

УДК 543.423

DOI 10.33764/2411-1759-2025-30-5-155-163

Сравнительный анализ методов определения состава веществ на основе искрового эмиссионного спектра

Н. Н. Достовалов¹, Г. В. Симонова¹

¹ Сибирский государственный университет геосистем и технологий, г. Новосибирск,
Российская Федерация

e-mail: dostovalov@ssga.ru

Аннотация. В настоящее время большой интерес вызывают методы анализа состава вещества при его малых количествах. Существующие методы подобного анализа в большинстве случаев имеют ограничения по необходимой для контроля массы навески. Кроме этого, использование искрового эмиссионного метода приводит к загрязнению наблюдаемого спектрального распределения составляющими от других сопутствующих веществ, а также вызывает повреждение как подложки, так и экспериментального оборудования. Таким образом, существующие методы контроля состава исследуемой пробы при малых количествах веществ в большинстве случаев недостаточно информативны и при количественных оценках отягощены значительной погрешностью. Результаты сравнительного анализа методов определения состава веществ на основе искрового эмиссионного спектра позволили сделать вывод о перспективности применения оптических схем с использованием явления полного внутреннего отражения. Приведенные в работе экспериментальные результаты подтвердили справедливость данного вывода. Полученные данные могут быть полезны при разработке новых методов и оборудования, применяемых для анализа малого количества исследуемого вещества, например, тонких пленок, осажденных на поверхности подложки.

Ключевые слова: методы исследования, спектральные характеристики, искровой метод, полное внутреннее отражение, малое количество вещества

Для цитирования:

Достовалов Н. Н., Симонова Г. В. Сравнительный анализ методов определения состава веществ на основе искрового эмиссионного спектра // Вестник СГУГиТ. – 2025. – Т. 30, № 5. – С. 155–163. – DOI 10.33764/2411-1759-2025-30-3-155-163

Введение

Локальные, и в особенности методы прямого анализа состава веществ приобрели в настоящее время большое значение, что связано с развитием технологий современного приборостроения, в том числе оптического, микро-, опто- и нанoeлектроники,

нанотехнологий в целом. Актуальность рассматриваемых в статье вопросов обусловлена необходимостью в короткие сроки получать информацию о химическом и структурном составе тонких (до 100 нм) пленок, а в некоторых случаях и их отдельных топологических фрагментов микро- и наномасштаба, вплоть до наночастиц различной природы,

т. е. сверхмалых количеств веществ. Весьма популярны для указанных целей методы атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС). В этом случае элементный состав исследуемых объектов определяется по характеристическим спектральным компонентам излучения исследуемого вещества. Для формирования источников возбуждения излучения для АЭС используют различные виды плазмы, например, плазму лазерной искры.

Одним из методов АЭС-анализа является применение сфокусированного лазерного излучения для получения лазерной искры с последующей регистрацией спектрального состава полученного света. Метод получил название лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС).

Рассматриваемые методы позволяют осуществлять исследования дистанционно и в реальном масштабе времени. Оборудование для реализации метода может изготавливаться в переносном варианте.

Существующие в настоящее время методы АЭС-анализа [1–3], применяемые для исследования спектра лазерной искры [4–9], не позволяют исключить попадание в исследуемый спектр веществ помех, обусловленных загрязнениями плазмы парами подложки, на которой расположены исследуемые элементы, а также сопутствующими примесями. В статье приведены результаты сравнительного анализа различных условий возбуждения излучения лазерно-искровым методом.

Методы и материалы

Атомно-эмиссионная спектроскопия представляет собой разновидность атомно-спектральных методов определения элементного состава вещества по оптическим линейчатым спектрам излучения атомов и ионов анализируемой пробы. Для АЭС в качестве возбуждающего источника света можно использовать различные виды плазмы или пламя горелки. Интенсивность каждой линии определяется количеством данных переходов и количеством атомов, в которых происходит явление. Чем больше атомов участвует в процессе, тем интенсивнее возникающая спектральная линия.

