

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 172 477
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85109762.6

(51) Int. Cl.⁴: **H 01 J 49/02**
G 01 T 1/28

(22) Anmeldetag: 02.08.85

(30) Priorität: 23.08.84 DE 3430984

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.02.86 Patentblatt 86/9

(64) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

(71) Anmelder: **Leybold-Heraeus GmbH**
Bonner Strasse 498 Postfach 51 07 60
D-5000 Köln 51(DE)

(72) Erfinder: **Meier, Stefan**
Minzweg 38
D-5000 Köln 50(DE)

(72) Erfinder: **Müller, Karl-Heinz, Dr.**
Ludgerstrasse 21
D-4712 Werne(DE)

(72) Erfinder: **Reimann, Walter**
Mainweg 44
D-5000 Köln 80(DE)

(74) Vertreter: **Leineweber, Jürgen, Dipl.-Phys.**
Am Heldstamm 78 a
D-5000 Köln 40(DE)

(54) **Verfahren und Vorrichtung zur Registrierung von Teilchen oder Quanten mit Hilfe eines Detektors.**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Registrierung von Teilchen oder Quanten bei einem spektroskopischen Analyseverfahren, bei dem den zum jeweiligen Meßverfahren gehörenden Einrichtungen (1) ein Detektor (4) nachgeordnet ist; um den Dynamikbereich zu erweitern, wird vorgeschlagen, zwischen dem Analysator (1) und den Detektor (4) eine Ausblendung eines definierten Teiles der nachzuweisenden Teilchen oder Quanten dann vorzunehmen, wenn die Rate der den Detektor (4) erreichenden Teilchen oder Quanten einen maximal zulässigen Wert übersteigt.

EP 0 172 477 A2

/...

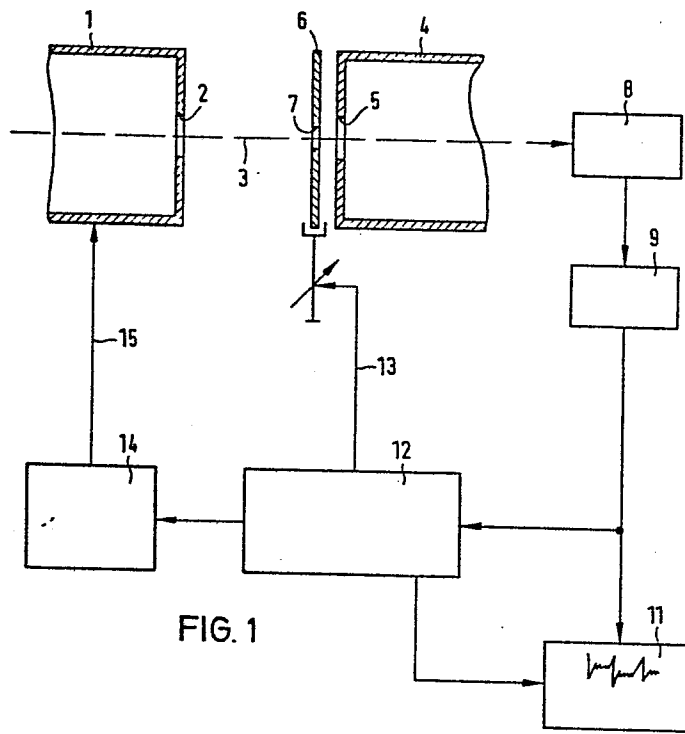


FIG. 1

Verfahren und Vorrichtung zur Registrierung von Teilchen oder Quanten mit Hilfe eines Detektors

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Registrierung von Teilchen oder Quanten bei einem spektroskopischen Analyseverfahren, bei dem den zum jeweiligen Meßverfahren gehörenden Einrichtungen ein Detektor nachgeordnet ist. Außerdem betrifft die Erfindung ein für die Durchführung dieses Verfahrens geeignetes spektroskopisches Analysegerät.

