

Úloha z praktika
Hmotnostní a energiová analýza iontů

Kapitola 1

Hmotnostní spektroskopie plynů

1.1 Úvod

1.1.1 Terminologie

Atomy jsou neutrální částice skládající z nukleonů (protonů a neutronů) a elektronů. Jejich chemické vlastnosti jsou určeny atomovým číslem Z , což je počtem protonů (elektronů), a fyzikální vlastnosti jsou dány hmotnostním číslem A , tj. součtem počtu protonů a neutronů.

$\frac{A}{Z}X$ stupeň ionizace

Izotopy jsou atomy stejného prvku, které se liší hmotnostním číslem, tj. počtem neutronů. Příklad: ${}^4_2\text{He}$ = dva protony a dva neutrony, ${}^3_2\text{He}$ = dva protony a jeden neutron. Při analýze hmotnostního spektra se řídíme podle přirozeného zastoupení izotopů v přírodě. Ionty jsou elektricky (kladně nebo záporně) nabitě atomy (molekuly). Jejich náboj q vyjadřujeme v násobcích náboje elektronu

$$q = ze, \quad (1.1)$$

kde $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C. Hmotnost m vyjadřujeme v násobcích atomové hmotnostní jednotky (u) nebo Daltonech (Da)

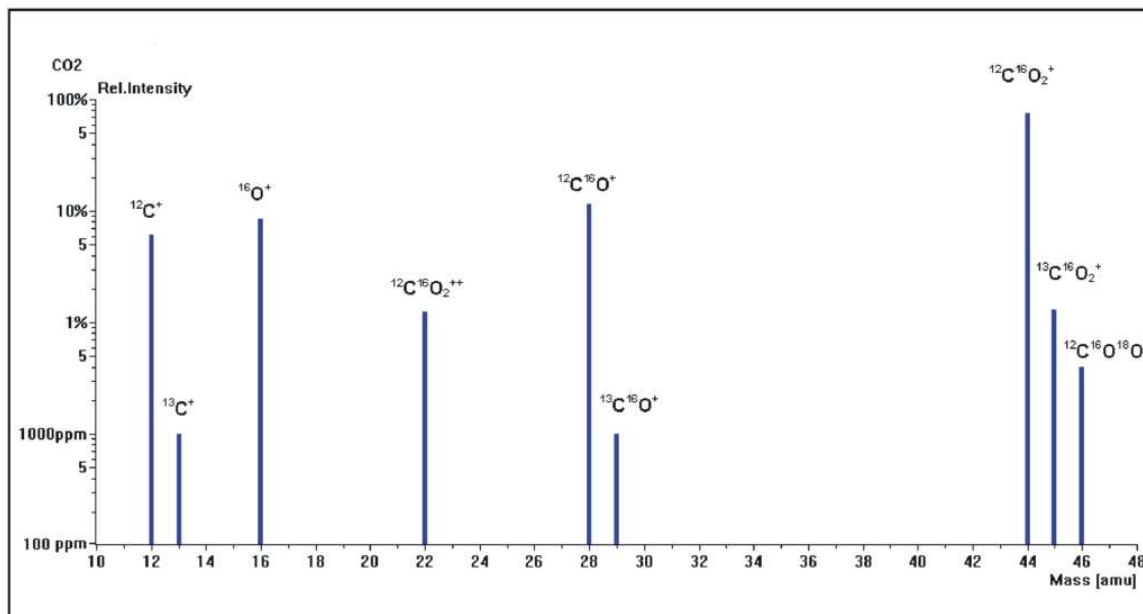
$$1 \text{ u} = 1 \text{ Da} = 1,665402 \times 10^{-27} \text{ kg}. \quad (1.2)$$

Potom poměr hmotnosti ku náboji m/z je dán jednotkou thomson (Th). Protože hmotnost protonu a neutronu se sobě přibližně rovnají (1,007277 u a 1,008665 u) a hmotnost elektronu je zanedbatelná ($5,48 \times 10^{-4}$ u), můžeme hmotnost atomu přibližně vyjadřovat pomocí hmotnostního čísla A .

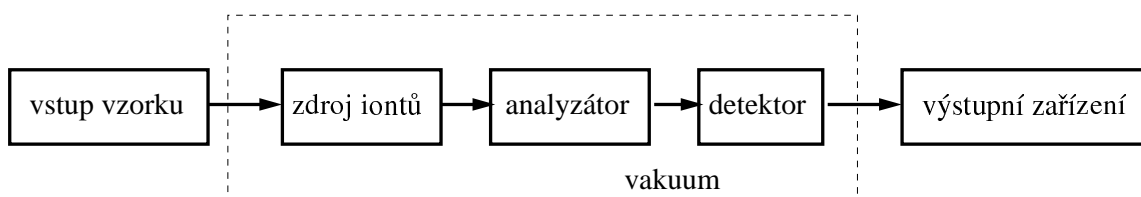
V hmotnostním spektru čisté látky se molekulární iont, pokud je přítomen, objevuje s nejvyšším m/z (obklopen izotopy tohoto iontu, které mohou být i těžší). S nižším m/z následují iontové fragmenty opět obklopeny charakteristickými izotopy (viz obr. 1.1).

1.1.2 Obecné schéma hmotnostního spektrometru

Hmotnostní spektrometr vždycky obsahuje následující elementy (viz obr. 1.2):



Obrázek 1.1: Hmotnostní spektrum molekuly CO_2 s naznačenými izotopickými píky.



Obrázek 1.2: Základní diagram hmotnostního spektrometru

1. Zařízení, kterým vkládáme analyzovanou látku (plyn). Může jít o přímý vstup nebo např. chromatograf.
2. Zdroj, který z analyzovaného vzorku vytváří ionty v plynné fázi např. pomocí elektronové ionizace:



Molekulární iont $\text{M}^{\bullet+}$ obvykle následně fragmentuje. Protože je to radikálový kation s lichým počtem elektronů, může při fragmentaci vzniknout buď iont se sudým počtem elektronů a radikál



nebo nový radikálový kation a molekula



Tyto dva typy iontů mají rozdílné chemické vlastnosti. Vzniklé ionty mohou opět fragmentovat.

3. Analyzátor, který separuje různé ionty podle jejich poměru hmotnost/náboj.

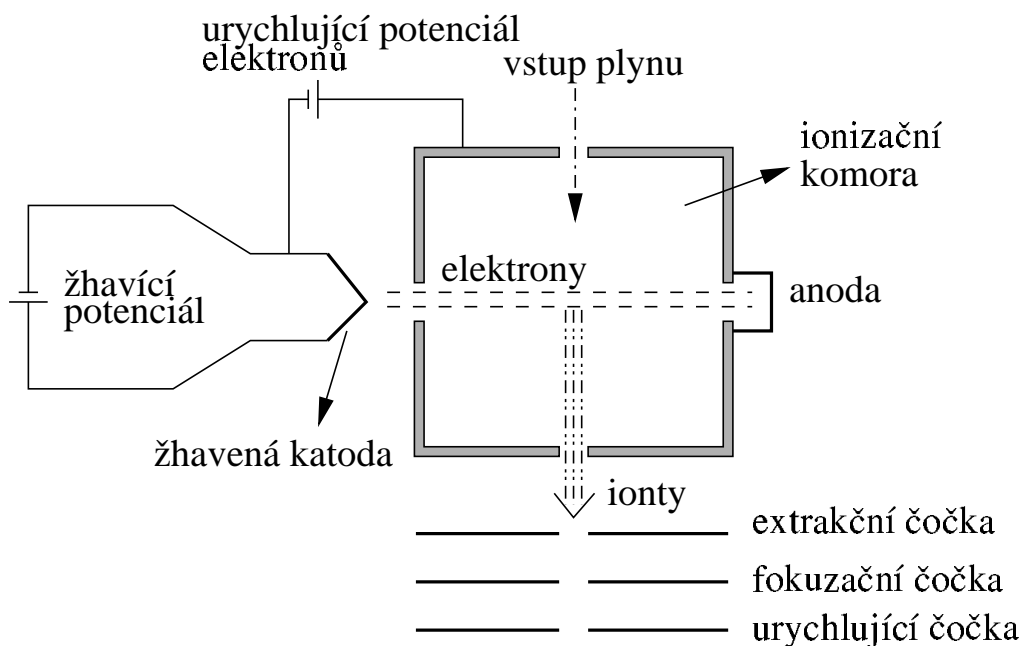
4. Detektor, který načítá četnost iontů přicházejících z analyzátoru.
5. Výstupní zařízení, nyní obvykle počítač, ve kterém se ukládají a zobrazují hmotnostní spektra.

1.2 Iontové zdroje

V iontovém zdroji je analyzovaný vzorek ionizován. V hmotnostní spektroskopii se používá celá řada ionizačních technik:

- elektronová ionizace (ionizace elektronovým nárazem)
- chemická ionizace
- laserová desorpce za účasti matrice (MALDI)
- termosprej
- elektrosprej
- atd.

