

ОБЩАЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

УДК 537.534.2

МОДЕРНИЗИРОВАННЫЙ ИСТОЧНИК ИОНОВ ДЛЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

© 2012 г. А. Н. Завилопуло, Е. А. Миронец*, А. С. Агафонова

*Институт электронной физики НАН Украины
Украина, 88017, Ужгород, ул. Университетская, 21*

**Институт прикладной физики НАН Украины
Украина, 40030, Сумы, ул. Петропавловская, 58*

Поступила в редакцию 01.04.2011 г.

Проведен модельный анализ источников ионов для динамических масс-спектрометров, определены их основные недостатки. Разработана конструкция модернизированного источника ионов, позволяющего существенно уменьшить разброс ионов по энергии, оптимизировать зону вытягивания ионов из источника и обеспечить высокую чувствительность прибора при работе с низкими энергиями ионизирующих электронов (вплоть до пороговых). Разработаны методические приемы, позволяющие анализировать и рассчитывать с помощью программы SIMION 3D 7.0 численные модельные варианты источников ионов различных конструкций.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на большое количество разнообразных источников ионов (ионизаторов), предназначенных для масс-спектрометрического анализа [1], наиболее распространенными и популярными являются источники ионов (и.и.) с электронным ударом. Основными их достоинствами являются надежность и универсальность, кроме того, известная библиотека масс-спектров NIST [2] составлена на основе данных, полученных электронным ударом.

Серийные монополярные масс-спектрометры (м.м.с.) типа MX7304A (производства АО «SELMI», г. Сумы, Украина) [3] широко используются для контроля газов в вакуумных системах и в экспериментах с молекулярными пучками. К их достоинствам можно отнести линейную шкалу масс, неизменность ширины пиков (разрешения) по всему диапазону масс, компактность, относительно невысокую стоимость [4]. Рабочий диапазон масс этих приборов составляет: основной — от 1 до 200 а.е.м. с разрешением пиков на 10%-ном уровне их высоты и обзорный — от 1 до 350 а.е.м. с разрешением пиков на 50%-ном уровне высоты пиков [3]. Такие масс-спектрометры используются также в установках вторично-ионной масс-спектрометрии [5] и в масс-спектрометрии вторичных нейтралей [6].

Основой конструкции и.и. для м.м.с., а также для других динамических масс-спектрометров является цилиндрический анод, выполненный в виде прозрачной сетки (или бифилярной спирали), с внешней стороны которого расположен катодный узел. Электроны осциллируют между камерой ионизации и отражателем и ионизируют

атомы и молекулы пробы. Образованные ионы фокусируются системой линз на входную апертуру масс-анализатора.

К недостаткам таких и.и. следует отнести размытость области образования ионов и значительный (0.8–2.5 эВ) разброс электронов и ионов по энергии [1, 4]. Это существенно ухудшает качество получаемых масс-спектров, особенно для масс-спектрометров монополярного типа, в которых разделение ионов по массам происходит как за счет фильтрации, так и за счет продольного пространственного разделения ионов. Поэтому пропускание ионов и чувствительность масс-спектрометра сильно зависят от координаты и скорости. Положение же пиков на шкале масс зависит от энергии ионов, поэтому большой разброс ионов по энергии ухудшает разрешение анализатора [4]. Уменьшение разброса ионизирующих электронов по энергии существенно повышает качество измеряемых кривых ионизации. Поиск оптимального решения этих проблем представляет собой довольно сложную задачу.

Целью данной работы было создание модели, проведение расчетов и исследование особенностей работы и.и. для серийных м.м.с. MX7304A и MX7304AM, а также модельный расчет, изготовление и экспериментальное исследование параметров модернизированного и.и.

АНАЛИЗ ПАРАМЕТРОВ РАБОТЫ СЕТЧАТЫХ И.И.

