

小型质谱仪钼带温度的测量和前级观察

A New Method for Temperature Measurement and Front-End Observation in Low-Level Mass Spectrometer

陶李

(复旦大学 光信息科学与技术系, 上海)

【摘要】 本文介绍了对于小型质谱仪实验的两点深入探究方法, 分别是测量钼带温度和在前端观察电子、离子源的信号。实验中, 通过测量钼带温度与其单位长度功率、单位面积功率的关系, 得到了普适公式, 实现了用可测量的功率推断不可测量的钼带温度这一目的。实验中测得的较强前级信号可以作为质谱仪实验的前级提示信号, 指示应开始进行扫描的时间, 从根本上提高了实验成功率。

【Abstract】 This report describes two aspects for experimental developments in the mass spectrometer, respectively, the temperature measurement and a front-end observation of electron or ion source of the signal. By measuring the relationship between the temperature of molybdenum belt and the power per unit length (or power per unit area), a universal formula is given to solve the problem of temperature measurement in the low-level mass spectrometer. A strong front-end signal observed may act as a first-class prompts in mass spectrometer experiment, indicating the proper time of the start of scanning, which fundamentally increases the success ratio of the experiment.

【关键词】 小型质谱仪, 温度测量, 单位功率, 前级观察, 电子与离子源信号

【Key Words】 low-level mass spectrometer, temperature measurement, unit power, front-end observation, electron and ion source of signal

引言 Introduction

磁偏转小型质谱仪是利用带电粒子在电磁场中的运动规律, 实现将粒子按质荷比进行分离, 从而探测物质的组分与含量的实验仪器。它的实验原理较为简单, 但在实际操作中的成功率并不高, 主要原因在于小型质谱仪本身类似于一个“黑箱”, 实验者只能在后端等待微弱信号的产生, 而无法判断离子信号到达了实验仪器的哪一部分, 在实验失败时, 也无从分析哪一个步骤出现了问题。本实验致力于将黑箱打开, 使实验者了解实验进程, 从而增强实验者对于小型质谱仪实验的掌控力, 并从本质上提高实验成功率。

为此, 本实验选择了测量钼带温度和前级观察的两种方法。测量钼带温度的实验可以给出温度与钼带功率——单位长度功率或单位面积功率——的普适关系, 从而达到由可测量的功率值推知难以测量的温度值的目的, 并能够分析钼金属在此温度下应有的性质和离子源在此温度下的分解程度。由于功率值可以选择测量单位长度功率或单位面积功率, 故消除了不同长、宽的钼带所造成的几何因素影响, 具有普适作用。小质谱仪实验中用于扫描的信号是经过入射缝、偏转室、出射缝后的微弱信号, 极难进行观察和测量, 而前级观察的方法更加直接, 并且前端信号要比后端强千倍以上, 极易进行探测。因而可在实验之初先进行前级观察, 待信号出现后再改为后级扫描电路, 这就消除了在后端等待扫描信号出现的盲目性, 利

用这一前级“预告性”信号作为提示，可以增加实验的确定性和成功率，并且大大缩短实验所需时间。

实验原理与方法 Experimental Details

小型质谱仪的实验原理即是简单的电磁学内容，不再赘述。仅针对两部分拓展实验分别略作说明。

1. 测量钨带温度

当钨带的温度达到稳定分布后，钨带的产热与整个体系的散热应该相等，钨带的产热功率可以近似地认为是其电功率，整个体系的散热与钨带长度、体系真空度、仪器结构有关。对于不同长度的钨带，在相同的真空状态下，使用结构相似的仪器，应该满足类似形式的温度分布¹。

本实验采用不涂抹样品的钨带，在 10^{-3} Pa真空度下进行测量（与正常实验真空度相似）。设钨带长度为 L ，宽度为 D ，采用铂铑热电偶测量钨带温度 T ，由钨带加热电源上的电压、电流示数 U 、 I 求得功率 P （ $P=U*I$ ），从而也可求得单位长度钨带的功率 P_L （ $P_L=P/L$ ），以及单位面积钨带的功率 P_S （ $P_S=P/(L*D)$ ）。进而得出钨带温度与功率的关系 $T-P_L$ 或 $T-P_S$ 曲线。

