

# 射频阱中离子的激光溅射注入\*

蔡永颜<sup>✉</sup> 高克林 朱熙文

(中国科学院武汉物理与数学研究所波谱与原子分子物理国家重点实验室 武汉 430071)

**提要** 通过实验测出了激光溅射碳靶时存储离子强度随延迟时间的变化,计算出团簇离子的相对存储效率与离子动能之间的关系,并对实验结果作出了定性的解释。

**关键词** 离子阱,激光溅射,团簇

## 1 引言

离子阱质谱计(ITMS)以其具有很长的离子存储时间和质量选择等特点,在物质成份和结构分析中起着越来越重要的作用。但早期实验中的离子都是在阱内产生的,因为外部产生的离子不易注入阱中,这使很多电离方法如二次离子质谱(SIMS)和快速原子轰击(FAB)等都无法使用。1981年, Knight 利用激光溅射的方法产生大量等离子体<sup>[1]</sup>,揭示出激光溅射具有样品消耗量少,产生团簇的动能范围大,激光能量和溅射位置可随意控制,特别对不易电离的物质也能产生丰富的团簇离子等特点。使激光溅射很快成为团簇研究中产生离子的重要方法之一。

离子阱由具有旋转对称性的两个双曲面帽极和一个环极组成,在环、帽极间加上适当的电压  $V = V_{dc} + V_{ac}\cos(\omega t)$ ,即可囚禁相应荷质比的离子。理论分析表明,若离子阱中无碰撞气体,加上射频场后,再将阱外产生的离子以合适的能量和注入角度于射频场很窄的一段相位内注入时,离子可短暂驻留在阱内,但最终会由于离子具有剩余能量而与阱壁碰撞<sup>[2]</sup>。欲囚禁团簇离子,必须在其进入阱中时建立起射频场。由于激光溅射产生的离子有一速率分布,团簇到达阱内的时间有先有后,改变激光脉冲与射频场建立之间的时间延迟,即可测出不同时刻不同荷质比的团簇离子强度,并计算出其相对存储效率与离子动能的关系。实验选用石墨碳作为溅射靶。

## 2 实验方法及结果

离子阱装置和实验时序如图 1 所示,其中 RF 为射频电压幅值  $V_{ac}$ ,直流电压  $V_{dc}$  为零,光源为 Nd:YAG 激光器的二次谐波(532 nm),激光强度为 5 mJ/pulse,聚焦后功率密度大约为  $10^7 \sim 10^8$  W/cm<sup>2</sup>。脉宽为 6~7 ns,阱的环极半径  $r_0$  为 9.9 mm,射频场初始存储强度为 124 V,扫描强度范围为 124~2 000 V。频率为 1 MHz。本底真空为  $3.0 \times 10^{-6}$  Pa。

