

真空紫外光源的研制与质量控制

景士廉,王 谦,马如森

(中国科学院生态环境研究中心,北京 100085)

Basic Studies on the Factors Deciding Properties of VUV Light Source and the Examination Methods of VUV Radiation

JING Shi-lian, WANG Qian, MA Ru-sen

(Ecological Environment Research Center, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract The fundamental properties of vacuum ultraviolet light (VUV) source, such as useful lifetime, emission spectrum, radiation intensity and so on are studied. The effects of luminescence gases, energy levels, spectrum characteristics of the window materials on the performances of VUV source were discussed. The examination methods of VUV light source are introduced, i. e. the methods of thermocouple, fluorescence, the photoionization and photoelectric emission. The Specifications of the photoionization detector are improved by the VUV light source. The sensitivity was 10.5 C/g (for benzene), the detection limit is 0.23 pg (for benzene).

Keywords Vacuum ultraviolet light source; Quality control; Examination methods

摘 要: 研究了决定真空紫外光源光谱、寿命、发光效率等基本因素,如工作气体、辐射能级、激发能量等参数的选择。给出并比较了检验真空紫外光源质量的方法和仪器,其中包括热电耦法、荧光法、光电流检测法等。使用基于上述研究和制造的光源装备的光离子化检测器,灵敏度达 10.5 C/g, (苯),检测极限为 0.23 pg (苯)。

关键词: 真空紫外光源;质量控制;检测方法

中图分类号: TN113.88 文献标识码: A

真空紫外光是一种高能光子辐射,它能引起其它方法难以实现的物质能级跃迁和化学反应。由此在化学领域里开辟了许多具有实际应用价值的研究课题,例如真空紫外光谱学、真空紫外光化学、真空紫外光谱分析等。特别是近年发展起来的真空紫外光离子化分析检测技术,适应了现代科学对分析化学提出的越来越苛刻的要求,它通常用于分析物体中含量很低的化学元素的物质,例如把配备真空紫外光离子化检测器的气相色谱仪测定空气中有毒有机挥发物,每种成份检测极限都达到了 0.1 ppb^[1], Yamamoto, N. 等人利用类似的原理

收稿日期: 1999-10-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目,批准号: 29775029

24小时连续测定大气中有机挥发物,检测限达 0.01 ppb^[2]。更有趣的是 Wentworth, W 等人利用多个不同能量的真空紫外光源构成的光离子化检测器,实现了 127种化合物鉴别,使气相色谱仪不仅能进行定性分析,还具有定量分析的能力^[3]。当然光离子化检测器还在不断的改进、完善(不断有新的研究报告发表^[4,5]),其中研制长寿命、高效、高稳定度的多品种的真真空紫外光源,建立有效监控真空紫外光源性能的方法和仪器,是上述学科发展的主要方向。

1 决定真空紫外光源性能的主要因素

1.1 工作气体与激发能级

适于产生真空紫外辐射的工作气体及光学特性列于表 1

表 1

原子序号	元素	亚稳态 /eV	共振电位 /eV	共振辐射波长 /nm	电离电位 /eV
1	H		10.198	121.6	13.59
2	He	19.80	21.21	58.4	24.580
7	N	2.38	10.3	120.3	14.54
8	O	1.97	9.15	135.5	13.614
10	Ne	16.62	16.85	73.6	21.559
18	Ar	11.55	11.61	106.6	15.755
36	Kr	9.11	10.02	123.6	13.996
54	Xe	8.32	8.54	146.7	12.127

表 1所列气体中惰性气体具有如下特性:

(1)由于惰性气体固有化学物理惰性,它不与任何其他化学物质产生化学反应和物理吸附,便于利用吸气剂净化工作气体,消除杂质气体,因此利用它制做真空紫外光源,具有光谱纯净、光强稳定、使用寿命长的特点。

(2)惰性气体原子能级不同于其原子能级,它的共振能级更接近电离电位,也就是说,相对于其他气体,当外电场把惰性气体激发到共振能级时,就有相当一部分原子激发到电离电位产生自由电子,因此相对于其他气体,它易于启辉并具有较高的共振辐射效率。其中 He、Ar、Kr、Xe在真空紫外光源中应用较多。

