

磁偏转小型质谱仪实验

——用钼带功率和温度预测 K 离子流的研究

顾正莹

(复旦大学, 材料物理, 200433)

摘要: 磁偏转小型质谱仪实验在观测样品离子流时存在一定的盲目性, 通过研究钼带功率和温度的普适关系, 以及它们对 KCL 样品出射离子流的影响, 为预测 K 离子流的出现提供帮助, 从而减少观测的盲目性。

Abstract: In the Mass Spectrum Experiment, there is blindness in the observation of potassium ion beam. The way is discussed in this paper, which uses the relations between power and temperature of molybdenum strip to curb blindness in action.

关键词: 质谱 预测 铂铱热电偶 钼带功率 样品温度 离子流强度

1. 引言

本实验所用的小型质谱仪是利用磁场把物质按质荷比分离的磁偏转型动态分析仪器, 采用表面电离型离子源。离子源由宽 1mm 左右的钼带和离子引出孔 (出射缝) 组成。饱和 KCL 溶液烘干后在钼带表面形成均匀薄层, 当钼带温度足够高时, 样品将分解, 并以原子形式发射到空间, 而金属表面被一定浓度的原子所包围。撞击到灼热金属表面上的电子可能发生电离, 并在金属表面附近形成一定浓度的原子、离子、电子的平衡态。在离子出射缝板上加负电压, 可将正离子引出并使其进入磁偏转分析室, 得到离子流。金属样品的电离效率可近似表达为

$$\eta = \frac{n^+}{n_0} = r \exp\left[\frac{(\phi - E)}{kT}\right]$$

电离效率是已电离和未电离的粒子数的比值, ϕ 是灯丝表面功函数 (此处钼的功函数为 4.52eV), E 是被分析样品材料的电离能 (此处 K 的电离能为 4.34eV), k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, r 为比例系数。电离效率与离子流强度正相关, 离子流强度反映电离效率。由公式可见, 离子流强度与温度相关, 而温度由钼带通过电流加热得到。

缺乏经验的实验者由于无法预测何时会得到较好的离子流信号而盲目增加样品电流, 这样容易错过 K 离子流信号或容易被杂质离子干扰, 且随着电流的盲目增大, 也容易烧断钼带, 导致实验的失败。故需要找到钼带功率和温度的对应关系, 温度和离子流的对应关系, 才能在观测离子流的实验中更好地控制功率, 从而轻松地观测离子流从出现到消失的全过程, 减少实验的盲目性。

2. 实验原理与方法

2.1 电离效率的变化及温度预测

将 K 的电离能、钼的功函数等几个已知常数带入电离效率公式, 得到:

$$\eta = \frac{n^+}{n_0} = r \exp(2087/T)$$

一定温度范围内,电离效率随温度变化而变化的趋势如图 1 (下)。这里取比例系数 $r=1$, r 的取值只改变曲线在竖直方向上的位置,不影响 Y 随 X 的变化趋势。

由图 1 可知, KCL 样品在 470°C 以下电离效率递减迅速, 超过 500°C 以后, 电离效率变得非常小且趋于平缓。可见 KCL 样品分解并以原子形式发射到空间所需的温度低于 470°C 。容易理解 KCL 在低于熔点 (770°C) 的情况下晶格发生了破坏, 才使得 KCL 分解成原子形式。

大致的温度范围有所了解后, 需要找到合适的功率与温度的对应关系。

2.2 钨带功率 P 与温度 T 的对应关系

由于钨带与样品电极串连, 加在引线柱两端的电流使样品电极跟随发热, 对真空室温度有所影响。考虑到样品电极的横截面积远远大于钨带, 其电阻则远小于钨带, 又由 $P=I^2R$ 可知钨带钨带发热量远大于电极, 可近似认为真空室中唯一热源为钨带。

假设钨带功率与样品温度的关系符合斯特藩玻尔兹曼定律, 如下式表示:

$$\frac{P}{S} = j = \varepsilon\sigma T^4$$

即单位面积钨带功率与温度成四次幂关系。若假设成立, 则无论钨带宽窄如何, 都可以找到功率与温度的普适关系。

2.3 测量温度 T 的方法

2.3.1 测量工具

通常测量温度的方法有接触式和非接触式。由于接触式铂铑热电偶具有灵敏度高、瞬时性好且测量范围 (0°C 至 1499°C) 适宜的特点, 这里采用接触式铂铑热电偶进行测量。

