

具有阈值电离能力的四极质谱 离子器的研制*

丁洪斌 刘佳宏 杨学锋

(大连理工大学化工学院等离子体物理化学研究室 大连 116024)

吴立宁

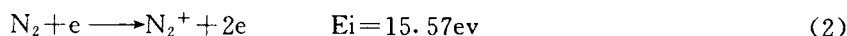
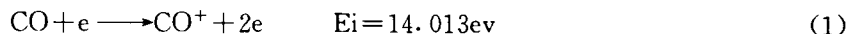
(南京分析仪器研究所 南京 210001)

[摘要]我们已成功研制出国内第一台具有阈值电离能力的电子轰击电离四极质谱离子器。该离子器电子能量在 8.5eV~95eV 范围连续可调,电子能量发散半宽度上限为 0.5eV。利用该阈值电离技术,我们实现了对 N₂/CO 混合体系中二物种的选择电离及质谱检测。另外,对一些重要气体分子在阈值附近的相对电离截面进行了测定。

关键词: 阈值电离 四极质谱 电离截面

1 引言

阈值电离技术就是采用电子能量可调且单色性好(电子能量发散小)的电子束,利用样品中有关物种固有电离阈值的差异,对不同物种进行选择电离的一种技术。这一技术最初由 G. G. Eltenton 提出^[1]。采用阈值电离技术,我们可以对常规固定电子轰击电离的质谱仪无法分辨的物种对进行归属。例如,对于 N₂/CO 混合反应体系,常规质谱不能确定 m/e=28 谱峰的归属,而采用阈值电离技术,我们就能够确定 m/e=28 谱峰是来自 N₂,还是来自 CO 贡献。因为,此两种物种分子的阈值电离能相差 1.56eV。即



如果设置离子器的电子能量范围为 14.013eV < E_e < 15.574eV,则 m/e=28 处谱峰应归属于 CO 贡献。当电子能量 E_e > 15.574eV 时, m/e=28 处谱峰来自于 N₂ 和 CO 的共同贡献。从总峰强中减去 CO 的贡献,则可检出 N₂ 的贡献。再比如,对于 CH₄ 放电等离子体系(如金刚石膜化学气相沉积中), m/e=17 的峰被归属于 CH₃⁺ 贡献,但是 CH₃⁺ 有两个来源通道,即



1998-04-24 收

* 大连理工大学重点学科发展基金和国家自然科学基金资助



为了确定反应等离子体体系中 CH_3 的浓度, 就需采用阈值电离技术, 也即保证离化器发射电子的能量 $E_e < 14.35\text{eV}$, 这样就保证了 $m/e = 17$ 的峰贡献仅来自于自由基通道(当然, 实验时还必须用离子偏转板把等离子体中的离子背景去掉)。因此, 近年来, 阈值电离技术受到了新的重视和研究, 例如, 美国 Sandia 国家实验室 Dr. W. Hsu 等采用阈值电离技术并与分子束质谱结合, 已成功地实现了对热丝 CVD 金刚石膜沉积过程中 H 及 CH_3 的检测^[2]。日本科学家还实现了对 SiH_3 的检测^[3]。这些研究为揭示膜沉积过程机理提供了重要的实验证据。

大连理工大学化工学院等离子体物理化学研究室, 最近研制成功了我国第一台三级涡轮分子泵差分抽空和具阈值电离能力的分子束质谱装置。利用该装置我们已初步研究了 N_2 直流辉光放电体系阴极鞘层区离子物种分布, 检测到 N^+ 、 N_2^+ 、 N_3^+ 等物种^[4]。本文将重点讨论与阈值电离技术相关的设计和研究成果。

2 实验装置

2.1 阈值电离离化器的设计

阈值电离离化器研制的难点在于必须保证电子能量分布宽度很窄。另外, 由于阈值电压(相当于栅极引出电压)一般较低时, 电子流强度也必须相应降低, 否则将烧毁灯丝, 故对灯丝材料有一定要求。下面结合阈值电离离化器的结构进行详细讨论。