Při výběru ionizační techniky musíme vzít do úvahy velikost přenesené vnitřní energie a fyzikálně-chemické vlastnosti analytu. Některé ionizační techniky jsou velmi energetické a způsobují rozsáhlou fragmentaci. Jiné techniky jsou jemnější a produkují pouze molekulární fragmenty. Elektronová a iontová ionizace je vhodná pouze pro ionizaci v plynné fázi, takže jejich použití je limitováno na látky, kterou jsou dostatečně těkavé a tepelně stabilní.



Obrázek 1.3: Schéma iontového zdroje na principu elektronové ionizace

1.2.1 Elektronová ionizace

Elektronová ionizace je vhodná pro mnoho typů molekul v plynné fázi, ale indukuje značnou fragmentaci, takže ne vždy se podaří detekovat i molekulární iont. Schéma zdroje iontů pracujícím na tomto principu je na obr. [?]. Zdroj sestává ze žhaveného vlákna emitujícího elektrony, které jsou urychlovány směrem k anodě, a v ionizační komoře se srážejí s molekulami plynu analyzovaného vzorku. Plyny a vzorky s vysokou tenzí par jsou napouštěny do zdroje přímo. Kapaliny a pevné látky se musí obvykle zahřívat, aby se zvýšil tlak jejich par.

V pojetí kvantové fyziky je elektron vlastně vlna o vlnové délce

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (1.6)$$

kde m je jeho hmotnost, v rychlost a h Planckova konstanta. Vl. délka pro 2,7 Å pro energii 20 eV a 1,4 Å pro 70 eV. Pokud je vl. délka rovna přibližně délce vazby, vlna je porušena. Pokud se její frekvence alespoň rovná ionizační energii molekuly, dochází k ionizaci. Typická závislost počtu kladných iontů při daném toku elektronů a konstantním tlaku vzorku na energii elektronů je na obr. [?]. Pro nízké energie elektronů není dosaženo ionizační energie. Pro vysoké energie je vl. délka elektronu příliš malá a molekuly se stávají "průhlednými". Při dostatečné energii elektronů může dojít i vytváření několikanásobných kladných iontů (viz obr. 1.5). Za normálních podmínek elektronové ionizace je ale vznik záporných iontů (záchyt elektronu) velmi nepravděpodobný.

Pro obvyklé podmínky ve spektrometru je při energii elektronů 70 eV produkován jeden iont na 1000 molekul vstupujících do ionizační komory. Přibližně 10–20 eV absorbuje ionizovaná molekula. Protože přibližně 10 eV je dostatečná energie pro ionizaci většiny organických molekul, přebytek energie vede ke značné fragmentaci. Ta může být někdy užitečná pro identifikaci organických molekul díky "otisku palce", ale často komplikuje situaci, protože při standardním rozlišení spektrometru dochází k překrývání píků (viz obr. 1.6).

Pro danou energii elektronů a konstantní teplotu je počet iontů I produkován za jednotku času v objemu V svázan s tlakem p a tokem elektronů i

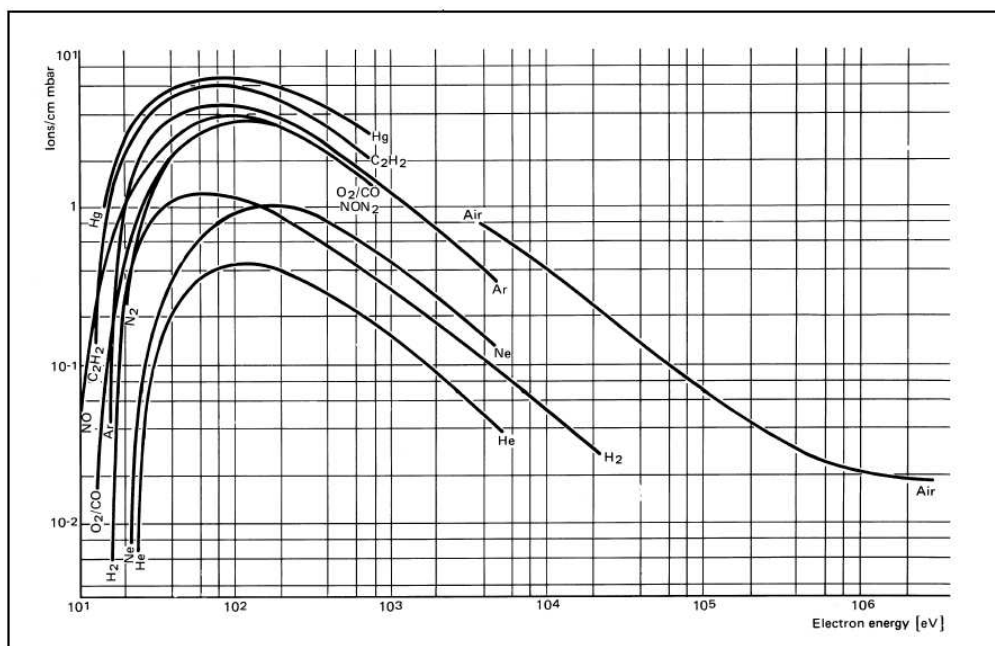
$$I = NpiV, \quad (1.7)$$

kde N je konstanta úměrnosti. Existuje tedy lineární korelace mezi tlakem a měřeným signálem, čehož lze využít pro kvalitativní měření.

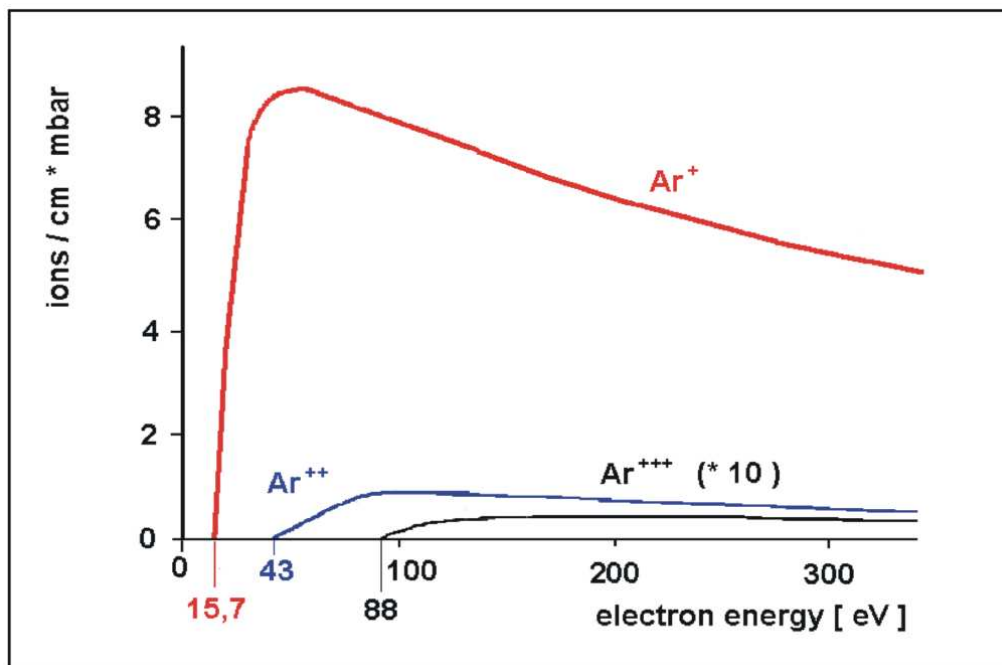
1.3 Hmotnostní analyzátory

Hmotnostní analyzátory dělíme na

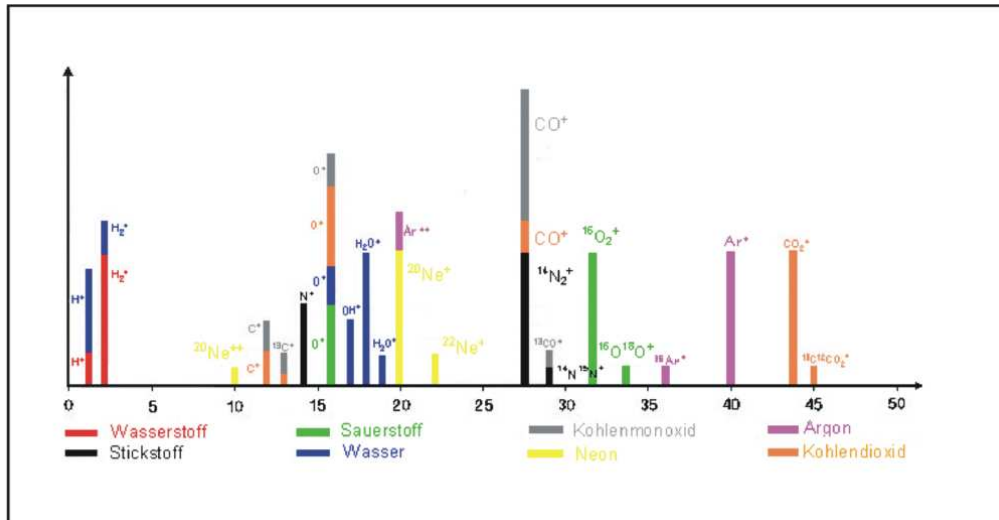
- kvadrupólové analyzátory
- time-of-flight (průletové) analyzátory
- sektorové magnetické analyzátory s průletovou trubicí v magnetickém poli
- disperzní magnetické analyzátory



Obrázek 1.4: Závislost počtu iontů na energii elektronů



Obrázek 1.5: Srovnání pravděpodobnosti vytváření několika násobných iontů argonu v závislosti na energii elektronů.



