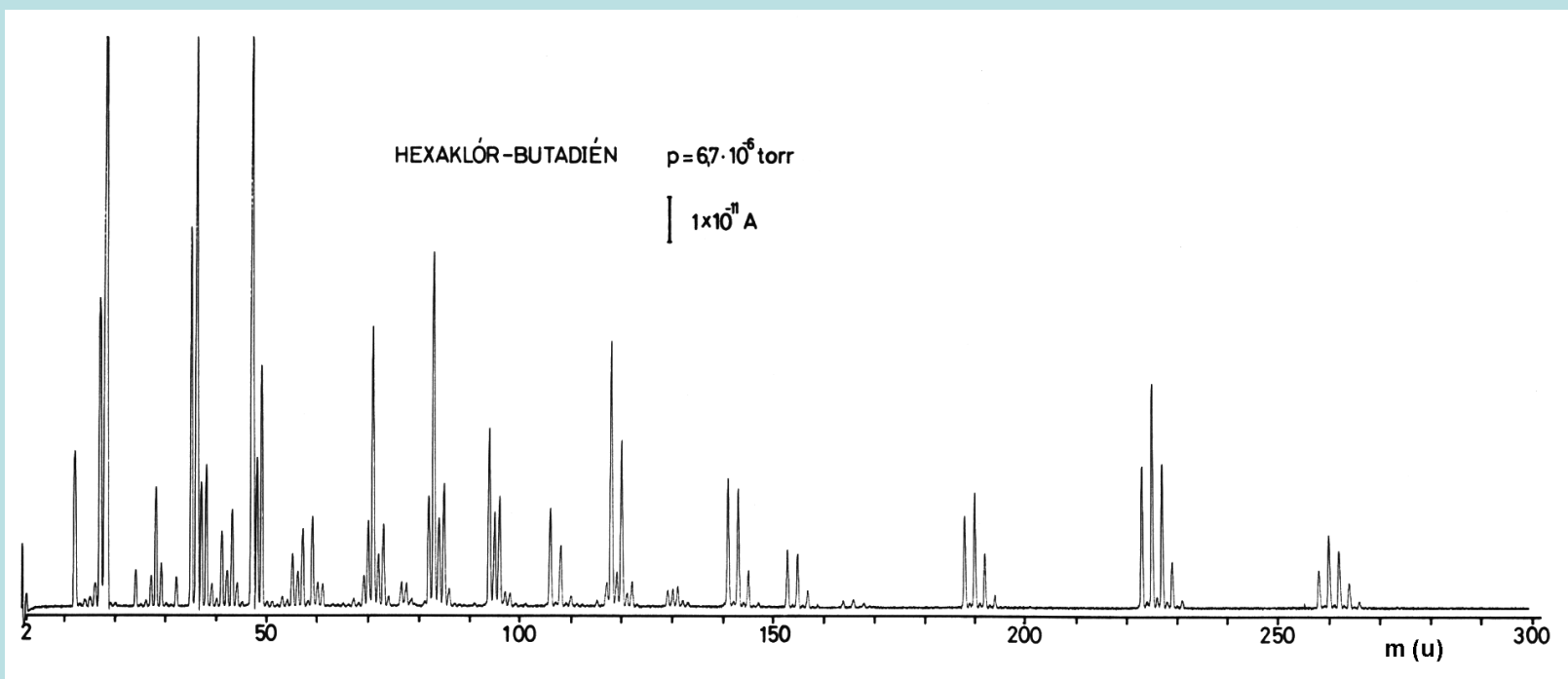


VÁKUUMTECHNIKA

Bohátka Sándor és Langer Gábor

7. TÖMEGSPEKTROMÉTEREK



7. PARCIÁLISNYOMÁS-MÉRŐK (TÖMEGSPEKTROMÉTEREK)

Mi van a vákuumban?

Mi az összetétele a vákuumedény gázainak?

A vákuummérők nem adnak erre választ.

A vákuummérők össznyomást mérnek.

A gázkomponensek parciális nyomását kellene mérjük.

Parciálisnyomás-mérő eszközök: a tömegspektrométerek (TS).

A tömegspektrometria önálló tudományterület, azzal részletesen nem foglalkozhatunk, de alapfogalmait, vákuumtechnikai alkalmazásait és az ezekben leginkább használatos tömegspektrométer fajtákat ismertetjük.

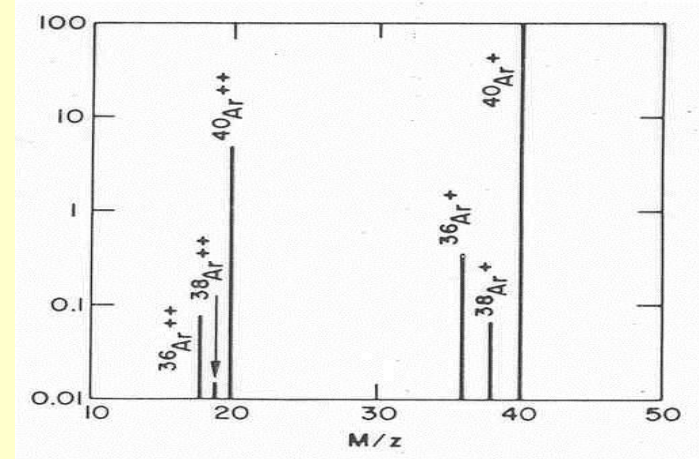
7.1. A TÖMEGSPEKTROMÉTEREK LEGFONTOSABB JELLEMZŐI

Tömegszám

- Minden tömegspektrométer a z töltésű, m tömegű részecske **fajlagos tömegét** (m/z) méri. Ezért az n -szeres töltésű ionok valódi tömegük n -ed részénél jelennek meg a tömegspektrumban, mintha m/n tömegű, egyszeres töltésű részecskék lennének.
- A tömegszám az ionoknak az **atomi tömegegységben** kifejezett fajlagos tömegét jelenti – **ez a tömegspektrum vízszintes tengelye.**

Mért ionáram

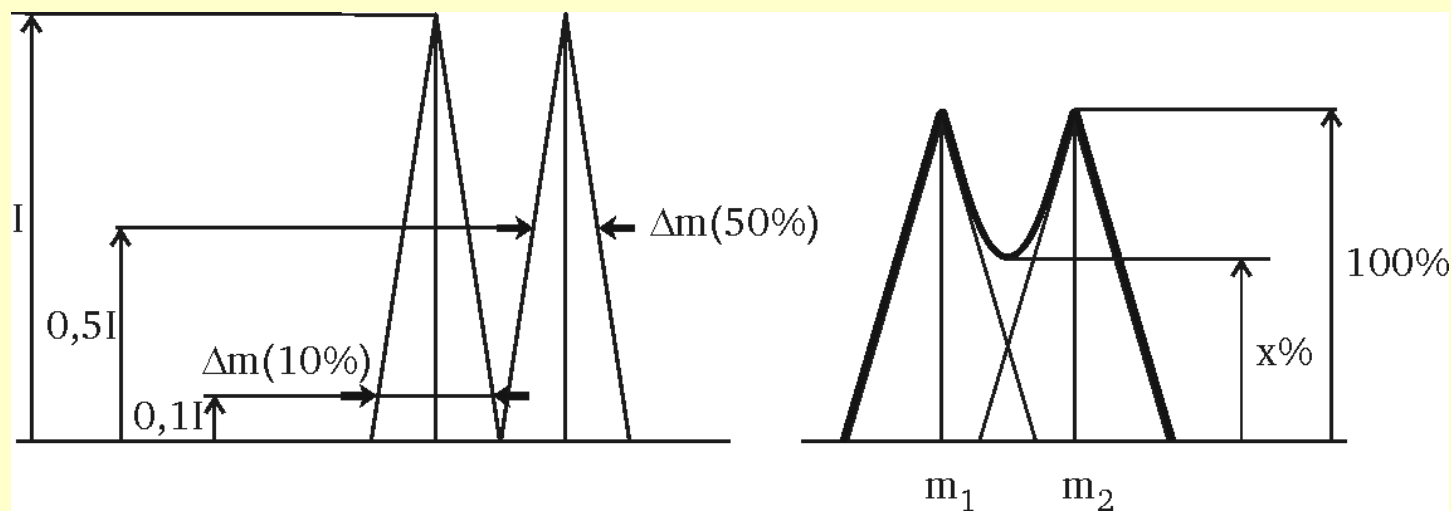
A TS detektora méri az adott tömegszámú ionok áramát, amely arányos az adott komponens parciális nyomásával (a mennyiségi meghatározás alapja) – **ez a tömegspektrum függőleges tengelye.**



Tömegfelbontás

A TS azon képességének mértéke, amellyel megkülönbözteti egymástól az ionok különböző tömegeit (7.1.1. ábra).