Прежде чем перейти к теоретическим расчетам, рассмотрим особенности работы и.и. [3]. На рис. 1 показана схема модели и.и. для серийного

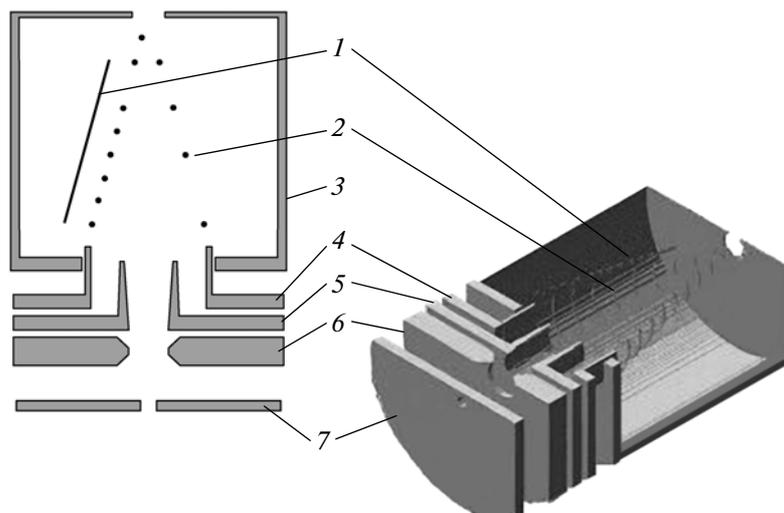


Рис. 1. Схема модели и.и. для серийных масс-спектрометров MX7304A и MX7304AM. 1 – катод; 2 – анод; 3 – отражатель; 4 – основание анода; 5 – вытягивающий электрод; 6 – фокусирующий электрод; 7 – выходная диафрагма источника ионов и одновременно входная диафрагма блока электродов монопольного анализатора.

м.м.с. MX7304A, составленная с помощью программы SIMION 3D 7.0 [7].

Электроны, эмитируемые катодом прямого накала, ускоряются разностью потенциалов между катодом 1 и сетчатым конусообразным анодом 2 до энергии, необходимой для ионизации пробы. Часть электронов, сталкиваясь с частицами пробы, ионизирует их, а остальные электроны достигают противоположной стороны анода и, попадая в область тормозящего потенциала отражателя 3, возвращаются в область ионизации (ионообразования). Благодаря этому увеличивается эффективная длина траектории электронов.

Возникшие в результате соударений с электронами ионы вытягиваются электрическим полем, созданным разностью потенциалов между вытягивающим электродом 5 и анодом 2, формируются в пучок с помощью фокусирующего электрода 6 и вводятся через выходную диафрагму 7 в анализатор ионов. После анализа по массам ионы регистрируются либо цилиндром Фарадея, либо канальным электронным умножителем в аналоговом или импульсном режимах.

Для ионов, на пропускание которых настроен анализатор, максимальное отклонение от оси приблизительно равно их смещению в отсутствие разделяющего поля. Это означает, что в расчетах оптимизировать и.и. можно для случая, когда динамическое поле в электродной системе анализатора отсутствует. Нами в расчет брались только те ионы (назовем их успешными), которые формируют узкий пучок, проходящий в анализатор без столкновения с его электродами (рис. 2а), т.е. попадают в плоскость круга диаметром $d = 2$ мм, отстоящего от выходной диафрагмы источника на расстоянии 150 мм (длина электродов анализатора).

При модельном анализе работы и.и. для уменьшения трудно контролируемого влияния объемных зарядов электронов и ионов мы ограничились анализом лишь приосевых ионов. Во-первых, успешные ионы, объемом зарядом которых можно пренебречь, оказываются сосредоточенными в приосевой области. Во-вторых, поля катода и отражателя глубоко проникают в область ионообразования (см. рис. 1) и, конкурируя с полем вытягивающего электрода, вытягивают удаленные от оси ионы через зазоры анодной спирали. В-третьих, интерес представляет не абсолютные количественные характеристики, а поиск наилучшего варианта из ряда возможных. Кроме того, необходимо сконструировать ионизатор таким образом, чтобы обеспечить максимум электронной плотности именно в приосевой области.

Как показало моделирование, катод существенно нарушает симметричность поля в области ионообразования, что приводит к отклонению ионов от оси и потере их на электродах анализатора. Это наглядно иллюстрирует рис. 2б, на котором показаны проекции расчетных траекторий электронов, покинувших катод под углом $\pm 50^\circ$ к плоскости катод–анод. Хорошо видно, что электроны резко отклоняются от плоскости осцилляции вблизи катода. Катод серийного источника, выполненный в виде спирали диаметром ~ 1 мм, будет приводить к еще большему нарушению осцилляции электронов в области ионообразования.

