

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Московский Физико-технический институт
(государственный университет)»

На правах рукописи

УДК 533.9

МАЛЮТИН Александр Евгеньевич

ИОННЫЕ ИСТОЧНИКИ ПОЛЕВОГО ТИПА
ИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Специальность 01.04.08 – «Физика плазмы»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Долгопрудный – 2008

Работа выполнена на кафедре Общей и экспериментальной физики
ГОУВПО «Рязанский государственный радиотехнический университет»

Научный руководитель кандидат физико-математических наук
Овсянников Николай Петрович

Официальные оппоненты доктор технических наук,
профессор Горбатов Дмитрий Николаевич

кандидат физико-математических наук
доцент Чадаев Николай Николаевич

Ведущая организация Всероссийский научно-исследовательский
институт оптико-физических измерений

Защита диссертации состоится «26» ноября 2008 года в 17³⁰ на заседа-
нии диссертационного совета Д 212.156.06 при Московском физико-
техническом институте по адресу: 117393, г. Москва, ул. Профсоюзная,
д. 84/32, корпус В-2.

Отзывы направлять по адресу: 141700, Московская область,
г. Долгопрудный, Институтский пер., д. 9, МФТИ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского
физико-технического института.

Автореферат разослан «20» октября 2008 года

Учёный секретарь
диссертационного совета
к.т.н., доцент

Н.П. Чубинский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В настоящее время масс-спектрометрия, особенно в сочетании с хроматографией, является основным методом анализа состава сложных смесей органических соединений. Область применения хромато-масс-спектрометрии очень широка и включает такие области знаний как экологический контроль, медицину, нефтехимию и др.

Перспективным направлением развития масс-спектрометрии является поиск новых методов ионизации и разработка эффективных ионных источников. Особую роль среди методов ионизации в последнее время стала играть мягкая ионизация, позволяющая получить масс-спектры с увеличенной долей крупных ионных фрагментов, которые являются более информативными при анализе масс-спектра. К числу таких методов относятся полевая ионизация и ионизация в коронном разряде при атмосферном давлении.

Полевая ионизация имеет целый ряд достоинств, таких как отсутствие нагретых частей, высокие динамические характеристики и возможность квантово-механического анализа спектра. Для получения полевой ионизации в современных источниках используются одиночные иглы, а так же нити и лезвия.

Знание состава ионного компонента, получающегося при давлении, близком к атмосферному, необходимо при решении многих научных задач. Наиболее информативным методом определения ионного состава в этих задачах является масс-спектрометрия с транспортировкой ионов из атмосферы в вакуум. Одним из наиболее перспективных новых источников этого типа является ионный источник атмосферного давления на положительном коронном разряде. В настоящее время существует два типа конструкции таких источников, в которых используется игольчатый коронирующий электрод с прямым или обратным потоком газа.

Несмотря на достоинства ионных источников полевого типа, их применение ограничено вследствие малых величин создаваемых ими ионных токов (порядка единиц и долей нА), что приводит к низкой чувствительно-

сти этих источников. Поэтому задача повышения ионных токов таких источников является актуальной.

Цель работы

Экспериментальное исследование физических процессов полевой ионизации молекул и ионизации в коронном разряде на многоострийных электродах на основе углеродных волокон для повышения токов ионных источников с мягкой ионизацией.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе решались следующие задачи:

- разработка методик изготовления многоострийных матричных электродов на основе пучков углеродных волокон;
- исследование параметров ионного потока полевой ионизации и разработка конструкции полевого ионного источника с многоострийным электродом на основе углеродных волокон, обеспечивающей высокий коэффициент использования пробы;
- исследование процесса горения положительного коронного разряда в проточной системе разрядной камеры и разработка её оптимальной геометрии, обеспечивающей вывод максимально возможного потока ионов пробы через сопло ионного источника;
- разработка конструкции ионного источника атмосферного давления на положительном коронном разряде с многоострийным электродом на основе углеродных волокон, обеспечивающей высокий коэффициент использования пробы;
- разработка системы транспортировки ионов в вакуумную камеру масс-спектрометра и ионно-оптической системы формирования ионного пучка, обеспечивающего проведение достоверного масс-спектрометрического анализа.

Достоверность полученных результатов подтверждается:

- использованием калиброванных стандартных измерительных приборов и стационарных источников питания;
- достаточным объемом экспериментальных данных;
- соответствием результатов экспериментов теоретическим сведениям и расчётам.

Научная новизна

1. Разработан способ ввода пробы вдоль пучка углеродных волокон матричного многоострийного электрода ионного источника, позволяющий увеличить эффективность ионизации пробы газа.

2. Разработана и экспериментально проверена математическая модель полевого ионного источника с многоострийным электродом на основе углеродных волокон.

3. Доказана возможность термолиза ионов, полученных в ионном источнике атмосферного давления на положительном коронном разряде при их дрейфе в разрядной камере.

4. Проведён газодинамический расчёт системы транспортировки ионов, выводимых из сопла разрядной камеры в вакуумную камеру масс-спектрометра.

5. Установлено, что в масс-спектре ионов источника атмосферного давления на положительном коронном разряде преобладают осколочные ионы с малой степенью дефрагментации, что облегчает анализ масс-спектра.

Практическая ценность

1. Разработана проточная система ввода пробы газа вдоль пучка углеродных волокон матричного многоострийного эмиттера в область ионизации, позволяющая повысить эффективность использования пробы.

2. Разработана математическая модель полевого ионного источника, позволяющая рассчитывать параметры выходного ионного пучка.

3. Разработана конструкция разрядной камеры, обеспечивающая существенное увеличение выводимого потока ионов пробы в газе-носителе и значительную их термолизацию.

4. Разработана система транспортировки ионов, выводимых из сопла разрядной камеры в вакуумную камеру масс-спектрометра, использующая газодинамическую и электростатическую фокусировку ионного пучка.

Научные положения и результаты, выносимые на защиту

1. Разработанный способ формовки многоострийного матричного электрода на основе углеродных волокон в отрицательном коронном разряде приводит к увеличению эффективной эмитирующей поверхности на два

порядка при незначительном (порядка 20%) уменьшении формфактора и обеспечивает долговременную стабильность работы электрода.

2. Предложена и экспериментально подтверждена трёхуровневая модель полевого ионного источника на основе пучков углеродных волокон, позволившая получить функцию, аппроксимирующую угловое распределение плотности тока выходного ионного потока.

3. Использование для полевой ионизации многоострийного матричного электрода на основе углеродных волокон с проточной системой ввода пробы газа позволяет получать ионные токи органических соединений на уровне $1 \div 100$ нА, что на порядок выше, чем у полевых ионных источников на основе карбидизированной вольфрамовой нити, в то время как ионный ток газа-носителя гелия не превышает 0,01 нА.

