

# О роли лазерного излучения в процессах лазерной десорбции/ионизации с кремниевых поверхностей

С.Н.Жабин, А.В.Пенто, А.А.Гречников, А.С.Бородков, Б.Г.Сартаков,  
Я.О.Симановский, С.М.Никифоров, С.С.Алимпиев

*Рассмотрена роль лазерного излучения в процессах лазерной десорбции/ионизации с кремниевых поверхностей. Выделены и проанализированы основные функции лазерного излучения: химическая активация поверхности эмиттера ионов, лазерно-индуцированная ионизация химических соединений и десорбция ионов.*

**Ключевые слова:** лазерное излучение, масс-спектрометрия, SALDI, поверхность, лазерная активация, десорбция, ионизация, задержанная экстракция.

## 1. Введение

Развитие лазерной техники привело к появлению принципиально новых возможностей, подходов и методов в области органической масс-спектрометрии. К числу наиболее перспективных относится метод лазерной десорбции/ионизации, активируемой поверхностью (surface assisted laser desorption ionization – SALDI) [1]. В этом методе определяемые соединения предварительно наносятся из раствора (при анализе жидкой фазы) или адсорбируются (при анализе газовой фазы) на поверхность специально подготовленной подложки – эмиттера ионов. Затем на поверхность эмиттера воздействуют импульсным лазерным излучением, длина волны которого выбирается из условия его полного поглощения материалом подложки. Воздействие излучением приводит к образованию ионов определяемых соединений, которые затем анализируются масс-спектрометром. В качестве эмиттеров ионов в методе SALDI наибольшее распространение получили кремниевые материалы, в частности пористый [2–4] и аморфный [5, 6] кремний.

Несмотря на успешное применение метода SALDI для определения различных органических и биоорганических соединений, механизм образования ионов все еще остается предметом дискуссий. На начальных этапах развития метода основные подходы к построению модели SALDI базировались на простой модели, согласно которой роль лазерного излучения заключается, главным образом, в быстром нагреве эмиттера ионов с последующей термодесорбцией молекул детектируемых соединений и растворителя с поверхности эмиттера. Ионизация (протонирование) молекул определяемых соединений происходит над поверхностью эмиттера ионов в факеле – в области высокого локального давления [3, 4, 7]. При этом предпола-

лось, что особую роль играет пористая структура подложки – эмиттера ионов, позволяющая удерживать растворитель в порах капиллярными силами даже в условиях вакуума.

Однако за последние годы накопились теоретические и экспериментальные данные, не согласующиеся с такой моделью. Так, в целом ряде исследований [1, 5, 6, 8, 9] было показано, что пористость не является необходимым условием SALDI. В частности, в качестве эффективных эмиттеров ионов в методе SALDI могут использоваться пленки аморфного кремния  $\alpha$ -Si, полученные радиочастотным напылением [6]. В работе [1] установлено, что состав газовой фазы в ионном источнике масс-спектрометра является одним из факторов, определяющих величину аналитического сигнала. Еще более важен химический состав поверхности эмиттера ионов [5, 9, 10]. Известно, что лазерное воздействие на кремниевые структуры, в частности на пористый кремний, может приводить к изменению их химического и структурного состояния [11] и, следовательно, влиять на эффективность образования ионов в SALDI. В [5] предложен механизм SALDI на кремниевых поверхностях, согласно которому ионизация органических соединений предшествует стадии десорбции и стимулируется неравновесными носителями заряда, генерируемыми в полупроводниковой подложке лазерным излучением. В работе [12] показано, что, варьируя интенсивность лазерного излучения, можно изменять степень фрагментации ионов аналитов. Таким образом, выяснение роли лазерного излучения является одним из ключевых моментов для понимания механизма SALDI.

В настоящей работе рассмотрены и проанализированы основные функции лазерного излучения в процессах SALDI на примере одного из наиболее популярных вариантов метода – лазерной десорбции/ионизации с поверхностью пористого и аморфного кремния.

