i – подвижность Ag^+ , V – электрический потенциал, n_e – концентрация e^- , j_e – плотность потока e^- , D_e – коэффициент диффузии e^- , μ_e – абсолютное значение подвижности e^- , n_{Ar} – концентрация Ar^* , D_{Ar} – коэффициент диффузии Ar^* , K_p – скорость Пеннинговской ионизации, n_s – концентрация атомов пробы сорта s , D_s – коэффициент диффузии атомов пробы сорта s , n_{si} – концентрация ионов пробы сорта s , j_{si} – плотность потока ионов пробы сорта s , D_{si} – коэффициент диффузии ионов пробы сорта s , μ_{si} – подвижность ионов пробы сорта s , e – абсолютное значение заряда электрона.

При этом считается, что напряжение на катоде равно нулю. Так как нет больше источника сильного внешнего электрического поля, все заряженные частицы быстро теряют свою кинетическую энергию в ходе столкновений и можно считать, что в при распаде плазмы не происходит процессов ионизации и возбуждения, кроме процесса Пеннинговской ионизации, для которой не требуется большой кинетической энергии сталкивающихся частиц. Эти предположения обосновывают применение уравнений баланса для расчёта поведения частиц в фазе распада плазмы.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЁТОВ

В данной главе подробно описаны результаты расчётов одиночного импульса, а также исследуется зависимость результатов от начального расположения пробы на поверхности катода и от потенциала катода в фазе распада плазмы. Глава разбита на три подраздела, в каждом из которых описаны результаты того или иного расчёта.

Первый подраздел содержит описание результатов расчётов разряда и распада плазмы при одиночном импульсе напряжения на катоде. Приведены и проанализированы распределения всех моделируемых частиц в пространстве разряда и динамика изменения концентрации частиц во времени. Также проанализировано распределение атомов пробы на поверхности катода, что позволило рассчитать эффекты, связанные с перенапылением пробы на поверхность катода.

Расчитанные концентрации частиц в разряде и при распаде плазмы представлены на рис. 1. Видно, что скорость уменьшения концентрации ионов аргона значительно превосходит скорость уменьшения концентрации атомов. Это объясняется разницей в механизме миграции частиц к границам плазмы: ионы дрейфуют к стенкам под действием электрического поля величиной несколько вольт, характерного для фазы распада плазмы. Атомы же диффундируют через основной газ.

В отличие от ионов аргона, концентрация ионов меди и ниобия, как видно, возрастает в первые несколько десятков микросекунд распада плазмы, и затем она убывает примерно с той же скоростью, что и концентрация атомов. Единственным источником ионов пробы и материала катода в модели является

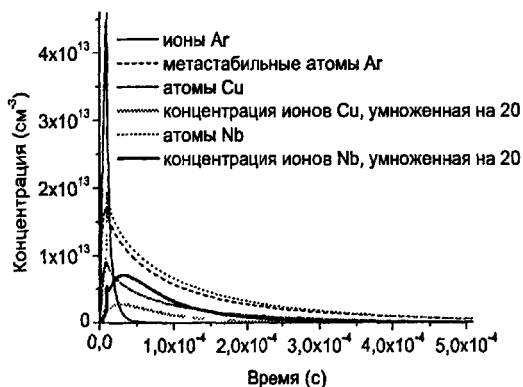


Рис. 1. Усреднённые по пространству концентрации частиц в разряде и в фазе распада плазмы. Длительность разряда 10 мкс, ноль на шкале времени соответствует началу импульса напряжения на катоде.

Пеннинговская ионизация атомов метастабильными атомами аргона. Так что именно она ответственна за столь необычное поведение ионов меди и ниобия. Тот факт, что после пятидесяти микросекунд кривые меди и ниобия практически подобны кривым атомов, указывает на то, что родившиеся в ходе Пеннинговской ионизации ионы быстро гибнут на стенках под действием электрического поля. Таким образом, основная часть ионов пробы, образующихся в импульсном тлеющем разряде и формирующих аналитический сигнал, образуется в фазе распада плазмы.

