

飞秒激光用作电离源的二次中性粒子质谱技术

边晨光¹ 王利^{* 2} 王艳秋³ 宋哲¹ 刘本康^{* 3}

¹(辽宁师范大学, 大连 116029) ²(大连民族大学, 大连 116600)

³(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘 要 采用纳秒激光代替二次离子质谱中的离子束溅射金属样品, 用飞秒激光电离溅射产生的中性溅射粒子, 利用自行研制的反射式飞行时间质谱分析相应的离子强度分布和速度分布。研究表明, 纳秒激光溅射产物中中性粒子占很大比例, 飞秒激光后电离技术可以将检测灵敏度提高 60 倍以上; 通过调节飞秒激光与溅射激光之间的延时, 可以获得溅射产生的中性粒子分布, 此分布符合 Maxwell-Boltzmann 模型。在定量分析方面, 本方法获得了准确的同位素比例。合金的实验结果表明, 本技术在用于成分定量分析之前需要提前标定。本方法在同位素分析应用中具有潜在应用价值。

关键词 飞秒后电离; 中性粒子; 二次中性粒子质谱

1 引 言

二次离子质谱(Secondary ion mass spectrometry, SIMS)^[1]是利用质谱法分析离子束溅射表面产生的二次离子而获取材料表面化学组成信息的一种高灵敏方法。经过三十多年发展, SIMS 技术已成为一种表面化学成分分析, 特别是微区分析的重要研究手段, 可以进行微区成分成像和深度剖面分析^[2]。但是样品损耗和定量分析一直是 SIMS 技术的瓶颈, 其中一个重要原因是在溅射产物中, 带电粒子所占比例仅为 $10^{-5} \sim 10^{-1}$, 与原子序数、电离电势及亲和势有关, 并因其它成分存在而变化(Matrix effect)^[3]。检测这些中性粒子, 不仅可以提高分析灵敏度, 而且这些中性粒子的含量变化比荷电粒子低几个数量级, 这为定量分析带来了新的希望, 这就是近几年发展的二次中性粒子质谱技术(Secondary neutral mass spectrometry, SNMS)^[1]。

SNMS 技术核心是后电离技术(Post ionization), 即用合适方法电离这些中性粒子。目前用于 SNMS 中后电离技术主要有 e-gas、e-beam、激光束等几种电离方法^[1]。研究表明, 激光电离方法的电离效率比前两者高 1 ~ 2 个数量级。激光电离包括共振电离^[4]和非共振电离^[5]。前者需要将激光调谐到待分析原子的特定波长, 不能同时电离不同元素; 后者需要激光功率足够高, 如 Cu 的饱和电离强度约 10^{10} W/cm^2 ^[6], 这种强场电离过程与弱场近视下的多光子电离过程不同, 是通过激光电场对原子电离势垒有效抑制, 束缚电子通过隧道电离过程完成的, 其电离效率于激光场强、波长和原子电离势等因素有关^[6~9]。飞秒激光聚焦后可以达到 $10^{14} \sim 10^{15} \text{ W/cm}^2$, 远高于一般元素电离需要的电场强度阈值, 对于元素分析而言, 这种强场非共振电离具有独特的优点, 可以同时电离多种元素^[7]。近年来, 飞秒激光与二次离子质谱结合应用备受关注^[7~9]。

定量分析方面, 不同元素的中性溅射产额差别远小于离子产额差别, 而且中性粒子脱离基体表面, 已不受基体表面影响, 电离过程和溅射过程分离, 更容易实现定量分析。研究表明, 对溅射的中性粒子分析可以实现量化^[8, 9]。目前国内 SIMS 的研究工作主要集中在各个应用领域的分析研究, 如地质定年分析^[10]、薄膜材料纵向分布^[11]、应变硅材料分析^[12]、陨石中 Cr 同位素丰度分布^[13]。戴松涛等^[14]研制了基于共振电离的多功能微区分析; 徐福兴等^[15]对二次离子质谱的溅射离子光学系统进行了优化设计。

2015-03-21 收稿; 2015-06-10 接受

本文系国家重大科学仪器设备开发专项资助项目(No. 2011YQ05006903)