实验在带有观察窗和六极式法兰盘的真空室中进行。为使钨带与热电偶有良好的接触, 将钨带中部弯成圈 (尽量不留折痕), 再将热电偶测量端放入圈中。调整热偶丝后半部分的形状, 使其可以产生合适的力将测量端贴在圈上。如下图:

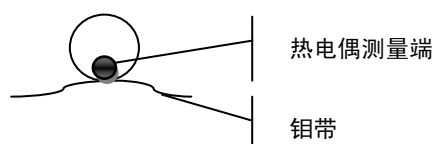


图 2. 钨带与热电偶测量端位置示意图

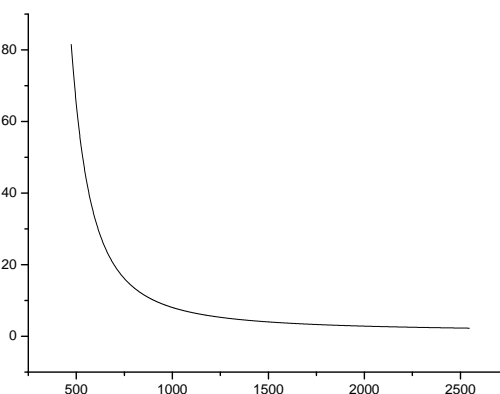


图 1. 电离效率与温度 T^{TK} 关系图 (温度范围暂取 $200\text{--}2273^{\circ}\text{C}$)



图 3. 钨带与热电偶位置俯视图

多次实验证明, 这种接触方式既可以保证热电偶与钨带之间接触良好, 也可以在钨带在温度极高时对热电偶影响和损害不大的情况下, 使热电偶较准确地感受到钨带的温度。由于整个实验过程中温度测量准确, 得到的数据可信度也会提高。

2.3.2 调节电流过程中的注意事项

实验过程中,每增加一定数值的电流,功率增大,钼带温度随之升高。随着温度的升高,钼带电阻逐渐增大,势必反作用到电流和电压的大小上。如此循环,长时间后,电流电压会变得不稳定。

所以本实验在采用大功率性能稳定的电压源的同时,在相同的时间间隔内增加相同数值的电流值,时间间隔内不调节电流,间隔点读出电流电压值(为减少误差起见,电压由万用表在钼带电极两端读出)。为了是钼带能够较长时间使用而不致烧断,实验时每 5min 加 0.5A 电流。

2.4. 观测离子流

通过磁偏转小型质谱仪观察离子流的实验,记录 K 离子流从出现到消失过程中每幅图所对应的功率,并采集 K^{39} 峰高值。由于峰高在一定程度上反映当时的电离效率,故可以由 P-T 关系找出实际的电离效率与温度的关系。

3.实验结果与讨论

3.1 功率 P 与温度 T 关系的测量结果

用上述测量 P-T 关系的方法,对三条宽度不同的钼带分别测量(其他条件相同),得到三组数据。三条钼带宽度分别为 1.00mm、1.18mm、1.02mm。其中宽度为 1.02mm 的钼带数据如下表所列:

表 1。宽度为 1.02mm 的钼带功率及温度关系

P/W	T/°C	钼带颜色	P/W	T/°C	钼带颜色
0.6567	48		7.9794	597	
0.9348	53		9.6031	761	
1.2894	83		10.2856	825	非常亮,真空室被照得很清楚
1.5796	131		11.5584	869	
1.974	214		13.1100	903	
2.0898	222		14.6466	948	
2.4794	253		16.1096	1003	
2.9677	305		16.6816	1069	
3.6544	377	微发红	18.0544	1137	
4.2525	392		18.4147	1124	
4.5760	406		19.7094	1178	非常刺眼,成一个光球
5.1952	448	钼带很红	20.9304	1211	
6.4084	538		23.1840	1265	
7.0125	550				

通过钼带颜色及对应的温度判断,热电偶测量的温度较为合理可信。本实验没有对铂铑热电偶进行定标,应采用已知温度的物品对铂铑热电偶进行定标,则测量结果可信度可大幅提高。用 origin 软件处理数据,得到下图:

