

кладывается к звукопроводу через тонкие прокладки, не внося при этом возмущений в акустическую волну. Такой вариант реализации СОР расширяет возможность применения данного метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дерюгин Л. Н., Комоцкий В. А. Явления при дифракции оптической волны с пространственной фазовой модуляцией на периодической амплитудной решетке.— *Опт. и спектр.*, 1979, т. 46, № 1.
2. Бессонов А. Ф., Дерюгин Л. Н., Комоцкий В. А. Явления при дифракции оптической волны с движущейся пространственной фазовой модуляцией на фазовых стационарных решетках.— *Опт. и спектр.*, 1980, т. 49, № 1.
3. Бессонов А. Ф., Дерюгин Л. Н., Комоцкий В. А. Оптическое зондирование поверхностных акустических волн в присутствии стационарной периодической решетки.— *Опт. и спектр.*, 1980, т. 49, № 2.
4. Komotskii V. A., Black T. D. Analysis and Application of Stationary Reference Grating Method for Optical Detection of Surface Acoustic Waves.— *J. Appl. Phys.*, 1981, vol. 52, N 1, p. 129.

Поступило в редакцию 10 августа 1981 г.

УДК 681.3.06 : 518.3

Г. И. ГУДЗЕНКО, А. А. КОСЯЧКОВ, И. Н. МАКЕЕВА,
М. Н. СИНЯКОВ, В. Т. ЧЕРЕПИН

(Киев)

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА МАСС-СПЕКТРОВ ВТОРИЧНОЙ ИОННОЙ ЭМИССИИ С ПОМОЩЬЮ ЭВМ

Введение. Метод масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ), который заключается в масс-спектрометрическом исследовании вторичной ионной эмиссии (ВИЭ), возбуждаемой при распылении поверхности твердого тела ускоренными первичными ионами, широко используется как с целью изучения фундаментальных свойств поверхности и процессов ее взаимодействия с окружающей средой, так и с целью количественного химического, изотопного, в том числе послойного, анализа поверхностных слоев и пленок [1]. При этом информативность и точность анализа, выполняемого методами МСВИ, во многом зависит от способа регистрации и предварительной обработки масс-спектров ВИЭ, которые по своей структуре существенно отличаются от спектров, получаемых другими методами масс-спектрометрии.

В настоящее время при анализе материалов методом МСВИ наиболее широкое распространение получили относительно простые и дешевые масс-спектрометры, обладающие низкой или средней разрешающей способностью. Однако использование масс-спектрометров с низкой разрешающей способностью создает дополнительные трудности при последующей обработке масс-спектров, так как в этом случае необходимо выделять вклады от отдельных перекрывающихся линий спектра в условиях, когда распределение интенсивности внутри каждой линии, определяемое энергетическим распределением соответствующих вторичных ионов, является априори неизвестным. По этой же причине нельзя использовать оправдавшие себя в газовой масс-спектрометрии методы автоматизированной оценки интенсивностей эмиссии ионов только по высотам пиков спектра [2] или с учетом энергораспределений ионов, которые описываются одной наперед заданной функцией [3].

В этой связи целью настоящей работы является разработка подхода и соответствующего программного обеспечения, позволяющего осуществлять разделение перекрывающихся спектральных линий, вычисление их интегральных интенсивностей и привязку полученного спектра к шкале массовых чисел. Предлагаемый подход использует особенности МСВИ по сравнению с другими методами масс-спектрометрии и ориентирован на реализацию соответствующих программ на мини-ЭВМ.

Выделение перекрывающихся пиков масс-спектра. В рамках настоящей методики предполагается, что поступающая на ЭВМ информация представлена зависимостью $Y(x)$ тока ионов Y от переменной x , характеризующей развертку масс-спектра по шкале массовых чисел.

С целью увеличения надежности исходных данных эта информация обрабатывается по специальной программе, которая позволяет исключить из спектра возможные «ложные» пики, происхождение которых обусловлено погрешностями в работе масс-спектрометра или передающего устройства (рис. 1).

Характерной особенностью таких пиков является их малая площадь и ширина основания (обычно менее 0,2 а. е. м.) по сравнению с действительными пиками масс-спектра. Методика очистки заключается в поиске «ложных» пиков, обладающих указанными характеристиками, и в простом вычитании их из спектра.

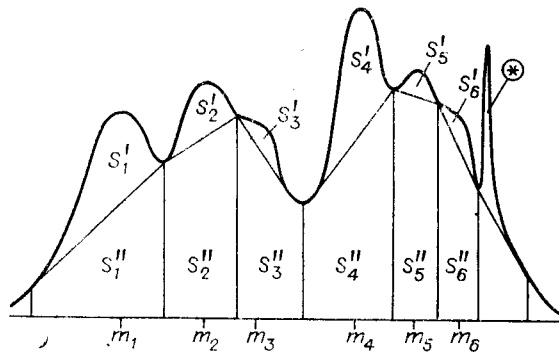


Рис. 1. Перекрывающиеся пики. На массах m_3 и m_4 изображены скрытые, т. е. полностью наложенные пики; звездочкой обозначен ложный пик.