4. Разработанная конструкция ионного источника атмосферного давления с многоострийным матричным электродом на основе углеродных волокон с проточной системой ввода пробы газа позволяет получать ионные токи порядка нескольких десятков нА.

5. В ионном источнике на коронном разряде при атмосферном давлении происходит значительная их термализация: на выходе источника максимум энергораспределения соответствует энергии величину 0,3 эВ при разности потенциалов коронирующий электрод–выходная диафрагма 10 кВ, ширина энергораспределения составляет при этом 0,4 эВ.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались на международных и российских научно-технических конференциях:

- 43rd International Field Emission Symposium. Moscow, 1996;
- 45th International Field Emission Symposium. Irbid, Jordan, 1998;
- 2000 IEEE. International Vacuum Electron Sources Conference. Orlando, USA, 2000;
- 39 Научно-техническая конференция в Рязанской государственной радиотехнической академии. РГРТА, г. Рязань, 2006 г;
- 40 Научно-техническая конференция в Рязанском государственном радиотехническом университете. РГРТУ, г. Рязань, 2008 г.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и библиографического списка; изложена на 186 листах машинописного текста, содержит 76 рисунков и 2 таблицы; библиографический список включает 111 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель и определено общее направление исследований. Приведены научная новизна, практическая ценность и положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен обзор известных данных по ионным источникам, в которых используется мягкая ионизация.

Приведён краткий обзор по существующим методам ионизации и продемонстрированы достоинства методов мягкой ионизации в источниках полевого типа, такие как:

- 1) отсутствие каких-либо нагретых до высокой температуры частей, способных привести к термическому распаду лабильных органических соединений;
- 2) в масс-спектрах практически всегда присутствует интенсивная линия молекулярного иона, что значительно облегчает идентификацию, так как дает нам молекулярную массу исследуемого соединения;
- 3) масс-спектры просты по своему составу и для их описания довольно точно применим квантово-механический подход;
- 4) повышение величины напряженности поля приводит к обогащению масс-спектров линиями осколочных ионов.

Кратко рассмотрены существующие источники полевой ионизации, острыми электродами в которых выступают одиночные иглы, нити или лезвия, и наиболее распространённый ионный источник Беккея, на основе карбидизированной вольфрамовой нити. Показаны недостатки этих источников, такие как сложность подготовки и недостаточная механическая прочность эмиттеров, а также малый ионный ток.

Дан краткий обзор существующих источников ионизации при атмосферном давлении (ИИАД) на коронном разряде. Рассмотрены наиболее

распространённые прямоточная и противоточная конструкции. Обсуждаются основные проблемы этих источников: недостаточная эффективность ионизации и сложность ввода ионов в вакуумную камеру масс-спектрометра.

Ставятся конкретные задачи, решаемые в работе.

Во-первых, для повышения эффективности ионизации и стабильности ионного тока источника ионов требуется разработать новую конструкцию полеобразующего электрода, обеспечивающую высокие ионизационные свойства за счёт реализации проточной схемы. Требование к химической инертности приводит к необходимости использования для изготовления электрода углеродных материалов. Кроме того, желательно, чтобы данная конструкция могла использоваться как в полевых автоионизационных источниках, так и в ИИАД. Необходимо провести исследования эмиссии полеобразующего электрода, на основании чего разработать методику его изготовления, достаточно простую и, в то же время, обеспечивающую долговременную стабильность его параметров.

Во-вторых, для создания чувствительного и стабильного автоионизационного источника требуется разработать новое устройство узла ионизации, обеспечивающего высокий коэффициент использования пробы, что потребует проведения теоретического моделирования и экспериментального исследования параметров ионного потока, выходящего из узла ионизации. На основании этих исследований необходимо разработать ионно-оптическую систему, что требуется для его использования в составе масс-спектрометра.

В-третьих, для создания ионного источника атмосферного давления на коронном разряде необходимо провести исследования условий горения положительного коронного разряда в потоке газа в разрядной камере ограниченных размеров, на основании которых разработать геометрию разрядной камеры. Кроме того, необходимо провести исследование энергетического распределения ионов, выходящих из разрядной камеры. Для разработки конструкции второй (сепарационной) камеры ИИАД требуется провести исследования её газодинамических свойств.

Вторая глава посвящена разработке методик изготовления многоострижных электродных систем проточного типа на основе углеродных волокон, предназначенных для использования в ионных источниках с мягкой ионизацией и экспериментальному исследованию их параметров.

В начале даётся краткий обзор углеродных материалов, на основании которого обосновывается выбор углеродных волокон для создания многоострижных электродных систем проточного типа, показывается необходимость армирования пучков углеродных волокон для обеспечения механической прочности электродной системы.

В работе создавались и исследовались два типа многоострижных электродов: армированных металлической и диэлектрической матрицей. Металлическая матрица создавалась электролитическим осаждением меди. Для изготовления диэлектрической матрицы использовались остеклованные пучки углеродных волокон. Подробно описаны методики их изготовления.

Для повышения эффективности ионизации и стабильности параметров разработана методика формовки многоострижного электрода. Формовка проводилась методом катодного распыления в отрицательном коронном разряде наиболее выступающих острий пучка углеродных волокон, при этом достигалась максимальная площадь эмитирующей поверхности и равномерность распределения токовой нагрузки при горении коронного разряда на большую часть углеродных волокон. Для обеспечения формовки была разработана экспериментальная установка. Процесс формовки контролировался визуально с использованием оптического микроскопа. Катодное распыление продолжалось до снижения длины пучка углеродных волокон до величины 0,5 мм. Вследствие этого в результате формовки значительно уменьшается разброс параметров отдельных электродов. Сравнительный анализ фотографий, сделанных на оптическом микроскопе, показывает, что после формовки огибающая пучка углеродных волокон приближается к эквипотенциальным поверхностям макроскопического поля, следовательно, уменьшается взаимная экранировка волокон и задействуется большее количество эмиссионных центров.

Рассматривается экспериментальное исследование параметров много-острижных электродов проточного типа на основе углеродных волокон. Исследование проводилось по методике Мюллера-Янга, основанной на предположении, что параметры электрода (формфактор β и эффективная эмитирующая поверхность $S_{\text{эфф}}$), определенные из уравнения Фаулера-Нордгейма в автоэмиссионном режиме, являются справедливыми и в случае полевой ионизации на том же электроде:

$$\beta = -0,683 \frac{\varphi^{3/2}}{\text{tg } \alpha}; \quad (1)$$

$$S_{\text{эфф}} = \frac{I(\varphi)}{A\beta^2 U^2} \exp \left[\frac{B\varphi^{3/2} \theta(y)}{\beta U} \right] \quad (2)$$

Мюллер и Янг оценивают точность определения параметров по полевой эмиссии в $\pm 15\%$.

