

07;10;12

Спектрометр ионной подвижности с ионным источником на основе лазерного воздействия на пористый кремний

© И.Л. Мартынов, В.А. Караванский, Г.Е. Котковский,
Ю.А. Кузицин, А.С. Цыбин, А.А. Чистяков

Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва
Институт общей физики РАН, Москва
E-mail: i.l.martynov@gmail.com

В окончательной редакции 10 сентября 2010 г.

Впервые представлен ионный источник для спектрометра ионной подвижности на основе УФ лазерного воздействия на поверхность пористого кремния. Показано, что в случае лазерного воздействия на поверхность пористого кремния выход отрицательных ионов тринитротолуола оказывается на порядок выше, чем в случае многоступенчатой лазерной ионизации воздушной смеси. Обнаружено, что для образования отрицательных ионов в случае непрерывного поступления в область ионизации молекул аналита важное значение имеют эмиссия электронов с поверхности облучаемой мишени и последующие ион-молекулярные реакции в газовой фазе.

Спектрометрия ионной подвижности (СИП) находит широкое применение при решении задачи детектирования сверхмалых концентраций органических соединений в воздухе. В настоящее время особенно актуален анализ наркотических, взрывчатых [1] и отравляющих веществ. Основным преимуществом СИП по сравнению с другими высокочувствительными методами обнаружения органических соединений в воздухе, такими как газовая хроматография, масс-спектрометрия, поверхностная ионизация является одновременное сочетание высокой чувствительности, малого времени анализа и возможности создания портативного прибора [2]. В основе СИП лежит изучение времяпролетных спектров ионов при их движении в продольном электрическом поле в атмосфере некоторого газа, например воздуха. Для получения ионов исследуемых веществ применяют β -излучение радионуклида ^{63}Ni ,

коронный разряд, фотоионизацию. Проводятся исследования по использованию в СИП, а также в спектрометрии приращения ионной подвижности многоступенчатой лазерной ионизации [3,4]. Показана высокая эффективность источников на основе этого метода.

В последнее время большой интерес исследователей вызывают источники ионов на основе лазерного воздействия на твердотельные мишени с развитой удельной поверхностью [5]. Показано, что в случае лазерного воздействия наличие в области ионизации подобной мишени, в частности мишени из пористого кремния (ПК) [5,6], значительно увеличивает выход ионов. В источниках такого типа молекулы исследуемого вещества в течение некоторого времени сорбируются на поверхность мишени, а затем под действием лазерного импульса происходят их десорбция и ионизация. В настоящее время такие источники ионов с успехом применяются в масс-спектрометрии, где характеризуются высокой эффективностью и низким уровнем фрагментации получаемых ионов [6]. Представляет интерес использование подобных ионных источников и в СИП.

Цель данной работы состояла в разработке и исследовании ионного источника на основе лазерного воздействия на твердотельную мишень с развитой удельной поверхностью для спектрометра ионной подвижности.

В работе использовался спектрометр ионной подвижности, подробно описанный в [3,7]. Он собран на базе дрейфовой трубки длиной 18.5 см. Напряженность электрического поля в области дрейфа оптимизирована для достижения максимальной разрешающей способности [3] и составляет $E \sim 200 \text{ V/cm}$. Разрешающая способность спектрометра достигает 70. Конструкция разработанного ионного источника показана на рис. 1. Источник образован двумя электродами 5 и 5', между которыми сформированы два канала для лазерного излучения и пробозаборного газового потока. Излучение лазера фокусируется в области пересечения каналов, а образующиеся ионы полем источника инжектируются в дрейфовую область. Конструкция источника позволяет осуществлять как режим многоступенчатой лазерной ионизации в газовой фазе, так и режим ионизации с воздействием лазерного излучения на мишень. В первом случае лазерное излучение проходило ионный источник насквозь. Для осуществления второго режима выбранная мишень закреплялась на металлическом штоке и вводилась в область ионизации навстречу лазерному пучку (рис. 1). С целью оптимизации