Проведенные нами модельные расчеты показали, что если потенциал вытягивающего электрода выше потенциала катода, то электроны притягиваются этим электродом. Если же вытягивающий потенциал ниже потенциала катода, то

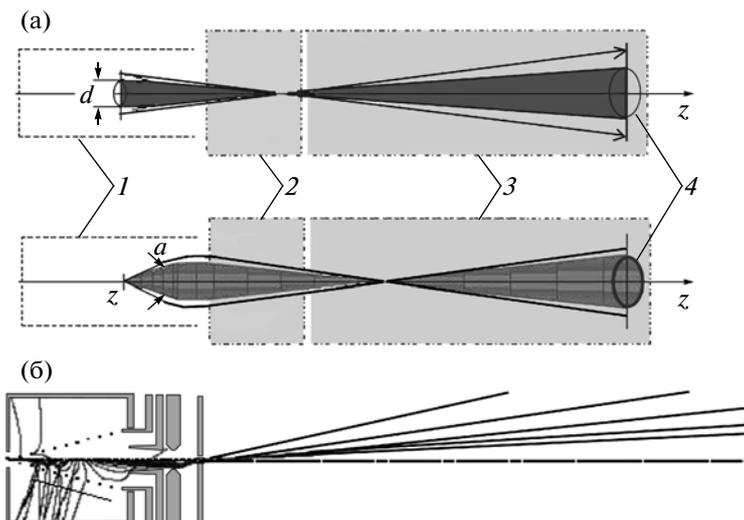


Рис. 2. а – расчетные траектории прохождения ионов в зависимости от точки старта: сверху – для успешных ионов, образующих узкий пучок диаметром d ; внизу – для ионов с точкой старта a , не являющихся успешными, значительная часть которых теряется на входной диафрагме анализатора (1 – область ионизации, 2 – ионно-оптическая система, 3 – пространство дрейфа (блок электродов анализатора), 4 – мишень); б – отклонение осевых ионов из-за несимметрии вытягивающего поля, внесенной катодом.

электроны отталкиваются, и часть их покидает зону ионообразования.

Перечислим основные недостатки расчетной модели и.и. для серийного м.м.с.:

- область ионизации используется неэффективно из-за влияния провисания электрических полей катода и отражателя;

- часть ионов теряется из-за несимметричности поля в области ионизации, что приводит к потере интенсивности ионных пиков за счет их уширения;

- электрическое поле катода приводит к наиболее существенному отклонению ионов за пределы приосевой области.

Как отмечалось выше, важным параметром для любого и.и. является моноэнергетичность (полная ширина разброса на полувысоте распределения) электронов и ионов. Моноэнергетичность электронов зависит от температуры катода, определяющей величину тока эмиссии, от неоднородности нагрева и падения потенциала вдоль катода прямого накала, а также от неэквипотенциальности области ионизации. Заметим, что около 90% эмитируемых катодом прямого накала электронов имеют моноэнергетичность ~ 0.32 эВ, а 9% – больше 1 эВ. На величину разброса электронов и ионов по энергии влияет неоднородность электрического поля в области ионизации, наличие объемного заряда, а также внешние электрические поля, проникающие в область ионизации [8].

Немоноэнергетичность электронов наиболее четко проявляется на пороговом участке экспериментальной зависимости интенсивности ионного тока от энергии ионизирующих электронов. Поскольку энергия электронов E задается иони-

зирующим напряжением U , то фактически измеряется зависимость ионного тока от ионизирующего напряжения, т.е. кривые эффективности ионизации. Эффективность ионизации I_{eff} – это отношение образованного ионного тока I_i к исходному току ионизирующих электронов I_e^0 :

$$I_{eff} = \frac{I_i(E)}{I_e^0} = nl\sigma_i(E), \quad (1)$$

где n – концентрация частиц в области ионизации, l – длина пути прохождения электронов, σ_i – эффективное сечение ионизации. Это уравнение имеет фундаментальное значение при обработке кривых эффективности ионизации. Из выражения (1) следует, что до получения электронами энергии, равной потенциалу ионизации, ионный ток отсутствует, и эффективное сечение ионизации равно нулю. Начиная с порога (потенциала ионизации), с ростом энергии электронов сечение линейно возрастает. Из-за разброса электронов по энергиям на линейном участке кривой эффективности ионизации появляется так называемый “хвост” в виде экспоненты. Это значительно усложняет интерпретацию экспериментальных данных и точное определение пороговых значений энергии начала процесса ионизации (потенциалов появления). Поэтому необходимо принимать специальные меры для снижения разброса электронов и ионов по энергиям.

РАСЧЕТ МОДЕРНИЗИРОВАННОГО И.И.