## 2. Эксперимент

Схема экспериментальной установки приведена на рис.1. В экспериментах использовался линейный время-пролетный масс-спектрометр с длиной свободного пролета 650 мм и ускоряющим промежутком 14 мм. Камера масс-спектрометра / откачивалась турбомолекулярным

С.Н.Жабин, А.В.Пенто, Б.Г.Сартаков, Я.О.Симановский, С.С.Алимпиев. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: Alimpiev@kapella.gpi.ru  
А.А.Гречников, А.С.Бородков. Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Косыгина, 19; e-mail: agrech@bk.ru  
С.М.Никифоров. ООО «Новые энергетические технологии», Россия, 107045 Москва, Сретенский б-р, 7/1/8; e-mail: 15925@mail.ru

Поступила в редакцию 20 июня 2011 г.

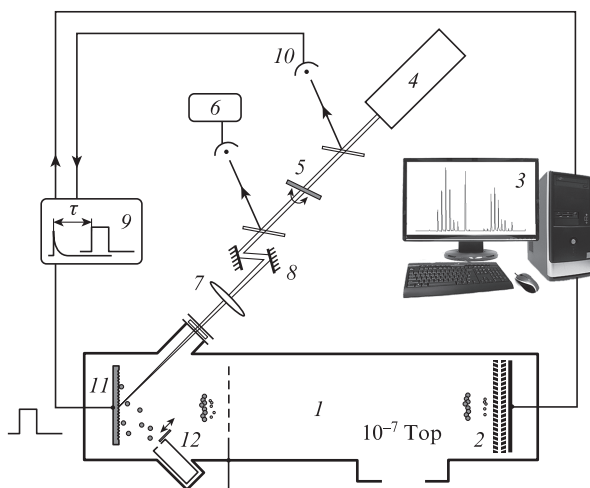


Рис.1. Схема экспериментальной установки:

1 – вакуумная камера масс-спектрометра; 2 – детектор ионов; 3 – система регистрации и обработки сигнала; 4 – Nd:YAG-лазер с генератором гармоник; 5 – аттенуатор; 6 – блок контроля мощности излучения; 7 – линза; 8 – двухзеркальное устройство сканирования; 9 – генератор высоковольтных импульсов с блоком задержки; 10 – генератор синхроимпульса; 11 – кремниевая SALDI-подложка; 12 – ячейка Кнудсена с заслонкой.

насосом Varian Turbo-V250, что обеспечивало остаточное давление в ней  $\sim 10^{-7}$  Тор. Детектором ионов 2 служила сборка двух микроканальных пластин F9892-12 фирмы Hamamatsu с временным разрешением менее 1 нс и диаметром активной поверхности 42 мм. Сигнал с детектора ионов обрабатывался высокоскоростным суммирующим АЦП (Acqiris AP100) с частотой дискретизации 1 ГГц и полосой 500 МГц, установленным в персональный компьютер 3. Система регистрации обеспечивала надежное обнаружение сигнала единичного иона с амплитудой 2 мВ, что соответствовало 5 единицам младшего разряда АЦП. Дальнейшая обработка сигнала состояла в аппаратном накоплении разовых сигналов непосредственно на плате сбора данных, передаче накопленного сигнала в персональный компьютер с частотой 1 Гц и последующей его обработке по специальной программе [13].

Для лазерной десорбции/ионизации использовалась третья гармоника излучения Nd:YAG-лазера 4 с диодной накачкой (РЛ-02.355, производство ЭЛС-94, Москва) излучением с длиной волны 355 нм, длительностью импульсов 0.37 нс и частотой их следования 300 Гц. Максимальная энергия лазерного импульса составляла 30 мкДж. Энергия импульса регулировалась в широком диапазоне с помощью аттенуатора 5, представляющего собой многослойное диэлектрическое зеркало, установленное на поворотном столике, и контролировалась после аттенуатора измерителем 6 на основе фотодиода ФД-7. Линзой 7 с фокусным расстоянием 36 см излучение фокусировалось на активную поверхность эмиттера ионов в пятно площадью  $10^{-4}$  см<sup>2</sup> по уровню 1/е. При этом плотность энергии лазерного излучения на поверхности могла достигать 300 мДж/см<sup>2</sup>. Для увеличения облучаемой площади применялось двухзеркальное электромеханическое устройство сканирования лазерного луча 8 (УСЛ-03, ИМКЭС СО РАН), разворачивающее луч в кадр размером 2×0.5 мм. Длительность одного цикла сканирования составляла 1 с, что при частоте следования лазерных импульсов 300 Гц обеспечивало увеличение облучаемой площади примерно в 300 раз.

