

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 82109634.4

51 Int. Cl.³: H 01 J 49/40

22 Anmeldetag: 19.10.82

30 Priorität: 16.01.82 DE 3201264

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.07.83 Patentblatt 83/30

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL

71 Anmelder: Leybold-Heraeus GmbH
Bonner Strasse 504 Postfach 51 07 60
D-5000 Köln 51(DE)

72 Erfinder: Heinen, Hans-Josef, Dr.
Sürther Strasse 109
D-5000 Köln 50(DE)

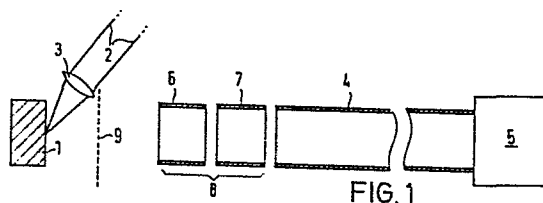
72 Erfinder: Meier, Stefan
Adlerstrasse 23
D-5000 Köln 50(DE)

72 Erfinder: Vogt, Henning
Nauheimer Strasse 1
D-5000 Köln 51(DE)

74 Vertreter: Leineweber, Jürgen
Leybold-Heraeus GmbH Bonner Strasse 504 Postfach 51
07 60
D-5000 Köln 51(DE)

54 Lasermikrosonde.

57 Bei einer Lasermikrosonde mit einem Puls laser zur Anregung von Proben (1) und mit einem eine Flugstrecke (4) umfassenden Flugzeit-Massenspektrometer (4, 5) ist der Flugzeitstrecke (4) ein Elektrodensystem (9) vorgelagert, welches der Formung eines zeitlich definierten Ionenpulses aus dem durch die Anregung der Probe (1) entstehenden Plasma dient (Fig. 1).



Lasermikrosonde

10 Die Erfindung bezieht sich auf eine Lasermikrosonde mit einem Puls-
laser zur Anregung einer Probe und mit einem eine Flug-
strecke umfassenden Flugzeit-Massenspektrometer.

Lasermikrosonden dieser Art sind seit längerer Zeit bekannt
(vgl. Nature, Vol. 256, Juli 10, 1975) und auf dem Markt.

15 Die Anwendung eines Flugzeit-Massenspektrometers als Massen-
analysator hat sich dabei als besonders vorteilhaft erwiesen,
da die für ein Flugzeit-Massenspektrometer notwendige Voraus-
setzung des Vorliegens von Ionenpulsen infolge der gepulsten
Probenanregung erfüllt ist. Die Ausnutzung der Vorteile der
20 Flugzeit-Massenspektroskopie (empfindlich, schnell vorliegende
Ergebnisse über den gesamten Massenbereich) war deshalb in
einfacher Weise möglich.

Hinsichtlich der Auflösung entsprachen die Meßergebnisse
25 jedoch nicht immer den Erwartungen. Insbesondere bei der
Analyse von Festkörperproben (nicht-transparenten, vorzugsweise
anorganischen Proben) traten Linienverbreiterungen auf, die
das Erkennen nahe beieinander liegender Massen erschwerten.

30 Der vorliegenden Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde,
eine Lasermikrosonde der eingangs genannten Art mit in ein-
facher Weise verbessertem Auflösungsvermögen zu schaffen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß der
35 Flugzeitstrecke des Flugzeit-Massenspektrometers ein
Elektrodensystem für die Formung eines zeitlich definierten
Ionenpulses aus dem durch die Anregung der Probe entstehenden
Plasma vorgelagert ist. Diese Erfindung beruht auf der

5 Erkenntnis, daß selbst bei kürzesten, im ps-Bereich
liegenden Laserpulsen - insbesondere bei der Anregung von
Festkörper-Oberflächen - das durch den Laserpuls im Bereich
der Probenoberfläche erzeugte Ionen-Plasma wesentlich
länger vorhanden ist, als es nach der Zeitdauer des Laser-
10 pulses zu erwarten ist. Ein definierter Startzeitpunkt für
die zu analysierenden Ionen ist deshalb trotz kurzer Laser-
pulse nicht gegeben. Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Elek-
trodensystems ist es jetzt möglich, einen zeitlich definier-
ten Ionenpuls aus dem durch die Laseranregung entstandenen
15 Plasma zu formen und dem Flugzeit-Massenspektrometer zuzufüh-
ren. Verschmierungen infolge des für eine längere Zeit
bestehenden Plasmas treten nicht mehr auf, wodurch eine
wesentliche Verbesserung der Auflösung erzielt wird.