Непосредственно выделение перекрывающихся линий начинается с вычисления первой и второй производных от функции $Y(x)$ для определения их экстремальных точек: минимумов, максимумов и точек перегиба. Последние необходимы для выявления скрытых пиков, например пиков S_3 и S_6 , изображенных на рис. 1. Далее масс-спектр (рис. 1)

разбивается на группы связанных между собой пиков, ограниченных с обеих сторон точками, в которых кривая $Y(x)$ касается оси абсцисс x . Если такая группа содержит только один пик, интегральная интенсивность эмиссии вторичных ионов на данной массе вычисляется как величина, пропорциональная площади этого пика.

Методику разделения перекрывающихся пиков внутри каждой связанной группы, содержащей более одного пика, можно пояснить с помощью рис. 1. При этом предполагается, что наибольшее влияние на величину пика i оказывают только соседние $(i-1)$ и $(i+1)$ пики. Интегральная интенсивность эмиссии ионов с массой m_i определяется как сумма площади S'_i (площадь, ограниченная кривой, огибающей спектр, и прямой, соединяющей два соседних минимума) и некоторой части площади трапеции S''_i (площадь трапеции, расположенной под соответствующей площадью S'_i). Ту часть площади S''_i , которая обусловлена эмиссией только ионов с массой m_i , обозначим S'''_i . Тогда, предполагая пропорциональность величин S'_i и S'''_i , запишем систему уравнений, определяющую неизвестные величины S'_i через известные значения S'_{i-1} и S''_i :

$$S'''_i = \frac{S'_i}{S'_{i-1} + S'_i + S'_{i+1}} (S'''_{i-1} + S''_i + S'''_{i+1}), \quad (1)$$

где $i=1-N$, N — количество пиков, в том числе и «скрытых».

Отметим, что предположение о пропорциональности величин S'_i и S'''_i не является строгим, так как вклад соседних пиков в интенсивность пика, соответствующего массовому числу m_i , зависит от формы этих пиков, которая в общем случае является неизвестной. Однако, как будет показано ниже, даже для спектров, характеризующихся чрезвычайно низким масс-спектральным разрешением, такой подход дает удовлетворительную точность вычисления тока вторичных ионов. Кроме того, эта методика позволяет обойти вопрос о конкретной форме пиков ВИЭ и допускает реализацию с помощью достаточно простых программ на мини-ЭВМ.

Привязка масс-спектра к шкале массовых чисел. Эта задача может быть решена путем сопоставления исследуемого спектра со спектрами стандартных элементов, ионы которых заранее идентифицированы по массовым числам [2], либо с помощью непосредственного введения эталонных элементов в состав исследуемого образца. Однако, учитывая накопленный нами опыт использования метода МСВИ [1], можно предложить другой подход, который не требует применения каких-либо специальных эталонов. Точнее говоря, эти эталоны определяются спецификой самого метода МСВИ, чувствительного к малым примесям определенной группы элементов.

Так, например, известно [4], что в подавляющем большинстве масс-спектров ВИЭ, полученных на различных твердотельных объектах, присутствуют характерные пики, соответствующие поверхностным и объемным примесям, с высокой вероятностью ионизации атомов. К таким элементам относятся, например, примеси Na, K и др.; адсорбирующиеся на поверхности образца газы остаточной атмосферы O, N, H, а также бомбардирующий газ.

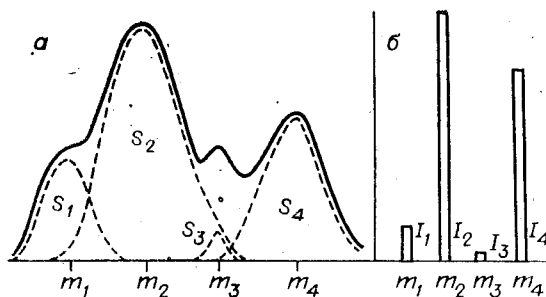
Следовательно, для широкого класса исследуемых объектов можно подобрать ряд элементов, ионы которых обладают высокой эмиссией и соответствуют достаточно интенсивным линиям масс-спектра. Предлагаемая методика привязки масс-спектра к шкале массовых чисел использует эту особенность спектров ВИЭ.

