

激光等离子体源飞行时间质谱计*

郑兰荪 黄荣彬 李文莹
张鹏 王光国 周牧易

(固体表面物理化学国家重点实验室 厦门大学化学系 厦门 361005)

摘要

本文介绍了自行研制的一台激光等离子体源飞行时间质谱计。该仪器以高能量密度的脉冲激光作用于固体样品,产生的高温等离子体由原位的飞行时间质谱计作质谱分析。该装置具有能同时记录正负离子质谱,智能化程度高、质量分辨好等优点。而且具有较强的研究能力,既能用于原子簇离子的激光产生与质谱研究,又可以对各种无机和有机样品进行结构研究与分析测试。

1 引言

等离子体,是一种特殊的物质形态。它的产生与研究,是化学与物理学家共同关心的一个课题。以高能量密度的脉冲激光束作用于固体样品,可以产生密度很高的等离子体。在激光等离子体中,不仅包含了样品分子的离解碎片,而且还可因离子—分子反应生成许多新的产物。这些正负离子的组分与相对丰度,可以通过记录它们的质谱来加以分析研究。

我们在1989年研制成了一台脉冲激光等离子体源飞行时间质谱计,并在1990年对该装置加以改装,实现了激光等离子体中心正负离子的同时质谱分析。仪器建成后,一直处于正常的工作状态。我们先后在该装置上进行了碳、硫、磷等非金属原子簇及磷化铟、砷化镓等二元半导体原子簇的激光产生与质谱研究,对稠环芳香烃、卟啉、金属络合物、高分子材料等进行了结构分析与研究,并对多相催化剂,金属镀层与岩样等作了质谱分析,均取得了有意义的结果,证明该仪器具有较为广泛的研究能力。

2 仪器的设计原理与特点

以脉冲激光束作用于固体样品,当其能量密度超过 $10^6 \text{W}/\text{cm}^2$ 时,样品将受热蒸发,并有部分失去或获得电子而形成高温等离子体。在我们设计的装置中,样品架安置在质谱计的加速区外,激光束垂直作用于样品表面,所产生的等离子体凭其自身的动能(0-80eV)

1991年6月21日收到

* 国家教委优秀青年教师研究基金资助项目

扩散进入加速区，离子加速电场的方向与其初始扩散方向垂直。由于这一独特的设计，使得该装置能够：

1) 具有较好的质量分辨能力。激光等离子体中的正负离子具有较高的初始动能，这成为影响仪器质量分辨能力的主要因素。但是它们主要集中在与样品表面垂直的方向，位于离子加速方向上的分量则要小得多。如果延迟离子脉冲加速电场的触发时间，还能有选择地对初始动能较低的离子进行质量分析，进一步改善仪器的质量分辨能力。由于样品架位于离子加速电极外，距加速区近 8cm，这就保证了加速电场的均匀性。总之，这样的设计将离子初始动能对仪器质量分辨能力的影响降低到了较低的程度。

2) 同时记录正负离子的质谱。在激光等离子体中，负离子也具有较高的信号强度，正负离子质谱不仅可以对照研究，在许多情形下还是彼此相关的。但要进行这样的相关研究，质谱所记录的正负离子必须取自同一束激光等离子体，以排除同样品表面形态变化及激光输出能量波动等可能造成的影响。由于我们对仪器离子源的独特设计，使得该质谱计在加速正离子时，也同时朝相反方向加速了负离子，所以只要作出对称的配置，就能同时记录正负离子的飞行时间质谱，这样的设计实际上使两台质谱计联作一体，还成倍地提高了研究效率。

该装置的所有部件均为国产，其中如程控脉冲发生器等还是由有关单位专门为此研制的。由于采用了瞬态波形记录仪，程控脉冲发生器等先进的电子装置，加上自编的高性能的软件，使得仪器的控制、数据的输入、处理与输出等均完全由微机完成，其智能化程度超过一般国产仪器所能达到的水平。

3 仪器的构造与参数

图 1 所示的是仪器的基本构造。所配置的真空机组是上海曙光机械厂制造的 JK-150 型高真空油扩散泵机组，并配有自制的液氮冷阱。质谱计与样品架均位于同一真空腔中，加液氮后系统的真空可好于 5×10^{-7} torr。

