

**УДК 537.534.3 : 621.384.8**

**Координатно-чувствительные масс-спектрометрические детекторы ионов. Гольдин А. А., Иванов В. А., Каменев А. Г., Луценко К. С. — В кн.: Научное приборостроение. Теоретические и экспериментальные исследования. Л.: Наука, 1984, с. 50—55.**

**Рассматриваются основные принципы построения координатно-чувствительных ионных детекторов, предназначенных для использования в масс-спектрометрических приборах. Анализируются возможности современных технических средств, необходимых для создания координатно-чувствительных детекторов. Оцениваются предельные параметры детекторов: пространственное разрешение, пороговая чувствительность, динамический диапазон, и др. Приводятся характеристики действующих координатно-чувствительных ионных детекторов и обсуждаются их конкретные масс-спектрометрические применения. Лит. — 37 назв., ил. — 1, табл. — 1.**

## КООРДИНАТНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ДЕТЕКТОРЫ ИОНОВ

За последние десять лет появилось большое количество научных публикаций, посвященных описанию новых типов координатно-чувствительных детекторов (КЧД), способных в процессе измерений вырабатывать информацию в виде электрических сигналов о пространственном распределении и о количестве регистрируемых частиц или квантов излучения. Первоначально КЧД создавались как детекторы излучений в видимом, инфракрасном и ультрафиолетовом диапазоне электромагнитных волн и предназначались в основном для применения в астрономических приборах, приборах ночного видения [1]; принципы, положенные в основу работы КЧД, стали затем успешно использоваться и в системах регистрации электронных спектрометров [2], электронных и ионных микроскопов [3, 4], а также масс-спектрометров.

В настоящее время наиболее актуальным представляется вопрос о создании масс-спектрометрических КЧД ионов для искровых и лазерных масс-спектрометров, предназначенных для элементного анализа природных соединений и

### Существующие координатно-чувствительные масс-спектрометрические детекторы ионов

Схема используемого преобразования	Средство регистрации	Основные характеристики детекторов			Источник
		Пороговая чувствительность	Динамический диапазон, отн. ед.	Пространственное разрешение, мкм	
Ион → электрон	Фотопластинка	$10^3-10^4$ ион/лин	50	10	[8]
	Дискретные проводящие аноды	$1-3^*$ ион/лин · с	$10^4$	800 (25 **)	[15]
Ион → электрон → фотон	Резистивный анод	$1-3^*$ ион/лин · с	$10^2-10^3$	130	[23]
	Визуальное наблюдение	$1-5$ ионов	—	Нет данных	[33]
	Передающая ЭЛТ	220 ион/лин	$10^3-10^4$	90	[28]
	Матрица фотодиодов	400—600 ион/лин	Нет данных	Нет данных	[26]

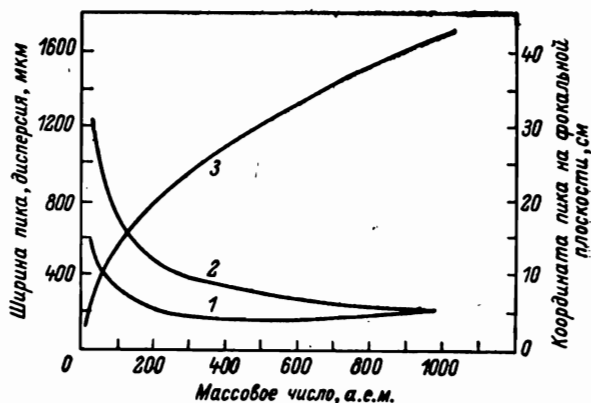
\* Собственный флй детектора без учета фона рассеянных ионов в приборе.

\*\* Получено в работе [18].

высокоочищенных материалов [5]. Требования, предъявляемые к системам регистрации этих типов приборов (пороговая чувствительность, динамический диапазон, пространственное и временное разрешение и т. д.), зависят от структуры масс-спектра и вида решаемых задач. Типичные геометрические параметры масс-спектрометра с открытой фокальной плоскостью и максимальным радиусом кривизны в магнитном поле 30.5 см представлены на рисунке [6], а характерные величины регистрируемых импульсных значений ионных токов отдельных линий искрового масс-спектра лежат, как правило, в диапазоне  $10^{-7} \div 10^{-16}$  А [7].

В настоящем обзоре анализируются существующие типы масс-спектрометрических КЧД ионов и обсуждаются перспективы их развития.