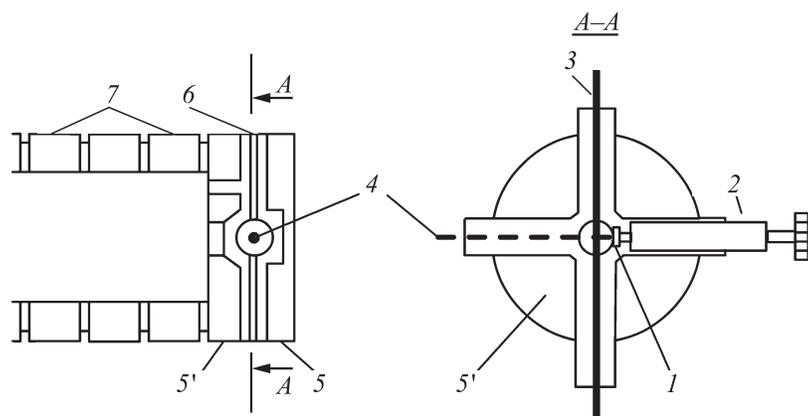


Рис. 1. Фрагмент конструкции спектрометра ионной подвижности с разработанным ионным источником: 1 — мишень, 2 — шток, 3 — направление пробозаборного газового потока, 4 — направление лазерного излучения, 5, 5' — первый и второй электроды ионного источника, 6 — изолятор, 7 — электроды дрейфовой трубки.

выхода ионов на мишень дополнительно подавался электрический потенциал, знак и величина которого могли изменяться.

В качестве мишени в работе использовался ПК, хорошо зарекомендовавший себя в масс-спектрометрии. Для сравнения были проведены измерения с использованием исходного (непористого) кремния. ПК изготавливался анодированием стандартного кремния КЭС 0.01 (111) в электролите HF(49%):этанол 1:1 при плотности тока 5–7 mA/cm и длительности 20–30 min с подсветкой лампой накаливания [8,9]. Толщина слоя ПК составляла $\sim 10 \mu\text{m}$. Размеры пор и стенок между порами для выбранных режимов травления имеют широкое распределение в диапазоне 3–15 nm (по данным измерений различными методами [8,9,10]) при значениях пористости \sim от 40 до 55%.

В работе использовалось излучение 4-й гармоники YAG:Nd³⁺ лазера, $\lambda = 266 \text{ nm}$. Лазер работал в режиме модуляции добротности с частотой следования импульсов 10 Hz, длительность импульса — 6 ns. Диаметр лазерного пучка на поверхности облучаемой мишени составлял $\sim 0.8 \text{ mm}$. Энергия лазерного импульса варьировалась от 10 до 300 μJ .

Спектрометр исследовался в режиме детектирования положительных и отрицательных ионов. Для организации газовых потоков использовались очищенный с помощью молекулярных сил воздух и чистый азот. В качестве исследуемого вещества использовался тринитротолуол (ТНТ), изучение которого имеет высокую практическую ценность. Концентрация молекул ТНТ в области ионизации была достаточно высокой и составляла ~ 200 ppt ($\sim 10^{-12}$ g/cm³). Вместе с тем необходимо отметить, что представленный в работе спектрометр может быть использован для исследования широкого круга веществ. Например, ароматических углеводородов, спиртов, кетонов, оксидов азота, различных нитросоединений.