Для устранения указанных выше недостатков был разработан [9] модернизированный и.и. (рис. 3) и для него выполнен расчет траекторий электро-

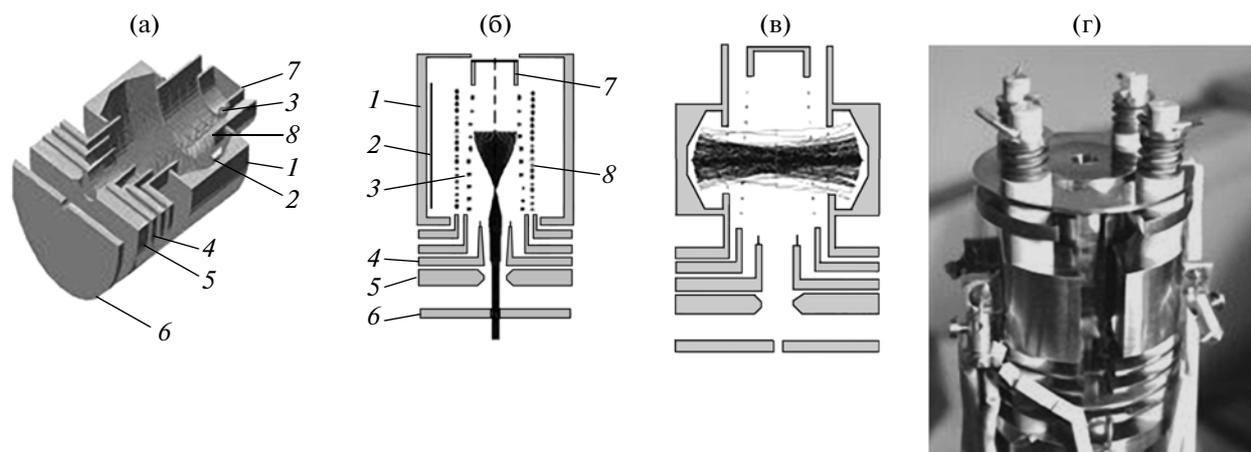


Рис. 3. Расчетная модель и.и.: а – разрез в поперечном сечении; б – траектории ионов; в – траектории электронов; г – фотография и.и. в сборе. 1 – отражатель электронов; 2 – катод; 3 – анод; 4 – извлекающий электрод; 5 – фокусирующий электрод; 6 – входное отверстие диафрагмы блока электродов анализатора; 7 – отражатель; 8 – дополнительная сетка.

нов и ионов с использованием компьютерной программы SIMION 3D 7.0. Схематический разрез модернизированного и.и. показан на рис. 3а, а траектории ионов и электронов – на рис. 3б и 3в соответственно. Электроны, эмитируемые катодом прямого накала 2, осциллируют в плоскости анода 3 – отражателя электронов 1, которая является областью ионообразования (рис. 3в).

Экстракция ионов из источника на входной электрод анализатора обеспечивается тандемом из цилиндрического отражателя ионов 7 и вытягивающего электрода 4. Это обеспечивает более эффективную форму электрического поля в области ионообразования. Кроме того, отражатель ионов препятствует попаданию электронов в область повышенного градиента вытягивающего потенциала, поэтому ионы должны иметь небольшой разброс по энергиям. Уменьшение разброса ионов по энергиям повышает эффективность последующей фокусировки в зону анализатора ионов. Для предотвращения проникновения ионов сквозь стенки сетчатого анода соосно аноду была введена дополнительная сетка 8. Как показали расчеты, такая схема позволила добиться существенного уменьшения разброса по энергии как электронов, так и ионов.

Следует отметить, что форма отражателя ионов была выбрана, исходя из модельных расчетов. Как известно [4], отражатель в таких и.и. играет роль выталкивающего электрода для ионов. На рис. 4 показано, как изменением формы отражателя можно получить конфигурацию поля, при которой возрастает число ионов, попадающих в область анализатора, и, следовательно, повышается чувствительность прибора. Очень важно, что цилиндрическая форма отражателя значительно снижает влияние побочных факторов на процесс формирования ионного пучка.

На рис. 5 приведена расчетная диаграмма распределения потенциалов на электродах в модернизированной конструкции и.и. Для повышения эффективности источника при работе с низкими значениями ионизирующего напряжения на дополнительную сетку 8 (см. рис. 3б) следует подать потенциал, обеспечивающий понижение прикатодного потенциального барьера, а подача потенциала между дополнительной сеткой 8 и анодом 3 позволит снизить энергию электронов до необходимого уровня.

