

93-135



СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P13-93-135

А.М.Родин, С.И.Сидорчук, В.А.Тимаков

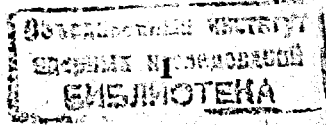
ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРЕЗАРЯДОК
В ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ ПОЛЯХ
КАК ИСТОЧНИКА ФОНА
ДЛЯ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ
МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ

1993

Введение

Целью настоящей работы является изучение происхождения некоторых разновидностей молекулярного фона, влияющих на чувствительность масс-спектрометра ЛИДИА /1/, предназначенного для идентификации и определения концентрации тяжелых элементов в матрицах, основу которых составляют легкие элементы. Масс-спектрометр ЛИДИА (рис. 1) представляет собой трехкаскадный магнитный спектрометр, два каскада которого формируют ахроматическое изображение для третьего, - диспергирующего магнита /2/. В масс-спектрометре ЛИДИА используется импульсный лазерный источник ионов, который позволяет получать пучки одно-, двух- и трехзарядных ионов с длительностью ≈ 5 мкс. Пучок ионов ускоряется до энергии $U_0 \cdot q = 40 \cdot q$ кэВ и фокусируется на предметную щель с помощью электростатической линзы. Количество ионов, доставляемых в предметную щель, составляет приблизительно $3 \cdot 10^8$, $2 \cdot 10^8$ и $3 \cdot 10^7$ за один импульс для ионов с зарядом $q = +1$, $+2$ и $+3$ соответственно. Вакуум в источнике ионов создается с помощью турбомолекулярного насоса и поддерживается на уровне $3 \cdot 10^{-5}$ Торр. Внутренний объем масс-спектрометра откачивается магниторазрядными насосами типа НОРД-250. Между источником и масс-спектрометром предусмотрена дифференциальная откачка, что позволяет поддерживать давление в масс-спектрометре на уровне $2 \cdot 10^{-7}$ Торр.

С целью уменьшения молекулярного фона для анализа могут использоваться многозарядные ионы, которые после ускорения испытывают столкновение с атомами перезарядной мишени, в результате чего происходит дополнительный развал



молекул. Регистрируемым событием, свидетельствующим о том, что для данного иона имело место столкновение с атомами мишени, служит его перезарядка, т.е. захват одного или нескольких электронов, после чего электрическая жесткость иона меняется. Для создания на пути пучка перезарядной мишени в масс-спектрометре ЛИДИА используется лазерное перезарядное устройство /3/, которое установлено непосредственно после ускоряющей и формирующей оптики. Отбор перезаряженных ионов осуществляется в электрическом поле отклоняющего плоскопараллельного конденсатора, расположенного на расстоянии 80 см от предметной щели масс-спектрометра.

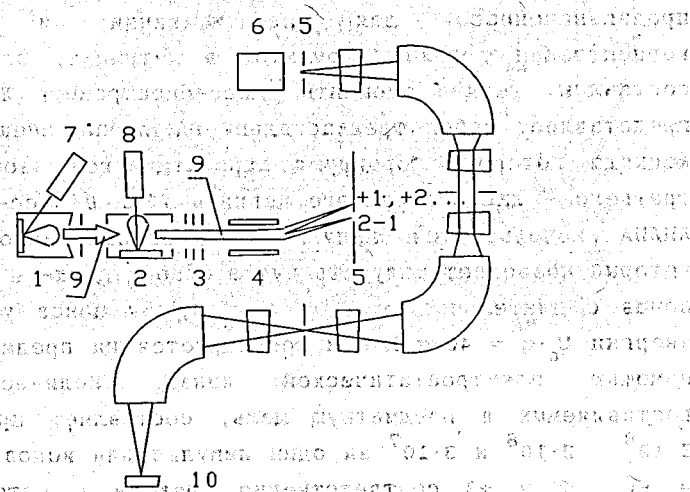


Рис. 1. Схема масс-спектрометра ЛИДИА: 1 - мишень, 2 - лазерное перезарядное устройство, 3 - электростатическая линза, 4 - отклоняющий конденсатор, 5 - предметная щель, 6 - источник ионов, 7 и 8 - лазеры, 9 - ионный пучок, 10 - детектор ионов

Значительная длина масс-спектрометра ЛИДИА (12м) дает возможность в дополнение к разделению ионов по магнитной и электрической жесткости использовать отбор ионов по времени пролета. Характерное время пролета составляет ≈ 80 мкс для однозарядных ионов ^{181}Ta . Для регистрации ионов в фокальной

плоскости используется ВЗУ на основе микроканальных пластин, который позволяет регистрировать ионы как в токовом режиме (динамический диапазон регистрации 10^5), так и в режиме счета отдельных ионов /4, 5/.