Исследования показали, что оптимальный электрический потенциал на мишени φ_m отвечает случаю $\Delta\varphi = (\varphi_m - \varphi_1) \approx (\varphi_1 - \varphi_2)/2 \approx \pm 100$ V (+ для положительных ионов, – для отрицательных), где φ_1, φ_2 — потенциалы первого и второго электрода ионного источника (рис. 1). При $|\Delta\varphi| < |(\varphi_1 - \varphi_2)/2|$ наблюдалось резкое падение сигнала ионного тока, а при увеличении $|\Delta\varphi|$ больше $|(\varphi_1 - \varphi_2)/2|$ ионный ток практически не возрастал, и наблюдалось уширение ионных пиков. Полученный результат достаточно легко объяснить. Очевидно, что увеличение потенциала мишени создает более благоприятные условия для выхода заряженных частиц с поверхности ПК. Вместе с тем необходимо учесть, что мишень располагается ровно посередине между электродами ионного источника. Следовательно, при достижении $|\Delta\varphi|$ значения $\sim |(\varphi_1 - \varphi_2)/2|$ электрическое поле ионного источника начинает существенно искажаться, что приводит к возрастанию ионных потерь и уширению ионных пиков.

Было обнаружено, что пик, соответствующий ионам ТНТ, наблюдается только в отрицательной моде. Спектры отрицательных ионов, полученные при воздействии лазерного излучения на мишень из ПК при оптимальном значении φ_m , представлены на рис. 2. В воздушной атмосфере ионам ТНТ соответствует уединенный пик, которому отвечает значение приведенной подвижности [3,7] $K_0 = 1.55$ cm²/V · s. Основываясь на данных [1], этот пик можно идентифицировать как ионы (ТНТ-Н)⁻. Помимо пика ионов ТНТ в спектре присутствует интенсивный пик с $K_0 = 2.19$ cm²/V · s, который отвечает отрицательным ионам кислорода O₂⁻, а также ионам типа O₂⁻ · (H₂O)_n [7,11].

Было проведено сравнение выхода отрицательных ионов ТНТ в следующих случаях: многоступенчатой лазерной ионизации воздушной

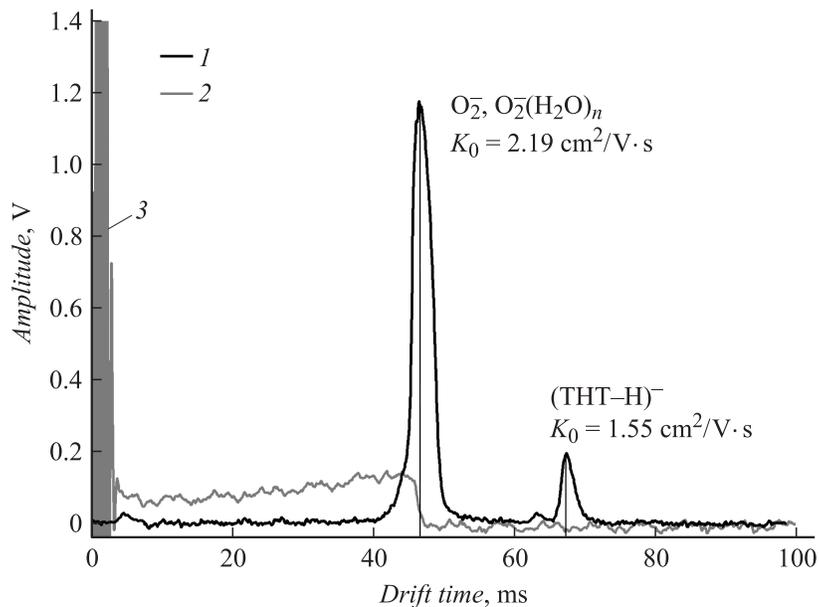


Рис. 2. Спектры отрицательных ионов, полученные при воздействии лазерного излучения на мишень из ПК при оптимальном значении φ_m , $E = 70 \mu\text{J}$: 1 — в очищенном воздухе, 2 — в чистом азоте, 3 — сигнал электронов (в азоте).