В предлагаемом и.и. в утолщении отражателя электронов сделаны щелевые отверстия для фокусировки отраженных электронов. Это позволило значительно изменить траекторию электронов в области ионообразования, что наглядно иллюстрирует рис. 6, где показаны для сравнения траектории электронов в традиционном (рис. 6а) и модернизированном (рис. 6б) и.и. Расчеты траекторий выполнены при следующих параметрах: $U_e = U_a - U_k = 70$ В; $U_a = 30$ В; $U_{def} = -45$ В, где U_e – ионизирующее напряжение, U_a – потенциал (напряжение) анода, U_k – потенциал катода, U_{def} – потенциал отражателя (см. рис. 3в). Следует отметить, что в модернизированном и.и. поле катода не вызывает отклонения электронов за пределы приосевого пространства. Это существенно увеличивает эффективность ионизации пробы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ПАРАМЕТРОВ И.И.

Фотография модернизированного и.и. приведена на рис. 3г. Детали источника были изготовлены с высокой точностью. Все элементы конструкции выполнены из нержавеющей стали марки Х18Н10Т, обработка поверхностей до высокой степени чистоты проведена электрополировкой. Точность сборки деталей определялась размерами

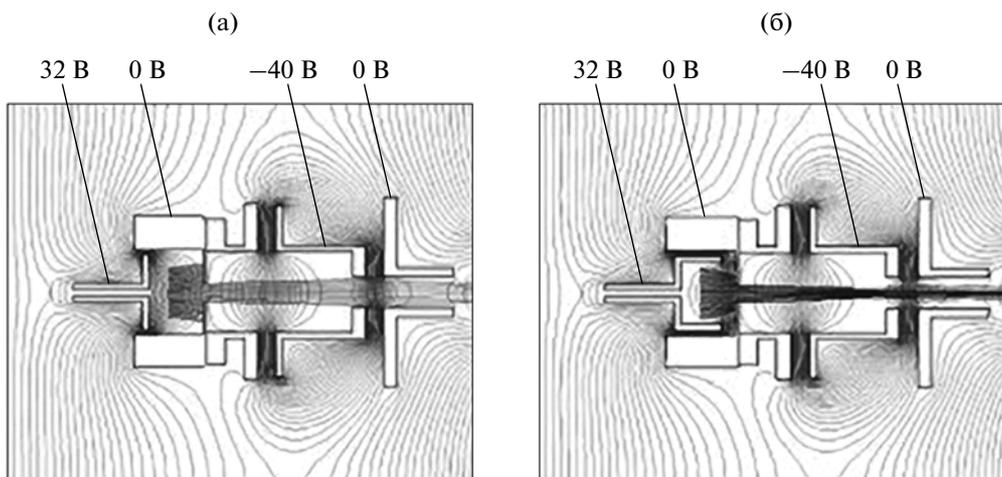


Рис. 4. Изменение конфигурации поля при переходе от плоского (а) к цилиндрическому (б) выталкивающему электроду (отражателю).

высокоточных керамических втулок и колец и составляла ± 0.01 мм.

Для проверки работоспособности и определения оптимальных параметров и.и. были выполнены эксперименты по ионизации атомов и молекул в различных условиях и режимах. На рис. 7а представлен масс-спектр молекулы SF_6 , который свидетельствует о достаточно высокой интенсивности выхода всех известных ионов-фрагментов, интенсивность фоновых ионов не превышает 2%.

Молекула SF_6 имеет радиально-симметричную структуру, в центре которой находится атом серы, связанный с шестью атомами фтора. Поэтому в масс-спектре возникают интенсивные пики, соответствующие ионам-фрагментам, которые различаются числом атомов фтора (рис. 7а).

Интенсивность ионного пика, который соответствует молекулярному иону, очень мала. Это объясняется нестабильностью молекулярного иона SF_6^+ как в основном, так и в возбужденном состоянии, что приводит к его диссоциации на ионные и нейтральные фрагменты в течение нескольких

пикосекунд [10]. Поэтому наиболее интенсивный пик в масс-спектре принадлежит иону SF_5^+ .

С целью проверки разрешающей способности масс-спектрометра в широком диапазоне массовых чисел исследован масс-спектр смеси аргона, криптона и ксенона (рис. 7б). Как видно из рисунка, хорошо разделены изотопы атомов Kr с массовыми числами: 80, 82, 83, 84, 86 а.е.м. и Xe с массовыми числами: 124, 126, 128, 129, 130, 131, 132, 134, 136 а.е.м. Кроме того, наблюдаются двухзарядные ионы атомов аргона ($M/Z = 20$ а.е.м.), криптона ($M/Z = 41, 42, 43$ а.е.м.) и ксенона ($M/Z = 62, 64, 65, 66, 67, 68$ а.е.м.).