При определении элементного состава различных образцов методом лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии применяется наиболее распространенная оптическая схема, при которой лазерное излучение для создания плазмы подводится под некоторым углом к образцу, как показано на рис. 1, а. Если исследуется образец, содержащий малое количество исследуемого вещества, например, в виде тонких пленок или частиц размерами менее 100 нм, то может применяться схема, показанная на рис. 1, б. В этом случае возможно возникновение помех, обусловленных сверхмалым количеством вещества в тонкой пленке и близостью поверхности подложки из другого материала, в результате чего наблюдается загрязнение плазмы парами подложки [10].

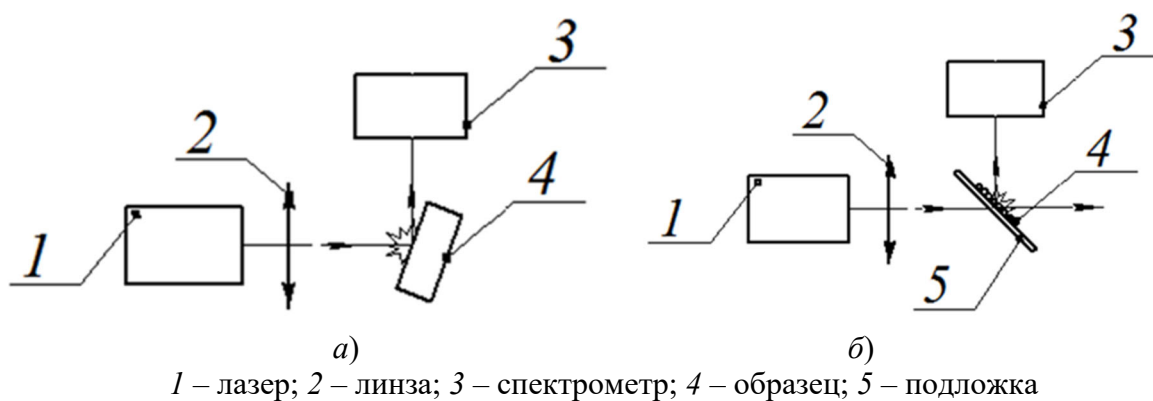


Рис. 1. Наиболее распространенные оптические схемы ЛИЭС:

а) для анализа большой массы вещества; б) для анализа тонкопленочных образцов

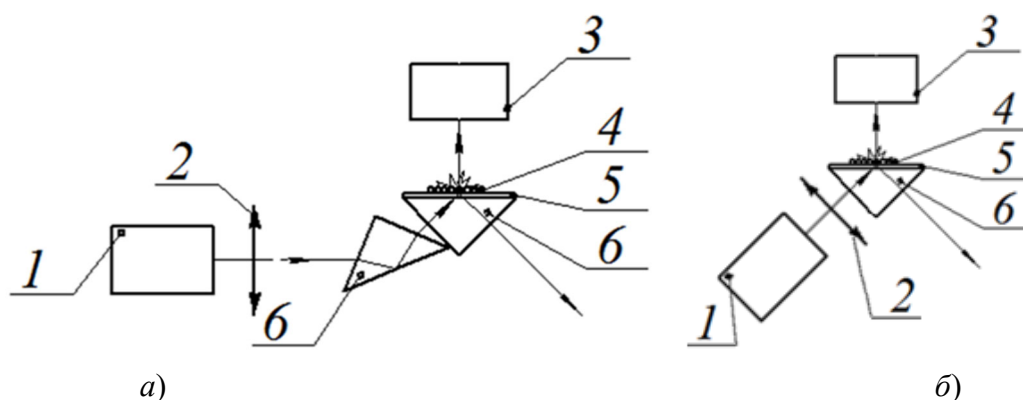
Следует отметить, что применение рассмотренных методов для получения спектра с помощью наносекундного лазерного импульса может привести к прогреву образца на значительную глубину, большую, чем толщина исследуемого материала. Большое количество испаренного вещества приведет к экранированию лазерного излучения плазмой факела, что окажет негативное влияние на чувствительность и воспроизводимость метода. Локальность испаряемых фрагментов также трудно контролировать из-за гауссовой формы распределения энергии в лазерном луче [2].