смеси, воздействия лазерного излучения на мишень из ПК и воздействия на исходный (непористый) кремний. Результаты представлены на рис. 3. Видно, что во всем исследуемом диапазоне интенсивности лазерного излучения q ионизация с использованием лазерного воздействия на мишень из ПК дает наилучший результат. По сравнению со случаем многоступенчатой ионизации разница наиболее заметна и достигает более чем 10 раз. При увеличении q она уменьшается, однако для выравнивания амплитуды сигнала ТНТ интенсивность лазерного излучения необходимо повысить более чем на порядок. Приведенные факты свидетельствуют о перспективности использования в СИП ионных источников на основе лазерного воздействия на твердотельную мишень с развитой удельной поверхностью, в частности на мишень из ПК.

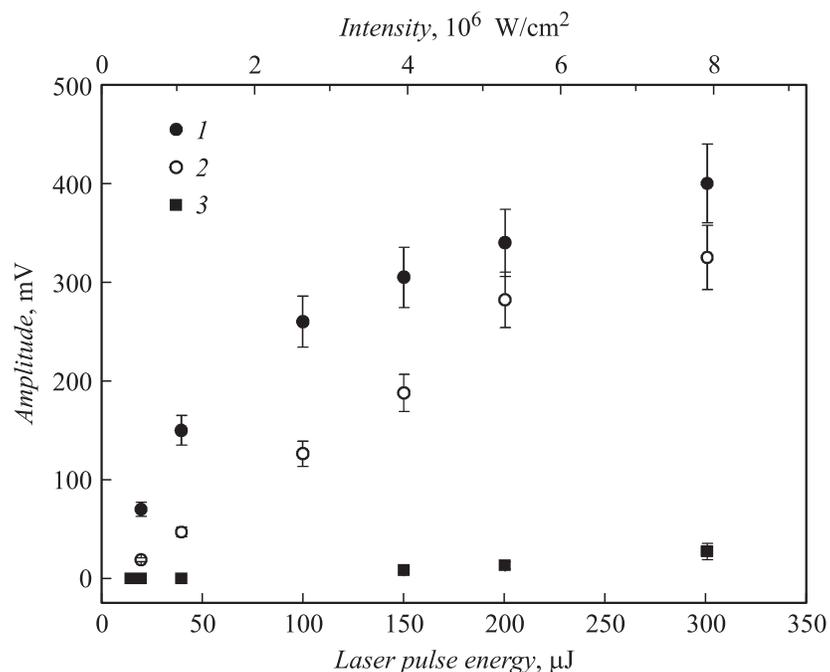


Рис. 3. Сопоставление выхода отрицательных ионов ТНТ в случаях: 1 — воздействия лазерного излучения на ПК, 2 — воздействия лазерного излучения на исходный кремний, 3 — многоступенчатой лазерной ионизации воздушной смеси.

Для повышения эффективности разработанного ионного источника важно понимание механизма образования ионов. Традиционно считается, что наибольший вклад в ионный сигнал в случае лазерного воздействия на ПК вносит процесс лазерностимулированной десорбции/ионизации молекул, сорбированных на его поверхности [5,6]. В рамках данной работы это ярко проявилось при исследованиях в положительной моде. Пики, отвечающие ТНТ, в спектре положительных ионов отсутствовали. Однако была зафиксирована существенная разница в спектре положительных ионов в случае воздействия на пористый и непористый кремний. Если для непористого кремния во всем исследуемом диапазоне q сигнал положительных ионов практически отсутствовал, то для ПК начиная с $q \sim 2 \text{ MW/cm}^2$ наблюдался

достаточно интенсивный выход положительных ионов с K_0 в диапазоне $1.3-0.7 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. Контрольные эксперименты показали, что наблюдавшиеся ионы не являются следствием разрушения ПК и, по всей видимости, образованы за счет лазерной десорбции/ионизации молекул, сорбированных из окружающей среды.