\* 国家自然科学基金资助项目。

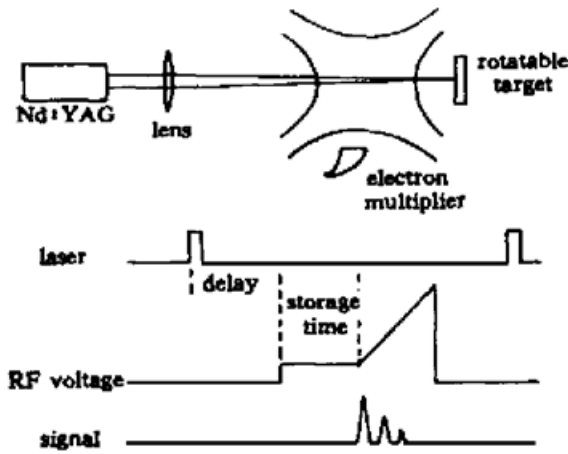


图 1 实验装置和实验时序简图

Fig. 1 Experimental setup and timing chart

实验中,激光以单脉冲形式发出,在相应的延时后建立射频场以囚禁进入的团簇离子,存储一段时间再抛出检测,即可得到离子存储强度随延迟时间的变化。激光脉冲与射频场建立之间的延迟时间实际上代表着离子速率的大小,延迟越长,速率越小。由于囚禁离子的范围在整个阱体内,所以某一延迟时间所代表的是到达阱体内离子的平均速率。在其它实验条件完全相同的情况下,工作点处于稳定区中间要比处于稳定区边缘时的团簇离子信号强度大,工作点由中间向边缘移动的过程即是离子逐渐抛出的过程<sup>[3]</sup>。囚禁工作点不同时,即使对同样的入射束流强度,其囚禁离子强度也不同。对同样的实验条件,不同荷质比的团簇离子其工作点在稳定区中的位置是不同的,所以,囚禁离子信号强度并不表示激光溅出的离子信号强度。我们在实验中仅关注存储离子的强度变化。实验中选择的工作点使能囚禁的团簇离子最大为  $C_8^+$ , 最小为  $C_2^+$ ,  $C_3^+$  处于稳定区中间,所以只选取  $C_2^+$ ,  $C_3^+$ ,  $C_4^+$  和  $C_8^+$  作为测量对象。射频场的建立时间(包括射频源的响应时间及射频在阱上的建立时间)约几个微秒,小于所给的延迟时间,实验中已计及此因素。图 2 为几个碳团簇离子的相对信号强度随离子速率的变化,它实际上也是离子强度和延迟时间的关系。离子囚禁时间为 2 ms。