Для проведения сравнительных испытаний экспериментальных много-острижных электродных систем с различными способами армирования разработан универсальный макет катодно-модуляторного узла. Результаты автоэмиссионных испытаний сведены в таблицу. Из представленных результатов можно видеть, что предложенные способы армирования пучков углеродных волокон, повышая их механическую прочность, не приводят к существенному снижению эмиссионных параметров пучков углеродных волокон. Измерение эмиссионных параметров до и после формовки показывает, что эффективная эмитирующая поверхность увеличивается на два порядка при незначительном уменьшении формфактора. Это значительно уменьшает токовую нагрузку на отдельные волокна, следовательно, уве-

Таблица

Тип многоострижного электрода	β , 10^4 см^{-1}	$S_{\text{эфф}}$, 10^{-10} см^2
неармированные волокна ПАН Т-300	6,6	8
Металлическая матрица	5,5	5
Стеклянная матрица до формовки	6,9	3
Стеклянная матрица после формовки	5,0	100

личивает стабильность характеристик и срок службы многоострийных электродов.

В процессе эксперимента также проводилось исследование долговременной стабильности работы всех рассматриваемых типов многоострийных электродов.

Для многоострийных электродов из неармированных волокон наблюдалась нестабильность, выражающаяся в резких скачках напряжения и кратковременных замыканиях, следовавших через произвольные промежутки времени, которые могут быть объяснены вырыванием наиболее выступающих углеродных волокон. После разборки модуляторного узла на выходной сетке в микроскоп наблюдались обломки углеродных волокон.

Для многоострийных электродов из армированных волокон во всем рабочем диапазоне указанной выше нестабильности не наблюдалось, отсутствовало также и загрязнение сетки обломками углеродных волокон. Однако для неформованных электродов наблюдалось скачкообразное повышение рабочего напряжения на небольшую величину в режиме стабилизации тока. Напряжение возрастало на 20-30 % в течение первого часа работы электрода, затем рост напряжения замедлялся, хотя и продолжался все время испытаний эмиттера (10 часов). Для формованных многоострийных электродов наблюдалась долговременная стабильность – рабочее напряжение в режиме стабилизации тока оставалось постоянным все время испытаний.

Третья глава посвящена разработке конструкции узла ионизации и ионно-оптической системы полевого автоионизационного источника с многоострийным электродом на основе углеродных волокон; теоретическому и экспериментальному исследованию параметров ионного потока, создаваемого этим источником; исследованию эффективности ионизации органических соединений в разработанном источнике.

Для теоретического анализа узла ионизации автоионизационного источника с многоострийным электродом на основе углеродных волокон была разработана математическая модель этой системы. Основные положения этой модели:

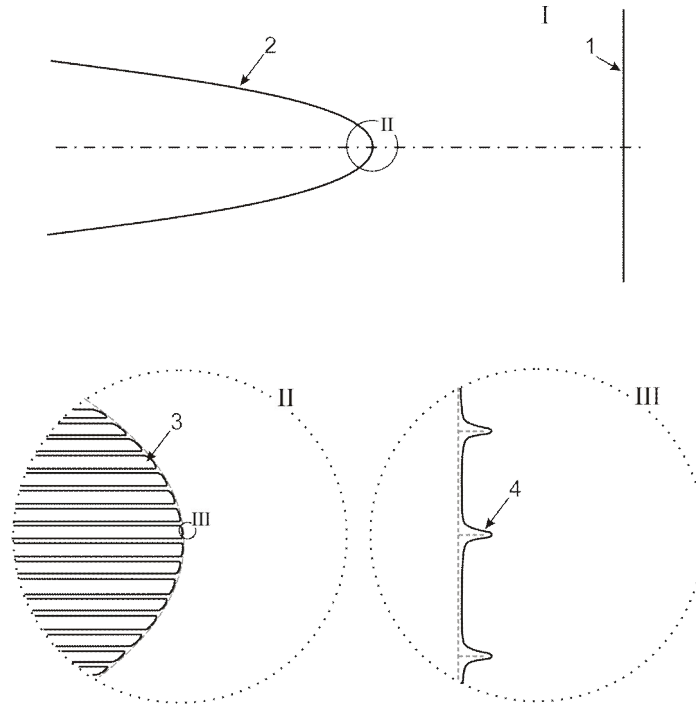


Рис. 1. Структурные уровни многоострийной электродной системы на основе углеродных волокон.

- I – макроструктура; II – мезоструктура; III – микроструктура;
 1 – выходная сетка ионного источника
 2 – пучок углеродных волокон;
 3 – углеродное волокно;
 4 – фибрилла.

1. Электродная система разделяется на три подсистемы, в соответствии с характерными размерами полеобразующих элементов (рис. 1). Первый уровень системы – макроструктура (I) – образован сеткой 1 и огибающей пучка углеродных волокон 2 и имеет характерный размер порядка 0,1 мм. Второй уровень системы – мезоструктура (II) – образован углеродными волокнами 3, торцы которых соответствуют огибающей 2, и имеет характерный размер порядка 7 мкм, что соответствует диаметру углеродных волокон. Третий уровень системы – микроструктура (III) – образован отдельными выступами на поверхности торца углеродного волокна (фибриллами), которые являются эмиссионными центрами, и имеет характерный размер порядка 100 Å. Таким образом видно, что характерные размеры каждой подсистемы различаются на 2-3 порядка, что и оправдывает раздельное их рассмотрение.

2. Ионный или электронный пучок на выходе источника можно рассматривать как эмиссионное изображение поверхности многоострийного электрода, и структура пучка будет соответствовать структуре электриче-

ского поля. Наибольшее значение для ионного источника имеет усреднённое угловое распределение плотности тока в пучке.

3. В результате формовки огибающая пучка углеродных волокон примет форму эквипотенциальной поверхности в системе тонкое остриё – плоскость.

4. Пренебрегая мезоструктурой, образованной углеродными волокнами, так как она мало сказывается на интересующем нас усреднённом угловом распределении, будем рассматривать совокупность макро- и микроструктур – выступы на поверхности огибающей пучка.

5. При рассмотрении поля микроструктуры будем считать поверхность эмиссионного центра эквипотенциальной поверхностью системы «ребро на плоскости» и не будем учитывать взаимную экранировку фибрилл.