Использование генератора высоковольтных импульсов с блоком задержки 9 позволяло проводить десорбцию ионов в режиме задержанной экстракции. В этом режиме напряжение, прикладываемое к электродам ускоряющего промежутка, подается с некоторой регулируемой задержкой по отношению к десорбирующему лазерному импульсу. В экспериментах применялся генератор высоковольтных импульсов (ООО «Палс Лаб», Москва) с амплитудой импульса 4 кВ, неравномерностью вершины импульса  $\pm 2.5\%$ , временем нарастания импульса 10 нс и регулируемым в широком диапазоне временем задержки относительно задающего синхроимпульса. Синхроимпульс формировался генератором 10 на основе быстродействующего лавинного фотодиода с временным разрешением менее 1 нс под действием импульса лазерного излучения. Такая система позволяла подавать ускоряющее напряжение с регулируемым временем задержки относительно десорбирующего импульса лазерного излучения.

Подложка с активным поверхностным слоем (эмиттер ионов) устанавливалась в ионный источник в начале ускоряющего промежутка масс-спектрометра 11. В качестве эмиттеров ионов использовались аморфный и пористый кремний. Аморфный кремний получался стандартным методом радиочастотного распыления кремниевой мишени в атмосфере аргона при давлении  $10^{-3}$  Тор на подложке кристаллического кремния. Толщина нанесенного слоя контролировалась с помощью массочувствительных пьезоэлектрических резонаторов объемных акустических волн (собственная частота колебаний 16.5 МГц). Использовались пленки аморфного кремния толщиной 100 нм. Подложки с нанесенным слоем аморфного кремния хранились в эксикаторе в атмосфере криптона при комнатной температуре. Пористый кремний получался традиционным методом анодного электрохимического травления пластин монокристаллического кремния в растворе на основе фтористоводородной кислоты HF. Исходным материалом служили кремниевые пластины с ориентацией (100) марки КДБ и удельным сопротивлением 0.01 Ом·см. Анодное травление проводилось в электролите HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1:1:2 при плотности тока 5 мА/см<sup>2</sup> в течение 5 мин. После проведения процедуры травления пластины разрезались на части размером 5×5 мм и хранились в изопропанолу.

Контролируемый поток молекул аналитов на поверхность эмиттера ионов создавался с помощью эффузионной ячейки Кнудсена 12 с круглым выходным отверстием диаметром 200 мкм, снабженной нагревателем и термометром и расположенной в вакуумной камере на расстоянии 4 см от поверхности подложки под углом 45° к ее нормали. Ячейка Кнудсена была оборудована заслонкой, позволявшей при необходимости полностью перекрыть поток молекул из ячейки.

В качестве аналитов в эксперименте использовались лидокаин (молекулярная масса 234 а.е.м.) и кофеин (194 а.е.м.).

Оже-спектрометрический анализ элементного состава поверхностей эмиттеров ионов, а также анализ их структуры методом сканирующей электронной микроскопии проводились с помощью электронного оже-спектрометра РН1-680 (Physical Electronics Industries Inc.) с нанометровым разрешением.

Оценка температуры поверхности выполнялась на основе численных расчетов с использованием программы SLIM [14].

### 3. Результаты экспериментов и их обсуждение

#### 3.1. Лазерно-индуцированная активация поверхности эмиттера ионов

Отличительной особенностью метода SALDI, отраженной и в его названии, является активное участие поверхности во всех стадиях процесса получения ионов в газовой фазе: при адсорбции молекул определяемых соединений, их ионизации и десорбции ионов. Поэтому физико-химический состав поверхности в значительной степени определяет эффективность SALDI. Для того чтобы подложка кремниевого материала приобрела свойства эмиттера ионов химических соединений, необходимо создать условия для эффективной адсорбции определяемых соединений и последующего переноса протона к молекулам этих соединений. Такие условия можно обеспечить посредством активации поверхности пористого кремния импульсным лазерным излучением с относительно низкой интенсивностью в присутствии паров воды.