* E-mail: liwangye@dlnu.edu.cn; liubk@dicp.ac.cn

综上所述,用飞秒激光强场电离溅射过程产生的中性粒子,不仅可以有效提高定性分析灵敏度,减少样品损耗,也给定量分析带来希望;对比分析直接溅射产生的离子分布和中性分布,可以研究溅射过程和元素分馏效应的微观机理。目前,用飞秒激光电离溅射产生的中性离子研究工作不多^[7~9]。本研究采用纳秒激光替代 SIMS 中的一次离子束源,并将飞行时间质谱和飞秒激光后电离技术相结合,通过溅射金属靶材,对飞秒激光后电离技术进行了实验评估。

2 实验部分

2.1 实验装置

图 1 为使用飞秒激光作为后电离方法的二次中性粒子质谱原理图。自行研制的反射式飞行时间质谱仪由排斥级(样品)和两个提取电极构成的三电极系统,反射电极和微通道板检测器构成。三电极电场系统和反射电场可以减小因离子产生时的时间分布和空间分布,导致的质谱分辨率下降,从而实现时间和空间聚焦。

MAG 532-30 纳秒激光脉冲(北京中科思远公司科技有限公司,重复频率 1 kHz,532 nm 输出)聚焦后(焦距为 450 mm)以 30°入射到样品表面。样品被安置在五维样品架上,并施加 2000 V 直流电压。调节样品的位置和方向使样品法线沿着锥形提取电极中心和飞行时间质谱中心轴。纳秒激光溅射样品时直接产生的一次离子经锥形提取电极进入反射式飞行时间质谱,而中性粒子无法通过三电极电场加速和反射电场反射,无法到达检测器。用于电离中性粒子的 800 nm 飞秒激光(Coherent Inc., Libra-HE, 重复频率 1 kHz,脉宽 40 fs,800 nm 输出)由熔融石英透镜聚焦(焦距为 300 mm)。溅射产生的中性粒子在距离样品表面 4~7 mm 处被平行于样品表面的飞秒激光电离,由此产生的离子(即二次离子)经锥形提取电极进入反射式飞行时间质谱。

由于中性粒子运动不受电场影响,飞秒激光电离产生的二次离子和溅射样品时直接产生的一次离子在飞行时间上存在差异,在质谱图上可以直接分析这两种信号的强度和分布。飞秒激光和纳秒激光之间的时间延迟由时序控制器(Stanford Research System Inc., DG535)实现。飞行时间质谱由数字示波器实现记录、平均和存储(Tektronix Inc., TDS3054B,最高取样速率 5 GS/s)。

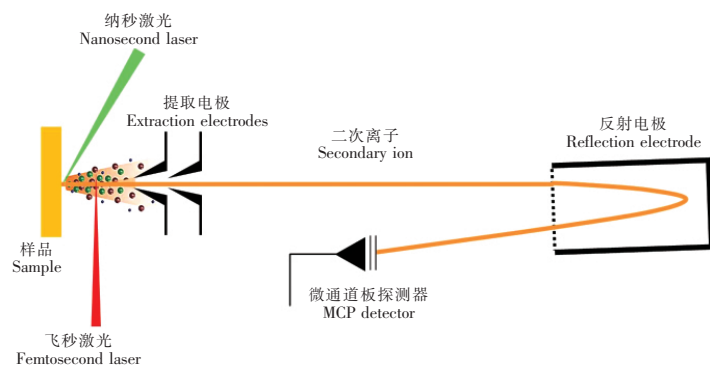


图 1 飞秒后电离二次中性粒子质谱原理图

Fig. 1 Schematic drawing of femto-second post-ionization secondary neutral mass spectrometer

2.2 实验方法

样品靶材:选用纯度 99% 以上的紫铜与铝靶材; CuBe 合金(Alfa Aesar Inc., Cu 和 Be 质量比为 98.1:1.9)。

实验时样品室和飞行时间质谱区真空度为 1×10^{-7} Pa。

3 结果与讨论

3.1 飞秒激光后电离的信号增强

为了优化飞秒后电离条件(相对于纳秒激光的时间延时、飞秒激光聚焦条件、飞秒激光和样品表面

的距离等) ,使用 2.5 W 的 532 nm 激光溅射铜样品。图 2 是飞秒激光和纳秒激光之间的延时 4 s 时获得的飞行时间质谱图。

插图为虚线方框内放大 20 倍后的飞行时间质谱,是纳秒溅射时直接产生的一次离子信号。图 2 中飞秒激光电离产生的二次离子出现在 13 GS/s。由于中性粒子电离的位置与一次离子在飞行时间质谱加速电场中起点加速位置不同,从而导致二次离子和一次离子的飞行时间差(5.65 μ s) 与纳秒激光与飞秒激光之间的延时(4 μ s) 不一致。