- **abszolút tömegfelbontás:** Δm – meg kell jelölni, hogy a csúcsmagasság hány százalékánál mérjük;
- **relatív tömegfelbontás:** $m/\Delta m$;
- **völgyfelbontás:** két szomszédos, azonos magasságú tömegcsúcs közötti völgy magassága a csúcsmagasság százalékában;



7.1. 1. ábra. A tömegfelbontás szemléltetése háromszög alakú tömegcsúcsokkal.

Érzékenység – kifejezésének több módja ismert:

- egységnyi nyomású gáz okozta kimeneti áram (A/mbar),
- a kimutatható legkisebb parciális nyomás (mbar),
- a kimutatható legkisebb anyagmennyiség (g, mol),
- a kimutatható legkisebb koncentráció

(%, ppm = 10^{-6} , ppb = 10^{-9} , ppt = 10^{-12} , ppq = 10^{-15});

Pontosság: a valódi és a mért érték különbsége;

Reprodukálhatóság: a mért értékek szórása;

Stabilitás: hosszabb időintervallumban a mért értékek szórása.

A felsorolt jellemzők egy része a vákuummérőkre és más mérőműszerekre is használatos fogalmak.

7.2. A TÖMEGSPEKTROMÉTEREK FELÉPÍTÉSE



A mérési folyamatban ehhez jön még a mintavétel és az adatfeldolgozás.

Ionforrás

A vákuumtérben lévő gáztomokból/molekulákból ionokat állít elő, azaz a parciális nyomásukkal arányos ionáramot termel ($I_i = K_i \cdot p_i$).

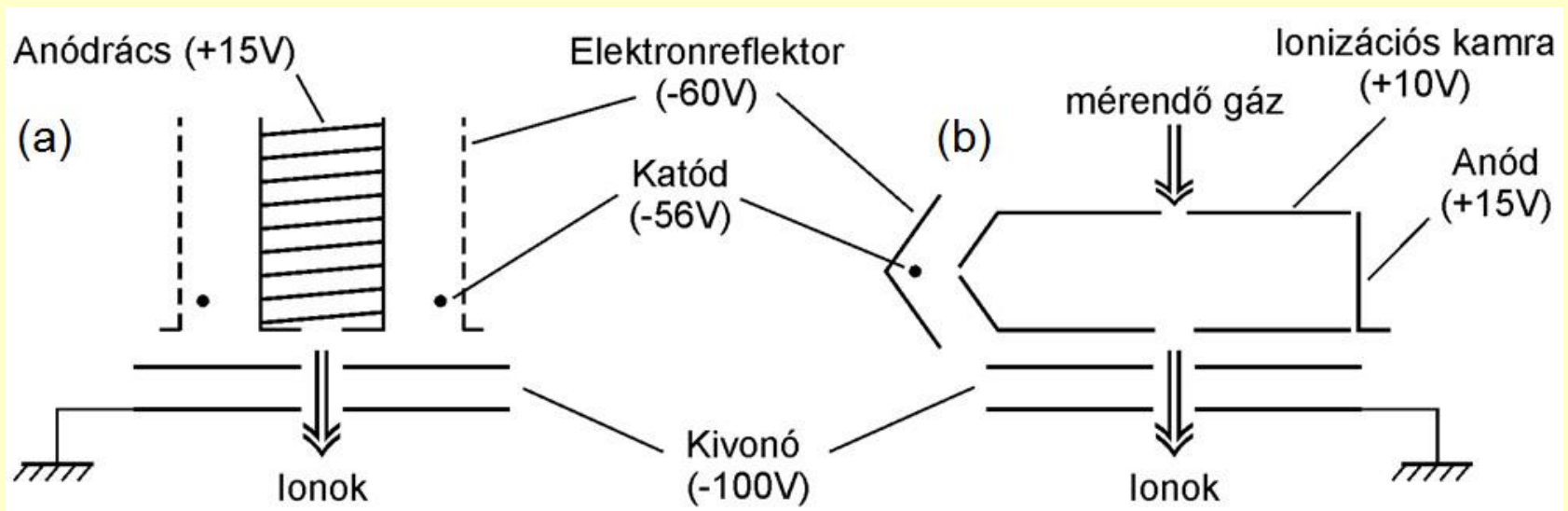
A vákuumtechnikában használatos ionforrások felépítése: alapvetően az izzókatódos ionizációs vákuummérőhöz hasonló.

Jó tömegfelbontáshoz

- minél kisebb átmérőjű/vastagságú,
- minél kisebb energiaszórású,
- párhuzamos ionnyaláb szükséges.

Jó érzékenységhez

- intenzív ionnyaláb szükséges.



7.2. 1. ábra. Egy nyitott (a) és egy zárt (b) ionforrás vázlata. Maradék-gáz analízisre nyitott, külső minták elemzésére inkább zárt ionforrás használt.

Analizátor

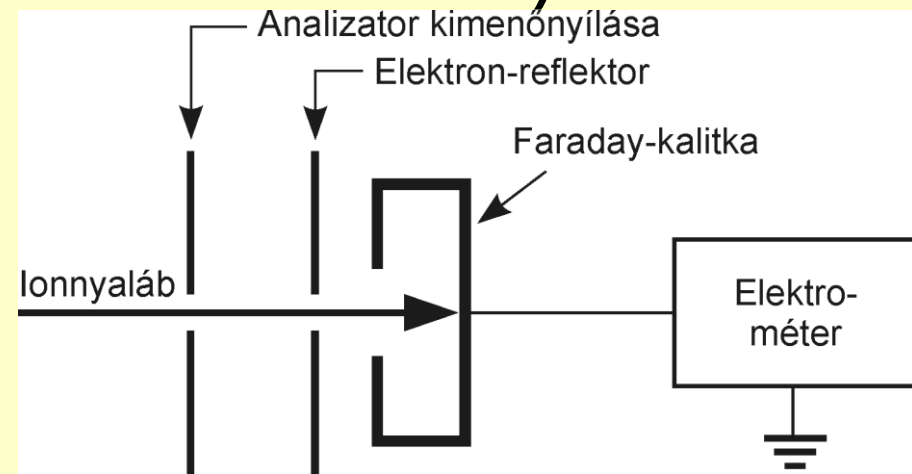
- Az ionok fajlagos tömeg (tömeg/töltés) szerinti elválasztását végzi.
- A szétválasztás módszere szerint megkülönböztetünk mágneses, repülési-idő, sebességszelekciós és pályamodulációs analizátorokat. A vákuumtechnikában használatos típusait a tömegspektrométer fajták felsorolásakor ismertetjük.

Detektor

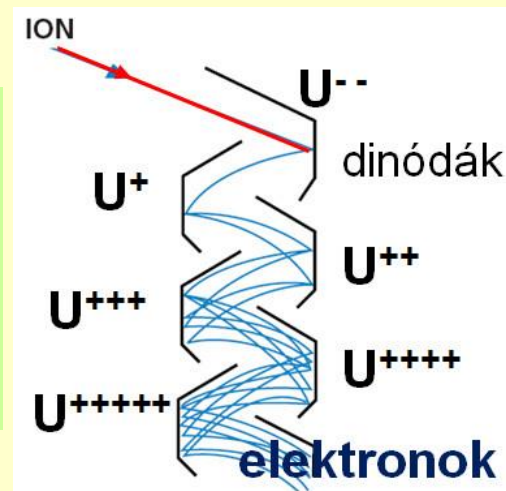
Az analizátor által szelektált ionok árama a detektorra jut, az áramot a csatlakozó elektrométer erősítő jól megjeleníthető feszültség jellé alakítja és több dekádban választhatóan felerősíti.