На рис.2,*а* представлена зависимость ионного сигнала кофеина от времени в процессе активации поверхности свежеприготовленного образца пористого кремния. Активация проводилась путем воздействия лазерного излучения ( $\lambda = 355$  нм) с плотностью энергии  $20$  мДж/см<sup>2</sup> в присутствии паров воды, давление которых в камере масс-спектрометра составляло примерно  $10^{-6}$  Тор. На рис.2,*б* и *в* представлены участки масс-спектра в области масс-спектрального пика протонированных молекул кофеина ( $m/z = 195$ ) в начале и в конце процесса активации в условиях неизменного потока молекул аналита на кремниевую подложку. Известно, что поверхность пористого кремния, полученного стандартным методом электрохимического травления, пассивирована водородом [11]. Из

приведенных данных видно, что ионный сигнал кофеина с такой поверхности очень мал. В процессе обработки поверхности лазерным излучением ионный сигнал кофеина возрастает в течение первых 200 циклов сканирования поверхности, а затем выходит на насыщение. Сравнение спектров на рис.2,*б* и *в* показывает, что чувствительность анализа (отношение сигнал/шум) возрастает, по крайней мере, на два порядка.

Известно, что пористый кремний характеризуется высокой удельной площадью поверхности (до  $1000$  м<sup>2</sup>/см<sup>3</sup> [15]) и, следовательно, имеет большую сорбционную емкость. Поэтому одним из возможных объяснений возрастания сигнала после лазерной обработки является термодесорбция молекул органических соединений, сорбированных поверхностью в процессе приготовления, хранения и транспортировки в масс-спектрометр эмиттера ионов. Действительно, полный ионный ток (суммарный ионный сигнал во всем диапазоне регистрируемых масс) быстро уменьшается в процессе лазерной обработки поверхности пористого кремния. Однако уже через 30 циклов сканирования полный ионный сигнал перестает уменьшаться, что позволяет сделать вывод об очистке поверхности от загрязняющих компонентов. Более того, при дальнейшей обработке поверхности лазерным излучением наблюдается увеличение этого сигнала, что целиком обусловлено возрастанием аналитического сигнала кофеина.

Для выяснения причины роста аналитического сигнала был проведен сравнительный анализ химического состава кремниевых поверхностей до и после активации методами электронной оже-спектроскопии и SALDI-масс-спектрометрии. Полученные оже-спектры представлены на рис.3. Результаты локального анализа химического состава показывают (рис.3,*а*), что исходные поверхности, исследованные сразу после электрохимического травления в растворе фтористоводородной кислоты, содержат только линии кремния. (Следует отметить, что оже-спек-

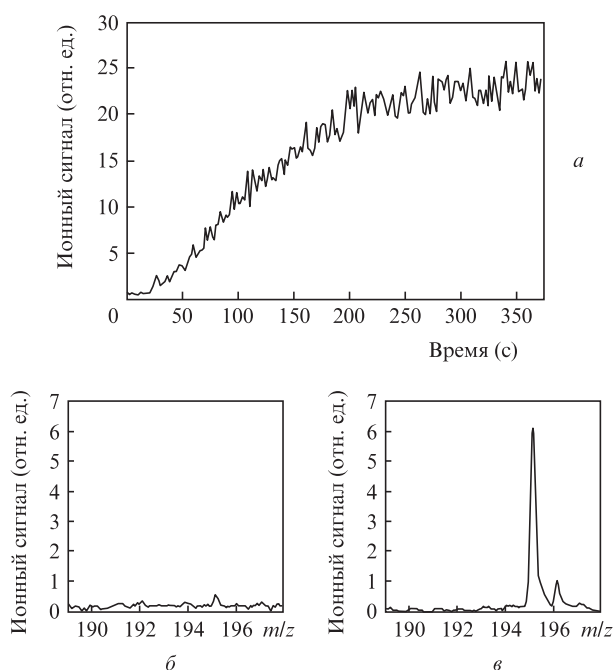


Рис.2. Ионные сигналы кофеина в процессе лазерно-индуцированной активации поверхности пористого кремния: зависимость сигнала от времени (*а*), масс-спектры кофеина в начале (*б*) и в конце (*в*) процесса активации. Плотность энергии лазерного излучения  $20$  мДж/см<sup>2</sup>.

