

ЭФФЕКТ НАСЫЩЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ВТОРИЧНОЙ ЭМИССИИ В УМНОЖИТЕЛЯХ НА ОСНОВЕ МИКРОКАНАЛЬНЫХ ПЛАСТИН

© 2022 г. К. С. Ершов^{a,*}, С. А. Кочубей^b, А. В. Бакланов^a

^a Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3

^b Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13

*e-mail: kershov93@gmail.com

Поступила в редакцию 02.03.2022 г.

После доработки 11.05.2022 г.

Принята к публикации 17.06.2022 г.

Обнаружена сильная зависимость формы времяпролетного масс-спектра от величины сигнала при детектировании ионов вторичным электронным умножителем на основе микроканальной пластины. Ионы создавались при фотоионизации атомов, генерируемых при лазерном испарении металлов. Полученные результаты указывают на то, что этот эффект связан с насыщением чувствительности детектора и особенно сильно проявляется при регистрации поступательно холодных ионов. Этот эффект может приводить к большим искажениям масс-спектра при использовании времяпролетной масс-спектрометрии в сочетании с молекулярно-пучковым отбором проб.

DOI: 10.31857/S0032816222060039

ВВЕДЕНИЕ

Времяпролетная масс-спектрометрия (TOF MS – Time-of-flight mass spectrometry) [1], а также ее модификация – так называемый метод визуализации карт скоростей (VMI – Velocity Map Imaging) [2] широко используются в различных химических и фотохимических экспериментах. При этом наиболее часто используемым в данных экспериментальных методах детектором, а в случае VMI и единственным, является вторичный электронный умножитель на основе микроканальных пластин (МКП). В данной работе показано, что при использовании такого детектора могут возникать существенные искажения вида масс-спектра, связанные с эффектом насыщения чувствительности детектора, что может иметь место и при невысоком уровне измеряемого сигнала.

В работе [3] исследовался механизм фотодиссоциации гексакарбонила вольфрама $W(CO)_6$ с использованием времяпролетной масс-спектрометрии и измерения карт скоростей фотофрагментов. При этом регистрировались фотоионы атомов вольфрама и был обнаружен большой изотопный эффект в пользу легких изотопов вольфрама. В данной работе были предложены два возможных объяснения наблюдаемого изотопного эффекта: 1) разная эффективность фотодиссоциации изотопсодержащих молекул гексакарбонила вольфрама под действием излучения

4-й гармоники Nd-YAG-лазера; 2) разная эффективность фотоионизации на атомных переходах для разных изотопов вольфрама.

В данной работе рассмотрен “изотопный эффект”, возникающий в результате искажения сигнала при регистрации времяпролетных масс-спектров с помощью умножителей вторичных электронов на основе МКП. Полученные нами результаты показали, что наблюдаемый эффект связан с насыщением чувствительности детектора. Этот вывод подтвержден и представленными в данной работе результатами для атомов титана. Результаты этих экспериментов, а также анализ природы данного эффекта и его количественные оценки представлены ниже.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Схема экспериментальной установки изображена на рис. 1. Молекулярный сверхзвуковой пучок формировался с помощью импульсного клапана. Атомы вольфрама или титана генерировались в результате лазерного испарения металла с поверхности титанового или вольфрамового стержня, расположенного рядом со срезом сопла клапана. Испарение осуществлялось излучением 2-й/4-й гармоники импульсного (7 нс) твердотельного Nd³⁺:YAG-лазера (Lotis ТП LS-2137).