质谱计以双电场加速的方式来克服离子原有的空间分散对仪器质量分辨能力的影响^[1]。脉冲加速电压为 1kV，其中加在第一加速区的约为 150V (可调)。由于第一加速区为正负离子质谱计所共用，所以离子加速电极共有四片，它们均为 146×160 mm 的不锈钢片，中央开有 25×25 mm 的方孔，孔上焊有栅网以供离子通过。离子第一加速区宽 35mm，第二加速区宽 10mm。样品位于加速电极板外 10mm 处，激光束通过第一加速区的中心作用于样品表面，蒸发产生的等离子体大致上顺着与样品表面垂直的方向，通过一个 9mm 宽的狭缝扩散进入第一加速区。在该狭缝与样品之间还安置了一个中心有 6mm 透孔的电极板，加电压后有可能聚进入加速区前的离子束，以缩小其空间分布，并可以挡去一些发散角较大的离子。

为了保证质量相同的正负离子有相同的飞行时间，正负离子质谱计的加速电场完全相同，

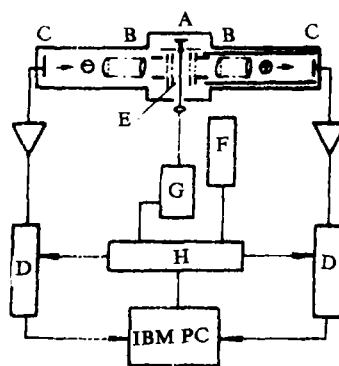


Fig.1 Set-up of the instrument.
A. Sample; B. Einzel Lenses;
C. Detector; D. Transient Digitizer;
E. Pulsed Acceleration Field; F. High Voltage Pulse Generator; G. Nd:YAG Laser; H. Programmable Pulse Generator.

两边的无场漂移距离都是 1.15m。用于加速电场的高压脉冲的上升时间短于 $0.5\mu\text{s}$ ，脉宽 $20\mu\text{s}$ ，可以叠加在一个 -100V 至 $+100\text{V}$ 间可调的直流电平上。仪器正常工作时，加在图 1 中的四个加速电极上的电位从左至右依次是：0， -850 ， -1000 ， -1850V ，这样，负离子质谱计上的真空管就可以提供离子无场漂移所需的电位，而在正离子质谱计一端的真空管中还安置了一根用于设置 -1850V 电位的绝缘的套管。设计时也曾考虑过将正负离子的加速方向对易，这样上述的各电位都可以是正值。但是考虑到离子检测器面向离子的一端（阴极）的电位必须与离子无场漂移区的电位相等，才能保证离子在到达检测器时仍然作匀速运动，而检测器阳极上的电位还必须比阴极更高 $1500\text{--}2500\text{V}$ ，所以如果将各电位设置为正值的话，加在一个离子检测器的阳极上的电位可高达四千多伏。而按我们现在的的设计，加在该检测器阳极上的电位可接近为零，显然是比较合理的。

正负离子的导向电场紧挨着加速电场的出口，导向电极宽 70mm ，用于克服离子的初始动能。离子的聚焦透镜由三个直径相等、相互绝缘的圆管构成，两端圆管的电位相等于离子无场漂移的电位，中间圆管的电位可以任意调节，实验中一般与两端的电位相差 $300\text{--}400\text{V}$ 。

仪器所用的两个离子检测器均由中科院电子学研究所研制，以两片直径 36mm 的微通道板和普通阳极组成，响应时间快于 10ns 。增益可达 10^7 。在负离子质谱计中，检测器的信号从阳极输出，正离子质谱计的检测器则由其阴极输出，这就使得两个离子检测器的输出端都工作在零地位，既保证了后续信号处理装置的安全，又排除了离子检测器的工作电源中交流噪声对输出信号的干扰。实验中，由离子检测器直接输出的信号幅度一般都有几百个毫伏（负载电阻 300Ω ）。我们自制的前置放大器的带宽达到 100MHz ，可将信号放大 $3\text{--}5$ 倍，并将电流放大以驱动输出电缆。

