

富勒苯固体材料薄膜的激光质谱分析*

钟峰¹⁾ 赵善楷¹⁾ 彭少麒²⁾ 刘勇²⁾

(1) 中山大学测试中心; 2) 中山大学物理学系, 广州 510275)

摘要 在激光微探针飞行时间质谱仪上, 选用合适的激光波长 (266 nm) 对不同蒸发温度下得到的不同厚度的富勒苯薄膜进行直接分析测定, 结果表明激光微探针质谱法具有极高灵敏度, 分析速度快, 几乎不损耗样品, 操作简便等优点, 适于进行富勒苯固体材料薄膜, 甚至小 10 nm 厚度薄膜的分析测定.

关键词 激光质谱法, 富勒苯, 固体薄膜

分类号 O 657.6

对富勒苯的检测有多种方法^[1], 用质谱法分析在国内外也有很多报导, 早在 1984年, Rohlfing 用 532 nm 的短脉冲高功率激光使石墨蒸发, 然后用脉冲 He 气将微团吹入真空并以 ArF 激光使其电离成为正一价离子, 用飞行时间质谱仪检测微团束 C_n^+ ($n=1\cdots 200$) 的相对丰度.

一般生产富勒苯的方法, 是在两个石墨电极之间建立起一道电弧, 以同电极端头蒸发速度一样快的速度将电极旋转并推进, 以保持一个恒定的间隙, 当氦气压力最佳和诸如氢气与水蒸汽之类的其他气体被严格清除干净时, 生产出的可溶解富勒苯的产量一般在汽化碳的 10%~20% 之间. 分离富勒苯的方法是用苯溶剂提取后将溶剂蒸发至晶体出现, 将这些晶体在真空状态下约 400°C 时升华, 并且在冷却载片上冷凝, 形成一层光滑的固体材料薄膜, 在薄层这些膜是黄色的^[2,3]. 本研究用激光微探针飞行时间质谱仪对这些薄膜做系统的测定.

1 实验方法

实验所用仪器为自行研制的激光微探针飞行时间质谱仪, 其原理及结构详见文献^[4], 仪器所配置激光器为美国 Spectra-Physics 公司的掺钕钇铝石榴石激光器 GCR-11-3, 实验所用激光波长是用基频 1064 nm 和四倍频即 266 nm, 激光脉冲宽度 8~9 ns. 样品台的加速电压为 3 kV, 质谱仪分为线性和反射工作方式. 本实验采用线性工作方式, 无场飞行区的距离为 1.2 m, 反射端和线性端均装有微通道板和电子倍增管耦合的检测器, 增益为 10^8 , 所得信号经前置放大后, 进入安装在 486 微机内的 40 MHz 的瞬态记录板, 进行记录, 贮存和数据处理. 附在载片上富勒苯固体材料薄膜不经任何处理, 即可放入离子源室进行激光解

* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1994-08-03 钟峰, 女, 27岁, 工程师

吸分析.

2 激光波长的选择

由于激光波长对样品质谱图的影响, 所以在对富勒苯薄膜(混合物)的测定前先对纯 C_{60} 样品(由武汉大学分析测试中心提供)进行测定, 所选用的波长为 1064 nm 和 266 nm, 样品是用苯溶解后滴于银片上, 待溶剂蒸发后放入质谱仪中测定, 图 1- a, b 分别为在 1064 nm 和 266 nm 得到的激光质谱图, 在 1064 nm 波长激光下得到的谱图较为复杂, 除了有 C_{60}^+ 的 $m/z = 720$ 的峰外, 还有双电荷离子峰 C_{60}^{2+} 的 $m/z = 360$ 及一些其他碎片峰和杂质峰, 在 266 nm 波长激光下, 却只有 M^+ 峰, 而无 M^{2+} 峰, 谱图简单, 说明在红外激光波长下 C_{60}

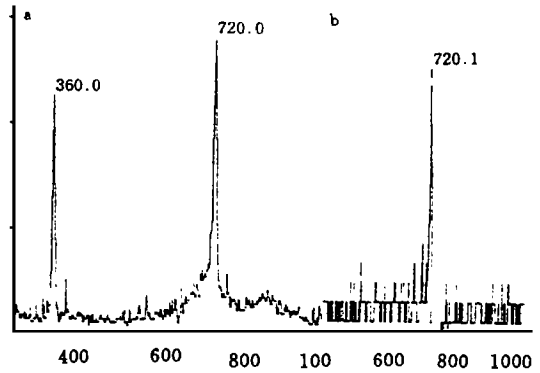


图 1 纯 C_{60} 在不同激光波长下的激光质谱图

与激光的作用是以热效应为主, 由于在 266 nm 波长激光下, C_{60} 的质谱图只有分子离子峰, 对混合物的测定十分有利, 以下的实验采用 266 nm 波长激光进行测定.

