

## 四极质谱仪在电子诱导脱附实验中的应用

黄化岩<sup>1</sup>, 陈 明<sup>1</sup>, 李灿伦<sup>2</sup>

(1. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201204; 2. 上海卫星装备研究所, 上海 200240)

**摘 要**: 光电解吸气载是同步辐射光束线特有的解吸气载。经研究, 光电解吸气载是光束线真空系统动态情况下的主要气载。在整个光电解吸过程中, 光电子及二次电子对真空材料表面吸附气体的激发起主要作用。电子诱导脱附实验(ESD)是研究光电解吸过程的重要手段。本课题针对不同材料的样品及不同样品处理工艺情况下, 使用 MPH 200M 四极质谱仪测量样品室中残余气体分压, 得到了真空室材料受电子激发后的残余气体成分, 并利用上述气体分压计算出主要残余气体成分的电子激发解吸系数同入射电子累积剂量的关系。为光束线真空系统维护提供了实验数据。

**关 键 词**: 同步辐射; 光电解吸; 电子诱导脱附; 四极质谱仪

中图分类号: TB773

文献标识码: B

文章编号: 1002-0322(2016)05-0051-04

doi: 10.13385/j.cnki.vacuum.2016.05.13

### Application of quadrupole mass spectrometer in electron-stimulated desorption

HUANG Hua-yan<sup>1</sup>, CHEN Ming<sup>1</sup>, LI Can-lun<sup>2</sup>

(1. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Science, Shanghai 201204, China;

2. Shanghai Institute of Spacecraft Equipment, Shanghai 200240, China)

**Abstract**: Photon-stimulated-desorption is unique to the synchrotron radiation beam line, which is the main part of the dynamic gas load of the beam line vacuum system. In the process of the whole Photon-stimulated-desorption, the photoelectron and secondary electron excitation play a main role on the excitation of vacuum material surface adsorption gas. By using the electron-stimulating desorption (ESD), some experiments with different materials and processes can be done. By using MPH200M RGA, we got the partial pressures of residual gases. We have thus obtained the ESD gas yield as a function of the integrated electron dose. Our work provides experimental data for maintenance of the beamline vacuum system.

**Key words**: synchrotron radiation; photo-stimulated-desorption; electron stimulating; quadrupole mass spectrometer

上海光源是第三代同步辐射光源, 储存电子能量为 3.5GeV, 最大束流强度为 300mA。储存环中的电子在插入件或者弯铁处辐射出光子形成光束, 每条光束可按 1°、3.1°引出两条光束线。上海光源潜在光束线修建数量为 60 条左右, 先已建成及在建光束线有 16 条。光束线可以被看作是一套将同步辐射光传输至被研究样品上的复杂真空系统<sup>[1]</sup>。当束流中的光子在光束线中运动时, 不可避免得会与聚焦镜、各类狭缝和单色器镜片等光束线中的光学元件进行碰撞, 如图 1。

这种光子同光学元件的相互作用会产生大量的光电解吸气载。光束线真空系统气载主要由热气载、漏气载和光电解吸气载组成。据上海光

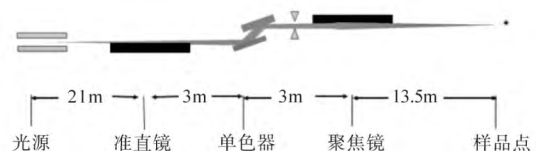


图 1 光束线中光子与光学元件的相互作用

Fig.1 The interaction between optical elements and photon

源一期光束线真空调试数据可以知道, 通光后动态真空要比不通光时静态真空度差 1~2 个量级, 如表 1。

可见通光后光电解吸气载是系统内的主要气载。而且光束线中的光学反光镜也出现过由于残余气体分解而造成的镜面碳污染问题, 造成镜

收稿日期: 2015-11-18

作者简介: 黄化岩(1987-), 男, 湖北省仙桃市人, 硕士, 助理研究员。

表 1 SSRF 一期光束线在一定束流清洗条件下的真空度

Table 1 The vacuum degree of the phase 1-SSRF

SSRF 一期光束线在一定束流清洗条件下的最接近储存处的真空度 (× 133Pa)								
	BL08U	BL13W	BL14W	BL14B	BL15U	BL16B	BL17U	
运行初期, 压强升高 2 个量级左右	0mA	3.5×10 <sup>10</sup>	4.6×10 <sup>10</sup>	3.8×10 <sup>10</sup>	2.9×10 <sup>10</sup>	3.1×10 <sup>10</sup>	4.0×10 <sup>10</sup>	3.8×10 <sup>10</sup>
	100mA 8.1AH	2.3×10 <sup>9</sup>	4.3×10 <sup>9</sup>	1.8×10 <sup>9</sup>	9.7×10 <sup>8</sup>	6.8×10 <sup>8</sup>	1.2×10 <sup>8</sup>	1.2×10 <sup>8</sup>
	100mA 8.20AH	4.9×10 <sup>9</sup>	8.6×10 <sup>9</sup>	4.1×10 <sup>9</sup>	1.8×10 <sup>9</sup>	2.0×10 <sup>9</sup>	5.0×10 <sup>8</sup>	4.0×10 <sup>8</sup>
	200mA 8.832AH	9.8×10 <sup>10</sup>	1.6×10 <sup>10</sup>	1.1×10 <sup>9</sup>	6.5×10 <sup>10</sup>	6.7×10 <sup>10</sup>	6.7×10 <sup>10</sup>	1.1×10 <sup>9</sup>