Obrázek 1.6: Hmotnostní spektrum směsi plynů

- iontová past
- spektrometry s iontovou cyklotronovou rezonancí

Tři základní charakteristiky analyzátorů jsou

- horní hranice hmotností, respektive m/z
- propustnost - počet iontů dopadajících na detektor ku počtu iontů vzniklých ve zdroji
- rozlišení - schopnost rozlišit signál od dvou iontů s malým rozdílem m/z . Přesná definice "rozlišení" se může lišit! V případě magnetických nebo iontově cyklotronových přístrojů jsou dva píky rozlišeny pokud údolí mezi nimi je rovno 10% intenzity slabšího píku, pro kvadrupóly je to 50%. Jestliže δm je nejmenší rozdíl rozlišených hmotností píků m a $m + \delta m$, je rozlišení R definováno jako

$$R = m/\delta m. \quad (1.8)$$

Rozlišení izolovaného píku může být definováno jako šířka píku δm v $x\%$ výšky píku. Často se x bere jako 50% a δm je pak šířka v polovině výšky píku (FWHM). Vztah mezi takto rozdílně definovanými rozlišeními je zřejmý pro dva píky stejné výšky. Rozlišení v $x\%$ maxima je rovno rozlišení v $2x\%$ pro údolí (viz obr.).

1.3.1 Kvadrupólové analyzátorů

Kvadrupólový analyzátor patří mezi přístroje využívající stabilní dráhu iontů s daným m/z v poli oscilujícího elektrického pole. Pouze ionty se stabilní drahou dopadají na detektor a jsou registrovány. Ostatním iontům přísluší dráhy nestabilní, takže opouštějí pracovní prostor analyzátoru a dopadnou na některou z elektrod analyzátoru, kde jsou neutralizovány.

Kvadrupólové analyzátořy jsou tvořeny čtyřmi tyčemi kruhového průřezu (viz obr. 1.7). Tyče musí být perfektně paralelní. V ideálním případě by elektrody kvadrupolu měly mít hyperbolický profil (viz. obr. 1.8). Protože je technologicky velmi obtížné realizovat takové elektrody, používají se, jak už bylo řečeno, elektrody kruhového průřezu. Výpočet i měření v elektrolytické vaně však ukazují, že při vhodném poměru poloměru elektrod a parametru r_0 (vzdálenost tyčí), je pole mezi elektrodami, zejména poblíž středu symetrie, dostatečně podobné hyperbolickému. Následující úvahy se tedy budou vztahovat k hyperbolickému poli s tím, že s dostatečnou přesností platí též pro kruhový průřez elektrod.

Elektrody jsou propojeny tak, že vždy protilehlé tyče jsou na společném potenciálu. Ionty pohybující se podél osy z jsou ovlivňovány celkovým el. polem, které je dáno superpozicí střídavého a konstantního pole:

$$\begin{aligned}\Phi_0 &= +(U - V \cos \omega t) \\ -\Phi_0 &= -(U - V \cos \omega t),\end{aligned}\tag{1.9}$$

kde Φ_0 je potenciál přivedený na tyče, ω je kruhová frekvence vysokofrekvenčního (vf) zdroje, U je stejnosměrný potenciál a V je amplituda vf napětí. Typicky se U pohybuje v rozsahu 500 až 2000 V a V od 0 do 3000 V. Kladný iont vstupující do prostoru mezi tyčemi je přitahován k záporné tyči. Jestliže potenciál změní znaménko dříve než by se iont neutralizoval na této tyči, iont je odpuzován a změní směr.

Potenciál mezi tyčemi, $\Phi(t, x, y, z]$, který je funkcí souřadnic a času, lze v našem případě popsat obecnou formulí

$$\Phi(t, x, y, z) = \Phi_0(t)(\alpha x^2 + \beta y^2 + \gamma z^2).\tag{1.10}$$

Laplaceova rovnice

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = 0\tag{1.11}$$

dává podmínku, že $\alpha + \beta + \gamma = 0$. Protože potenciál nemůže záviset na z , je $\gamma = 0$ a $\alpha = -\beta = 1/r_0^2$. Výsledně tedy dostáváme

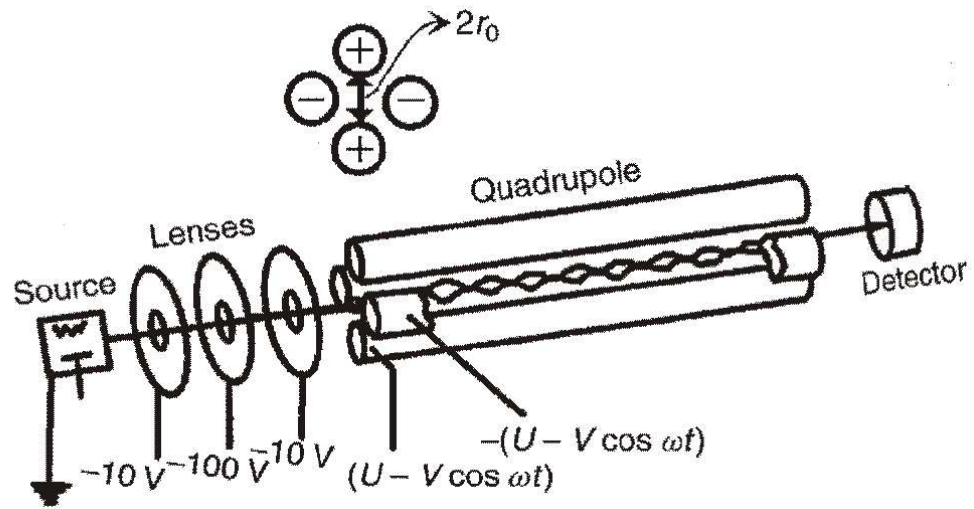
$$\Phi(t, x, y) = \Phi_0(t)(x^2 - y^2)/r_0^2 = (x^2 - y^2)(U - V \cos \omega t)/r_0^2.\tag{1.12}$$

Pohyb iontů je dán pohybovými rovnicemi (využijeme $\vec{E} = \text{grad}\Phi$):

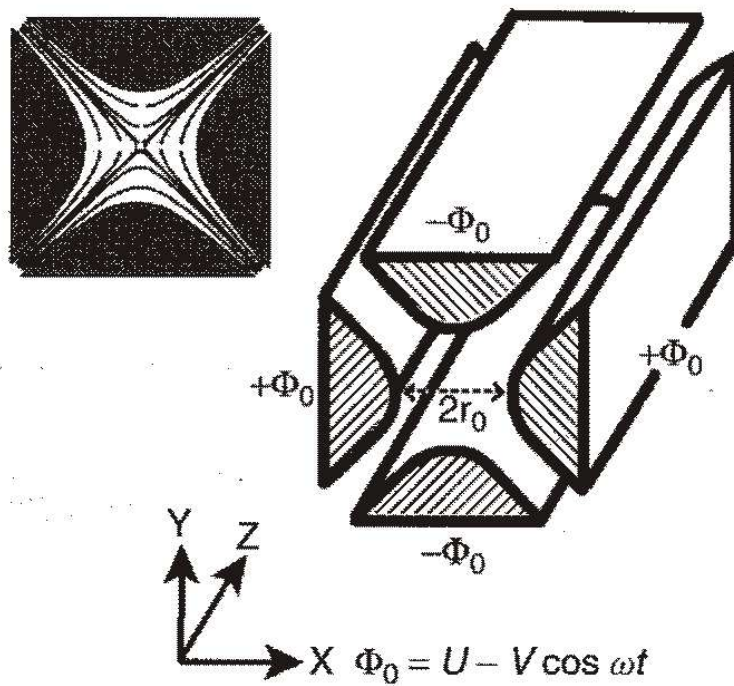
$$\begin{aligned}F_x &= m \frac{d^2 x}{dt^2} = -ze \frac{\partial \Phi}{\partial x} \\ F_y &= m \frac{d^2 y}{dt^2} = -ze \frac{\partial \Phi}{\partial y} \\ F_z &= m \frac{d^2 z}{dt^2} = -ze \frac{\partial \Phi}{\partial z}.\end{aligned}\tag{1.13}$$

Derivací a přeuspořádáním členů dostáváme

$$\begin{aligned}\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{2ze}{mr_0^2}(U - V \cos \omega t)x &= 0 \\ \frac{d^2 y}{dt^2} - \frac{2ze}{mr_0^2}(U - V \cos \omega t)y &= 0 \\ \frac{d^2 z}{dt^2} &= 0.\end{aligned}\tag{1.14}$$



Obrázek 1.7: Schéma konstrukce kvadrupólového hmotnostního analyzátoru



Obrázek 1.8: Ideální kvadrupól s hyperbolickými tyčemi a aplikovaným napětím. Siločáry el. pole jsou znázorněny vlevo.

