

Krzysztof KACZOREK, Piotr KONARSKI, Jerzy MARKS
Przemysłowy Instytut Elektroniki, Warszawa

LABORATORYJNY ZESTAW SPEKTROMETRU MAS WYŁADOWANIA JARZENIOWEGO

Słowa kluczowe

Kwadrupolowy spektrometr mas, wyładowanie jarzeniowe, spektrometria mas wyładowania jarzeniowego (ang. GDMS), układ próżniowy, układ jonooptyczny.

Streszczenie

W artykule opisano laboratoryjny zestaw spektrometru mas wyładowania jarzeniowego opracowany i wykonany w Przemysłowym Instytucie Elektroniki w Warszawie. Wyładowanie jarzeniowe jest inicjowane prądem stałym w obecności argonu jako gazu wyładowczego i powoduje rozpylanie jonowe analizowanej próbki. Powstałe jony są analizowane za pomocą kwadrupolowego spektrometru mas. Przedstawiono podstawowe parametry urządzenia i przykłady uzyskanych spektrogramów.

Wprowadzenie

Szybkie i precyzyjne określenie składu pierwiastkowego metali, ich stopów oraz izolatorów jest obecnie podstawowym wymaganiem stawianym urządzeniom, które mają być stosowane zarówno w przemyśle, jak i w badaniach naukowych. Wykorzystywanie bardzo czułych i charakteryzujących się wysoką rozdzielczością urządzeń jest bardzo kosztowne. Z tego powodu w Przemysłowym Instytucie Elektroniki w Warszawie podjęto próbę opracowania urządzenia, które posiadałoby wyżej wymienione cechy, wystarczające na potrzeby

przemysłu za relatywnie niską cenę. Możliwe stało się to głównie dzięki opracowanej w Instytucie metodzie analizy pierwiastkowej metali oraz ich stopów, jak również izolatorów, opartej o możliwości, jakie oferuje kwadrupolowy spektrometr mas – znacznie tańszy aniżeli wysokiej klasy przyrządy analityczne wykorzystujące spektrometry mas innego typu. Prace nad opracowaniem urządzenia skupiały się głównie nad zastosowaniem spektrometru kwadrupolowego do analizy metali i ich stopów.

1. Podstawy fizyczne

Spektrometr mas wyładowania jarzeniowego (GDMS) bazuje na zjawisku wyładowania jarzeniowego, będącego jedną z form wyładowania elektrycznego zachodzącego w gazach przy ciśnieniu kilku hPa zaliczanego do tzw. wyładowań samoistnych. Wyładowanie jarzeniowe może być inicjowane prądem stałym jak i zmiennym wielkiej częstotliwości w specjalnej diodowej komorze wyładowczej, w której próbka analizowanego materiału stanowi jedną z elektrod układu diodowego. Powstałe jony gazu nośnego (najczęściej argonu) bombardują katodę wywołując jej rozpylanie. Rozpylone atomy katody (badanego materiału) podlegają różnorodnym procesom, w wyniku których powstają w generowanej plazmie elektrony, jony, wzbudzone cząstki, fotony oraz neutralne atomy i cząsteczki [1, 2]. Podstawowe procesy zachodzące w plazmie wyładowania jarzeniowego podane są w tabeli 1.

Tabela 1. Podstawowe reakcje zachodzące podczas wyładowania jarzeniowego w warunkach prądu stałego w argonie