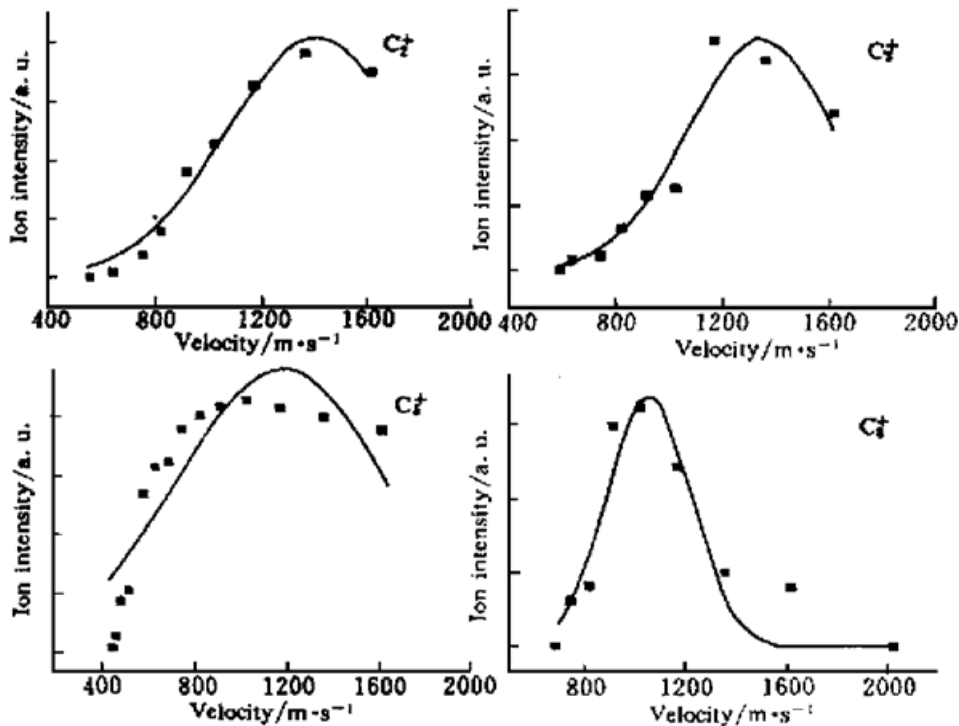


图 2 团簇离子强度随离子速率变化图

Fig. 2 Graph of ion intensity versus ion velocity

由图 2 可以看出,较轻的团簇离子如  $C_2^+$ ,  $C_3^+$  的速率较大,而重的团簇离子如  $C_8^+$  的速率

则较小。对  $C_2^+$ ,  $C_3^+$ , 图中缺少速率大的部分, 这是由于较轻的高速团簇离子, 紧随于溅射电子之后进入阱体而不被囚禁<sup>[4]</sup>。由上述结果还可以计算出团簇离子的入射动能, 每个被存储团簇离子的动能上限应被限定在射频势阱的大小之上。其相应势阱值由公式  $D_z = \frac{e^2 V_{ac}^2}{2m\omega^2 r_0^2}$  给出, 分别为 7.93, 5.29, 3.17, 1.98 eV。图 3 示出各团簇离子存储效率(离子相对强度)随入射动能的变化, 其效率值以相应离子质谱峰最大时为基准(100%)。图中数据拟合表明, 对应团簇离子最大存储效率时的入射动能分别为 0.24, 0.34, 0.49, 0.55 eV, 相应离子速率为 1 406, 1 348, 1 177, 1 052 m/s, 而对应的延迟时间分别为 21.3, 22.3, 25.5, 28.5  $\mu$ s。

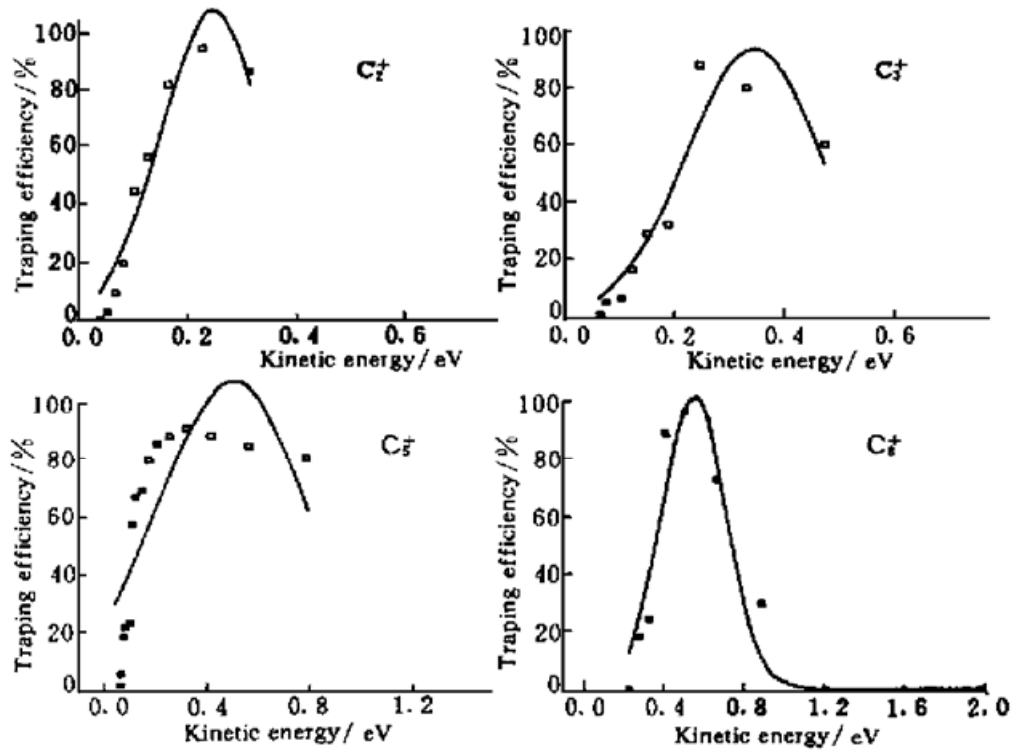


图 3 团簇离子存储效率随动能变化图

Fig. 3 Plots showing trapping efficiencies of cluster ions

增加激光能量, 延迟时间短即能量高的团簇离子强度变大, 同时, 大质量数的团簇离子开始出现。但同一时刻不同荷质比的团簇离子相对强度变化不大。改变离子的存储时间, 各种团簇离子强度随囚禁时间的延长开始变化不大, 而后由于碰撞和逸散逐渐变小, 并显示出奇偶碳团簇离子的稳定差异。

