

Лазерная масс-спектрометрия. (Обзор). Белов В. Д., Гольдин А. А., Мартиросов В. А., Озеров Л. Н. — В кн.: Научное приборостроение. Л., «Наука», 1983, с. 87—100.

В обзоре рассматриваются теоретические основы нового направления в масс-спектрометрии, развитие которого относится к периоду 1970—1980 гг. Приведены физические принципы ионизации лазерным излучением, рассмотрены аппаратурные и методологические проблемы, характеристики и особенности лазерных ионных источников, обсуждаются возможности их применения в масс-спектрометрии как с точки зрения совместности с масс-анализаторами, так и с точки зрения проблем ионизации вещества. Обоснован выбор времяпролетного масс-спектрометра как оптимального масс-анализатора для работы с лазерным источником ионов. Рассмотрены различные модификации времяпролетных масс-спектрометров, в том числе масс-рефлектронов. Приведены данные о приборах, в которых реализованы методы лазерной масс-спектрометрии. Рассматриваются принципы построения оптических схем. Обсуждаются аппаратурные аспекты развития метода. Лит. — 64 назв., ил. — 8, табл. — 1.

ЛАЗЕРНАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

(О б з о р)

Введение

Развитие лазерной техники создало предпосылки для разработки лазерного источника ионов. Интерес к методам ионообразования с использованием излучения лазера в масс-спектрометрии объясняется следующими возможностями такого источника:

- 1) высокая эффективность ионообразования;
- 2) проведение элементного анализа веществ и материалов с различными физическими свойствами (металлов, диэлектриков, полупроводников, проб биологического происхождения) без предварительной обработки образцов;
- 3) проведение локального микроанализа с высоким пространственным разрешением;
- 4) исследование быстропротекающих процессов с большой скоростью изменения состояния пробы.

Совокупность этих свойств выгодно отличает лазерный источник от нашедших широкое применение в масс-спектрометрии традиционных источников ионов — искровых, электронных и др. Однако реализация отмеченных преимуществ связана с преодолением серьезных трудностей, обусловленных влиянием на разрешающую способность и чувствительность масс-анализаторов энергетических и угловых разбросов ионов в лазерном источнике.

В последнее десятилетие в результате интенсивных исследований были созданы основы для разработки метода лазерного масс-спектрометрического микрозонда. Применение времяпролетных масс-анализаторов позволило устранить сложности, связанные с импульсным отбором пробы и необходимостью наблюдения полного спектра масс при однократном воздействии лазерного зонда на исследуемое вещество. Аналитические возможности метода выяснены не полностью, в первую очередь из-за недостаточности знаний о физических процессах, определяющих условия анализа.

Предметом предлагаемого обзора является современное состояние и проблемы аппаратурной реализации нового метода элементного анализа.

Типы и особенности лазерных источников ионов (ЛИ)

Существует несколько путей реализации ЛИ для масс-спектрометрии. ЛИ с одновременным испарением и ионизацией применяются в основном для анализа твердых тел [1—3]. В источниках этого типа ионы извлекаются из плазмы, образованной в результате локального воздействия на образец сфокусированного излучения лазера. В фокусном пятне достигаются большие значения плотности мощности излучения, происходит быстрый локальный разогрев, испарение и ионизация вещества. Сгусток плазмы выбрасывается из образовавшегося кратера. Получаемые из плазмы ионы направляют в масс-анализатор. В ЛИ другого типа фокусировка лазерного излучения приводит к испарению микрообъема вещества, которое затем либо наносится на специальную подложку для получения ионов методом термоионизации [4], либо подвергается ионизации электронным ударом или в электрическом разряде [5, 6]. При этом сохраняется одно из важнейших преимуществ ЛИ — локальность отбора пробы.

Перспективны ЛИ с селективной ступенчатой ионизацией, которые могут обеспечивать высокую избирательность анализа по сортам ионов [7]. На исследуемое вещество (в газообразном состоянии) воздействуют, например, ИК-излучением лазера с перестраиваемой длиной волны. Происходит резонансное поглощение излучения, приводящее к селективному возбуждению колебательного спектра молекул. В результате возбуждения изменяется сечение фотоионизации молекул. Непосредственно ионизирующим является ВУФ-излучение второго лазера. При анализе с использованием такого ЛИ имеется возможность регистрации не только масс-спектра, но также оптического и электронного спектров. Это обстоятельство позволяет получать информацию о пространственной структуре молекул с одинаковой массой и разработать датчики следовых количеств органических молекул [7]. В перспективе возможна регистрация следовых количеств сложных молекул, соответствующих концентрациям порядка 10^6 молекул/см³ при атмосферном давлении [8]. В построенном на принципе селективной ступенчатой фотоионизации масс-спектрометре [9] был получен пятикратный выигрыш в выходе ионов данного сорта по сравнению с неселективной фотоионизацией. Известны модификации метода, в которых для предварительного возбуждения используется оптическое излучение ближней ультрафиолетовой области [10, 11].

Наиболее широко исследованы твердотельные ЛИ с одновременным испарением и ионизацией вещества пробы. Детальному описанию процессов в ЛИ этого типа посвящены обзоры [1, 12]. Отметим основные особенности параметров и режимов ЛИ для элементного микроколичественного анализа.

Для образования плазмы в облучаемой лазерным излучением области образца необходимо передать веществу некоторое минимальное количество энергии, определяемое через пороговую плотность энергии. Для большинства металлов пороговая плотность энергии составляет 0.2—1.0 Дж/см² [13]. Требуемыми энергетическими характеристиками обладают импульсные лазеры с режимом модуляции добротности. Длительность импульса излучения этих лазеров составляет 10^{-9} — 10^{-7} с, энергия в импульсе достигает 10^{-2} —10 Дж, импульсная мощность 10^9 Вт [14].

Известно, что процесс и результат взаимодействия лазерного излучения с веществом определяются в основном длительностью импульса и плотностью мощности излучения [15, 16]. При фокусировке излучения лазера в режиме модуляции добротности достижимы значения плотности мощности выше 10^8 Вт/см². В этих условиях сублимация и переход вещества в ионизированное состояние протекают с характеристическими временами $\leq 10^{-10}$ с; степень ионизации может достигать 100% [3, 13, 17, 18].

Теоретические и экспериментальные исследования показывают, что кинетика процессов ионообразования предопределяет зарядовый состав частиц, энергетическое и угловое распределение и относительный выход ионов, используемых для анализа. Количество ионов, извлекаемых из плазмы, определяет чувствительность анализа, состав ионов обуславливает правильность измерения содержания примесей, энергетическое и угловое распределения ограничивают сверхразрешающую способность и чувствительность масс-анализатора.

Вследствие интенсивной диссоциации многоатомных образований при высокой температуре в образующейся плазме при плотностях мощности излучения $> 10^8$ Вт/см² присутствуют только атомарные ионы [1, 3]. Однако при облучении «на прострел» пленок органических материалов могут образоваться положительные и отрицательные молекулярные ионы, осколки и радикалы сложных молекул исходного вещества, в которых сохраняются химические связи [19, 20]. При анализе органических материалов и биопроб становится также существенной длина волны излучения [12].