Аналитические возможности масс-спектрометра иллюстрирует рис. 8, на котором представлены масс-спектры молекулы фреона при раз-

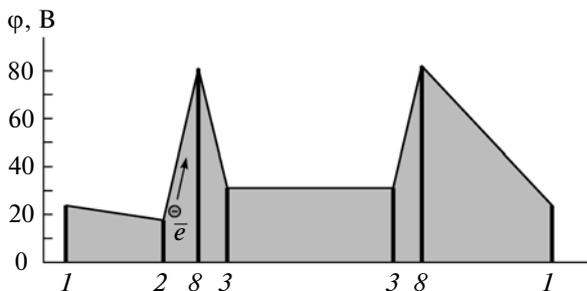


Рис. 5. Диаграмма потенциалов ϕ на электродах источника при работе с низкими уровнями ионизирующего напряжения. Цифры 1, 2, 3, 8 соответствуют позициям элементов и.и., приведенным на рис. 3.

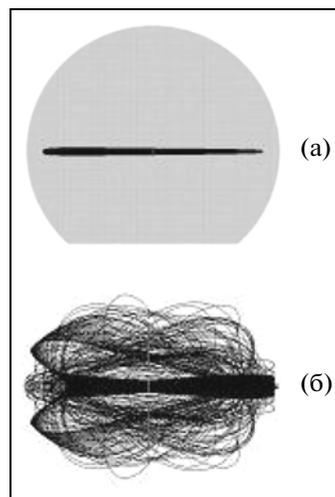


Рис. 6. Расчетные траектории электронов в модернизированном и.и. (а) и в и.и. для серийных масс-спектрометров (б). (Эмиссия из точечной области.)

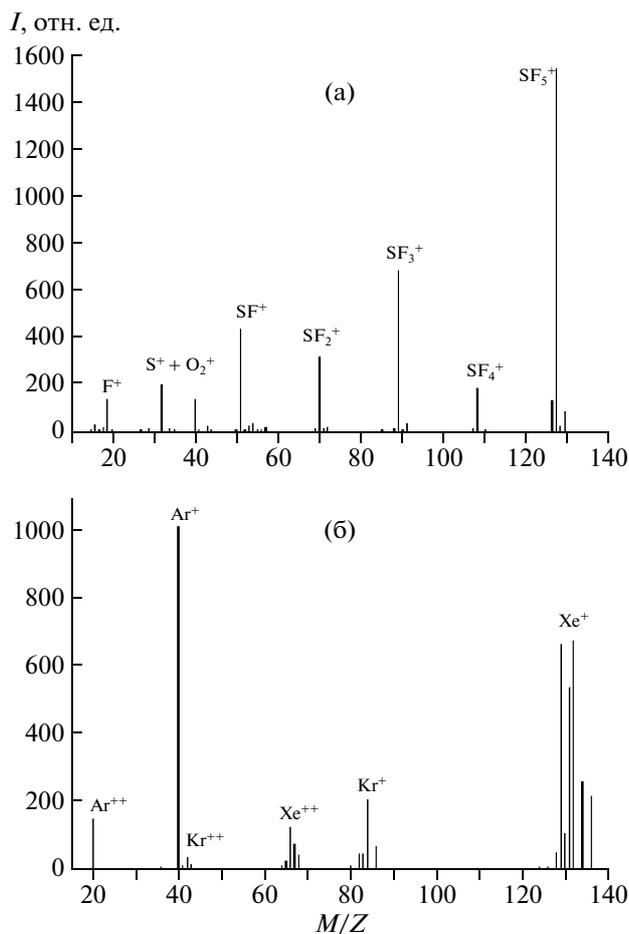


Рис. 7. Масс-спектры: **а** – молекулы гексофторида серы, **б** – смеси аргона, криптона и ксенона. $I_e = 0.028$ мА, $U_i = 70$ эВ.

