

激光微探针——激光激发离子质量分析器

郭 华 联

(四川大学原子核科学技术研究所)

近年来英国、法国、联邦德国三国又发展了一种新的分析技术,叫做激光微探针——激光激发离子质量分析器。激光微探针有一系列优点:(1)能进行全元素分析。(2)灵敏度高,相对探测极限可到 0.1 ppm,绝对探测极限可到 10^{-20} g。(3)空间分辨好,横向分辨可到 $1\mu\text{m}$,深度分辨可到 20nm。(4)质量分辨好, $M/\Delta M = 500$ 。(5)分析速度快,分析一个点只要 $100\mu\text{s}$,比其他技术快 10^3 倍。(6)能分析固体、液体和气体样品。能分析 mm 级厚样品和 nm 级薄的样品,但这种技术的缺点是:(1)定量精度较差,现在达到的最好精度为 0.1%。(2)对样品不是无损分析。

激光微探针能进行 $1\mu\text{m}^3$ 体积的微区分析,特别适用于生物和材料科学中的微区元素分析,分析细胞和亚细胞生物体中的元素空间分布。激光微探针已有商品出售。

一、原理和装置

激光微探针主要由一个激光离化源和一套离子飞行时间质量分析器组成。有三种类型:第一种是由英国原子武器研究局和剑桥大学联合研制,现在由剑桥质谱公司生产,商品名叫 CMS LIMA ZA,可以测量厚样品和薄样品,AWRE 主要用它分析材料^[1]。第二种的结构和第一种基本相同,是由联邦德国和英国合作研制,现由英国 Leybold-Heraeus 公司生产,商品名叫 LAMMA, LAMMA500 用于透射式测薄样品, LAMMA 1000 用于反射式测厚样品^[2]。第三种是法国 Grenoble 核研究中心研制的,叫 LPMS,结构上和上述两种有一些差别。在

探测离子时用磁场偏转离子,探测器由 Cu-Be 离子-电子转换器和塑料闪烁体电子-光子转换器及光电倍增管组成^[3]。

1. 激光离化源

图 1 是激光微探针原理图

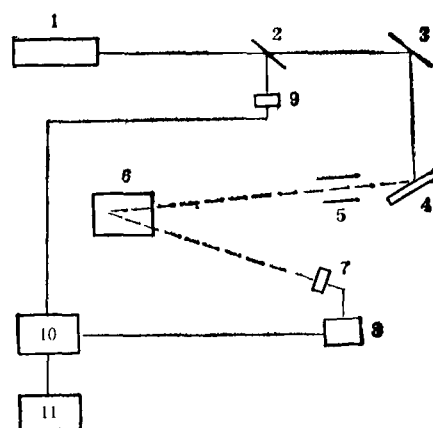


图 1 激光微探针原理图

1. He-Ne 激光器; 2. Nd:YAG 激光器; 3, 4, 5. 反射器; 6. 光学显微镜; 7. 聚焦透镜; 8. 样品; 9. 样品架; 10. 离子引出系统; 11. 偏转板; 12. 离子反射器; 13. 探测器; 14. 前级放大器; 15. 瞬态记录器; 16. 数据处理系统; 17. 抽气口; 18. 真空室; 19. 光电二极管

用高功率密度激光照射到样品上,产生微区等离子体,其中的离子由吸极系统引出,经偏转后通过真空管道,再经离子反射器反射后,由探测器收集,得到离子的飞行时间谱,经过数据处理得到离子的质量谱。

在图 1 中,利用小功率 He-Ne 激光器 1 来对准样品上需要分析的部位,通过光学显微镜 6 用肉眼观察。2 是 Q 开关 Nd:YAG 激光器,可以二倍频,三倍频或四倍频输出。用四倍频输出时,波长为 266nm,脉宽为 4—5ns,最大脉冲能量为 $10^7-10^{11} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。通过聚焦透镜

