

# 激光溅射法在射频离子阱中产生和 囚禁低能多电荷离子\*

颜 朱熙文 蔡 永 陈永泰 高克林

(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** 用激光溅射金属氧化物的方法在射频离子阱中产生了 Co 和 Ti 的多电荷离子, 结合离子阱选择囚禁技术和垂直交叉离子束碰撞冷却方法, 得到了稳定囚禁的低能(电子伏特能量)  $\text{Co}^{3+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  离子。

**关键词** 激光溅射, 射频离子阱, 多电荷离子

## 1 引 言

低能(电子伏特量级)多电荷离子是化学、天文物理和等离子体物理等许多研究中的重要对象之一, 多电荷离子与原子或分子的气相化学反应和碰撞电荷转移一直是人们的研究热点。研究多电荷离子的传统方法多采用离子束技术<sup>[1-3]</sup>, 特别是并合离子束技术<sup>[3]</sup>。离子的产生一般使用电子束轰击<sup>[1]</sup>、高能重离子束碰撞<sup>[4]</sup>或同步辐射的方法<sup>[5,6]</sup>, 但这些技术均受到一定的限制, 产生的离子大都有较高的能量, 且只能研究较少数的气态物质, 而对大量的难熔性物质无法进行研究。近年来发展起来的在离子阱中采用激光溅射产生多电荷离子的方法逐渐受到重视<sup>[7-9]</sup>。由于离子阱能将离子囚禁在一个较小的空间范围内不受外界干扰, 具有作用时间长、检测灵敏度高等优点, 用激光溅射方法原则上可以产生任何所需要的多电荷离子, 特别是一些难熔的过渡金属离子<sup>[10]</sup>, 使得这一方法成为多电荷离子研究的一个重要技术手段。

本文报道了我们在旋转双曲面型的射频(RF)离子阱中, 采用激光溅射  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Co}_2\text{O}_3$  固体样品靶的方法产生了  $\text{Ti}^{4+}$  和  $\text{Co}^{3+}$  等多种离子, 通过垂直交叉离子束碰撞使部分离子冷却, 得到电子伏特量级的离子并囚禁在离子阱中, 结合离子阱的质量选择功能只将低能(电子伏特量级)的  $\text{Ti}^{4+}$  和  $\text{Co}^{3+}$  离子留在阱中, 由此研究了  $\text{Co}^{3+}$  离子和中性  $\text{N}_2$  气体的碰撞电荷转移反应。

## 2 实验装置与方法

采用激光溅射法产生多电荷离子的射频离子阱实验装置已在以前的文章中描述过<sup>[11]</sup>, 射频离子阱为旋转双曲面型, 环极最小半径  $r_0 = 9.9 \text{ mm}$ , 两端电极间的最小距离  $2z_0 = 14 \text{ mm}$ 。囚禁场由射频电压  $V_{AC}$  (频率为  $1.1 \text{ MHz}$ ) 和直流电压  $V_{DC}$  提供。阱体置于真空室中, 由一台

\* 国家自然科学基金(批准号 19674066)资助项目。

收稿日期: 1997-10-08; 收到修改稿日期: 1998-01-04

JBY-100 型溅射离子泵维持超高真空, 本底真空优于  $0.399 \times 10^{-6}$  Pa, 减少了囚禁离子与杂质气体的碰撞损失。由于激光溅射产生的多电荷离子一般都有较高的能量, 难以在阱中实现有效的囚禁, 为产生和囚禁低能多电荷离子, 我们采用了垂直交叉离子束的技术。在对称轴成  $90^\circ$  角交叉于阱中心的真空室两个臂中放置两个固体样品转靶, 每个靶盘上可安放四个直径为 7 mm, 厚度大于 5 mm 的固体靶片。实验中, 在两个靶盘上分别安放了用粉末状材料  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Co}_2\text{O}_3$  压制的两对靶片。用作溅射光源的 Nd:YAG 脉冲激光器的二倍频光(532 nm), 经过一个 50%·50% 半反射镜分成两路, 组成交点在阱中心的垂直交叉光束, 分别会聚在两个靶上, 如图 1 所示, 两个聚焦透镜焦距均为 500 mm。由于激光束和靶室具有对称性, 一束溅射激光产生的离子与另一束激光产生的相同电荷态的离子刚好在阱中心产生弹性碰撞, 结果使一部分散射离子动能加倍而逃逸出阱, 另一部分离子则几乎失去所有动能成为近零动能离子被囚禁在阱中。激光溅射产生的离子电荷态分布与离子数目与会聚在样品表面的激光功率密度和样品表面形态相关, 实验中激光器输出激光脉冲宽度为 6 ns 的激光束, 脉冲能量为 5 mJ, 会聚于样品表面的光斑直径小于 0.3 mm 时, 焦点处的激光功率密度约为  $1 \times 10^9$  W/cm<sup>2</sup>, 足以从  $\text{TiO}_2$  靶或  $\text{Co}_2\text{O}_3$  靶溅射产生大量的  $\text{Ti}^{4+}$  和  $\text{Co}^{3+}$  离子, 而更高电荷态的离子则未产生。