图 2 中无论是一次离子还是二次离子, m/z 63 的谱峰面积与 m/z 65 的谱峰面积比例都接近于 7:3 与 Cu 天然稳定同位素的丰度接近(分别为 69.15% 和 30.85%)。由于同位素具有相似的激光场电离截面、电离能和饱和电离强度,这些同位素具有相同的电离效率,因此用飞秒激光强场电离在同位素分析上具有特殊重要的应用潜力,特别是在同位素地质定年分析中。

图 2 中 Cu^{2+} 信号是飞秒激光电离产生的 Cu^+ 被飞秒激光再次电离产生的,这表明焦点区域飞秒激光强度已经超过 Cu 的饱和电离强度。实验中飞秒激光聚焦后功率密度约为 $2.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, 远高于 Cu 的饱和电离强度 10^{10} W/cm^2 [6]。在用于同位素分析时,二价离子的出现有助于更准确地质量标定,但是在丰度分析时,应尽可能扩大后电离区域,降低相应的激光聚焦强度。

图 3 给出了 Cu 一次离子和二次离子的同位素强度比值以及相应离子在质谱图中所占的相对强度。从图 3 可以清晰发现,二次离子信号较一次离子信号有显著的增强,一次离子信号只占到 1.57% (一次离子丰度提高了 10 倍),而二次离子信号(含二价离子) 占到总粒子数目的 98.43%。后电离相对于一次电离增益了接近 63 倍,显示二次电离技术可以显著提升检测效率;另一方面也说明了中性粒子占溅射产物中绝大部分。

3.2 溅射粒子速度分布

调节飞秒激光相对于纳秒溅射激光的延时,记录相应的二次离子飞行时间质谱,可以获得溅射的中性粒子的速度-强度分布。具有较高初始速度的中性粒子将先到达电离区,其强度分布由相应离子信号强度体现。图 4 为纳秒激光溅射 Cu 和 Al 靶时产生的中性粒子随延迟时间的变化情况。

激光溅射产生的粒子速度-强度分布满足 Maxwell-Boltzmann 分布(MB) 模型 [16, 17], 单组份 MB 分布公式为 $N(t) = A \cdot t^{-4} \cdot \exp(-t_0^2 \cdot t^{-2})$, 最可几分布速度为: $v_0 = L/t_0 = \sqrt{2k_B T/m}$, 其中 A 是归一化常数; v_0 是粒子最可几传播速度; T 代表脱附粒子的平均温度; k_B 是玻尔兹曼常数; m 为粒子质量; L 代表粒子飞行距离; t 代表传播时间; t_0 为最可几传播时间。

如图 4 中实线所示,实验结果与 MB 模型较为吻合。实验中,粒子从样品表面到飞秒激光聚焦中心的距离 L 为 6.1 mm。在该实验条件下, Cu 粒子的最可几分布速度为 1148 m/s, Al 粒子的最可几分布速度约为 2234 m/s。在相同的溅射条件下,这种最可几分布的差异反映了样品本身的晶格结合能的差异。