20 Weitere Vorteile und Einzelheiten sollen anhand der
Figuren 1 bis 7 erläutert werden. Die Figuren zeigen schema-
tisch dargestellte Ausführungsbeispiele und jeweils den
zugehörigen Potentialverlauf an den erfindungsgemäßen
Elektroden.

25 Bei den in den Figuren 1, 3 und 5 dargestellten Ausführungs-
beispielen sind jeweils die Probe mit 1, der Strahlengang
des Laserpulses mit 2, das Laserlichtobjektiv mit 3, die
Flugzeitstrecke mit 4 und der nachgeordnete Ionendetektor
mit 5 bezeichnet. Die in den Figuren 1 und 5 dargestellten
30 Proben sind nicht transparent, so daß das Laserlichtobjek-
tiv 3 auf der zu untersuchenden Seite der Festkörper-
Oberfläche angeordnet sein muß. Die Probe 1 nach Fig. 3 ist
transparent, so daß das Laserlicht durch die Probe hindurch,
also auf der dem Laserobjektiv 3 gegenüberliegenden Seite
35 der Probe, fokussiert werden und dort die gewünschte Anre-
gung des Probenmaterials bewirken kann.

Beim Ausführungsbeispiel nach Fig. 1 ist der Flugstrecke 4
eine aus zwei Rohrabschnitten 6 und 7 bestehende Ionen-
optik 8 vorgelagert. Diese hat die Aufgabe, die

5 erzeugten Ionen von der Probe her abzusaugen. Außerdem läßt die Ionenoptik 8 nur Ionen aus einem bestimmten Energieintervall durch. Schließlich richtet die Ionenoptik 8 das Ionenbündel parallel aus, so daß es nach dem Durchfliegen der Driftstrecke 4 den Ionendetektor 5 erreicht.

10 Zwischen der Probe 1 und der Ionenoptik 8 ist ein Gitter 9 angeordnet, das in der erfindungsgemäßen Weise der Formung eines seitlich definierten Ionenpulses aus dem infolge der Bestrahlung im Bereich der Probenoberfläche entstehenden Plasma dient. Der dazu im Falle der Analyse positiver Ionen

15 notwendige Potentialverlauf an der Elektrode 9 ist in Fig. 2 dargestellt. Zum Zeitpunkt 0, dem Zeitpunkt des Laserpulses, liegt ein positives Potential U_1 an der Elektrode 9. Der Spannungswert ist so gewählt, daß positive Ionen nicht in die Ionenoptik 8 eintreten können. Für die

20 Zeitdauer $(t_2 - t_1)$ hat die Elektrode 9 ein negatives Potential (U_2), so daß positive Ionen durch das Gitter 9 hindurchtreten können. Danach hat die Elektrode 9 wieder das Potential U_1 , so daß das "Zeitfenster" genau definiert ist und Zeitverschmierungen infolge eines länger bestehenden

25 Plasmas nicht mehr auftreten. Bei der Analyse negativer Ionen ist ein entsprechender, zur t-Achse spiegelbildlicher Potentialverlauf zu wählen.

Beim Ausführungsbeispiel nach Fig. 3 ist eine Ionenoptik nicht vorhanden. Dem Flugzeitrohr 4 vorgelagert ist ledig-

30 lich eine Saugelektrode 11. Zwischen dieser Saugelektrode 11 und dem Flugzeitrohr 4 ist ein Ablenkkondensator 12 mit Platten 13 und 14 angeordnet. Mit Ablenkplatten dieser Art kann der gleiche Zweck, d. h. ein zeitlich definierter Ionendurchlaß, erreicht werden. Liegt z. B. die Platte 14

35 ständig auf Erd- oder einem anderen bestimmten Potential, dann werden die Ionen nur dann durchgelassen, wenn die Platte 12 das gleiche Potential hat. Solange an diesen Platten unterschiedliche Potentiale liegen (vgl. Fig. 4,

5 Erdpotential und das Potential U_3), können Ionen beider Polaritäten die Flugzeitstrecke 4 nicht erreichen. Unter bestimmten Umständen kann die Platte 14 auch entfallen.