Так как на испарение и ионизацию одного атома вещества пробы в среднем затрачивается определенная доза энергии излучения (порядка 10^{-17} — 10^{-16} Дж) [22, 23], количество испаренных атомов (и, следовательно, объем образующегося кратера) может варьироваться изменением плотности мощности и длительности импульса излучения. Например, при плотности мощности $Q \approx 10^9$ Вт/см² импульс длительностью ≥ 100 нс образует в стали кратер глубиной 3—10 мкм [24], при длительности 20—40 нс глубина кратеров составляет 0.2—0.5 мкм [22, 24, 25]. Количество испаренных атомов при диаметрах кратеров в несколько десятков микрометров (диаметр кратера практически совпадает с диаметром фокусного пятна) может составлять $\geq 10^{14}$ [22, 24, 25—27]. Облучая «на прострел» пленочные образцы толщиной 0.2—2.0 мкм, можно получить отверстия диаметром ≤ 1 мкм, при этом количество испаренных атомов составляет 10^9 — 10^{10} [19, 28].

Важную роль в процессе формирования зарядного состава и энергетического спектра ионов плазмы играет кинетика процессов ионизации и рекомбинации в плазменном сгустке [18, 29, 30]. Соотношение характеристических времен этих процессов предопределяет конечные параметры ионного пучка на выходе из источника. При обычных для твердотельных ЛИ режимах (плотность мощности излучения $Q \geq 10^9$ Вт/см²) характеристическое время однократной ионизации (образования однозарядного иона) составляет $\tau_1 \approx 10^{-10}$ с. Время двукратной ионизации $\tau_2 \approx 10^{-8}$ с [29]. Процесс формирования полностью ионизованной плазмы проходит в целом за время порядка наносекунд.

Время жизни сгустка плазмы характеризуется величиной $\tau_0 \approx d/2v$, где d — размер сгустка; v — скорость движения фронта плазмы, равная скорости звука (в условиях [29] $v \approx 5 \cdot 10^6$ см/с). Размер сгустка определяется диаметром фокусного пятна излучения, скорость движения фронта плазмы — поглощенной энергией и зависит от плотности мощности излучения. При временах τ_0 , меньших характеристического времени ионизации τ_z z -зарядного иона, в плазме не успевает пройти образование большого количества z -зарядных ионов из-за быстрого падения ее плотности и температуры по истечении времени τ_0 . Например, при $d \approx 0.1$ мм, $\tau_0 \leq 10^{-9}$ с в плазме преобладают однозарядные ионы, для которых $\tau_1 \approx 10^{-10}$ с; с уменьшением d (до 60 мкм и менее) их число составляет более половины всех заряженных частиц. С увеличением размеров облучаемой области свыше 100 мкм (при $d \approx 1$ мм, $\tau_0 \approx 10^{-8}$ с) общее число ионов, имеющих заряд $z > 1$, превышает более чем на порядок число однозарядных ионов [25, 29].

Нижняя граница энергетического спектра ионов определяется кинетической энергией частиц, истекающих из кратера под действием градиента давления (гидродинамическая модель ускорения ионов) [1, 15]. Для различных веществ и условий эксперимента при плотности мощности излучения 10^9 — 10^{10} Вт/см² значения энергий обычно составляют от единиц до десятков электронвольт [15, 25, 31]. Энергетическое распределение ионов данной зарядности содержит так называемые основной и дополнительные рекомбинационные максимумы (рис. 1). Основной максимум соответствует «истинным» ионам данной зарядности, не испытавшим рекомбинации в процессе разлета сгустка плазмы. Дополнительные максимумы образуются в результате рекомбинации ионов более высокого заряда и соответствуют большим значениям энергии, чем основной.

Формирование энергетического спектра происходит в процессе ускорения ионов плазмы, расширяющейся в пустоту, электрическим полем, возникающим в результате разделения зарядов на фронте плазмы из-за различия скоростей ионов и электронов (модель амбиполярного ускорения ионов) [18, 25, 31—36]. Напряженность электрического поля может достигать $> 10^8$ В/см на расстоя-

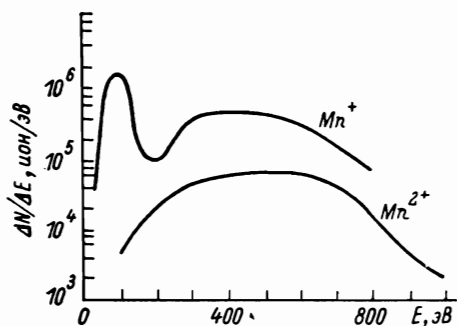


Рис. 1. Энергетическое распределение ионов марганца в зависимости от зарядности [41].

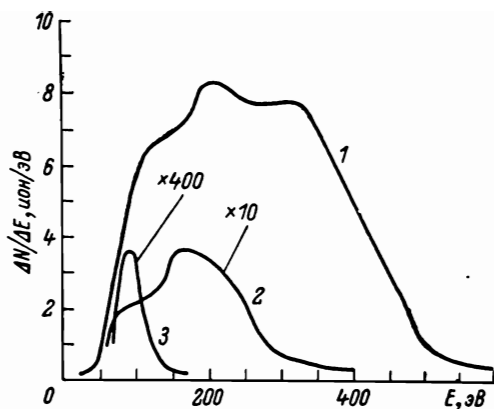


Рис. 2. Энергетическое распределение однозарядных ионов титана в зависимости от диаметра фокусного пятна [22].

d , мкм: 1 — 500; 2 — 180; 3 — 13.

нии порядка 1 мм от места образования плазмы, время нарастания поля составляет менее 10^{-9} с [37, 38]. Ускорение ионов происходит в области размером порядка дебаевского радиуса экранирования в течение времени, меньшего характеристического времени рекомбинации $\tau_p(z)$. В условиях, когда $\tau_p(z)$ значительно меньше времени жизни сгустка плазмы (случай длительных импульсов или больших размеров фокусного пятна), рекомбинация многозарядных ионов успевает следовать за расширением и охлаждением плазмы до тех пор, пока не появятся z_0 -зарядные ионы, для которых характеристическое время рекомбинации $\tau_p(z_0)$ порядка τ_0 .

Существует зависимость [34]:

$$\tau_p(z) \sim \frac{1}{n^2 z^5},$$

где n — первоначальная концентрация частиц. С наибольшей скоростью рекомбинируют многозарядные ионы ($\tau_p(z)$ мало).

По мере разлета плазмы относительная концентрация однозарядных ионов в ней возрастает [18, 30]. При τ_0 порядка $\tau_p(z=1)$ концентрация однозарядных ионов данного сорта пропорциональна концентрации испарившихся атомов этого сорта и практически не зависит от потенциала ионизации атомов. В случае, когда время жизни плазменного сгустка τ_0 значительно превышает время рекомбинации однозарядных ионов, в результате рекомбинации появляется много нейтральных частиц. При достаточно высокой температуре и плотности плазмы процесс ионизации может продолжаться, но сильно зависит от потенциалов ионизации атомов [30].