На основе этих положений, вводя нормировку расстояний и потенциала, таким образом, чтобы нормированная напряжённость на бесконечности была единичной, с помощью метода конформных отображений для нормированного потенциала в микроструктуре можно получить выражение:

$$V(x, y) = \sqrt{\frac{\sqrt{(x^2 - y^2 + h^2)^2 + (2xy)^2} - (x^2 - y^2 + h^2)}{2}} \quad (3)$$

Численное моделирование движения заряженных частиц в этом поле показало существование максимальной скорости разлёта ионного пучка, создаваемого эмиссионным центром. Зависимость нормированного значения этой скорости от высоты фибриллы аппроксимируется простой формулой, получаемой методом линейной регрессии:

$$v_{\max} = 1,255h^{0,459} \quad (4)$$

В рассматриваемой модели напряжённость поля макроструктуры может быть найдена решением уравнения Лапласа в системе вытянутых эллипсоидальных координат вращения:

$$U(v) = U_0 \frac{\ln\left(\frac{(1+v)/(1-v)}{(1+v_0)/(1-v_0)}\right)}{\ln\left(\frac{(1+v_0)/(1-v_0)}{(1+v_0)/(1-v_0)}\right)}, \quad \text{где} \quad (5)$$

$$v(r, z) = \sqrt{\left((F^2 + r^2 + z^2) - \sqrt{(F^2 + r^2 + z^2)^2 - 4F^2 z^2} \right) / 2F^2},$$

а F – фокусное расстояние.

На основании моделирования движения заряженных частиц, образовавшихся на отдельных эмиссионных центрах, в поле макроструктуры:

1) показано, что угловой размер пучка, создаваемого отдельным эмиссионным центром на выходе источника, мал, и общее угловое распределение выходного пучка определяется положением эмиссионных центров;

2) получено аналитическое выражение зависимости угла вылета заряженной частицы из источника от координаты вылета в плоскости выходной сетки

$$\alpha(R) = a(1 - e^{-bR}), \quad (6)$$

необходимое для разработки ионно-оптической системы формирования ионного пучка, пригодного для ввода в масс-анализатор;

3) получено угловое распределение плотности тока в выходном пучке и функция, его аппроксимирующая:

$$j = j_0 \exp(-a\alpha^3). \quad (7)$$

Так как предложенная модель предполагает определённые упрощения, было проведено экспериментальное исследование параметров создаваемого источником пучка заряженных частиц, результаты которого позволяют судить об адекватности модели. Для этого была разработана универсальная система, представляющая собой автоионный микроскоп с усилителем яркости изображения на основе микроканальной пластины.

Для определения углового распределения проводился анализ эмиссионного изображения эмитирующей части полевого источника, которое визуально наблюдалось на люминесцентном экране и фотографировалось цифровой фотокамерой (рис. 2). Предельный угол отклонения заряженных частиц в пучке составляет угол порядка 30° (рис. 3), что является значительной величиной и предъявляет высокие требования к ионно-оптической системе ввода пучка в масс-анализатор.

Для исследования тонкой структуры потока частиц разработана методика компьютерной обработки эмиссионного изображения эмитирующей части полевого источника с целью получения более контрастного изображения, выделения пиков малой интенсивности, образованных отдельными эмиссионными центрами, и определения числа эффективных эмитирующих центров. По результатам исследования число таких центров на рабо-

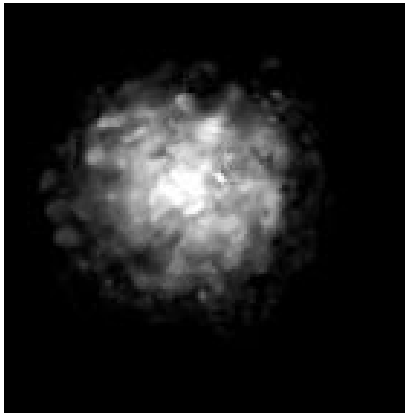


Рис. 2. Фотографии эмиссионного изображения многоострийного матричного электрода на основе углеродных волокон

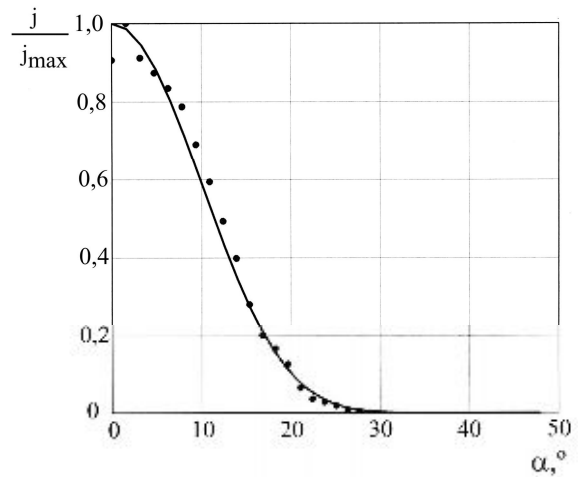


Рис. 3. Угловое распределение плотности тока в выходном пучке ионного источника: сплошная линия – результаты моделирования, точки – экспериментальные данные

чей поверхности пучка углеродных волокон составило величину порядка $6 \cdot 10^4$.

Результаты теоретического анализа и экспериментального исследования параметров потока ионов, выводимых из блока ионизации автоионного источника послужили исходными данными для численного моделирования ионно-оптической системы ввода ионов в масс-анализатор. Моделирование производилось методом граничных элементов и показало, что необходимые для масс-анализа параметры выходного потока ионов могут быть достигнуты применением сочетания гиперболической линзы, являющейся коллиматором, и зум-линзы (трёхэлементной иммерсионной линзы), служащей для преобразования энергии ионов. При этом приходится ограничивать вводимый в коллиматор ионный поток углом отклонения 20° , что привело к уменьшению полного ионного тока только на 10 %.

Для исследования эффективности ионизации в автоионном источнике была разработана экспериментальная установка для анализа равновесной паровой фазы веществ. Органические соединения вводились в потоке газа носителя через капиллярную колонку длиной 20 м и внутренним диаметром 0,3 мм. Полученные вольт-амперные характеристики полевой ионизации исследуемых органических соединений приведены на рис. 4. Из анализа этих данных сделаны следующие выводы.

Во-первых, во всем используемом диапазоне напряжений, как и ожидалось, отсутствовал фоновый ток ионов газа-носителя — гелия. А это оз-

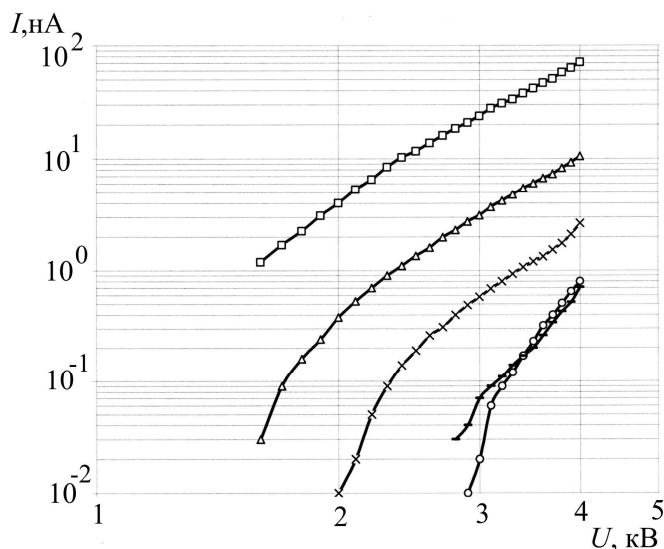


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики полевого ионизации органических соединений:
 □ — ацетон; Δ — бензол; × — циклогексан; O — этанол; — — тетрахлорметан.

