

07;11;12

Влияние лазерной эрозии на концентрацию меди и цинка в поверхностном слое латуни

© А.И. Борискин, В.М. Еременко, П.А. Павленко, А.Н. Скрипченко, С.Н. Хоменко

Институт прикладной физики НАН Украины,
40030 Сумы, Украина
e-mail: ipfmail@ipfcentr.sumy.ua

(Поступило в Редакцию 22 сентября 2003 г.)

Приведены результаты измерения концентрации меди и цинка на растровом электронном микроскопе РЭММА 102, оснащенный волновым и энергодисперсионным спектрометрами, в поверхностных слоях исходного образца латуни М161 и образца, эродированного сфокусированным излучением оптического квантового генератора. Проведено их сравнение с результатами измерений на масс-спектрометре МС 3101 с лазерно-плазменным источником ионов. Показано, что эрозия поверхностного слоя образца латуни приводит в нем к значительному изменению концентрации меди и цинка. Установлено, что режим сканирования образца при отсутствии наложения кратеров от лазерных импульсов на исходной поверхности обеспечивает адекватность состава меди и цинка в лазерной плазме их содержанию в исследуемом образце.

На стадии атомизации атомы или молекулы, прочно связанные в структуре твердого вещества, под воздействием импульса сфокусированного излучения оптического квантового генератора (ОКГ), работающего в режиме модулированной добротности, переходят в газовую фазу и образуют атомарный пар. Во второй фазе лазерного импульса излучения атомарный пар ионизируется и образуется плазменный сгусток, расширяющийся в вакууме под действием сил давления. Состав пара и ионной компоненты плазмы может отличаться от элементного состава пробы из-за неодинаковой атомизации различных элементов и их ионизации. Дискриминации могут возникать на стадиях плавления, кипения, образования капель, диффузии в жидкой фазе, ионизации и т.д. Исследованиям этих процессов посвящено большое количество работ как экспериментального, так и теоретического характера [1]. Однако то, что происходит с поверхностью в результате воздействия сфокусированного излучения, остается вне поля внимания. Высказывается предположение, что вследствие неодинакового испарения элементов поверхностный эродированный слой будет обогащаться нелетучими и обедняться летучими элементами до наступления равновесия в этом процессе [1]. Это может быть источником дополнительных дискриминаций в методах, использующих лазерное взаимодействие с твердым веществом. Такого рода дискриминации могут привести прежде всего к изменению состава поверхности образца и, как следствие, к увеличивающемуся несоответствию состава исходного образца составу продуктов испарения и ионизации с эродированной поверхности. Так, в лазерной масс-спектрометрии при проведении анализов очень часто применяется предварительная чистка поверхности анализируемого образца с помощью сфокусированного излучения ОКГ. Кроме того, в лазерной масс-спектрометрии с фоторегистрацией применяется сканирование образца при эрозии его поверхности. При

наличии такого источника дискриминаций в случае их существенного влияния выбор режима сканирования образца будет иметь большое значение. Очень важно в этой связи знать степень влияния эрозии пробы на ее состав.

Аппаратура и методика измерений

Нами проведены некоторые исследования по оценке вариаций концентраций меди и цинка в поверхностном слое стандартного образца латуни М161, подвергнувшегося многократному воздействию сфокусированного излучения ОКГ. Выбор элементов с близкими по значению массами позволяет свести к минимуму влияния приборного фактора на коэффициенты относительной чувствительности [1] этих элементов. Кроме того, аттестованные концентрации изотопов ^{64}Zn и ^{65}Cu по своим величинам практически равны. Это значительно упрощает, как будет показано ниже, изучение поверхности с помощью масс-спектрометра с лазерно-плазменным источником ионов. Измерения проводились с помощью растрового электронного микроскопа РЭММА 102, оснащенного полупроводниковым и волновым спектрометрами, и лазерным масс-спектрометром МС 3101 с фоторегистрацией (оба прибора производства АО СЭЛМИ, Сумы, Украина). На полированной поверхности двух образцов стандарта латуни М161 в источнике ионов лазерного масс-спектрометра были сформированы эродированные участки путем воздействия сфокусированного излучения излучателя ЛТИ 215. Излучатель ЛТИ 215 работал на длине волны $1.064\ \mu\text{m}$ при длительности лазерного импульса излучения $\sim 10^{-8}\ \text{s}$. Угол между излучением ОКГ и нормалью к поверхности образца составлял в одном случае 30° , в другом — 60° . Образец, сформированный при угле 30° , анализировался на приборе РЭММА 102, а образец с углом 60° исследовался на МС 3101. На рис. 1 показаны места, где проводи-