Spektroskopische Analyseverfahren basieren auf der Untersuchung bestimmter Eigenschaften von emittierten Teilchen oder Quanten, z.B. ihrer Masse, Energie, Ortsverteilung, Wellenlänge, Intensität oder dgl. Zu den spektroskopischen Analyseverfahren zählen insbesondere die Oberflächenanalyse, Restgasanalyse, Massenspektrometrie, Elektronenspektrometrie und optische Emissionsspektrometrie. Bei diesen Analyseverfahren werden überwiegend Sekundärelektronenvervielfacher, Channeltrons oder Channelplates (im Falle des Nachweises von Quanten mit vorgelagerten Scintillatoren) als Detektoren eingesetzt.

Mit Detektoren dieser Art lassen sich unter konstanten Betriebsbedingungen im Zählbetrieb üblicherweise maximal 10^6 bis 10^7 Teilchen pro Sekunde erfassen, wobei bereits oberhalb von $1 \cdot 10^6$ Teilchen pro Sekunde eine erhebliche Nonlinearität zwischen den nachzuweisenden und den nachgewiesenen Teilchen besteht. Im Strombetrieb ist die Dynamik ebenfalls limitiert.

Bei vielen Versuchen mit spektroskopischen Analysegeräten ist es jedoch erforderlich, im Rahmen einer Messung sowohl 1 Teilchen/sec als auch bis zu 10^9 Teilchen/sec quantitativ nachzuweisen.

Zur Lösung dieses Problems ist es bekannt, mit unterschiedlichen Spannungen am Sekundärelektronenvervielfacher und damit unterschiedlicher Verstärkung zu messen. Auch die Umschaltung der Anzahl der aktiven Dynoden zum Zwecke der Veränderung der Verstärkung ist bekannt. Nachteilig daran ist, daß die Quantifizierung der Meßergebnisse durch diese Maßnahmen erschwert wird. Nur in einem bestimmten Verstärkungsbereich arbeiten Sekundärelektronenvervielfacher mit konstanter Ansprechwahrscheinlichkeit und ausreichender Linearität zwischen Teilchenstrom und Teilchennachweis.

Eine Möglichkeit, den Dynamikbereich zu erweitern, besteht darin, die Betriebsart des Detektors zu verändern. Es ist z.B. bekannt, mit einem Sekundärelektronenvervielfacher nicht nur im Zählbetrieb, sondern auch im Strombetrieb zu arbeiten. Eine derartige Umschaltung der Betriebsart erfordert jedoch stets eine sorgfältige Kalibrierung und ist mit einem hohen zusätzlichen apparativen und zeitlichen Aufwand verbunden.

Schließlich besteht die Möglichkeit, durch probenseitige Maßnahmen, z.B. durch Reduzierung der Energie oder Intensität der die Emission der nachzuweisenden Teilchen auslösenden Mechanismen, dafür zu sorgen, daß die Rate von 10^6 Teilchen/sec im Eintrittsbereich des Detektors nicht überschritten wird. Bei einer bei der Durchführung von Versuchen gewünschten höheren Dynamik heißt das, daß Teilchenströme von erheblich weniger als 1 Teilchen/sec mit erfaßt werden müssen. Bei einer Dynamik von 10^8 müßte z.B. gewährleistet sein, daß ein Ereignis/100 sec ohne Störung registriert wird, so daß viele hundert Sekunden erforderlich sind, um nur einen Meßpunkt zu erhalten.

Die geschilderten Schwierigkeiten sind insbesondere für Langzeitmessungen (über Nacht oder noch länger) mit 10^6 überschreitender Dynamik nachteilig, zumal bei einem unerwarteten Auftreten einer dennoch den Detektor überfordern- den Dynamik häufig das gesamte Untersuchungsergebnis unbrauchbar wird, da sich viele Detektoren nach einer Überlastung nicht mehr oder nur langsam erholen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Registrierung von Teilchen oder Quanten bei einem spektroskopischen Analyseverfahren, bei dem den zum jeweiligen Meßverfahren gehörenden Einrichtungen ein Detektor nachgeordnet ist, vorzuschlagen sowie ein die Durchführung dieses Verfahrens geeignetes spektroskopisches Analysegerät zu schaffen, mit denen in einfacher Weise eine höhere Dynamik ohne Beeinträchtigung der Linearität im Nachweis erzielt werden kann.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß zwischen dem Analysator und dem Detektor eine definierte Ausblendung eines Teiles der nachzuweisenden Teilchen oder Quanten dann vorgenommen wird, wenn die Rate der den Detektor erreichenden Teilchen oder Quanten einen maximal zulässigen Wert übersteigt. Der wesentliche Vorteil dieser Maßnahmen besteht darin, daß weder eine die Linearität beeinträchtigende Verstärkungsänderung am Detektor noch proben- seitige, optimale Versuchsbedingungen beeinträchtigende Maßnahmen erforderlich sind, um mit den Wert 10^6 überschreitender Dynamik messen zu können. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß die Realisierung der Maßnahmen nach der Erfindung in einfacher Weise mit elektronischen Hilfsmitteln möglich ist. Eine Umschaltung der Betriebsart des Detektors ist nicht mehr erforderlich. Schließlich besteht nicht mehr die Gefahr, daß z.B. bei unerwarteten Dynamikerhöhungen (z.B. bei unbekannten Proben) langwierig erstellte Meßergebnisse unbrauchbar werden.