начает, что при одинаковом числе ионов пробы значительно снижается пространственный заряд, создаваемый преимущественно ионами газа-носителя. Этот факт является чрезвычайно важным для ряда масс-анализаторов.

Во-вторых, ионные токи соответствующих органических соединений на порядок выше, чем у полевых ионных источников на основе карби-

дизированной вольфрамовой нити.

Четвертая глава посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию процесса горения коронного разряда в потоке газа в разрядной камере ограниченных размеров и энергораспределения выводимых ионов, а также разработке конструкции и экспериментальному исследованию ионного источника атмосферного давления на положительном коронном разряде с многоострийным электродом на основе углеродных волокон.

Разработанные многоострийные электродные системы проточного типа на основе углеродных волокон при использовании их в качестве коронирующего электрода ионного источника атмосферного давления, предназначенного для хромато-масс-спектрометрии имеют ряд достоинств.

Во-первых, в источнике такого типа проба в потоке газа-носителя проходит через канал в матрице электрода и поступает в область с высокой напряжённостью поля, двигаясь вдоль углеродных волокон. В этом случае практически вся проба, введенная в ионный источник, проходит через область разряда, что практически недостижимо при использовании других типов эмиттеров.

Во-вторых, для молекул пробы в наибольшей степени будет проявляться фотоионизация. Хроматографический элюат, вводимый в ионный источник, представляет собой газ-носитель (обычно гелий) с добавлением

небольшого количества пробы – органического соединения с малой энергией ионизации. В сильном поле коронирующего слоя в электронной лавине наряду с процессом ионизации происходят процессы возбуждения частиц газа, прежде всего гелия, до высоких уровней энергии, приводящие к излучению фотонов с энергией большей, чем энергия ионизации органических соединений.

В-третьих, поскольку коронный разряд образуется на резких неоднородностях поверхности электрода, то при достаточно сильном поле на этих неоднородностях можно ожидать эффекта полевой ионизации. Использование углеродных волокон, широко применяемых в автокатадах, способствует увеличению роли этого эффекта. Большое значение для повышения эффективности полевой ионизации пробы имеет проточная конструкция многоострийного электрода. При движении потока элюата вдоль углеродных волокон происходит поляризация молекул пробы, втягивание их в область сильного поля и ионизация на фибриллах углеродных волокон.

В-четвертых, представляется существенным влияния механизма столкновительной перезарядки ионов. Так как образование ионов происходит при давлении близком к атмосферному, они будут испытывать многочисленные соударения с нейтральными молекулами. При соударении иона гелия и нейтральной молекулы может происходить нейтрализация иона гелия и образование молекулярного иона. Вероятность этого процесса значительно выше при столкновении иона гелия с молекулой пробы, чем при столкновении иона молекулы пробы с атомом гелия. Таким образом, вследствие этого процесса будет происходить увеличение количества ионов пробы за счет уменьшения количества ионов гелия.

Одной из наиболее важных характеристик ионного источника является распределение выводимых ионов по энергиям. Ионы в основном образуются в области коронирующего слоя вблизи положительного электрода, где градиент потенциала имеет высокое значение. Достаточно большая плотность газа в разрядной камере препятствует ускорению ионов в сильном поле у поверхности коронирующего электрода, снижая за счёт соударений с нейтральными молекулами их кинетическую энергию, значение которой в отсутствие столкновений могло бы достигать значительной ве-

личины (порядка разности потенциалов между катодом и анодом). Таким образом, имеет место термолизация ионов. Степень термолизации ($\theta = \varepsilon_i/(kT)$) зависит от таких параметров системы, как отношение массы иона к массе газа ($\mu = M_i/M$) и от отношения напряжённости поля к давлению ($\xi = E/p$).

Теоретический анализ, проведённый в предположении поляризационного характера взаимодействия иона с нейтральной молекулой и равновесного характера движения ионов, показал, что степень термолизации определяется соотношением:

$$\theta = \frac{1}{2} \left[(1-\mu) + (1+\mu) \sqrt{1 + \frac{4}{9} \cdot \frac{1+\mu}{\mu} \cdot \left(\frac{\xi}{\xi_0} \right)^2} \right], \quad (8)$$

где ξ_0 – константа для определённого вида газа.

Исследован также вопрос о применимости соотношения 8 для случая резко неоднородного поля у коронирующего электрода. Для характеристики степени равновесности можно использовать величину

$$\rho = \left| \frac{dE(z)}{dz} \right| \frac{l}{E(z)}, \quad (9)$$

где l – средняя длина свободного пробега. Используя выражение для поля макроструктуры из предыдущей главы, получаем выражение

$$\rho = \frac{2z_n}{1-z_n^2} \frac{l}{L}, \quad (10)$$

где L – длина разрядного промежутка. Анализ этого выражения приводит к выводу о правомерности применения соотношения (8) для оценки энергии выводимых ионов.

Анализ соотношения (8) показал, что эффект термолизации становится более значительным при увеличении длины разрядного промежутка. Это приводит к необходимости исследования оптимальной геометрии разрядной камеры, так как размеры разрядной камеры ионного источника должны быть как можно меньше для исключения эффекта памяти. Произведена численная оценка эффекта термолизации: энергия ионов на выходе разрядной камеры ионного источника должна составлять величину порядка

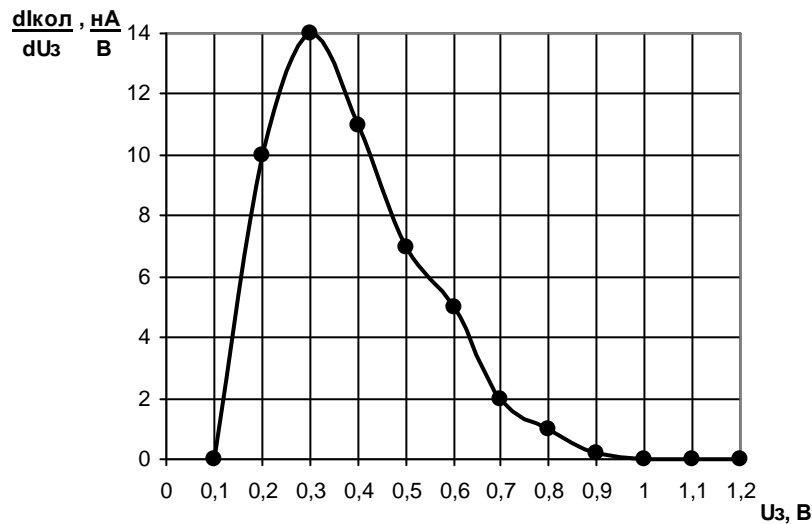


Рис. 5. Энергораспределение ионов, полученных в ионном источнике атмосферного давления на положительном коронном разряде

десятых долей эВ, что является хорошим показателем ионного источника для масс-спектрометрии.