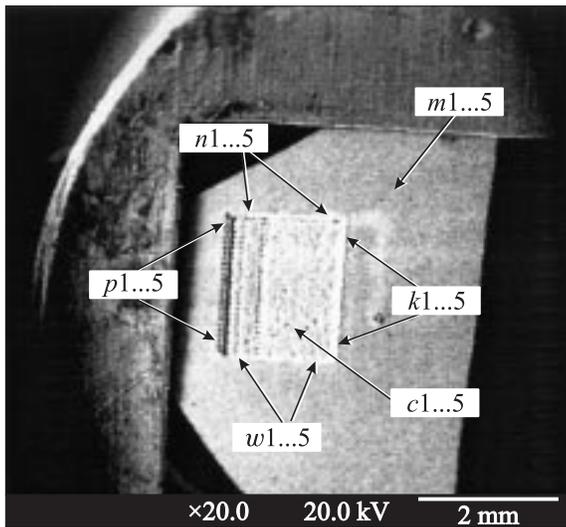


Рис. 1. Образец.

лись анализы прибором РЭММА 102. В каждом месте было проведено по 5 анализов с различных участков. Для снижения погрешностей с учетом [2] измерения проводились в интегральном режиме путем сканирования электронного зонда по площадкам $0.3 \times 0.3 \text{ mm}$ для энергодисперсионного спектрометра и $0.1 \times 0.1 \text{ mm}$ для волнового спектрометра. Обработка результатов осуществлялась на ЭВМ с пакетом прикладных программ и использованием в качестве эталона стандартного образца латуни М164, состав которого близок к концентрациям составу образца М161. Режимы работы растрового микроскопа РЭММА 102 (для энергодисперсионного спектрометра ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 3 нА, время набора спектра 200 с и для волнового спектрометра ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 10 нА, время измерения интенсивности пика и фона 100 с) для всех участков оставались неизменными. С помощью лазерного масс-спектрометра МС 3101 ионная компонента лазерной плазмы, соответствующая двум анализам на исходной и эрозированной поверхности, регистрировалась в соответствии с отношением массы к заряду иона на фотодетектор. При проведении измерений на исходной и эрозированной поверхности с помощью МС 3101 масс-спектры регистрировались на одну и ту же фотопленку, что позволило исключить влияние процесса проявления фотопленки на их результаты. Скорость перемещения столика с образцом и частота работы оптического квантового генератора выбирались для обеих поверхностей из условия, чтобы не было наложения кратера на кратер. Режим работы ОКГ (напряжение накачки, частота и время задержки) в процессе проведения измерений оставался неизменным. В качестве аналитических линий использовались спектральные линии изотопов ^{64}Zn и ^{65}Cu . Их изотопные концентрации, как отмечалось выше, практически равны (отношение $C^{64}\text{Zn}/C^{65}\text{Cu} = 0.998$). При обработке ре-