离子信号的模数转换与暂时存储由两台 F902 型瞬态记录仪完成，它们由中国科大近代物理系快电子室研制，以插件的形式安装在 IBM PC 微机内，其存储数据通过微机的 DMA 通道直接转移至微机的内存。它们的最高模数转换速度是 2×10^7 次/秒，记录长度可达 8K ，数据精度 8bit 。记录仪中预制的 GAL 芯片可使多台瞬态记录仪同时运行，构成一套多通道的高速数据处理系统。

仪器各部分的同步控制由一台有八路独立输出的 PSG 型程控脉冲发生器完成，它输出的步长精度最高可达 100ns ，“步”数共有 32K 。仪器目前使用了其中的五路，分别用于触发激光器的氙灯和 Q-开关，高压脉冲电源以及两台瞬态记录仪。该脉冲发生器也插在微机内，也是由科大快电子室研制的。

一台 IBM PC/XT 微机负责对上述部件进行控制并对输入的数据作叠加与输出。所有有关的软件都是自行编写的，它以 C 语言为主，部分与硬件关系较密切和要求运算速度较快的子程序则由汇编语言完成。该程序还通过对微机内定时器的设置，产生一个 10Hz 的仪器工作的主频率。每一个实验周期开始时，程控脉冲发生器发出各路触发脉冲，然后采集各瞬态记录仪中存储的数据，进行叠加和处理，整个过程在 0.1 秒中完成。微机还在进行这些定时工作的间隙中在显示器上绘制出样品的正负离子质谱。我们编制的这套软件还有质量标定、时间扫描、深度分析、文件读写、谱峰面积测量、激光能量控制等多种功能。

该仪器所需的脉冲激光输出由吴县电子设备二厂生产的 KJ 型 Nd: YAG 激光器提供，它以 LiF 色心晶体被动调 Q，脉宽 18ns 。最近，我们又为该仪器配置了一台美国 Spectra-Physics 公司生产的 DCR-11 型 Nd: YAG 激光器。激光束以一焦距为 83.7cm 的透

镜聚焦，焦点处的光斑直径小于 0.5mm。实验中，作用在样品上的激光功率密度通常控制在 10^7-10^8W/cm^2 。

4 实验结果介绍

该仪器所提供的研究手段尽管并不复杂，但在已开展的一系列实验中，已经证明具有较强的研究能力。由于激光产生的等离子体密度很高，所以如果选择适合的样品与实验条件，有可能在原位的质谱中记录到各种大小的经由离子——分子反应所产生的团簇离子。图 2 是同时记录的硫原子簇正负离子质谱的一部分，由波长为 532nm 的激光束作用于单质硫样品后产生。图中可以观察到各种大小的硫原子簇正负离子。这些簇离子具有不同的信号强度，分析离子信号强度与成簇原子数的关系，有可能了解这些原子簇的结构规律。在对碳原子簇的研究中，实验所观察到的最大的碳原子簇所含的原子数高达近 1400 个。通过研究其正负离子质谱，我们发现随着碳原子簇的增大，其构型以一维链状至二维环状再至三维封闭体转化^[2]，当 $n > 126$ 后，还有新的构型出现^[3]，并首次发现了也具有 Ih 点群对称性的超稳定的 C_{180} ^[4]。在最近进行的磷原子簇的研究中，发现较小的磷原子簇也采取平面单环的构型，其信号强度变化符合 Huckel 规则，而 P_{20}^+ 可能采取正十二面体的封闭构型。我们还记录了一系列由 IIIA 和 VA 族元素组成的二元原子簇的质谱，发现所有含奇数个原子（即偶数个电子）的原子簇离子的信号都较强，说明这些原子簇有使其价电子成对的倾向^[5]。由于这些化合物的宏观晶体都是半导体材料，所以我们的研究揭示了半导体材料的性质与其电子构型间的关系。

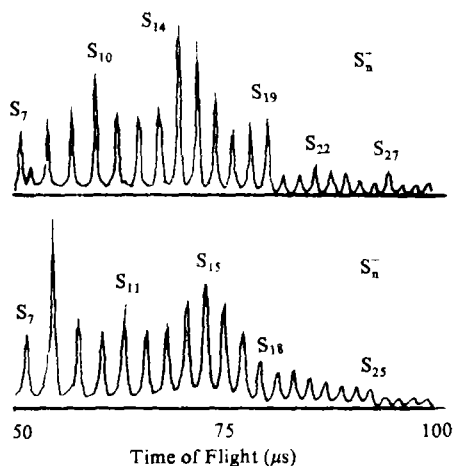


Fig.2 Time-of-flight mass spectrum of s_n^+ .