Значение энергии ионов E_m , соответствующее верхней границе энергетического спектра, растет с увеличением плотности мощности излучения и может достигать $E_m \leq 1$ кэВ при $Q \approx 10^8 - 10^9$ Вт/см² или нескольких килоэлектронвольт при $Q \approx 10^{11}$ Вт/см² [19, 20, 23, 26, 28, 31]. Зависимость величины максимальной энергии E_m спектра ионов заряда z от параметров плазмы устанавливается соотношением [33]

$$E_m \approx T_e z^2 (A \ln \delta)^2,$$

где T_e — электронная температура сгустка плазмы; δ — размер сгустка в дебаевских радиусах D ($\delta = d/D$); A — константа, зависящая от относительной концентрации ионов различного заряда. В аналитической форме энергетическое распределение ионов данного заряда z_0 может быть представлено суммой компонент, каждая из которых приближенно описывается гауссовским распределением и отражает вклад ионов более высокой зарядности [25].

Экспериментальные результаты [22, 25] показывают, что при уменьшении размеров облучаемой области (вплоть до 10–13 мкм) в спектре однозарядных

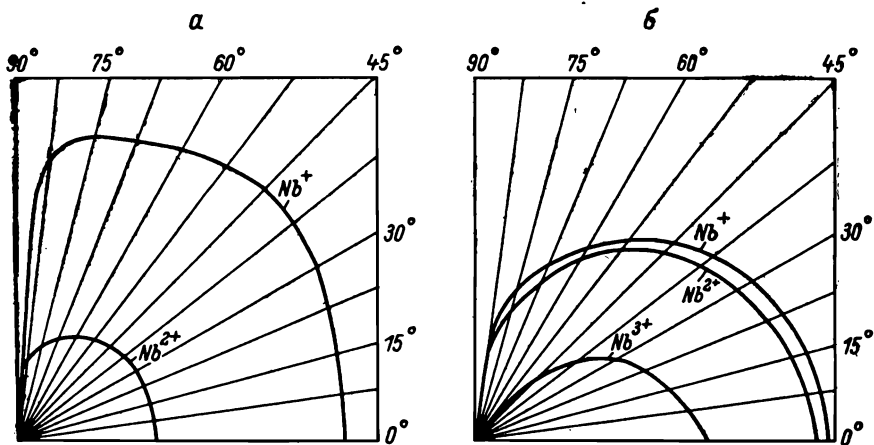


Рис. 3. Угловое распределение ионов ниобия различной энергии и зарядности [41].

Энергия, эВ: а — 100; б — 600.

ионов исчезают рекомбинационные максимумы (рис. 2). Это свидетельствует о том, что перед ускорением отсутствуют многозарядные ионы [39]. Разбросы энергий ионов составляют 60—120 эВ [22], их значения находятся в хорошем соответствии с теоретическими оценками (40—60 эВ) [33]. Аналогичные результаты получены при анализе «на прострел» тонких пленок (0.2—2 мкм), при этом наименьшие значения разбросов энергий ионов свойственны пленкам органических материалов и биологическим средам [20].

Одной из наиболее критичных характеристик лазерного источника является коэффициент выхода ионов η , определяемый отношением числа ускоренных ионов к числу испаренных атомов вещества пробы. Экспериментально установлена зависимость относительного выхода ионов от размеров облучаемой области. Коэффициент выхода ионов возрастает с уменьшением размеров фокусного пятна: по данным [40, 41], при $d \approx 1$ мм $\eta \approx 10^{-2}$, $d \approx 0.1$ мм соответствует $\eta \approx 2 \cdot 10^{-2}$ [27], при $d \approx 40$ мкм $\eta \approx 3 \cdot 10^{-2}$ [26]. Авторами [24] получено значение $\eta \approx 1$ при $d = 20$ мкм и плотности мощности излучения $Q = 10^{11}$ Вт/см². В работах [20, 28] η составлял порядка нескольких десятых при размерах анализируемой области $d \approx 1$ мкм и плотности мощности излучения 10^9 — 10^{10} Вт/см².

Существенной характеристикой лазерного источника является угловое распределение ионов лазерной плазмы, которое может претерпевать значительные изменения в зависимости от плотности мощности излучения, зарядового состава плазмы и энергии ионов. Поскольку энергетическое распределение однозарядных ионов, обычно используемых для анализа, может содержать вклад рекомбинировавших многозарядных ионов, угловое распределение однозарядных ионов большой энергии формируется за счет угловых распределений многозарядных ионов, имеющих ярко выраженную анизотропию (рис. 3) [35, 42]. Угловое распределение «истинно» однозарядных ионов, соответствующих основному максимуму энергетического распределения, близко к изотропному [35, 42]. Характер угловых распределений не имеет явной зависимости от угла падения излучения лазера на поверхность образца. При анализе предварительно подготовленных металлических образцов отмечено, что оптимальными по энергетике являются углы падения, соответствующие углу Брюстера [43].

Особенности кинетики процессов в ЛИ предъявляют жесткие требования к его режимам. Проблемой, не имеющей однозначного решения до настоящего времени, является селективность лазерного зонда при определении количественного содержания элементов в пробе [2, 12, 24], основной причиной которой при плотностях мощности свыше 10^8 Вт/см² является селективность ионообразования, вызываемая рекомбинационными процессами и различиями потенциалов ионизации [19, 28, 34, 36, 44]. Селективность анализа численно описы-

вается коэффициентом относительной элементной чувствительности, представляющим собой отношение чувствительностей по данному и эталонному элементам (обычно по элементу матрицы) [20, 27].

Экспериментально измеренные значения коэффициентов относительной элементной чувствительности для различных материалов находятся в пределах одного порядка [19, 20, 27—29] более чем для 70% элементов Периодической системы. Наилучшее соответствие полученных результатов истинному составу пробы достигнуто в диапазоне плотности мощности излучения $2 \cdot 10^9$ — 10^{10} Вт/см² [1, 36] при использовании для анализа однозарядных ионов, энергии которых соответствуют рекомбинационным максимумам энергетического распределения, так как их образование происходит во время лазерного импульса, когда высокая температура обеспечивает отсутствие фракционирования при испарении. Отмечалась возможность создания условий, при которых концентрация однозарядных ионов в плазме близка к соотношениям концентраций атомов исследуемых элементов в пробе [30, 36], подбором размеров фокусного пятна. Их критерием является близость времени жизни плазменного сгустка τ_0 к времени рекомбинации однозарядных ионов τ_p ($z=1$) [30]. Эти особенности указывают на существование оптимальных соотношений режимов ЛИ (длительности, плотности мощности излучения в лазерном импульсе и размеров облучаемой области), обеспечивающих получение верной информации о составе пробы.

На основании фактического материала представляется возможным выделить область наиболее вероятных характеристик и режимов ЛИ для элементного микроколичественного анализа твердых тел со следующими высокими требованиями к пространственному разрешению.

1. Оптимальные значения плотности мощности излучения составляют 10^9 — 10^{11} Вт/см², длительность импульса $\tau_{\text{имп}} \leq 10$ нс.

2. Размеры анализируемой области $d=1$ — 10 мкм, глубина кратера (пространственное разрешение по глубине в послойном анализе при падении лазерного излучения под углом к поверхности) порядка десятых долей микрометра.

3. Общее число частиц, испаряемых за один импульс, достигает 10^9 — 10^{12} , их масса 10^{-13} — 10^{-10} г.

4. Коэффициент выхода ионов не менее 10^{-2} — 10^{-1} , их общий заряд $\leq 10^{-8}$ Кл.