зультатов использовались линии изотопов ^{64}Zn и ^{65}Cu , зарегистрированные на одной и той же экспозиции. Экспозиции выбирались из условия, чтобы аналитические линии $^{64}\text{Zn}^+$, $^{64}\text{Zn}^{2+}$, $^{64}\text{Zn}^{3+}$, и $^{65}\text{Cu}^+$, $^{65}\text{Cu}^{2+}$, $^{65}\text{Cu}^{3+}$ располагались в линейной части фотодетектора. Такой подход позволил значительно повысить точность проведения измерений. Аналитические линии обрабатывались с помощью микроденситометра MD 100 (производства Карл—Цейс, Йена, ГДР) и автоматического измерителя спектра АИС на ЭВМ с пакетом специализированных программ [3,4]. Площади зарегистрированных масс-линий являлись мерой аналитических сигналов. На одной фотопленке были зарегистрированы по 4 измерения с различных участков исходной и эрозированной поверхностей для ионов с различными зарядами.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены результаты измерений на исходной плоскости $m1 \dots m5$ и на эрозированной поверхности $c1 \dots c5$ для энергодисперсионного спектрометра, где C — концентрация элемента в %, t — критерий Стьюдента, s — основное отклонение, γ — число степеней свободы, P — величина вероятности [5]. Величины концентраций на эрозированной и исходной поверхностях были обработаны статистически [5]. В результате были определены отдельно для каждой совокупности концентраций Cu и Zn систематическая составляющая относительной погрешности $\tilde{\Delta}$, среднее квадратическое отклонение случайной составляющей относительной погрешности $\tilde{\sigma}(\tilde{\Delta})$ и доверительные границы для C_{\min} и C_{\max} при 1%-ном уровне значимости с доверительной вероятностью 0.99. Как видно, все экспериментальные результаты измерений не выходят за эти границы. Отношения средней концентрации меди и цинка на эрозированной поверхности к их значениям на исходной

Таблица 1.

Эрозированная поверхность			Исходная поверхность		
Параметр	Cu	Zn	Параметр	Cu	Zn
$C_{c1}, \%$	66.01	31.143	$C_{m1}, \%$	59.02	38.38
$C_{c2}, \%$	66.39	30.89	$C_{m2}, \%$	59.46	37.21
$C_{c3}, \%$	65.93	31.33	$C_{m3}, \%$	59.7	37.55
$C_{c4}, \%$	66.59	30.82	$C_{m4}, \%$	60.86	37.07
$C_{c5}, \%$	66.84	30.37	$C_{m5}, \%$	60.08	36.76
$\bar{C}_c, \%$	66.35	30.91	$\bar{C}_m, \%$	59.8	37.39
$C_{\text{att}}, \%$	59.5	37.65	$C_{\text{att}}, \%$	59.5	37.65
$\tilde{\Delta}, \%$	11.51	-17.9	$\tilde{\Delta}, \%$	0.545	-0.681
$\tilde{\sigma}(\tilde{\Delta}), \%$	0.579	1.17	$\tilde{\sigma}(\tilde{\Delta}), \%$	1.16	1.65
s_c	0.384	0.364	s_m	0.695	0.62
$t_c(P_{0.01}, \gamma = 4)$	4.6	4.6	$t_m(P_{0.01}, \gamma = 4)$	4.6	4.6
$C_{\min}, \%$	65.56	30.16	$C_{\min}, \%$	58.37	36.11
$C_{\max}, \%$	67.14	31.66	$C_{\max}, \%$	61.23	38.66
$s_{c,m}$	0.862	0.856	$s_{m,c}$	0.862	0.856
$t_{c,m}$	12.01	-11.97	$t_{m,c}$	-12.01	11.97

Таблица 2.