Часть указанных проблем можно устранить путем совмещения принципов ЛИЭС и известного явления полного внутреннего отражения (ПВО). Разрабатываемые методы предусматривают облучение (для получения лазерной искры) объектов, находящихся на поверхности гладкой подложки, изнутри подложки, причем последняя должна быть прозрачна для используемого лазерного излучения, которое направляется на границу раздела фаз под углом, позволяющим наблюдать явление ПВО. Необходимость прозрачной подложки для применения лазерного излучения ограничивает область применения метода, но позволяет снизить влияние спектральных компонентов от сопутствующих материалов, уменьшить разрушение подложки и улучшить локальность источника излучения.

Как показано на рис. 2, а, сфокусированное лазерное излучение под углом полного внутреннего отражения падает изнутри прозрачной подложки на ее верхнюю поверхность с нанесенным образцом; световая волна частично туннелирует сквозь границу раздела двух сред и проникает в область расположения образца на верхней поверхности подложки. Глубина проникновения сфокусированного излучения в этом случае ограничивается механизмом изменения интенсивности затухающей световой волны при полном внутреннем отражении [11].

Туннелирующее излучение поглощается частицами образца на поверхности подложки. Поглощенная энергия нагревает частицы и переводит их в плазму. Энергия или плотность энергии лазерного излучения должна быть достаточной для возникновения плазмы, излучение которой пригодно для анализа спектральными приборами. Лазерное излучение, отраженное от подложки, не несет полезной информации для ЛИЭС и отводится в сторону без попадания в спектрометр.

Присутствие двух призм на схеме, показанной на рис. 2, а вводится для сканирования поверхности подложки, но усложняет конструкцию и может привести к значительному снижению мощности возбуждающего излучения, поэтому схему можно упростить, не снижая эффективности предложенного метода как показано на рис. 2, б.



1 – лазер; 2 – линза; 3 – спектрометр; 4 – образец; 5 – подложка; 6 – призма

Рис. 2. Оптические схемы ЛИЭС с использованием ПВО:

а) с применением дополнительной призмы; б) упрощенная схема

Известные предварительные эксперименты и их результаты подтверждают предположение о получении лазерной плазмы в поле затухающей световой волны при испарении тонких слоев материала или отдельных их фрагментов с поверхности подложки в условиях полного внутреннего отражения [10].

Результаты

Для проверки результатов анализа были проведены эксперименты по получению эмиссионных спектров с помощью лазерной искры по схемам, показанным на рис. 1 и по схеме, показанной на рис. 2, б. Условия проведения эксперимента представлены в таблице. Для получения лазерной искры использовался Nd:YAG лазер Quantel Brilliant с длиной волны излучения 1 064 нм.

Диаметр сфокусированного линзой пятна d определялся по нижеприведенной формуле в соответствии с [12] для длины волны 1 064 нм и линзы с фокусом 500 мм при диаметре лазерного пучка 4 мм:

$$d = \frac{2,44\lambda f}{D}. \quad (1)$$

Условная глубина проникновения излучения за поверхность подложки определялась по формуле в соответствии с [13]

$$h = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - \frac{n_{cp}^2}{n_1^2}}}, \quad (2)$$

где h – условная глубина проникновения излучения за границу раздела сред с большим n_1 и малым n_{cp} показателями преломления; λ – длина волны излучения лазера; θ – угол падения излучения.

Условия эксперимента

Характеристики	Значения
Мощность лазера в импульсе P , Вт	$25 \cdot 10^6$
Длина волны излучения лазера λ , нм	1064
Диаметр сфокусированного линзой пятна d , м	$325 \cdot 10^{-6}$
Угол падения θ , °	45
Показатель преломления подложки n_1	1,51
Условная глубина проникновения за границу раздела сред, м	$4,54 \cdot 10^{-7}$

В качестве регистратора спектров использовался многоканальный спектрометр «Коллибри-2» со спектральным разрешением 0,7 нм.