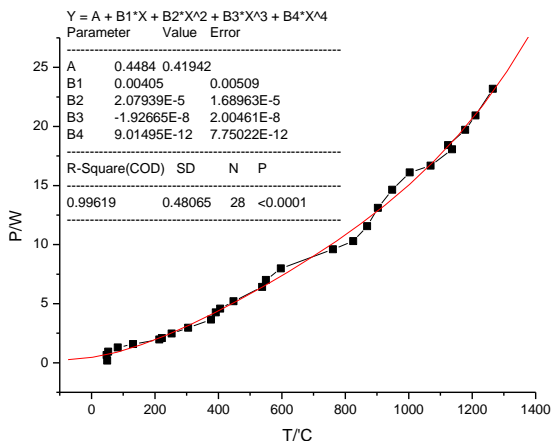


图 4. 功率 P 与温度 T 关系图（红线为多项式拟合曲线）

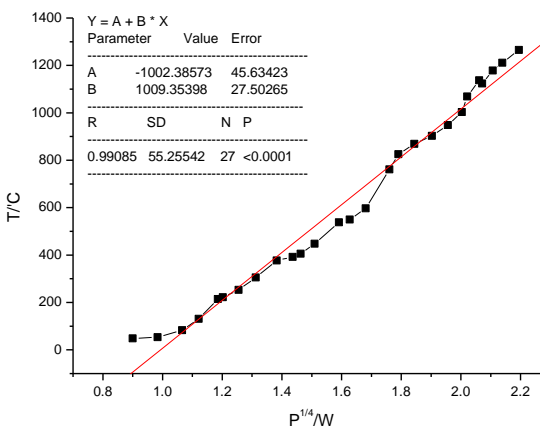


图 5. 功率 P^{1/4}与温度 T 关系图（红线为多项式拟合曲线）

图 5 中，P^{1/4}-T 关系的拟合曲线符合以下关系式：

$$Y = A + BX$$

其中 A=-1002.38573, B=1009.35398, 相关系数 R=0.99085。将 P 和 T 的关系数据进行处理，得到图 4。图 4 中，P-T 关系的拟合曲线符合多项式

$$Y = A' + B1X + B2X^2 + B3X^3 + B4X^4$$

其线性相关系数为 0.9961。

从上两幅图可以看出，当钼带宽度为 1.02mm 时，钼带功率 P 和 T 的四次幂成良好的比例关系。钼带宽度为 1.00mm 和 1.18mm 的两组数据处理的结果与图 4、图 5 大致相同（由于篇幅有限，不在此列出），P-T⁴ 均呈现良好比例关系。由此，可得出无论钼带宽度多少，钼带功率 P 都与温度 T 的四次幂有良好的比例关系。不同的宽度只影响比例系数，说明钼带单位面积功率与温度比较好地符合斯特藩辐射公式。

由于钼带两极位置固定，故可以近似认为所使用的钼带长度相同。那么单位面积功率与温度的关系式可表示为单位宽度功率与温度的关系式。即

$$P_d = \left(\frac{(T - A)}{B\sqrt[4]{1.02}} \right)^4$$

其他比例系数不变。

实验的误差主要来源于功率的读取以及热电偶接触电势差对温度读取的影响。

3.2 离子流观测结果

实验采用宽度为 1.08mm 的钼带，KCL 样品覆盖长度约为 1cm，厚度在 0.5mm 至 1.0mm 之间。共得到 5 张记录图，选取可读的四组数据，并根据单位宽度功率与温度关系式进行 P 与 T 关系的换算，得到下表：

表 2. K 离子流峰高与温度的关系

P/W	T/°C	峰高/格	信号强度描述
4.0828	432	14.0	最先出现的信号
4.8750	497	22.8	最强
5.0700	508	3.6	信号衰减得厉害
5.6700	555	2.0	非常弱

K 离子流从出现到消失的过程较为短暂，温度上升幅度约为 100°C 。四百度的温度既可以使 K 离子流出射，而温度到达五百度时离子流衰减的很厉害，只能看到幅度非常小的信号。而此时杂质的影响已非常明显，会在高于 K^{39} 峰位电压处形成曲线平滑、较高较宽的峰。若打开扫描电压的时间较晚，很容易错过 K 离子流而误将杂质峰当做 K 峰。