Параметр	Элемент	Анализы						$C_{att}, \%$
		c	m	n	p	w	k	
$\bar{C}, \%$	Cu	66.35	59.8	61.26	60.43	62.28	60.94	59.5
	Zn	30.91	37.39	36.18	37.07	35.29	36.59	37.65
$\tilde{\Delta}, \%$	Cu	11.51	0.545	2.97	1.57	4.67	2.42	—
	Zn	-17.89	-0.681	-3.91	-1.54	-6.26	-2.81	—
$\tilde{\sigma}(\Delta), \%$	Cu	0.579	1.16	1.21	1.17	2.05	0.837	—
	Zn	1.176	1.65	2.24	2.03	3.87	1.425	—

составляют для меди 1.11, а для цинка — 0.826. Такое существенное различие в концентрациях может быть обусловлено двумя причинами: дискриминационными процессами при эрозии поверхности образца сфокусированным излучением оптического квантового генератора или разбросом экспериментальных результатов анализов. Критерий Стьюдента t применяется при проверке гипотезы, что две независимые частичные совокупности экспериментальных данных с малыми объемами взяты из одной и той же нормально распределенной общей совокупности [5]. Анализ экспериментальных результатов по [5] показал, что две независимые совокупности объемом $Cc1 \dots Cc5$ и $Cm1 \dots Cm5$ не относятся к одной и той же нормально распределенной общей совокупности данных, так как нормированные отклонения средних значений частичных совокупностей от среднего значения нормальной общей совокупности характеризуется величинами коэффициента Стьюдента для Cu $t_{c,m} = 12.01$ и для Zn $t_{c,m} = 11.97$. Это означает, что при степени свободы $\gamma = 8$ для обеих частных совокупностей такое значение коэффициента Стьюдента t дает величину $P < 0.001$ и только менее чем в одном случае из тысячи окажется $t < t_{c,m} = 11.97$. Следовательно, рассматриваемые различия в концентрациях меди и цинка на эрозированной и исходной поверхностях являются весьма существенными и не могут быть отнесены к одной общей совокупности. Другими словами, такие различия обуславливаются только дискриминационными процессами, возникающими при воздействии на поверхность анализируемого образца сфокусированного излучения ОКГ. Эрозия его поверхности вызвала уменьшение в верхнем слое концентрации Zn на 6.74%, а концентрация Cu при этом увеличилась на 6.85%, что привело к повышению систематической составляющей относительной погрешности $\tilde{\Delta}$ для меди и цинка до ~ 11 и $\sim 18\%$ соответственно. В то же время отличие концентрации меди и цинка на исходной поверхности от аттестованных значений не превышает 0.3%, а максимальное значение $\tilde{\Delta}$ при этом не выше 0.7%. Как отмечалось выше, энергодисперсионным спектрометром РЭММА 102 было проведено по 5 анализов на кромках зоны эрозии. Средние концентрации меди и цинка по каждой из четырех кромок приведены в табл. 2. На кромках зоны эрозии наблюдаются те же дискримина-

ции: снижение концентрации Zn и ее повышение для Cu. При этом систематическая составляющая относительной погрешности $\tilde{\Delta}$ на различных кромках колеблется от 1.54 до 6.24%. При воздействии сфокусированного излучения оптического квантового генератора на образец происходит распыление конденсированной фазы материала образца на соседние исходные его участки. Разлет конденсированной фазы неравномерен по направлениям от центра взаимодействия, что хорошо видно из рис. 2. Распыление вещества в основном происходит по направлению проекции луча ОКГ и в стороны от нее. В работе [6] анализировались по составу капли конденсированной фазы образца M161, вынесенные из зоны воздействия сфокусированного излучения ОКГ. Как отмечается в [6], в каплях наблюдаются снижение концентрации Zn и ее увеличение для Cu. Напыление на кромки эрозированной зоны конденсированной фазы в виде капель может быть одной из причин дискриминации. Одновременно при длительной эрозии сканируемого участка существует селективное испарение меди и цинка из поверхностного слоя образца. Суммарное воздействие этих процессов и объясняет такое различие