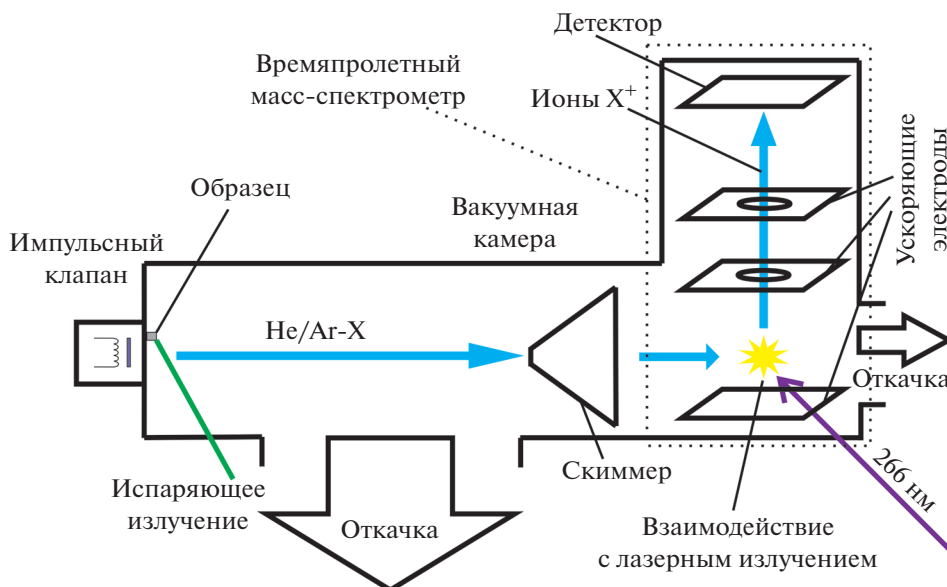


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. X – атомы титана и вольфрама.

В качестве газа-носителя использовались гелий и аргон. Энергия испаряющего лазерного импульса варьировалась в пределах 10–56 мДж.

На расстоянии 50 мм от среза сопла расположена коническая диафрагма (скиммер), которая вырезает центральную часть пучка диаметром 3 мм. Атомы, распространяющиеся в центральной части пучка, достигают области взаимодействия с лазерным излучением, где происходит их фотоионизация. Для этого используется четвертая гармоника лазера Nd³⁺:YAG (Lotis TII LS-2137). Образовавшиеся ионы вытягиваются электрическим полем в сторону детектора. Электрическое поле создается плоскими пластинами с круглыми отверстиями, на которые подается напряжение. Электроды выполняют роль электростатических линз, причем фокальная плоскость системы этих линз совпадает с плоскостью детектора. В результате угловое распределение ионов по скоростям переводится в пространственное распределение на детекторе, т.е. ионы с одинаковой поперечной по отношению к направлению вытягивания компонентой скорости попадают в одну точку на поверхности детектора.

Ионы регистрируются с помощью детектора, состоящего из двух МКП шевронной сборки, и анода – люминесцентного экрана (Hamamatsu F2225-21P и МКП 50-12 Vaspik). Сигнал регистрируется с помощью осциллографа Keysight DSO-X 2022A.

ВРЕМЯПРОЛЕТНЫЕ МАСС-СПЕКТРЫ ИОНОВ ВОЛЬФРАМА И ТИТАНА ПРИ ЛАЗЕРНОМ ИСПАРЕНИИ

При регистрации времяпролетных масс-спектров ионов вольфрама и титана мы наблюдали сильное отклонение соотношения изотопных пиков от отношения, соответствующего их природному содержанию, в пользу легких изотопов. В данной работе аналогичный эффект наблюдался и при лазерном испарении вольфрама, а также и титана.

Времяпролетный масс-спектр ионов вольфрама при разной энергии возбуждающего лазерного импульса представлен на рис. 2. Как видно, при увеличении энергии ионизирующего лазерного импульса амплитуда сигнала всех пиков изотопов вольфрама возрастает, а соотношение этих пиков меняется аналогично наблюдаемому нами ранее в работе [3] при фотодиссоциации молекул гексакарбонила вольфрама, а именно: значительное относительное увеличение пика легкого изотопа ¹⁸²W по сравнению с изотопами ¹⁸⁴W и ¹⁸⁶W. При уменьшении энергии ионизирующего лазерного импульса величина “изотопного” эффекта уменьшается, распределение амплитуд пиков стремится к природному содержанию.