无论是何种光源,人们都希望它高效地产生所需的谱线。共振能级即最低激发态,在外电场激励下,激发到共振能级的原子数量多,因而大都选用共振辐射。虽然共振辐射存在自吸收问题,但基态原子的自吸收现象,对共振辐射并非象想象那样严重,这是因为:

a 并不是每次被吸收的共振量子是一个能量损耗。因为基态原子自吸收后激发到共振能级,这个状态在它被破坏之前,就能发射一个新的共振量子。在这种情况下就没有损耗。

b 可以使自吸收原子数量相当少,以便使自吸收机率不高,但不应选择太低的气体压力,因为这样一来电子与原子碰撞机会下降,发光强度也会降低。实验表明选用工作气体气压 $1 \times 10^2 \sim 1.3 \times 10^2$ Pa,光强有极大值,如图 1所示。

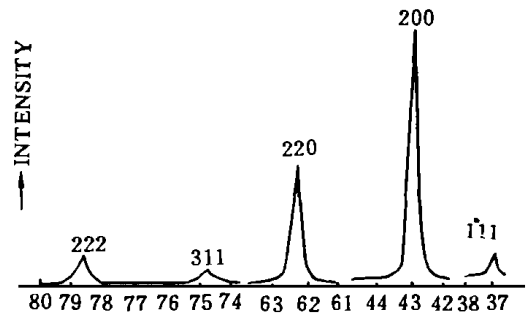


图 1 光辐射强度与工作气体气压关系 (Kr)

1.2 激发能量

有利于高效共振辐射的第二个条件,是选择尽可能低的激发能。例如 Kr 的两条共振谱线的光学激发函数如图 2 所示(谱线光学激发函数是较高能级激发函数乘以激发能级所发射该谱线的机率)。

图 2 所示两条谱线分别起始于两条谱线的共振能级 10.02 eV 和 10.6 eV,随着电子能量增加,激发函数急剧增加,并出现一个极大值。随着激发电子能量持续增加,较高能级激发机率增加。这种较高能级与共振能级之间的跃迁在共振谱线激发函数上,产生一个极值。随着电子能量的继续增加,激发函数反而下降。这是由于电子能量的增加,产生了较高能级激发的结果。换句话说,当激发能量加大时,用肉眼观察 Kr 灯可见光谱, Kr 显得明亮,而共振辐射反而下降;但减少激发能量, Kr 灯显得昏暗,但共振辐射增加。总之最大共振辐射出现在 11~12 eV 之间,我们需要高效共振辐射,尽可抑制其余的辐射。

1.3 窗口材料

光源短波方向截止波长取决于光源窗口材料的截止波长。可用于真空紫外光源的窗口材料,其光谱透过率与波长关系曲线如图 3 所示。

图 3 表明 LiF 在真空紫外区域具有最短的截止波长。但由于它机械强度差;易潮解;在真空紫外光照射下,其晶格易破裂而失去透明性;各向异性的线胀系数差异大等诸多原因,使以 LiF 为窗口材料的具有 11.7 eV 能量(相应辐射波长为 106.6 nm)的 Ar 灯,只停留在实验室中,供某些短时间研究工作之用。很少在生产实践中应用。而

MgF_2 、 CdF_2 具有良好的化学物理性质,大多数真空紫外光源以它们作为窗口材料。几种材料的真空紫外光透射特性列于表 2。

表 2 几种材料的真空紫外光透射特性

材料	穿透限	
	λ /nm	E /eV
LiF	104.0	11.9
MgF_2	112.0	11.1
CaF_2	122.0	10.3
NaF	132.0	9.4
BaF_2	134.0	9.2
Al_2O_3 (蓝宝石)	142.5	8.7