Faraday-lemez (-kalitka), erősítése: 1.

Elektronsokszorozó (ionok által kiváltott elektronok sokszorozása) jelerősítése eléri a 10^8 értéket is, de a zajt is erősíti, ezért ennek csak tört része használható ki).

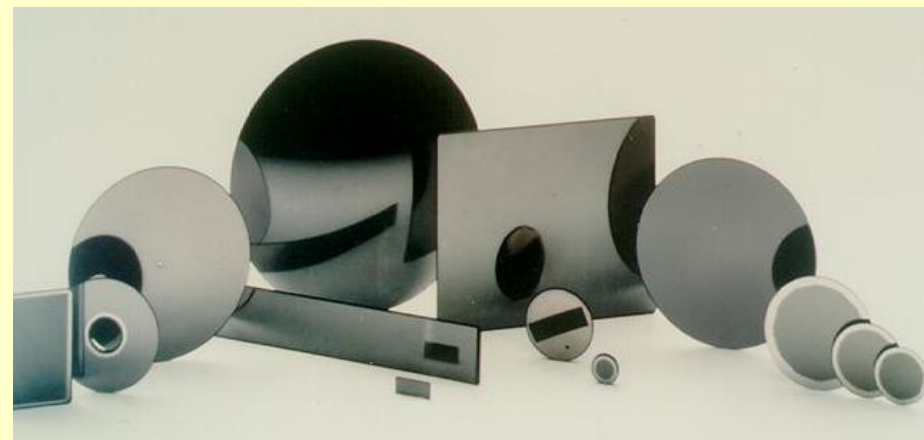
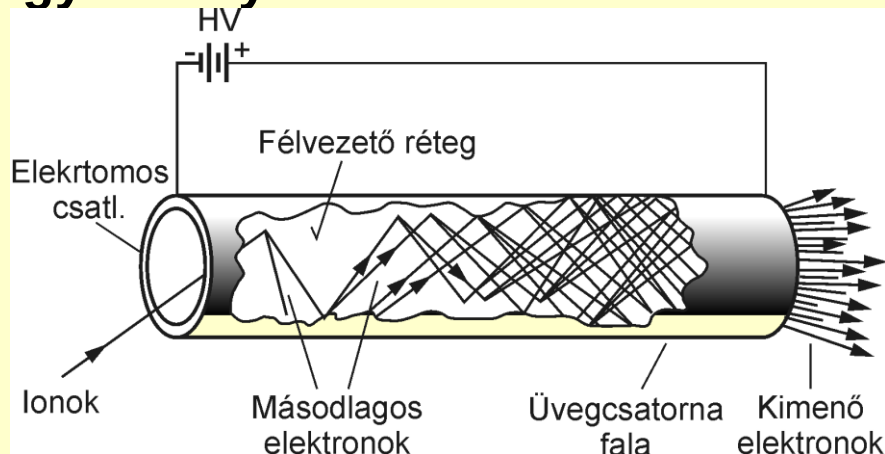


7.2.2. ábra. A Faraday-kalitka és a dinódás elektronsokszorozó felépítése.

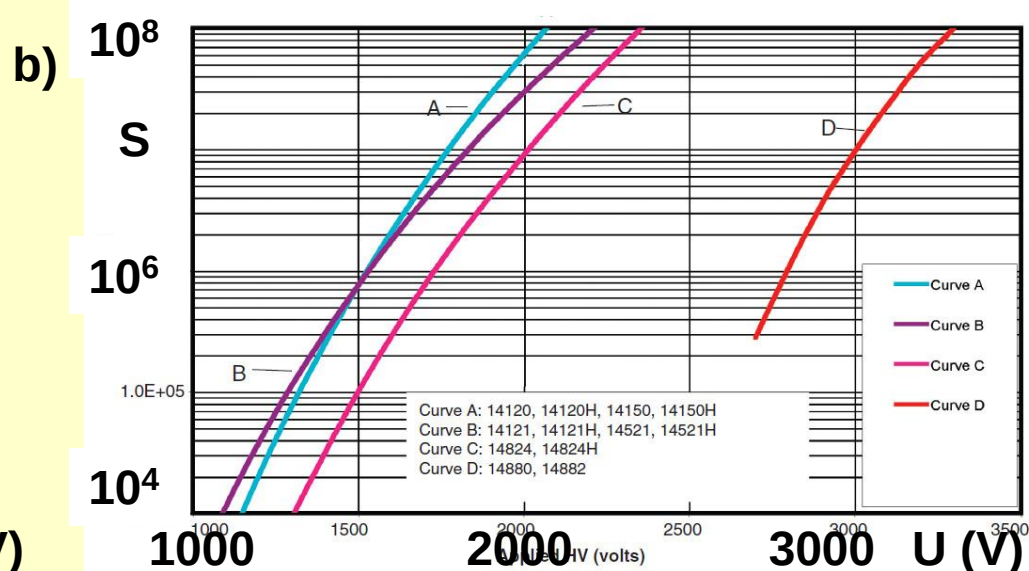
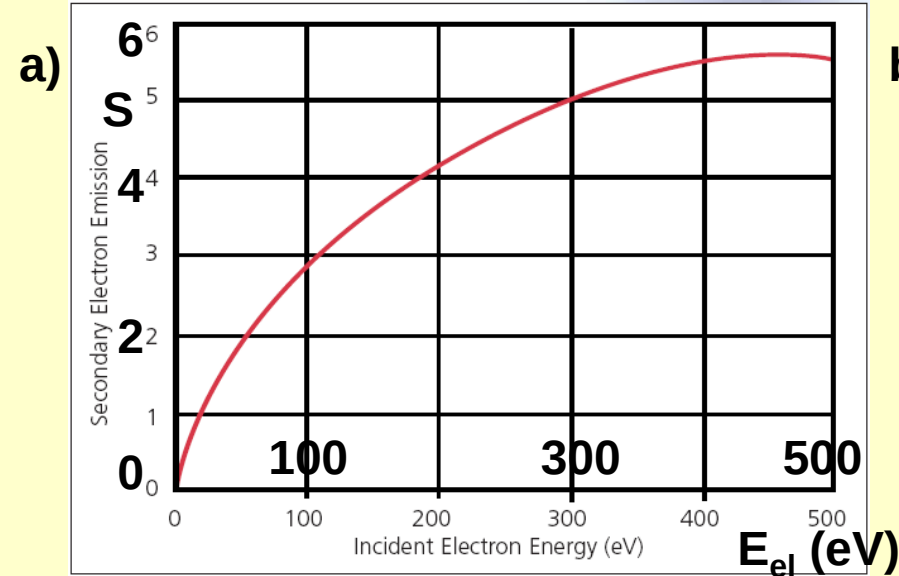


Elektronsokszorozók fajtái:

- Dinódás: egymástól elkülönülő dinódák sorozata (dynode type secondary electron multiplier – SEM). Anyaga rendszerint Cu-Be (2%) vagy Ag-Mg (2-4%). Levegőn „aktiválják”, hogy stabil berillium-oxid (Mg-oxid) felületet kapjanak. Kémiaailag érzékeny, a sokszorozó hatást a szennyezések erősen rontják. Potenciáljukat ellenálláslánccal állítják be.
- Folytonos elektronsokszorozó (channeltron): kis méretű, leginkább hajlított csövecske belső felületét folyamatosan borítja be a félvezető elektronsokszorozó, egyben ellenállás réteg. Kémiaailag ellenállóbb, a felületéről a gázok könnyen deszorbeálódnak, működése stabilabb.
- Helyzetérzékeny elektronsokszorozó: mikrométerű csövecskék (folytonos sokszorozók) helyezkednek el szorosan egymás mellett, egyetlen lyukacsos lemezbe rendezve (microchannel plate – MCP).



7.2.3. ábra. Folytonos elektronsokszorozó és helyzetérzékeny detektor lemezek [B2].