3 富勒苯薄膜的直接测定

3.1 富勒苯薄膜的直接测定 常规的富勒苯薄膜质谱分析法用苯或甲苯把载片上的薄膜材料溶解, 再将溶解液滴在样品台上进行分析, 这样不仅破坏薄膜结构, 样品用量大, 且不能再做其他分析, 利用激光质谱的高灵敏度, 具有微探针(束斑直径 $10\mu\text{m}$) 表面分析的能力, 把镀有富勒苯薄膜的玻璃片或硅片用双面胶粘在样品台上, 薄膜层对准激光束来进行测定. 同时用苯洗脱液涂在银片上所得的激光质谱图相对比, 二者所得结果一致, 这说明 1~ 2 mm 厚度的载片的绝缘性并不影响激光质谱对富勒苯薄膜的直接质量测定.

3.2 薄膜厚度对分析测定的影响 图 2- c 为正常厚度 200 nm 左右的富勒苯薄膜(载片颜色为黄色)的激光质谱图, 图 2- b 为厚度只有约 10 nm 的富勒苯薄膜的激光质谱图, 在载片上根本观察不到薄膜的颜色, 从谱图中可见载片玻璃基底不影响分析测定.

3.3 对不同蒸发温度下的薄膜成分的分析 在富勒苯的真空镀膜过程中, 由于蒸发温度的不同, 其膜内的成分也会有所不同, 对 300, 350, 380, 450°C 4 种不同温度下得到的富勒苯薄膜进行分析, 结果如图 2- a, b, c. 蒸发温度为 300°C 时, C_{60}^+ 峰较弱, 无 C_{70}^+ 的峰, 且有些杂质峰(图 2- a), 很难解释; 蒸发温度为 350°C 时, C_{60}^+ 和 C_{70}^+ 同时出现(图 2- b), 在 450°C 时, C_{60}^+ 和 C_{70}^+ 为主峰, 没有其他杂质峰(图 2- c), 这与 380°C 时的结果相同. 在 2- b, c 图中 C_{60}^+ 和 C_{70}^+ 的峰值比接近 3:1, 符合以骆驼方式制备的可萃取富勒苯混合物中的 C_{60}^+ 和 C_{70}^+ 的比例(75% 左右的 C_{60}^+ 和 23% 的 C_{70}^+)^[1]. 从这组结果得出在 380~ 450°C 之间蒸发温度所得的富勒苯成分较稳定.

通过激光质谱对富勒苯薄膜的直接分析测定, 表明激光微探针飞行时间质谱分析法由于具有极高灵敏度, 分析速度快, 几乎不损耗样品, 样品无须制备, 操作简便等优点, 适于作富勒苯固体材料薄膜, 甚至小至 10 nm 薄膜的分析测定. 不难预测, 它也将适于其他

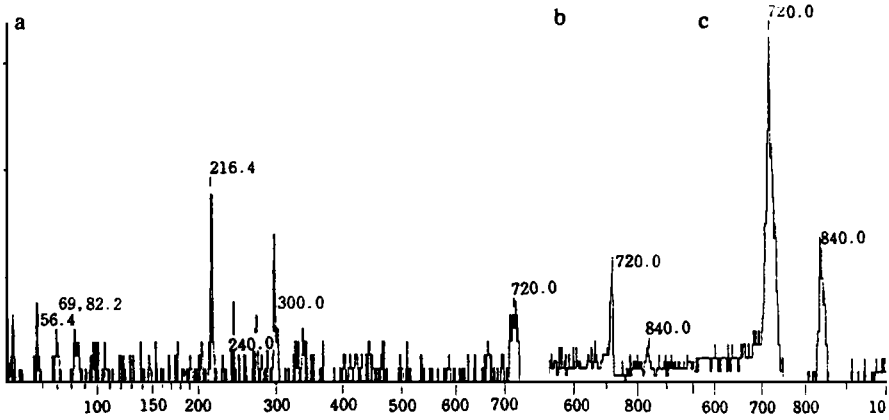


图 2 不同蒸发温度下所得 C_{60} 的薄膜的激光质谱图

固体材料薄膜的分析.

参 考 文 献

- 1 Robert F C, Smalley R E. 富勒苯. 科学 (Scientific American 中译本), 1992, 2: 8
- 2 李荫远, 解思深. C_{60} 球状碳分子研究概述. 科技导报, 1992, 1: 25
- 3 Curl R F, Smalley R E. Probing C_{60} . *Articles*, 1988, 11 (242): 1071
- 4 赵善楷, 钟峰. 研究级激光微探针飞行时间质谱仪的研制. 分析化学, 1994, 10

The Analysis of Fullerenes Thin Film by Laser Mass Spectrometry

Zhong Feng* Zhao Shankai Peng Shaoqi Liu Yong

Abstract Fullerene thin film with different thickness obtained at various evaporating temperature have been analyzed directly by a laboratory-built laser mass spectrometer, with laser wavelength of 266 nm. The results are satisfied. It demonstrated that, owing to the very high sensitivity, rapidity, simplicity and almost undestructiveness, laser mass spectrometry is suitable for the analysis of fullerenes thin film, even down to the thickness of 10 nm

Keywords laser mass spectrometry, fullerene, solid thin film

* Instrumental Analysis & Research Center, Zhongshan University, Guangzhou 510275