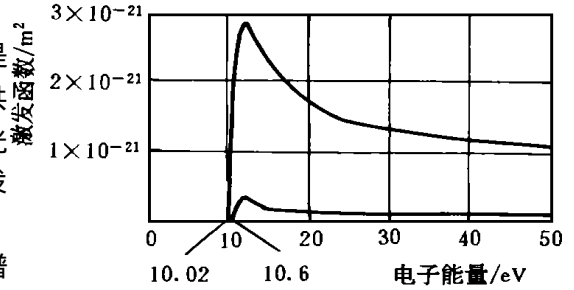


图 2 Kr 两条共振谱线光学激发函数与电子能量的关系

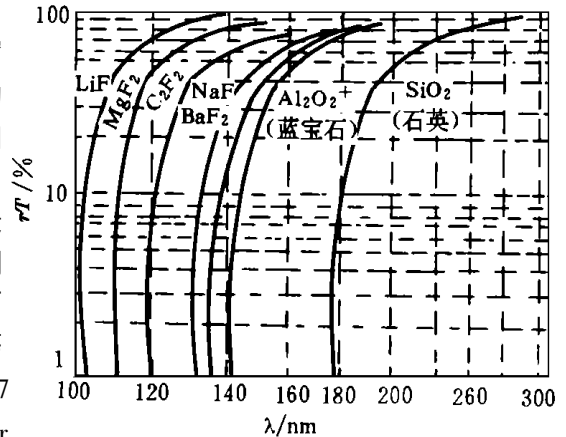


图 3 几种晶体在真空紫外区域光谱特性

1.4 真空紫外光源主要结构类型及特性

真空紫外光源大致分为三类,一类是直流辉光放电真空紫外灯;另一类是交流耦合真空紫外无极气体放电灯。这两种灯属于低压气体放电,发射的是原子线光谱;第三种是真空紫外无窗气体放电灯,它除了可以发射原子光谱外,还可以发射准分子光谱。

如图 4 所示的直流气体辉光放电灯,由玻璃外壳、金属电极、真空紫外透明的晶体窗口组成,内部充以适当的工作气体。光源由两个金属电极产生高压直流放电激发工作气体发光。这种类型的放电灯结构复杂,目的是为了金属电极遭受离子轰击。这种离子轰击引起阴极溅射,溅射出的金属往往沉积在晶体窗口表面,减少了窗口透明度,从而降低了使用寿命。为此图 4 所示,把气体放电限定于放电管中心的毛细管中,毛细管内是密度很高的离子流,但在电极表面是较低的离子密度。这样设计的真空紫外光源,实际上是一种“点光源”,它由毛细管横截面向外发光。

另一种辐射光源是中科院生态环境研究中心研制的真空紫外无极气体放电灯,详见图 5 这种真空紫外放电灯,灯内没有电极,因此不存在溅射和阴极降压问题。工作时,高频电磁能由绕于灯管外部的螺线管耦合进入灯内气体,螺线管内磁场为

$$H = \frac{\pi n^0}{10} I(\text{Oe})$$

它与管径向参数无关,所以放电管中的工作气体是在整个管子的横截面上激发的。在垂直于辐射光传递方向的面上,光的辐射强度是均匀的,是面光源。

与上述两种光源不同的是脉冲激励真空紫外无窗气体放电灯^[6]它主要用于电离电位更高的化学物质的分析与检测,其光子能量高于 11.6 eV,相当于波长短于 106.6 nm 的真空紫外光源,它的结构示于图 6 对 Ar、Kr 气体放电产生的光谱来说,虽然三种类型光源发射光子能量的上限是 11.6 eV,基本上是相近的,但是无窗型真空紫外光源则不同,它既可以发射原子光谱,也可以发射准分子光谱。例如充以 He 的无窗型真空紫外气体放电灯,它可以发射的真空紫外光波长短至 70~90 nm。这种光源之所以没有出射光窗,是因为时至今日人类还没有找到一种材料可以通过这样短波长的光。这种光源可以在 He 气体中,用掺入杂质工作气体的办法,实现杂质工作气体准分子发射光谱相对原子发射光谱线强度上的变化。这就提供了用简单地改变放电气体的方法,实现一种气体放电模式到另一种放电模式的变化。因此,相对其它分析光源来说,它的最大特点是具有选择性光谱,即可以实现化学物的定量分析,还具有定性分析的能力。当然,它还可以分析更高电离电位的化学物质。图 7 表明在 He 气体中分别掺入 Ar 和 Kr 杂质气体后光谱的变化。图 7-b 表明掺 Ar 杂质工作气体的光谱除了 Ar 的两条原子共振光谱线(104.8 和 106.6 nm)外,还发射相当强的 Ar₂ 的准分子光谱(126 nm)。图 7-c 表明掺 Kr 杂质工作气体后的光谱中,除了 Kr 116.5 nm 和 123.6