Odtud přímo plyne, že ionty urychlené před vstupem do kvadrupólu ve směru osy z si rychlost podél této osy udržují. Trajektorie iontu bude stabilní pokud hodnota x a y nikdy nedosáhne r_0 , tj. nikdy nenarazí na tyč. Abychom dostali časový průběh x a y , musíme první dvě rovnice zintegrovat. Nebudeme se o to pokoušet (řešení nelze najít ve tvaru známých analytických funkcí, hledá se ve tvaru nekonečných řad), ale využijeme výsledků, které jsou známy pro rovnici šíření vln v membránách. Tuto rovnici sestavil v roce 1966 fyzik Mathieu:

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\xi)u = 0, \quad (1.15)$$

kde u je buď x nebo y . Porovnáním s rovnicemi (1.15), kde si uvědomíme, že potenciál podél x má opačné znaménko jako podél y , dojdeme k následujícím substitucím

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{\omega t}{2} \\ a_u &= a_x = -a_y = \frac{8zeU}{m\omega^2 r_0^2} \\ q_u &= q_x = -q_y = \frac{4zeU}{m\omega^2 r_0^2}. \end{aligned} \quad (1.16)$$

Dvěma druhům řešení (stabilní a nestabilní) Mathieuových rovnic odpovídají dva druhy trajektorií: stabilní a nestabilní znázorněné na obr. 1.9. Ionty s nestabilními drahami budou vykonávat translační pohyb ve směru osy z spolu s příčnými oscilacemi v rovině xy , jejichž amplituda bude exponenciálně s časem narůstat. Po několika oscilačních pohybech iont dopadne na některou ze čtyř elektrod, kde se neutralizuje. Ionty se stabilní trajektorií také vykonávají oscilace kolem osy z , avšak amplituda jejich pohybu nepřekročí za určitých podmínek r_0 a ionty mohou projít kvadrupólem.

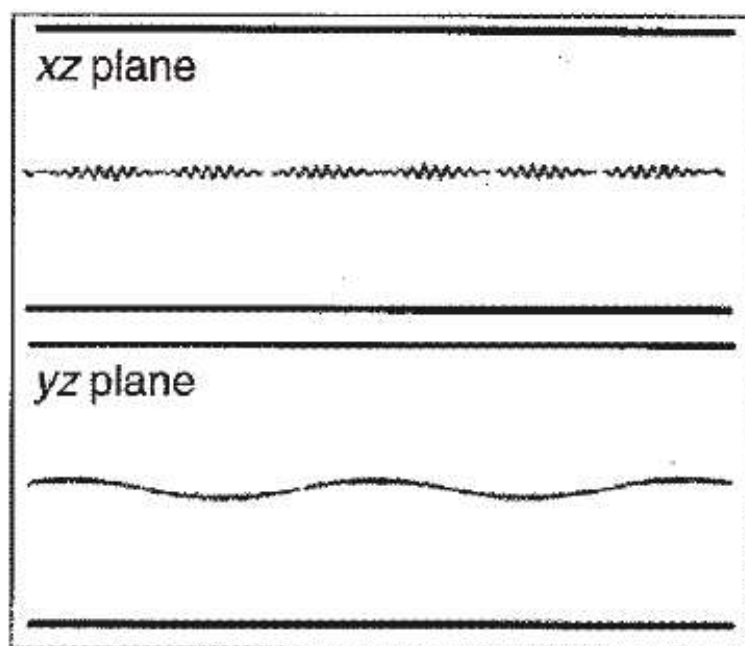
Pro daný kvadrupól je r_0 a $\omega = 2\pi\nu$ konstantní, zatímco U a V jsou proměnné. Pro iont o dané hmotnosti můžeme určit časový průběh x a y v závislosti na U a V . Oblasti stability můžeme reprezentovat v a_u, q_u diagramu (viz obr. 1.10). V těchto oblastech jsou U a V takové, že x a y nedosáhnou hodnot rovných nebo větších než r_0 . V horní části obr. 1.10 jsou ukázány oblasti stability buď pro x nebo y . Překryv těchto dvou diagramů (dole) pak charakterizuje oblast stability podél obou os. Dále budeme mluvit pouze o oblasti označené písmenem A s kladnými hodnotami U . Pracovní oblast A se totiž v hmotnostních spektrometrech obvykle používá s buď kladným nebo záporným U . Vidíme ovšem, že co je patné pro kladné U je symetricky správné i pro U negativní.

Uvažujme rovnice

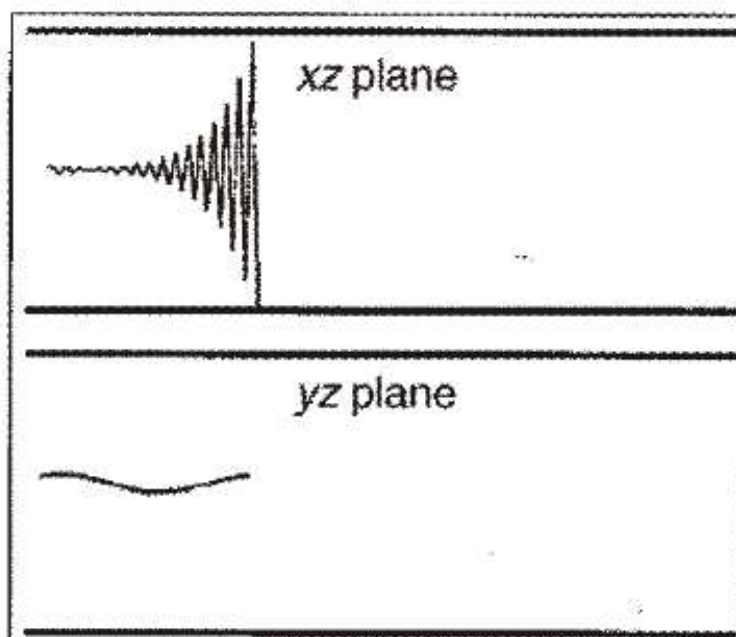
$$\begin{aligned} a_u &= \frac{8zeU}{m\omega^2 r_0^2} \\ q_u &= \frac{4zeV}{m\omega^2 r_0^2}, \end{aligned} \quad (1.17)$$

pak dostáváme

$$\begin{aligned} U &= a_u \frac{m\omega^2 r_0^2}{8e} \\ V &= q_u \frac{m\omega^2 r_0^2}{4e}. \end{aligned} \quad (1.18)$$