личных энергиях U_i ионизирующих электронов. У молекулы фреона $[CF_2Cl_2]$ имеется два изотопа с различным процентным содержанием: ^{35}Cl (75.53%) и ^{37}Cl (24.47%). Это естественно отражается на его масс-спектре: пики ионов-фрагментов с атомом Cl различаются на 2 а.е.м. Как видно из рис. 8, характерной чертой масс-спектра фреона, как и в случае SF_6 , является низкая интенсивность пика молекулярного иона $[CF_2Cl_2]^+$ ($M/Z = 120$ а.е.м.) по сравнению с самым интенсивным пиком иона-фрагмента $[CF_2Cl]^+$ ($M/Z = 85$ а.е.м.). В зависимости от энергии ионизирующих электронов четко отслеживается изменение степени фрагментации исходной молекулы.

Для подтверждения высоких аналитических возможностей и корректности работы прибора на рис. 8 приведен масс-спектр ($U_i = 70$ эВ) из базы данных NIST [2] в сравнении с нашими результатами. Как видим, наблюдается хорошее согласие относительных интенсивностей основных пиков. Особенностью масс-спектра молекулы фреона-12 является наличие интенсивных изотопных пи-

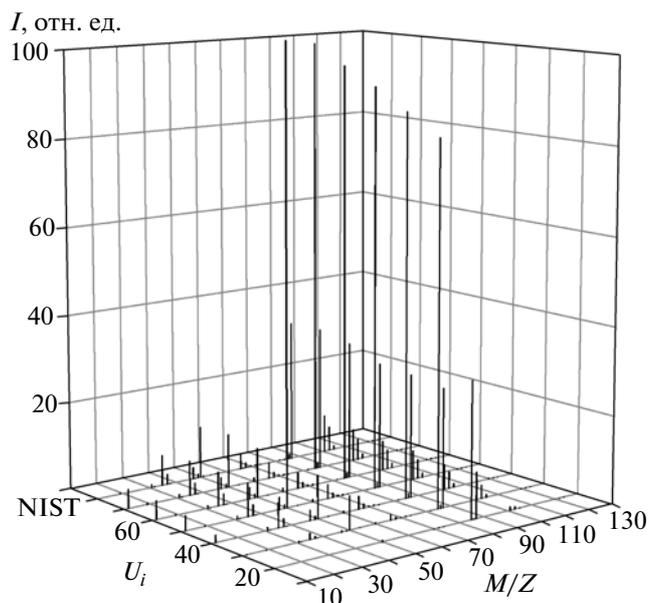


Рис. 8. Масс-спектры молекулы фреон-12, полученные модернизированным и.и. при различных энергиях ионизирующих электронов, и из базы данных NIST при $U_i = 70$ эВ.

ков, соответствующих ионам $CF_2^{35}Cl^+$ и $CF_2^{37}Cl^+$ с $M/Z = 85$ и 87 а.е.м. соответственно. Эти пики хорошо выделяются модернизированным и.и. при $U_i = 20$ эВ (см. рис. 8).

Программное обеспечение масс-спектрометра было также модернизировано, что позволило измерить функции ионизации (эффективные сечения) исследуемых веществ. Для этого масс-спектрометр настраивался на определенную массу или на несколько масс в многофункциональном режиме, что давало возможность одновременно в одинаковых условиях измерять функции ионизации материнской молекулы и дочерних фрагментов, образованных в результате диссоциативной ионизации.

Особый интерес представляют пороговые участки сечений ионизации, по которым можно определять потенциал ионизации материнской молекулы и потенциалы появления дочерних ионов [11]. Исходя из кинематики процесса сближения частиц, отметим два важных фактора, влияющих на пороговое поведение сечения ионизации:

- энергия (скорость) взаимодействующих частиц;
- распределение ионизирующих электронов по энергиям.

Неопределенность в величине сечения у порога определяется функцией Гаусса вида

$$S(E) = k \int_0^{\infty} \sigma(E_e - E') f(E') dE', \quad (2)$$

где k – постоянная детектирования; E_e – энергия, задаваемая потенциалом ускоряющего электрода; E' – энергия электронов в пучке; σ – сечение ионизации; $f(E')$ – функция распределения электронов по энергиям.

Анализ этой зависимости позволяет сделать вывод, что при энергиях электронов, близких к пороговым, основную погрешность вносит распределение электронов по энергиям (моноэнергетичность), т.е. функция $f(E')$. Тогда аппаратную функцию распределения электронов по энергиям можно аппроксимировать распределением Гаусса (2) с центром в действительной точке E_{ap} и полушириной ΔE_e . В этом случае свертка функции подгонки с распределением электронов по энергиям будет иметь вид:

$$P(E) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(E_e - E_{ap})^2}{2\Delta E_e^2}} \left[b + c(E_e - E_{ap})^n \right] dE_e, \quad (3)$$

где c и b – коэффициенты пропорциональности; E_{ap} – энергия, при которой появляются ионы. Эта процедура позволяет получать информацию о реальной полуширине разброса электронов по энергиям.

