

10;12

Новый метод импульсного масс-спектрального анализа

© А.А. Матышев

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 11 апреля 1995 г. В окончательной редакции 25 октября 1995 г.)

Впервые описывается принципиально новый масс-спектрометрический метод для импульсных потоков ионов, являющийся аналогом метода тормозящего энергоанализа. Показано, что на основе плоского, цилиндрического и сферического конденсаторов возможно создание динамических энерго-масс-анализаторов с весьма высоким пропусканием, определяемым только прозрачностью сеток. При этом в одном приборе возможно совмещение широкого спектра функциональных возможностей.

Использование метода тормозящего поля в энерго-анализе началось еще в начале века и было связано с решающими экспериментами в современной физике [1]. С тех пор энергоанализаторы с тормозящим полем нашли весьма широкий круг применений. В масс-спектрометрии до сих пор не существовало аналога методу тормозящего поля в энергоанализе. В настоящей работе предлагается принципиально новый метод масс-спектрального анализа, являющийся аналогом метода тормозящего энергоанализа.

Сущность аналогии заключается в следующем: если в энергоанализе поток частиц делится на две группы по энергии (способных и неспособных преодолеть потенциальный барьер), то в масс-анализе подобное же разделение должно происходить по массе при любых энергиях частиц.

Условие независимости траекторий частиц от их энергии предполагает применение нестационарных полей для анализа. В [2] был впервые определен класс нестационарных комбинированных электромагнитных полей, допускающих независимость траектории заряженной частицы от ее начальной кинетической энергии. Оказалось, что электрическая компонента поля должна изменяться во времени по закону

$$f(t) = \left(\frac{t_{\min}}{t} \right)^2. \quad (1)$$

В [3] на основе плоского, цилиндрического и сферического конденсаторов был предложен принципиально новый метод импульсного масс-спектрального анализа. Покажем, что для источника, создающего в течение пренебрежимо малого отрезка времени поток ионов, возможно определение распределений по массе, энергии и углам вылета при весьма высоком пропускании системы.

Рассмотрим динамический энерго-масс-спектрометр, представленный на рис. 1. В плоскости xOz прямые a и b — сечения электродов системы. Для плоского конденсатора это сечения двух плоскостей, для цилиндрического — внутреннего и внешнего цилиндров. Между входным a и выходным b электродами создается тормозящее

электрическое поле, пространственная компонента которого обеспечивает монотонно нарастающий потенциальный барьер

$$U = U(z), \quad (2)$$

где для плоского конденсатора $U(z) = U_0 z/L$, а для цилиндрического

$$U(z) = U_0 \ln \left(1 + \frac{z}{D} \right) / \ln \left(1 + \frac{L}{D} \right).$$

Пусть в момент времени $t = 0$ источник ионов I создает импульсный поток, имеющий распределение по массам M , энергиям ε и углам вылета в плоскости $xOz - \alpha$. Входная сетка a находится под потенциалом точечного источника I , так что от источника до входа в анализатор частицы летят в дрейфовом пространстве. Если в пучке минимальная масса частиц есть M_{\min} , а максимальная кинетическая энергия ε_{\max} , то через время

$$t_{\min} = \frac{D}{v_{\max}} = D \sqrt{2\varepsilon_{\max}/M_{\min}} \quad (3)$$

первые частицы пучка попадут в анализатор.

Начиная с момента времени (3) поле в анализаторе должно изменяться по закону (1), так что сам потенциал в пространстве-времени будет иметь вид

$$U(z, t) = U(z)f(t). \quad (4)$$

Траектория заряженной частицы будет определяться системой уравнений Ньютона

$$\frac{d^2x}{dt^2} = 0, \quad (5)$$

$$\frac{d^2z}{dt^2} = -\frac{q}{m} - f(t) \frac{dU(z)}{dz} \quad (6)$$

и начальными данными вида

$$t_0 = \frac{D}{v \cos \alpha} : \begin{cases} z_0 = 0, \\ \left(\frac{dz}{dt} \right)_0 = v \cos \alpha, \end{cases} \quad \begin{cases} x_0 = Dt \operatorname{tg} \alpha, \\ \left(\frac{dx}{dt} \right)_0 = v \sin \alpha, \end{cases} \quad (7)$$

где q — заряд частицы, m — масса, v — начальная скорость, α — начальный угол вылета в плоскости xOz .