### 3 结 论

上述结果依赖于两个条件, 第一, 每次激光脉冲产生的离子种类和数量相同; 第二, 不同延时对不同速率离子的俘获效率相同。第一个条件主要由激光能量和靶材的均匀性决定, 实验中要求设法稳定激光能量并转动靶的位置, 测量结果也表明每次的溅射分布并无明显差异, 如果再考虑到各种速率下的离子能量均低于阱深, 而理论上能量低于阱深的离子都可被囚禁, 则上述两条件均成立。

先建立起射频场, 再将溅射离子注入阱中, 理论上不可能囚禁住任何离子, 但实验发现在

这种情况下也能囚禁住团簇离子,只是所囚禁的主要是较轻的团簇离子,重的团簇离子强度很小,这可归因于两个方面的原因,首先是本底气体与高能团簇离子的碰撞降低了离子的动能,使本来可穿越阱体的离子被囚禁,本底气体压强越大,预先建立射频场时可囚禁的离子强度也越大,但同时也增加了离子存储后碰撞解离的几率。其次,激光溅射的瞬间会有大量高速高密度的电子涌入阱中,它会使阱的帽极和环极暂时短路<sup>[4,5]</sup>,因此在电子后面运动的团簇离子进入离子阱时就不存在射频场的势垒作用,进入阱中的离子在射频场恢复后即可被囚禁。团簇离子速率的测量值最大为  $2.03 \times 10^3$  m/s,稍低于激光溅射的直接测量值<sup>[6]</sup>。这可能是离子进入阱体前与本底气体的碰撞及受射频场的作用而导致的。

激光脉冲与射频场建立之间的不同延迟可得到不同的存储离子强度,所以在研究团簇时,选择特定的延迟时间,可使某种离子的存储强度最大,为进一步的研究如碰撞诱导解离、光解离和气相离子分子化学反应等提供相对多的团簇离子数目。

### 参 考 文 献

- 1 R. D. Knight. Storage of ions from laser-produced plasmas. *Appl. Phys. Lett.*, 1981, **38**(4) : 221~ 223
- 2 Chun-Sing O., Hans A. Schuessler. Confinement of ions created externally in a radio-frequency ion trap. *J. Appl. Phys.*, 1981, **52**(3) : 1157~ 1166
- 3 J. F. J. Todd, R. M. Waldren, R. F. Bonner. The quadrupole ion store. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1980, **34** : 17~ 36
- 4 V. H. S. Kwong. Production and storage of low-energy highly charged ions by laser ablation and an ion trap. *Phys. Rev. A*, 1989, **39**(9) : 4451~ 4454
- 5 N. Watanabe, H. Shiromaru, N. Kurihara *et al.*. Simultaneous storage of hetero-charged carbon cluster ions in an RF trap. *Nuclear Instru. and Methods in Physics Research*, 1992, **B69**(2/3) : 385~ 388
- 6 J. Villanueva, S. Jodeh, Subbash Deshmukh *et al.*. Dynamics of laser sputtering of the hydroxyl radical from  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  and source samples. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**(45) : 11731~ 11737

## Injection of Ions Produced by Laser Ablation in an Ion Trap

Cai Yong Yan Min Gao Kelin Zhu Xiwen

(Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071)

**Abstract** The velocities and kinetic energies of laser ablated carbon cluster ions injected into an RF trap are measured. The relative trapping efficiencies of these cluster ions are given. The results may be helpful for further research of cluster ions in the RF trap.

**Key words** ion trap, laser ablation, cluster