Выбор спектрального интервала обусловлен характерными спектральными линиями для идентификации исследуемого

материала, в данном случае алюминия. На рис. 3 представлены спектральные характеристики, полученные по схеме, представленной на рис. 1, а для массивного образца алюминия и стеклянной подложки (в отсутствие алюминиевой пленки).

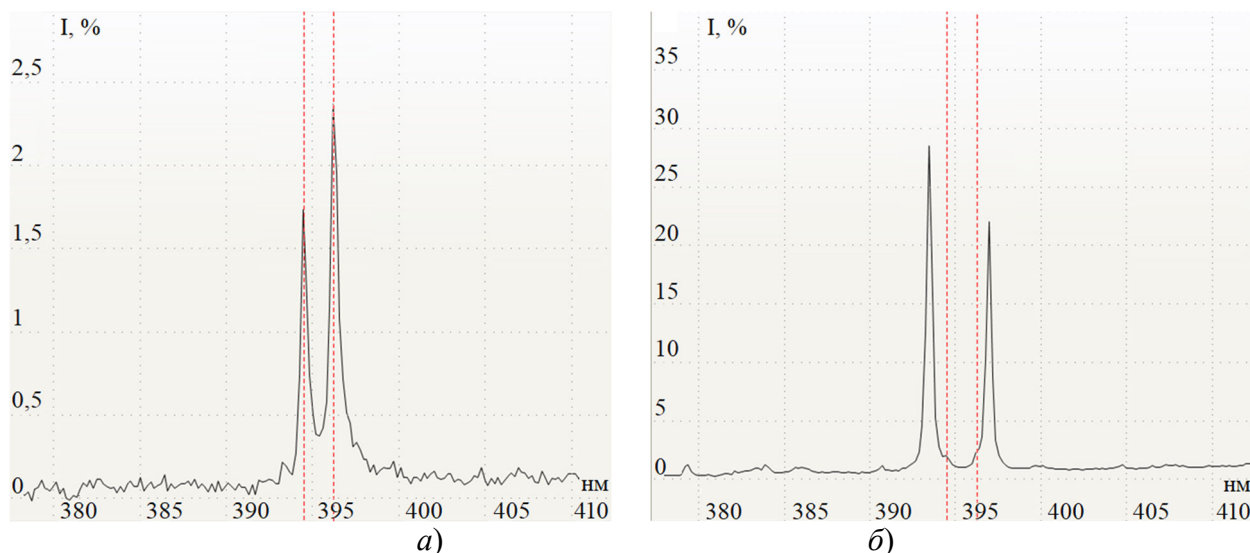


Рис. 3. Спектральные характеристики:
а) образца алюминия; б) стеклянной подложки

Идентификация линий соответствующих переходов для алюминия проводилась по известным линиям (показано пунктиром) 394,6406 нм и 396,1527 нм, в соответствии с базами данных [14, 15]. Идентификационные линии материала хорошо разделены, и наложения линий на спектрах от разных материалов не происходит (см. рис. 3), при отсутствии алюминия на подложке его характерные линии в спектре не возникают (рис. 3, б). По оси у указывается отно-

сительная интенсивность спектральных компонент по соотношению «сигнал/шум». Сплошной спектр шума, вероятно, обусловлен тепловым излучением лазерной плазмы.

На рис. 4, а, б представлены характеристики эмиссионного спектра алюминиевой пленки толщиной порядка 100 нм, напыленной в вакууме на поверхность подложки. Спектры были получены согласно схемам, показанным на рис. 1, б и рис. 2, б соответственно.