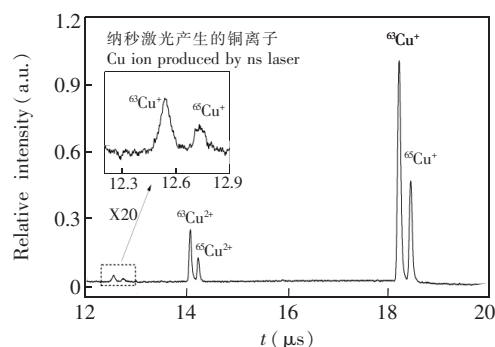


图2 铜靶溅射产物飞行时间质谱图

Fig.2 Time of flight mass spectra of laser ablation of copper

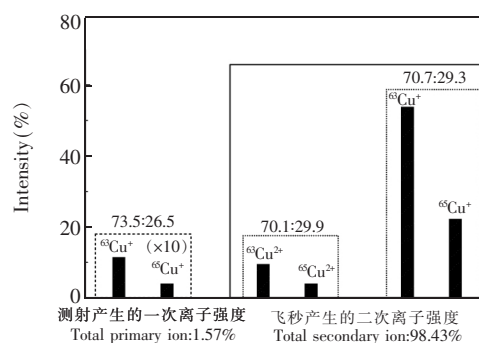


图3 纳秒溅射产生的一次离子和飞秒后电离产生的二次离子强度对比

Fig. 3 Comparison of intensity between primary ions produced by nanosecond laser ablation and secondary ions produced by femtosecond laser post-ionization

3.3 溅射激光强度对中性粒子分布的影响

图 5 是纳秒激光为 2.6 W 时溅射 CuBe 合金靶材(重量比为 98.1:1.9) ,延时为 6 μs 时获得的二次离子飞行时间质谱图。

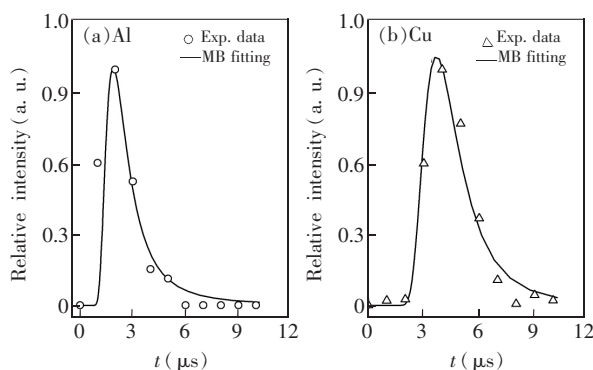


图 4 激光溅射铝靶 (a) 和 Cu 靶 (b) 产生的中性溅射产物的强度分布。图中实线为 MB 模型拟合结果。

Fig. 4 Intensity distributions of neutral products in sputtering of (a) Al and (b) Cu. Solid lines are fitting curves by Maxwell-Boltzmann (MB) distribution model

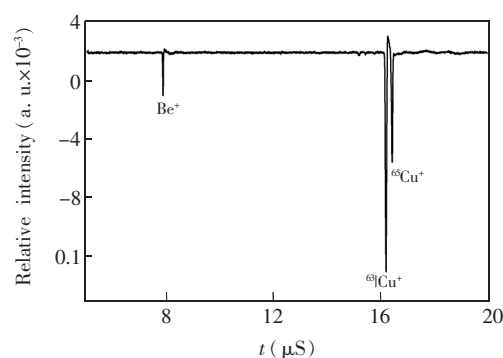


图 5 CuBe 合金的二次离子飞行时间质谱图

Fig. 5 Time of flight mass spectrum of secondary ions by sputtering of CuBe alloy

根据图 5 中质谱峰峰型分析 ,Cu(包括同位素 63 和 65) 和 Be 的二次离子信号强度(谱峰面积) 比为 28.8 ,与样品中 Cu 与 Be 摩尔比(重量比为 98.1:1.9 ,换算到摩尔比为 0.88:0.12 ,约为 7.3) 严重不符。这种差异可能来自以下几个原因: (1) 电离势的差异导致在相同激光场中电离效率的差异。Cu 的第一电离势为 7.726 eV ,Be 的第一电离势为 9.3226 eV^[18]; (2) 电离截面差异 ,Cu 和 Be 的电子碰撞电离截面分别为 2.8 和 2.6 ($\times 10^{-17} \text{ cm}^2$)^[18]; (3) 溅射产率差异 ,Cu 和 Be 的离子溅射效率之比为 1.6 : 0.38^[19] ,而中性产物溅射效率目前尚无参考数据。因此飞秒后电离技术用于不同元素定量分析时 ,还有许多不确定因素 ,应当对不同元素开展先期标定工作。但是同位素体系的这些差异可以忽略不计 ,因此飞秒后电离技术在同位素分析方面有很好的优势。

改变延时时间 ,获得 CuBe 合金在 2.4 2.6 和 2.7 W 纳秒激光溅射的中性产物分布(图 6) 。图 6 中实线是用单组份 MB 模型拟合的结果 ,实验数据符合 MB 模型预期。采用合金样品 ,可以在确保实验条件完全相同情况下 ,比较不同元素的溅射分布特征。