由图 1 可知，KCL 样品在 470°C 以下电离效率递减迅速，超过 500°C 以后，电离效率变得非常小且趋于平缓。其大致の変化与实测的 η -T 关系较为符合。下面来看一下实测 η -T 的变化曲线。

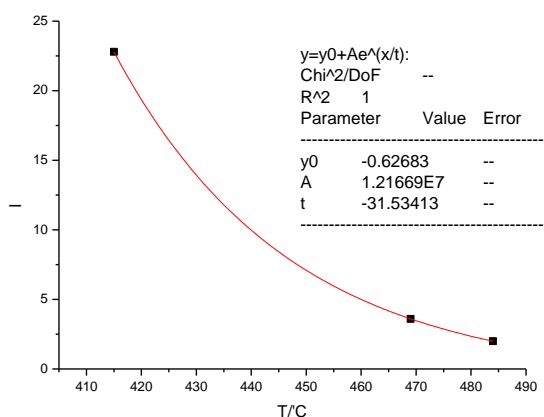


图 6. 实测 K39 峰高与 T 的变化曲线 (钼带宽度为 1.08mm)

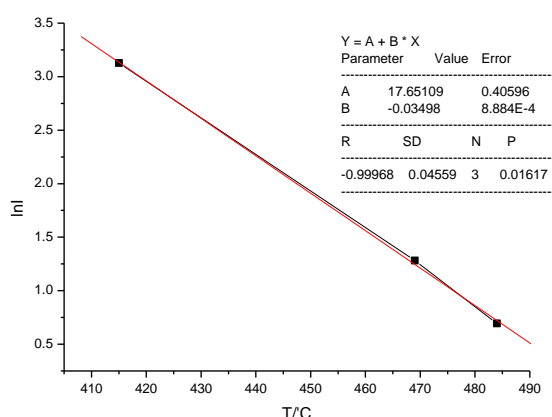


图 7. K39 峰高取对数后对 T 的变化曲线

观察数据，除了第一个点，剩下的峰高均随温度递增而递减，遂取后三点数据进行处理。如图 6、7， K^{39} 峰高值与温度 T 成良好的指数递减关系。取对数后的峰高值与温度 T 成良好线性相关。可见实测电离效率随温度变化趋势较符合理论。第一组数据不符合变化趋势的原因可能是当时只有部分钼带温度达到出射离子流的要求，此时影响离子流强度大小的主要因素是参与出射离子流的样品数量。

4. 小结

虽然由于各方面原因和误差，每次实验结果的 P - T^4 比例系数不同，但整体变化趋势应该相同，单位面积功率与温度变化有普适关系。由 P 和 T 的关系可知， T 随 P 的变化而变化的幅度很大，即使功率变化在 10^{-1}W 量级，温度也能迅速上升。又由于在有 K 离子流的温度范围内，电离效率随温度升高递减迅速，故离子流从出现到消失的过程较短。在实验仪器良好，分辨率良好的情况下，要记录到足够多的 K 离子流图谱，首先要保证样品的足量；其次，要通过加在钼带上的功率判断是否离子流即将出现，（当法兰盘热起来后就可以做准备了，经验丰富者也可通过手触法兰盘判断真空室温度）；然后在没有错过离子流的情况下尽可能缓慢地增加功率，最后调整合适的 X-Y 记录仪的衰减倍率，记录曲线。

了解了钼带功率及温度对 K 离子流的影响，可以提前进行预测，做充足的准备，大大减少了实验的盲目，提高实验成功率。

分析部分 Pd - T^4 的具体关系式仅适用于相同条件下的实验仪器，若法兰盘电极间距等硬件条件改变，需改用 Ps - T^4 普适关系式。上述实验思路和方法较为普适。

致谢：感谢俞熹、乐永康、汪人甫三位老师的帮助与指导。

参考文献：

① 《近代物理实验》戴乐山、戴道宣主编，第二版，北京：高等教育出版社，2006.7。

② 斯特藩-玻尔兹曼定律，百度百科，<http://baike.baidu.com/view/401794.html?fromTaglist>。