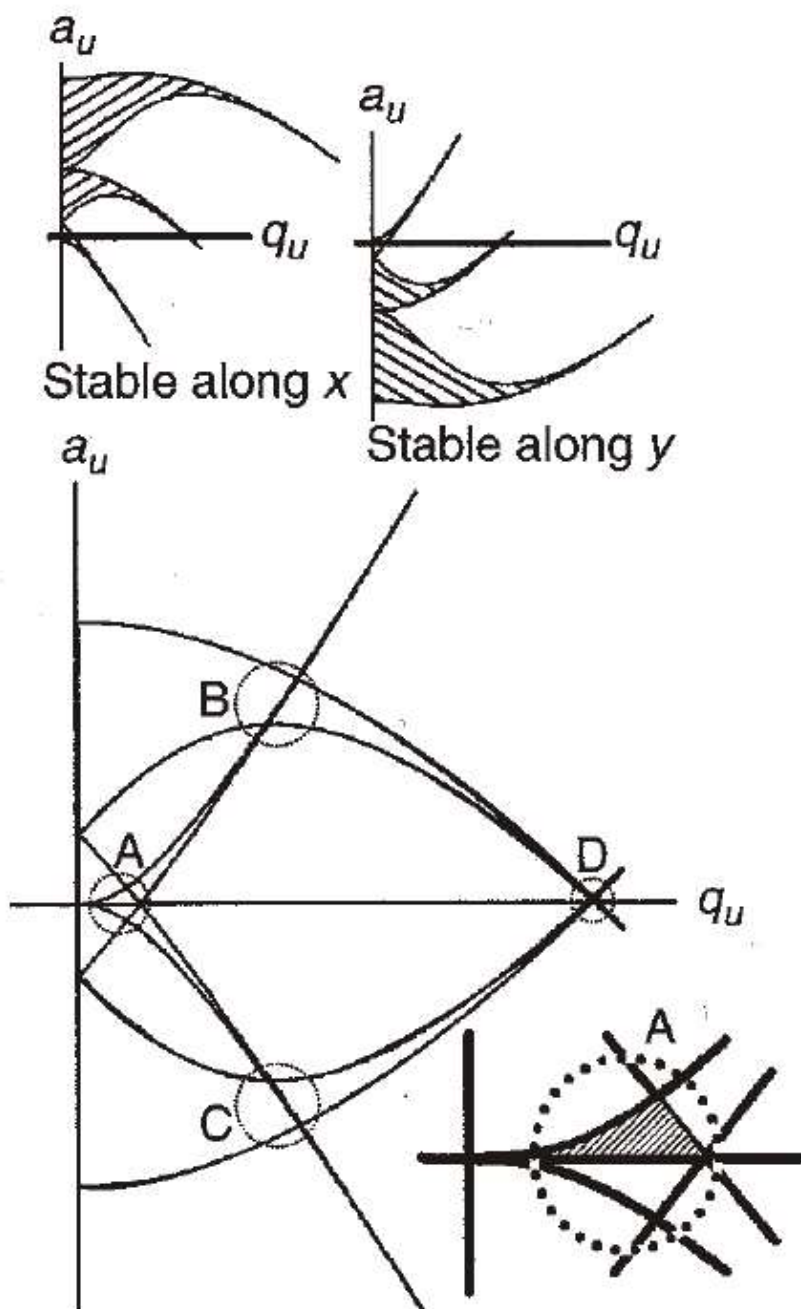


Stable along both x and y



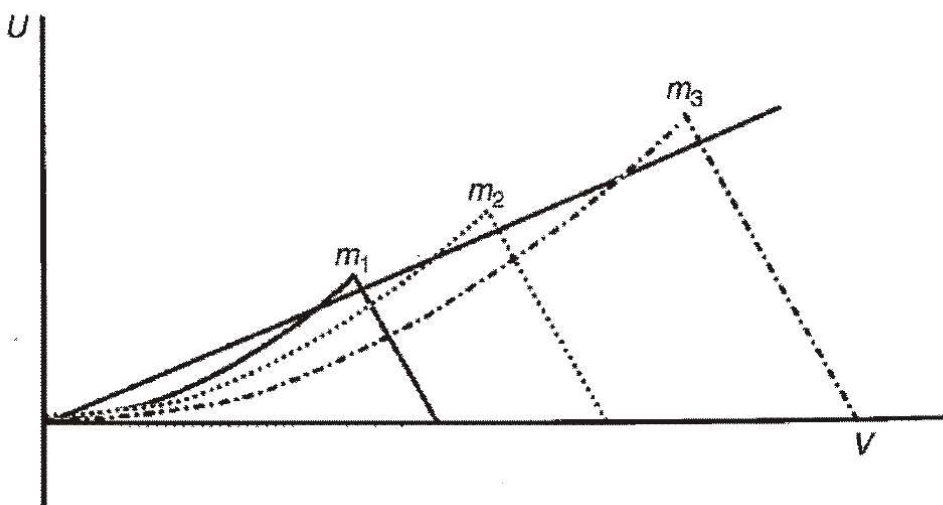
Stable along y , unstable along x

Obrázek 1.9: Stabilní a nestabilní dráhy iontů v kvadrupólu.



Obrázek 1.10: Oblasti stability iontů podél x nebo y (nahore) a podél obou os (dole); u představuje buď x nebo y . Čtyři oblasti stability jsou označeny písmeny A až D a jsou zakroužkovány. V hmotnostních spektrometrech se obvykle používá oblast A (zvětšeno). Oblast kladného stejnosměrného potenciálu je ve zvětšenině vyšrafována.

Poslední členy obou výrazů jsou pro daný kvadrupól konstantní. Vidíme tedy, že přeladění z jednoho m na jiné je ekvivalentní vynásobením konstant a_u a q_u jinou konstantou, což znamená pouze změnu měřítka diagramu zakresleného v souřadnicích U a V . Trojúhelníku podobná oblast A se bude pro různé hmotnosti měnit jako podobné trojúhelníky, což je znázorněno na obr. 1.11. Skenováním přes konstantní U/V detekujeme postupně různé hmotnosti. Pokud tato přímka protíná oblasti stability, je rozlišení tím lepší, čím je její směrnice vyšší.



Obrázek 1.11:

Kapitola 2

Energiová analýza iontů

Analyzátory energie nabitých částic je možno rozdělit do dvou skupin

- analyzátory s brzdícím polem - registrují celkový proud částic z energetického intervalu zdola omezeného brzdícím napětím
- disperzní analyzátory - vybírají částice o určité energii
 - zrcadlové
 - sektorové

Při volbě konkrétního typu analyzátoru jsou posuzovány následující parametry:

- rozlišovací schopnost $R = E/\Delta E$ - udává přesnost určení energie;
- propustnost (světelnost) - ovlivňuje intenzitu výstupního signálu;
- velikost analyzátoru - rozhodující pro umístění ve vakuové komoře;
- složitost zařízení - ekonomický faktor

Výsledné řešení je vždy kompromisem, neboť jednotlivé požadavky mají protichůdný charakter.

2.1 Zrcadlové disperzní analyzátory

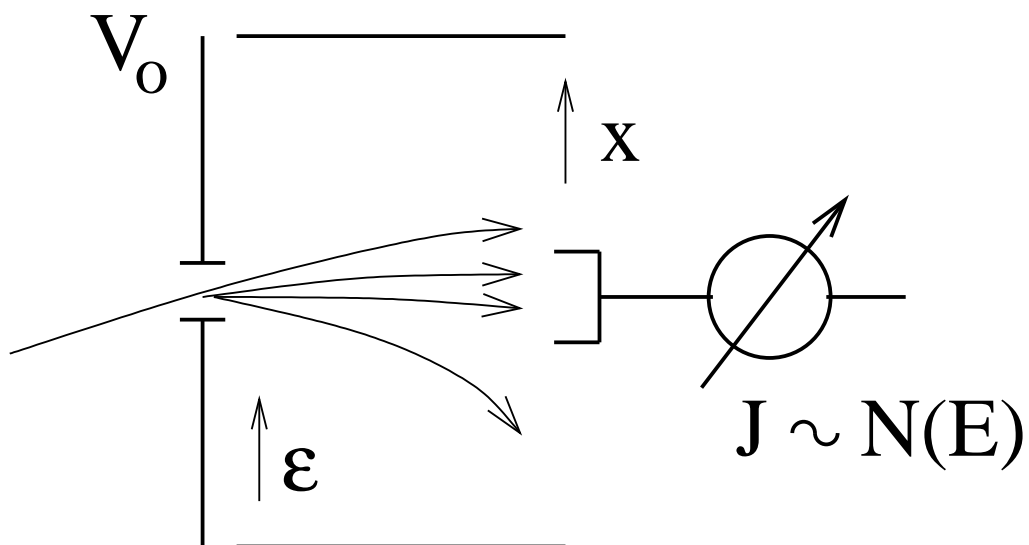
V případě disperzních analyzátorů jsou buď detekovány souřadnice dopadu částic nebo vybírány částice o určité energii E_0 . Analyzační vlastnosti udává disperze $D(E) = E \partial x / \partial E$, tj. veličina představující změnu souřadnice x místa dopadu částice ve výstupní rovině vyvolanou relativní změnou její energie. Spolus s fokusačními vlastnostmi pole určuje rozlišovací schopnost. Rozbor pro jednotlivé typy analyzátorů může ukázat přesné příčiny nepřesného určení energie (překrývání trajektorií částic o různých energiích a různých vstupních souřadnicích, dopad částic o energii E_0 a nesprávném vstupním úhlu mimo výstupní štěrbinu a jejich registraci teprve po přeladění analyzátoru atd.). V obecném případě stačí použít aproximativní vztah

$$R \doteq \frac{2D}{Ms_1 + s_2 + \Sigma}, \quad (2.1)$$

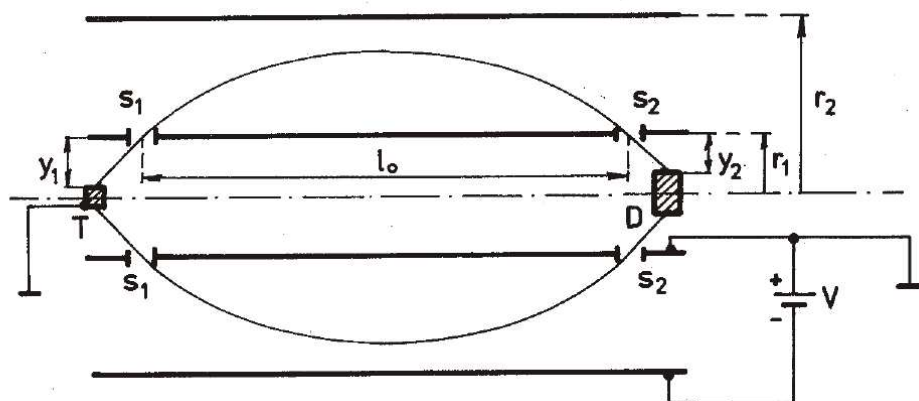
kde s_1 a s_2 jsou velikosti vstupní a výstupní štěrbin, M je zvětšení obrazu vstupní štěrbin (většinou blízké 1) a Σ je rozmazání obrazu vstupní štěrbin v důsledku divergence vstupního svazku. Z výrazu (2.1) je opět zřejmý pokles R s růstem velikosti štěrbin, a to jak přímo ($M s_1 + s_2$), tak zprostředkovaně přes Σ .