5. Энергетический разброс ионов ΔW , т. е. предел изменения энергии ионов относительно центра энергетического распределения, достигает ≤ 500 эВ; с уменьшением размеров анализируемой области до d порядка 1 мкм вероятны значения $\Delta W \leq 100$ эВ.

6. Вследствие незначительного вклада рекомбинировавших многозарядных ионов при малых размерах анализируемой области ($d < 10$ мкм) угловое распределение однозарядных ионов может быть близким к изотропному.

Современная аппаратура для лазерной масс-спектрометрии

Специфичность процессов в лазерном источнике ионов вызывает ряд определенных требований к оптическим системам и масс-анализаторам для лазерного зонда. В число основных параметров, характеризующих аналитические возможности масс-спектрометрического лазерного зонда, входят: разрешающая способность по массам, абсолютный нижний предел обнаружения и относительный нижний предел обнаружения (относительная чувствительность), время анализа, размеры исследуемой области [45].

В микроколичественном анализе необходимо, чтобы информация о составе пробы в данном месте поверхности образца была получена за один импульс излучения, поскольку повторное зондирование может дать искаженную информацию из-за изменения структуры и состояния поверхности в результате воздействия первого импульса. Повышение относительной чувствительности связано с уменьшением величины абсолютного предела обнаружения или (в компромиссном варианте) с увеличением количества испаряемого вещества. Во втором случае неизбежно ухудшение пространственного разрешения за счет усреднения информации о составе большой области поверхности, которая, например,

Основные характеристики масс-спектрометров с лазерными источниками ионов

Тип масс-анализатора	Разрешающая способность	Коэффициент пропускания ионно-оптической системы	Тип детектора ионов	Абсолютный предел обнаружения, г	Относительный ионный предел обнаружения, ат. %	Время анализа	Плотность мощности излучения, Вт/см ²	Диаметр фокусного пятна d, мкм	Толщина испаренного слоя за 1 имп, мкм	Длительность импульса, нс	Частота следования импульса / см, Гц	Длина волны излучения, мкм	Литература
MS7 *	3000 (50%/о)	6 · 10 ⁻⁸	Фотографический Электрический	10 ⁻¹¹ 10 ⁻¹⁴	10 ⁻⁶ 10 ⁻⁴	2000 с 1 имп	10 ⁸ —10 ¹¹	20—500	10—0.5	15—20	50	0.69, 1.06	[24]
Graf П-2 *	2000	10 ⁻⁶	Фотографический Электрический	10 ⁻¹⁰ 10 ⁻¹³	10 ⁻⁶ 10 ⁻⁵	100 с 100 с	(1—2) · 10 ⁹	15—25	3—4	200	10 ⁴	1.06	[44]
IMS-01 *	2100—3500 (50%/о)	10 ⁻⁸ —10 ⁻⁷	Фотографический Электрический	10 ⁻¹¹ 10 ⁻¹³	3 · 10 ⁻⁷ (d = 150 мкм)	2000 с	10 ⁹ —10 ¹⁰	10—150	0.1—1.0	10	10 ²	1.06	[47]
Магнитный *	110—300	10 ⁻³ —10 ⁻⁵	Фотографический	10 ⁻¹¹ —10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹ (d = 200 мкм)	—	10 ⁸	200	0.6—0.8	200	—	0.69	[50]
ЭМАЛ 2 (магнитный 90° + + электростатический энергоанализатор)	200	10 ⁻⁵	»	—	—	—	2 · 10 ⁸	100	—	15—20	—	1.06	[49]
Магнитный	300	10 ⁻⁶ —10 ⁵	»	10 ⁻¹³ —10 ⁻¹²	10 ⁻³ (d = 200 мкм)	—	10 ⁸	12—200	0.1—1.0	13—10	—	0.317, 0.69	[18, с. 209]
МИ1309 + электростатический энергоанализатор	100 (10%/о)	10 ⁻⁷	Электронный счетчик ионов СИ-03	10 ⁻¹¹	10 ⁻⁴	200 с (с. = 15 Гц)	(2—3) · 10 ⁹	150—200	1.0	35	20	1.06	[46]
Времяпролетный (длина дрейфа ≈ 1 м)	6	10 ³	—	—	—	—	2 · 10 ¹⁰	50	0.03—0.1 **	30	—	0.69	[26]
Времяпролетный + электростатический энергоанализатор	30	10 ⁻⁸	—	10 ⁻¹²	5 · 10 ⁻²	1 имп	2 · 10 ¹⁰	50	0.03—0.1 **	30	—	0.69	[26]
Времяпролетный + магнитный + электростатический энергоанализатор	100	10 ⁻⁹	Электрический	10 ⁻¹²	10 ⁻⁴	1 имп	10 ¹⁰	300	1—10	50	—	0.69	[23]
Времяпролетный + МХ1303 (магнитный)	100 (50%/о) 180 (50%/о)	5 · 10 ⁻¹⁰	»	5 · 10 ⁻¹²	5 · 10 ⁻⁴ (d = 1000 мкм)	1 имп	2 · 10 ⁹	10—1000	—	40	0.3	0.69	[25, 40]
ЛАММА-500 (времяпролетный с электростатической линзой)	400 (50%/о)	0.5—0.8	»	10 ⁻²⁰ —10 ⁻¹⁸	10 ⁻⁴	1 с	10 ⁸ —10 ¹¹	1.0	0.1—2.0 **	10—20	—	0.265, 0.357, 0.317, 0.353	[19, 20, 27]

* Масс-анализатор типа Маттауха-Герцога.
** Метод анализа тонких фольг или биопроб «на прострел».

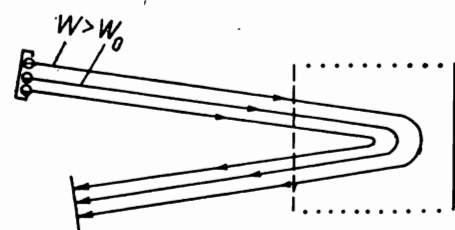
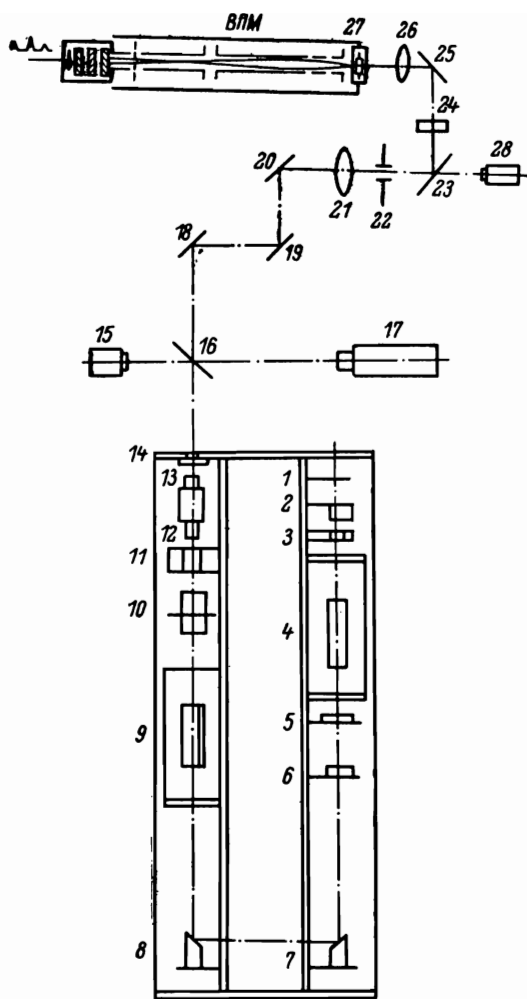


Рис. 5. Схема фокусировки электростатическим зеркалом.