这两个函数具有普适性。即使实验中采用了其他长度或宽度的钨带，测得其某一功率值后，只要与长、宽做商，求得其单位长度或单位面积的功率值，就仍然可以利用上述关系求得功率值。

电路连线与法兰盘装法如下图一、二所示：



图一 钨带温度的测量电路



图二 测量钨带温度时的法兰盘装法

2. 前级观察

前级观察分为两部分，包括对于钨带加热后发射的电子电流和离子源信号电流的观察，其原理分别对应于热电子发射和离子源发射电流的原理。

热电子发射就是利用加热的方法，使固体内的电子获得能量，致使其中一部分电子的动能大到足以克服表面势垒的影响而逸出体外以形成电子发射²。而离子源发射电流的原理则在于，当钨带的温度足够高时，样品将分解，并以原子形式发射到空间，在金属表面形成一定浓度的原子层，其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、离子和电子的平衡态³，从而产生离子源电流。

前级观察电路的主要特点是保持法兰盘上钨带的接线方法不变（即仍与钨带加热电源相连），而将未加聚焦偏压的聚焦电极直接连接到电流计的输入端。仿照电流计接收带电粒子信号的方式，聚焦电极的扇形构造使之可以作为收集级，收集到钨带打出的电子信号或样品

¹ 罗胤，汪人甫，姚红英：《小质谱钨带温度的测量》，《大学物理实验》，2010年10月，第23卷第5期。

² 杨德清，庄伟：《电子发射原理与应用》，云南大学出版社，1995年8月，65页。

³ 戴道宣，戴乐山：《近代物理实验》（第二版），高等教育出版社，2006年7月，95页。

源信号⁴，这一信号要比后级信号强上千倍，用电流计可以清楚地观察到。另外需要注意，为了有利于聚焦电极收集信号，在观察电子信号时，要在钼带上加上负偏压（电子向高电势的聚焦电极运动），而在观察离子源信号时，要在钼带上加上正偏压（正性离子向低电势的聚焦电极运动）。同时也要注意电流计输入极性的正负。

整个电路的接线方式和电流计的输入端连线如下图三、四所示：



图三 前级观察电路



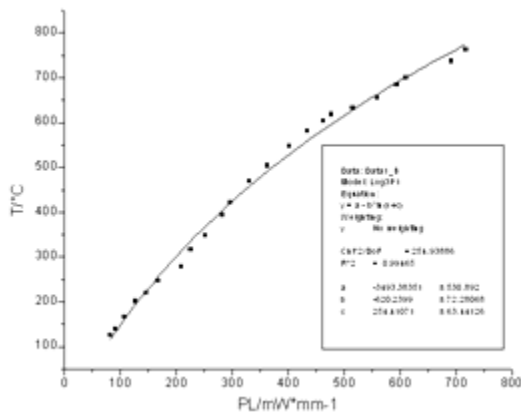
图四 前级观察时电流计的输入端

实验结果及讨论 Results and Discussion

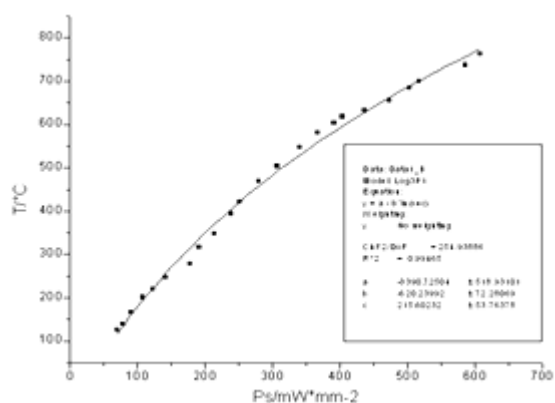
1、 测量钼带温度

实验所用钼带长度为24.18mm，宽度为1.18mm。在实际操作中，保持读取每次改变钼带加热电压、加热电流后3分钟的数据值，以使各数据点基本达到相同的吸、放热平衡状态。单位长度钼带功率记为 P_L ，单位面积钼带功率记为 P_S 。