Полученные теоретические выводы были подвергнуты экспериментальной проверке. С помощью разработанного экспериментального макета было получено энергораспределение ионов (рис. 5).

В ходе экспериментальных исследований установлено, что:

- степень термолиза ионов в коронном разряде при атмосферном давлении достаточно велика – происходит снижение энергии с 5-10 кэВ до уровня 0,3 эВ;

- ширина энергораспределения ионов на уровне 0,5 равна примерно 0,4 эВ, что вполне приемлемо для ионного источника масс-спектрометра

- нестабильность тока ионов не превышала 1,5 % в течение всего времени эксперимента;

- максимальный ток ионов источника атмосферного давления достигает величины 10 нА, что свидетельствует о возможности использования его в масс-спектрометрии.

В работе также рассмотрена методика эксперимента по определению стабильности горения коронного разряда в разрядной камере и измерению ионных токов органических веществ.

Для исследования этих процессов был создан экспериментальный макет, позволяющий измерять вольт-амперные характеристики коронного

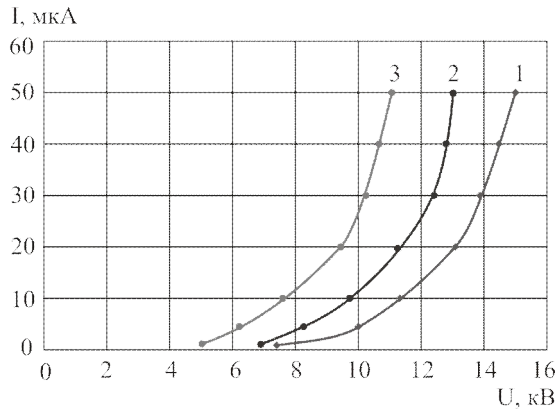


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики положительной короны при различных диаметрах разрядной камеры D . (1) $D_1=3$ мм; (2) $D_2=5,5$ мм; (3) $D_3=10$ мм. Межэлектродное расстояние $d=10$ мм.

разряда при изменении геометрии разрядной камеры и условий прокачки газов различного состава через нее. Одновременно проводилось измерение потока ионов через отверстие в выходной диафрагме. Форма светящихся областей коронного разряда наблюдалась визуально. Конструкция макета позволяла изменять расстояние между коронирующим электродом и диафрагмой. Имелась возможность изменения диаметра разрядной камеры путем смены кварцевого корпуса ИИАД. Через разрядную камеру можно было прокачивать воздух, гелий, смесь гелия и воды, гелия и органических соединений.

Как показал эксперимент, ВАХ положительной короны на многоострийном матричном электроде на основе пучков углеродных волокон не имеют скачков и отличаются большой крутизной. Это объясняется тонкой структурой электрического микрополя высокой напряженности вблизи отдельных углеродных волокон, при этом подключается дополнительный механизм ионизации – полевая ионизация.

Напряжение горения разряда и его стабильность существенно зависят от диаметра диэлектрической разрядной камеры (рис. 6). Увеличение диаметра приводит к стабилизации положения плазменного столба разряда и снижению напряжения горения разряда. Это объясняется влиянием диэлектрических стенок на условия дрейфа ионов в разрядном промежутке в среде нейтральных молекул газа. Оптимальный диаметр разрядной камеры, равный 10 мм, ограничивается с меньшей стороны нестабильностью разряда, а с большей – увеличением «памяти» источника ионов. Оптимальный размер межэлектродного промежутка составляет 10 мм. С большей стороны он ограничен ростом напряжения горения, а с меньшей – нестабильностью тока из-за увеличения вероятности перехода разряда в искровую форму.

разряда при изменении геометрии разрядной камеры и условий прокачки газов различного состава через нее. Одновременно проводилось измерение потока ионов через отверстие в выходной диафрагме. Форма светящихся областей коронного разряда наблюдалась визуально. Конструкция макета позволяла изменять расстояние между коронирующим электродом и диафрагмой. Имелась возможность изменения диаметра разрядной камеры путем смены кварцевого корпуса ИИАД. Через разрядную камеру можно было прокачивать воздух, гелий, смесь гелия и воды, гелия и органических соединений.

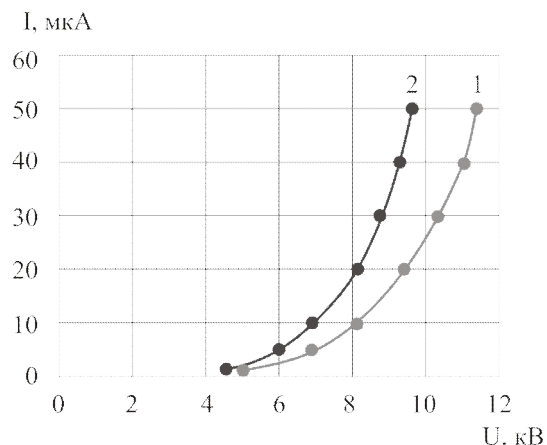


Рис. 7. Вольт-амперные характеристики для разрядной камеры диаметром 10 мм и межэлектродным расстоянием 10 мм без прокачки (1) и с прокачкой газа через камеру (2).

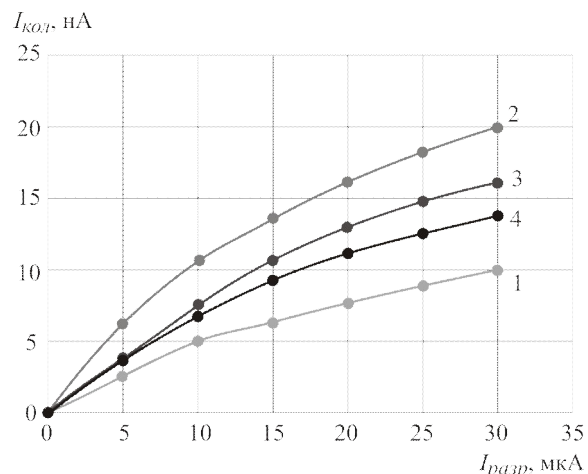


Рис. 8. Зависимость тока ионов $I_{кол}$ от величины тока разряда $I_{разр}$ при прокачке различных газов через разрядную камеру: (1) воздух; (2) He; (3) He+вода; (4) He+ацетон

Анализ результатов визуального наблюдения коронного разряда позволил выбрать оптимальную величину тока разряда в интервале 10-20 мкА. Этот интервал определяется стабильной локализацией плазменного столба на оси разрядной камеры, с одной стороны, и достаточной величиной тока ионов, поступающих в камеру масс-спектрометра, – с другой. Увеличение тока разряда выше выбранного интервала приводит к появлению светящейся области вблизи катода (диафрагмы), что свидетельствует о переходе коронного разряда в биполярную форму.