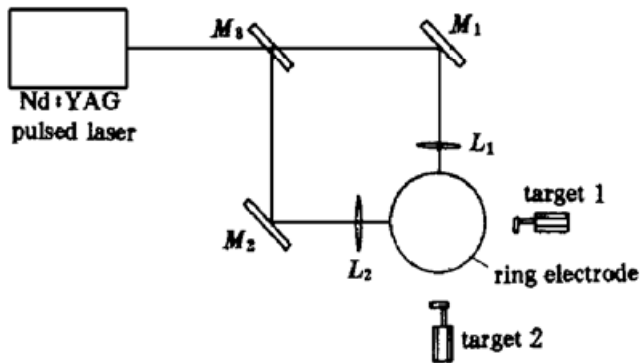


图 1 实验系统示意图

Fig. 1 Arrangement of the experimental setup

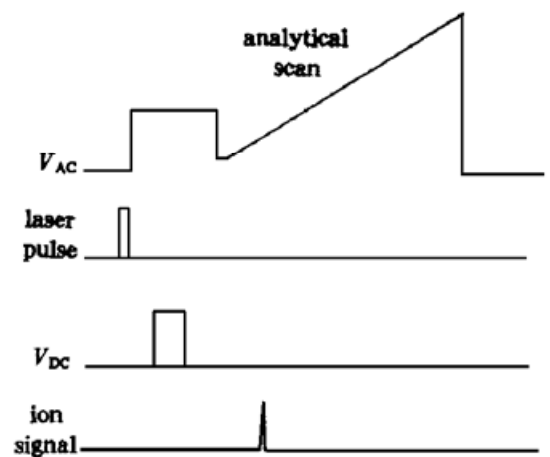


图 2 选择囚禁离子控制时序

Fig. 2 Timing sequence of the selective storage of specified ions

利用离子阱第一稳定区的上尖角(即  $a_z = 0.15$ ,  $q_z = 0.78$ ,  $a_z$ ,  $q_z$  为阱工作参数), 进行离子的选择囚禁操作<sup>[12]</sup>, 对  $\text{Ti}^{4+}$  离子选择囚禁的工作电压为  $V_{AC} \approx 115$  V,  $V_{DC} \approx 11$  V, 而对  $\text{Co}^{3+}$  离子选择囚禁的工作电压为  $V_{AC} \approx 189$  V,  $V_{DC} \approx 18$  V。阱中离子的分析通过沿直流电压  $V_{DC} = 0$  线扫描射频电压  $V_{AC}$  到第一稳定区的  $\beta_z \approx 1$  的边界线, 将离子沿轴向(即两个端电极的对称轴)抛出<sup>[11, 12]</sup>, 在下端电极中心开孔处用一个通道电子倍增器(CEM)搜集离子信号。由于 CEM 的阴极加有数千伏的负高压, 它与接地的端极间对正离子构成一强加速电场, 因此可以认为沿轴向抛出的离子都由 CEM 收集, 抛出过程中离子损失可忽略。CEM 的信号输出由一个窄带放大器经 AD 转换输送到计算机储存以备后期处理, 图 2 所示为测量离子信号的控制时序。离子经激光溅射产生并扩散到阱中, 在阱中完成碰撞减速并经选择囚禁后, 选择点的  $V_{DC}$  减到零而射频电压  $V_{AC}$  将保持一段延时约为 50 ms, 以得到稳定囚禁的低能多电荷离子, 此时的离子阱势阱深度  $qD_z$  决定了离子的平衡动能和囚禁离子数。对  $\text{Ti}^{4+}$  离子由此产生的赝势阱深为  $qD_z \approx 45.5$  eV, 而  $\text{Co}^{3+}$  离子的赝势阱深为  $qD_z \approx 56.2$  eV。相应的离子平衡动能可用