Fig. 5 zeigt ein Ausführungsbeispiel, wieder mit einer der Flugstrecke 4 vorgelagerten Ionenoptik 8. Zwischen der
10 Ionenoptik 8 und der Probe 1 befinden sich zwei Gitterelektroden 15 und 16, deren zeitliche Potentialverläufe in den Figuren 6 und 7 dargestellt sind. Das Gitter 15 dient wieder - wie zu den Figuren 1 und 2 beschrieben - der Unterdrückung positiver Ionen außer für die Zeitdauer $(t_2 - t_1)$.
15 Am Gitter 16 liegt (vgl. Fig. 7) außer für die Zeitdauer $(t_2 - t_1)$ ständig ein negatives Potential U_4 , dessen Größe so gewählt ist, daß Elektronen, die einen Signaluntergrund verursachen können, zurückgehalten werden.

20 In allen Figuren sind die "Zeitfenster" gegeben durch die Differenz $(t_2 - t_1)$. Die durch diese Zeitdifferenz gegebene Zeitdauer liegt zweckmäßigerweise in der Größenordnung von etwa 100×10^{-9} sec. Durch Verschieben oder Variieren dieses Zeitfensters können die Messungen nicht nur optimiert werden;
25 es können darüber hinaus sogar Untersuchungen über den Mechanismus der Laser-Wechselwirkung durchgeführt werden.

30

35

5

LEYBOLD-HERAEUS GMBH
Köln-Bayental

Lasermikrosonde

10

ANSPRÜCHE

15

1. Lasermikrosonde mit einem Puls laser zur Anregung einer Probe und mit einem eine Flugstrecke umfassenden Flugzeit-Massenspektrometer, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der Flugzeitstrecke (4) ein Elektrodensystem (9; 12 oder 15, 16) für die Formung eines zeitlich definierten Ionenpulses aus dem durch die Anregung der Probe entstehenden Plasma vorgelagert ist.

20

2. Lasermikrosonde nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß eine Gitterelektrode (9) vorgesehen ist.

25

3. Lasermikrosonde nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß eine oder zwei Ablenkplatten (13, 14) vorgesehen sind.

30

4. Lasermikrosonde nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß zwei Elektroden (15, 16) vorgesehen sind, von denen die eine der Formung des Ionenimpulses und die andere der Unterdrückung von Elektronen dient.

35

5. Lasermikrosonde nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß zwischen dem Elektrodensystem (9; 12 oder 15, 16) und der Flugstrecke (4) eine Ionenoptik angeordnet ist.