Weitere Vorteile und Einzelheiten der Erfindung sollen anhand von in den Figuren 1 bis 3 schematisch dargestellten Ausführungsbeispielen erläutert werden.

Fig. 1 zeigt einen Teil eines Analysators 1 mit seiner Austrittsöffnung 2. Koaxial dazu (Achse 3) ist ein Detektor 4 angeordnet, dessen Eintrittsöffnung mit 5 bezeichnet ist. Zwischen Analysator 1 und Detektor 4 ist eine mechanische Blende 6 angeordnet, deren Öffnung 7 in im einzelnen nicht näher dargestellter Weise variabel ist. Die Blende (6) kann z.B. als von Hand oder motorisch verstellbare Irisblende ausgebildet sein.

Während der Durchführung eines Analyseverfahrens treten die Teilchen oder Quanten, die den Analysator durchgesetzt haben, aus der Austrittsöffnung 2 aus und werden von Detektor 4 registriert. Dem Detektor 4 nachgeordnet sind eine allgemein als Block dargestellte Detektorelektronik 8 und eine Meßwerterfassung 9. Die von der letzten Einheit abgegebenen Signale werden üblicherweise einer Auswerteeinheit (Block 11) zugeführt.

Zusätzlich werden die Signale der Meßwerterfassung einer Steuereinheit 12 zugeführt, mit deren Hilfe die Blendenöffnung 7 über die Leitung 13 steuerbar ist. Gleichzeitig mit der Blendensteuerung kann es in bestimmten Fällen erforderlich sein, ebenfalls eine Analysatorsteuerung vorzunehmen. Das geschieht bei dem in Fig. 1 dargestellten Ausführungsbeispiel mit Hilfe der Steuereinheit 14 über die Steuerleitung 15.

Das in Fig. 1 dargestellte Ausführungsbeispiel arbeitet folgendermaßen: Solange die durch die Detektor-Eintrittsöffnung 5 eintretende Teilchenrate z.B. den Wert $1 \cdot 10^6$ Teilchen/sec nicht überschreitet, hat die Blendenöffnung 7 ihre maximale Öffnungsweite. Überschreitet die Teilchenrate den genannten Wert, erfolgt mit Hilfe der Blendensteuerung

12 eine Verkleinerung der Blendenöffnung 7 um ein bestimmtes Verhältnis, z.B. um den Faktor 100. Dieser Faktor entspricht einem Dynamik-Gewinn von zwei Größenordnungen. Die elektronische Signalerfassung (Blöcke 8, 9, 11) kann so ausgebildet sein, daß sie die "Untersetzung" automatisch mit erfaßt, so daß Sprünge in den Meßergebnissen ausgeglichen werden.

Erfolgt die Verkleinerung der Blendenöffnung erst dann, nachdem bei einem Meßpunkt eine für den Detektor 4 nicht mehr zulässige Dynamik festgestellt wurde, dann ist es erforderlich, diese Messung zu wiederholen. Dies geschieht mit Hilfe der Analysatorsteuerung 13. Ist der Analysator 1 z.B. ein Massenanalysator, der nacheinander auf verschiedene Massen eingestellt wird, dann hat die Analysatorsteuerung 13 die Aufgabe, den Analysator nochmals auf diejenige Masse einzustellen, bei der die unerwünschte Dynamik-Erhöhung auftrat. Bei diesem Meßverfahren besteht die Möglichkeit, den Abschwächungsfaktor für einen Meßwert, der sich aufgrund einer definierten Ausblendung ergibt, aus dem Verhältnis der beiden zum Zeitpunkt der Blenden-Aktivierung wiederholten Meßpunkte zu ermitteln oder zu kontrollieren.