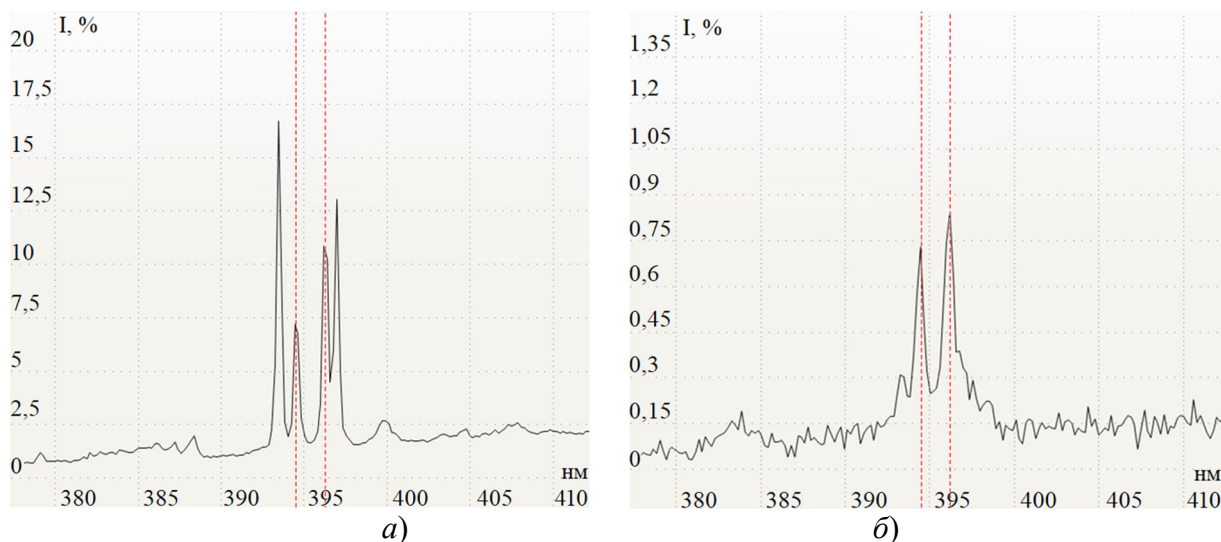


Рис. 4. Спектральные характеристики алюминия на стеклянной подложке:
а) без выполнения условия ПВО; б) с выполнением условия ПВО

На спектральных характеристиках, полученных по схеме на рис. 1, б, заметно, что интенсивности линии подложки заметно превышают интенсивности линий алюминия. На спектральных характеристиках по схеме на рис. 2, б линии подложки, наоборот, имеют значительно меньшую интенсивность, чем интенсивность спектральных линий исследуемого вещества, что указывает на меньшую степень повреждения подложки.

Заключение

Механизм формирования лазерной искры ограничивает как глубину проникновения возбуждающего эмиссионный спектр излучения, так и уменьшает область локализации испаряемого материала. Приведенные экспериментальные результаты показывают возможность возбуждения и регистрации эмиссионных спектров малого количества вещества на основе эффекта полного внутреннего отраже-

ния при получении плазмы с помощью лазерного пробоя, что позволяет существенно повысить соотношение «сигнал/шум» спектральных характеристик и уменьшить влияние излучения от вещества подложки или сопутствующих примесей на идентификацию определяемого вещества.

На основании проведенного анализа были сделаны выводы о перспективности использования метода ЛИЭС с учетом применения схемы экспериментов на основе явления полного внутреннего отражения для исследования состава вещества при его малых количествах, а приведенные экспериментальные результаты подтверждают справедливость полученных выводов.