图 1 是我们设计的阈值电离离化器的剖面图, 其立体图是关于图中虚线柱形对称。图中 A 代表离化盒, 其外形为一杯状物, 内部为无场离化空间区域。F1、F2 是发射电子的两个灯丝。Z、H 共同构成离子引出和聚焦系统。QMF、D 分别是四极杆和离子倍增器(QMF、D 不直接属于阈值电离离化器系统)。在离化盒 A 的侧面壁上, 水平开有宽度约为 0.5mm 的两窄缝 S1、S2。灯丝 F1、F2 分别平行于 S1、S2 安装, 与他们的距离约 5mm。在离化盒上端(杯口)是分子束的入射端, 端面上安装有栅网。离化盒下端(杯底)开有一 $\varnothing 2\text{mm}$ 的离子引出孔, Z、H 所构成的离子透镜系统的传输孔也为 $\varnothing 3\text{mm}$ 。电学上, 灯丝 F1(F2)与 S1(S2)之间所加电压为 V_A , 该电压就是电子的加速电压, V_A 可以在 8~95V 范围可调。离化盒 A 与 Z 之间加有 0~20V 引出电压。Z 对地的电位为 -100V, H 对地的电位为 -100~-120V, 通过调节该电位可以使离子获得最佳的聚焦效果。考虑到直灯丝可减小发射电子的能量发散, 因此灯丝形状采用直灯丝, 而没有采用通常的螺旋状灯丝, 灯丝材质是钽铱丝。另外离化盒上电子入射窄缝必须与灯丝平行, 并且缝宽要与灯丝的尺寸匹配。离化盒底端离子出射孔的大小要适当, 尺寸太大, 则引起离化盒无场空间这一条件的破坏, 开孔太小, 则引起离子引出信号减弱, 同时使分子束准直条件变得更加苛刻, 增加实验难度。我们经过理论计算和多次实验比较, 选择孔径为 $\varnothing 3\text{mm}$ 。离化盒上端口为 $\varnothing 20\text{mm}$, 并加有约 40 目的网屏。这种设计结构较好地保证了离化盒内无场区。灯丝 F 发出的电子, 其加速电压仅取决于 V_A 。为降低电子能量发散, 我们只取灯丝很小的一段发射的电子, 加速后进入离化区。另一方面, 由于离化区的“无场性”, 使分子在离化区内电离过程只是入射电子能量的函数, 不是空间坐标的函数。实验表明, 这种结构的离化器能够保证入射电子能量的单色性要求。我们实验测定的电子能量宽度(半宽度)为 0.54eV。由于

从灯丝发出的电子很小一部分被加速后进入离子盒,因此离子器电子发射电流一般较小,在我们实验中,最大可用电子发射电流为 $30\mu\text{A}$,实际在测定非痕量物种时,我们以 $10\sim 20\mu\text{A}$,就可以使离子倍增器有足够的信号输出,完全满足实验对检测灵敏度和信噪比的要求。

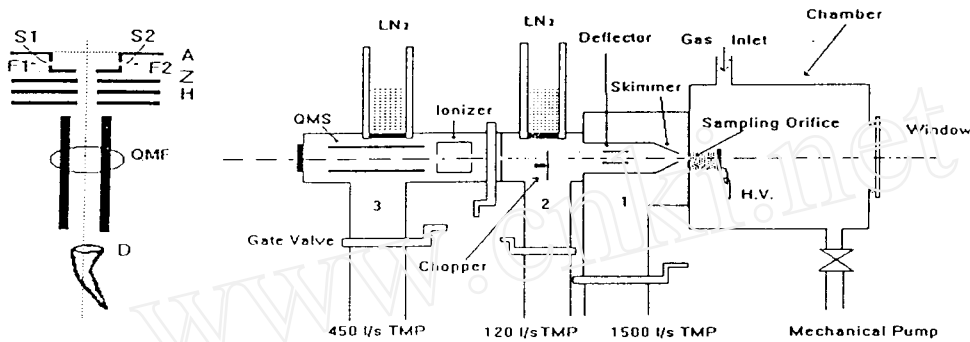


Fig. 1. Schematic diagram of electron impact ionizer

Fig. 2. Schematic Diagram of the Molecular Beam Mass Spectrometry System

2.2 分子束质谱装置简介

本实验中四极质谱(QMS)与三级差分抽空分子束采样系统联用,整套装置称为分子束质谱。由于其采用分子束采样,因此可以实现对反应区物种样品进行“原位”检测,特别是能够对反应区活性中间物种(正、负离子、原子、自由基)实现直接检测,这是常规质谱技术所不能达到的。该分子束质谱装置已经在文献^[4]中做了详细描述和讨论,这里我们只做简要介绍。图2是我们实验室研制的分子束质谱装置简图。该装置主要由气体反应室,涡轮分子泵三级差分抽空系统和四极质谱三大部分组成。反应室中待分析的气体物种经采样孔(orifice)、分流器(skimmer)、准直孔(collimation orifice)和相应的三级差分抽空系统以分子束形式进入四极质谱(QMS)进行质量分析和检测。其中QMS的离子器为本文所研制的阈值电离离子器。