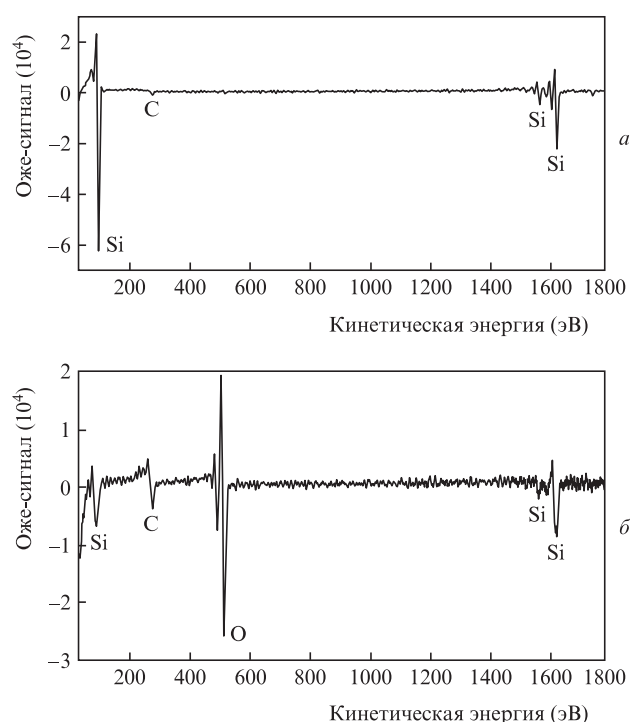


Рис.3. Оже-спектры поверхности пористого кремния, полученные до активации (*а*) и после ее завершения (*б*).

троскопия не позволяет детектировать легкие атомы, в частности атомы водорода.) Это согласуется с известными из литературы данными о том, что такие поверхности содержат главным образом силановые SiH-, SiH<sub>2</sub>- и SiH<sub>3</sub>-группы. После проведения активации состав поверхности существенно меняется. В оже-спектре появляется интенсивная линия кислорода (рис.3,б). На этапе качественного анализа форм и положений линий кремния можно сделать вывод о том, что активированная поверхность, хотя и содержит довольно много кислорода, тем не менее не представляет собой сплошной оксид, т.к. содержит значительную долю кристаллической фазы кремния.

Дополнительная информация об изменении химического состава поверхности пористого кремния в процессе активации может быть получена путем анализа масс-спектров. При плотности энергии свыше 35 мДж/см<sup>2</sup> происходит частичное разрушение активной поверхности, и в масс-спектрах появляются пики кремнийсодержащих частиц, характеризующие ее химический состав. Сравнение масс-спектров, полученных до и после активации, показало, что активация приводит к появлению интенсивных пиков с  $m/z = 45$  и  $72$ , которые интерпретируются как линии ионов (SiOH)<sup>+</sup> и (SiOSi)<sup>+</sup>. Амплитуды наблюдаемых пиков не зависели от частоты следования импульсов лазера (в отличие от ионных пиков молекул, сорбируемых поверхностью из газовой фазы). Этот факт свидетельствует о том, что наблюдаемые пики являются результатом химической активации поверхности. Добавление в вакуумную камеру паров тяжелой воды приводило к замене пика с  $m/z = 45$  на пик с  $m/z = 46$ , что может служить подтверждением интерпретации пиков с  $m/z = 45$  как пиков ионов (SiOH)<sup>+</sup>.