Второй подраздел содержит результаты численного эксперимента, в котором исследовалась зависимость свойств пробы в разряде в зависимости от её начального распределения на внутренней поверхности катода. Для этого начальное распределение пробы на поверхности катода задавалось в виде узкой полосы, расположенной на внутренней боковой поверхности катода перпендикулярно его оси. Таким образом, геометрическая конфигурация пробы в начале разряда — кольцо на внутренней поверхности цилиндра. Толщину кольца можно считать бесконечно узкой. В ходе численного эксперимента варьировалось расстояние между кольцом пробы и краем катода.

По результатам данного численного эксперимента сделан вывод, что быстрее всего проба расплывается в середине боковой поверхности катода. К краю и донышку катода скорость расплывания пробы плавно уменьшается.

Третий подраздел содержит результаты численного эксперимента, в котором на катод в фазе распада плазмы подаётся некоторое постоянное напряжение. Экспериментально установлено, что на заднем фронте импульса напряжения, подаваемого на катод в разрабатываемом масс-спектрометре, есть небольшое остаточное отрицательное напряжение, релаксирующее в течение 30-40 мкс. Это отрицательное напряжение может существенно уменьшить выход ионов пробы через отверстие сэмплера при распаде плазмы разряда. Для компенсации этого эффекта в стадии распада плазмы к катоду относительно анода прилагается небольшое положительное напряжение V_0 , компенсирующее остаточное отрицательное напряжение источника питания. Более того, наличие положительного напряжения на катоде может увеличить выход ионов - они могут выталкиваться полем к аноду и, следовательно, к отверстию сэмплера.

Для количественной оценки влияния напряжения, приложенного к катоду в фазе распада плазмы, на аналитический сигнал был проведён численный эксперимент, в котором при моделировании распада плазмы на катод подавалось постоянное напряжение V_0 .

Из результатов данного расчёта следует, что поток ионов пробы через отверстие сэмплера увеличивается в 2,6 раза при изменении потенциала на катоде от -4 до 12 В.

4. ПРОВЕРКА ПРАВИЛЬНОСТИ МОДЕЛИ

В этой главе подробно описывается сравнение некоторых результатов модели с экспериментальными результатами или с данными, имеющимися в литературе. Приводятся следующие подтверждения правильности модели:

- 1) Распределения электрического поля, заряженных частиц и их энергий в пространстве соответствуют общим представлениям о процессах, происходящих в тёмном прикатодном пространстве и отрицательном свечении тлеющего разряда
- 2) Результаты расчётов показывают, что ионный ток, текущий на катод, и электронный ток, текущий на анод, с большой точностью равны друг другу. Это соответствует закону сохранения тока при отсутствии интенсивной термоэлектронной эмиссии с поверхности катода.
- 3) Результаты расчётов показывают, что поток быстрых атомов аргона, образующихся в ходе резонансной перезарядки, на стенки катода во время разряда значительно превышает поток ионов аргона. Это явление отмечено в ряде теоретических работ, посвященных моделированию процессов в стационарном тлеющем разряде.
- 4) Согласно результатам расчётов, из-за особенностей распределения электрического потенциала во время разряда происходит интенсивное

перенапыление пробы в угол между доньшком и боковой стенкой катода. Явление интенсивного напыления частиц плазмы в угол между боковой стенкой и доньшком катода известно в литературе.

- 5) Для экспериментального изучения процессов, происходящих в импульсном разряде в полом катоде, были проведены спектральные измерения эмиссионного излучения из приосевой области катода во время разряда. Наблюдается удовлетворительное совпадение измеренной таким образом и рассчитанной динамики изменения концентрации атомов и ионов материала катода на оси системы.
- 6) Произведено сравнение рассчитанного времени выхода ионов различных элементов пробы из плазмы с результатами эксперимента. Измерения проводились при помощи разрабатываемого фирмой «Люмэкс» масс-спектрометра «Люмас-10». Получено удовлетворительное совпадение рассчитанных и измеренных данных.
- 7) В расчётах разряда в фазе распада плазмы наблюдается явление разделения ионов основного газа и ионов пробы во времени при выходе из области разряда, объясняющееся разницей механизмов образования ионов в фазе распада плазмы: ионы пробы и материала катода образуются преимущественно в результате Пеннинговской ионизации при распаде плазмы, а ионы основного газа образуются только в импульсе разряда. Это явление экспериментально обнаружено в последние годы и опубликовано в ряде работ.
- 8) Наблюдается удовлетворительное соответствие между рассчитанным распределением скорости распыления пробы по боковой поверхности катода и распределением ионного тока по боковой поверхности катода, экспериментально измеренным Жиглинским А.Г. и Хлопиной Т.Н.