7.2.4. ábra. Egyetlen sokszorozó felület (a) és néhány sokdinódás sokszorozó (b) sokszorozása (S) az elektronenergia (E_{el}), ill. feszültség (U) függvényében [SGE].

Ionszámlálás

- Elektron sokszorozók hagyományos üzemmódja: árammérés.
- Ha az ionáram nagyon kicsi: ionszámlálás – az egyedileg becsapódó ionokat számlálják a nukleáris mérés technika műszerezettségével.

A különböző detektorokkal mérhető parciális nyomások tartománya

Faraday-kalitkával

$10^{-4} - 10^{-11}$ mbar,

Elektron sokszorozóval áramméréssel

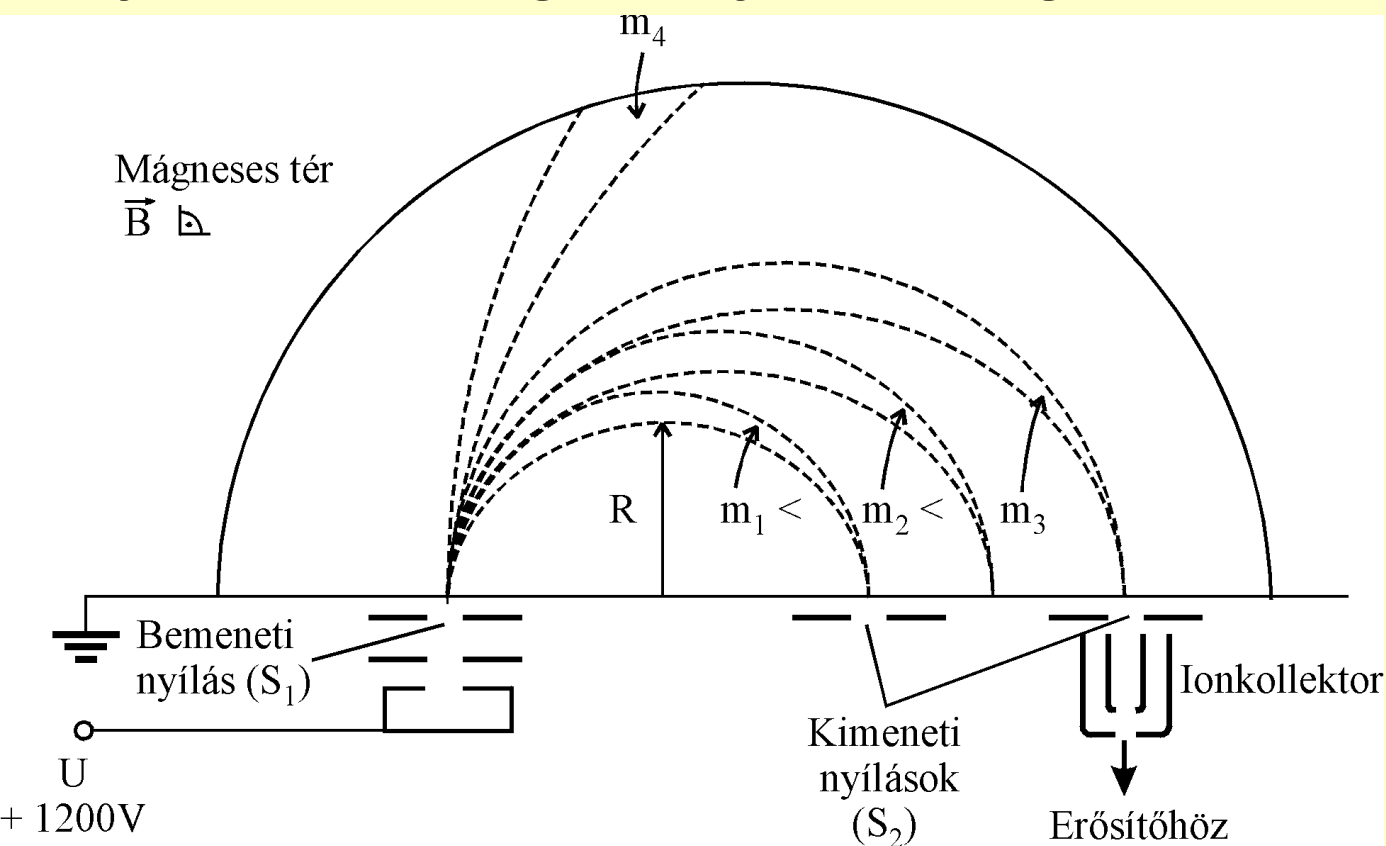
$10^{-7} - 10^{-18}$ mbar,

ionszámlálással $10^{-15} - 10^{-20}$ mbar.

Az analitikai érzékenység függ: a tömegspektrométeren kívül a mintavételtől, mérőrendszertől és a mérendő anyagtól is!

7.3. MÁGNESES TÖMEGSPEKTROMÉTER

Az első ismert tömegspektrométer fajta. Mágneses térben az ionok a tér irányára és sebességük irányára merőlegesen eltérülnek (Lorentz-erő).



7.3.1. ábra. Ionpályák a 180° eltérítésű mágneses tömegspektrométerben.

Üzem módok:

tömegspektrográf

$B = \text{const.}$, $U = \text{vált.}$,

$R_1 < R_2 < \dots < R_i$;

tömegspektrométer:

B vagy U változik,

a másik állandó,

egyetlen pályasugár

$R_1 = R_2 = \dots = R_i$.

Az ábra elrendezésében bármely **ionpálya R sugara:**
$$R = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2mU}{ze}} \quad (7.3.1.)$$

Az R sugár mentén eltérített **ion fajlagos tömege:**
$$\frac{m}{z} = R^2 B^2 \frac{e}{2U} \quad (7.3.2.)$$

A mágneses TS tömegfelbontását erősen befolyásolja:

- ionenergia inhomogenitása (az ionenergia nagy, ~keV)
- a nyaláb párhuzamossága (kollimáltsága).

Stabil elektromos és mágneses paraméterek mellett:

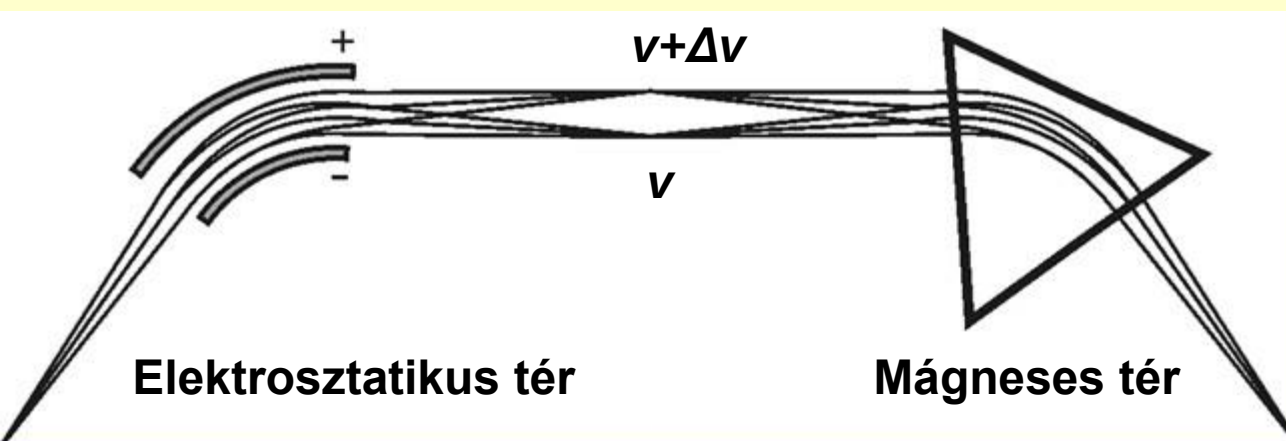
$$m/\Delta m = R/(S_1 + S_2) \quad (\text{a 7.3.1. ábra jelöléseivel}).$$

A mágneses tömegspektrométer relatív tömegfelbontása a tömegszámmal nem változik.