Существуют три основные схемы построения КЧД ионов, отличающиеся этапами преобразования информации о масс-спектре, поступающей на фокальную плоскость масс-спектрометра в виде разделенных в пространстве ионных пакетов. Первая схема предусматривает непосредственную регистрацию ионного изображения масс-спектра, вторая — регистрацию электронного изображения масс-спектра, получаемого из ионного с помощью ионно-электронного преобразователя; третья схема сво-



Геометрические параметры масс-спектрометра с максимальным радиусом кривизны в магнитном поле 30.5 см [6].

1 — ширина пика, мкм; 2 — дисперсия, мкм; 3 — координата пика на фокальной плоскости, см.

дится к регистрации оптического изображения масс спектра, возникающего в результате последовательного осуществления ионно-электронного и электронно-фотонного преобразований. Классификация и основные характеристики существующих в настоящее время масс-спектрометрических детекторов по типу используемых регистрирующих устройств приведены в таблице. Рассмотрим их более подробно.

**КЧД с регистрацией на фотопластинке.** Это исторически первый масс-спектрометрический детектор ионов с координатной адресацией. Фотографический метод регистрации подробно рассмотрен во многих работах [5, 7]. Качество изготавливаемых в настоящее время фотопластинок позволяет реализовать пространственное разрешение около 10 мкм, динамический диапазон при одной экспозиции — 50, а минимальное количество ионов, требуемое для регистрации одной линии, составляет  $10^3$ — $10^4$  [8]. Фотографическая регистрация относится к интегральным методам, поскольку определяет суммарный эффект, обусловленный ионной бомбардировкой за время экспозиции. К недостаткам метода относятся малая чувствительность, низкая точность результатов, обусловленная процессами химического проявления, невозможность получения данных о масс-спектре непосредственно в ходе эксперимента и сложность процедуры представления получаемой информации в цифровом виде. Тем не менее это пока единственный метод одновременной регистрации полного масс-спектра в серийных искровых масс-спектрометрах.

**КЧД с регистрацией электронного изображения.** В этих детекторах, используемых в основном при регистрации малых токов и поэтому работающих в режиме счета отдельных ионов, для преобразования ионного изображения масс-спектра в электронное используются, как правило, микроканальные пластины (МКП).

Широкое применение МКП обуславливается присущей им высокой эффективностью преобразования ионов, достигающей до 80—90% [9, 10], невосприимчивостью к магнитным полям, большим коэффициентом усиления, позволяющим получать в сборке из двух МКП до  $10^7$  электронов на 1 падающий ион, низким

собственным фоновым сигналом, равным 1—5 имп/с·см<sup>2</sup>, а также способностью передавать информацию о пространственном распределении регистрируемых ионов с разрешением, определяемым в основном диаметром каналов МКП, т. е. 10—20 мкм, при хорошем постоянстве чувствительности по площади пластины [1, 11—14]. Однако МКП имеют и свои ограничения, например, при максимальном коэффициенте усиления МКП загрузка каждого канала не должна превышать 100 ионов/с, в противном случае количество электронных лавин на выходе МКП не будет соответствовать числу ионов, поступивших на вход.

Регистрация электронов, вылетевших из МКП и несущих информацию о факте поступления иона и величине отношения его заряда к массе, поскольку оно определяет место соударения иона с поверхностью МКП, производится с помощью координатно-чувствительных анодов. Существуют два основных типа таких анодов: дискретные проводящие и резистивные.

В КЧД с дискретными анодами каждый анод, соединенный с соответствующим каналом схемы регистрации, представляет отдельный элемент изображения масс-спектра. Например, в работе [15] описан детектор с проводящими анодами, которым был снабжен циклоидальный масс-спектрометр, предназначенный для работы в диапазоне масс 20—70 а. е. м. В качестве анодов было использовано 50 медных полос шириной 0,8 мм, расположенных с шагом в 1 мм. Улучшение пространственного разрешения до величин, сравнимых с диаметром каналов МКП, путем увеличения числа анодов на той же длине чувствительной поверхности КЧД такого типа приводит к необходимости использования большого числа усилителей и другой электронной аппаратуры, что значительно усложняет всю систему регистрации. Число каналов регистрации может быть сокращено применением специальных кодирующих схем с использованием ЭВМ [18]. Что касается динамического диапазона детекторов с дискретными анодами, то он ограничивается быстродействием используемой электроники и «мертвым» временем МКП. Более детально с организацией работы и конструкциями координатно-чувствительных детекторов с дискретными проводящими анодами можно ознакомиться по работам [16—18].