U zrcadlových analyzátorů vstupuje svazek do prostoru pole tak, aby protínal jeho siločáry pod úhlem odlišným od $\pi/2$. Složka rychlosti kolmá ke směru pole se zachovává, v_{\parallel} se postupně mění v opačnou \Rightarrow trajektorie souměrná podle osy \parallel s polem. Vstupní a výstupní štěrbina je umístěna v elektrodě nesoucí kladný potenciál. Úhel vstupu je volen s ohledem na polohu zdroje a detektoru. Existují dva základní typy:

- rovinný - dvě rovnoběžné elektrody, fokusace pouze v deflexní rovině; existují dvě uspořádání (a) $\phi_0 = \pi/4$, zdroj a detektor ve vstupní a výstupní štěrbině, (b) $\phi_0 = 30^\circ$, zdroj a detektor vysunuty z oblasti pole.
- cylindrický (CMA) - je tvořen dvěma koaxiálními válci, vnitřní je na kladném potenciálu (viz obr. 2.2). CMA je náročnější na konstrukci i umístění v komoře, má však vysokou propustnost dovolující konstrukci s velmi vysokou rozlišovací schopností \Rightarrow často používaný.



Obrázek 2.1: Schéma disperzního analyzátoru



Obrázek 2.2: Schéma válcového zrcadlového analyzátoru

Kapitola 3

Experiment

3.1 Popis aparatury

Vakuový reaktor, ve kterém budeme provádět experimenty je sférického tvaru s vnitřním poloměrem 245 mm a je zhotoven z nerezové oceli. V reaktoru jsou dvě paralelní elektrody z nerezové oceli, jejichž vzájemná vzdálenost je 57 mm. Horní elektroda je buzena vysokofrekvenčním generátorem popsaném níže. Její průměr je 80 mm a je obemknuta uzemněným stínícím prstencem s vnějším průměrem 100 mm, který zabraňuje rozšiřování výboje nad elektrodu. Vnitřkem horní elektrody skrz štěrbinu v jejím dně je možné napouštět pracovní plyn. Trubice s přívodem plynů je napojena na elektrodu u horní příruby a spojuje reaktor se soustavou elektronických regulátorů průtoku plynu, přičemž každý plyn má vlastní regulátor průtoku, který je připojen přes redukční ventil k vysokotlakým bombám. Spodní elektroda je zeměná a má průměr 100 mm.

Čerpací soustava je umístěna pod spodní elektrodou ve vakuovém vedení kruhového průřezu o vnitřním průměru 153 mm (příruba DN 160 ISO). Základem čerpacího systému je turbomolekulární vývěva firmy Pfeiffer-Vakuum typ TPH 450H. Čerpací rychlost vývěvy udávaná výrobcem je 450 l/s. Tato vývěva je předčerpávána membránovou vývěvou firmy Pfeiffer-Vakuum. Minimální čerpací rychlost membránové vývěvy je 1,8 m³/h při 10 mbar. Mezi čerpací soustavou a reaktorem je umístěn lamelový ventil firmy MKS, který slouží k omezení čerpací rychlosti. Kromě toho je zde i deskový ventil firmy VAT, jenž umožňuje úplné oddělení čerpací soustavy od reaktoru. Pro ještě větší snížení čerpací rychlosti turbomolekulární vývěvy je možné tento deskový ventil uzavřít a reaktor čerpat odbočkou - vakuovým vedením kruhového průřezu o vnitřním průměru 26,2 mm (příruba DN 25 ISO). Kde je umístěn pravoúhlý ventil těsněný vlnovcem (VAT) a motýlkový ventil firmy MKS, kterým je možno regulovat odčerpávání plynu z reaktoru.

Tlak v reaktoru je měřen dvěma manometry: kapacitronem firmy Leybold-Heraus s rozsahem od 0,01 Pa do 133 Pa a Penningovým manometrem firmy Balzers pracující v rozsahu od 10⁻⁷ Pa do 4 Pa. Reaktoru je vybaven také přírubou se skleněným okénkem, kterým je možno výboj přímo pozorovat.

Pro napájení je používán vysokofrekvenční generátor, který pracuje na frekvenci 13,56 MHz a jeho maximální výkon je 50 W. Generátor má padesáti ohmový asymetrický výstup. Proto je pro nejučinnější přenos výkonu třeba přizpůsobit celou zátěž na 50 Ω. K tomuto účelu se používá přizpůsobovací LC člen, který se skládá z proměnného kondenzátoru a cívky. Mezi vř elektrodu a generátor je ještě připojen oddělovací kondenzátor, díky kterému se buzená elektroda během výboje nabíjí na záporný potenciál. Dodávaný výkon

je měřen wattmetrem na generátoru a napětí je měřeno osciloskopem připojeným přímo na vakuovou průchodku elektrody.

K reaktoru je dále připojen spektrometr Plasma Process Monitor 421 (PPM 421), jehož podrobnější popis je v kapitole 3.2. Je vybaven vlastní turbomolekulární vývěvou firmy Pfeiffer-Vakuum typ TMU 065 (čerpací rychlost udávaná výrobcem je 56 l/s) předčerpávanou membránovou vývěvou taktéž od firmy Pfeiffer-Vakuum typ MVP 015 (čerpací rychlost 15 l/min). Mezi vývěvou a spektrometrem se nachází další deskový ventil firmy VAT umožňující rovněž oddělit čerpací soustavu od spektrometru. Maximální tlak, při kterém je spektrometr schopen pracovat, je řádově 10^{-4} Pa. Tlak v PPM 421 je měřen Penningovým manometrem firmy Balzers pracujícím v rozsahu od 10^{-7} Pa do 4 Pa.