Intenzitás növelése: a mágneses tér irányában elnyújtott réssel.

A mágneses tömegspektrométereket különböző eltérítési fokú (pl. 180, 90, 60°) mágneses szektorokkal készítik.

Az ionenergia inhomogenitása okozta felbontásromlás kiküszöbölésére: kettős fókuszálású rendszer.



7.3.2. ábra. Kettős fókuszálású tömegspektrométer elvi elrendezése. Az ionnyalábban az ionok sebességének szórása Δv .

MÁGNESES TÖMEGSPEKTROMÉTER

Előnye:

- igen nagy tömegfelbontás is elérhető ($m/\Delta m \sim 10^5$);
- nagy tömegek is mérhetők ($m \sim 10^5$ u);
- stabil jel;
- különböző tömegek detektálási érzékenysége nem tér el jelentősen.

Hátránya:

- mágnes szükséges (súly, méret, mágneses tér);
- az ionenergia homogenitása kritikus (kettős fókuszálású rendszerek);
- költséges.

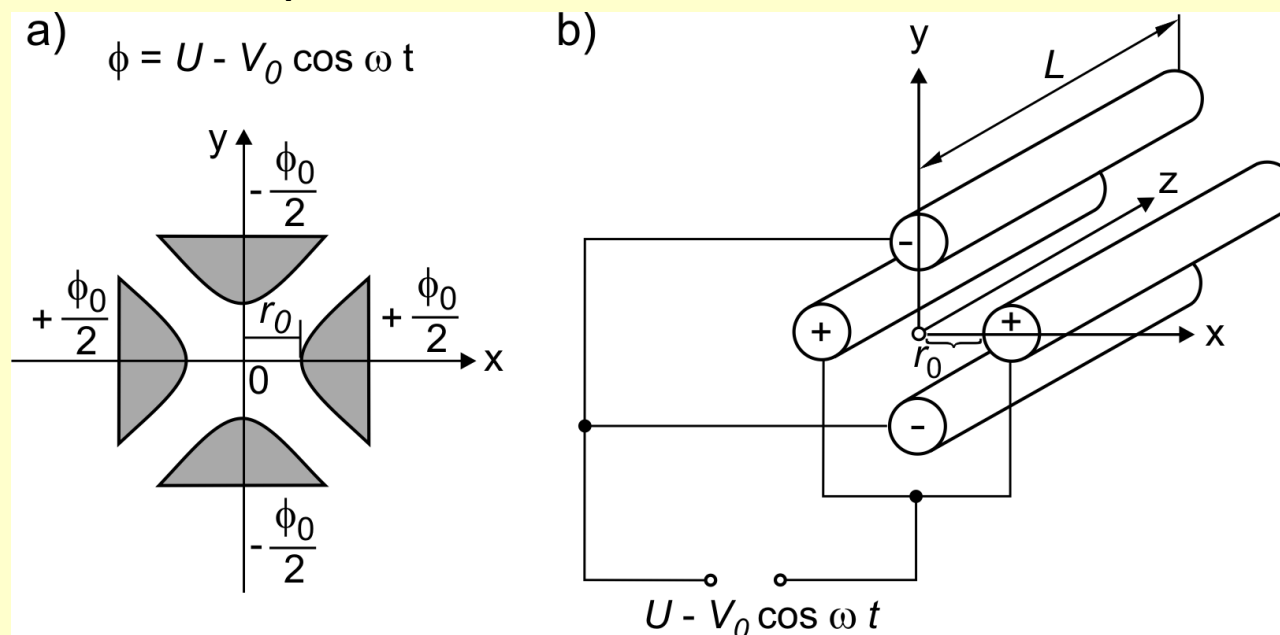
Felhasználás:

- lyukkeresők (csak kisméretű változatai!),
- maradékgáz analízis (lehetséges, de csak erre drága),
- anyagelemzés: önálló TS,
TS – TS csatolás (= tandem TS),
kromatográf – TS csatolás.
SIMS, SNMS

7.4. KVADRUPÓL TÖMEGSPEKTROMÉTER

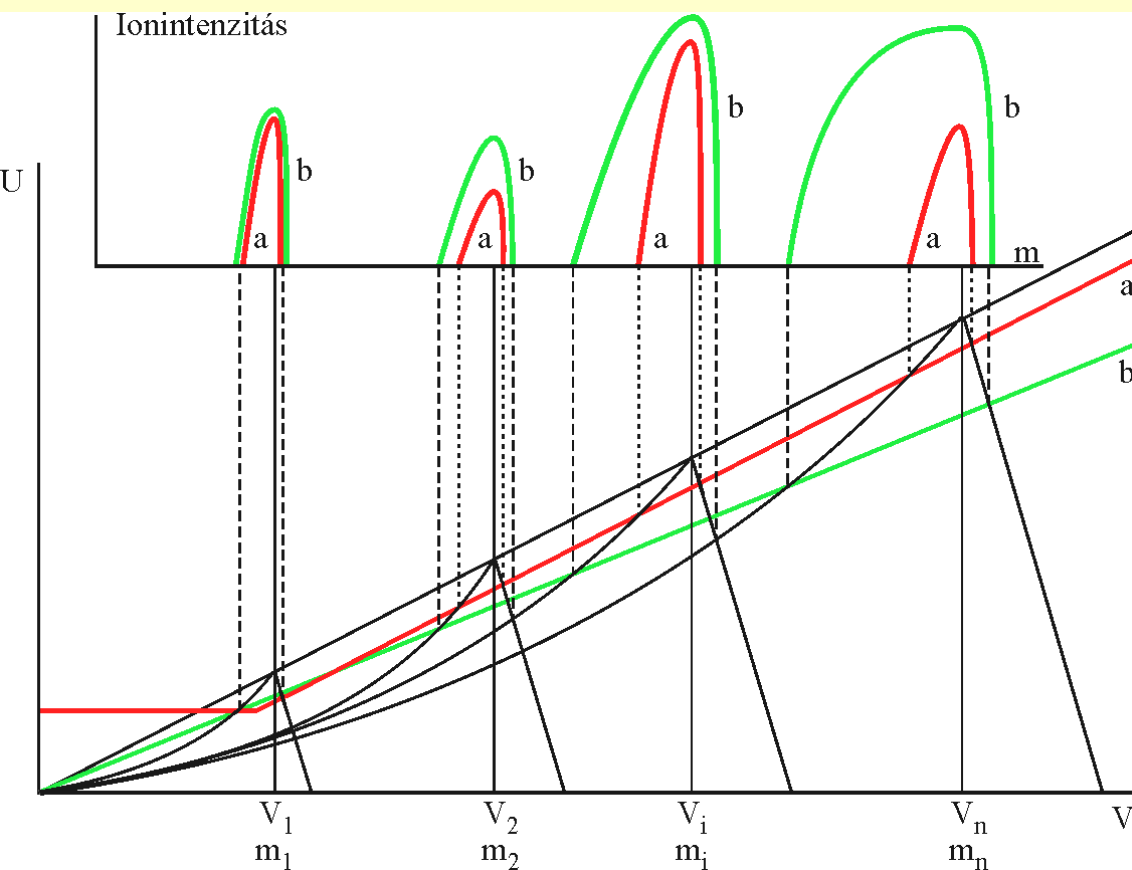
A kvadrupól analízátor négy párhuzamos, ideálisan hiperbola keresztmetszetű rúdból áll, amelyek közül a szemköztieket elektromosan rövidre zárjuk. A két rúdpárt V_0 amplitúdójú nagyfrekvenciás feszültséggel és azzal arányos, arra szuperponált egyenfeszültséggel (U) tápláljuk. Az U/V_0 arány állandó.

- Az ionok mozgását az ún. Mathieu-féle differenciálegyenletek írják le.
- A számítás alapgondolata: erős fókuszálású rendszert követelünk meg.
- Csak a tengelyre merőlegesen hatnak erők, tengelyirányban nem.
- Az ionokat $U_i = 4 - 20$ V feszültséggel gyorsítva lőjük be a tengely mentén.



7.4.1. ábra. A kvadrupól tömegspektrométer analízátorának elvi rajza és fényképe.