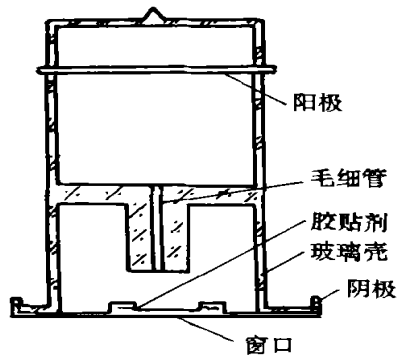


图 4 直流真空紫外放电灯

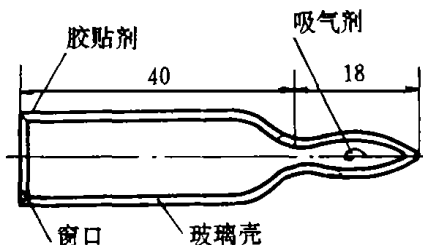


图 5 直流真空紫外放电灯

两条原子共振谱线外,还出现了 Kr_2 准分子光谱 (145 nm)

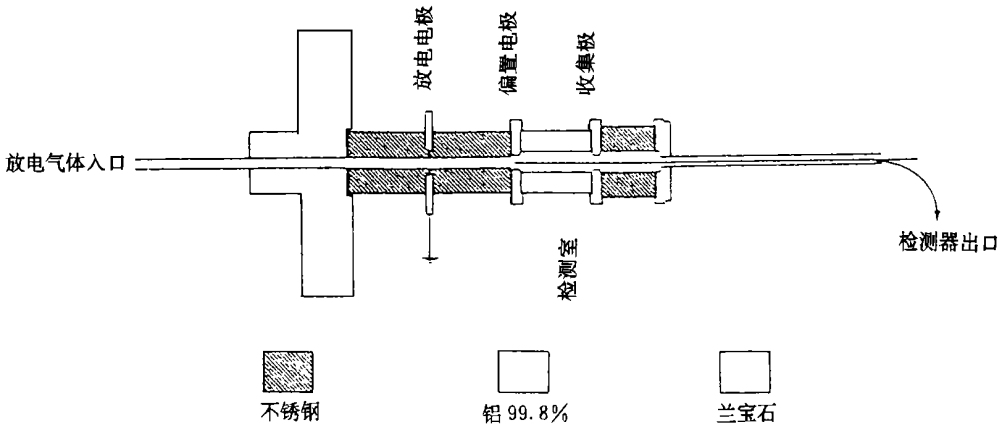


图 6 脉冲放电真空紫外无窗气体放电灯

这种无窗型真空紫外气体放电灯的缺点是工作时消耗高纯度稀有气体,并需要配备真空系统,结构复杂、操作不变,运行费用高。所以品到目前为止,这种无窗型真空紫外光源还处于实验室研究阶段,在实际中较少应用,也没有商品化生产。

1.5 净化与考炼

真空紫外光源,特别是用于化学物质高灵敏度检测的有窗型分析光源,对灯内工作气体的纯度有较苛刻的要求。因为灯内一般的杂质气体或蒸汽比工作气体更容易激发,产生不需要的光谱,降低了光源在真空紫外光谱区的输出。另一种情况是低电离电位物质的存在,对真空紫外辐射有强烈的吸收并产生电离,而较重的离子,在电磁场作用下,很容易沉积在光源窗口和玻璃管内壁,形成一层不透明的膜,降低了光输出和使用寿命。市售玻璃瓶装高纯气体纯度只有 99.99%,显然不能满足要求,因此灯管内部装有吸气剂,以有效地消除工作气体(惰性气体)以外的杂质气体。

一般说来,刚刚制备完毕的光源,发光不稳定,需进行老化处理,所谓老化处理,就是让光源在超过正常工作参数情况下工作一段时间。在这种情况下,管内的杂质气体进一步被吸气剂吸收,而进一步减少,光源的稳定性得以改善。