Сравнение вольт-амперных характеристик разряда в условиях прокачки газа через камеру и в условиях естественной конвекции (рис. 7) подтвердил положительное влияние выбранного способа прокачки (вдоль пучка углеродных волокон непосредственно в коронирующую область) на стабилизацию параметров ионного источника. Снижение напряжения горения разряда при прокачке свидетельствует о повышении эффективности ионизации.

Анализ зависимости тока ионов на выходе источника от тока разряда для различных составов газовых смесей (рис. 8) показал, что для чистого газа (гелия) ток ионов выше, чем для смесей газов, при этом не наблюдается появления плазменного столба. Это явление можно объяснить различными условиями ионизации компонентов смесей газов.

В работе проведено численное моделирование газодинамических процессов и электрического поля в камере сепаратора. Моделирование процессов газовой динамики в системе сопло–скиммер проводилось методом

«частица в ячейке», позволяющим рассчитывать большие перепады давлений. На основе моделирования был определён предельный угол раствора скиммера, составляющий 60° . При больших значениях угла раствора в результате отражения от скиммера образуется обратный поток, приводящий к сильному рассеянию налетающего потока и снижению доли ионов, проходящих через отверстие скиммера в вакуумную камеру анализатора.

На финальном этапе проводилось исследование работы источника в составе масс-спектрометра. Для масс-спектрометрических испытаний созданного источника ионов был разработан макет масс-спектрометрической установки на основе монополюсного масс-анализатора. Ввод исследуемого вещества проводился из равновесной паровой фазы с использованием гелия в качестве газа-носителя.

Проведенный эксперимент показал, что ионный ток источника вполне достаточен для масс-спектрометра: спектр надёжно регистрировался уже при пороговом рабочем напряжении на ВЭУ – 1,4 кВ.

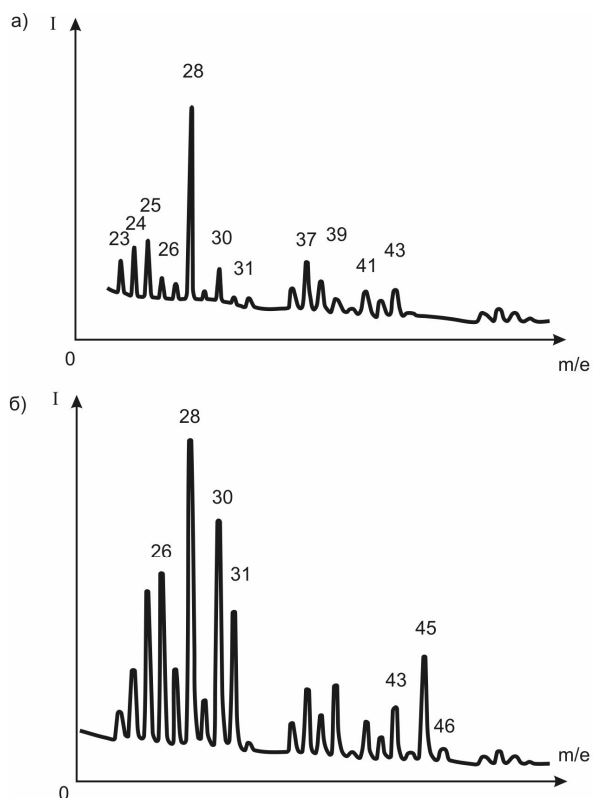


Рис 9. Спектры, полученные с использованием ионного источника коронного разряда:
а – фоновый спектр;
б – спектр этилового спирта.

На рис. 9, а приведен фрагмент фонового спектра в области 21-51 а.е.м. Разрешающая способность по уровню 0,1, определенная по пику массы 28 а.е.м., составила 72, а по пику 45 а.е.м. (рис. 9, б) – 135. Полученная разрешающая способность в 1,5-2 раза выше, чем при использовании источника с игольчатым коронирующим электродом в аналогичном масс-спектрометре, и, следовательно, его применение является перспективным.

На рис. 9, б приведен спектр, полученный при введении водного раствора этилового спирта, на котором цифрами обозначены основные пики табличного масс-спектра эти-

лового спирта. Наблюдается в общих чертах соответствие полученного масс-спектра эталонному масс-спектру электронного удара, однако наблюдаются и отличия, вызванные более мягким характером ионизации в коронном разряде. В масс-спектре преобладают более крупные ионные фрагменты, что говорит об образовании спектра в коронном разряде преимущественно за счет столкновительной диссоциации. Такой способ формирования осколочных ионов в масс-спектре характерен, прежде всего, для методов химической ионизации, следовательно, ионный источник атмосферного давления на коронном разряде может быть отнесен к ионным источникам химической ионизации. Однако, в отличие от этих источников, для разработанного источника не требуется дополнительного газа-реагента.

В заключении приводятся основные результаты работы:

1. Проведён анализ свойств различных углеродных материалов. Установлено, что для применения в ионных источниках полевого типа наиболее пригодны углеродные волокна на основе полиакрилонитрила (ПАН).

2. Предложена конструкция полевого многоострийного матричного электрода проточного типа на основе углеродных волокон, разработаны методы армирования и формовки углеродных волокон.

3. Проведено исследование эмиссионных параметров различных типов разработанных многоострийных матричных электродов на основе углеродных волокон. Показано, что наилучшими параметрами обладают электроды, армированные стеклянной матрицей и отформованные в отрицательном коронном разряде. Показано, что формовка многоострийного матричного электрода на основе углеродных волокон в отрицательном коронном разряде приводит к увеличению эффективной эмитирующей поверхности на два порядка при незначительном (порядка 20%) уменьшении формфактора и обеспечивает долговременную стабильность работы электрода.

4. Проведено теоретическое исследование параметров ионного пучка, создаваемого полевым ионным источником с многоострийным матричным электродом. Предложена трёхуровневая модель источника. Расчёты, проведённые с помощью этой модели, позволили получить аналитические вы-

ражения, описывающие характеристики пучка ионов, формируемого ионным источником. Показано, что предельный угол отклонения заряженных частиц от оси системы составляет 30° , ограничение апертурой угла отклонения до 20° позволяет вывести до 90 % полного ионного тока.