В предположении не слишком быстрого изменения во времени электрического поля в уравнениях (5), (6) не учтено переменное магнитное поле.

Покажем, что траектория частицы не будет зависеть от ее начальной скорости. Для этого перейдем к новой безразмерной независимой переменной

$$\tau = vt/D. \quad (8)$$

Используя соотношение (8), перепишем уравнения (5), (7) в виде

$$\frac{d^2x}{d\tau^2} = 0, \quad (9)$$

$$\frac{d^2z}{d\tau^2} = -\frac{q}{m} \left(\frac{t_{\min}}{\tau} \right)^2 \frac{dU(z)}{dz}, \quad (10)$$

$$\tau_0 = 1/\cos\alpha: \begin{cases} z_0 = 0, \\ \left(\frac{dz}{d\tau}\right)_0 = D \cos\alpha, \end{cases} \quad \begin{cases} x_0 = D \operatorname{tg}\alpha, \\ \left(\frac{dx}{d\tau}\right)_0 = D \sin\alpha. \end{cases} \quad (11)$$

Теперь очевидно, что траектория частицы не зависит от ее начальной скорости (кинетической энергии), поскольку величина v не вошла в уравнения (9)–(11). Это означает, что в полях вида (4) заряженные частицы любых энергий будут двигаться по одной пространственной траектории с разной скоростью в случае старта в один и тот же момент времени в дрейфовом пространстве.

На примере плоскости конденсатора найдем поверхность, на которой будет происходить отражение частиц в тормозящем поле. Для плоского конденсатора

$$\frac{dU(z)}{dz} = \frac{U_0}{L}, \quad (12)$$

где U_0 — максимальный тормозящий потенциал на обкладке b в момент времени $t = t_{\min}$.

После введения безразмерного параметра

$$\beta = +\frac{q}{m} \frac{t_{\min}^2 U_0}{LD} > 0 \quad (13)$$

получаемые элементарным интегрированием решения уравнения (10) с учетом начальных данных (11) примут вид

$$\frac{dz}{d\tau} = z' = D \left[\frac{\beta}{\tau} + (1 - \beta) \cos\alpha \right], \quad (14)$$

$$z = D \left[\beta \ln \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right) + (1 - \beta)(\tau - \tau_0) \cos\alpha \right], \quad (15)$$

Если $\beta > 1$, то существует такой момент τ_{turn} , когда $z'(\tau_{\text{turn}}) = 0$. Из (14) следует, что

$$\tau_{\text{turn}} = \frac{\beta}{(\beta - 1) \cos\alpha}. \quad (16)$$

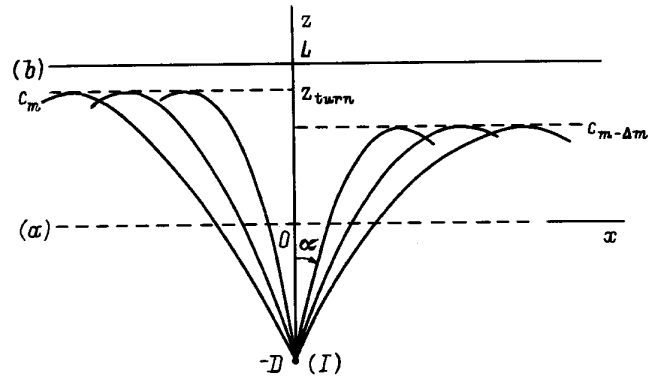


Рис. 1. Схема динамического энерго-масс-анализатора на базе плоского и цилиндрического конденсаторов. Слева показаны траектории ионов большей массы, справа — меньшей.