为消除反应室中离子背景对中性粒子检测的干扰,我们在Skimmer后安装了离子偏转板。为提高分子束中微量物种的检测信噪比,我们在Collimation orifice前面安装一斩波器(chopper)并与锁相放大器和数据采样系统联合使用。在检测室我们安装一液氮冷阱以便于进一步降低检测室背景压力,特别是能够使来自于前级泵中的微量油蒸气冷冻下来,这对阈值电离质谱检测是非常重要的。QMS的探测器采用通道式离子倍增器,其增益为 $10^6\sim 10^8$,噪声电流为 10^{-17}A 。此种探测器的特点是噪声小,增益高,响应速度快,适应于微弱离子信号检测。

不采样时,各区真空度为:1区 $1.5\times 10^{-4}\text{Pa}$,2区为 $1.0\times 10^{-6}\text{Pa}$,3区为 $4.9\times 10^{-7}\text{Pa}$;在 13300Pa 进样压力下,1区真空度为 $5\times 10^{-1}\text{Pa}$,2区为 $3\times 10^{-3}\text{Pa}$,3区为 $1.2\times 10^{-4}\text{Pa}$ 。

3 结果与讨论

3.1 离子器电子能量标定

实验中对进入离子器的电子的能量需精确标定。因为加在灯丝与离子盒窄缝之间的电压 V_A 还不能精确代表电子的实际能量。本文所述的标定方法与文献^[2]中的方法类似,选取 Ar 做为标定剂。因为 Ar 的电离阈值能量已精确测定为 15.76eV。我们做出 Ar 的质谱信号强度随电子加速电压 V_A 变化的函数曲线,然后线性外推至信号强度为零,此时曲线与横坐标 V_A 交点值 V_P ,则 $V_P - 15.76 = \Delta V_A$,则 ΔV_A 即为电子能量的标定因子。Ar 的信号强度随 V_A 的函数曲线如图 3 所示,图中, $V_P = 18.05\text{eV}$,故电子能量标定因子 $\Delta V_A = 2.29\text{eV}$,本文以下的讨论中,所有的电子能量均为标定后的值。