5. Проведено экспериментальное измерение параметров выходного пучка источника с помощью разработанного автоионного микроскопа с усилением яркости изображения на основе микроканальной пластины. Показано, что наблюдается хорошее соответствие между угловым распределением плотности тока, полученным с помощью предложенной модели ионного источника, и данными, полученными в результате эксперимента. Проведённый анализ тонкой структуры пучка по разработанной методике позволил определить число эффективно действующих эмиссионных центров, которое составило величину порядка $6 \cdot 10^4$.

6. На основании проведённых теоретических расчётов и экспериментов была разработана конструкция блока ионизации источника на основе многоострийного матричного электрода проточного типа, предназначенная для ввода анализируемого вещества через капиллярную колонку. Разработана конструкция коллиматора на основе гиперболической линзы, позволяющего преобразовать сильно расходящийся пучок ионов с наибольшим углом отклонения 20° в параллельный.

7. Проведено исследование эффективности полевой ионизации различных органических соединений в режиме статического анализа равновесной паровой фазы в разработанном ионном источнике. Показано, что в сравнении с источниками аналогичного типа, рассмотренными в обзоре, разработанный источник создаёт при аналогичных рабочих напряжениях ионные токи на один – два порядка выше (до 100 нА).

8. Предложена новая конструкция источника ионов атмосферного давления на положительном коронном разряде, в которой в качестве коронирующего электрода применяется многострийный матричный электрод проточного типа на основе углеродных волокон, обеспечивающий прохождение через область ионизации практически всего вводимого вещества.

9. Проведено теоретическое исследование термолиза ионов в рядной камере ИИАД, получено аналитическое соотношение, описываю-

шее степень термализации ионов и исследован вопрос о его применимости. Показано, что энергия ионов на выходе разрядной камеры ионного источника может быть понижена до величины порядка десятых долей эВ, что является хорошим показателем ионного источника для масс-спектрометрии.

10. Проведено экспериментальное исследование термализации ионов, получено энергетическое распределение ионов и определены его параметры: максимум энергораспределения соответствует энергии порядка 0,3 эВ, ширина на уровне 0,5 – 0,4 эВ, максимальный ток – 10 нА.

11. Проведено исследование процесса горения коронного разряда в условиях ограниченного объема разрядной камеры при наличии прокачки газовой среды. Определены оптимальные параметры геометрии разрядной камеры (10 мм диаметр и 10 мм размер межэлектродного промежутка) и оптимальная величина тока разряда (10-20 мкА), определяемые с одной стороны минимизацией размеров разрядной камеры, с другой – обеспечением стабильности горения разряда. Подтверждено положительное влияние выбранного способа прокачки (вдоль пучка углеродных волокон непосредственно в коронирующую область) на стабилизацию параметров ионного источника. Установленное снижение на 20 % напряжения горения разряда при прокачке свидетельствует о повышении эффективности ионизации, что является достижением.

12. Проведено моделирование режима работы сепаратора и определены его геометрические параметры, обеспечивающие эффект газодинамической фокусировки ионов с большой молекулярной массой, что должно повысить коэффициент использования пробы.

13. Проведены испытания источника ионов в составе масс-спектрометра. На основании проведенных экспериментов можно сделать вывод, что разработанный источник ионов пригоден для применения в масс-спектрометрии, полученная разрешающая способность в 1,5-2 раза выше, чем при использовании источника с игольчатым коронирующим электродом в аналогичном масс-спектрометре, следовательно, его применение является перспективным.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. *Sheretov E.P., Ovsyannikov N.P., Malutin A.E.* Carbon fibers based field ion sources // Abstracts of 43rd International Field Emission Symposium Moscow, 1996, p. 69
2. *Sheretov E.P., Ovsyannikov N.P., Malutin A.E., Bystrov M.E.* Efficiency of Field Ionisation in Gas Stream for Different Emission Structures of Carbon Materials // Abstracts of 45th International Field Emission Symposium. Irbid, Jordan, 1998. P. 57
3. *Овсянников Н.П., Малютин А.Е., Быстров М.Е.* Полевой источник ионов на основе углеродных волокон // Научное приборостроение: Межвуз. сб. научных трудов, Рязань, 1998.
4. *Sheretov E.P., Ovsyannikov N.P., Sheshin E.P., Malutin A.E.* Effective Field Ion Source Based on Matrix Carbon Fiber Emitter // Abstracts of 2000 IEEE. International Vacuum Electron Sources Conference. Orlando, USA, 2000. P. 18
5. *Овсянников Н.П., Малютин А.Е., Фефелов А.А., Капитонова Н.Д.* Методика анализа параметров электронных и ионных потоков полевых источников // Научное приборостроение: межвуз. сб. научных трудов, Рязань, 2002.
6. *Овсянников Н.П., Малютин А.Е., Минеев В.В.* Ионный источник атмосферного давления на коронном разряде // Научное приборостроение: межвуз. сб. научных трудов, Рязань, 2005
7. *Овсянников Н.П., Малютин А.Е., Минеева М.Н.* Матричные эмиттеры на основе углеродных волокон. Научное приборостроение: межвуз. сб. научных трудов, Рязань, 2005
8. *Овсянников Н.П., Малютин А.Е.* Матричные эмиттеры на основе углеродных волокон для электронных и ионных источников // Вестник РГРТА. Вып. 17. 2006.
9. *Овсянников Н.П., Малютин А.Е., Цой А.В.* Система дифференциальной откачки для ионного источника атмосферного давления. // Научное приборостроение: межвуз. сб. научных трудов, Рязань, 2006
10. *Овсянников Н.П., Малютин А.Е., Гетун В.И.* Технология формирования матричных эмиттеров для ионного источника атмосферного давления на коронном разряде // Научное приборостроение: межвуз. сб. научных трудов, Рязань, 2006
11. *Овсянников Н.П., Малютин А.Е., Дубков М.В., Клочко К.М.* Исследования масс-спектров источника ионов атмосферного давления на коронном разряде // Научное приборостроение: межвуз. сб. научных трудов, Рязань, 2006
12. *Овсянников Н.П., Малютин А.Е., Дубков М.В.* Применение источника ионов атмосферного давления на коронном разряде в масс-спектрометрических исследованиях // Вестник РГРТУ. Вып. 19. 2007.
13. *Малютин А.Е.* Особенности горения коронного разряда в ограниченном пространстве // Вестник РГРТУ. Вып. 21. 2007.

Малютин Александр Евгеньевич

Ионные источники полевого типа
из углеродных материалов
для масс-спектрометрии

Автореферат

Подписано в печать _____

Формат 60×84 1/16. Усл. печ. л. 1,5

Тираж 100 экз. Заказ № _____

Московский физико-технический институт

(государственный университет)

Печать на аппаратуре Сору Printer 1280

НИЧ МФТИ

141700, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., д.9