Такой же эффект наблюдался и в эксперименте, в котором менялась энергия импульса другого лазера, производящего испарение металлической мишени. При этом увеличивалось количество испаренного вольфрама и соответственно возрастала концентрация его атомов в молекулярном пучке. Результаты этого эксперимента представлены на рис. 3. Видно, что при увеличении concentra-

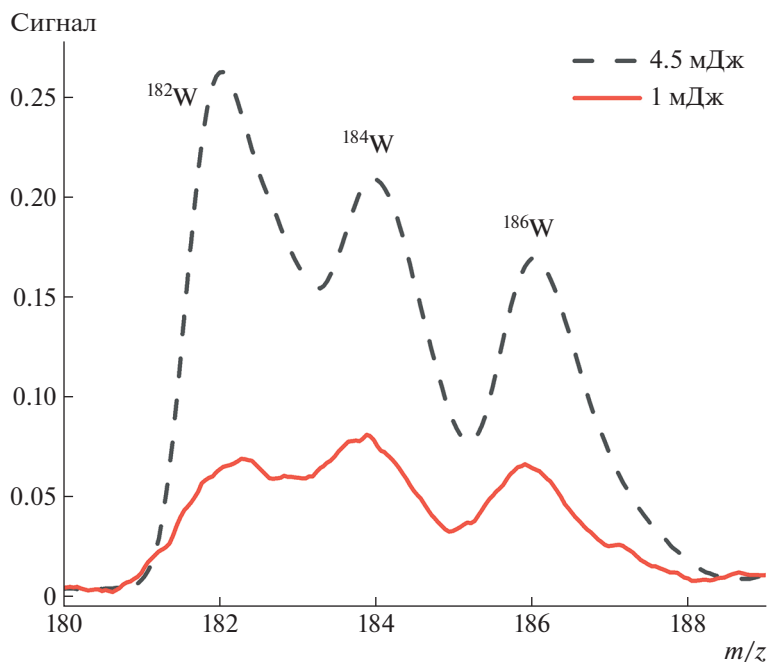


Рис. 2. Времяпролетный масс-спектр атомов вольфрама, генерируемых при лазерном испарении вольфрама, при разной энергии ионизирующего лазерного импульса.

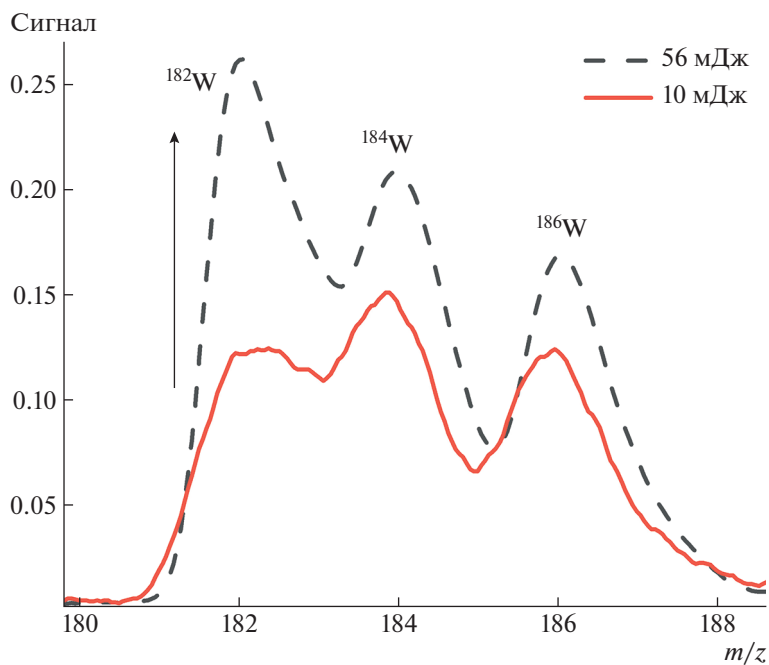


Рис. 3. Времяпролетный масс-спектр атомов вольфрама, генерируемых при испарении вольфрама, при разной энергии испаряющего лазерного импульса.