←

Рис. 4. Схема установки ЛАММА-500.

1 — заднее зеркало резонатора (глухое); 2 — электронно-оптический затвор; 3 — поляризатор; 4 — активный элемент; 5 — диафрагма для селекции мод; 6 — двойное зеркало (переднее); 7, 8 — повторные призмы; 9 — IAG-усилитель; 10 — удвоитель частоты; 11 — фильтр ВГ-18; 12 — утроитель частоты; 13 — учетверитель частоты; 14 — фильтр IG-5; 15 — фотодиод; 16 — светоделительная пластина; 17 — юстировочный лазер; 18—20 — зеркала; 21 — ахромат; 22 — диафрагма; 23 — светоделительная пластина; 24 — фильтр; 25 — зеркало; 26 — фокусирующий объектив; 27 — образец; 28 — фотодиод.

может быть получена сканированием остросфокусированным лучом вблизи определенной точки поверхности образца [20, 44].

Для определения элементного состава пробы с относительным содержанием примесей на уровне 10^{-5} — 10^{-7} и характеристическими размерами порядка микрометров абсолютная чувствительность анализатора должна быть менее 10^{-15} — 10^{-17} г. Таким образом, для достижения высокого пространственного разрешения масс-анализатор с лазерным зондом должен отвечать следующим требованиям:

1) обладать высокой светосилой, которая может быть получена при наличии пространственной фокусировки по энергиям и направлениям;

2) обеспечивать регистрацию полного спектра масс в одноимпульсном режиме ЛИ;

3) иметь при определении качественного состава пробы разрешающую способность по массам, достаточную для идентификации масс изотопов всех элементов (не менее 250—300) (проведение количественных анализов требует дальнейшего повышения разрешающей способности масс-анализатора).

Характеристики приборов, с помощью которых получены основные данные о процессах взаимодействия лазерного излучения с веществом в ЛИ и исследованы аналитические возможности лазерного зонда, приведены в таблице. В СССР наиболее высокие результаты [46, 47] достигнуты на установках с магнитным анализатором типа Маттауха—Герцога. Близкими характеристиками обладают установки, описанные в работах [27, 44, 50].

Возможность наблюдения полного спектра масс в одноимпульсном режиме ЛИ дают времяпролетные масс-спектрометры (ВПМ). Для лазерной масс-спектрометрии были разработаны системы на основе традиционных схем ВПМ, а также

ВПМ с магнитными или электростатическими анализаторами [6, 23, 26, 34, 40]. Неудовлетворительные характеристики большинства этих приборов обусловлены значительными вариациями параметров ионного пучка, в первую очередь энергетическими разбросами, ограничивающими сверху коэффициент пропускания и разрешающую способность масс-анализаторов.

Уникальные результаты получены на установке ЛАММА [21], коммерческий вариант которой (ЛАММА-500 и ЛАММА-1000) (рис. 4) разработан фирмой «Leuybold-Heraeus» (ФРГ) [19, 20]. Рекордная чувствительность (абсолютный нижний предел обнаружения 10^{-17} — 10^{-20} г вещества) достигнута при помощи сочетания ЛИ с кварцевой оптикой на длинах волн излучения 353—265 нм (способом облучения тонкопленочных образцов на «прострел» и времяпролетного ВПМ, обладающего высоким коэффициентом пропускания (до 0.5—0.8) для ионов с энергетическими разбросами в пределах 0—15 эВ). При исследовании биопроб, приготовленных в виде срезов и тонких органических пленок (0.2—2 мкм), достигнуто пространственное разрешение ≤ 1 мкм при разрешающей способности по массам около 400. Недостатком времяпролетного ВПМ ЛАММА является узкий интервал энергий, ограничивающий чувствительность и разрешающую способность при анализе материалов с неорганической основой. Причиной, ограничивающей разрешающую способность времяпролетных ВПМ величиной порядка несколько сотен, является некомпенсируемое уширение ионных пакетов, обусловленное начальными кинетическими энергиями ионов.

В последних вариантах установки применен новый масс-анализатор [28; 48, с. 209] с ионной оптикой, основанной на принципе временной фокусировки по энергиям при отражении ионных пучков электростатическим зеркалом, предложенным впервые в СССР свыше 20 лет назад [51].

При движении в системе, изображенной на рис. 5, ионы с одинаковым отношением массы к заряду, но различной энергией могут иметь одинаковое время пролета за счет большего времени движения частиц высокой энергии в отражающем поле электростатического зеркала. Основанные на этом принципе приборы получили название рефлектронов. Полное время движения в системе

$$t = t_L + t_{d_1} = L \sqrt{\frac{m}{2qU}} + 2 \frac{d_1}{U_1} \sqrt{\frac{2Um}{q}},$$

где t_L — время пролета дрейфового пространства длины L ; t_{d_1} — время движения в отражающей системе; m — масса, q — заряд ионов, U — потенциал электрического поля, соответствующий данному значению кинетической энергии ионов ($W=qU$); U_1 — тормозящий потенциал.

Условия временной фокусировки по энергиям I и II порядка соответственно имеют вид

$$\frac{dt}{dU} \Big|_{U=U_0} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{d^2t}{dU^2} \Big|_{U=U_0} = 0,$$

где U_0 — средняя энергия ионов.

При отражающей разности потенциалов $U_1 > U_0$ и условии $L/4d_1 = U_1/U_0$ в системе возможна фокусировка I порядка по энергии. Условие фокусировки II порядка не выполняется:

$$\frac{d^2t}{dU^2} \Big|_{U=U_0} = L \sqrt{\frac{m}{2qU_0^3}},$$

и времена движения ионов с одинаковой величиной отношения массы к заряду, имеющих разные энергии, отличаются на величину

$$\Delta t \approx \frac{1}{2} L \Delta U^2 \sqrt{\frac{m}{2qU_0^3}},$$

где $\Delta U = U - U_0$.