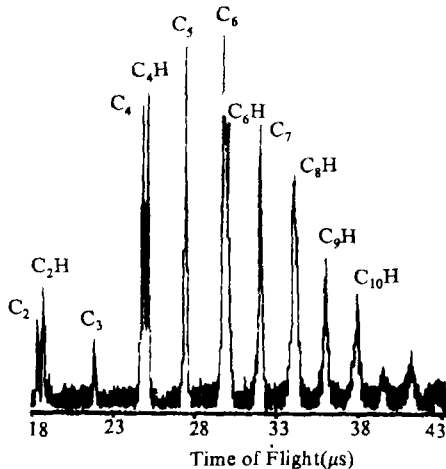


Fig.3 Negative ion time of flight mass spectrum generated with laser vaporization of chrycene.

由于我们的装置具有较好的质量分辨能力，因此一些实验有可能进行得比较深入。图 3 所示的负离子质谱是由激光作用后产生的。图中含奇数个碳原子的离子都是裸碳原子簇离子，而含偶数个碳原子的离子中除了裸碳原子簇外，还有结合了 1-2 个氢原子的负离子存在，但在当 $n > 9$ 后， C_9H^- 与 $C_9H_2^-$ 也同样能观察到。这些负离子都是链状的，只有两端的碳原子能够结合氢原子，而它们结合氢原子的能力显然与碳原子数的奇偶有关，类似的奇偶交替现象在该仪器上产生 C_nB^- 与 C_nN^- 中也同样观察到。

5 仪器今后的改进与发展

我们在现有工作的基础上,正在建立两台新的研究装置:

1) 串级飞行时间质谱仪。它以第一级质谱计选出单一质量的离子束,减速后与不同组分的分子束交叉碰撞,碰撞的产物由第二级质谱计进行分析。

2) 激光微探针质谱分析仪。将激光束会聚至微米的数量级,并以微机控制步进马达扫描样品架,对各种材料进行微区质谱分析。该仪器将以离子反射的方式提高仪器的质量分辨率。

参 考 文 献

[1] Willy.W.C. and McClaren, J., *Rev.Sci.Instr.*, 26, 1150(1955).

[2] 黄荣彬等, *化学物理学报*, 3, 409 (1990).

[3] 李文莹等, *物理化学学报*, 6, 517 (1990).

[4] 李文莹等, *化学学报*, 48, 1216 (1990).

[5] 张 鹏等, *物理化学学报*, 7, 315 (1991).

Laser Probe Time-of-Flight Mass Spectrometer

Zheng Lansun Huang Longbing Li Wenying
Zhang Peng Wang Guangguo Zhou Muyi

(*Department of Chemistry, Xiamen University*)

Abstract

A laser probe time-of-flight mass spectrometer was designed and built in Xiamen University. In this instrument, the solid sample is vaporized and ionized with a focused pulsed laser beam, and the generated laser plasma is mass analyzed with a time-of-flight mass spectrometer. The instrument features with the unique design of the location and orientation of the sample holder relative to the acceleration setup in the spectrometer. With this design, the surface of the sample is perpendicular to the probe-laser beam and parallel with the acceleration direction of the ions. The advantages of the design are that both positive and negative ions can be mass analyzed coincidentally and much better mass resolution is achieved. With the self-writing software and home-made hardwares, the whole instrument is completely under the control of a micro-computer. Since its build-up, the studies carried on this instrument has already got quite a lot interested experimental results in various areas, and some of them were briefly introduced in this paper. During these successful studies, the instrument has proved its extensive research abilities.