随着运行时间的延长, 压强逐渐降低, 但底压强的数值是本底压强的数倍。

面反射率降低导致实验站不能正常用光。因此分析光电解吸气载影响因数及光电解吸气载成分显得尤为重要。

电子诱导脱附实验(ESD:electron-stimulating desorption)是利用电子枪发射一定能量的电子轰击样品材料表面, 促使材料表面解吸出气体, 再对其解吸气载进行研究进而获得材料表面状态的实验。据研究电子激发解吸气体实验结果同在线的光子激发解吸气体实验一致性较高且易于操作, 实验结构也相对简单<sup>[2]</sup>。因此在美、德和日本等国的加速器设施中被广泛应用于研究光电解吸现象<sup>[3-6]</sup>。

### 2 四极质谱仪在 ESD 实验中的应用

ESD 实验装置主要由磁力传输杆、进样腔、工作腔、电子枪、分析腔、三维调节机构、真空获得设备、相应的真空管道阀门及一台四极质谱仪构成。其中工作腔和分析腔用直径 10mm 的小孔隔开, 装置示意图如图 2:

ESD 简要实验流程及工作原理: 样品在进样腔中通过磁性传输杆运输至工作腔中的样品架上, 关闭相应阀门。随后对整个系统进行抽真空,

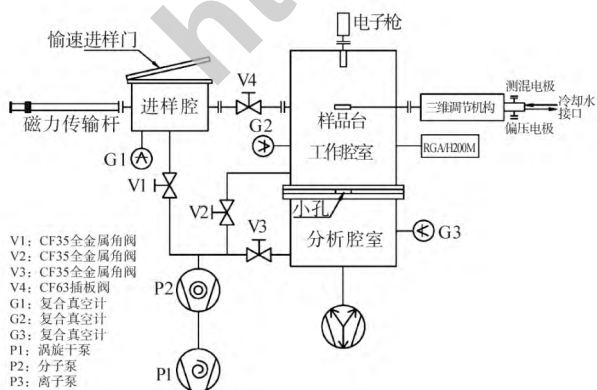


图 2 ESD 实验装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of the vacuum system design

对系统进行烘烤。相继对真空规、质谱仪除气, 对系统降温, 电子枪除气, 使得工作腔本底真空好于 10<sup>-9</sup>Torr, 分析腔本底真空好于 10<sup>-10</sup>Torr。开启电子枪对样品进行轰击, 此时工作腔中的样品持续

解吸气体。由工作腔中的四极质谱仪对工作腔中解吸气体成分进行分析, 根据各气体成分特征谱峰电流增量来计算各气体成分的分压增量, 再根据泵对各种气体成分的抽速来计算与分压增量对应的解吸气载量。其中直径 10mm 小孔对各类常见气体流导为:

四极质谱仪是目前较为成熟, 应用最为广泛的小型质谱仪。相对其它质谱仪和残气分析仪来说, 它的技术已相当成熟, 体积较小能方便地安

表 2 小孔对各类常见气体的流导

Table 2 The hole conductance for several gases

单位 L/s	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>
10mm 小孔	34.4	12.3	11.5	9.3	7.4

装在 ESD 实验装置上, 分析对象可以满足实验要求, 分辨率和相应速度也符合实验需求以及它的价格相对较低。因此在本实验中选用四极质谱仪作为分析气体的工作。四极质谱仪在整个系统中起到的作用: 1、测量每个实验阶段样品受电子激发解吸气体的成分; 2、为测量上述解吸气体的分压提供数据。

#### 2.1 分析解吸气体成分

吸附是指气体分子收到固体表面吸引而滞留在固体表面形成一个或数个分子层厚度的气体分子层。总得来说, 吸附分为物理吸附和化学吸附, 前者解吸能量要小于后者, 某种样品表面上的气体分子吸附是同当时的环境压力、温度及样品表面状态相关的。