由图 6 可见 ,溅射产生的中性粒子最可几分布速度随着溅射激光功率增强而加快。通过单一组分 MB 拟合 ,可以获得相应的最可几分布速度 ,列于表 1。随着溅射激光功率的增加 ,溅射产生的中性粒子最可几速度逐渐增加 ,溅射功率与包络传播速度呈现正相关状态 ,即溅射能量越大脱附粒子的最可几传播速率越快。这和对前人激光溅射表面产生的离子分布特征一致^[16,17]。图 6 也说明不同元素离开样品表面时的最可几分布不处于同一位置 ,这也是影响其定量分析结果的一个重要原因。

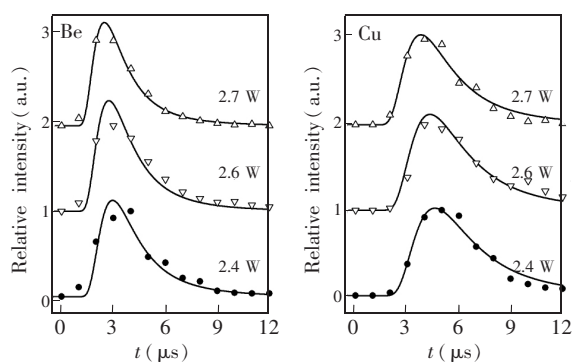


图 6 合金 CuBe 在不同溅射激光强度下中性溅射产物的强度分布 ,图中实线为 MB 模型拟合结果

Fig. 6 Intensity distributions of neutral particles in sputtering of CuBe alloy by different ablation laser intensities. Solid lines are fitting curves by Maxwell-Boltzmann distribution model

4 结 论

采用飞秒激光电离溅射产生的中性产物,其信号强度是直接溅射产生的离子信号强度的 63 倍。改变溅射激光和后电离激光之间的延时时间,可以获得溅射过程产生的中性粒子轴向分布,此分布符合 Maxwell-Boltzmann 分布。在定量分析方面,本方法获得了准确的同位素比例。对合金成分分析结果表明,本技术在用于成分定量分析之前需要提前标定。

表 1 不同溅射激光功率下的最可几分布速率

Table 1 Most probable velocities under different ablation laser intensities

粒子种类/溅射激光功率 Particles/laser intensity	2.7 W	2.6 W	2.4 W
Cu($\times 10^3$ m/s)	1.15	1.01	0.95
Be($\times 10^3$ m/s)	1.76	1.60	1.47