Etap procesu	Typ procesu
Inicjacja wyładowania	1. $\text{Ar}^0 + e \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e$, $\text{Ar}^+ \xrightarrow{\text{katoda}} \text{M}^0 + \text{Ar} + e$
Generacja plazmy	2. $e + \text{Ar}^0 \rightarrow \text{Ar}^* + e \rightarrow \text{Ar}^0 + e + h\nu$ 3. $e + \text{Ar}^0 \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e$
Rozpylanie katodowe	4. $\text{Ar}^+ \rightarrow \text{M}^0 + \text{Ar} + e$
Jonizacja i wzbudzenie atomów katody	5. $\text{M}^0 + e \xrightarrow{\text{katoda}} \text{M}^+ + 2e$ 6. $\text{M}^* \rightarrow \text{M}^0 + h\nu$ 7. $\text{M}^0 + \text{Ar}^* \rightarrow \text{M}^+ + \text{Ar}^0 + e$ lub $\text{M}^* + \text{M}^0 + \text{Ar} + h\nu$ 8. $\text{M}^0 + \text{Ar}^+ \rightarrow \text{M}^+ + \text{Ar}^0$ lub $\text{M}^* + \text{Ar}^+ \rightarrow \text{M}^0 + \text{Ar}^+ + h\nu$
Ar^0 , Ar^+ , Ar^* oraz M^0 , M^+ i M^* – atomy gazu wyładowania (argonu) i atomy materiału katody odpowiednio w stanie podstawowym, w postaci jonu i w stanie wzbudzenia, e – elektrony, hν – kwant charakterystycznego promieniowania (głównie w obszarze widzialnym).	

Zjawisko wyładowania jarzeniowego jest od wielu lat wykorzystywane w analizie materiałowej [3–5]. Powstało wiele urządzeń analitycznych bazujących na specyficznych właściwościach plazmy. W naszym przypadku wyładowanie jarzeniowe generowane jest prądem stałym w argonie. Inicjacja wyładowania

jest możliwa dzięki obecności pewnej ilości zjonizowanych atomów argonu powstałych w wyniku m.in. promieniowania kosmicznego, naturalnej promieniotwórczości ziemi oraz wyładowań elektrycznych. Następnie jony te przyspieszane są w polu elektrycznym w kierunku katody, po zderzeniu z nią emitowane są elektrony, które powodują jonizację kolejnych obojętnych cząstek gazu aż do utworzenia stabilnej plazmy. Zderzeniom jonów argonu z katodą, poza emisją elektronów wtórnych, towarzyszy zjawisko rozpylania jonowego. Związane jest ono z przechodzeniem cząstek z powierzchni katody do plazmy.

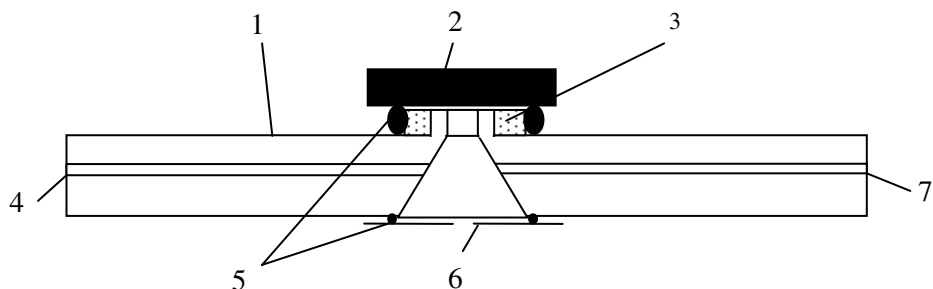
Powstała w ten sposób plazma ma bardzo wiele zalet z punktu widzenia materiału analitycznego. Jej podstawową cechą jest wyeliminowanie efektu matrycy [6] znanego z innych metod analitycznych (SIMS). W wyniku tego skład jonów plazmy odpowiada składowi pierwiastkowemu próbki. Możliwe jest więc dzięki temu bezpośrednie określenie składu analizowanego materiału bez stosowania dodatkowych przeliczników. Odpowiedzialny jest za to w głównej mierze dwuetapowy mechanizm jonizacji. Pierwszym etapem jest rozpylenie analizowanego materiału, w wyniku bombardowania jonami argonu, głównie w postaci neutralnych cząstek. Następnie rozpylony materiał katody po przejściu do plazmy jest jonizowany w znacznej części w wyniku tzw. jonizacji Penninga [2] (tab. 1, proces 7). Proces ten zachodzi z dala od katody (badanej matrycy), a w jego wyniku powstają jony o jednokrotnej jonizacji.