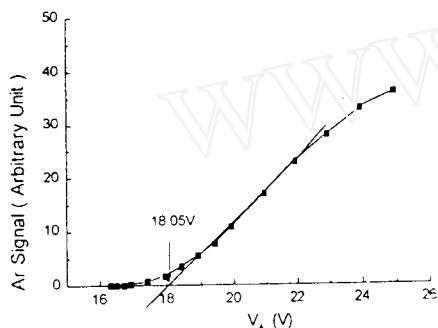


Fig. 3. Ar signal as a function of V_A

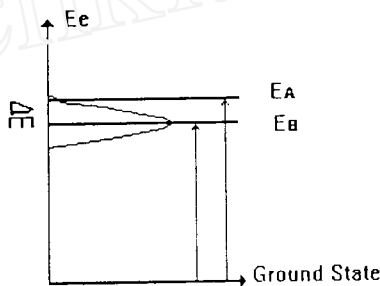


Fig. 4. Relative diagram of $E_A E_B$ and ΔE

3.2 电子能量分布半宽度

电子能量分布半宽度(ΔE)的确定是阈值电离技术的核心问题之一。用通常的电子学方法测量低能(小于 20eV)的 ΔE 是相当困难的工作。为此,我们采用物种对标定确定 ΔE 。方法是寻找阈值电离能非常接近的分子 A、B 作为标定分子,其阈值电离分别为 E_A 、 E_B , $\Delta E_{AB} = E_A - E_B$ 。配制摩尔比为 1:1 的 A、B 两种分子的混合物作为样品气(纯度大于 99.99%)从低于 E_A 开始到高于 E_B 扫描电子能量,同时测量 A、B 两物种的质谱信号强度。如果 ΔE 小于 A、B 两分子的阈值电离能之差 ΔE_{AB} 时(参看图 4),且当电子能量 E_e 置于 $E_B \leq E_e \leq E_A$ 时,仅出现 B 信号峰,不应有 A 信号峰,此时即可确定 $\Delta E \leq \Delta E_{AB}$ 。图 5 给出 CH_4 和 O_2 作为标定分子样品时的实验结果。电子能量从 11.5eV 开始扫描,每增加 0.2eV 记录一次 CH_4 和 O_2 的峰强度,一直扫描至 14.5eV。 CH_4 、 O_2 的阈值电离能量分别为 12.6eV 和 12.06eV^[5], $\Delta E_{AB} = 0.54\text{eV}$ 。从图 5 中可以看出,当电子能量低于 12.06eV 时,没有 O_2 及 CH_4 信号峰(即信号为零),当电子能量为 12.15eV 时开始出现 O_2 信号峰,但 CH_4 无信号。由此确定 ΔE 的上限为 0.54eV。实验中我们只关心 ΔE 的上限值,具体值并不重要。

3.3 $m/e=28$ 谱峰归属

一氧化碳气体激光器的工作介质为 $\text{CO}/\text{N}_2/\text{He}$ 混合气体,通过放电等离子体激发是产生 CO 激光输出的必要条件。为了对放电体系进行物种诊断,需对 $m/e=28$ 质谱峰给出正确的归属,它可能来源于前文所述的两个通道(1)和(2)。此二电离通道的阈值电离能

相差为 1.57eV, 而我们的离子器电子能量分布半宽度 ΔE 为 0.54eV, 满足选择性电离的要求。实验结果见图 6。箭头左侧的信号仅为 (1) 的贡献, 箭头所指的电子能量为 15.58eV。箭头右侧的信号来自 (1) 和 (2) 共同的贡献。此外, 电子能量为 14.2eV 时, 才有信号峰出现, 随着电子能量增加, 曲线逐步上升, 但到 15.58eV 后, 上升速度加快, 表明信号由两个通道的共同贡献。实验中还发现, 当电子能量小于 15.58eV 时, $m/e=28$ 的峰强度只与 CO 的分压相关, 与 N_2 的分压无关, 只有电子能量大于 15.58eV 时, 才能检测到 N_2 对峰高的影响。这些都表明我们关于 $m/e=28$ 谱峰归属判断是正确的。

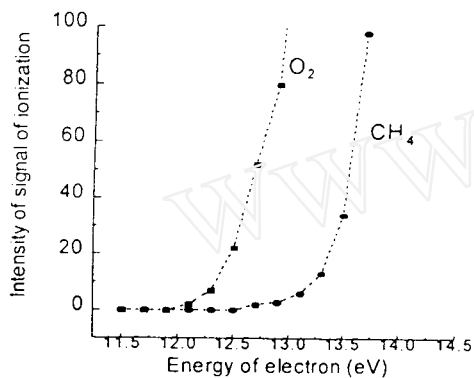


Fig. 5. Intensity of signal as a function of electron energy

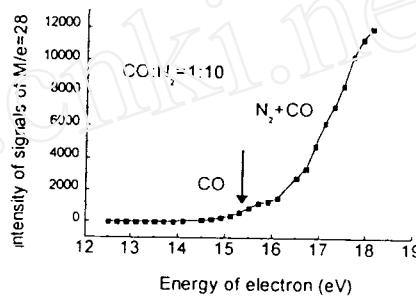


Fig. 6. Signals $M/e=28$ as a function of electron energy

3.4 相对电离截面的测量

原子、分子的电子碰撞电离截面数据在质谱学、气体放电、等离子体化学方面是非常重要的, 已经做了大量的实验和理论研究工作^[6]。对于大多数实际体系的分子电离截面函数, 特别是在阈值附近的电离截面函数的测定是非常重要的。在阈值附近, 分子的电离截面将下降几个量级(与 80eV 时相比)。在等离子体化学反应基元过程研究中, 阈值附近的电离截面函数测定是非常必要的工作。在下面部分, 我们将讨论如何测定分子的电离截面函数。