阱势阱深的十分之一来估算<sup>[8]</sup>,  $\text{Ti}^{4+}$  离子的平衡动能约为 4.55 eV,  $\text{Co}^{3+}$  离子约为 5.62 eV, 囚禁离子数约大于  $10^5$ 。

通过向阱中充入一定气压的中性原子或分子气体, 可以研究多电荷离子与这些气体的低能热碰撞电荷转移过程和反应活性。我们在阱中充入了  $1.5 \times 10^{-5}$  Pa 的  $\text{N}_2$  气体, 纯度为 99.99%, 通过激光溅射产生并经交叉离子束冷却得到低能的  $\text{Co}^{3+}$  离子, 完成选择囚禁后, 再经过一段时间的延迟, 适时抛出, 检测到了  $\text{Co}^{3+}$  离子与  $\text{N}_2$  的碰撞电荷转移反应的产物离子质谱。

### 3 实验结果与分析

激光溅射  $\text{Co}_2\text{O}_3$  靶产生的离子与选择囚禁  $\text{Co}^{3+}$  离子的质谱图如图 3 所示。由于采用的是过渡金属的氧化物靶, 在功率密度约为  $1 \times 10^9$  W/cm<sup>2</sup> 的激光溅射下产生了非常丰富的离子, 如溅射  $\text{Co}_2\text{O}_3$  靶时除产生高电荷离子  $\text{Co}^{3+}$  ( $M/q \approx 19.7$ ) 外, 还有  $\text{O}_2^+$  ( $M/q = 32$ ),  $\text{O}^+$  ( $M/q = 16$ ),  $\text{O}^{2+}$  ( $M/q = 8$ ),  $\text{Co}^{2+}$  ( $M/q = 29.5$ ),  $\text{Co}^+$  ( $M/q = 59$ ) 和  $\text{CoO}^+$  ( $M/q = 75$ ) 等离子如图 3(a) 所示。调节囚禁场  $V_{AC} \approx 189$  V,  $V_{DC} \approx 18$  V, 使阱的工作点对  $\text{Co}^{3+}$  离子刚好处于离子阱第一稳定区的上尖角, 其他离子处于稳定区外而被排除出阱, 得到选择囚禁的  $\text{Co}^{3+}$  离子信号如图 3(b) 所示。激光溅射  $\text{TiO}_2$  靶与选择囚禁  $\text{Ti}^{4+}$  离子的质谱图如图 4 所示, 除产生高电荷离子  $\text{Ti}^{4+}$  ( $M/q = 12$ ) 外, 也有  $\text{O}_2^+$  ( $M/q = 32$ ),  $\text{O}^+$  ( $M/q = 16$ ),  $\text{O}^{2+}$  ( $M/q = 8$ ),  $\text{Ti}^{3+}$  ( $M/q$