Автоматизированная система управления масс-спектрометра ЛИДИА /6/, реализованная на основе электронных блоков, выполненных в стандарте КАМАК, и ПК IBM-286, позволяет автоматически управлять лазером с частотой 1-25 Гц, согласованно изменять магнитное поле в заданном диапазоне и с заданным шагом, а также регистрировать ионы во временном окне, задержка которого относительно выстрела лазера соответствует времени пролета анализируемых ионов и изменяется в соответствии с изменением магнитного поля. Длительность окна регистрации, а также закон изменения величины задержки окна относительно выстрела лазера в зависимости от величины магнитного поля могут меняться. В зависимости от величины ионного тока в фокальной плоскости за один импульс лазера сигнал с детектора подается либо на аналого-цифровой преобразователь, либо на счетчик импульсов.

Распределение ионов по полному времени пролета

В работе /7/ показано, что энергетический спектр ионов лазерной плазмы состоит из высоко- и низкоэнергичной частей. Первая, с энергией порядка 100 эВ, образована ионами, ускоренными в лазерно-плазменном факеле. В низкоэнергичную часть ($E_{\text{ion}} \leq 10$ эВ) входят атомарные и молекулярные ионы, образованные во вторичных процессах в результате взаимодействия разлетающегося факела с поверхностями мишени и экспандера, а также с молекулами остаточного газа.

Для того чтобы выделить ионы лазерной плазмы, в ионном источнике предусмотрен дрейфовый промежуток (экспандер) длиной 7 см, в котором происходит разделение высоко- и низкоэнергичных ионов по времени дрейфа от места образования до области ускорения. Таким образом, полное время пролета ионов представляет собой сумму времени пролета ускоренных ионов τ и времени дрейфа ионов в экспандере τ_d . Поэтому

ионный сигнал в фокальной плоскости масс-спектрометра для ионов с зарядами $q = +1, +2, \dots$ имеет, как правило, двухпиковую временную структуру. Первый пик, обозначенный на рис. 2 цифрой I, образован высокоэнергичной группой ионов лазерной плазмы и отражает реальный элементный состав анализируемого материала. Второй пик, обозначенный цифрой II, с длительностью до 250 мкс, имеет время задержки в максимуме интенсивности $10 + 50$ мкс относительно пика I и образован молекулярными ионами с большим временем дрейфа τ_d внутри экспандера. Передний фронт импульса II, попадающий во временное окно регистрации, образует фон, который ограничивает чувствительность масс-спектрометрического анализа при работе с ионами, имеющими заряд $q = +1, +2, +3$, на уровне ≈ 1 ppm.

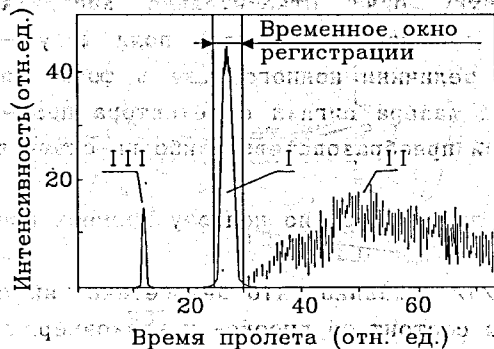


Рис. 2. Временное распределение ионных импульсов в фокальной плоскости

Анализ перезаряженного компонента пучка позволяет снять это ограничение. Это связано с тем, что время пролета перезаряженного компонента пучка существенно меньше, чем время пролета непerezаряженного компонента, имеющего такую же магнитную жесткость. Отбор перезаряженных ионов по времени пролета приводит к резкому падению уровня фона. Кроме того, дополнительная очистка происходит за счет отбора по электрической жесткости. В результате чувствительность масс-спектрометрического анализа при работе с перезаряженным компонентом пучка может достигать 10^{-2} – 10^{-3} ppm.