下图五、六分别给出了钼带温度与其单位长度电功率和单位面积电功率的关系 $T(P_L)$ 和 $T(P_S)$ 。两条曲线的关系式分别为 $T(P_L) = -3493.38 + 620.24 \ln(P_L + 254.41)$ ⁵和 $T(P_S) = -3390.73 + 620.24 \ln(P_S + 215.60)$ 。而由于 P_L 和 P_S 仅差一常数，故上面两个公式的相关性系数均为0.99732。



图五 钼带温度与单位长度电功率的关系



图六 钼带温度与单位面积电功率的关系

⁴ 薛增泉，吴全德：《电子发射与电子能谱》，北京大学出版社，1993年3月，43页。

⁵ 拟合公式参考了下述文献。罗胤，汪人甫，姚红英：《小质谱钼带温度的测量》，《大学物理实验》，2010年10月，第23卷第5期。

上述两曲线关系均是经过多次测量后得到的最理想的曲线,在这一系列实验中将被作为普适关系式用于推导钼带的温度。而实际应在钼带涂抹样品后对两条曲线进行修正,以证实这样的普适关系是否真正能够应用于实际的扫描实验中。

另外,在实验中观察到钼带在热电偶显示为420° C至460° C之间会开始发出微弱的红光,此时对应的单位面积功率 P_s 值为260mW/mm²。在这里可以应用黑体辐射公式初步验证热电偶所测得的温度是否能够反映钼带的真实温度。

$$\text{黑体辐射公式为 } M = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda T}} - 1}, \text{ 其中, } M \text{ 表示辐出度}^6, \text{ 在这里可以用 } P_s \text{ 值表示,}$$

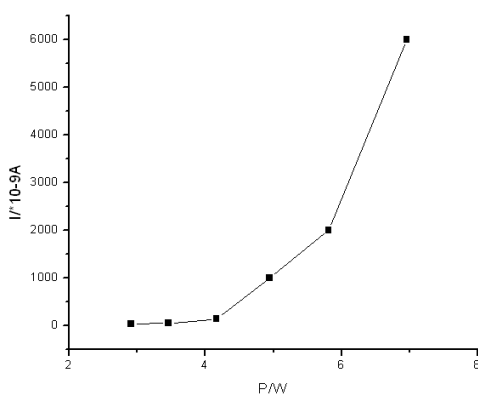
由于刚刚有红光发出,因而取波长 λ 值为450nm,而温度值用热电偶测得的温度值代入,取450° C(转换为720K左右)。将数据代入并对M值进行初步估算,可求得其结果约为290mW/mm²,在数量级上与实验结果一致,数值上也与实验值非常符合。因而可以说明由热电偶测得的钼带温度值能够反映钼带的真实温度,即实验中对法兰盘的装配方法是合适的(参见图二)。

2、 前级观察

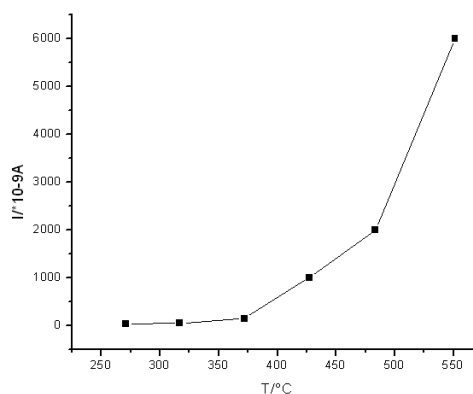
此步骤包括两部分内容,首先运用不涂抹样品的钼带,观察钼带所发射的热电子电流;然后制作离子源,观察离子源发射出的信号电流。另外,本步骤还探究了钼带所加偏置电压的绝对值大小对于聚焦电极可收集到的粒子信号强度的影响。