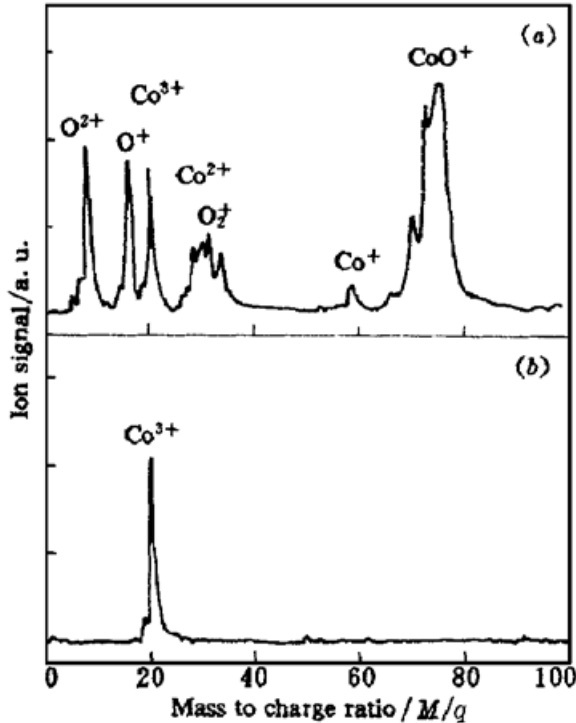


图 3 激光溅射  $\text{Co}_2\text{O}_3$  靶产物离子质谱图

(a) 全谱; (b)  $\text{Co}^{3+}$  离子的选择囚禁

两图的离子信号未按同一标度

Fig. 3 Mass spectrum of produced ions by laser ablation of the  $\text{Co}_2\text{O}_3$  targets

(a) full spectrum; (b) selective storage of  $\text{Co}^{3+}$  ions

The ion signals in (a) and (b) are not at the same scale

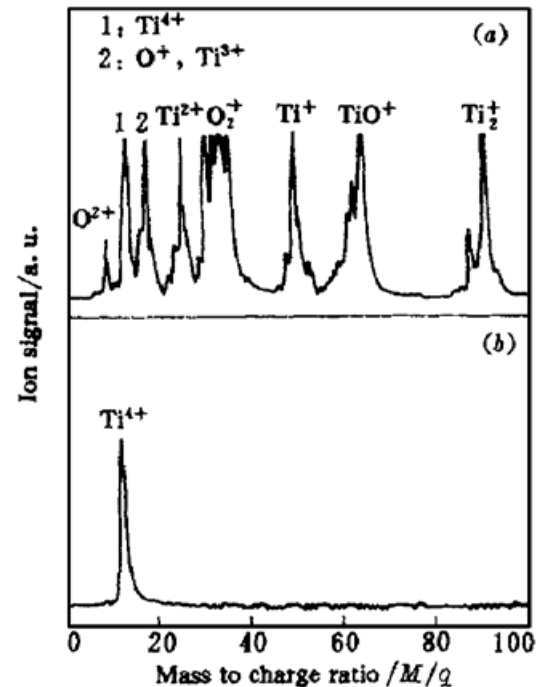


图 4 激光溅射  $\text{TiO}_2$  靶产物离子质谱图

(a) 全谱; (b)  $\text{Ti}^{4+}$  离子的选择囚禁

两图的离子信号未按同一标度

Fig. 4 Mass spectrum of produced ions by laser ablation of the  $\text{TiO}_2$  targets

(a) full spectrum; (b) selective storage of  $\text{Ti}^{4+}$  ions

The ion signals in (a) and (b) are not at the same scale

= 16),  $Ti^+$  ( $M/q = 48$ ),  $TiO^+$  ( $M/q = 64$ ) 和  $Ti_2^+$  ( $M/q = 96$ ) 等离子如图 4(a) 所示。同样通过调节囚禁场  $V_{AC} \approx 115$  V,  $V_{DC} \approx 11$  V, 使阱的工作点对  $Ti^{4+}$  离子刚好处于离子阱第一稳定区的上尖角即  $a_z = 0.15, q_z = 0.78$ , 其他离子都处于稳定区外而被排除出阱, 得到选择囚禁的