2 真空紫外光源性能的检测

真空紫外光源性能检测技术可分为热电偶法、荧光法、光电离法、光电发射法。前两种方法需选用对波长大于 200 nm 光辐射无响应的材料作为热电偶和荧光材料。光电离法要求选用电离电位低于真空紫外光子能量的化学物质,通常运用一氧化氮等负电性气体作为转换介质^[7,8],电离室结构复杂,消耗有害的气体介质,制作、使用均不便。时至今日应用较普遍的是光电发射法,即选用日盲型光电管或光电倍增管,配合真空紫外单色仪形成真空紫外分光光度计。但由于光学器件均由真空紫外透明材料制作,造价昂贵,加之抽真空耗时多,使用时消耗稀有气体,因此即使在西方科学技术发达国家,这种仪器也不是一般实验室能装备得起的。这使许多科技工作者不得不根据各自工作需要另寻它法。

中国科学院生态环境研究中心研究了一种简单、易于实现的真空紫外检测方法,在此基础上研制成的空紫外辐射强度测试仪,解决了真空紫外光源研制、生产过程中的质量监控问

题。

2.1 仪器组成

真空紫外辐射强度测试仪工作原理示于图 8 它由灯电源、高压电源、真空紫外光电管、放大、显示等部分组成。仪器的核心部件是真空紫外光电管。研制只响应于 110~ 200nm 的真空紫外光电管的关键是研制一种光电阴极材料,它应对 200 nm 以上的可见与紫外光无响应,而只响应于波长短于 200 nm 的真空紫外光。

2.2 光电阴极制备

光电阴极的光电效应又称为外光电效应,即光电阴极在真空紫外光子轰击下发射电子,它的能量转换式为

$$h\nu = h\phi + 1/2mv^2 \quad (1)$$

式中, $h\nu$ 是真空紫外光子能量; $1/2mv^2$ 是电子逸出阴极表面后具有的动能, m 为电子质量, v 为电子速度, h 是光电阴极逸出功。由式 (1) 可见入射光子能量必须大于光电阴极逸出功,才能使电子具有足够的动能逸出光电阴极表面。因此要求寻找到一种光电阴极材料,它具有足够高的逸出功,对波长长于 200 nm 的光子辐射无响应;而对待测的真空紫外光又具有足够高的量子效率。金属和合金的逸出功大都小于 6 eV,相当于长于 200 nm 波长的紫外光,而且金属只对 200 nm 波长的光有足够高的量子效率进行光电子发射。绝缘体不导电,当然不能作为光电阴极。那么,唯一的出路