Im Prinzip ist es möglich, die Steuerung der Blendenöffnung 7 von Hand vorzunehmen, z.B. durch Verschieben einer Blende mit verschiedenen großen Öffnungen oder durch Austausch von Blenden. Zweckmäßiger ist jedoch die automatische Blendensteuerung in Abhängigkeit von den erfaßten Meßwerten. Eine Analysatorsteuerung 13 ist dann nicht erforderlich, wenn mit Hilfe eines Rechners das Meßergebnis zu jedem Meßpunkt mit dem vorhergehenden verglichen wird, so daß bereits eine Verkleinerung der Blende vorgenommen wird, wenn zu erwarten ist, daß beim nächsten Meßpunkt eine bestimmte Teilchenrate überschritten wird. In entsprechender Weise wird die Verkleinerung der Blendenöffnung rückgängig gemacht, wenn der Vergleich von unmittelbar aufeinanderfolgenden Meßergebnissen eine sich verkleinernde Rate ergibt und eine bestimmte

Schwelle unterschritten wird. Durch die Wahl von angemessenen Hysteresen und Bandbegrenzungen um die gesetzten Grenzwerte werden Schwingungen um die Grenzwerte vermieden.

Beim Ausführungsbeispiel nach Fig. 2 erfolgt die gewünschte Ausblendung allein aufgrund der Wirkung elektrischer Felder. Eine Vorrichtung dieser Art kann deshalb nur beim Arbeiten mit geladenen Teilchen eingesetzt werden. Zwischen dem Analysator 1 und dem Detektor 4 sind drei rohrabschnittförmige Elektroden 16 bis 18 angeordnet, die eine elektronenoptische Linse bilden. Diese Linse hat die Aufgabe, den den Analysator 1 durch die Austrittsöffnung 2 verlassenden Teilchenstrahl auf die Eintrittsöffnung 5 des Detektors 4 zu fokussieren. Wird im Laufe einer Messung ein wählbarer oberer Grenzwert des Teilchenstromes überschritten, so wird die Ausblendung dadurch aktiviert, daß die Spannungsverhältnisse an den Elektroden 16 bis 18 so verändert werden, daß eine defokussierende Wirkung mit bekanntem Ausblendungsverhältnis eintritt. Die Steuerung kann in der zum Ausführungsbeispiel nach Fig. 1 beschriebenen Weise erfolgen. Mit Hilfe der der Blendensteuerung dienenden Einheit 12 werden die jeweils erforderlichen Spannungen über die Leitungen 13', 13'' und 13''' an die Elektroden 16, 17, 18 gelegt.

Bei den Ausführungsbeispielen nach den Figuren 3 und 4 ist der Analysator 1 ein Quadrupolmassenanalysator, dessen Stäbe mit 21 bezeichnet sind. Diesem nachgeordnet ist eine Einzellinse 22 zur Fokussierung des aus der Austrittsöffnung 2 des Quadrupolmassenanalysators 1 austretenden Teilchenstromes. Die Einzellinse 22 umfaßt die Elektroden 23, 24 und 25. An die Einzellinse 22 schließt sich eine Ablenkeneinheit 26 an, die z.B. als Plattenkondensator (Platten 27 und 28) ausgebildet sein kann.

Beim Ausführungsbeispiel nach Fig. 3 sind die verstellbare Blende 6 und der als Sekundärelektronen-Vervielfacher ausgebildete Detektor 4 zur Achse 3 des Analysators 1 derart versetzt angeordnet, daß zwischen der Austrittsöffnung 2 des Analysators 1 und der Eintrittsöffnung 5 des Detektors 4 keine Sichtverbindung besteht. Dadurch wird der durch Neutralteilchen hervorgerufene Untergrund verringert. Die Ablenkeinheit 26 hat die Aufgabe, den fokussierten Teilchenstrahl auf die Öffnung 7 der verstellbaren Blende 6 abzubilden. Die gewünschte Ausblendung des Teilchenstrahles erfolgt in der zum Ausführungsbeispiel nach Fig. 1 beschriebenen Weise durch Verkleinerung der Blendenöffnung 7.