2. Opis aparatury

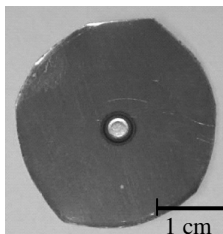
Spektrometr masowy wyładowania jarzeniowego składa się z trzech głównych elementów: komórki wyładowczej, gdzie przebiega proces trawienia i jonizacji analizowanej próbki, układu jonooptycznego, gdzie dokonywany jest rozdział jonów ze względu na posiadaną energię oraz kwadrupolowego filtru mas, w którym następuje podział jonów ze względu na stosunek ich masy do ładunku. W urządzeniu możemy wyróżnić dwie strefy próżniowe: obszar komórki wyładowczej z ciśnieniem bazowym 10^{-3} hPa wytwarzanym za pomocą pompy obrotowej do której dozowany jest gaz wyładowania (argon) do ciśnienia pracy (ok. 1 hPa) oraz obszar próżni wysokiej o ciśnieniu końcowym ok. 10^{-7} hPa (i ok. 10^{-5} hPa w trakcie wyładowania jarzeniowego). W obszarze tym znajduje się odpowiedni układ jonooptyczny w postaci filtru energetycznego jonów plazmy oraz kwadrupolowy spektrometr mas. Oba obszary oddzielone są od siebie diafragmą.

Budowa komórki wyładowczej (rys. 1) oparta jest na konstrukcji komórki typu Grimma [7, 8] używanej w optycznych spektrometrach jarzeniowych. Jej cechą charakterystyczną jest to, że próbka jest jedną ze ścian komórki i stanowi katodę zasilaną napięciem o ujemnej polaryzacji (2000–3000 V napięcia stałego). W standartowych warunkach zasilania prąd wyładowania wynosi 5–10 mA. Odległość między katodą a najbardziej zbliżoną do niej częścią anody (na po-

tencjale masy) wynosi 0,2 mm. Odległość ta wynika ze średniej drogi swobodnej między cząstkami w ciśnieniu wyładowania ok. 1 hPa i zapobiega trawieniu próbki poza żądanym obszarem. Przykład takiego obszaru pokazany jest na (rys. 2). W komórce wyładowczej znajduje się kanał doprowadzający argon do obszaru wyładowania i kanał połączony z pompą obrotową, dzięki czemu w komórce utrzymywane jest stałe ciśnienie wyładowania jarzeniowego.



Rys. 1. Schemat komórki wyładowczej: 1 – anoda, 2 – katoda, 3 – izolator, 4 – wylot argonu, 5 – uszczelki, 6 – diafragma, 7 – wlot argonu



Rys. 2. Zdjęcie próbki po procesie trawienia

Składniki plazmy wyładowania jarzeniowego poprzez otwór w diafragmie przechodzą do obszaru wysokiej próżni w kierunku kwadrupolowego spektrometru mas. Składa się on z filtra energetycznego oraz właściwego analizatora spektrometru. Filtr ten (typu Bessel box) [9] składa się z trzech umieszczonych współosiowo elektrod, do których doprowadzane są napięcia z zewnętrznego układu zasilaczy prądu stałego, pozwalające na uzyskanie na wyjściu z filtra jonów o żądanej energii. W środkowej elektrodzie została umieszczona przesłona wspomagająca proces filtracji, eliminująca niepożądane produkty wyładowania jarzeniowego, tj. elektrony, fotony, wzbudzone oraz wysokoenergetyczne cząstki neutralne. Układ elektrod wraz z doбором wartości napięć został oprar-

cowany przy wykorzystaniu programu komputerowego SIMION7 umożliwiającego symulację torów jonów i rozkładu pola elektrycznego.