ции атомов вольфрама соответственно растет интегральный сигнал от всех изотопов, но при этом амплитуды пиков более легких изотопов растут быстрее.

Кроме того, оказалось, что соотношение изотопных пиков меняется и просто при изменении напряжения питания вторичного электронного умножителя. Результаты этого эксперимента

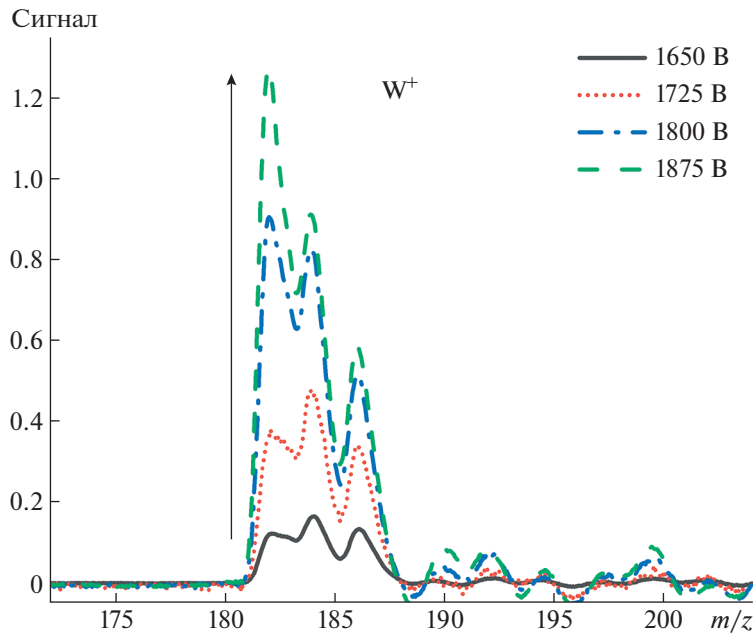


Рис. 4. Зависимость изотопной структуры масс-пика атомов W от напряжения на МКП.

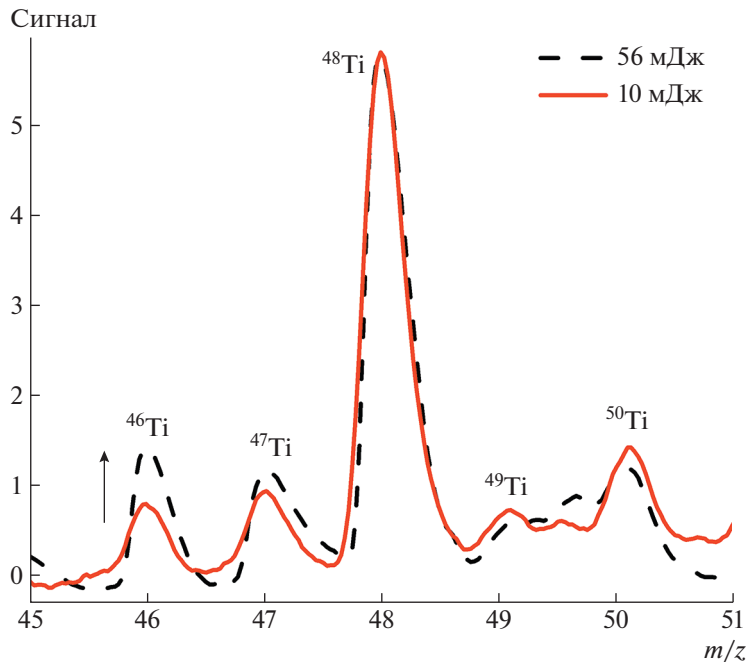


Рис. 5. Времяпролетный масс-спектр атомов Ti, генерируемых при лазерном испарении титана.

представлены на рис. 4. Увеличение сигнала сопровождается изменением соотношения изотопных пиков в пользу легких изотопов.