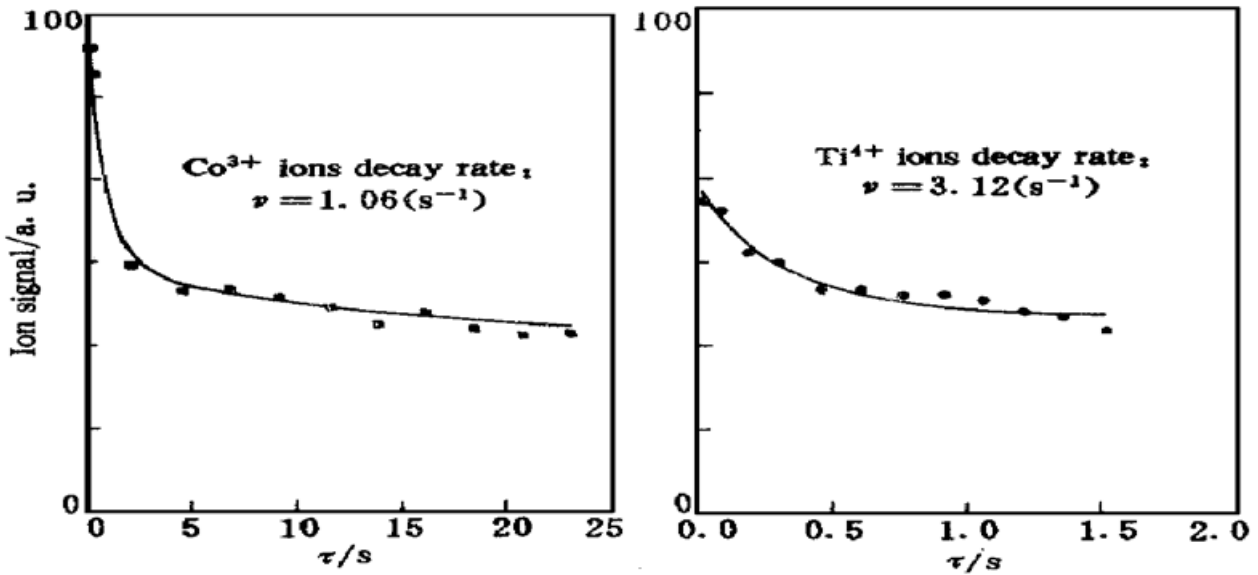


图 5  $Co^{3+}$  和  $Ti^{4+}$  离子信号随囚禁时间的衰减

Fig. 5 Decay of the  $Co^{3+}$  and  $Ti^{4+}$  ion signals with the storage time

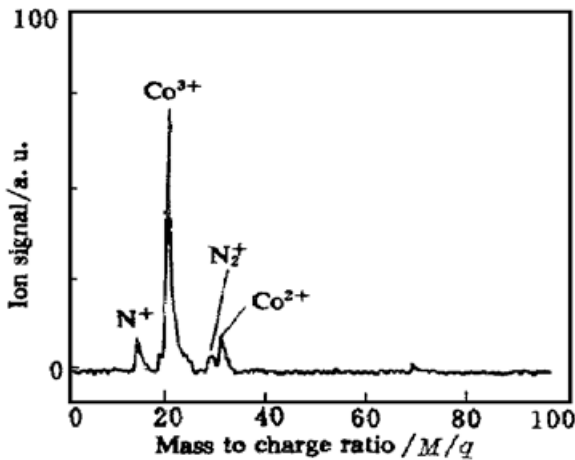
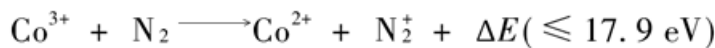


图 6  $Co^{3+}$  离子与  $N_2$  低能电荷转移碰撞的产物质谱

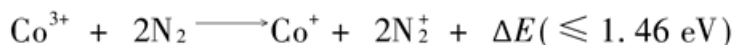
Fig. 6 Mass spectrum of ions produced in the low-energy charge-transfer collision of  $Co^{3+}$  with  $N_2$

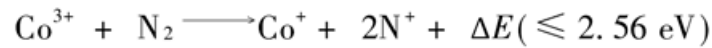
$Ti^{4+}$  离子信号如图 4(b) 所示。图 5 给出了选择囚禁后的  $Ti^{4+}$  和  $Co^{3+}$  离子信号随时间的衰减, 可以看出低能高电荷离子在阱中都有较长的稳定囚禁时间, 为秒到十秒量级。由于离子与本底气体的碰撞电荷转移等机制引起的离子损失使离子信号随时间呈指数衰减, 衰减速度与离子的电荷态及其活性相关, 也与阱中的本底气压有关, 在我们的实验条件下, 测得  $Ti^{4+}$  离子的衰减速率为  $\nu = 3.12 \text{ s}^{-1}$ , 而  $Co^{3+}$  离子的衰减速率为  $\nu = 1.06 \text{ s}^{-1}$ 。