Приведенные в статье материалы могут быть полезны при разработке новых методов и оборудования, применяемых при анализе малого количества исследуемого вещества, например, тонких пленок, осажденных на поверхности подложки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кремерс Д., Радziemски Л. Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия. – М. : Техносфера, 2009. – 360 с.
2. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. – М. : Мир, 1970. – 336 с.
3. Троян В. И., Пушкин М. А. Приборы и методы измерения химического состава и структуры нанобъектов. – М. : МФТИ, 2011. – 182 с.
4. Большаков А. А., Ганеев А. А., Немец В. М. Перспективы аналитической атомной спектроскопии // Успехи химии. – 2006. – № 4. – С. 322–338.
5. Федоров А. В., Баранов А. В., Литвин А. П., Черевков С. А. Специальные методы измерения физических величин. – СПб. : НИУ ИТМО, 2014. – 127 с.
6. Золотарев В. М., Никоноров Н. В., Игнатъев А. И. Современные методы исследования оптических материалов. – СПб. : НИУ ИТМО, 2013. – 166 с.
7. Anabitarte F., Cobo A., Lopez-Higuera J. M. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Fundamentals, Applications, and Challenges // ISRN Spectroscopy. – 2012. – P. 1–12.
8. Gurevich E. L., Hergenroder R. Femtosecond Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Physics, Applications, and Perspectives // Applied spectroscopy. – 2007. – Vol. 61(10). – P. 233A–242A.
9. Contreras V., Meneses-Nava M. A., Barbosa-García O. et. al. Double-pulse and calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy at low-ablative energies // Optics Letters. – 2012. – Vol. 37 (22). – P. 4591–4593.
10. Чесноков В. В., Чесноков Д. В., Достовалов Н. Н. О возможности исследования параметров нанобъектов по их атомно-эмиссионным спектрам, возбуждаемым лазерным излучением на поверхностях с полным внутренним отражением // Вестник СГУГиТ. – Т. 22, № 1. – Новосибирск : СГУГиТ, 2017. – С. 252–261.

11. Чесноков В. В., Чесноков Д. В. Способ и устройство атомно-эмиссионного спектрального анализа нанобъектов : пат. 2573717 Рос. Федерация. №. 2014124085/28; заявл. 11.06.2014; опубл. 27.01.2016, Бюл. № 3.

12. Dostovalov N. N. Development of laser induced breakdown spectrometer with total internal reflection surface for thin film analysis. 25th International Symposium, Atmospheric and Ocean Optics, Atmospheric Physics // Proceedings of SPIE. – Vol. 11208 (SPIE, Bellingham, WA, 2019).

13. Чесноков Д. В., Чесноков В. В. Разработка перспективных методик исследования атомно-эмиссионного спектра монослоя наночастиц // Интерэкспо ГЕО-Сибирь-2015. XI Междунар. науч. конгр. : Междунар. науч. конф. «СибОптика-2015» : сб. материалов в 3 т. (Новосибирск, 13–25 апреля 2015 г.). – Новосибирск : СГУГиТ, 2015. Т. 1. – С. 176–183.

14. Свентицкий Н. С. Визуальные методы эмиссионного спектрального анализа. – М. : Государственное издательство физико-математической литературы, 1961. – 343 с.

15. Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J. NIST ASD Team (2023). NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.11). – URL: [http:// physics.nist.gov/asd](http://physics.nist.gov/asd) (Accessed November 05, 2024).

Об авторах

Николай Николаевич Достовалов – старший преподаватель кафедры специальных устройств, инноватики и метрологии.

Галина Вячеславна Симонова – кандидат технических наук, доцент кафедры специальных устройств, инноватики и метрологии.

Получено 08.11.2024

© Н. Н. Достовалов, Г. В. Симонова, 2025

A Comparative Study of Techniques for Analyzing Material Composition Using Spark Emission Spectroscopy

N. N. Dostovalov¹✉, G. V. Simonova¹

¹ Siberian State University of Geosystems and Technologies, Novosibirsk, Russian Federation

e-mail: dostovalov@ssga.ru

Abstract. There is growing interest in analytical methods capable of accurately determining the composition of substances at trace levels. Traditional techniques are often constrained by the minimum sample mass required, which limits their applicability. Furthermore, spark emission spectroscopy, a common analytical method, introduces contaminations from additional substances in the spectral data and may damage both the substrate and the instrumentation. These factors reduce the reliability and precision of quantitative analyses at low sample quantities. The authors present a comparative evaluation of composition analysis methods based on spark emission spectra, highlighting the advantages of optical systems utilizing total internal reflection. Experimental results validate the improved sensitivity and selectivity offered by these optical schemes. The findings suggest promising potential for developing advanced analytical tools aimed at trace substance characterization, such as thin films on substrates, thereby enhancing accuracy and reducing errors in material analysis.