2.1 钼带发射电子电流

下图七所示为实验测得的钼带加热功率(约等于放热功率)与发射出的电子电流强度的关系。此处所用钼带长度为16.38mm,宽为1.244mm。该宽度与测量钼带 $T(P_L)$ 关系式时所用钼带宽度基本一致,因而不再考虑宽度影响,直接应用上面步骤求得的钼带温度与单位长度电功率的关系式 $T(P_L)$ 来求取各个功率所对应的温度值。再将此温度值对应于各个电子电流值作图,可以得到图八所示的曲线。



图七 钼带功率与电子电流强度的关系



图八 钼带温度与电子电流强度的关系

从图中可以看到,当钼带温度为400° C至450° C之间时开始有明显的电子电流信号出现(之后再升高温度,电子电流值会迅速增大),这一温度刚好对应于上面步骤中钼带开始发红时的温度值。由于此温度代表了电子刚开始被发射出时钼带的温度,因而这一温度对应的能量值反映了金属钼的逸出功。

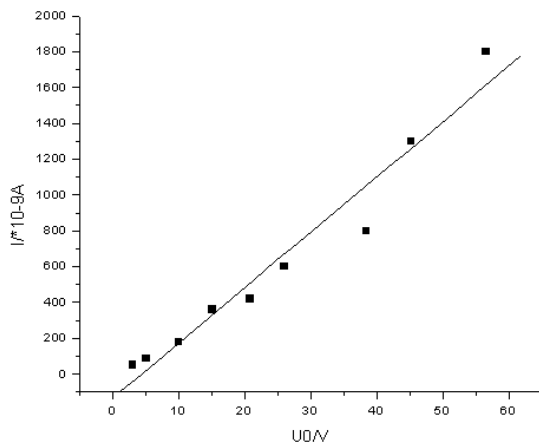
⁶ 赵远,张宇:《光电信号检测原理与技术》,机械工业出版社,2009年1月,8页。

下面对此进行验证，以 $k_B T$ 对于此温度下的能量值进行估计，可以发现 450°C 所对应的能量值大致在 0.06eV 左右，而钼带的逸出功为 4.52eV ，这说明打出电子时的温度所对应的能量值远小于钼带本身的逸出功，这是应为我们对钼带加了负向偏压，给了电子初始的能量，才使得较低温度下也能有电子的打出。实际的扫描实验中，对钼带所加的加速电压也在一定程度上起到了这样的作用。

下面，在钼带加热电流、电压分别为 $I=8.0\text{A}$, $U=0.769\text{V}$ 时进行实验，可测得偏置电压的绝对值与电子电流强度的关系如下图九所示。这里有两点需要说明：

第一，下图基本呈现了一种线性关系，这说明在电流计可测量的范围内，所加偏置电压并未能够收集到钼带发射出的所有电子，继续增加电压值可以收集到更强的电子电流。

第二，在实验中，仅用一端聚焦电极输入电流计进行观察，发现其中一端输入时，可以得到与双端输入同样大小的电子电流值，而另一端输入时信号则为零。这是由于聚焦电极与钼带的距离并未达到两边对称，这就使得两聚焦电极的电势不同，电子基本全部被收集到较高电势的一端，因而实际只有一个聚焦电极起到了收集信号的作用。