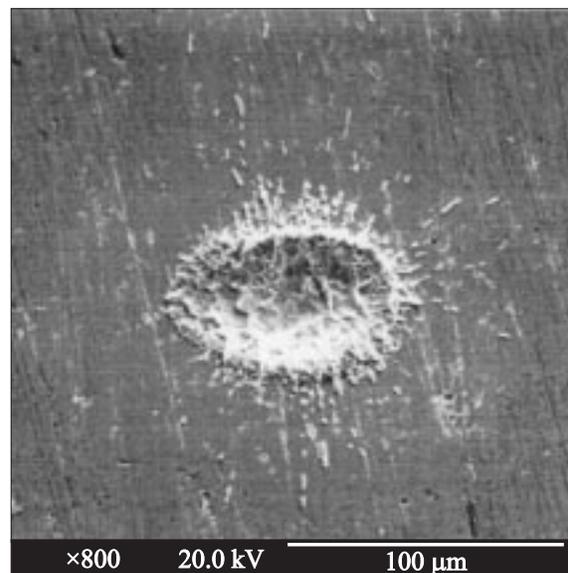


Рис. 2. Кратер от воздействия 5 импульсов лазерного излучения, угол между нормалью к поверхности образца и лучом ОКГ 60° .

в средних концентрациях на эрозированной поверхности и кромках зоны эрозии от средних концентраций анализов на исходной поверхности. Параллельный анализ исследуемого образца с помощью волнового спектрометра показал хорошее совпадение его результатов с результатами, полученными с помощью энергодисперсионного спектрометра. Сравнительные результаты некоторых измерений с помощью обеих спектрометров представлены на рис. 3.

После обработки фотопленки с результатами анализов исходной и эрозированной поверхностей на масс-спектрометре МС 3103 в ЭВМ был сформирован банк данных аналитических сигналов As изотопов ^{64}Zn и ^{65}Cu для ионов с зарядом $Z = 1$ и 2. Аналитические сигналы изотопов с соответствующим зарядом Z для меди и цинка, как отмечалось выше, учитывались на одной и той же экспозиции. Оценка дискриминационных процессов при эрозии поверхности лазерным излучением производилась по отличию отношения аналитических сигналов $\text{As } ^{64}\text{Zn}^Z/\text{As } ^{65}\text{Cu}^Z$ от отношения аттестованных концентраций $C_{\text{att}} ^{64}\text{Zn}/C_{\text{att}} ^{65}\text{Cu}$. В идеальном случае при отсутствии дискриминаций эти отношения должны совпадать. Результаты измерений на приборе МС 3101 для 4 анализов на исходной и эрозированной поверхностях представлены в табл. 3 и 4. Обработка результатов в соответствии с [5] показала, что две совокупности отношения аналитических сигналов для исходной и эрозированной поверхностей не являются составляющими одной общей совокупности, их различия определяются эрозией поверхности излучением ОКГ. Здесь мы наблюдаем те же закономерности: значительное снижение концентрации Zn и увеличение ее для Cu. Интересно оценить зарядовый состав аналитических сигналов для исходной и эрозированной поверхности. В табл. 5 представлены отношения аналитических сигналов двух и трех зарядных ионов изотопов ^{65}Cu и ^{64}Zn к их сигналам однозарядных ионов. Как видно из при-

Таблица 3.

Исходная поверхность				
Параметр	$\text{As } ^{64}\text{Zn}^+ / \text{As } ^{65}\text{Cu}^+$	$\text{As } ^{64}\text{Zn}^{2+} / \text{As } ^{65}\text{Cu}^{2+}$	$\text{As } ^{64}\text{Zn}^{\text{сумма } Zi} / \text{As } ^{65}\text{Cu}^{\text{сумма } Zi}$	$C_{\text{att}} ^{64}\text{Zn} / C_{\text{att}} ^{65}\text{Cu}$
Анализ 1	0.999	0.976	0.996	0.998
Анализ 2	0.984	0.999	0.987	0.998
Анализ 3	1.06	0.947	1.04	0.998
Анализ 4	0.98	0.966	0.976	0.998
\bar{K}_i	1.01	0.972	0.998	0.998
$\bar{\Delta}$, %	0.858	-2.64	-0.012	-
$\bar{\sigma}(\bar{\Delta})$, %	3.86	2.27	2.68	-
\bar{C}_{min} , %	0.945	0.937	0.956	-
\bar{C}_{max} , %	1.07	1.01	1.04	-

Таблица 4.