Вместе с этим вне временного окна регистрации,

соответствующего текущему значению магнитного поля (см. рис. 2), помимо пика II в эксперименте наблюдаются фоновые импульсы с интенсивностью, соответствующей 0.1–1 ppm, и аномальной зависимостью времени пролета от величины магнитного поля. На рис. 2 такой пик обозначен цифрой III. Например, при развертке массового спектра в диапазоне магнитного поля $V(A^+)$ – $V(A^{2+})$ присутствует сигнал с промежуточным временем пролета, которое меняется в сторону уменьшения соответственно от $\tau(A^+)$ до $\tau(A^{2+})$. Интенсивность этого сигнала практически не зависит от величины магнитного поля. С учетом того, что для компонентов ионного пучка $A^{+1,+2,+3}$, $A^{+4,+3}$, $A^{+3,+2}$, $A^{+2,+1}$, $A^{+3,+1}$ и т. д. время пролета линейно растет с увеличением магнитного поля, уменьшающееся время пролета пика III является аномальным и свидетельствует о нестандартном механизме его образования.

Измерение распределений ионов по электрической жесткости

Для этого чтобы выяснить происхождение ионов, ответственных за появление пиков с промежуточным временем пролета, на образце металлического моноизотопного ^{181}Ta были сделаны следующие измерения. Измерялась интенсивность сигнала ионов с промежуточным временем пролета при нескольких фиксированных значениях магнитного поля в зависимости от значения напряжения на отклоняющем конденсаторе. Значения магнитного поля, при которых проводились измерения, устанавливались в диапазоне $V(\text{Ta}^+)$ – $V(\text{Ta}^{2+})$. По максимуму интенсивности определялась электрическая жесткость выбранного компонента пучка. Результаты измерений свидетельствуют о том, что за образование сигналов с промежуточными временами пролета ответственны ионы с промежуточными значениями электрической жесткости, т. е. с электрической жесткостью, большей, чем электрическая жесткость компонентов пучка с зарядом $q = +1, +2, +3$, и меньшей, чем электрическая жесткость перезарядившегося компонента пучка Ta^{2+} . Это означает,

что в пучке присутствуют ионы с энергией, отличной от nU_0 , где n - целое число, U_0 - ускоряющее напряжение. Появление таких ионов объясняется процессом захвата электронов многозарядными ионами (перезарядка на остаточном газе) в ускоряющих и замедляющих электрических полях: в ускоряющем зазоре, в электростатических линзах. На рис. 3 показана зависимость относительной интенсивности компонента пучка с промежуточными энергиями в максимуме интенсивности от значения магнитного поля. Основной вклад в компонент пучка с

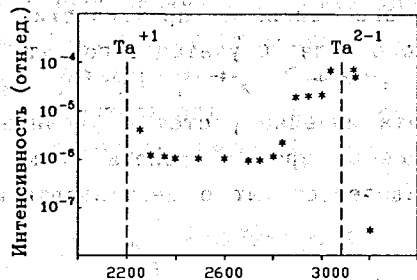


Рис. 3. Зависимость относительной интенсивности компонента пучка с промежуточными энергиями в максимуме интенсивности от значения магнитного поля. Этот скачок интенсивности в области 2900-3000 каналов объясняется вкладом в интенсивность компонента с промежуточными энергиями перезарядки $Ta^{+2 \rightarrow +1}$ внутри электростатической линзы. Стандартное напряжение на линзе составляет 20 кВ. Этот скачок исчезает при выключении линзы. Необходимо отметить, что во всем рассматриваемом диапазоне 2200 - 3080 каналов и выше присутствуют также ионы $Ta^{+3 \rightarrow +1}$, перезарядившиеся в ускоряющем промежутке, которые мы не рассматриваем в настоящей статье, хотя их вклад в интенсивность компонента с промежуточной энергией может быть достаточно велик.