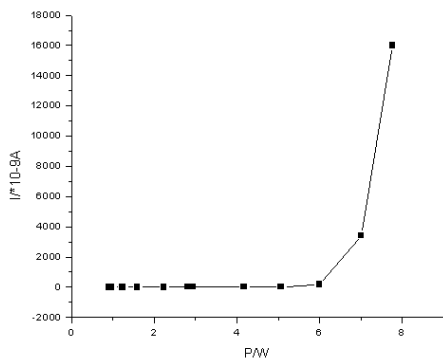


图九 偏置电压绝对值与电子电流强度的关系

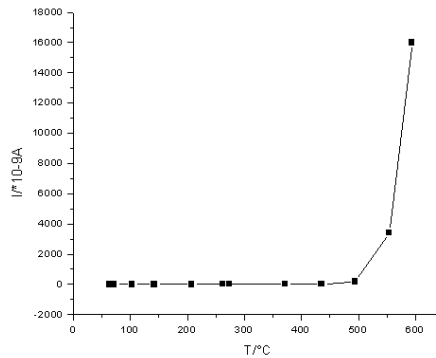
2.2 离子源信号电流

用同样的方法可以得到钼带加热功率和温度与离子源信号电流强度的关系，分别如下图十、十一所示。

由图可知，在 500°C 附近才开始有离子信号被发射出，故在实际扫描的过程中，一定要使得钼带温度达到此温度以上（可以应用 $T(P_L)$ 或 $T(P_S)$ 关系进行求解）。这也说明前级观察确实可以作为扫描过程的“提示”信号，从而提高小质谱实验的确定性和成功率。

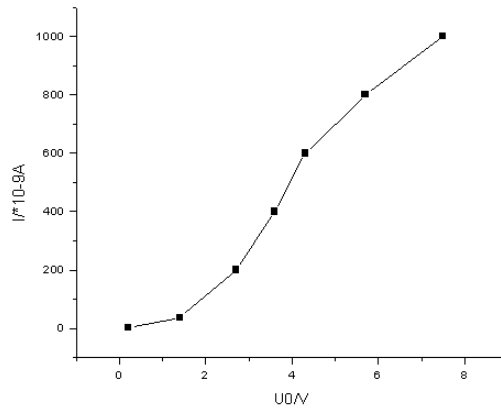


图十 钼带功率与离子电流强度的关系



图十一 钼带温度与离子电流强度的关系

在钼带加热电流、电压分别为 $I=8.0\text{A}$, $U=0.835\text{V}$ 时进行实验, 可测得偏置电压的大小与离子电流强度的关系如下图十二所示。此时二者不再呈现线性关系。而且在实验中发现, 若继续增大偏置电压值, 离子电流值只会小幅度增加甚至不再变化。这说明偏置电压值已足够大, 从而能收集到发射出的全部离子源信号, 接下来只能通过提高钼带温度来增强离子源信号了。



图十二 偏置电压与离子电流强度的关系

实验结论 Conclusion

本文找到了钼带温度与其单位长度功率、单位面积功率的普适关系式, 此关系式消除了钼带长度、钼带宽度等几何因素的影响, 使得在小质谱仪实验中可以方便地获得钼带的温度。实验证实, 前级信号较后端信号强很多, 并且确实可以作为小质谱仪实验的前级提示信号, 指示开始进行扫描的时间, 并能够从根本上提高实验成功率。

致谢 Acknowledgements

感谢本实验的指导老师俞熹老师, 以及近代物理实验中心汪人甫老师、乐永康老师、姚红英老师, 他们帮助我解决了许多疑难问题, 并且促使我进行了更深入的思考。感谢我的实验搭档郭秀金同学, 她让我始终有足够的信心将实验进行下去。

参考文献 References

- [1] 罗胤, 汪人甫, 姚红英:《小质谱钼带温度的测量》,《大学物理实验》, 2010年10月, 第23卷 第5期。
- [2] 杨德清, 庄伟:《电子发射原理与应用》, 云南大学出版社, 1995年8月。
- [3] 戴道宣, 戴乐山:《近代物理实验》(第二版), 高等教育出版社, 2006年7月。
- [4] 薛增泉, 吴全德:《电子发射与电子能谱》, 北京大学出版社, 1993年3月。
- [5] 赵远, 张宇:《光电信号检测原理与技术》, 机械工业出版社, 2009年1月。