Такой же эффект наблюдается при фотоионизации атомов титана, генерируемых в результате испарения титана, где также “изотопный” эффект проявляется при больших амплитудах сиг-

нала (рис. 5). При этом при увеличении энергии импульса испаряющего лазера происходит непропорциональное увеличение амплитуды изотопных пиков: пики легких изотопов увеличиваются больше, чем пики более тяжелых изотопов.

Таким образом, этот эффект наблюдается для каждого из двух исследованных металлов и при

каждом из двух использованных методов генерации атомов металла. Эффект имеет пороговый характер по величине сигнала, причем величина порога различается для разных способов генерации. Ниже обсуждается природа этого эффекта.

ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ МКП-ДЕТЕКТОРА

Далее мы называем этот эффект “псевдоизотопным”, поскольку он должен иметь место не только для изотопных пиков во времяпролетном масс-спектре, но и для произвольных пиков, недалеко отстоящих друг от друга по времени прилета на детектор. Мы полагаем, что этот “псевдоизотопный” эффект связан с насыщением чувствительности детектора, в качестве которого используется вторичный электронный умножитель на основе сборки, состоящей из двух МКП. Схематическое изображение одной пластины и принцип усиления сигнала в МКП-детекторе показаны на рис. 6. МКП являются структурами, состоящими из большого числа стеклянных каналов, внутренняя поверхность которых покрыта проводящим слоем с большим коэффициентом вторичной эмиссии. Когда ион попадает в канал, он выбивает из стенки электроны, ускоряющиеся электрическим полем и опять соударяющиеся со стенкой канала и выбивающие вторичные электроны. Многократное повторение этого процесса приводит к усилению сигнала.

В настоящей работе использовались два детектора: МКП 50-12 (компания Баспик) шевронного типа, диаметр каналов 12 мкм, рабочий диаметр МКП 44 мм, коэффициент усиления 10^7 , сопротивление МКП $5 \cdot 10^7 - 2 \cdot 10^8$ Ом [5]; а также детектор ионов F2225-21P (Microchannel plate assembly) фирмы Hamamatsu, диаметр каналов 12 мкм, рабочий диаметр МКП 42 мм, коэффициент усиления 10^6 , сопротивление около $4 \cdot 10^7$ Ом, емкость пластин 140 пкФ [4]. Важной для дальнейшего обсуждения является такая характеристика используемых МКП, как коэффициент прозрачности — отношение суммарной площади входных отверстий всех каналов к рабочей площади всей пластины, в нашем случае этот коэффициент для обоих детекторов равнялся 0.5. Из приведенных выше параметров пластин следует, что плотность числа каналов использованных МКП составляла $4.4 \cdot 10^3$ мм⁻². На рис. 7 приведена схема включения времяпролетного масс-спектрометра и детектора ионов.

При регистрации ионов на каналах МКП остается заряд, что приводит к заметному изменению исходного распределения потенциалов между входом и выходом этих каналов, поэтому канал, который зарегистрировал ион, а также близко расположенные каналы на некоторое время (“мертвое время”) теряют чувствительность [6, 7].

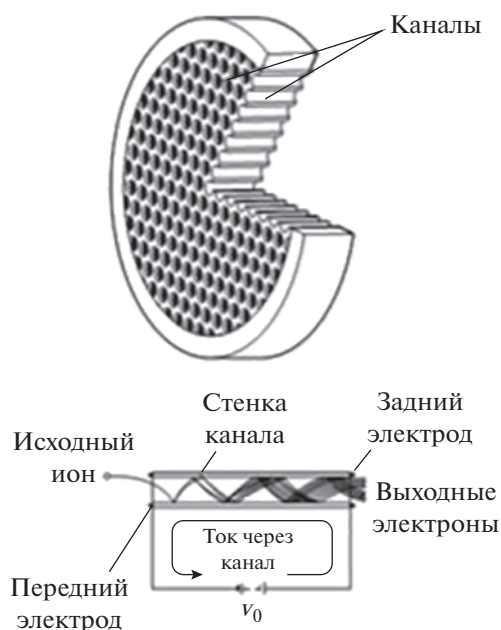


Рис. 6. Схематическое изображение и принцип работы вторичного электронного умножителя на основе МКП [4].