- A tengely mentén belőtt ionok a tengelyre merőleges irányban rezgést végeznek.
- Adott rúdgeometriánál, feszültség- és frekvencia-beállításnál a transzverzális rezgés amplitúdója csak egy bizonyos kedvező fajlagos tömegnél nem éri el a rúdtávolság felét (r_0): ezek az ionok szabadon átjutnak a rúdrendszeren (stabil pálya) – ezeket detektáljuk.
- Az ettől eltérő tömegszámú ionok mind felfutnak valamelyik rúdra, így töltés nélkül elvesznek a detektálás számára (instabil pálya): tömegszűrő.



7.4.2. ábra. Stabilitási diagram a rúdrendszerre adott egyenfeszültségű (U) és rádiófrekvenciás feszültség amplitúdójának (V) síkjában ($U/V = \text{const.}$), és a feszültségsöptetés módjának hatása a tömegspektrum csúcsaira.

$m/z \sim V / (r_0^2 \cdot \omega^2)$; $\Delta m \sim U_i / \omega^2 L^2$

A söptetés módja:

a: $\Delta m = \text{const.}$

b: $m/\Delta m = \text{const.}$

A kvadrupól tömegspektrométer (KTS)

Előnyei:

- kis méret,
- gyors mérési lehetőség,
- nem olyan érzékeny az ionenergia-szórásra, mint a mágneses TS
- nagyobb érzékenység a kisebb tömegszámoknál ($1 \dots \sim 100$ u),
- nincs mágneses tér,
- olcsó.

Hátrányai:

- tömegdiszkrimináció: az ionok transzmissziója, így a KTS érzékenysége nagyobb tömegszámoknál csökken;
- különlegesen nagy tömegszámok ($m > 3000$ u) és nagy tömegszámoknál nagy felbontás ($m/\Delta m > 3000$) nem reális.

Felhasználása:

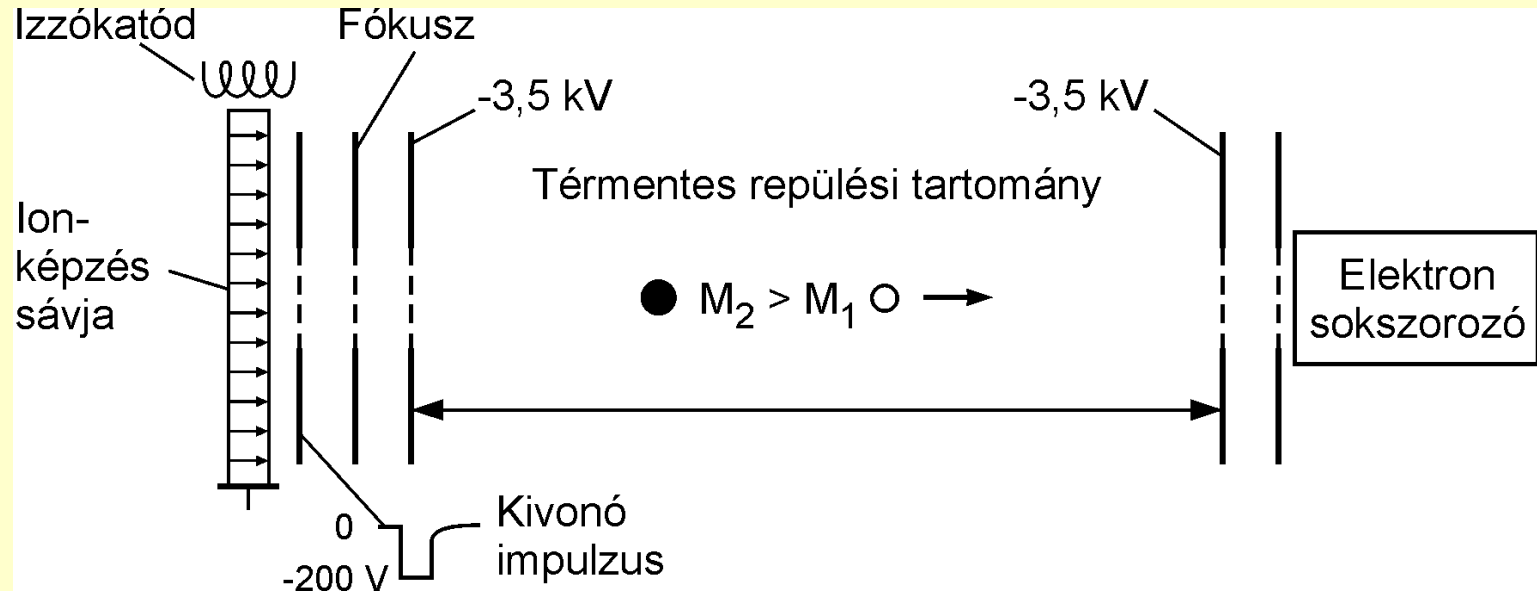
- $m = 1$ -3000 (5000) u tartományban $\Delta m = 1$ körüli felbontással;
- maradékgáz analízis (a feladat alapeszköze);
- lyukkeresés;
- anyagelemzés: önálló TS, tandem TS, kromatográf–TS csatolás, szekunder ion TS / szekunder neutrális rész TS (SIMS/SNMS).
- Nagyon kicsiny méretű kvadrupól (hossza ≤ 1 cm): nagyobb nyomáson is mér ($\sim 10^{-2}$ mbar, plazma-folyamatok vizsgálata).
- Háromdimenziós kvadr. (ioncsapda, ion trap) különlegesen értékes TS.

7.5. REPÜLÉSI-IDŐ TÖMEGSPEKTROMÉTER

A repülési-idő tömegspektrométerekben (Time-Of-Flight Mass Spectrometer – **TOF MS**) az azonos számú (z) töltéssel rendelkező ionok U_{gy} feszültség hatására azonos energiával gyorsulnak fel, majd az erőmentes térben L hosszúságú út befutása után tömegüktől függő idő (t_f) elteltével érkeznek a detektorba (7.5.1. ábra).

$$zeU_{gy} = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow v = \sqrt{2zeU_{gy}} \cdot \frac{1}{\sqrt{m}};$$

$$t_f = \frac{L}{v} = \frac{L}{\sqrt{2zeU_{gy}}} \cdot \sqrt{m} = k \cdot \sqrt{m}$$



7.5.1. ábra. Repülési-idő tömegspektrométer működési sémája.

Az ionenergia szórása rontja a tömegfelbontást – korrekciós eljárások.
Vákuumtechnikában közvetlenül nem alkalmazzák, de a felületkutatásban, anyagelemzésben igen – jó síkbeli felbontás.

7.6. EGYÉB TÖMEGSPEKTROMÉTEREK, GÁZELEMZŐ MÓDSZEREK

Ionrezonancia tömegspektrométer

- Csak rendkívül nagy tömegfelbontása miatt említjük meg az analitikai célra használt **Fourier-transzformációs ion ciklotron rezonancia tömegspektrométert** (FTIR vagy FTICR).
- Kicsi és milliós nagyságrendű tömegek mérhetőek milliós nagyságrendű tömegfelbontással.

Lézeres ionizáció tömegspektrométerhez

- Jól választott lézerrel egyes gázkomponensek szelektíve ionizálhatók a többi komponens háborítatlanul hagyásával – alkalmazása egyedi, ritka.

Optikai eszközök

- Gázok infravörös abszorpciójának mérésével elemeznek gázösszetételt.
- Egyes gázokat (pl. H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , NO) ppb szintű érzékenységgel is mérnek.
- Hátránya, hogy a módszer specifikussága miatt csak korlátozott számú gázra és csak megfelelő (nem interferáló) közegben tudjuk alkalmazni.

Félvezető eszközök

- Nem annyira vákuumban, hanem légköri nyomású gázok egyes komponenseinek mennyiségi meghatározására szolgálnak. Vákuumos technológiával készülnek.
- A gázkomponens a félvezető eszköz elektromos tulajdonságait változtatja meg. Szelektív, olcsó, kicsi, szabályozó rendszerekbe jól beépíthető. Pontosságuk a gázfajtától függően jelentősen eltérő.