Kolejnym elementem układu jest analizator kwadropolowy [10], dokonujący rozdziału wiązki jonów opuszczających filtr energetyczny wg stosunku masy do ładunku elektrycznego (m/e). Do tego celu został zaadaptowany posiadany przez nas kwadropolowy spektrometr mas produkcji OBREP (ITP). Spektrometr ten charakteryzuje się niewielkimi wymiarami, możliwością analizy do 10 mas jednocześnie, zakresem mas 1–300 j.m.a., rozdzielczością ok. 1 j.m.a., czułością ok. 1 ppm przy zastosowaniu powielacza elektronowego oraz stosunkowo niską ceną. Cały laboratoryjny zestaw spektrometru mas wyładowania jarzeniowego pokazano na rys. 3.



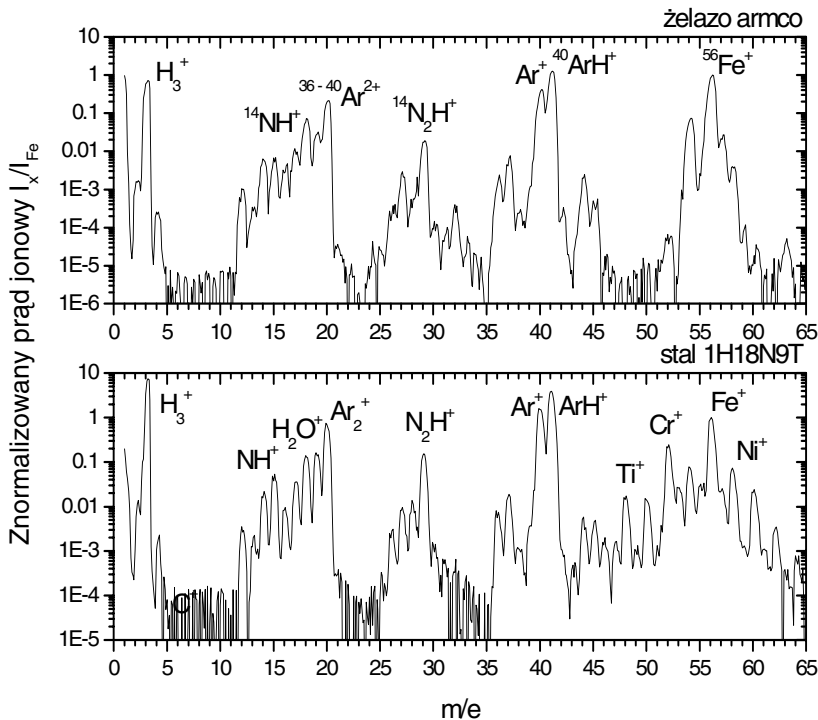
Rys. 3. Zdjęcie laboratoryjnego zestawu spektrometru mas wyładowania jarzeniowego

3. Część eksperymentalna

W celu uzyskania jak najlepszych parametrów pracy spektrometru wykonano szereg prac optymalizacyjnych. Najważniejsze z nich to:

- do badanej próbki przykładano ujemne potencjały w zakresie 500–3000V,
- wyładowanie jarzeniowe prowadzono przy różnych ciśnieniach argonu w komórce wyładowczej (0,5–10 hPa) mierzonych na wlocie argonu;
- prowadzono optymalizację diafragmy (położenie, średnica, geometria);
- dobrano napięcia na elektrodach soczewki typu Bessel box;
- pozycjonowano układ jonoptyczny względem diafragmy.

W wyniku przeprowadzonych prac w pełni wykorzystano możliwości, jakie oferuje kwadropolowy spektrometr mas. Przykładowe spektrogramy badanych próbek wykonanych z żelaza armco oraz stali nierdzewnej 1H18N9T przedstawia rys. 4.