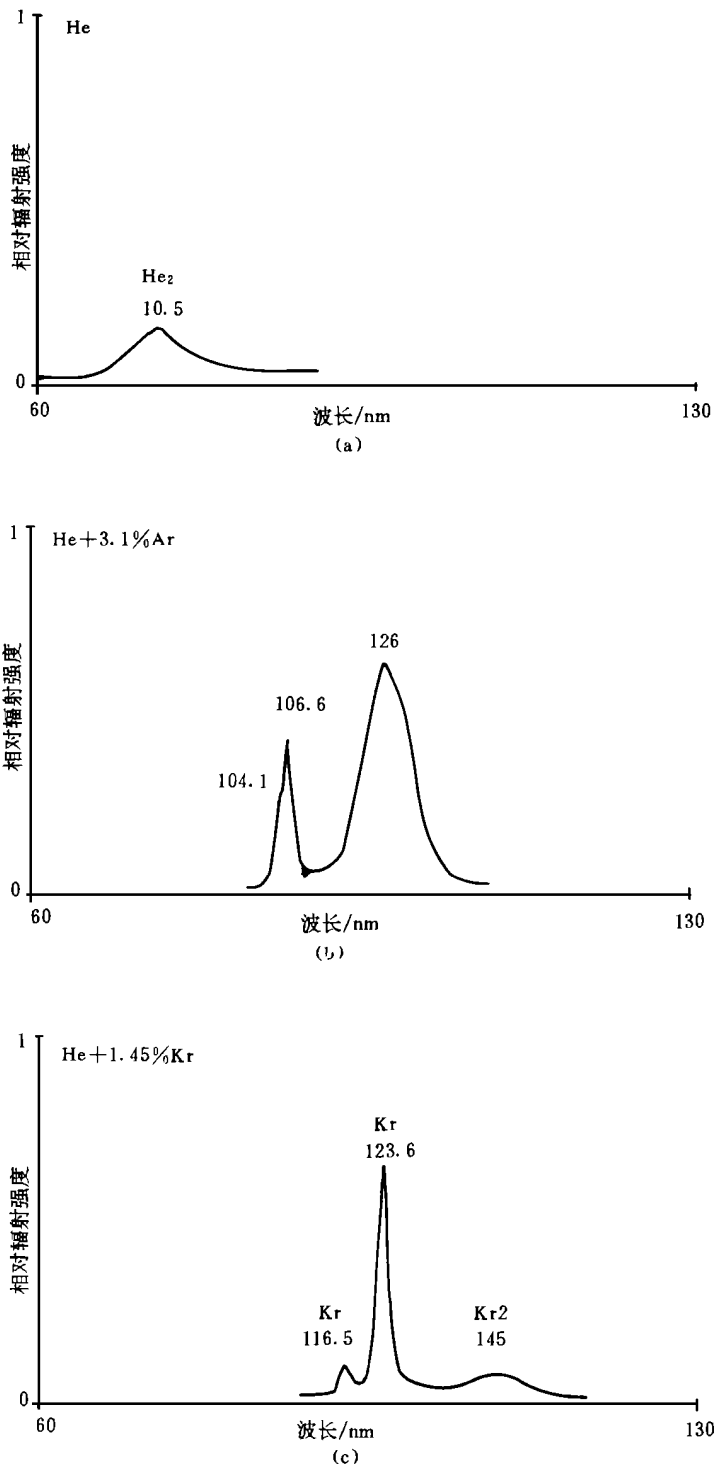


图 7 掺以杂质工作气体的光谱

那么,唯一的出路

是选用半导体作为真空紫外光电阴极材料。这类材料能够有效吸收光子的电子在价带顶部密度最高,见图 9,其光电发射逸出功可表达为:

$$h\nu = E_g + E_A \quad (2)$$

所以半导体光电阴极光电发射的阈值为 $E_g + E_A$,其中 E_g 为禁带宽度, E_A 为电子亲和势。

为减少波长大于 200 nm 紫外光对输出影响,光电阴极光电发射阈值能量应大于 6 eV。卤化亚铜在真空紫外区有较高量子效率,对波长短于 160 nm 真空紫外量子效率达 10% 左右,如图 10 所示,其中量子效率为每个入射光子产生的电子平均数。在本研究中,选 CuI 阴极。CuI 阴极可用真空喷涂的方法制得,但本文采用碘化钾与铜进行电化学反应制备,反应方程如下:



制备时,将分析纯碘化钾溶于蒸馏水,配制成 90 g/l 的 KI 溶液,然后将表面经过洁净处理过的铜片放入溶液中,调节两极间的电压 0.8~1V,使得电流在 100 μ A 以下。这样做的优点是方法简单,无需体积庞大的镀膜机,在一般的实验室内,按上述方法在铜基底上就可以制得质地均匀密实的碘化亚铜薄膜。

根据光学吸收特性可以确定 CuI 的禁带宽度为 3 eV,电子亲和势为 3 eV,所以它对 $h\nu < 6$ eV 的光辐射不会有电子发射;而对波长 < 200 nm 光子辐射开始有响应,但量子效率低,而对波长 < 160 nm 紫外光量子效率达 10% 左右,其光谱特性示图 10。由于 CuI 薄膜为半导体,它不具有通常用的碲化铯之类光电阴极那样高的电阻率,而且 CuI 与 Cu 基底介面之间的电阻可以忽略不计^[9],因此无需考虑其他高空日盲型光电阴极的高阻效应。