В случае отрицательной моды важную роль наряду с возможной лазерной десорбцией/ионизацией играют эмиссия электронов с ПК и последующие ион-молекулярные реакции в газовой фазе, в которых участвуют молекулы кислорода и ТНТ, непрерывно поступающие в ионный источник. На это указывают несколько фактов. Во-первых, присутствие в спектре (рис. 2) ионов O_2^- и характерного типа отрицательных ионов молекулы $\text{TNT}-(\text{TNT-H})^-$, которые пропадают при замене газовой среды в спектрометре с воздуха на азот высокой чистоты. Подобное поведение спектра характерно для случая многоступенчатой ионизации газовой смеси, где ион-молекулярные реакции между молекулами ТНТ, свободными электронами и кислородом воздуха играют главенствующую роль [7]. Во-вторых, в азоте в отрицательной моде в спектре присутствует интенсивный сигнал, соответствующий электронам (рис. 2). Обращает на себя внимание также относительно высокий выход отрицательных ионов ТНТ в случае лазерного воздействия на исходный (непористый) кремний, который не обладает развитой поверхностью и высокой сорбционной способностью. Так, разница в амплитуде сигнала ионов ТНТ между ПК и исходным кремнием на рис. 3 не превышает 3 раз, что также свидетельствует о важной роли эмиссии электронов с поверхности облучаемой мишени в процессе образования отрицательных ионов.

Таким образом, в представленной работе впервые предложен ионный источник для СИП на основе УФ лазерного воздействия на ПК. Показано, что в исследуемом диапазоне q применение такого источника позволяет на порядок повысить выход отрицательных ионов ТНТ по сравнению со случаем многоступенчатой ионизации. Обнаружено, что важную роль в образовании отрицательных ионов при непрерывном поступлении молекул аналита в ионный источник играет эмиссия электронов с поверхности ПК и последующие ион-молекулярные реакции в газовой фазе. В заключение следует отметить, что дальнейшая работа по совершенствованию предложенного ионного источника должна быть направлена на детальное исследование имеющихся вкладов как процессов сорбции и лазерностимулированной десорбции/ионизации

молекул исследуемых веществ при использовании мишеней из ПК, так и процессов эмиссии электронов.

Работа выполнена в рамках НИР по ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы“ (контракт П989). В.А. Караванский благодарит также за поддержку РФФИ в рамках гранта 10-02-00527-а.

Список литературы

- [1] *Ewing R.G., Atkinson D.A., Eiceman G.A., Ewing G.J.* // *Talanta*. 2001. V. 54. P. 515–629.
- [2] *Vaumbach J.I., Eiceman G.A.* // *Applied Spectroscopy* 1999. V. 53. N 9. P. 338A–355A.
- [3] *Котковский Г.Е., Мартынов И.Л., Новикова В.В., Чистяков А.А.* // ПТЭ. 2009. № 2. С. 110–116.
- [4] *Котковский Г.Е., Тугаенко А.В., Чистяков А.А.* // Письма в ЖТФ. Т. 36. В. 6. С. 60–65.
- [5] *Alimpiev S., Nikiforov S., Karavanskii V., Minton T., Sunner J.* // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 115. N 4. P. 1891–1901.
- [6] *Shen Z., Thomas J.J., Averbuj C., Broo K.M., Engelhard M., Crosell J.E., Finn M.G., Siuzdak G.* // *Anal. Chem.* 2001. V. 73. N 3. P. 612–619.
- [7] *Вебер А.А., Котковский Г.Е., Мартынов И.Л., Чистяков А.А.* // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 8. С. 20–28.
- [8] *Днепроvский В., Ежов А., Gushina N., Okorokov D., Panov V., Karavanskii V., Maslov A., Sokolov V., Dovidenko E.* // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1995. V. 188(1). P. 297.
- [9] *Волошина Т.В., Заварицкая Т.Н., Кавецкая И.В., Караванский В.А., Ромашиов Д.А.* // ЖПС. 2002. Т. 69. № 2. С. 238.
- [10] *Ломов А.А., Бушуев В.А., Карцев А.А., Караванский В.А., Васильев А.Л.* // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 410.
- [11] *Stach J., Vaumbach J.I.* // *Intern. J. Ion Mobil. Spectr.* 2002. V. 5. N 1. P. 1–21.