Keywords: research methods, spectral characteristics, spark emission method, total internal reflection, small quantity of substance

REFERENCES

1. Kremers, D., Radziemski, L. (2009). *Laser-spark emission spectroscopy [Lazerno-is-krovaya emissionnaya spektroskopiya]*. Moscow: Tekhnosfera, 360 p. [in Russian].
2. Kharrick, N. (1970) *Internal reflection spectroscopy [Spektroskopiya vnutrennego otrazheniya]*. Moscow: Mir, 336 p. [in Russian].
3. Troyan, V. I., Pushkin, M. A. (2011). *Instruments and methods for measuring the chemical composition and structure of nanoobjects [Pribory i metody izmereniya khimicheskogo sostava i struktury nanoob"ektov]*. Moscow: MIPT, 182 p. [in Russian].
4. Bol'shakov, A. A., Ganeev, A. A., Nemets, V. M. (2006). Prospects of analytical atomic spectrometry *Advances in chemistry [Uspekhi khimii]*, 4, P. 322–338. [in Russian].
5. Fedorov, A. V., Baranov, A. V., Litvin, A. P., Cherevko S. A. (2014). *Special methods for measuring physical quantities [Spetsial'nye metody izmereniya fizicheskikh velichin]*. St. Petersburg: NRU ITMO, 127 p. [in Russian].
6. Zolotarev, V. M., Nikonorov, N. V., Ignat'ev, A. I. (2013). *Modern methods for studying optical materials [Sovremennye metody issledovaniya opticheskikh materialov]*. St. Petersburg: NRU ITMO, 166 p. [in Russian].
7. Anabitarte, F., Cobo, A., & Lopez-Higuera, J. M. (2012). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Fundamentals, Applications, and Challenges. *ISRN Spectroscopy*, 1–12.
8. Gurevich, E. L., & Hergenroder, R. (2007). Femtosecond Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Physics, Applications, and Perspectives. *Applied spectroscopy*, 61(10), 233A–242A.
9. Contreras, V., Meneses-Nava, M. A., & Barbosa-García, O. (2012). Double-pulse and calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy at low-ablative energies. *Optics Letters*, 37(22), 4591–4593.
10. Chesnokov, V. V., Chesnokov, D. V., Dostovalov, N. N. (2017). On the possibility of studying the parameters of nanoobjects by their atomic emission spectra excited by laser radiation on surfaces with total internal reflection *Vestnik SGUGiT [Vestnik SSUGT]*, 22(1), P. 252–261 [in Russian].
11. Chesnokov, V. V., Chesnokov, D. V. (2014). Method and device for atomic emission spectral analysis of nanoobjects: patent. 2573717 Russian Federation. No. 2014124085/28; declared. 11.06.2014; published. 27.01.2016, Bulletin No. 3 [in Russian].
12. Dostovalov, N. N. (2019). Development of laser induced breakdown spectrometer with total internal reflection surface for thin film analysis. 25th International Symposium, Atmospheric and Ocean Optics, Atmospheric Physics. *Proceedings of SPIE*. Vol. 11208 (SPIE, Bellingham, WA, 2019).
13. Chesnokov, D. V., Chesnokov, V. V. (2015). Development of prospective method for studying the atomic emission spectrum of nanoparticles monolayer. *Interekspo Geo-Sibir' [Interexpo Geo-Siberia]* Vol. 1, pp. 176–183. Novosibirsk: SSGA Publ. [in Russian].
14. Sventitskiy N. S. (1961). *Visual methods of emission spectral analysis [Vizual'nye metody emissionnogo spektral'nogo analiza]*. Moscow: State Publishing House of Physical and Mathematical Literature, 343 p. [in Russian].
15. Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J. NIST ASD Team (2023). NIST Atomic Spectra Database (ver.5.11) Retrieved from <http://physics.nist.gov/asd> (Accessed November 05, 2024).

Author details

Nikolai N. Dostovalov – Senior Lecturer of the Department of Special Devices, Innovatics and Metrology.

Galina V. Simonova – Ph. D., Associate Professor of the Department of Special-Purpose Devices, Innovatics and Metrology.

Received 08.11.2024

© *N. N. Dostovalov, G. V. Simonova, 2025*