Это падение чувствительности тем больше, чем больше амплитуда первого пика.

Величина заряда одного конкретного канала, в котором произошла регистрация иона, определяется коэффициентом усиления детектора, т.е. напряжением питания. Полный же нескомпенсированный заряд участка пластины, на который падает регистрируемый поток ионов, будет равен сумме зарядов всех каналов, которые участвовали в регистрации, т.е. числу зарегистрированных ионов. Мы провели некоторые оценки. Количество регистрируемых ионов оценили равным отношению площади регистрируемого сигнала к площади усредненного шумового импульса. Исходя из этого, получили, что исследуемый эффект наблюдался уже при сигналах, равных 200-м зарегистрированным ионам. При этом площадь детектора, на которую падал поток регистрируемых ионов, была примерно 5 мм². Площадь оценивали визуально, по светящемуся пятну на люминофоре анода МКП-сборки. Таким образом, полное число каналов в рабочей зоне равнялось примерно $2 \cdot 10^4$. Это на два порядка больше, чем число регистрируемых ионов. Отсюда можно сделать вывод, что один канал, зарегистрировавший ион, не только сам на какое-то время теряет чувствительность, но также снижает чувствительность около ста соседних каналов.

Через время $\tau = RC$ заряд МКП компенсируется от источника питания. Как правильно оценить величину $\tau = RC$? Точный количественный ответ дать сложно.

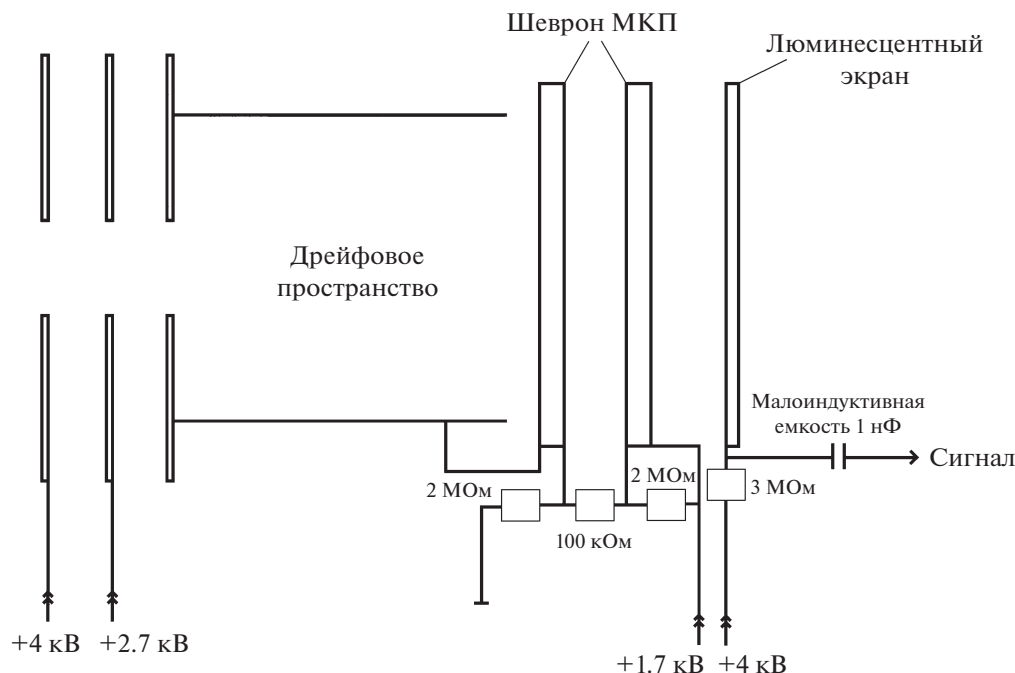


Рис. 7. Схема включения времяпролетного масс-спектрометра и детектора ионов.