Разность времен движения ионов с массами, отличающимися на величину Δm , но с одинаковыми энергиями, равна

$$\Delta t_m \approx L \Delta m \sqrt{\frac{2}{qU_0 m}},$$

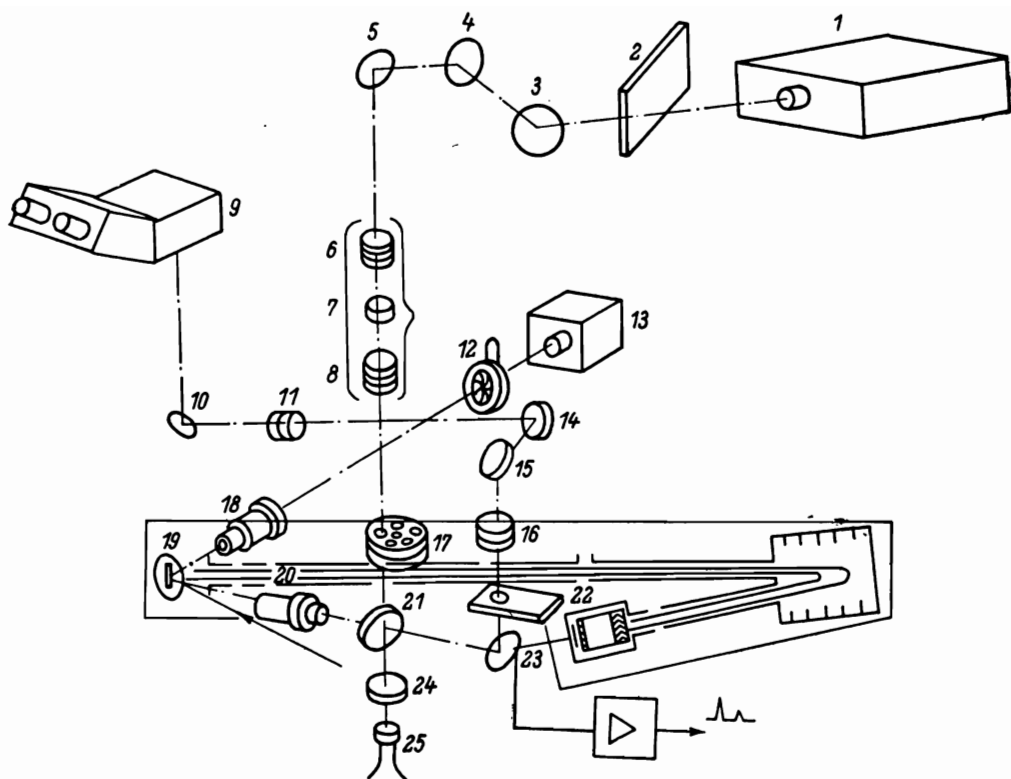


Рис. 6. Схема установки ЛАММА-1000.

1 — IAG-лазер; 2 — полупрозрачное зеркало; 3—5 — призмы; 6 — ахромат; 7 — диафрагма; 8 — ахромат; 9 — тубус микроскопа; 10 — зеркало; 11 — линза; 12 — диафрагма; 13 — источник света — лампа; 14, 15 — зеркала; 16 — линза; 17 — набор фильтров; 18 — конденсатор; 19 — проба; 20 — объектив; 21 — полупрозрачное зеркало; 22 — фильтр; 23 — зеркало; 24 — фильтр; 25 — фотодиод.

откуда может быть найдено предельное разрешение, ограниченное размытием ионных пакетов во времени из-за различий энергий ионов,

$$\frac{1}{R_U} = \frac{\Delta m}{m} \approx \frac{1}{4} \left(\frac{\Delta U}{U_0} \right)^2.$$

Таким образом, на выходе из ионно-оптической системы удается сформировать ионные пакеты, уширяемые по сравнению с исходными на величину $\leq 10^{-3}$ от времени движения в системе при энергетических разбросах порядка процентов.

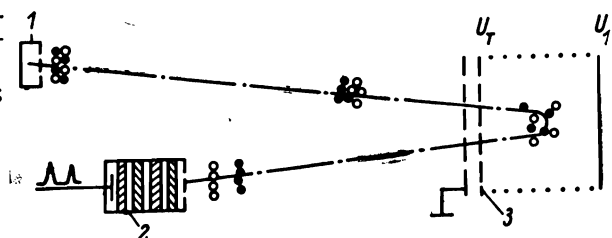
Применение принципа временной фокусировки по энергиям I порядка при отражении ионного потока электростатическим зеркалом позволило поднять разрешающую способность по массам приборов ЛАММА до уровня 700—750 при анализе «на прострел». В ЛАММА-1000 реализовано сканирование лазерным зондом по поверхности пробы и расширена область решаемых аналитических задач для твердотельных образцов, характеризующихся большими разбросами энергий по сравнению с подложками из органических материалов (рис. 6).

Наиболее высоким качеством временной фокусировки по энергии обладают системы с двухсекционным плоским отражающим электростатическим зеркалом [52, 53], идея которого была предложена Б. А. Мамыриным [54, 55]. При использовании двух замедляющих промежутков могут быть удовлетворены условия для осуществления временной фокусировки по энергии II порядка (рис. 7). Без учета влияния конструктивных и режимных параметров предельная разрешающая способность, ограничиваемая неточностью временной фокусировки по энергии, может быть приведена к виду

$$R_U \approx \frac{4.6}{k^3 - 3.1k^4},$$

Рис. 7. Схема времяпролетного масс-спектрометра с двухсекционным отражателем (масс-рефлектрона).

1 — источник ионов; 2 — приемник ионов; 3 — электростатическое зеркало.



где $k = \Delta U / U_0$ — параметр энергетического разброса. Характер этой зависимости показывает принципиальную возможность достижения предельной разрешающей способности порядка нескольких тысяч при разбросах энергий ионов около 10%, что представляет особую ценность при сочетании системы с ЛИ [1].

На основе ионно-оптической системы с двухсекционным зеркалом в СССР и за рубежом разработаны различные варианты масс-спектрометров [52, 53, 56—58], в том числе с лазерным источником ионов [59]. Недостатком приборов с «плоскими» зеркалами является отсутствие пространственной фокусировки по направлению и вследствие этого малая светосила (коэффициент пропускания, по оценкам [1], порядка 10^{-5}). Для ее повышения требуются дополнительные ионно-оптические элементы, фокусирующие расходящийся пучок ионов.

Необходимость повышения чувствительности времяпролетных приборов стимулировала разработку ионно-оптических систем, обеспечивающих наряду с временной фокусировкой по энергии пространственно-временную фокусировку по направлению, например при движении ионов в секторном отклоняющем поле цилиндрического конденсатора [60].

В последней модификации ЛАММА использована ионно-оптическая система с 163.2° -ным секторным тороидальным электростатическим отражателем [61] (рис. 8), хорошо показавшая себя в приборе Э. Мюллера [62, с. 428] (автоионизационный микроскоп с атомным зондом). В системе осуществима пространственно-временная фокусировка по энергии и направлению I порядка. Предельная разрешающая способность по массам в условиях работы с источником ионов и пренебрежения членами второго и выше порядков малости может быть оценена из выражения

$$R \approx \frac{3.77}{\Delta b + 0.9\Delta S} r_0,$$

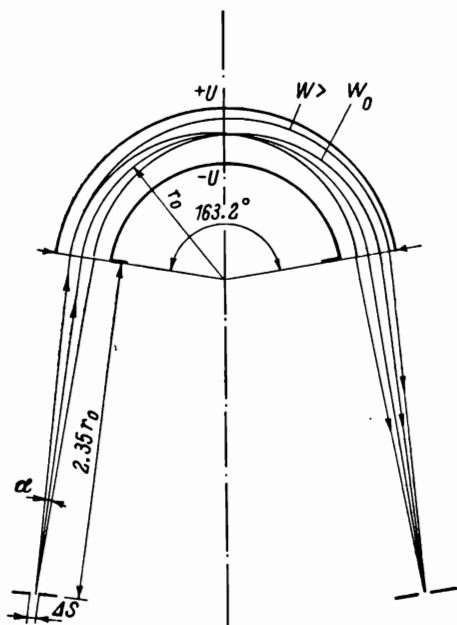
где $\Delta b = \frac{1}{2}ck^{0.5} + \Delta t_i \sqrt{\frac{2W_0}{m'}}$; m' — масса ионов, соответствующая предельному значению R ; Δt_i — длительность импульса ионизации; ΔS — ширина апертурных щелей; W_0 — средняя энергия ионов; k — параметр относительного энергетического разброса ($k = \Delta U / U_0$); c — размер ускоряющего промежутка источника; r_0 — радиус средней траектории. Прибор, имеющий полную длину траектории 151 см, угловой развор пучка $2\alpha \approx 0.04$ рад, $\Delta S = 0.03$ см, отношение $c/r_0 = 2.5 \cdot 10^{-2}$ при длительности цикла ионизации $\Delta t_i = 5 \cdot 10^{-8}$ с, энергии ионов $W_0 = 500$ эВ и энергетических разбросах, достигающих 2%, характеризуется расчетной величиной $R_{\max} \approx 600$.