Принцип работы координатно-чувствительных детекторов с резистивными анодами подробно рассмотрен в [19—21]. Резистивный анод представляет собой изолирующую пластину, на чувствительную поверхность которой, обращенную в сторону МКП, нанесен тонкий проводящий слой с известным сопротивлением, а на противоположную сторону пластины для создания распределенной емкости напылен слой металла. Заряд, возникающий на резистивном аноде в месте попадания на него электронной лавины, вызванной поступившим на МКП ионом, делится между концевыми электродами пропорционально координате поступления иона, которая затем определяется путем измерения и сравнения либо зарядов, пришедших на концы анода [22], либо времени нарастания сигналов на концевых электродах резистивного слоя [23]. Пространственное разрешение таких координатно-чувствительных детекторов зависит от числа электронов в лавине на выходе МКП и от величины удельного сопротивления анода; чем эти параметры больше, тем лучше разрешение [19]; однако увеличение сопротивления анода приводит к снижению быстродействия детектора и тем самым к ограничению динамического диапазона.

КЧД такого типа был установлен на масс-спектрометре МИ-1201 [23]. Это позволило при сопротивлении резистивного анода 70 кОм, емкости 16 пФ и длине 23 мм проводить одновременную регистрацию всех изотопов для элементов с атомным номером более 60. По данным авторов, детектор обладал разрешающей способностью 130 мкм, что вдвое лучше реальной разрешающей способности самого прибора при его работе в сканирующем режиме, поэтому использование детектора не приводило к уширению линий. Отклонения от позиционной линейности детектора не превышали  $\pm 5\%$ , а режим счета позволял работать с нанограммовыми пробами вместо микрограммовых. Аналогичный детектор был применен в работе [22] при масс-спектрометрическом исследовании химических соединений.

Следует также отметить существование КЧД с гибридными анодными системами [24, 25], основанными на дискретных анодах, но в отличие от описанного выше соединенных между собой конденсаторами с одинаковой емкостью. Концы

этой цепи подсоединяются к зарядочувствительным усилителям, и далее сигнал о координате события вырабатывается так же, как в системе с резистивными анодами.

**КЧД с ионно-электронно-фотонным преобразованием.** Ионно-электронное преобразование в масс-спектрометрических КЧД этого типа [6, 26—29] осуществляется, как правило, с помощью МКП. Это обусловлено относительно малой интенсивностью ионных линий, не позволяющей без усиления сигнала на стадии ионно-электронного преобразования получить яркость оптического изображения, достаточную для дальнейшей регистрации. В тех случаях, когда ионные токи велики, например, при масс-спектрометрическом изучении быстротекающих газофазных процессов, для формирования электронного изображения масс-спектра могут использоваться вторичные электроны, выбиваемые под действием ионной бомбардировки с поверхности металлической пластины, помещенной за фокальной плоскостью прибора [30].

Оптическое изображение масс-спектральных линий создается на катодолюминофорном экране при его бомбардировке ускоренными до 5—10 кэВ электронами и далее выводится за пределы вакуумного объема с помощью обычного оптического окна [26, 27] или вакуумно-плотного волоконно-оптического элемента [28]. В качестве катодолюминофоров используются фосфор Р-20 [26, 28, 29], тонкая пленка сцинтиллятора CsI (Tl) [30] и др. При неизменной энергии электронов яркость свечения сцинтиллятора зависит от плотности поступивших электронов, и эта зависимость до значений плотности тока порядка нескольких единиц мкА/см<sup>2</sup> практически линейна [31].

Оптическое изображение ионных пучков может регистрироваться с помощью передающих телевизионных трубок [6, 26, 28], линеек фотодиодов [26, 32], а также использоваться для визуальных наблюдений [33].

В работе [6] КЧД был построен с использованием телевизионной трубки чувствительностью  $2 \cdot 10^{-4}$  мВ/фотон, формирование изображения масс-спектра на экране трубки осуществлялось с помощью диссектора изображения в сочетании с оптической оборачивающей линзой. Для передачи изображения масс-спектра, имеющего в фокальной плоскости размеры  $360 \times 0.5$  мм на экран видикона размером  $12.7 \times 12.7$  мм потребовался диссектор из 28 слоев. К сожалению, авторами не приводятся характеристики детектора, указана только чувствительность ( $10^{-14}$  г) по конкретному веществу — холестану. Основные характеристики КЧД [28] с трубкой такой же чувствительности, но использующего волоконно-оптическое окно и систему из двух оптических линз для передачи только части масс-спектра на экран трубки [28], представлены в таблице (см. с. 50).

В работе [26] оптическое изображение фокусировалось либо на экран кремниконовой передающей трубки, либо на чувствительную поверхность линейки фотодиодов. Эксперименты с двумя указанными средствами регистрации, проведенные в тождественных условиях, показали, что чувствительность КЧД с телевизионной трубкой в 2—3 раза выше, чем у КЧД с линейкой фотодиодов, и более чем в 100 раз выше по сравнению с фотопластинкой.