Если считать, что при регистрации каждого изотопного пика используется вся рабочая поверхность МПК (или значительная ее часть), то емкость МПК $C \approx 10^{-10}$ Ф, а R определяется сопротивлением внешнего делителя, т.е. $R \approx 10^6$ Ом. Таким образом, получаем $\tau = RC \approx 10^{-4}$ с, что является явно завышенной оценкой. Правильно, по-видимому, для оценки “мертвого” времени учитывать локальный характер насыщения сигнала, так как ионы изотопов вольфрама в условиях наших экспериментов попадают на небольшой по площади участок поверхности МПК. В наших экспериментах для W^+ площадь пятна на поверхности детектора составляла примерно 5 мм^2 , т.е. емкость регистрирующего участка детектора в 300 раз меньше емкости всей МПК. Во столько же раз должна уменьшиться и постоянная времени восстановления работоспособности детектора, что дает оценку $\tau \approx 3 \cdot 10^{-7}$ с.

По-видимому, и эта оценка времени релаксации детектора к рабочему состоянию завышена, так как кроме времени полной компенсации заряда, возникающего при регистрации от источника питания, должна существовать более быстрая начальная стадия растекания этого заряда по поверхности пластины и частичной его компенсации зарядом соседних участков. Этот процесс может иметь существенное значение в случае локального характера регистрации сигнала.

Подобный “псевдоизотопный” эффект наблюдался также в работе [8], где регистрирова-

лись ионы Ag^+ , а также в работе [9], где регистрировались изотопы ионов Si и C [9]. В отличие от работ [8, 9], в наших экспериментах этот эффект был выражен гораздо сильнее.

Наличие “мертвого времени” – известный эффект в работе МПК. Оценки этого времени в разных работах сильно различаются. Например, в работе [8] “мертвое время” оценивалось авторами равным не менее чем 300 нс, что совпадает с нашей оценкой по емкости для локального участка. В работе [10] авторы оценили время восстановления одного канала в 37.5 мс. Особо следует отметить работу [11], где была сделана попытка измерить напрямую величину “мертвого времени”, для чего использовалась техника двоянных импульсов. В отличие от нашей и других цитированных выше работ, первичные электроны создавались световым импульсом, который засвечивал все 10 каналов МПК, использующихся в эксперименте, измеренное “мертвое время” получилось равным 50 мкс. В случае же ионного сигнала, даже если для регистрации используется малая область МПК, далеко не все каналы будут насыщаться полностью. По этой причине чувствительность пластины не должна “проседать” до нуля. При оценке времени релаксации в этом случае следует учитывать перетекание заряда между соседними каналами. Следует отметить, что даже самое малое из оцениваемых значений “мертвого времени”, равное 300 нс, соответствует значительному диапазону масс ионов. Например, в условиях наших экспериментов этот временной

интервал соответствует диапазону масс 20 а.е.м, начиная с массы самого легкого изотопа ^{180}W . Таким образом, этот эффект может существенно искажать масс-спектры, регистрируемые с помощью времяпролетного спектрометра.