2.3 光电管几何结构

图 11 所示的真空紫外光电管,入射窗口为平面 MgF₂ 单晶。单晶垂直于光轴切割,这样切割的单晶,在垂直于光轴的平面内具有均匀

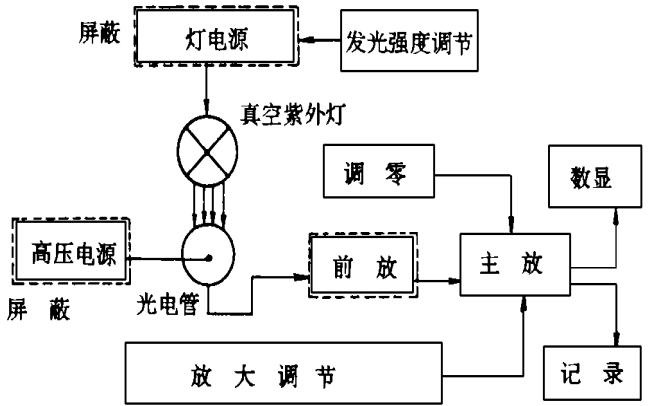


图 8 真空紫外辐射强度测试仪

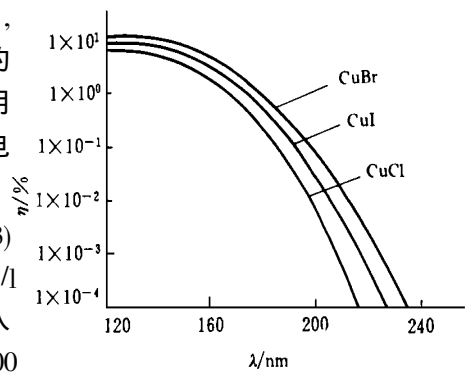


图 9 半导体能带

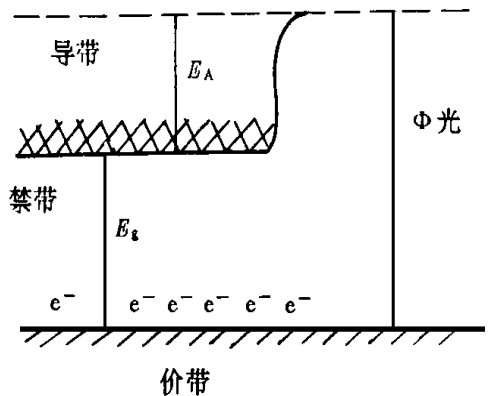


图 10 卤化亚铜光谱响应曲线

的膨胀系数,便于与各向同性的电真空玻璃壳体封接,其次是平面 MgF_2 单晶窗口便于光学冷加工,其三是平面窗口与现行的真空紫外辐射光源出射窗口几何形状一致,减少了两者几何形状不一致所造成的测量误差,使测量结果具有良好的重现性。光电阴极做成弧状,阳极位于圆弧的圆心,阴极表面各部分至阳极之间具有相同的电位差和距离,因此被测光源无论照在光电阴极哪一个部位,光电子都具有相同的渡越时间,使光电管输出光电流波形与入射光波形保持一致。阳极制成小圆球状是为了尽量减少对入射光的遮挡。

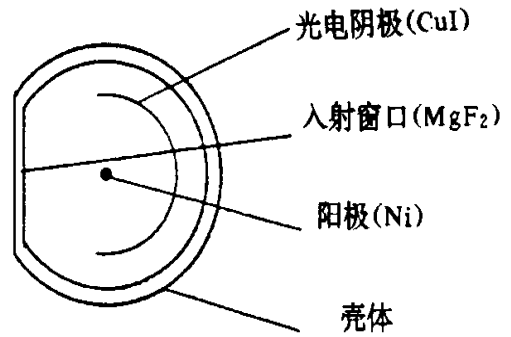


图 11 真空紫外光电管几何结构

2.4 仪器特性

光谱特性

由上述光电管组成的真空紫外射强度测试仪光谱响应范围为 $110\sim 200\text{ nm}$,其短波方向阈值取决于光电管窗口材料的截止波长;在长波方向取决于光电阴极的性质,(见图 10)。由于条件所限,本文只对 $Kr116.5\text{ nm}$ 和 123.6 nm 两条共振谱线、 $As189.0\text{ nm}$, 193.7 nm 和 $Zn213.7\text{ nm}$ 以及地面阳光进行检测。实验结果表明,仪器只对 Kr 的两条共振谱线具有较灵敏的响应外,其余在仪器测量范围内均无高出两倍噪声的输出。与图 10 所示光谱特性相符。