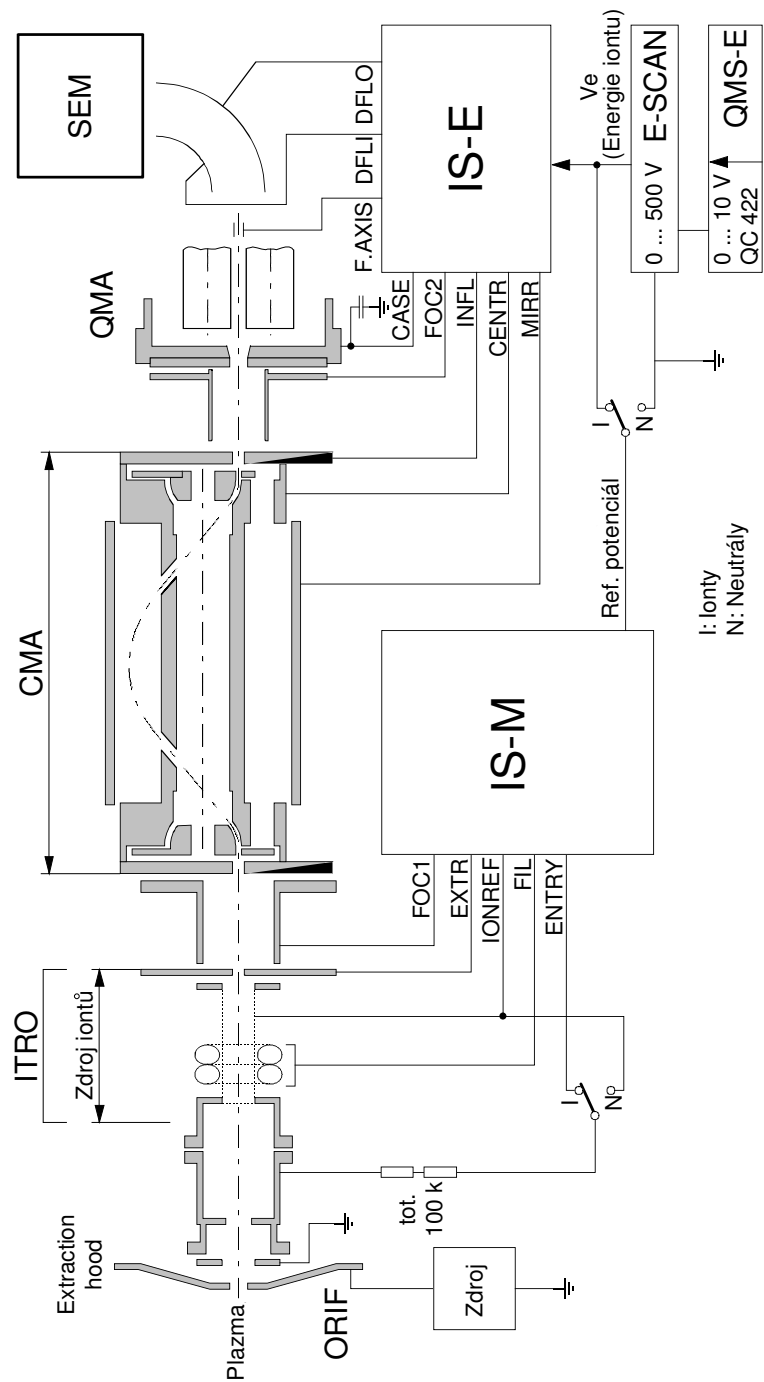
3.2 Popis spektrometru

Experimenty budeme provádět pomocí spektrometru Plasma Process Monitor 421 od firmy Balzers. Podle zvoleného měřicího módu je možné analyzovat buď neutrální plyn (mód neutrální) nebo přímo ionty z plazmatu (mód kladných nebo záporných iontů). Dále je možné měřit energiová spektra (mód energií) nebo hmotová spektra (mód hmotností). Spektrometr PPM 421 se skládá z následujících částí (viz obr. 3.1): vstupní štěrbinu, zdroj iontů a iontově optický systém (ITRO), energiový analyzátor, hmotový analyzátor, násobič a detektor.

Neutrální plyn a ionty z plazmatu jsou získávány z reaktoru přes $50 \mu\text{m}$ štěrbinu, na níž je možné přivést nezávislým zdrojem extrakční napětí. Ionty prošlé vstupní štěrbinou jsou nejprve urychleny nebo zpomaleny napětím vstupní čočky (ENTRY). Pokud máme v úmyslu zkoumat neutrální plyn je vstupní čočka ENTRY vodivě spojena s ionizační komorou (IONREF), čímž je dosaženo odfiltrování iontů z plazmatu. V tomto případě se parametr ENTRY zvláště nenastavuje. V měřicím módu iontů je dalším parametrem vstupní iontové optiky napětí ITRO. V měřicím módu neutrální je nutné použít vnitřní iontový zdroj. Zde je neutrální plyn ionizován elektrony vyletujícím ze žhaveného IrPt vlákna. Důležitým parametrem měření je emisní proud žhaveným vláknem (FIL), napětí urychlující elektrony (CATH C - není znázorněno na obr. 3.1) a napětí urychlující vzniklé ionty (IONREF). Ionty ať už přímo z plazmatu nebo vzniklé ve zdroji iontů jsou extrahovány čočkou EXTR a fokuzovány čočkou FOC1 na vstupní štěrbinu energiového analyzátoru.

Energiový analyzátor vybere ze svazku pouze částice o určité energii. V našem případě je použit cylindrický zrcadlový analyzátor (CMA¹). Ten patří do skupiny disperzních analyzátorů, v nichž je rozhodující změna směru trajektorie nabitých částic. Analyzátor je tvořen dvěma soustřednými válci, vnitřní válec je na kladném potenciálu (CENTR) a vnější na záporném (MIRR). Válcová symetrie dovoluje v ideálním případě přijímat analyzované částice v celém rozsahu 360° , ve skutečnosti je ovšem tento úhel menší. Ionťový svazek vstupující do CMA analyzátoru je odkloněn napětím INFL a trajektorie iontů protíná stěnu vnitřního válce pod úhlem blízkým úhlu $\varphi_0 = 42^\circ 18, 5'$, při kterém dochází k nejlepší fokuzaci. Ionty jsou odkláněny napětím MIRR a ty, které mají energii odpovídající transmisní energii analyzátoru danou rozdílem napětí CENTR a MIRR vycházejí druhou štěrbinou ve vnitřním válci ven z energiového analyzátoru. Pomocí čočky FOC2 jsou pak fokuzovány na vstupní štěrbinu hmotového analyzátoru.

¹Cylindrical Mirror Analyzer



Obrázek 3.1: Schéma Plasma Process Monitoru 421.

Hmotový analyzátor je iontově optické zařízení, které ze směsi iontů vyděluje nabitě částice podle jejich měrných nábojů, tj. podle poměru hmotnosti ku náboji. Ve spektrometru PPM 421 je použit kvadrupólový hmotový analyzátor (QMA²), který byl poprvé navržen W. Paulem [?] v roce 1953. Jedná se o hmotový spektrometr se stabilní dráhou [?]. Funkce těchto typů spektrometru je založena na okolnosti, že za daných podmínek se po stabilních drahách pohybují pouze ionty s daným měrným nábojem. Pouze ty dopadají na iontový kolektor a jsou registrovány, zatímco ostatní ionty se pohybují po drahách nestabilních. Takové ionty záhy opustí pracovní prostor analyzátoru a dopadnou na některou z elektrod, kde jsou neutralizovány a odčerpány z aparatury. Kvadrupólový hmotový analyzátor je založen na pohybu iontů v poli dlouhého čtyřelektrodového kondenzátoru přičemž v ideálním případě by elektrody měli mít hyperbolický profil, ale v praxi se používají tyče kruhového průřezu. Elektrody jsou propojeny tak, že vždy protilehlé tyče jsou na společném potenciálu. Elektrické pole má dvě složky: statickou a superponovanou vysokofrekvenční. Pohybové rovnice pro toto uspořádání se nazývají Mathieuovy diferenciální rovnice. Vyplývá z nich, že ionty postupují osou kvadrupólu s konstantní rychlostí a zároveň vykonávají příčné oscilace. Nestabilní dráhy přísluší iontům vykonávajícím příčné oscilace s narůstající amplitudou a dopadají na některou z elektrod nebo na stěny okolo kvadrupólu, které jsou na potenciálu CASE. Dalším z parametrů hmotového analyzátoru je napětí na ose kvadrupólu F.AXIS. Separace iontů podle jejich měrného náboje je uskutečněna změnou amplitudy vysokofrekvenčního napětí.

Po výstupu iontů z hmotového analyzátoru jsou tyto odkloněny o 90° pomocí napětí DFLI a DFLO a urychlovány vysokým napětím řádu keV na první “konverzní” dynodu násobiče (SEM³). Počet vyražených elektronů je násoben na dalších dynodách násobiče a získaný signál je pak zaznamenáván vhodným detektorem. Spektrometr PPM 421 obvykle pracuje v režimu počítání iontů, takže signál představuje počet částic detekovaných za jednotku času (cps⁴).

3.2.1 Software

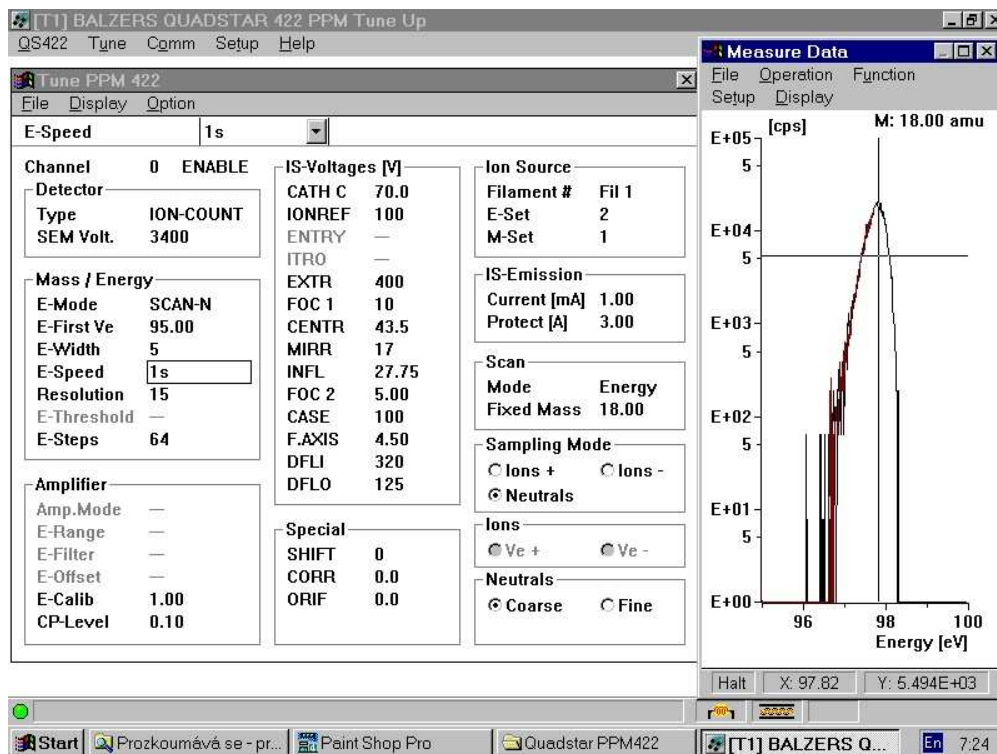
Při měření a zpracování výsledků jsme používali software od firmy Balzers Quadstar. Konkrétně pak programy Tune Up, Measure a DispSav. Program Tune Up (viz obr. 3.2) umožňuje: zapínání/vypínání napětí na násobiči a emisního proudu, nastavení parametrů hmotového a energiového analyzátoru, přepínání mezi měřícími módy (ionty, neutrály, energie a hmotnost), rychlé prozkoumání hmotového nebo energiového spektra. Nastavení parametrů je možné ukládat pod čísla konfigurací E-SET (parametry IS-M) a M-SET (parametry IS-M), kde E-SET ukládá hodnoty následujících parametrů: CENTR, MIRR, INFL, FOC2, CASE, F.AXIS, DFLI, DFLO a CORR a M-SET ukládá hodnoty: CATH C, IONREF, ENTRY, ITRO, EXTR, FOC1, Emission a Protect.