Эрозированная поверхность				
Параметр	$\text{As } ^{64}\text{Zn}^+ / \text{As } ^{65}\text{Cu}^+$	$\text{As } ^{64}\text{Zn}^{2+} / \text{As } ^{65}\text{Cu}^{2+}$	$\text{As } ^{64}\text{Zn}^{\text{сумма } Zi} / \text{As } ^{65}\text{Cu}^{\text{сумма } Zi}$	$C_{\text{att}} ^{64}\text{Zn} / C_{\text{att}} ^{65}\text{Cu}$
Анализ 1	0.819	0.805	0.818	0.998
Анализ 2	0.871	0.839	0.868	0.998
Анализ 3	0.816	0.806	0.815	0.998
Анализ 4	0.897	0.805	0.889	0.998
\bar{K}_i	0.848	0.814	0.845	0.998
$\bar{\Delta}$, %	-15.07	-18.51	-15.35	-
$\bar{\sigma}(\bar{\Delta})$, %	4.71	2.05	4.4	-
\bar{C}_{min} , %	0.784	0.787	0.786	-
\bar{C}_{max} , %	0.912	0.84	0.904	-

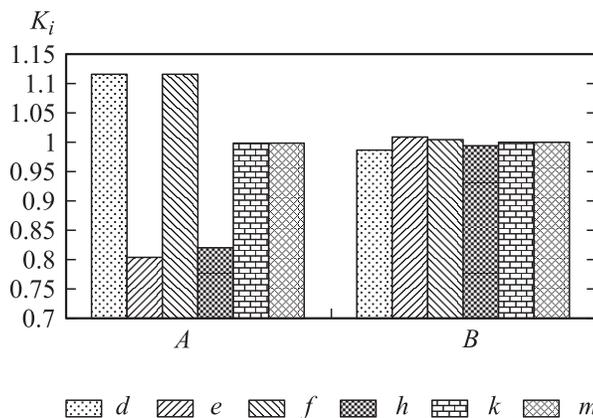


Рис. 3. РЭММА 102: A — эрозированная поверхность, B — исходная поверхность, K_i — отношение концентраций; волновой спектрометр: d — $\bar{C}_{\text{ch}}\text{Cu}/C_{\text{att}}\text{Cu}$, e — $\bar{C}_{\text{ch}}\text{Zn}/C_{\text{att}}\text{Zn}$, энергодисперсионный спектрометр: f — $\bar{C}_{\text{ch}}\text{Cu}/C_{\text{att}}\text{Cu}$, h — $\bar{C}_{\text{ch}}\text{Zn}/C_{\text{att}}\text{Zn}$, k — $C_{\text{att}}\text{Zn}/C_{\text{att}}\text{Zn}$, m — $C_{\text{att}}\text{Cu}/C_{\text{att}}\text{Cu}$.

веденных данных, отношения аналитических сигналов двухзарядных и трехзарядных ионов к аналитическим сигналам однозарядных ионов для Cu и Zn на каждой поверхности одинаковы. Однако выход двухзарядных ионов на исходной поверхности в ~ 3.5 раза, а трехзарядных ионов на порядок выше по сравнению с эрозированной поверхностью. Это свидетельствует о том, что, несмотря на неизменность режима работы оптического квантового генератора, плотность мощности лазерного излучения в точке взаимодействия в этих двух вариантах различна. Судя по тому, что выход многозарядных ионов из пятна взаимодействия выше на исходной поверхности, плотность мощности лазерного излучения здесь выше, чем на эрозированной. Снижение плотности мощности на эрозированной поверхности можно объяснить ее шероховатостью, которая при одинаковых размерах пятна взаимодействия на обеих поверхностях увеличивает в последнем случае ее площадь. Обычно при проведении анализов методом лазерной масс-спектрометрии в расчете концентраций элементов используют аналитические линии однозарядных ионов. Это значительно сокращает время обработки результатов и упрощает ее. Такой подход может быть оправдан при малом вкладе многозарядных ионов в аналитический сигнал по сумме всех

Таблица 5.