Худшее качество по сравнению с двухсекционным отражателем фокусировки по энергии ограничивает аналитические возможности системы при значительной ширине энергетического распределения ионов и диапазона анализируемых масс ($\Delta W \approx 500$ эВ, $m_i = 0-250$ а. е. м.).

В настоящее время Научно-техническое объединение АН СССР ведет разработку отечественного лазерного масс-спектрометрического микрозонда на основе ионно-оптической системы масс-рефлектрона. Параллельно исследуется возможность реализации новых систем, теоретическая светосила которых значительно превышает светосилу известных конструкций рефлектронов. Целью этих работ является создание комплекса аппаратуры для исследования кинетики быстротекающих процессов и лазерной масс-спектрометрии.

Дополнительные резервы улучшения аналитических характеристик приборов связаны с совершенствованием оптических систем и лазерной техники.

Рис. 8. Ионно-оптическая система времяпролетного масс-спектрометра с тороидальным секторным отражателем.



Для достижения высокого пространственного разрешения при уровнях плотности мощности излучения, превышающих 10^9 Вт/см², необходимы жесткая фокусировка излучения в пятна порядка микрометров, высокая стабильность и точность механики оптической системы наведения, систем юстировки и перемещений образца. Фокусировка в пятна порядка микрометров требует одномодовых пучков УФ-излучения, получаемых при многомодовом составе путем дифрагмирования, что неизбежно ведет к потерям энергии (например, в ЛАММА энергия с 400 мДж по ТЕМ₂ падает до 80 мДж по ТЕМ₀₀). При использовании

лазеров, дающих пучок с известным распределением мод, повышаются требования к телескопической системе, выполняемой в случае УФ-излучения из кварца. Высокие потери (до 90% в кварце) вносят значительные коррективы в мощность лазерного импульса и вызывают большие температурные напряжения в оптических материалах.

Требуемую мощность излучения дают лишь газовые и твердотельные импульсные лазеры. Из газовых в УФ-области соответствующим параметрам удовлетворяют азотные ($\lambda_{\text{вax}}=337$ нм) и эксимерные ($\lambda_{\text{вax}}=107\div386$ нм) лазеры [63]. Эксимерные лазеры промышленностью не выпускаются, азотные лазеры доступны (ЛГИ 503; IGL 300/2 (ГДР); М100А, М2000 (ФРГ)), однако не все типы приборов обладают достаточно низкой расходимостью пучка и высокой стабильностью мощности излучения. Из твердотельных отечественных лазеров необходимыми характеристиками обладают лазеры семейства ЛТИ ПЧ и ЛТИ 401, которые имеют явные преимущества благодаря более высокой надежности и возможности работы в одномодовом режиме.

При анализе состава поверхности сложной задачей является взаимное размещение элементов ионной оптики и фокусировки лазерного излучения. Малые пятна фокусировки заставляют приближать объектив оптической системы к исследуемому образцу, вызывая запыление линз и последующее падение плотности мощности излучения. Установка объективов под углом к поверхности образца ведет к дефокусировке и потере пространственного разрешения. Наблюдение за объектом и наводка лазерного зонда при использовании УФ-излучения требует введения дополнительного He—Ne-лазера и тщательного совмещения оптических систем, а также применения оптики, компенсирующей хроматические аберрации.

Необходимость выдержки точности установок в течение времени работы прибора требует нового подхода к компоновке узлов масс-спектрометра и применения материалов, обладающих минимальными остаточными напряжениями (например, гранитного основания для приборов ЛАММА).

Изложенный материал далеко не полностью отражает технические проблемы и направления в развитии метода. Его аналитические возможности еще только выявляются. Предстоит понять влияние длины волны, энергии и длительности излучения в области малых длин волн, размеров исследуемых объектов и коротких времен лазерного импульса. Представляют интерес комбинации метода с такими методами, как десорбция осколками деления тяжелых радиоактивных элементов [58, 64] и бомбардировка ионами высоких энергий [65]. Достигнутые уже результаты свидетельствуют о явных преимуществах метода и открывают широкие перспективы для решения многочисленных задач в области биологии,