Bei der Ausführungsform nach Fig. 4 ist der Ablenkeinheit 26 ein Spaltsystem 29 nachgeordnet. Dieses umfaßt drei sich vertikal zur Bildebene erstreckende Elektroden 31, 32 und 33, zwischen denen die Spaltöffnungen 34 und 35 bestehen. Der Querschnitt der Spaltöffnungen ist verschieden groß und dem gewünschten Ausblendungsverhältnis entsprechend gewählt. Mit Hilfe der Ablenkeinheit 26 erfolgt wahlweise die Ablenkung des Teilchenstromes auf die Spaltöffnung 34 oder 35, je nachdem, ob die Teilchenrate einen für den Detektor 4 zulässigen Wert hat oder nicht.

Die Anordnung der Elektroden 31, 32 und 33 ist so getroffen, daß die mittlere Elektrode 32 auf der Achse 3 des Systems liegt. Dadurch ist wieder eine direkte Sichtverbindung zwischen der Austrittsöffnung 2 des Analysators 1 und der Eintrittsöffnung 5 des Detektors 4 verhindert. Den Elektroden 31, 32 und 33 kommt deshalb zusätzlich die Aufgabe zu, den mittels der Ablenkeinheit 26 von der Achse 3 abgelenkten Teilchenstrahl wieder zur Achse 3 und auf die Eintrittsöffnung 5 des Detektors 4 zurückzuführen. Dazu sind die Elektroden 31, 32, 33 in entsprechender Weise mit Spannungen zu versorgen. Zusätzlich sind die von den Elektroden 31, 32 und 33 gebildeten Wege (strichpunktierte Li-

nien 36, 37) derart gekrümmt, daß der jeweilige Teilchenstrom nach dem Verlassen des Blendensystems 29 auf die Eintrittsöffnung 5 des Detektors 4 ausgerichtet ist.

Die an die einzelnen Bauteile beim Ausführungsbeispiel nach Figur 4 anzulegenden Spannungen sind mit U_2 bis U_7 bezeichnet. Beim Arbeiten mit positiven Ionen liegen die Elektroden 23 und 25 der Einzellinse 22 zweckmäßigerweise auf Erdpotential (U_1). Ein zweckmäßiger Wert für U_2 ist -100 V. Je nachdem, ob der Teilchenstrahl auf den Spalt 34 oder auf den Spalt 35 abgelenkt werden soll, sind die Spannungen U_3 und U_4 zu wählen (z.B. ± 100 V). Tritt der Teilchenstrom durch den Spalt 34 hindurch, dann muß $U_7 = U_4 = U_6$ sein. Tritt der Teilchenstrom durch den Spalt 35 hindurch, dann gilt $U_3 = U_5$ und $U_4 = U_6$.

Verfahren und Vorrichtung zur Registrierung von Teilchen
oder Quanten mit Hilfe eines Detektors

Patentansprüche

1. Verfahren zur Registrierung von Teilchen oder Quanten bei einem spektroskopischen Analyseverfahren, bei dem den zum jeweiligen Meßverfahren gehörenden Einrichtungen ein Detektor nachgeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Analysator (1) und dem Detektor (4) eine Ausblendung eines definierten Teiles der nachzuweisenden Teilchen oder Quanten dann vorgenommen wird, wenn die Rate der den Detektor erreichenden Teilchen oder Quanten einen maximal zulässigen Wert übersteigt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gek., daß eine definierte Reduzierung des Querschnittes des Strahls der nachzuweisenden Teilchen oder Quanten mit Hilfe einer verstellbaren Blende vorgenommen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gek., daß im Falle geladener Teilchen eine definierte Defokussierung des Teilchenstromes vorgenommen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gek., daß das Ausblendungsverhältnis fest ist und einen Wert hat, der mindestens zwei Zehnerpotenzen beträgt.
5. Vorrichtung zur Durchführung des Meßverfahrens nach Anspruch 1 mit einem Analysator und einem Detektor, dadurch gek., daß zwischen dem Analysator (1) und dem Detektor (4) Mittel (6, 7; 16-18; 29) zur Ausblendung eines definierten Teiles der Teilchen oder Quanten vorgesehen sind.