7.7. A TÖMEGSPEKTROMÉTER JELEINEK KIÉRTÉKELÉSE

Csak az alapjelenségeket említve gondoljuk végig, hogyan alakul ki a TS kimenetén mérhető jel nagysága.

Az ionforrásban az egyes gázok különböző hatásfokkal ionizálódnak, az i -edik gázkomponensnek az ionforrásból kilépő ionárama: $I_i^+ = I \cdot \varepsilon_i \cdot p_i$

Az analizátor az egyes tömegeket nem azonos valószínűséggel engedi át, a transzmisszió tömegszám-függő: $Tr_i = f(m_i)$

A detektálás érzékenysége: Faraday-detektorral: $\dot{E} = 1$,
elektronsokszorozóval (multiplier): $\dot{E} = f(m_i)$.

A tömegspektrum

i -edik tömegcsúcsának nagysága (intenzitása): $i_i^+ = I_i^+ \cdot Tr_i \cdot \dot{E}$

Kvantitatív kiértékeléskor

- vagy meghatározzuk a fenti állandókat és függvényeket,
- vagy hiteles gázkeverékek alkalmazásával meghatározzuk az $i_i^+ = k_i \cdot p_i$ összefüggésben a k_i együtthatókat ($k_i = I \cdot \varepsilon_i \cdot Tr_i \cdot \dot{E}$), amelyek magukban foglalják az egész berendezésre jellemző összes függvényt.

A KVANTITATÍV KIÉRTÉKELÉST NEHEZÍTŐ TÉNYEZŐK:

Leggyakoribb: azonos tömegszámnál több komponens ionárama összegződik.

- Tömegszámok egybeesése (interferencia)

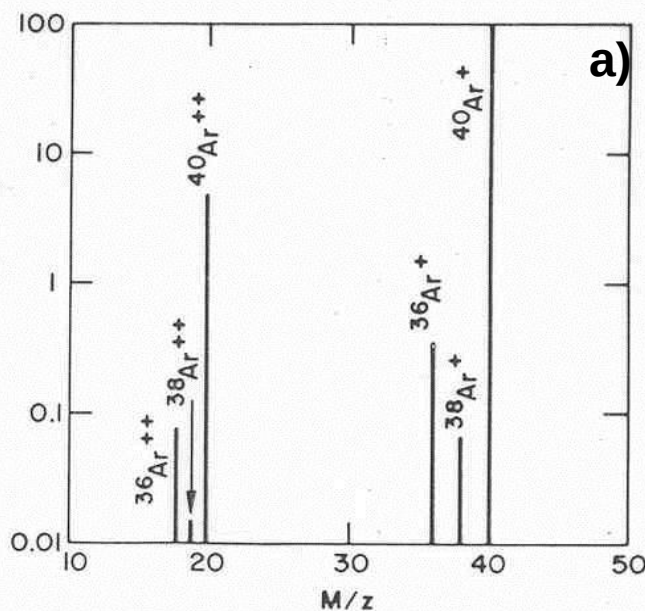
Pl. a CO és N₂ molekulák névleges tömegszáma egyaránt $m = 28$ (pontosan $m(\text{N}_2) - m(\text{CO}) = 0,0112 \text{ u}$).

- Többszörös töltés hatása

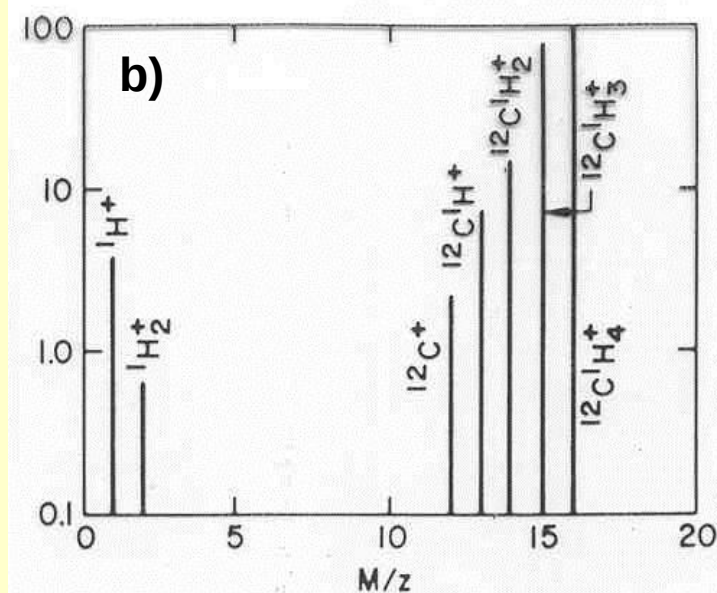
Pl. az Ar²⁺(40) izotóp tömegcsúcsa $m = 20 \text{ u}$ -nál jelentkezik ugyanúgy, mint az egyszeresen ionizált Ne⁺(20) izotóp.

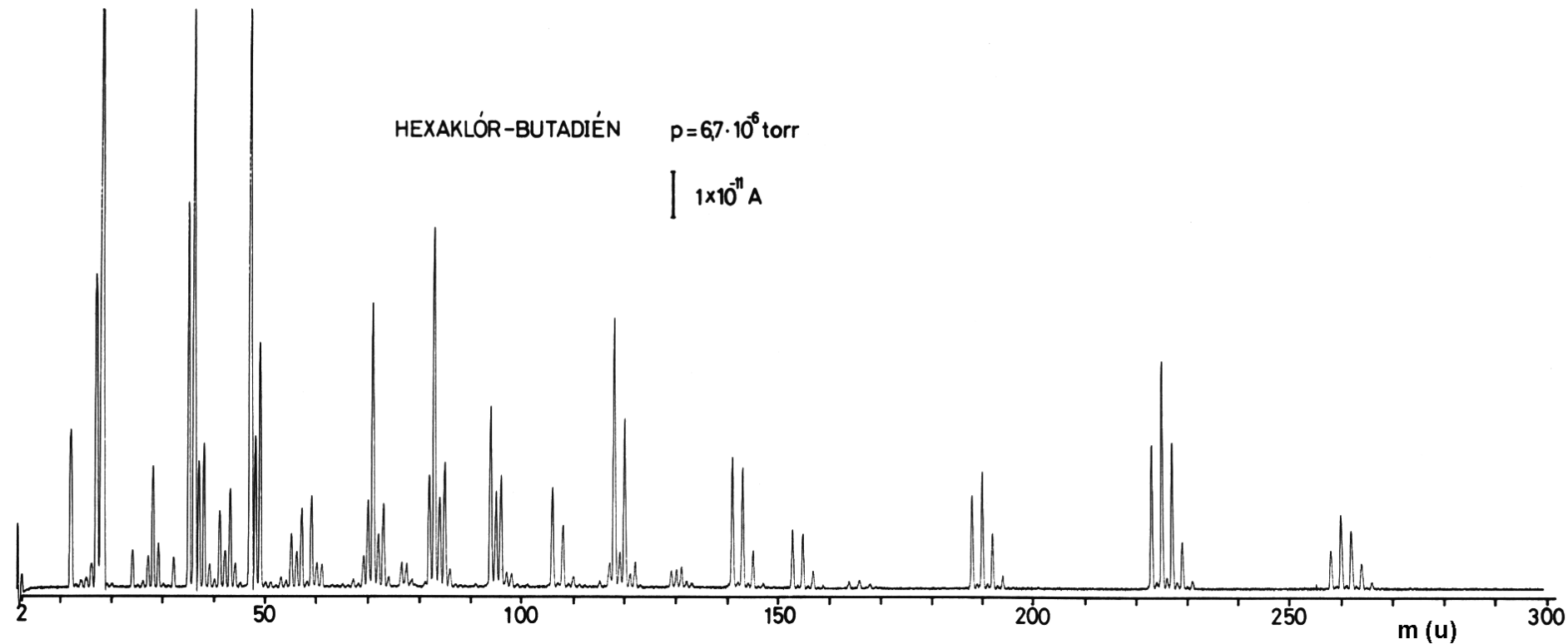
- Hasadványok, leányionok

Pl. a CO₂ ionizációjakor nem kizárólag CO₂⁺, hanem C⁺, O⁺ és CO⁺ is keletkezik, ami igencsak megnehezíti a CO mérését CO₂ jelenlétében. Szerves anyagok tömegspektruma még ennél is sokkal összetettebb.