В момент τ_{turn} частица будет иметь координату

$$z(\tau_{\text{turn}}) = z_{\text{turn}} = D \left[\beta \ln \left(\frac{\beta}{\beta - 1} \right) - 1 \right]. \quad (17)$$

Из (17) следует, что все частицы, обладающие определенной величиной β (т.е. определенным отношением заряд/масса), отразятся в поле независимо от их начальной кинетической энергии и угла влета в поле α . При этом поверхностью, на которой будет происходить отражение в случае плоского конденсатора будет плоскость, параллельная обкладкам a и b , а в случае цилиндрического конденсатора — цилиндр, соосный с обкладками конденсатора. На рис. 1 поверхности поворота (их сечения) обозначены как c_m . Поскольку при изменении параметра β величина z_{turn} монотонно изменяется от 0 до $+\infty$ то из соотношения $z_{\text{turn}} = L$ однозначно определяется граничная величина β_b только через геометрические характеристики анализатора. Все частицы, обладающие $\beta < \beta_b$ (т.е. более тяжелые, чем некоторая M_b), достигнут электрода с тормозящим потенциалом b , а частицы с $\beta > \beta_b$ отразятся в поле и вернуться назад на входную сетку a .

Следовательно, для плоского и цилиндрического конденсаторов поверхности поворота заряженных частиц в тормозящем поле (4) совпадают по форме с электродами a и b , что дает возможность создания на этой основе масс-спектрометра задерживающего типа. Развертка по массам может осуществляться с помощью изменения начального напряжения U_0 . В литературе описана аналоговая схема частного вида для приближенной генерации сигнала типа (1) [4]. Возможно и применение цифрового источника, управляемого компьютером. В любом случае изменение U_0 с учетом (13) для плоского конденсатора даст соотношение

$$M_b/U_0 = q \cdot t_{\min}^2 / \beta_b (L/D) LD. \quad (18)$$

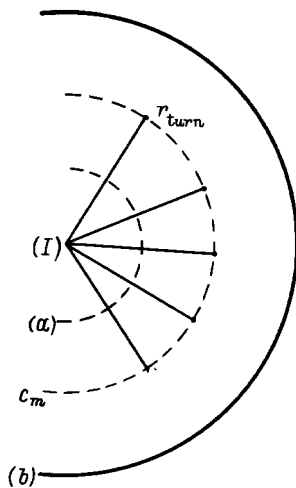


Рис. 2. Схематический вид динамического энерго-масс-анализатора на базе сферического конденсатора.

Аналогичная зависимость будет и для цилиндрического конденсатора, только изменится связь между β_b и геометрическими размерами. Из (18) следует, что шкала масс-линейная.

Наконец, в случае сферической геометрии, как можно убедиться из рис. 2 величина $r(\tau)$ не будет зависеть от угла вылета из точечного источника I , так же как не будет зависеть и от начальной скорости (кинетической энергии), если задерживающая разность потенциалов будет изменяться во времени как (1). В этом случае подобно предыдущим поверхностью поворота частиц, одновременно стартовавших из точечного источника в момент времени $t = 0$, будет сфера, соосная обкладкам конденсатора. Обкладка b с задерживающим потенциалом отразит все частицы с массой, меньшей некоторой граничной, снова разделив спектр на две части. Аналогично предыдущему производится и развертка по массе.

Замечательной особенностью описанных анализаторов является возможность определения не только массы частицы. Во-первых, при наличии координатно-чувствительного детектора возможно определение начальных углов вылета частиц. Для сферического конденсатора это очевидно, для цилиндрического и плоского доказывается элементарно. Во-вторых, во времени пролета частицы до детектора можно определить и начальную кинетическую энергию частицы, зная ее массу. Это означает, что плоский, цилиндрический и сферический конденсаторы с перестраиваемым напряжением типа (1) являются динамическими энерго-масс-спектрами для импульсных потоков ионов при условии точности источника и возможности определения времени пролета. Добавление координатно-чувствительного детектора дает дополнительную возможность определения обоих начальных углов вылета. Более того, указанные конденсаторы

являются хорошо известными энергоанализаторами тормозящего типа для электронных пучков. Поэтому функционально вполне возможно совмещение в одном приборе динамического энерго-масс-анализатора для импульсных потоков и энергоанализатора для электронных пучков.