медицины, физики и химии, промышленной технологии с последующим переходом на уровень, доступный пока методам эмиссионной спектроскопии и ионно-десорбционной масс-спектрометрии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kovalev I. D., Maksimov G. A., Suchkov A. I., Larin N. V. — *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1978, v. 27, N 2, p. 101.
2. Масс-спектрометрический метод определения следов. Под ред. А. Ахерна. Пер. с англ. М., 1975.
3. Сысов А. А., Чупагин М. С. Введение в масс-спектрометрию. М., 1977.
4. Кавиладзе М. Ш., Мелашвили Т. А., Кеурия М. С. — *ПТЭ*, 1977, № 2, с. 166.
5. Dietze H. J., Zahn H. — *Exp. Techn. Phys.*, 1972, v. 20, N 5, p. 389.
6. Нагодкин Н. Г., Зыков Г. А., Матвеев В. Т. — В кн.: *Физическая электроника*. Вып. 18. Львов, 1979, с. 108.
7. Летохов В. С. — *УФН*, 1976, т. 118, вып. 2, с. 199.
8. Антонов В. С., Князев И. Н., Летохов В. С. и др. — *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1979, т. 43, № 2, с. 414.
9. Антонов В. С., Князев И. Н., Летохов В. С. и др. — *Письма в ЖТФ*, 1977, т. 3, № 23, с. 1287.
10. Матюк В. М., Пиколюни В. Ф., Потапов В. К., Прохода А. Л. — *ЖФХ*, 1979, т. 53, вып. 10, с. 2560.
11. Антонов В. С., Князев И. Н., Летохов В. С. и др. — В кн.: *Кинетическая масс-спектрометрия*. М., 1979, с. 181.
12. Szepietus R. J., Carellen J. M. — *Int. J. Mass Spectr. Ion Phys.*, 1980, v. 34, N 3/4, p. 197.
13. Андреев С. И., Вержиковский И. В., Дыжниц Ю. М. — *ЖТФ*, 1970, т. 40, вып. 7, с. 1436.
14. Шука А. А. Этапы развития отечественной квантовой электроники. М., 1978.
15. Бонч-Бруевич А. М., Ельяшевич М. А. Действие излучения большой мощности на металлы. М., 1972.
16. Рэди Дж. Действие мощного лазерного излучения. Пер. с англ. М., 1974.
17. Афанасьев Ю. В., Крохин О. Н. — *ЖЭТФ*, 1967, т. 52, вып. 4 (4), с. 966.
18. Быковский Ю. А., Дегтяренко Н. Н., Елесин В. Ф. и др. — *ЖТФ*, 1974, т. 44, вып. 1, с. 73.
19. Wechsung R., Hillenkamp F., Kaufmann R. — *Mikroskopie (Wien)*, 1978, v. 34, p. 47.
20. Вехсунг Р., Хейлен Х. И., Хилленкамп Ф., Кауфманн Р. Масс-анализатор с лазерным микрозондом ЛАММА. Принцип и описание нового анализатора. Препр. Кельн, 1979. (Просп. фирмы «Leybold-Heraeus», 1980, № 65.120.2).
21. Kaufmann R., Hillenkamp F., Remy E. — *Microscop. Acta*, 1972, v. 73, N 1, p. 1.
22. Девятых Г. Г., Гапонов С. В., Ковалев И. Д. — Письма в *ЖТФ*, 1976, т. 2, № 19, с. 906.
23. Быковский Ю. А., Дорофеев В. И., Дыжович В. И. и др. — *ЖТФ*, 1969, т. 39, вып. 7, с. 1272.
24. Bingham R. A., Salter P. L. — *Anal. Chem.*, 1976, v. 48, N 12, p. 1735; *Int. J. Mass Spectr. Ion Phys.*, 1976, v. 21, N 1/2, p. 133.
25. Ковалев И. Д. Исследование процессов ионообразования при воздействии лазерного излучения на твердое вещество. Автореф. канд. дис. Горький, 1979.
26. Fepner N. S., Daly N. R. — *Rev. Sci. Instr.*, 1966, v. 37, N 8, p. 1068.
27. Быковский Ю. А., Журавлев Г. И., Бабенков Л. М. и др. — В кн.: *Получение и анализ веществ особой чистоты*. М., 1978, с. 179.
28. Kaufmann R., Hillenkamp F., Wechsung R. — *Europ. Spectr. News*, 1978, v. 20, p. 41.
29. Быковский Ю. А., Сильнов С. М., Шарков Б. Ю. — *Физ. плазмы*, 1976, т. 2, вып. 2, с. 248.
30. Бусыгин А. И. — Письма в *ЖТФ*, 1977, т. 3, вып. 21, с. 1137.
31. Быковский Ю. А., Дегтярев В. Г., Дегтяренко Н. Н. и др. — *ЖТФ*, 1972, т. 42, вып. 3, с. 658.
32. Еселевич В. Г., Файнштейн В. Г. — *ДАН СССР*, 1979, т. 244, № 5, с. 1113.
33. Быковский Ю. А., Дегтяренко Н. Н., Елесин В. Ф. и др. — *ЖТФ*, 1973, т. 43, вып. 12, с. 2540.
34. Быковский Ю. А., Васильев А. М., Дегтяренко Н. Н. и др. — *ЖТФ*, 1972, т. 42, вып. 8, с. 1749.
35. Быковский Ю. А., Грюканов М. Ф., Дегтярев В. Г. и др. — Письма в *ЖЭТФ*, 1971, т. 14, вып. 4, с. 238.
36. Бусыгин А. И. — Письма в *ЖТФ*, 1977, т. 3, № 21, с. 1116.
37. Mendel S. W., Olsen I. N. — *Phys. Rev. Lett.*, 1975, v. 34, N 1/4, p. 859.
38. Кутков А. А., Медведев Ю. А., Сорокин В. М. и др. — *ПМТФ*, 1979, № 1, с. 25.
39. Ковалев И. Д., Ларин Н. В., Максимов Г. А. — Письма в *ЖТФ*, 1975, т. 1, вып. 17, с. 798.
40. Ковалев И. Д., Ларин Н. В., Максимов Г. А. — *ЖТФ*, 1980, т. 50, вып. 2, с. 429.
41. Девятых Г. Г., Ларин Н. В., Максимов Г. А., Сучков А. И. — *ЖАХ*, 1974, т. 29, вып. 8, с. 1516.
42. Быковский Ю. А., Дегтяренко Н. Н., Елесин В. Ф. и др. — *ЖЭТФ*, 1971, т. 60, вып. 4, с. 1306; *ЖТФ*, 1970, т. 40, вып. 12, с. 2578.

43. Бункин Ф. В., Криченко Н. А., Лукьянчук Б. С. — Тез. докл. II Всесоюз. симпозиум по лазерной химии. Звенигород, 1980, с. 69.
44. Conzertius R. J., Svec H. J. — Anal. Chem., 1978, v. 50, N 13, p. 1854.
45. Ковалев И. Д., Максимов Г. А., Сучков А. И. — В кн.: Получение и анализ чистых веществ. Вып. 2 (50). Горький, 1977, с. 71.
46. Бусыгин А. И., Ульмасбаев Б. Ш. — ПТЭ, 1978, № 1, с. 164.
47. Быковский Ю. А., Бабенков Л. М., Басова Т. А. — ПТЭ, 1977, № 2, с. 163.
48. Корню А. Кинетическая масс-спектрометрия и ее аналитические применения. М., 1979.
49. Приборы для научных исследований. Каталог. М., 1977; Отчет по научно-исследовательской работе ВНИИЦ. Номер гос. регистрации Б 851224. М., 1980.
50. Eloy J. F. — Int. J. Mass Spectr. Ion Phys., 1971, v. 6, N 1/2, p. 101.
51. Алиханов С. Г. — ЖЭТФ, 1956, т. 31, вып. 3 (9), с. 517.
52. Мамырин Б. А., Шмигг Д. В. — ЖЭТФ, 1979, т. 76, вып. 5, с. 1500.
53. Мамырин Б. А., Каратаев В. И., Шмигг Д. В. — ЖЭТФ, 1973, т. 64, вып. 1, с. 82.
54. Мамырин Б. А. Авт. свид. СССР № 198034. — Бюл. изобр., 1967, № 13, с. 148.
55. Каратаев В. И., Мамырин Б. А., Шмигг Д. В. — ЖЭТФ, 1971, т. 41, вып. 7, с. 1498.
56. Сысоев А. А. — ПТЭ, 1973, № 5, с. 174.
57. Отчет по научно-исследовательской работе ВНИИЦ. Номер гос. регистрации Б 851223. М., 1980.
58. McNeal C. J., McFarlane R. D. — ACS/CSJ chem. Congr. nucl. 25. Honolulu, 1979.
59. Janes G. S. US Pat. N 3, 727, 047, B01d 59/44, 1971.
60. Bakker J. M. — Int. J. Mass Spectr. Ion Phys., 1971, v. 6, N 3/4, p. 291.
61. Poschenrieder W. P. — Int. J. Mass Spectr. Ion Phys., 1972, v. 9, N 4, p. 357.
62. Методы анализа поверхностей. Пер. с англ. Под ред. А. Зандерна, М., 1979, с. 428.
63. Справочник по лазерам. М., 1979.
64. McFarlane R. D., Torgerson D. F. — Science, 1976, v. 191, p. 920.
65. Banninghoven A., Jaspers D., Sichtermann W. — Adv. Mass Spectrom., 1978, v. 7, p. 1433.