На первом этапе проводится расчет минимальных расстояний между соседними пиками с целью преобразования шкалы x в шкалу массовых чисел m , корректировка полученной зависимости интегральных интенсивностей пиков (их площадей) $I(m)$ на нелинейность шкалы x и составление таблицы массовых чисел, величины которых представляют интегральные интенсивности I , а номера — условные массовые числа m . Точные значения массовых чисел m вычисляются на втором этапе с помощью следующей процедуры.

Из спектра выбирают 10–20 наиболее интенсивных пиков, расположенных на участке, охватывающем массы элементов, ионы которых обладают высокой эмиссией

Рис. 2. Выделение перекрывающихся пиков:

а — штриховой линией изображены пики с площадями $S_1=1,34$; $S_2=14,9$; $S_3=0,15$; $S_4=10,64$; сплошной линией — спектр, анализируемый по программе PRESIMS; б — результат работы программы PRESIMS, ($I_1=1,27$; $I_2=12,58$; $I_3=0,16$; $I_4=10,14$).



(см. выше), и сравнивают массы этих элементов с массовыми числами наиболее интенсивных пиков спектра.

Наилучшее совпадение этих величин может быть определено с помощью следующего простого критерия:

$$R = \sum_{i=1}^N (D_i - d_i)^2 / N. \quad (2)$$

Здесь N — число пиков соответствующих им элементов; $D_i = M_{i+1} - M_i$; $d_i = m_{i+1} - m_i$; M_i — массы элементов из эталонного списка; m_i — массовые числа линий.

Минимальное значение критерия R , которое представляет собой среднеквадратичное отклонение от идеального решения, и определяет наиболее вероятный вариант привязки данного спектра к шкале массовых чисел.

Обсуждение результатов. Изложенная выше методика была реализована в программе PRESIMS на языке ФОРТРАН. Для проверки пригодности программы вычисления интегральных интенсивностей эмиссии ионов была разработана специальная программа MODEL1, позволяющая воссоздать участки масс-спектров с низким масс-спектральным разрешением (рис. 2, а, сплошная линия) по отдельным пикам произвольной формы (см. рис. 2, а, штриховая линия). На рис. 2, б в виде гистограммы изображены результаты работы программы PRESIMS; отметим, что даже для относительно сложного участка спектра, представленного на рис. 2, а, погрешность при вычислении интегральных интенсивностей составляет не более 10%. Такая точность является вполне приемлемой для метода МСВИ.

Изложенная выше методика привязки спектров ВИЭ к шкале массовых чисел была опробована на модельных спектрах, составленных с помощью программы MODEL2 из пиков с заранее известными массовыми числами, а также на реальных, предварительно идентифицированных масс-спектрах ряда чистых металлов, сплавов и химических соединений. Во всех случаях результаты работы программы PRESIMS в точности соответствовали исходным данным.

Отметим также, что программа занимает объем памяти не более 8 К (сама программа — 2 К и данные — 6 К 16-разрядных слов), не требует высокого быстродействия и может быть использована на мини-ЭВМ типа СМ-3, СМ-4, «Электроника-60».

Конкретную реализацию методики лучше выполнять в диалоговом режиме, что обеспечивает возможность различных способов анализа масс-спектров на этапах их предварительной обработки, расшифровки и интерпретации.

Таким образом, разработанный в настоящей работе подход позволяет с достаточной точностью осуществлять разделение перекрывающихся линий масс-спектров ВИЭ низкого разрешения, вычислять токи эмиссии ионов, обладающих произвольными энергетическими распределениями, и идентифицировать эти ионы по массам. В сочетании с опубликованными ранее работами, посвященными расшифровке масс-спектров ВИЭ [4, 5], эта методика дает возможность полностью автоматизировать процесс анализа твердотельных материалов, выполняемого методом МСВИ, а также сделать этот метод более доступным для различного рода фундаментальных и прикладных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черепин В. Т. Ионный зонд. — Киев: Наукова думка, 1981.
2. Дзрендяев Б. Т. Автоматизированная система обработки данных масс-спектрометрических экспериментов на ЭВМ «Минск-32» в режиме «низкого разрешения». — Автометрия, 1977, № 4.
3. Morrey J. R. On Determining Spectral Peak Positions from Composite Spectra with a Digital Computer. — Anal. Chem., 1968, vol. 40, N 6.
4. Черепин В. Т., Косыачков А. А., Гудзенко Г. И. Машинная расшифровка масс-спектров вторичных ионов. — Журн. аналит. химии, 1980, т. 35, № 2.
5. Cherepin V. T., Kosyachkov A. A., Gudzenko G. I. Computer Peak Identification in SIMS. — Intern. J. of Mass Spect. and Ion Physics, 1980, vol. 35, N 3, 4, p. 225—230.

Поступило в редакцию 10 августа 1981 г.;
окончательный вариант — 2 февраля 1982 г.