Подводя итоги рассмотрению масс-спектрометрических КЧД следует подчеркнуть, что, поскольку основные параметры КЧД определяются характеристиками каждого из входящих в его состав элементов (ионно-электронных преобразователей, сцинтилляторов, оптических устройств регистрирующих систем и т. д.), появление новых элементов с иными, более совершенными, свойствами безусловно приведет к дальнейшему совершенствованию КЧД.

К одним из таких технических средств уже сейчас можно отнести твердотельные полупроводниковые приборы, известные под названием приборов с зарядовой связью (ПЗС) [34—36]. ПЗС делятся на два класса: линейные (одномерные) и матричные (двумерные), и в простейшей форме представляют собой набор расположенных рядом МОП-конденсаторов, имеющих общий полупроводниковый слой. В основе работы ПЗС лежит свойство структуры металл—окисел—полупроводник собирать, накапливать и переносить вдоль полупроводниковой подложки пакеты неосновных носителей зарядов с помощью локализованных потенциальных ям, создаваемых в тонком слое на границе раздела окисел—полупроводник под действием внешних управляющих напряжений, прикладываемых к металлическим электродам. Введение заряда в яму можно осуществ-

влять световым облучением ПЗС, облучением электронами или другими заряженными частицами, проходящими вблизи ямы, а также с помощью близко расположенного  $p-n$ -перехода. При соблюдении определенных условий накапливаемый в яме заряд пропорционален интенсивности и времени внешнего воздействия. Образовавшиеся зарядовые пакеты с помощью тактовых импульсов питания, подаваемых на электроды ПЗС, переносятся к выходному устройству емкостного типа и преобразуются в импульсы напряжения или тока.

К числу отличительных характеристик ПЗС, которые обеспечивают возможность их применения в КЧД частиц и излучений, относятся: большая плотность упаковки чувствительных элементов (до  $10^6$  элемент/см<sup>2</sup>), высокая скорость считывания информации — до 10 МГц для ПЗС с поверхностным каналом и 200 МГц с объемным каналом, возможность хранения информации, малая выходная емкость ПЗС (менее 0.1 пФ) и др. [35, 37]. Использование матричных и линейных ПЗС в качестве приемников изображения подробно рассмотрено в [34, 35].

В настоящее время уже имеются работы, в которых описываются результаты первых применений ПЗС при создании КЧД, используемых, в частности, в электронной микроскопии [3], электронной спектроскопии [2] и в ядерной физике [37]. В этих экспериментах зарядовые пакеты в потенциальных ямах создавались в результате облучения ПЗС электронами с энергией более 20 кэВ [2, 3] или быстрыми заряженными частицами [37], причем в последнем случае была использована отечественная матрица ПЗС с поверхностным каналом, содержащая  $288 \times 232$  элементов с размерами каждой накопительной ячейки  $27 \times 21$  мкм. Общий вывод, прослеживающийся у авторов, исследовавших возможности применения ПЗС в КЧД частиц и излучений, заключается в целесообразности их дальнейшего применения для этих целей в силу упомянутой выше совокупности характерных особенностей ПЗС, которыми не обладают используемые сейчас средства регистрации электронного и фотонного изображений. Поэтому можно предполагать, что в скором времени на основании ПЗС появятся КЧД, предназначенные непосредственно для масс-спектрометрии.