Следует отметить, что имеется повышенная вероятность проявления данного эффекта в экспериментах с молекулярно-пучковым отбором проб, как это имеет место в наших экспериментах. Дело в том, что в молекулярном пучке поперечная поступательная температура атомов и молекул очень мала и составляет единицы кельвина. Ионы создаются в малой области ионизации, образованной пересечением лазерного и молекулярного пучков. Из-за малой поступательной температуры ионов образующееся ионное облако не “расплывается” за время движения ионов к детектору. В результате ионы попадают на детектор в область небольшого размера, что приводит к достаточно высокой плотности прилетающих ионов. Результатом этого является насыщение чувствительности детектора локально в этой области детектора. Поэтому при молекулярно-пучковом отборе проб этот эффект может проявляться уже при небольших уровнях сигнала. При более высокой поступательной температуре ионов за время дрейфа к детектору пучок будет заметно расходиться и попадать на всю или значительную часть поверхности детектора. В этом случае эффект насыщения чувствительности будет иметь место при больших значениях регистрируемого сигнала. Для контроля наличия этого эффекта следует проверять неизменность отношения изотопных пиков или других близко расположенных по массе пиков при различных уровнях сигнала. Понижение уровня сигнала обеспечивается уменьшением количества генерируемых ионов, например уменьшением энергии лазерного импульса при фотоионизации или уменьшением напряжения питания детектора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при детектировании времяпролетных масс-спектров ионов вторичным электронным множителем на основе МКП необходимо иметь в виду, что при потоке ионов на детектор, соответствующем примерно 10^{-2} ионов на канал, могут возникать искажения соотношения пиков с близкими массами. Искажение возникает в связи с тем, что после регистрации иона на поверхности детектора чувствительность детектора в месте регистрации восстанавливается в течение некоторого времени (“мертвое” время). Поэтому прилетающий с задержкой по времени, меньшей, чем “мертвое” время, ион большей массы регистри-

руется детектором с меньшей чувствительностью. Это “мертвое” время оценено равным 300 нс. Необходимость контроля этого эффекта особенно актуальна при использовании времяпролетной масс-спектрометрии в сочетании с молекулярно-пучковым отбором проб. В этом случае низкая поступательная температура ионов приводит лишь к незначительному “расплыванию” ионного облака на пути его дрейфа к детектору и, как следствие, к относительно высокой локальной плотности ионов, попадающих на поверхность детектора. К такому же эффекту приводит и наличие фокусирующей электронной оптики в масс-спектрометре. Для контроля наличия этого эффекта достаточно проверять неизменность отношения изотопных пиков или других близко расположенных по массе пиков при разных уровнях сигнала.

БЛАГОДАРНОСТИ

К.С. Ершов и А.В. Бакланов (ИХКГ СО РАН) благодарят Министерство науки и высшего образования РФ за финансовую поддержку в рамках государственного задания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wiley W.C., McLaren I.H.* // Rev. Sci. Instrum. 1955. Т. 26. № 12. С. 1150. <https://doi.org/10.1063/1.1715212>
2. *Eppink A.T.J.B., Parker D.H.* // Rev. Sci. Instrum. 1997. Т. 68. № 9. С. 3477. <https://doi.org/10.1063/1.1148310>
3. *Ershov K.S., Kochubei S.A., Baklanov A.V.* // J. Phys. Chem. A. 2019. Т. 123. № 36. С. 7751. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b06793>
4. Hamamatsu Photonics. MCP (microchannel plate) and MCP assembly 2016. URL: http://www.hamamatsu.com/resources/pdf/etd/MCP_TMCP0002E.pdf
5. Baspic Microchannels technology. Детектор с МКП 50-12. URL: https://baspik.com/images/product/pdf/mcp_d_50-12.pdf
6. *Cho D.J., Morris G.M.* // SPIE. 1988. Т. 976. С. 172. <https://doi.org/10.1117/12.948543>
7. *Sharma A., Walker J.G.* // Rev. Sci. Instrum. 1992. Т. 63. № 12. С. 5784.
8. *Stephan T., Zehnpfenning J., Benninghoven A.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1994. Т. 12. № 2. С. 405. <https://doi.org/10.1116/1.579255>
9. *Stephan T., Heck P.R., Isheim D., Lewis J.B.* // Int. J. Mass. 2015. Т. 379. С. 46. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2014.12.006>
10. *Дмитриев В.Д., Лукьянов С.М., Пенионжкевич Ю.Э., Самтаров Д.К.* // ПТЭ. 1982. № 2. С. 7.
11. *Giudicotti L., Bassan M., Pasqualotto R., Sardella A.* // Rev. Sci. Instrum. 1994. Т. 65. № 1. С. 247. <https://doi.org/10.1063/1.1144791>