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gek., daß die Ausblendungsmittel aus einem elektronenoptischen Linsensystem (16, 17, 18) bestehen.
7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gek., daß das elektronenoptische Linsensystem drei Elektroden (16, 17, 18) umfaßt.
8. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gek., daß die Ausblendungsmittel aus einer Blende (6) mit vorzugsweise motorisch verstellbarer Blendenöffnung (7) bestehen.
9. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gek., daß die Ausblendungsmittel zwei nebeneinanderliegende Spaltöffnungen (34, 35) mit unterschiedlichem Querschnitt umfassen.
10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gek., daß die Spaltöffnungen (34, 35) von drei Elektroden (31, 32, 33) gebildet werden.
11. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gek., daß dem Analysator (1) eine Ablenkeinheit (26) nachgeordnet ist.
12. Vorrichtung nach Anspruch 8 und Anspruch 11, dadurch gek., daß die Blende (6) und der Detektor (4) gegenüber der Achse (3) des Analysators (1) versetzt angeordnet sind.
13. Vorrichtung nach Anspruch 9 und 11, dadurch gek., daß die Ablenkeinheit (26) derart wahlweise mit Spannungen versorgt wird, daß eine Abbildung des Teilchenstromes auf die eine oder andere der beiden Spaltöffnungen (34, 35) erfolgt.

14. Vorrichtung nach Anspruch 10 und 13, dadurch gek., daß die mittlere Elektrode (32) auf der Achse (3) des Analysators (1) und des Detektors (4) liegt und daß zur Umlenkung des Teilchenstrahls auf die axial gelegene Eintrittsöffnung (5) des Detektors (4) die Elektroden (31, 32, 33) mit geeigneten Spannungen versorgt sind.
15. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gek., daß die Form der von den Elektroden (31, 32, 33) gebildeten Wege (36, 37) derart gewählt ist, daß der jeweilige Teilchenstrom nach dem Verlassen des Blendensystems (29) auf die Eintrittsöffnung (5) des Detektors (4) ausgerichtet ist.