Завершая обзор работ по масс-спектрометрическим КЧД, следует отметить, что хотя количество таких детекторов сравнительно велико, это не означает, однако, что все они хорошо и достаточно полно исследованы. Практически во всех упомянутых в обзоре КЧД приводятся данные только о их каких-то отдельных параметрах, что затрудняет решение вопроса о возможных областях применения детекторов и выбора наиболее подходящего КЧД для каждой конкретной задачи. По-видимому, за этими работами последуют другие, где будут выполнены более детальные исследования, раскрывающие основные возможности для существующих КЧД, так и вновь создаваемых на базе более совершенных технических элементов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Достижения в технике передачи и воспроизведения изображения / Под ред. Б. Кейзана. М., 1978, т. 1.
2. Hicks P. J., Daviel S., Wallbank B., Comer J. — J. Phys. E (Sci. Instrum.), 1980, v. 13, N 7, p. 713.
3. Robert P. T. E., MacLeod A. M., Chapman J. N. — In: Proc. of 5-th Int. Conf. on Charge-Coupled Devices. Edinburg, 1979, p. 112.
4. Turner P. J., Cartwright P., Souton M. J., van Oostrom A., Manley B. W. — J. Sci. Instrum. (J. Phys. E), 1969, v. 2, N 8, p. 731.
5. Масс-спектрометрический метод определения следов / Под ред. А. Ахерна. М., 1975.
6. Giffin C. E., Voettger H. G., Norris D. D. — Int. J. Mass-Spectrom. Ion Phys., 1974, v. 15, N 4, p. 437.
7. Чупахин М. С., Крючкова И. И., Рамендик Г. И. Аналитические возможности искровой масс-спектрометрии. М., 1972.
8. Сысоев А. А., Чупахин М. С. Введение в масс-спектрометрию. М., 1977.
9. Грунтман М. А., Калинин А. П. — Приборы и техника эксперимента, 1980, № 4, с. 175.
10. Никоненков Н. В., Кудрявцев А. Н. — Приборы и техника эксперимента, 1980, № 1, с. 191.
11. Дмитриев В. Д., Лукьянов С. М., Пенионжkevич Ю. Э., Саттаров Д. К. Микроканальные пластины в экспериментальной ядерной физике: Препр. № 13-8-535. Дубна, 1980.

12. Брагин Б. Н., Меламуд А. Е. — В кн.: Итоги науки и техники. Электроника и ее применение. М., 1977, т. 9, с. 102.
13. Canivez Y. — Phys. Mag., 1979, v. 1, N 4, p. 34.
14. Wiza J. L. — Nucl. Instrum. Meth., 1979, v. 162, N 1—3, p. 587.
15. Adams N. G., Smith D. — J. Phys. E (Sci. Instrum.), 1974, v. 7, N 9, p. 759.
16. Timothy J. G., Bybee R. L. — Rev. Sci. Instrum., 1975, v. 46, N 12, p. 1615.
17. Resandt R. W. W., Harink H. C., Los J. — J. Phys. E, 1976, v. 9, N 6, p. 503.
18. Timothy J. G., Mount G. H., Bybee R. L. — IEEE Trans., 1981, NS-28, N 1, p. 689.
19. Parkes W., Evans K. D., Mathieson E. — Nuc. Instrum. Meth., 1974, v. 121, p. 151.
20. Lampton M., Pareske F. — Rev. Sci. Instrum., 1974, v. 45, N 9, p. 1098.
21. Lampton M., Carlson C. W. — Rev. Sci. Instrum., 1979, v. 50, N 9, p. 1093.
22. Aberth W. — Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1981, N 37, p. 379.
23. Духанов В. И., Зеленков А. Г., Курашов А. А., Мазуров И. Б., Родионов Ю. Ф., Серуков И. Н. — Приборы и техника эксперимента, 1980, № 3, с. 170.
24. Kellog E., Henry P., Marray S., van Speybrock L., Bjorkholm P. — Rev. Sci. Instrum., 1976, v. 47, N 3, p. 282.
25. Novac P. J. C. M. e. a. — Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1980, v. 34, N 3/4, p. 375.
26. Donohue D. L., Carter J. A., Mamantov G. — Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1980, v. 33, N 1, p. 45.
27. Donohue D. L., Carter J. A., Mamantov G. — Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1980, v. 35, N 3/4, p. 243.
28. Tuithof H. H., Voerboom A. J. H., Meuzelaar H. L. C. — Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1975, v. 17, N 3, p. 229.
29. Veunon J. H., Jones D. O., Cooks R. G. — Anal. Chem., 1975, v. 47, N 11, p. 1734.
30. Гришин В. Д., Додонов А. Ф., Кудров Б. В., Лейпунский И. О., Семенов С. Ю., Тальрове В. Л., Шафрановский Э. А. — ДАН, 1980, т. 253, № 6, с. 1380.
31. Купревич В. В., Лунтер С. Г. — Оптико-механическая промышленность, 1969, № 9, с. 51.
32. Gamble R. C., Boldeschuteler J. D., Giffin C. E. — Rev. Sci. Instrum., 1979, v. 50, № 11, p. 1416.
33. Aberth W. H., Sperry R. R. — Rev. Sci. Instrum., 1974, v. 45, N 1, p. 128.
34. Секев К., Томпсетт М. Приборы с переносом заряда. М., 1978.
35. Приборы с зарядовой связью / Под ред. М. Хоувза. М., 1981.
36. Пресс Ф. П. Формирователи видеосигналов на приборах с зарядовой связью. М., 1981.
37. Головкин С. В., Рыкалин В. И. Координатный детектор с разрешением 2—10 мкм на основе приборов с зарядовой связью: Препр. № 80—10. Серпухов, 1980.