设 q_{ei} 为分子的电离截面(其为电子能量的函数), 设 I_e 为电子发射电流强度。n 为样品气体的分子束密度, L 为电子在离子器中所走过的长度, 则质谱信号强度 I_i 有

$$I_i = k \cdot q_{ei} \cdot n \cdot L \cdot I_e \quad (3)$$

式中 k 是仪器的传输系数。由于在上式中, 只有 q_{ei} 是电子能量的函数, n, L, I_e 均不是电子能量的函数, 故通过测定 I_i 与电子能量变化的函数关系, 即可得到电离截面的函数(随电子能量的变化)。由于一些分子的电离截面在电子能量为 70~95eV 已精确测定。故在我们的实验曲线图中, 一般以 80eV 附近的电离截面为 1, 其它截面均为与最大电离截面的比值。因此, 曲线中给出的是相对电离截面的电子能量函数关系。

图 7、8 分别给出了 Ar、He 的相对电离截面随电子能量的变化关系及与文献^[7]的比较。从这些图可看, 在低电子能量端(阈值附近), 我们的结果与文献^[7]符合的较好, 但在 $E_e > 30eV$ 后, 我们的值较文献^[7]偏低。

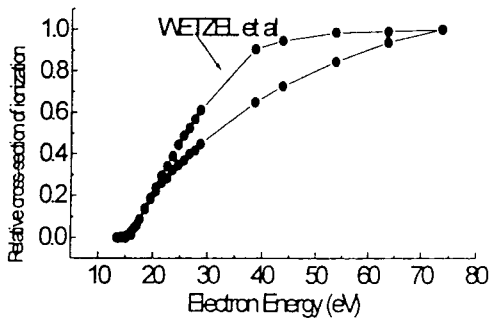


Fig. 7. Relative cross-section of ionization of Ar as a function of electron energy

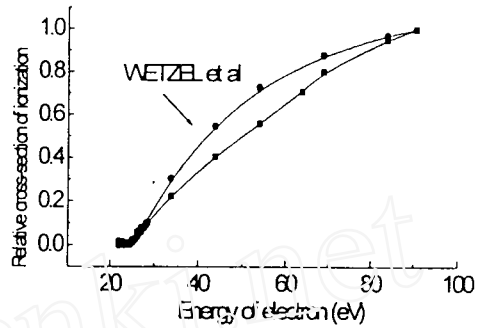


Fig. 8. Relative cross-section of electron-impact ionization of He as a function of electron energy

4 结论

我们研制的阈值电离化器电子能量可调,且单色性好。在电子能量 8.5~95eV 范围内,半宽度上限 0.54eV 时可以满足大多数物种的分析需要。电子能量半宽度的测定方法和 CO/N₂ 的选择性质谱检测方法具有推广价值。我们也提供了一些分子在阈值附近的相对电离截面数据。这种阈值电离技术与分子束质谱技术的结合在等离子体物种诊断方面将发挥重要作用。

参 考 文 献

- 1 G C Eltenton. J. Chem. Phys. 1947, 15:455
- 2 W L Hsu and D M Tung. Rev. Sci. Instrum. ,1992,63(9):4138-4148
- 3 H Toyoda, H Kojima and H Sugai Appl. Phys. Lett. ,1989 54(16):1057-1059
- 4 丁洪斌,刘佳宏,宋志民,杨学锋. [真空科学与技术]1998.(待发表)
- 5 Handbook of Chemistry and Physics. 51st Edition, 1970-1971, Edited by Robert C Weast, Published by THE CHEMICAL RUBBER CO. ,E80~E81
- 6 H Deutch and T D Mark. Inter. Journal of Mass Spectr. and Ion Processes, 1987, 79:R1~R8
- 7 Wetzel et al. Phys. Rev. Rev. A, 1987, 35:559

Design and Study of Ionizer of QMS with Threshold Ionization Function

Ding Hongbin, Liu Jiahong, Yang Xuefeng
(Lab of Plasma Physics and Chemistry, Dalian
University of Technology, Dalian 116024, China)

Wu Lining
(Nanjing Institute of Analytical Instrument, Nanjing 210001, China)

Received 1998-04-24

Abstract

The first electron beam bombarding ionizer with threshold ionization function in China was developed by us. The electron energy of the ionizer can be continuously changed from 8.5 to 95 eV. The width limit of electron energy is about 0.5 eV. Using the ionizer, we have selectively detected N_2/CO and measured the relative cross-section of ionization of several species.

Key words: QMS, cross-section of ionization, threshold ionization.