Оценим количество ионов, испытавших перезарядку в ускоряющем промежутке и внутри электростатической линзы. Количество перезарядившихся ионов N_x равно

$$N_x = N_0 \cdot \sigma \cdot T,$$

где N_0 - количество ионов первоначальной зарядности в пучке, σ - сечение перезарядки, T - толщина мишени, на которой происходит перезарядка. Оценка величины сечения перезарядки $\sigma \approx 7 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ была сделана исходя из известного количества ионов, перезарядившихся на остаточном газе на пути от области ускорения до отклоняющего конденсатора при выключенной перезарядной мишени. Количество ионов с зарядом $q=+2$ приблизительно равно $N_0^{+2} \approx 2 \cdot 10^8$, толщина мишени при давлении в источнике $P \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ Торр}$ для перезарядки $Ta^{+2 \rightarrow +1}$ в ускоряющем промежутке (длина ускоряющего промежутка 0,7 см) $T_{\text{пр}} \approx 7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, для перезарядки в электростатической линзе (длина электростатической линзы 10 см) $T \approx 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Таким образом, для ионов $Ta^{+2 \rightarrow +1}$, перезарядившихся в ускоряющем промежутке, получаем:

$$N_x^{\text{acc}} = 9,8 \cdot 10^4$$

для ионов $Ta^{+2 \rightarrow +1}$, перезарядившихся внутри электростатической линзы:

$$N_x^{\text{lens}} = 1,4 \cdot 10^6$$

Нормируя на полное количество ионов в пучке, получаем относительные интенсивности: $I_x^{\text{acc}} = 2 \cdot 10^{-4}$ и $I_x^{\text{lens}} = 2,8 \cdot 10^{-3}$ для ионов $Ta^{+2 \rightarrow +1}$, перезарядившихся в ускоряющем промежутке и внутри электростатической линзы соответственно. Следует учесть, что эти ионы равномерно распределены по энергии в диапазонах энергии 40 + 80 кэВ для ионов, перезарядившихся в ускоряющем промежутке, и 75 + 80 кэВ для ионов,

перезаряженных внутри электростатической линзы. Вводя поправочный коэффициент

$$k = \frac{X \cdot \langle B \rangle}{100 \cdot D \cdot \Delta B},$$

где X - ширина окна регистрации детектора ($X = 8$ мм), $\langle B \rangle$ - среднее значение магнитного поля для диапазона, в котором распределен данный перезаряженный компонент ($\langle B \rangle \approx 2650$ каналов для ионов $Ta^{+2 \rightarrow +1}$, перезаряженных в ускоряющем промежутке, и $\langle B \rangle \approx 3000$ каналов для ионов $Ta^{+2 \rightarrow +1}$, перезаряженных внутри электростатической линзы), D - дисперсия магнита в фокальной плоскости масс-спектрометра ($D = 40$ мм/1%Вр),

ΔB - диапазон магнитного поля, в котором распределен данный перезаряженный компонент ($\Delta B = 900$ каналов для ионов $Ta^{+2 \rightarrow +1}$, перезаряженных в ускоряющем промежутке, и $\Delta B = 200$ каналов для ионов $Ta^{+2 \rightarrow +1}$, перезаряженных внутри электростатической линзы);

получаем значения распределенной интенсивности для перезарядного компонента пучка:

$$I_x^{acc} = k \cdot I_x^{acc} \approx 1.2 \cdot 10^{-6}$$

для ионов $Ta^{+2 \rightarrow +1}$, перезаряженных в ускоряющем промежутке.

$$I_x^{lens} = k \cdot I_x^{lens} \approx 8.4 \cdot 10^{-5}$$

для ионов $Ta^{+2 \rightarrow +1}$, перезаряженных внутри электростатической линзы.

Полученные величины с хорошей степенью точности согласуются с экспериментальными данными, представленными на рис. 3. Приведенная в начале статьи величина фонового сигнала 0.1-1 ррм представляет собой хвост углового распределения ионов, перезаряженных с потерей энергии, попадающий в предметную щель масс-спектрометра после отклонения в электростатическом конденсаторе.

Наиболее наглядно поведение ионов с промежуточными

энергиями, образующихся за счет перезарядных соударений в ускоряющих и замедляющих электрических полях масс-спектрометра, может быть представлено с помощью зависимости времени пролета ионов от величины магнитного поля $\tau(B)$, показанной на рис. 4. На этом рисунке прямые линии соответствуют ионам $A^{+1, +2, +3, \dots}$, а также ионам, перезаряженным на перезарядной мишени вне электрических полей, т.е. без изменения энергии $A^{+3 \rightarrow +2}$, $A^{+2 \rightarrow +1}$, $A^{+3 \rightarrow +1}$ и т.д., для которых