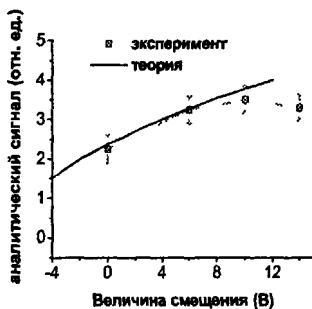


Рис. 2. Зависимости аналитических сигналов Ti и Nb, полученные экспериментально, и теоретически рассчитанного сигнала материала катода от потенциала смещения на катоде

- 9) Для подтверждения правильности модели, результаты расчётов при наличии остаточного напряжения на катоде в фазе распада плазмы были сравнены с

результатом эксперимента, в котором на катод в фазе распада плазмы относительно анода подавалось постоянное напряжение V_0 и измерялась зависимость аналитического сигнала от этого напряжения. На рис. 2 представлены экспериментальная и рассчитанная зависимости аналитического сигнала (материал катода) от напряжения смещения V_0 . Прямое сравнение экспериментальных и теоретических зависимостей, однако, затруднительно: остаточное напряжение на катоде в эксперименте зависит от времени, тогда как в расчётах оно постоянно. Тем не менее, наблюдается согласие теоретических расчётов с экспериментальными данными для ниобия в области от 0 до 10 вольт.

5. ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ПАРАМЕТРОВ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА С ИОНИЗАЦИЕЙ ПРОБЫ В ИМПУЛЬСНОМ ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ В ПОЛОМ КАТОДЕ

В этой главе подробно описано применение результатов моделирования для оптимизации параметров разрабатываемого масс-спектрометра с помощью разработанной модели, а именно:

- 1) На основании расчётов времени выхода ионов пробы из плазмы оптимизирован промежуток времени между импульсом разряда и выталкивающим импульсом времяпролётного масс-спектрометра.
- 2) Оптимизировано расстояние между катодом и анодом. Для этого проводилась серия расчётов аналитического сигнала системы при разном расположении катода.
- 3) Оптимизирована форма сэмплера. Для этого проводилась серия расчётов, в которых использовался сэмплер конической формы с различной высотой, вершина которого направлена внутрь катода
- 4) Численный эксперимент, в котором угол между боковой стенкой и доннышком катода был скруглён, позволил оптимизировать форму катода.
- 5) Результаты численного эксперимента с различным потенциалом катода в фазе распада плазмы позволили оптимизировать постоянное напряжение, подаваемое на катод
- 6) Оптимизирован временной промежуток между импульсами напряжения, подаваемыми на катод. Для этого проводилось моделирование нескольких импульсов разряда, причём результаты расчётов предыдущего импульса являлись входными данными для моделирования следующего.
- 7) Потенциалы плазмы, рассчитанные в модели распада плазмы для разных условий, позволили оптимизировать параметры ионной оптики (с помощью программы "SIMION").
- 8) Вывод о том, что основная часть аналитического сигнала формируется при распаде плазмы, позволил смягчить требования к фронтам импульса высокого напряжения, прилагаемого к катоду, и тем самым упростить разработку источника питания разряда.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод, позволяющий рассчитывать распределение электрического потенциала согласованно с распределением заряженных частиц в пространстве и во времени, рассчитываемым методом Монте-Карло при моделировании импульсного тлеющего разряда. Расчёт производится на основе феноменологических законов формирования электрического поля в тлеющем разряде: используется зависимость толщины тёмного прикатодного пространства от средней концентрации заряженных частиц и зависимость величины потенциала плазмы от общего заряда.
2. С использованием этого метода разработана компьютерная модель для описания процессов распыления, ионизации и транспортировки атомов пробы в тлеющем импульсном разряде и в фазе распада плазмы в тонкостенном металлическом полом катоде. В разработанной модели используется метод Монте-Карло для расчёта движения частиц плазмы и выше упомянутый метод для расчёта электрического поля при описании процессов формирования плазмы, а также уравнения баланса при описании процессов распада плазмы.
3. Численно выявлена значительная роль процесса Пеннинговской ионизации атомов пробы метастабильными атомами аргона в формировании аналитического сигнала в фазе распада плазмы импульсного тлеющего разряда, что согласуется с известными экспериментальными данными.
4. На основании сравнения результатов моделирования с собственными экспериментальными данными и с рядом экспериментальных и теоретических работ подтверждена правильность разработанной модели:
 - показано, что распределения потенциала, заряженных частиц и их энергий в разряде соответствует общим представлениям о процессах, происходящих в тёмном прикатодном пространстве и отрицательном свечении тлеющего разряда;
 - показано, что рассчитанные ионный и электронный токи примерно равны друг другу, что соответствует закону сохранения заряда;
 - наличие потока быстрых атомов аргона на стенки катода, в несколько раз превосходящего поток ионов аргона, отмечено в ряде теоретических работ;
 - явление перенапыления материала катода в угол между боковой стенкой и донышком катода отмечено в ряде работ;
 - рассчитанная динамика плотности атомов и ионов материала катода на оси системы подтверждается проведёнными спектральными измерениями;
 - рассчитанное время выхода ионов пробы из катода подтверждается масс-спектральными измерениями;
 - явление разделения ионов пробы и ионов основного газа при выходе из катода отмечено в ряде экспериментальных работ;

- измеренное Жиглинским А.Г. и Хлопиной Т.Н. распределение ионного тока по боковой поверхности катода согласуется с рассчитанным распределением скорости распыления пробы по боковой поверхности катода;
 - экспериментальная и теоретическая зависимости аналитического сигнала от напряжения, поданного на катод в фазе распада плазмы, согласуются друг с другом.
5. На основе моделирования произведена оптимизация ряда параметров разрабатываемой времяпролётной масс-спектральной системы:
- оптимизирован промежуток времени между окончанием импульса разряда и выталкивающим импульсом, подаваемым на выталкивающие электроды масс-спектрометра;
 - оптимизировано расстояние между катодом и анодом;
 - оптимизирована форма катода и эмплера;
 - оптимизировано значение потенциала, подаваемого на катод в фазе распада плазмы;
 - оптимизирована величина временного промежутка между импульсами разряда;
 - оптимизированы параметры ионной оптики;
 - исходя из результатов расчётов, упрощена разработка блока питания импульсного разряда.

Основные материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи:

- 1) S.Potapov, E.Izrailov, V.Vergizova, M.Voronov, S.Suprunovich, M.Slyadnev and A.Ganeev. "Pulsed Glow Discharge in Thin-Walled Metallic Hollow Cathode. Analytical Possibilities in Atomic and Mass Spectrometry." J. Anal. Atom. Spectrom., 2003,18,564-571
- 2) Танеев А.А., Воронов М.В., Вергизова В.С., Потапов С.В. «Исследование процессов транспортировки атомов и ионов в импульсном сильноточном разряде низкого давления с помощью методов лазерной резонансно-ионизационной и масс-спектрометрии для оптимизации аналитических параметров нового источника ионов». Сборник «Лазерные исследования в Санкт-Петербургском университете», вып. 3,2004, стр. 341-368

Тезисы докладов:

- 1) Ganeev A.A., Vergizova V., Sholupov S.E., Voronov. M., Stroganov A.A. "Time-Of-Flight Mass Spectrometry With Glow Discharge Pulse Ionization of Solution Residue. Experimental and Modeling Investigation". Proceedings of the conference "ASIANALYSIS V", Xiamen, 1999, China, p.464
- 2) Ganeev A.A., Vergizova V.S., Voronov M.V., Kozlov B.N., Sholupov S.E. "Time-Of-Flight Mass Spectrometry with Pulsed Glow Discharge Ionization in