Хорошо известно, что в энергоанализе применяются многосеточные конденсаторы для улучшения отношения сигнал/шум. Аналогичные меры должны быть приняты и по отношению к динамическим энерго-масс-спектрометрам тормозящего типа. Однако в последнем случае возможно увеличение чувствительности и с помощью увеличения площади эмиттирующей поверхности для плоского и цилиндрического конденсаторов, когда в первом случае может использоваться плоская площадка любой площади, а во втором — нить, соосная цилиндрам. Как легко убедиться, подобная трансформация источников не оказывается на возможности определения распределения по массе.

Остановимся на вопросе точности определения массы на примере плоского конденсатора. Соотношение (18) для граничной массы позволяет определить погрешность ее определения

$$\left| \frac{\Delta m}{m} \right| = \left| \frac{\Delta D}{D} \right| + \left| \frac{\Delta U_0}{U_0} \right| + \left| \frac{\Delta \beta}{\beta} \right|. \quad (19)$$

На три слагаемых в правой части (19) влияют разные факторы. Рассмотрим их по порядку. Слагаемое $\Delta D/D$ определяется, во-первых, неточностью изготовления входной сетки анализатора, ее непараллельностью с плоскостью источника, рельефом самого источника. Обозначим эту компоненту как $(\Delta D/D)_{\text{mech}}$. Во-вторых, в это слагаемое можно включить погрешность за счет конечной длительности импульса источника ΔT . Действительно, при $\Delta T > 0$ вполне корректно можно считать, что происходит не разновременный старт частиц с одной плоскости $z = -D$, а одновременный старт частиц в момент времени $t = 0$ с плоскостей с координатами

$$z = -D - v \cdot \Delta t, \quad (20)$$

где $0 \leq v \leq v_{\text{max}}$, $0 \leq \Delta t \leq \Delta T$.

Ясно, что максимальное "размытие" источника будет соответствовать величине

$$\Delta D = v_{\text{max}} \cdot \Delta T. \quad (21)$$

Тогда первое слагаемое в (19) принимает окончательный вид

$$\frac{\Delta D}{D} = \left(\frac{\Delta D}{D} \right)_{\text{mech}} + \frac{v_{\text{max}} \cdot \Delta T}{D}. \quad (22)$$

Второе слагаемое в (19) определяется в основном двумя факторами: точностью измерительной аппаратуры и неидеальностью создания временной зависимости (1).

Наконец, последнее слагаемое в (19) зависит от точности определения граничной величины β_b , определяемой размытием пучка в точке поворота на величину Δz_{turn} . Возникновение $\Delta z_{\text{turn}} > 0$ происходит из-за рассеяния пучка на входной сетке конденсатора, влияния паразитных магнитных полей, рассеяния на остаточных газах, пространственного заряда. Влияние величины Δz_{turn} на разрешение по массе будет минимальным, если дисперсия точек поворота по параметру β будет максимальной. Введем понятие дисперсии анализатора по точкам поворота как величину

$$D_\beta = \beta \frac{\partial z_{\text{turn}}}{\partial \beta}. \quad (23)$$

Как следует из (17), для плоского конденсатора

$$D_\beta = -\frac{\beta}{\beta-1} + \beta \ln \left(1 + \frac{1}{\beta-1} \right). \quad (24)$$

Теперь из (23) можно получить

$$|\Delta\beta/\beta| = |\Delta z_{\text{turn}}/D_\beta|. \quad (25)$$

Из (24) следует, что при $\beta \rightarrow 1$ дисперсия по точке поворота $\Delta\beta$ будет стремиться к бесконечности, уменьшая влияние Δz_{turn} на разрешение по массе. В свою очередь из (17) следует, что при $\beta \rightarrow 1$ стремиться к бесконечности будет и z_{turn} , но только уже логарифмически. Очевидно, что при этом логарифмически должен стремиться к бесконечности и максимальный начальный потенциал U_0 на тормозящей обкладке b . Следовательно, в конечном итоге ограничение в разрешение по массе будет вносить источник переменного напряжения типа (1).

Сводя воедино все факторы, получаем окончательное выражение для разрешения по массе в виде

$$\frac{\Delta m}{m} = \left(\frac{\Delta D}{D} \right)_{\text{mech}} + \frac{v_{\text{max}} \cdot \Delta T}{D} + \left| \frac{\Delta U_0}{U_0} \right| + \left| \frac{\Delta z_{\text{turn}}}{D_\beta} \right|. \quad (26)$$

Из всех величин, входящих в (26), трудно предсказуемым теоретически фактором является величина Δz_{turn} . Поэтому корректное определение Δz_{turn} должно производиться на экспериментальной модели.