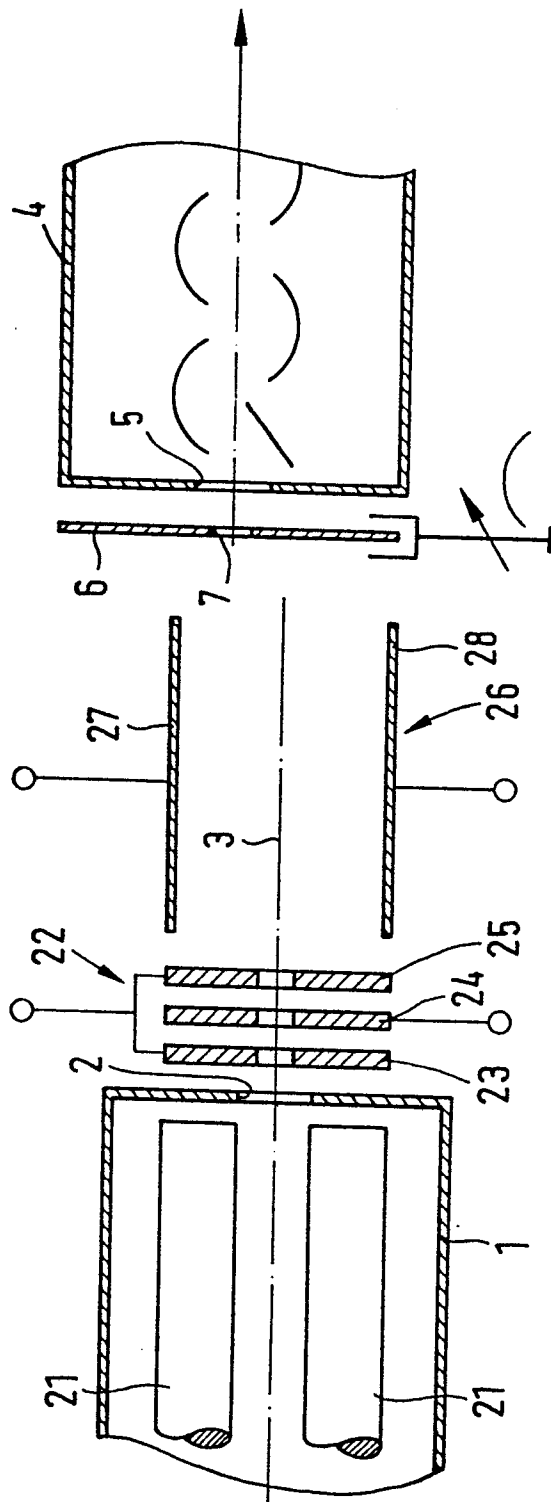


FIG. 3

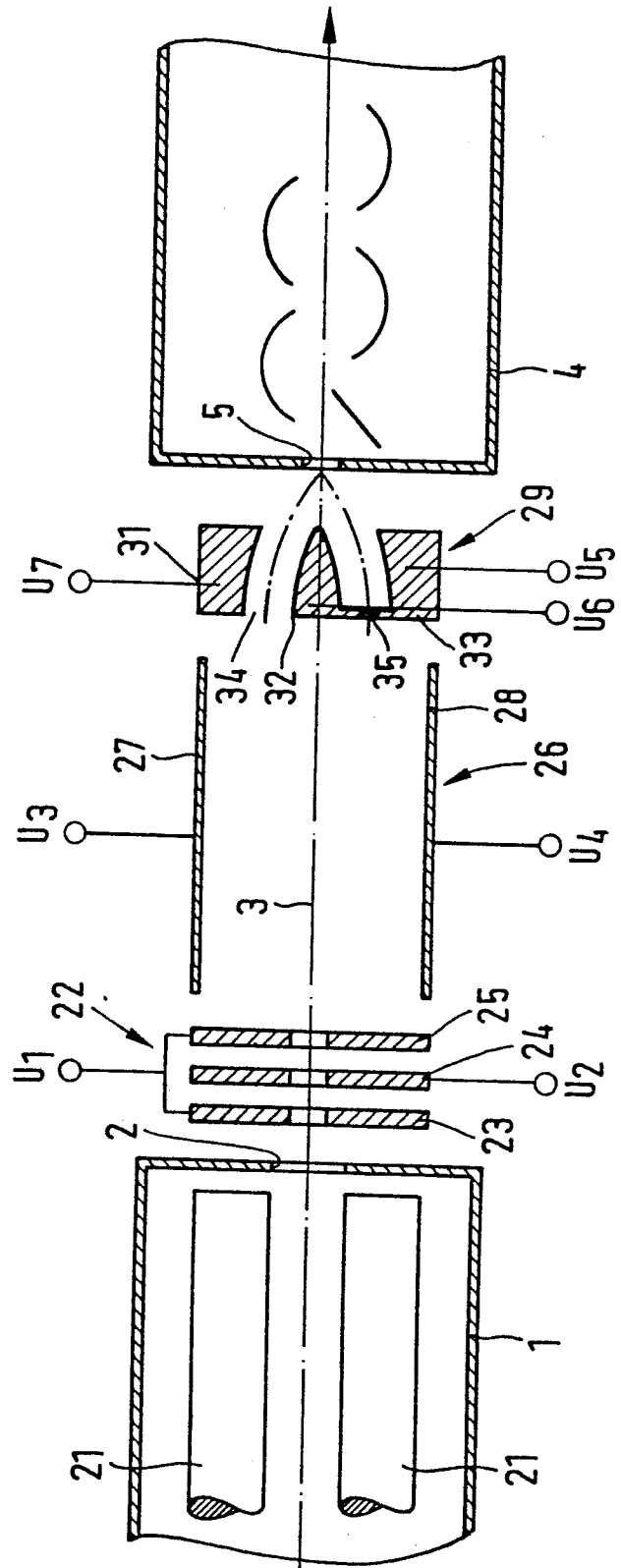


FIG. 4