- Thin-Walled Metallic Hollow Cathode". Proceedings of the conference "Winter Conference on Plasma Spectrochem". Pau, 1999, France, p. 338
- 3) A.A. Ganeev, V.S. Vergizova, M.V. Voronov, M.N. Slyadnev, S.E. Sholupov, A.A. Stroganov "Glow Discharge Pulse Ionization of Residue in Thin-Walled Metallic Hollow Cathode with Time-Of-Flight Mass Spectrometry. Experimental Investigation and Computer Simulation". Proceedings of the conference "Winter Conference on Plasma Spectrochem.", Fort Lauderdale, 2000, USA, p. 257
 - 4) Alexander Ganeev, Sergey Potapov, Maxim Voronov, Victoria Vergizova, Sergey Sholupov, Evgenij Israilov, Alexander Stroganov "A New Effective Technique of Elemental Analysis in Solution - Glow Discharge Pulse Ionization in Thin-Walled Metallic Hollow Cathode with Time-Of-Flight Mass Spectrometry. Advantages and Features.". Proceedings of the conference "Winter Conference on Plasma Spectrochemistry", 2001, Norway, p. 123
 - 5) Maxim V Voronov, Alexander Ahatovich Ganeev, Victoria Sergeevna Vergizova, Sergej Vasilievich Potapov, Evgenij konstantinov Israilov. "Sputtering, ionization and transportation processes in Pulse Discharge in Thin-Walled Hollow Cathode for Time-Of-Flight Mass Spectrometry: computer simulation". Proceedings of the conference "Pittcon 2002", 2002, USA
 - 6) Alexander Ahatovich Ganeev, Victoria Sergeevna Vergizova, Maxim V Voronov, Ilja Tverjanovich, Sergej Vasilievich Potapov, Evgenij Konstantinov Israilov. "Advantages and features of a new effective technique of elemental analysis in solution: Glow Discharge Pulse Ionization in Thin-Walled Metallic Hollow Cathode with Time-Of-Flight Mass Spectrometry: processes of ions sputtering, ionization and transp". Proceedings of the conference "Pittcon 2002", 2002, USA
 - 7) Sergej Vasilevich Potapov, Alexander Ahatovich Ganeev, Evgenij Konstantinov Izrailov, Victoria Sergeevna Vergizova, Maxim Voronov, Ilia Tverjanovich. "A new technique of air analysis based on TOF-MS with Glow Discharge Pulse Ionization". Proceedings of the conference "Pittcon 2002", 2002, USA
 - 8) Potapov S.V., Ganeev A.A., Voronov M.V., Izrailov E.K. "Analysis of gases and vapour-gas mixtures using Time-of-Flight Mass Spectrometer with a discharge ions source with the Hollow Cathode "Lumas-10" ". Proceedings of the conference "1st all-Russian Conference «Analytical Instruments»", 2002, Russia
 - 9) Ganeev A., Potapov S., Israiliv E., Tverjanovich I., Voronov M., Vergizova V. "He-Ar Pulse Discharge in Thin-walled Metallic Hollow Cathode for Effective Sputtering of Residue and Ions Transportation with TOF MS Detection". Proceedings of the conference "European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry 2003", c 364.
 - 10) Sergey Potapov, Alexander Ganeev, Maxim Voronov, Ilya Tverjanovich, Evgenij Israilov and Voktoria Vergizova. "Role of Thin-Walled Hollow Cathode Temperature for Residual and Solid-State Analysis in GD-TOF MS". Proceedings of the conference "European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry 2003", c 365.

Подписано к печати 19 10 04г. формат бумаги 60x84 1/16. Бумага офсетная.

Печать ризографическая. Объем 1 усл. п. л. Тираж 100 экз. Заказ 3375.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ

с оригинал-макета заказчика.

198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., 26

№23867