7.7.1. ábra.
Példa a
kétszeres
ionizáció és az
izotópok
jelenlétére (a),
valamint a
leányionok
képződésére (b)





7.7.2. ábra. Elektronütközéses ionforrásban ionizált hexaklór-butadién tömegspektruma. A 6 darab klór atom és a klór két izotópja (^{35}Cl , ^{37}Cl) miatt a keletkezett leányionok jellegzetes csoportosulásokat alkotnak.

- Másodlagos reakciók

Pl. forró felületen a fémből kidiffundáló C és a maradékgáz víz tartalmának reakciójából CO , H_2 , H termelődik.

- Más gázkomponensek hatása

Pl. töltéscsere révén változik az ionizáció hatásfoka vagy a másodlagos reakciók termékének mennyisége változik.

7.8. MARADÉKGÁZ ANALÍZIS

Maradékgáz:

a rendszer leszívásakor a vákuumrendszerben maradó gázok összessége.

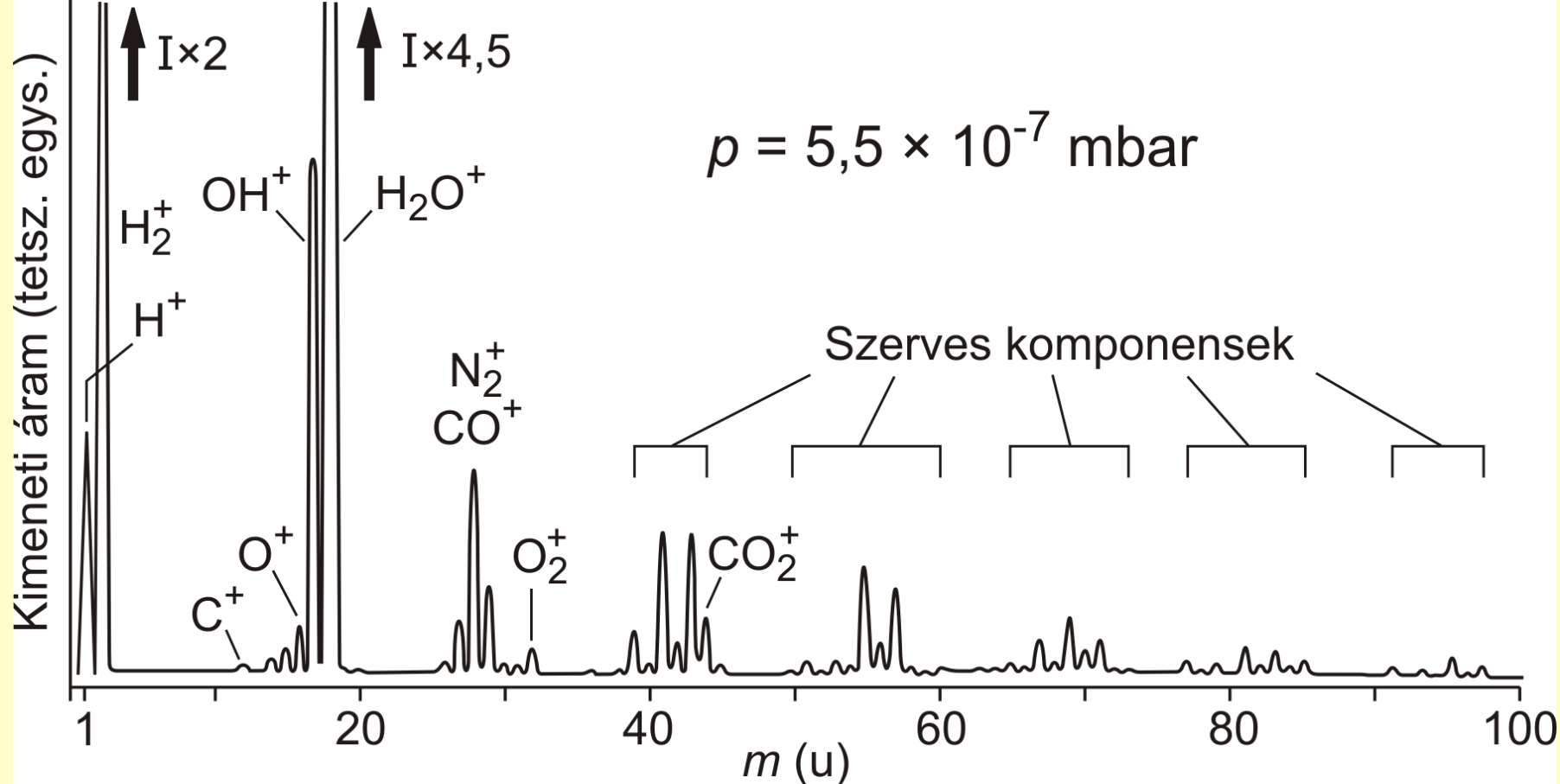
A maradékgáz analízis célja:

- a vákuumrendszer egészének és egyes részeinek diagnosztikai vizsgálata,
- egyes folyamatok ellenőrzése;

eszköze: tömegspektrométer.

A megtalált gázok fajtaiból és azok intenzitásából következtethetünk

- a szivattyú elégtelen működésére,
- tömítetlenségre (levegő beszivárgása esetleges lyukon keresztül – N_2 , O_2 megjelenése),
- szennyezésre (különösen szénhidrogének, de egyéb is lehet),
- nem megfelelő szerkezeti anyagok jelenlétére (víz, szerves anyagok),
- egyéb folyamatokra, amelyek gázt termelnek vagy nyelnek el.



7.8.1. ábra. Egy diffúziós szivattyúval szívott vákuumrendszer maradékgázainak kvadrupól tömegspektrométerrel felvett tömegspektruma ($p=5,5 \times 10^{-7}$ mbar).

A kikályházatlan vákuumrendszer uralkodó gázkomponense a víz (7.8.1. ábra); nagy a vízből annak ionizációja során keletkezett és a fém falakból is származó hidrogén; lyukas a rendszer (N_2 , O_2); szennyezett a rendszer (szerves komponensek); az 55 és 57 u tömegű csúcsok az olajkenéses elővákuum-szivattyú gőzeiből származnak, amelyek a nagyvákuum-szivattyú kompressziós hatásával szemben(!) feldiffundálnak a kamrába.

Kikályházatlan vákuumrendszerek maradékgázának legnagyobb komponense a H_2O . Ezt követi a H_2 , CO_2 , szén-hidrogének (7.8.1. ábra).

Kikályházással ($t = 100 - 400\text{ }^\circ\text{C}$) a falhoz tapadt szennyezések, ad- és abszorbeált gázok nagy része eltávolítható.

A kikályházott rendszer fő maradékgáza a CO és a H_2 .

A szerves gázok jelentik a vákuumban végzett legtöbb művelet számára a legkárosabb szennyezést.

Tiszta vákuum: szerves szennyezőktől mentes maradékgáz.

A szerves gázokból hő, töltött részek vagy ionizáló sugárzás hatására szénben gazdag **vezető vagy szigetelő polimer réteg** válik ki a felületen:

- csökkenti a fémfelület elektronemisszióját,
- a szigetelő rétegen felgyűlő töltések révén ingadozó potenciálokat alakít ki az elektródok felszínén – instabilitások az ionoptikában.

A szerves gázok forrása:

- nem kellően megtisztított felületek,
- oldószer maradványok, kenőanyagok,
- nem megfelelő szerkezeti anyagok,
- szivattyúk üzemanyaga, illetve kenőanyaga.

Az olajkenéses rotációs szivattyúból kis mennyiségben még a nagyvákuum-szivattyún keresztül is feldiffundál az olajgőz (7.8.1. ábra).

Szilikonolajok és -zsírok forrása és hatása hasonló, polimerük szigetelő.