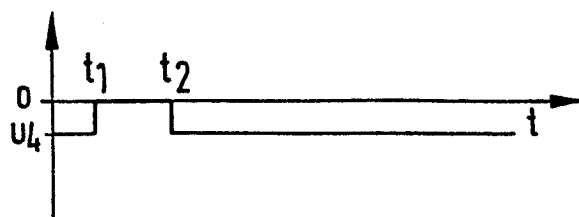
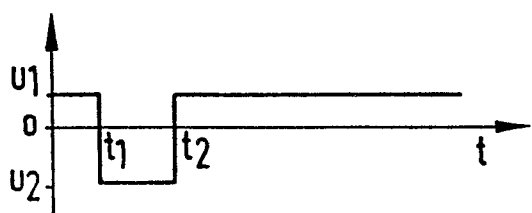
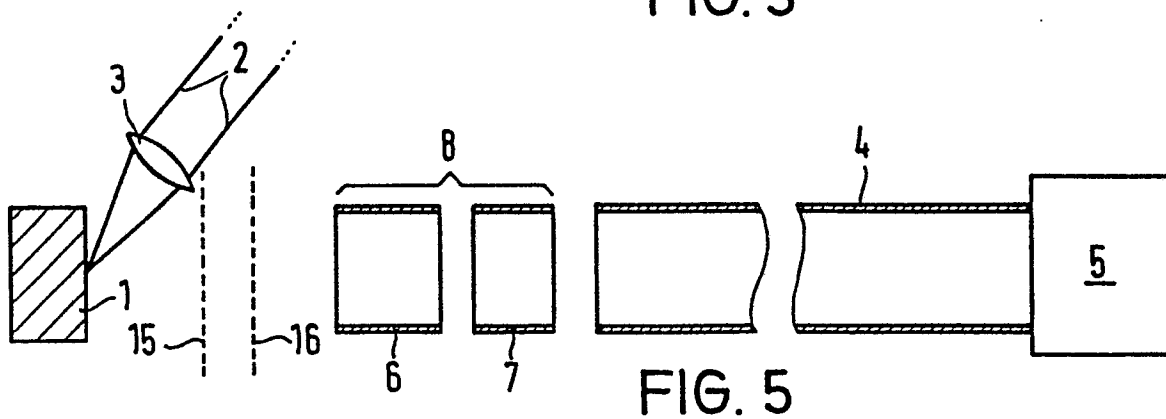
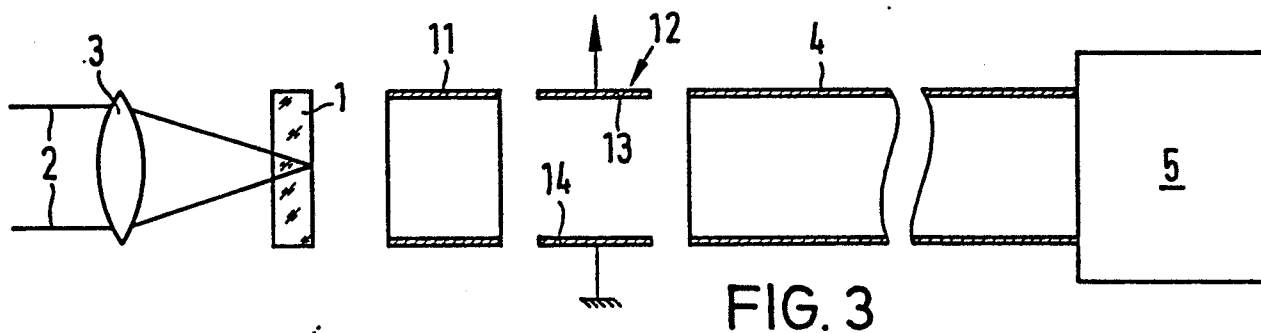
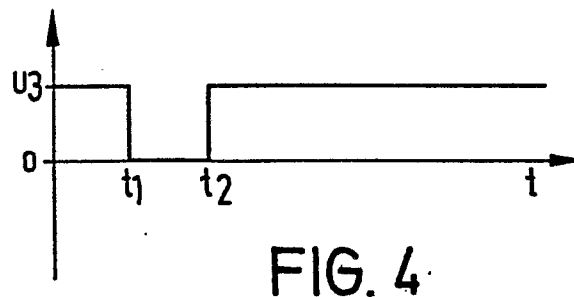
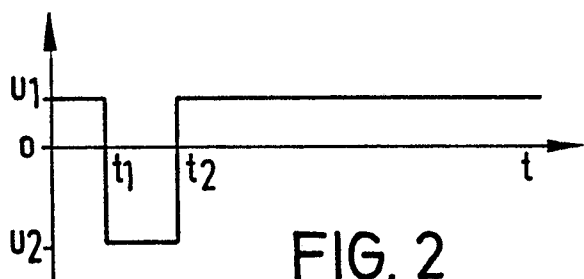
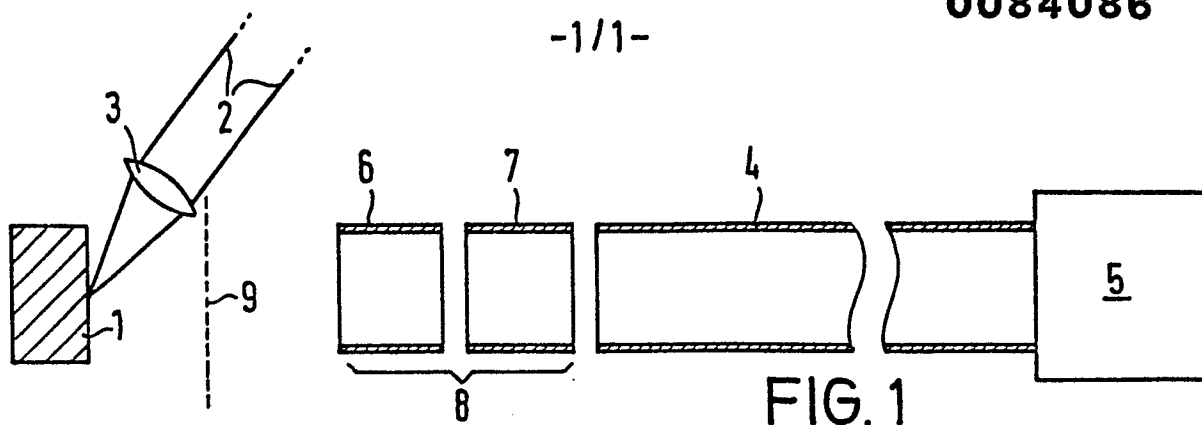


FIG. 6

FIG. 7