Rys. 4. Spektrogramy próbek wykonanych z żelaza armco i stali nierdzewnej 1H18N9T

Wadą otrzymywanych spektrogramów jest obecność sygnałów pochodzących od gazu wyładowczego oraz zanieczyszczeń obecnych w komórce wyładowczej, nie jest to jednak dużą niedogodnością, ponieważ występują one w głównie w zakresie niskich mas, a większość izotopów metali leży w obszarze wyższych mas atomowych. Prace nad poprawą parametrów urządzenia ciągle trwają.

Podsumowanie

Zaprojektowany laboratoryjny zestaw spektrometru mas wyładowania jarzeniowego wydaje się być urządzeniem, które znajdzie szerokie zastosowanie zarówno w przemyśle, jak i pracach badawczych. Jego wszechstronne stosowanie zarówno w badaniach materiałów przewodzących, jak i izolatorów stanowi ciekawą ofertę dla potencjalnych użytkowników. Szczególnie atrakcyjna wydaje się być cena proponowanego urządzenia, która uczyni je ogólnie dostępnym.

W tabeli 2 przedstawiono podstawowe parametry zbudowanego laboratoryjnego zestawu kwadrupolowego spektrometru mas wyładowania jarzeniowego. Czas wykonania pełnej analizy badanego materiału (od 1–200 j.m.a.) wynosi ok. 15 min.

Obecnie dobiegają końca prace nad prototypowym zestawem kwadrupolowego spektrometru mas wyładowania jarzeniowego, będącym wzorem do opracowania komercyjnej wersji kwadrupolowego spektrometru mas wyładowania jarzeniowego.

Tabela 2. Podstawowe parametry laboratoryjnego zestawu kwadrupolowego spektrometru mas wyładowania jarzeniowego

Parametry zbudowanego spektrometru GDMS	Wartość
Wykrywalność pierwiastków (w zależności od rodzaju pierwiastka)	1–100 ppm *)
Zakres pomiarowy	1–200 j.m.a
Rozdzielczość	1 j.m.a.
Napięcie prądu stałego zasilania komórki wyładowczej	500–3000 V

*) Zakres podany w oparciu o uzyskiwaną wartość stosunku „sygnał/szum” = 10^6 .

Praca naukowa finansowana ze środków Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego, wykonana w ramach realizacji Programu Wieloletniego pn. „Doskonalenie systemów rozwoju innowacyjności w produkcji i eksploatacji w latach 2004–2008”.

Bibliografia

1. Bogaerts A., Gijbels R., Fresenius: *J. Anal. Chem.* 1999, 364, 367–375.
2. King F.L., Teng J., Steiner R.E.: *J. of Mass Spectrom.* 1995, 30, 1061–1075.
3. Milton D.M.P., Hutton R.C.: *Spectrochim. Acta B.* 1993, 48, 39–52.
4. Chartier F., Tabarant M.: *J. Anal. At. Spectrom.* 1997, 12, 1187–1193.
5. Harrison W.W., Hang W.: *J. Anal. At. Spectrom.* 1996, 11, 835.
6. Oechsner H. (ed): *Thin film and depth profile analysis.* Springer, Berlin Heidelberg New York. 1984, 63–85.
7. Pisonero J., Costa J. M., Pereiro R., Bordel N., Sanz-Medel A.: *J. Anal. At. Spectrom.* 2002, 17, 786–789.
8. Grimm W.: *Naturwiss.* 1967, 54, 586.
9. Craig J.H. Jr., Durrer W.G.: *J. Vac. Sci. Technol.* 1989, A 7, 3337.
10. Groszkowski J.: *Technika wysokiej próżni.* WNT 1972, 382–385.

Recenzent:

Leszek MICHALAK

Laboratory Model of Glow Discharge Mass Spectrometer

Key words

Quadruple mass spectrometer, glow discharge, glow discharge mass spectrometry, vacuum system, ion-optical system.

Summary

A laboratory model of a glow discharge mass spectrometer with Grimm-type glow discharge ion source and quadruple mass spectrometer has been developed. This spectrometer provides detailed analysis of metals, alloys and isolators at a very attractive price.