References

- 1 Benninghoven A, Rudenauer F G, Werner H W. *Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications and Trends*. New York: John Wiley and Sons, **1987**: 1227
- 2 Bings N H, Bogaerts A, Broekaert J A C. *Anal. Chem.*, **2010**, 82: 4653–4681
- 3 Andersen H H, Bay H L. *Sputtering Yield Measurements, in Sputtering by Particle Bombardment, Behrisch R(Ed.)*, Berlin: Springer-Verlag, **1981**: 145–218
- 4 Winograd N, Baxter J P, Kimock F M. *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, 88: 581
- 5 Becker C H, Gillen K T. *Anal. Chem.*, **1984**, 56: 1671–1674
- 6 Wucher A, Fresenius J. *Anal. Chem.*, **1993**, 346: 3–10
- 7 Gruzdev V, Komolov V, Li H, Yu Q, Przhibel'skii S, Smirnov D. *Fundamentals of Laser-Assisted Micro-and Nanotechnologies 2010, Proceedings of SPIE*, **2011**, 7996: 18
- 8 Nishinomiya S, Kubota N, Hayashi S. *Nucl. Instrum. Meth. (B)*, **2012**, 283: 55–58
- 9 Oechsner H, Getto R, Kopnarski M. *J. Appl. Phys.*, **2009**, 105: 063523
- 10 WAN Yu-Sheng, DONG Chun-Yan, XIE Hang-Qiang, WANG Shi-Jin, SONG Ming-Chun, XU Zhong-Yuan, WANG Shi-Yan, ZHOU Hong-Ying, MA Ming-Zhu, LIU Dun-Yi. *Acta Geologica Sinica*, **2012**, 86(9): 1448–1478
万渝生,董春艳,颀颀强,王世进,宋明春,徐仲元,王世炎,周红英,马铭株,刘敦一. *地质学报*, **2012**, 86(9): 1448–1478
- 11 QIU Guang-Yan, ZHANG Chuan-Jie, WEI Yan-Feng, CHEN Xiao-Jing, XU Qing-Qing, YANG Jian-Rong. *J. Infrared Millim. Waves*, **2012**, 31(1): 15–20
仇光寅,张传杰,魏彦锋,陈晓静,徐庆庆,杨建荣. *红外与毫米波学报*, **2012**, 31(1): 15–20
- 12 LIANG Ren-Rong, ZHANG Kan, YANG Zong-Ren, XU Yang, WANG Jing, XU Jun. *Chinese Journal of Semiconductors*, **2007**, 28(10): 1518–1522
梁仁荣,张侃,杨宗仁,徐阳,王敬,许军. *半导体学报*, **2007**, 28(10): 1518–1522
- 13 WANG Gui-Qin, WANG Dao-De, YANG Jing. *Chinese Journal of Polar Research*, **2011**, 23(4): 328–337
王桂琴,王道德,杨晶. *极地研究*, **2011**, 23(4): 328–337
- 14 DAI Song-Tao, JIN Lei, DONG Guo-Xuan, LI Chun-Ming, WANG Shi-Liang, TIAN Jia-He, CHEN Die-Yan. *Chinese Rare Earths*, **2001**, 22(4): 41–44
戴松涛,金雷,董国轩,李春明,王世亮,田嘉禾,陈颀延. *稀土*, **2001**, 22(4): 41–44
- 15 XU Fu-Xing, WANG Liang, LUO Chan, DING Chuan-Fan. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2011**, 39(10): 1501–1505
徐福兴,王亮,罗婵,丁传凡. *分析化学*, **2011**, 39(10): 1501–1505
- 16 Tao S, Zhou Y, Wu B X, Gao Y B. *Applied Surface Science*, **2012**, 258: 7766–7773
- 17 Leonid V, Lei Z G, Barbara J. *Garrison. Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 77: 551–553
- 18 Bolorizadeh M A, Patton C J, Shah M B, Gilbody H B. *J. Phys. B*, **1994**, 27: 175
- 19 Raúl A, Baragiola Phil, *Trans. R. Soc. Lond. A*, **2004**, 362: 29–53

Femtosecond Laser as Post-ionization Method for Secondary Neutral Mass Spectrometry

BIAN Chen-Guang¹, WANG Li^{* 2}, WANG Yan-Qiu³, SONG Zhe¹, LIU Ben-Kang^{* 3}

¹(*Liaoning Normal University, Dalian 116029, China*)

²(*Dalian Minzu University, Dalian 116600, China*)

³(*Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China*)

Abstract We reported our recent attempt to apply femtosecond laser as a post-ionization method for analyzing the neutral sputtering particles, combined with a time-of-flight mass spectrometer. In the experiment, a nanosecond pulsed laser, instead of the primary ion beam in common secondary ion mass spectrometry, was applied as a sputtering source, and a focused femtosecond pulsed laser was developed as a post-ionization method for ionizing the sputtering neutral species, while a homemade reflection time-of-flight mass spectrometer was used for analyzing the intensity distributions and speed distributions of corresponding ions. Our experiments illustrated that a large amount of sputtering species were neutral. More than 60 times enhancement of sputtering ions was achieved by using femtosecond post-ionization. By varying the delay time between the sputtering laser and the post-ionization femtosecond laser, the distributions of neutral sputtering species were obtained, which were in concordance with Maxwell-Boltzmann distribution model. Accurate isotope distributions were also obtained, which implied that this post-ionization method might be a potential and powerful tool in the areas of isotope analysis, for example, isotope geological age dating. Alloy sputtering experiments indicated that pre-calibration measurements should be done before this post-ionization method was used for the quantitative analysis of different elements. Secondary neutral mass spectrometry is a novel technique used to analyze the composition of solid surfaces and thin films by sputtering the surface of the specimen.

Keywords Femtosecond laser post-ionization; Neutral particles; Secondary neutral mass spectrometry

(Received 21 March 2015; accepted 10 June 2015)

This work was supported by the National Major Scientific Instruments and Equipments Special Project (No. 2011YQ5006903)