Более подробное рассмотрение позволяет вывести аналогичные формулы для разрешения по начальным углам вылета и энергии ионов, однако они здесь не приводятся.

В заключение коснемся вопросов о диапазоне масс предлагаемого метода. Из (3), (13) и (17) следует, что для остановки на тормозящем электроде b частиц с массой M требуется начальный потенциал U_0 в момент времени t_{min}

$$U_0 = 2 \frac{M}{M_{\text{min}}} \frac{\varepsilon_{\text{max}}}{q} \beta \left[\beta \ln \left(\frac{\beta}{\beta-1} \right) - 1 \right]. \quad (27)$$

Зависящая от β часть в (27) монотонно убывает на полубесконечном интервале $(1, +\infty)$ до величины 0.5 (отметим, что ранее к β было сформулировано иное требование $\beta \rightarrow 1 + 0$, вытекающее из (26)). При этом существенность влияния величины $\Delta z_{\text{turn}}/D_\beta$ на разрешение может быть определена только экспериментально, после чего можно будет обоснованно дать рекомендации по компромиссному выбору β , наилучшим образом удовлетворяющей обоим условиям: минимальности разрешения и питающего напряжения.

При не слишком малых β хорошей оценкой для U_0 будет

$$qU_0 = \frac{M}{M_{\text{min}}} \varepsilon_{\text{max}}. \quad (28)$$

Из (28) следует, что для торможения частиц с минимальной массой M_{min} (независимо от величины M_{min}) достаточно начальной энергии, соизмеримой с максимальной энергией частиц в пучке. В то же время в (28) стоит отношение масс, поэтому метод одинаково пригоден для любой декады масс: от 1 до 10 а.е.м. или от 10^5 до 10^6 а.е.м. В силу линейности развертки начальный потенциал должен будет вырасти в 10 раз. Отсюда следует, что наилучшим источником для предлагаемого метода будет такой, который дает не слишком большие ε_{max} (сотни эВ) при высокой скважности импульсов. Это может быть источник с электронным ударом или импульсной десорбцией полев, хотя метод будет пригоден и при работе с лазерным источником или импульсным источником с воздействием многозарядными ионами больших энергий.

В области сравнительно небольших масс (элементный анализ) метод будет весьма полезен, когда последовательный характер развертки спектра компенсируется выигрышем от рекордного поступления частиц на детектор за один импульс. Действительно, если выбирать плоский конденсатор, то площадь источника в плоскости, параллельной обкладкам, принципиально может быть выбрана весьма большой, большим может быть и телесный угол вылетающих частиц. Для цилиндрического конденсатора источником может быть нить, соосная обкладкам. Наконец, для сферического конденсатора источник точечный, но телесный угол сбора частиц близка к 4π .

При этом в ситуациях, когда в спектре следят за конкретными группами ионов (системы технологического контроля, компактные мониторинговые системы для экологии), выигрыш может быть особенно велик, так как для получения конкретной массы принципиально достаточно только двух импульсов. Однако не исключено и применение метода в области таких больших масс, как это следует из (28).

Пропускание прибора фактически будет определяться только прозрачностью сеток, а определяющим фактором, влияющим на разрешение по массе, будет точность генерации напряжения, изменяющегося во времени по закону (1).

Список литературы

- [1] *Фридрихов С.А.* Энергоанализаторы и монохроматоры для электронной спектроскопии. Л., 1978. 159 с.
- [2] *Матышев А.А.* // Тез. докл. IX Всесоюз. семинара по методам расчета электронно-оптических систем. Ташкент, 1988. С. 76.
- [3] *Grunze M., Matyshev A.* Beschreibung eines Verfahrens zur Messung der Energie, Massen- und Winkelverteilung von gepulsten strahlengeladenen Tilchen. Deutsches Patent N DE 4317872AI. 1993.
- [4] *Быковский Ю.А., Грузинов А.Е., Лагода В.Б.* // ПТЭ. 1989. № 4. С. 125–126.