$$\tau \propto \frac{q_f \cdot B}{q_i},$$

где q_i и q_f - соответственно начальный и конечный заряд иона. Наклон прямых обратно пропорционален электрической жесткости данного компонента пучка. Поперечные кривые на рис. 4 соответствуют различным комбинациям перезарядок с потерей энергии, для которых зависимость времени пролета от значения магнитного поля выражается формулой

$$\tau \propto \frac{M}{q_f \cdot B},$$

где M - масса иона. Из рис. 4 видно, что при развертке массового спектра в сторону увеличения магнитного поля время пролета ионов, перезаряженных с потерей энергии, уменьшается. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что в масс-спектрометрах, в которых используются пучки многозарядных ионов, ускоренные в электрическом поле и сфокусированные с помощью электростатических линз, практически во всем диапазоне масс присутствует фон, вызванный перезарядкой ионов на остаточном газе в электрических полях. Для многих типов масс-спектрометров, особенно в тех случаях, когда регистрация ионов осуществляется с помощью фотопластин, именно этот фон может существенно ограничивать предельную чувствительность анализа. Интенсивность этого фона определяется величиной давления в источнике и геометрией масс-спектрометра. Одним

из путей уменьшения фона перезаряженного компонента с измененной энергией может быть улучшение фокусировки пучка, а также увеличение угла отклонения пучка отклоняющим конденсатором. Однако наиболее эффективным средством подавления этого фона является отбор ионов по времени пролета.

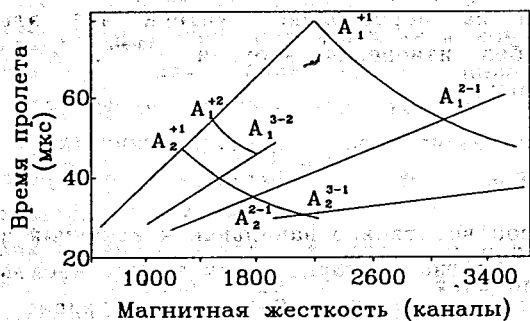


Рис. 4. Зависимость времени пролета различных компонентов пучка от их магнитной жесткости

Так, например, при работе с перезаряженным компонентом $+2 \rightarrow +1$ в отсутствие отбора по времени пролета масс-спектрометр ЛИДИА обеспечивает предел обнаружения примесей в тантале для элементов в диапазоне масс $90 + 181$ а.е.м. порядка 0.1 ppb. Эта величина определяется присутствием в спектре перезаряженных ионов матрицы $Ta^{+2 \rightarrow +1}$ с промежуточной энергией. Однако время пролета этих ионов существенно отличается от времени пролета ионов, перезаряженных на перезарядной мишени. Например, для массы $A \approx 130$ разность времен пролета для ионов $Ta^{+2 \rightarrow +1}$ с промежуточной энергией и ионов $^{130}A^{+2 \rightarrow +1}$ составляет приблизительно 20 мкс (см. рис. 4), что позволяет получить предел обнаружения не хуже $0.1 - 1$ ppb, если регистрация ионов происходит только во временном окне, соответствующем времени пролета перезаряженных ионов с $A \approx 130$.

Авторы благодарят Д. Д. Богданова за интерес к работе и полезные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Тер-Акопьян, Г. М. Арзуманян, Д. Д. Богданов и др., ОИЯИ, P13-84-294, Дубна, 1984.
2. D. D. Bogdanov, A. M. Rodin, S. I. Sidorchuk etc, Nucl. Instr. and Meth., A289 (1990) 205-212.
3. Д. Д. Богданов, О. А. Орлова, А. М. Родин и др., ПТЭ, 1987, №1, 188-190.
4. А. М. Родин, С. И. Сидорчук, В. А. Тимаков, ПТЭ, 1990, №2, 80-82.
5. Д. Д. Богданов, А. М. Родин, С. И. Сидорчук и др., ПТЭ, 1991, №3, 117-119.
6. В. А. Горшков, А. М. Родин, С. И. Сидорчук и др., ОИЯИ, P10-89-623, Дубна, 1989.
7. G. M. Arzumanyan, D. D. Bogdanov, Yu. A. Bykowsky etc, J. Mass Spectrom. Ion Processes 64 (1985) 255.

Рукопись поступила в издательский отдел
16 апреля 1993 года.