在 ESD 实验中, 主要的气体解吸气载是热气载和光电气载。其中热解吸气载是系统在热平衡的情况下由于温度的变化单位时间从样品表面持续解吸进入系统空间内的气体量, 它主要是吸附在样品表面的气体分子层吸收热量获得足够能量而完成解吸过程的。而光电解吸气载是同步辐射光照射在样品表面引起一定能量的光电子发射, 再由这些具有可观能量的光电子(包括由光电子激发出的二次电子)返回样品表面诱导气体解吸。光电解吸气载解吸同热气载解吸的原理不同。据研究, 光电解吸气载机制是固体表面吸附的气体原子、分子或离子由基态被激发至激发态或电离态造成的。其解吸过程相当复杂且能量要远大于热解吸时气体分子获得的能量, 因此解吸出的气体较热气载在气载量和成分上会有一定的不同。如图 3 所示:

上图是某条光束线通光前后的残余气体谱图对比, 蓝色是未通光时系统主导气载为热气载

时的谱图。可以看出,残余气体主要是 H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、

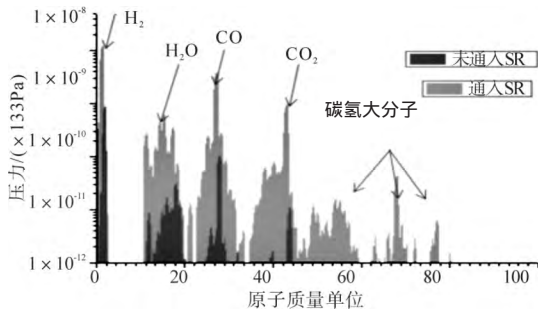


图3 热气载和光电气载谱图对比

Fig.3 The comparison of heat and light electric load spectra

CO 和 CO<sub>2</sub>。最高分压残气 H<sub>2</sub> 压力也在 10<sup>-9</sup>Torr 以下,满足整条光束线真空系统设计(要求平均压力小于 10<sup>-9</sup>)<sup>[7]</sup>。在通光后,由于同步辐射光子与真空腔室及光学元件的作用产生大量的光电解吸气载,从气载量来看高于不通光时的 2~3 个量级。从图 3 中还可以看出,H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO 和 CO<sub>2</sub> 也是系统中主要的残余气体成分,同时除了上述热解吸产生的气体分子种类外,还有一些质量数大于 50 的碳氢大分子气体也解吸出来。值得注意的是通光后系统中 CO 和 CO<sub>2</sub> 的含量显著提升,分压大于 10<sup>-9</sup>Torr。而带有 C 元素的残余气体通过一系列的复杂反应在光学镜上造成 C 元素沉积,影响光学镜反射率等性能,导致整条光束束流质量下降影响实验站的正常运行。

### 2.2 测量解吸气体分压力

ESD 实验实质上是为了研究光电解吸特性从而更加准确的计算光电解吸气载,为整个光束线真空系统或储存环真空系统设计提供实验数据支撑。影响光电解吸的参数包括入射光子能量、光电子入射角、被轰击材料的种类、表面状态等等有关,在线研究通光后的光电解吸情况需要复杂的在线光电气体解吸实验装置(PSD)其造价和实验过程复杂得多,而且对样品和光源也有一定的要求。据研究<sup>[6]</sup>,在整个光电解吸过程中起主要解吸作用的是光电子解吸,因此利用 ESD 实验装置测试出每种材料在不同处理工艺下的电子诱导脱附系数就能有效的计算出其光电解吸气载。推导过程如下:每个光子解吸的气体分子数 - 光电解吸系数可以用下式表示:

$$\eta = Y \cdot \zeta \tag{1}$$

其中,η 是光电解吸系数;Y 是光电子产额(每个入射光子激发出的光电子数);ζ 是电子诱导脱附系数(每个光电子激发出来的气体分子数)。所以光电解吸气载 Q 可下式给出:

$$Q = N \cdot \eta \cdot R \tag{2}$$

其中,Q 是光电解吸气载;N 为有效光子通数;R 为转换系数;由式(1)、(2)可以得出,光电解吸气载 Q 为:

$$Q = N \cdot Y \cdot \zeta \cdot R \tag{3}$$

对于固定能量的光束线系统,有效光子通数 N 和转换系数 R 是一个固定值。光电子产额 Y 与同步辐射光入射角成正比,为  $Y \propto \frac{1}{\sin \phi}$ ,且需满足角度大于 10°,在实际工程设计中应该尽可能得设计小的入射角这样 Y 也会变小光电解吸气载随之变小,在实验中为了尽可能减少热气载的影响增加光电解吸气载的影响会设计电子枪入射角度变大。因此可以看出 Q 主要由 ζ 决定。在 ESD 实验中,我们可以通过测量残余气体分压力来计算电子激发解吸系数和电子轰击累积量的关系,电子诱导脱附系数写为:

$$S_i = \frac{I_i \cdot R_i \cdot S_i \cdot K \cdot e}{I_s} \tag{4}$$

其中,I<sub>i</sub> 是第 i 种残余气体谱峰电流增量;R<sub>i</sub> 是四极质谱仪对第 i 种残余气体成分的灵敏度系数;S<sub>i</sub> 是抽气系统对第 i 种残余气体的抽速;K 是转换系数;I<sub>s</sub> 是样品上电流由电子枪口处的法拉利环测得;e 是电子电量。可以看出,I<sub>s</sub> 由法拉利环测得,e 是固定数值,S<sub>i</sub> 由真空获得设备决定,K 为 3.22\*10<sup>19</sup>mol/(torr.l)固定值,参数 I<sub>i</sub>、S<sub>i</sub> 都由四极质谱仪测量或决定的。