重现性

实验选用同一只 Kr 气体放电灯,在常温下重复 11 次,每次间隔 5 min ,所测结果 ($\mu\text{ A}$) 为: 41, 43, 42, 43, 44, 42, 43, 44, 42, 43, 42, $\bar{X} = 43$, 标准偏差 $\sigma_n = 0.9$, 相对标准偏差 $R. S. D = 2.1\%$ 。测试结果表明本仪器具有良好的重现性,造成 2.1% 测量偏差的主要原因是,每次测量时光源与光电管入射窗口间空气隙不完全相同所致。

线性

由于真空紫外光大多是低压气体放电产生,不存在一种辐射强度在较大范围内连续线性可调的标准光源可用于检验本仪器线性范围。但是利用空气吸收真空紫外的性质,改变真空紫外光源至光电管窗口间空气隙的大小,就可以连续改变进入光电管的光强。利用朗伯定律,检验输出光电流随空气隙 X 变化的规律,实验证明本仪器线性范围不小于 10^2 。

漂移与噪声

在环境温度下,在仪器无真空紫外光照射下进行零漂实验,连续 3 小时,仪器(光电流)漂移不大于 $1.7 \times 10^{-3} \mu\text{ A}$ 噪声不大于 $9.8 \times 10^{-4} \mu\text{ A}$ (峰峰值),比正常工作时的光电流小 $4\sim 5$ 数量级。

3 结论

利用自制的真空紫外光电辐射度度测试仪,测量了 8 只真空紫外光源 (Kr 灯),其数据列于表 3。

表 3

光源 光强 (光电流 μA)	1	2	3	4	5	6	7	8	平均 (μA)
	59	64	77	66	69	70	59	60	66

利用本研究制备的真空紫外光源,经真空紫外辐射强度测试仪测试,其使用寿命不低于3000小时。用它装备的光离子化检测器(PID)与氢火焰检测器(FID)主要性能比较列于表4。从表4所列数据,不难看出利用上述原则制备的真空紫外光源完全能满足光离子化检测器的要求,其灵敏度和检出限优于FID两个数量级。

表 4

参数	PID	FID
动态线性范围	$> 7 \times 10^4$	10^6
噪声(A)	8×10^{-14}	5×10^{-14}
背景电源(A)	1.5×10^{-11}	2×10^{-11}
检出限(Pg 苯)	0.23	50
灵敏度(C/g 苯)	10.5	0.01

参 考 文 献

- [1] Meada T, Funaki K, Yanaguchi T *et al.* On-site monitoring system for hazardous air pollutants using an adsorption thermal desorption capillary GC system equipped with a photoionization detector and an electrolytic detector, *J High Resolut Chromatogr*, Aug 1998, 21(8): 417-474.
- [2] Yamamoto n, Okayassu H, Hiraiwa T *et al.* Continuous determination of volatile organic compounds in atmosphere by an automated gas chromatographic system, *J Chromatogr A* 11 Sep 1998, 819 (1-2), 177-176.
- [3] Wentworth W E, Hiliias N, Zlatkis A *et al.* Multiple detector responses for gas chromatography peak identification, *J Chromatogr A* 6Feb 1998, 795 (2): 319-347.
- [4] Mergeier S, Ebner I, Scholz F. Basic experimental studies on the operation of photoionization detectors, *Fresenius J Anal Chem*, May 1998, 361(1): 29-33.
- [5] 王荣荣,马如森,王谦等.两种光离子化检测器的性能特点, *分析仪器*, 1998(1): 39-43.
- [6] Gerard Gremaud, Wentworth W E, Zlatkis A *et al.* Windowsless pulsed discharge photoionization detector Application to qualitative analysis of volatile organic compounds, *J. Chromatogr. A* 1996, 724, 235-250.
- [7] Weissler G L, Samson J A R, Ogwa M *et al.* Photoionization by mass spectroscopy, *J Opt Soc America*, 1959, 49(4): 338.
- [8] Goehlich A, Terbeck W, Dobele H F, Quantum yield of triethylamine and tripropylamine for the detection of VUV radiation up to 160 nm in ionization chambers, *Rev Sci Instrum*, 1987, 58(4): 701.
- [9] Villans S, Cabané J, Roux D *et al.* Electrical properties of CuI and the phase boundary Cu/CuI, *Solid State Ionics*, 1995, 76(3-4): 229.