Samotné měření jsme prováděli v programu Measure, jenž umožňuje ukládání měřených dat v digitální podobě, ale neumožňuje již měnit kompletní nastavení spektrometru. Výsledná data jsme prohlíželi v programu DispSav (Display saved values), který je umí konvertovat do ASCII formátu umožňujícího jejich následné zpracování.

²Quadrupole Mass Analyzer

³secondary electron multiplier

⁴count per second



Obrázek 3.2: Ukázka programu Tune Up

3.3 Postup při měření

Měření, která budeme provádět, lze rozdělit do dvou celků, hmotová analýza neutrálů a energiová analýza iontů. Přičemž před měřením energiových spekter okalibrujeme energiovou škálu spektrometru PPM.

Při měření musíme dát pozor, po zapnutí emise, na zvětšení tlaku ve spektrometru, protože při tlaku větším než 10^4 Pa a a zapnutém násobiči hrozí poškození spektrometru.

3.3.1 Hmotová analýza

Po započítí měření je nutné v módu neutrálů zapnout napětí na násobiči a emisní proud (v módu iontů stačí zapnout pouze napětí na násobiči). Programem Tune Up musíme najít vhodnou kombinaci všech parametrů spektrometru, tak abychom získali dostatečný signál. Při výběru parametrů se řídíme testovacím protokolem firmy Balzers dodaným se spektrometrem. Parametry pro měření jsou uloženy pod zadanými čísly E-SET a M-SET. Použijeme konfigurace E,M-SET [1,1] a [2,1], jejichž hodnoty jsou v tabulce 3.1.

Před každým měřením hmotových spekter je třeba zjistit energii, na níž je signál maximální a na níž tedy budeme hmotové spektrum měřit. Proto zvolíme nejprve nějakou fixní hmotnost (většinou 18 amu, tj. voda, protože se v aparatuře vždy vyskytuje) a proměříme energiové spektrum. Zjištěnou hodnotu energie nastavíme pro měření hmotového spektra. Tato měření provedeme v programu Measure.

Při měření použijeme pro regulaci tlaku dva režimy buď statický nebo průtokový. Ve statickém režimu uzavřeme reaktor od čerpacího systému, napustíme zkoumaným plynem (do 6 Pa). Změnu tlaku provedeme postupným odčerpáváním po zvoleném kroku

parametr	hodnota	
	E,M-SET [1,1]	E,M-SET [2,1]
CATH C	70	70
IONREF	100	100
EXTR	400	400
FOC 1	10	10
CENTR	24,5	43,5
MIRR	10	17
INFL	16	27,75
FOC 2	4	5
CASE	100	100
F.AXIS	4,5	4,5
DFLI	320	320
DFLO	125	125

Tabulka 3.1: Parametry konfigurace [1,1] a [2,1] ve voltech pro měření neutrálů.

tlaku. V průtokovém režimu budeme do reaktoru napouštět plyn o známém průtoku, který odpovídá určitému tlaku tzn. regulací průtoku budeme regulovat i tlak v reaktoru. Pro každý z nastavených tlaků naměříme hmotové spektrum, jenž budeme měřit ve dvou cyklech s krokem 0,01–0,02 amu, v rozsahu hmotností od 0 do 50 amu.

3.3.2 Kalibrace energiové škály

V případě spektrometru PPM je energie detekovaných částic definována relativně k referenčnímu napětí, tudíž musíme přístroj okalibrovat. K tomuto účelu je potřeba použít ionty se známou energií. Nastavením parametrů: IONREF = 0, EXTR = 0 a EMIS- SION = 0,1 mA je zajištěno vytvoření iontů s energií 0 eV. Je-li amplituda signálu příliš malá, je nutné zvětšit hodnoty parametrů (my použijeme EXTR = 10 a EMIS- SION = 0,2 mA). Naměřené maximum energetického rozdělení takto získaných iontů pak ukazuje na energiové stupnici nulu.

3.3.3 Energiová analýza

Měření provádíme v módu iontů a energií. Do čerpaného reaktoru napouštíme plyn (dusík) o jistém průtoku, jenž nastavíme elektronickým regulátorem. Poté zapneme vf generátor a tím přivedeme na buzenou elektrodu napětí. Pokud bude tlak v reaktoru relativně nízký, nepodaří se vf napětím výboj zapálit a bude nutné použít Teslův generátor přes skleněné okno. Postupně budeme měnit výkon od 5 W až do 45 W. Pro jednotlivé výkony změříme v programu Measure energiové spektrum dusíku a zapíšeme hodnoty U_{bias} a U_{rf} z osciloskopu.

3.4 Úlohy praktika

Tlak ve spektrometru nesmí při zapnutém násobiči překročit 10^{-5} bar (tj. 10^{-3} Pa)!

Vzhledem k saturaci PPM je vhodné nastavit maximální úroveň signálu pod $2 \cdot 10^6$ cps.

společný úkol: Na začátku měření zjistěte složení zbytkové atmosféry.

1) Měření rozdělovacích funkcí energie iontů ve vodíkovém plazmatu

Úloha je (s výjimkou počátečního pozorování zbytkové atmosféry) zaměřená na ionty. Na několika typech vodíkových iontů je možné díky jejich nízké hmotnosti dobře pozorovat základní vlastnosti rozdělovacích funkcí energie iontů (dále IED). V úvodu si studenti navíc vyzkouší ladění iontové optiky spektrometru.

Úkol: Zjistěte, jaké ionty jsou přítomné ve vodíkovém plazmatu. Naměřte a pokuste se vysvětlit tvar IED. Studujte závislost počtu iontů dopadajících do spektrometru a tvaru IED na výkonu dodávaném do plazmatu. Pro srovnání zjistěte také tvar IED při nižším tlaku.

Pozn.: Před měřením výkonové závislosti se pokuste naladit nastavení kvadrupólového hmotnostního spektrometru tak, aby jednotlivé čáry hmotnostního spektra iontů měly jediné maximum. V této části úlohy doporučuji měnit měřený tvar čáry pomocí parametru F. AXIS (viz obr.) a maximální citlivost spektrometru ladit pomocí ostatních parametrů hmotnostního filtru (CASE, příp. FOC2) a deflektoru (DFLI, DFLO).

2) Částice v plazmatu reaktivní směsi dusíku a kyslíku

Úloha umožňuje sledovat děje probíhající v reaktivním plazmatu. Studenti se při ní dostanou jak k pozorování neutrálních produktů plazmatu, tak i ke studiu kladných iontů.

Úkol: Studujte chování koncentrace neutrálních částic a kladných iontů ve směsi dusíku a kyslíku v závislosti na výkonu dodávaném do plazmatu. Naměřte pro dva různé poměry průtoků dusíku a kyslíku (při stejném tlaku) a získané dvě série výsledků srovnajte.

Pokud úlohu měří dvojice studentů, pak jeden student zpracuje chování neutrálních částic (vč. zbytkové atmosféry) a druhý chování kladných iontů.

3) Studium disociace dusíkových molekul v plazmatu

Úkol: Sledujte chování koncentrace volných dusíkových atomů v závislosti na výkonu dodávaném do plazmatu. Naměřte pro dva různé tlaky. Pro jednu hodnotu výkonu změřte také IED částic N^+ a N_2^+ .

Úloha vyžaduje pečlivost, protože při vyhodnocování je nutné zjistit, jak velká část signálu příslušejícího volným dusíkovým atomům odpovídá atomům vzniklým disociační ionizací molekul N_2 uvnitř spektrometru a jakou část signálu skutečně tvoří volné atomy letící z plazmatu.