### 3 结论

在 ESD 实验中,四极质谱仪可以分析电子诱导脱附后残余气体成分:H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO、CO<sub>2</sub> 和少量的碳氢化合物。同比热解吸气载而言,主要解吸气载成分分压要高出 1~2 个量级,其中对光束线有污染作用的含碳气体已经超过设计要求。通过四极质谱仪测定的各种残余气体谱峰电流增量和对这种气体的灵敏度系数这两个参数,可以计算出某种气体分子针对相应材料的电子诱导脱附系数,为计算不同材料的光电解吸气载提供实验数据。

### 参考文献

[1] 陈明,刘俊男,刘腾飞,等.上海光源光束线真空系统[J].第八届华东三省一市真空学术交流会议论文集,2013.  
 [2] 殷立新.同步辐射电子储存环超高真空系统物理设计与实验研究[D].合肥:中国科学技术大学,1997

[3] Fischer G E, Mack R A. VACUUM DESIGN PROBLEMS OF HIGH-CURRENT ELECTRON STORAGE RINGS[R]. Cambridge Electron Accelerator, Mass., 1964.

[4] Hermle S, Heidenreich G, Einfeld D, et al. Layout of the absorbers for the synchrotron light source ANKA[J]. 1999.

[5] Qian Shinan et al. Current Status of HESYRL Lithography Beam Line[J].Physica Scripta ,1990,40:777~779

[6] Chen J R, Liu Y C. The straight vacuum chambers of the SRRC 1.3 GeV electron storage ring [J]. Vacuum, 1993, 44 (5): 545-548.

[7] 吴冠原. SSRF 光束线实验站真空规范[M].上海 :上海应用物理研究所,2004

## 《真空》杂志被评为“中国科技核心期刊”

《真空》杂志是各重点高校教师职称晋升时投稿首选刊物之一

据报导 ,对中国(不含港、澳、台)出版的期刊中 ,核心期刊的认定目前国内有两种比较权威的版本。一是中国科技信息研究所(简称中信所)每年出一次的《中国科技期刊引证报告》。《引证报告》是从国内的科技期刊中选出 1300 多种中、外文科技类期刊作为“中国科技论文统计源期刊” ,2005 年起分别出版核心版和扩刊版 ,《真空》杂志被列入核心版(见 2010 年 11 月证书) ,收到的证书上标明为“中国科技核心期刊” ;另一种是北京大学图书馆与北京高校图书馆期刊工作研究会联合编辑出版的《中文核心期刊要目总览》。(其余还有清华大学图书馆和中国学术期刊电子杂志社研制的《中国学术期刊综合引证报告》(综合类)和南京大学中国社会科学评价中心研制的《中文社会科学引文索引》(文科类) ,均受社会的关注。清华大学的《综合引证报告》是从国内 6600 多种刊物中选出千余种全文收录 ,《真空》杂志是“中国期刊全文数据库全文收录期刊”。



中信所每年第四季度面向全国大专院校和科研院所发布一年的科研论文排名。排名包括 SCI、EI、ISTP 分别收录的论文量和中国期刊发表论文量等项指标 ,及各单位在《引证报告》收编的期刊中发表的论文数。《引证报告》对这些期刊进行多项指标的统计与分析 ,其中最重要的是按类进行“影响因子”排名。

《要目总览》收编的是从国内 12400 余种中文期刊中选出千余种期刊定为核心期刊 ,包括社会科学和自然科学等各种学科类别。《真空》杂志继续被评为核心期刊(2008 年 12 月第五版)。其中对核心期刊认定的 20 多项指标中 ,主要通过五项指标综合评估(加权)。

《引证报告》统计源期刊的选取原则和《要目总览》核心期刊的认定各自依据不同的方法体系 ,所以二者界定的核心期刊(指科技类)不完全一致。目前各重点高校人事部门在教师职称晋升时对《引证报告》统计源期刊(包括核心版和扩刊版)和《要目总览》这两种版本都承认。

综合各种因素 ,各重点高校推荐在两种版本中每次都被评为核心期刊的期刊(交集)作为投稿首选。《真空》杂志在交集的范围内。

(真空杂志社报导)