图 6 为在阱中充入  $1.5 \times 10^{-5}$  Pa 的  $N_2$  气体后得到的  $Co^{3+}$  离子与  $N_2$  的低能热碰撞电荷转移的结果, 可以看到有  $N_2^+$ ,  $N^+$  和  $Co^{2+}$  离子的生成, 由于  $Co^+$  和  $Co^{2+}$  离子的电离能分别为 17.06 eV 和 33.50 eV, 而  $N_2$  分子的电离能为 15.6 eV, N 原子的电离能为 14.53 eV, 因而在  $Co^{3+}$  离子与  $N_2$  的碰撞中以强放热的单电子转移过程为主



而对于以下弱放热的双电子转移过程, 有





其相对速率要小得多,因而在实验中并未看到  $\text{Co}^+$  离子的生成。

致谢 感谢王四德教授为我们提供了实验用的  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Co}_2\text{O}_3$  固体样品靶。

### 参 考 文 献

- 1 T. Iwai, Y. Kaneko, M. Kimura *et al.*. Cross sections for one-electron capture by highly stripped ions of B, C, N, O, F, Ne, and S from He below 1 keV/amu. *Phys. Rev. A*, 1982, **26**(1): 105~ 115
- 2 R. W. McCullough, T. V. Goffe, M. B. Shah *et al.*. Electron capture by  $\text{He}^{2+}$  and  $\text{He}^+$  ions in lithium vapour. *J. Phys. B*, 1982, **15**(1): 111~ 117
- 3 C. C. Havener, M. S. Huq, H. F. Krause *et al.*. Merged-beams measurements of electron-capture cross sections for  $\text{O}^{5+} + \text{H}$  at electron-volt energies. *Phys. Rev. A*, 1989, **39**(4): 1725~ 1740
- 4 C. L. Cocke. Production of highly charged low-velocity recoil ions by heavy-ion bombardment of rare-gas targets. *Phys. Rev. A*, 1979, **20**(3): 749~ 758
- 5 R. T. Short, C.-S. O, J. C. Levin *et al.*. Production of very-low-energy highly charged ions by synchrotron radiation. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **56**(24): 2614~ 2617
- 6 D. A. Church, S. D. Kravis, I. A. Sellin *et al.*. Confined thermal multicharged ions produced by synchrotron radiation. *Phys. Rev. A*, 1987, **36**(5): 2487~ 2490
- 7 V. H. S. Kwong, T. T. Gibbons, Z. Fang *et al.*. Experimental apparatus for production, cooling, and storing multiply charged ions for charge-transfer measurements. *Rev. Sci. Instrum.*, 1990, **61**(7): 1931~ 1939
- 8 V. H. S. Kwong, Z. Fang, Y. Jiang *et al.*. Measurement of thermal-energy charge-transfer rate coefficient of  $\text{Mo}^{6+}$  and argon. *Phys. Rev. A*, 1992, **46**(1): 201~ 205
- 9 Z. Fang, V. H. S. Kwong. Charge transfer between ground-state  $\text{N}^{2+}$  and  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , and  $\text{CO}$  at electron-volt energies. *Phys. Rev. A*, 1997, **55**(1): 440~ 443
- 10 Y. Matsuo, H. Maeda, M. Takami. Gas-phase ion-molecule reaction in an RF ion trap. Reactivity of the 5d transition series of metal ions ( $\text{Lu}^+$ ,  $\text{Hf}^+$ ,  $\text{Ta}^+$ , and  $\text{W}^+$ ) with  $\text{O}_2$ . *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **201**(1, 2, 3, 4): 341~ 344
- 11 Xu Jinlin, Zhu Xiwen, Yan Min *et al.*. Production and storage of carbon cluster ions by laser ablation in a RF ion trap. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1997, **A24**(7): 615~ 618 (in Chinese)
- 12 R. E. March. Ion trap mass spectrometry. *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.*, 1992, **118/119**: 71~ 135

## Production and Storage of Low-energy Multiply-charged Ions by Laser Ablation in a RF Ion Trap

Yan Min Zhu Xiwen Cai Yong Chen Yongtai Gao Kelin

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

**Abstract** Multiply charged Co and Ti ions have been produced by means of laser ablation from metal-oxides targets in a RF ion trap. With cooling collision of two separated crossed ion beams at right angles and the selective trapping, the low-energy (electron-volt)  $\text{Co}^{3+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$  ions were successfully produced and stably stored in the trap.

**Key words** laser ablation, RF ion trap, multiple-charged ions