В качестве примера на рис. 9 приведен начальный участок сечения ионизации атома аргона. Экспериментально измеренная зависимость сечения ионизации σ от энергии ионизирующих электронов E_e вблизи порога подгонялась к некоторой функции $F(E_e)$:

$$F(E_e) = \begin{cases} b & \text{при энергии электронов } E_e < E_{ap}; \\ b + c(E_e - E_{ap})^p & \text{при энергии } E_e > E_{ap}. \end{cases} \quad (4)$$

Здесь p – показатель экспоненты в известном пороговом законе Ванье [12] для случая однократной ионизации атомов.

Сравнивая экспериментальную и расчетную кривые (рис. 9), можно оценить моноэнергетичность электронов для модернизированного и.и., которая составила ~ 180 мэВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Компьютерным моделированием и проведенными расчетами серийного и.и. выявлены основные негативные факторы, влияющие на его работу. Разработан и.и. новой конструкции, в котором:

- существенно уменьшен разброс ионов по энергии;
- оптимизирована зона вытягивания ионов из источника;
- обеспечена осевая симметрия поля в области ионообразования;
- достигнута высокая чувствительность прибора при работе с низкими энергиями ионизирующих электронов (вплоть до пороговых).

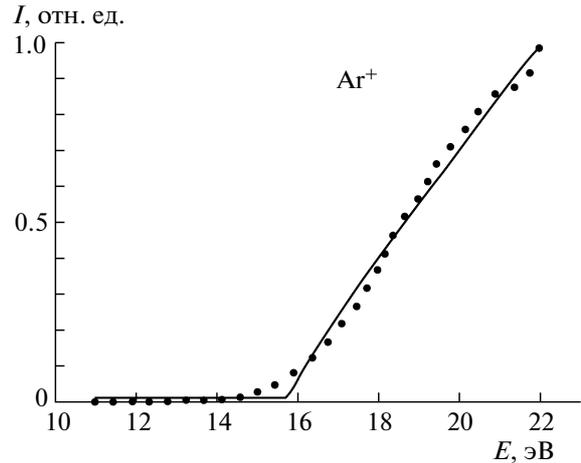


Рис. 9. Пороговый участок функции ионизации атома аргона. Сплошная линия – расчет по формуле (3), точки – эксперимент.

Разработаны методические приемы, позволяющие проанализировать и рассчитать с использованием программы SIMION 3D 7.0 модельные варианты конструкций и.и.

Авторы благодарны В.А. Суркову и О.Б. Шпенюку за полезные замечания и помощь при подготовке статьи.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке НАН Украины по проекту “Исследование фазового состояния и содержания метана с целью повышения уровня безопасности работ при угледобыче”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dawson P.H. Quadrupole mass spectrometer and its applications. Amsterdam, Oxford, N.Y.: Elsevier Scientific Publishing Co., 1976.
2. Mallard G., Linstrom P.J. // NIST Standard Reference Database. 2000. V. 69; <http://www.webbook.nist.gov>
3. Монопольный масс-спектрометр МХ-7304А. Описание и инструкция по эксплуатации. Сумы: SELMI, 2003.
4. Слободенюк Г.И. Квадрупольные масс-спектрометры. М.: Атомиздат, 1975.
5. Батулин В.А., Еремин С.А., Пустовойтов С.А. // ЖТФ. 2007. № 6. С. 93.
6. Батулин В.А., Еремин С.А., Пустовойтов С.А. // ВАИТ. Серия Плазменная электроника и новые методы ускорения. 2006. № 5. С. 222.
7. SIMION 7.0 (Version 7 SIMION3D 7.0, SIMION™) // <http://www.simion.com>
8. Агафонова А.С., Сурков В.А., Фишкова Т.Я. // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 2. С. 146.
9. Агафонова А.С., Сурков В.А., Завилопуло А.Н., Миронец Е.А. Патент Украины № 58673 от 09.08.2010.
10. Завилопуло А.Н., Шпенюк О.Б., Снегурский А.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. Вып. 18. С. 44.
11. Zvilopulo A.N., Surkov V.A., Shpenik O.B. // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 573-74. P. 427.
12. Wannier G.H. // Phys. Rev. 1953. V. 90. P. 817.