7,使激光束成1—3 μm 大小,入射到真空室18中的样品8上。真空室处于超高真空状态。LAMMA的真空度为 10^{-7}mbar 。样品架有 x, y, z ,三维平移功能,可移动 $70 \times 50 \times 50\text{mm}$,可以装入直径为150mm的样品。LIMA的真空度为 $5 \times 10^{-10}\text{Torr}$,样品架有三维移动功能和一维转动功能,可移动 $15 \times 15 \times 15\text{mm}$,移动精度小于 $1\mu\text{m}$,重复性小于 $2\mu\text{m}$ 。由于激光能量的作用,在样品表面 $1\mu\text{m}^3$ 体积内产生等离子体,其温度为 $7 \times 10^3 - 2 \times 10^4\text{K}$ 。利用引出系统10,从微区等离子体中引出正离子或负离子^[3-6]。

2. 离子飞行时间质量分析器

离子通过偏转板11进入飞行管道,经一段距离后到达反射器12,用反射器来修正离子初始能量的分散。从反射器出来的离子再飞行一段距离后到达电子倍增器13,通过前级放大器14送到快瞬态记录器15。在LIMA中,用Sony-Tektronix 390 AD程序数字记录器来得到离子的飞行时间谱。此谱送到数据处理系统16,得到离子质量谱,质量分辨 $M/\Delta M = 500$,从时间谱转换为质量谱的公式为

$$t = A + B\sqrt{M},$$

其中 M 是离子质量, A 和 B 是仪器刻度常数,可以从已知元素的时间谱来刻度,积分离子流半高宽度约为60ns

二、材料分析

利用激光微探针对一系列材料进行了分析。对W-Ni-Fe合金进行分析时,不仅可以区分出三种金属的同位素成分,还可以观察到合金里所含的氢。这样高的分辨能力和从氢到钨的动态测量范围,是其它任何一种现有的分析技术所不能达到的^[7]。

对用于航空发动机的镍基超合金进行了分析,测出了各种成分元素和污染元素。发现合金中硼化物微粒的硼碳比为400, $^{10}\text{B}:^{11}\text{B}:^{12}\text{C}$ 为21.20:78.55:0.25,和原来的估计不相符合^[5]。

对玻璃标准样品进行分析,发现含量在

500ppm以上的元素约有60种。对不锈钢标样也进行了分析,得到元素在钢中分布不如在玻璃中均匀的结果^[6]。

激光微探针也用于薄膜电子材料的分析中,曾分析了a-Si:H, SiO_2 , Si_3N_4 , CdS, a-GaAs薄膜的成分和杂质。a-GaAs的分析结果表明,不仅有碳和氧的污染,还有铝的污染,铝的含量为数百ppm。在直流溅射a-GaAs中,由于Ga比As的溅射产额大,在a-GaAs膜中还发现有Ga的富集现象。

在矿石和无机材料的分析中能测出各种同位素的丰度,这是激光微探针的一个优点。对一些元素和材料进行了分析,能在0.1%精度内和天然同位素丰度符合,表1是Si的测量丰度和天然丰度对比^[1]。

表1 Si的同位素丰度

	^{28}Si	^{29}Si	^{30}Si
天然丰度	92.23	4.67	3.10
测量丰度	92.27	4.63	3.10

三、有机材料和生物体分析

由于激光微探针能分析分子离子,可以用来分析分子成分和杂质深度分布。例如,对罗丹明染料进行测量,测出了分子量为442.57的单分子峰和一些较轻的碎片峰^[5]。

使用激光微探针研究生物和医学样品时,只需注射稳定同位素作为标记,可以解决由于使用放射性同位素而引起的医学和道德学问题。有人研究了Ca在生物体中的新陈代谢作用。在对青蛙眼网膜组织的研究中得到了很有价值的结果。生物学家估计Ca对感光细胞的感光能力有很大影响,认为在线粒体中存在大量的Ca。由激光微探针逐点扫描测量表明,Ca在线粒体中的含量相当少,而在黑色素中却有很高的浓度,约50—150 m mol/l ^[2]。

由于激光微探针能进行细胞和亚细胞区的元素分布,所以可以用来分析样品中的局部化学成分和痕量元素,也可以用来研究细菌分类。

转第682页