Параметр	Эрозированная поверхность	Исходная поверхность
$As^{65}Cu^{2+}/As^{65}Cu^{+}$	0.013	0.047
$As^{65}Cu^{3+}/As^{65}Cu^{+}$	2.7×10^{-05}	2.1×10^{-04}
$As^{64}Zn^{2+}/As^{64}Zn^{+}$	0.014	0.046
$As^{64}Zn^{3+}/As^{64}Zn^{+}$	3.1×10^{-05}	2.0×10^{-04}

зарядностей. Как видно из табл. 5, при соответствующем выборе величины плотности мощности излучения ОКГ этот вклад незначителен и им можно пренебречь.

Заключение

Исследование эрозированной поверхности стандартного образца М161 показало, что дискриминация концентраций меди и цинка весьма существенна. В результате такого воздействия излучения ОКГ содержание цинка на поверхностном слое уменьшается, а концентрация меди увеличивается. В то же время анализ сходной поверхности масс-спектрометром МС3101 в режиме, когда кратеры от воздействия отдельных импульсов излучения оптического квантового генератора не накладываются друг на друга, показал отсутствие существенных отличий отношения $As^{64}Zn^{Zi}/As^{65}Cu^{Zi}$ от аттестованного значения $C_{att}^{64}Zn/C_{att}^{65}Cu$. Проведенные измерения показали, что предварительная эрозия поверхности стандартного образца М161 приводит к значительному изменению содержанию меди и цинка в поверхностном слое. Природа подобных дискриминаций кроется в отличиях физических свойств элементов, входящих в сложный по составу образец. Это может иметь значение не только для лазерной масс-спектрометрии, но и для других физических методов, использующих возбуждение пробы с помощью сфокусированного излучения оптического квантового генератора. Можно предположить, что снижение такого рода дискриминаций возможно осуществить путем исключения наложения кратеров друг на друга, чтобы проба отбиралась для анализа с каждым импульсом излучения ОКГ только с исходной поверхности. Такой режим легко реализуется путем сканирования исследуемого образца, соответствующим выбором скорости его перемещения по координатам X , Y и частоты импульсов излучения оптического квантового генератора. Однако окончательный вывод о правомочности такого предположения для различных матриц, элементы которых имеют резко отличающиеся физические свойства, возможен после проведения многочисленных дополнительных исследований. Следует подчеркнуть в этой связи, что представляет также значительный интерес изучение влияния степени эрозии поверхности на концентрации этих элементов.

Список литературы

- [1] Рамендик Г.И. Элементарный масс-спектрометрический анализ твердых тел. М.: Химия, 1993. 191 с.
- [2] Борискин А.И., Павленко П.А., Еременко В.М. и др. // Вестник Сумского государственного университета. Сер. физика, математика, механика. 2002. № 13 (46). С. 105–119.
- [3] Рамендик Г.И., Хромов А.Ю. и др. // ЖАХ. 1988. Т. 43. № 2. С. 224–228.
- [4] Рамендик Г.И., Хромов А.Ю., Волков В.Л. и др. // ПТЭ. 1986. № 2. С. 182–185.
- [5] Митропольский А.К. Техника статических вычислений. М.: ИФМЛ, 1961. 479 с.
- [6] Борискин А.И., Варакин О.В., Еременко В.М. и др. // Вестник Сумского государственного университета. Сер. физика, математика, механика. 2002. № 5 (38)–6 (39). С. 124–138.