Формирование SiOH-групп, по-видимому, происходит при диссоциативной адсорбции молекул воды, присутствующей в камере масс-спектрометра в процессе эксперимента, на поверхность очищенного лазерным излучением кремния. Это обстоятельство подтверждается тем, что аморфный кремний, полученный радиочастотным напылением, не требует активации. Из напылительной установки образец переносился в масс-спектрометр, а до этого он несколько часов находился на воздухе и подвергался действию паров воды.

Таким образом, лазерно-индуцированная активация поверхности пористого кремния приводит к изменению химического состава поверхности, заключающемуся, в частности, в формировании на поверхности ковалентно связанных с ней силанольных SiOH-групп.

### 3.2. Лазерно-индуцированная ионизация определяемых соединений

Структура материала подложки (эмиттера ионов), наряду с его химическим составом, является одним из важнейших факторов, определяющих аналитические характеристики метода SALDI. Еще на начальном этапе развития метода было установлено, что монокристаллические кремниевые подложки не могут быть использованы в качестве эмиттеров ионов [1]. Степень ионизации химических соединений на них крайне мала даже при высокой плотности энергии излучения (вызывающего плавление материала). Поэтому в процессе развития метода неоднократно предпринимались попытки найти корреляцию между эффективностью ионизации и структурными свойствами кремниевой подложки, в частности ее пористостью [3, 4], шероховатостью поверхности [1], степенью развитости по-

верхности [16]. Однако в целом такие попытки не увенчались успехом.

Более адекватным, по-видимому, является подход, связывающий ионизационные свойства эмиттера ионов с электронной структурой материала, из которого он выполнен. Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что наиболее эффективные эмиттеры ионов в методе SALDI принадлежат к классу сильно разупорядоченных полупроводниковых материалов. Этот факт необходимо учитывать при построении модели SALDI.

Как известно, поглощение электромагнитного излучения с энергией кванта, большей ширины запрещенной зоны (или щели подвижности) полупроводника, приводит к генерации неравновесных носителей заряда: электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне. И упорядоченные (монокристаллические), и разупорядоченные кремниевые материалы эффективно поглощают УФ излучение. Их кардинальное различие проявляется в процессах рекомбинации неравновесных носителей и обусловлено различием их электронных структур. Разупорядоченные материалы характеризуются высокой плотностью структурных дефектов и связанных с ними локализованных состояний – эффективных ловушек носителей заряда. Ранее нами в работе [5] был предложен в качестве эмиттера ионов аморфный кремний α-Si и рассмотрен механизм лазерной десорбции/ионизации, активируемой его поверхностью. Основными структурными дефектами в α-Si являются оборванные связи, при этом объемная плотность дефектов достигает 10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup>. В работе [5] предполагалось, что в условиях высокой плотности таких дефектов ионизация (протоноирование) адсорбированных молекул инициируется процессом локализации дырки вблизи поверхностных протонодонорных групп. Как показали квантово-химические расчеты [5], локализация положительного заряда вблизи ковалентно связанного с поверхностью протонодонорного центра приводит к значительному (до 4 эВ) снижению его энергии депротонирования.

Аналогичный подход, по-видимому, может быть использован и при описании лазерно-индуцированной ионизации химических соединений на поверхности пористого кремния. Следует, однако, отметить важное отличие аморфного кремния от пористого: плотность электрически активных поверхностных центров у свежеприготовленного пористого кремния относительно мала, что, очевидно, обусловлено их пассивацией водородом. Известно, что на начальной стадии окисления кремния, до образования пленки оксида кремния SiO<sub>2</sub>, в поверхностной области подложки генерируется большое число оборванных связей кремния [17]. Поскольку лазерная обработка пористого кремния в присутствии паров воды приводит к частичному окислению кремния, то в ее процессе (процессе активации) формируется поверхностный слой с высокой плотностью оборванных связей. Эти дефекты могут эффективно захватывать дырки. Как отмечено выше, химический аспект процесса активации пористого кремния заключается в формировании на его поверхности силанольных SiOH-групп. На нейтральной поверхности силанольные группы являются очень слабыми кислотами [18], вследствие чего вероятность протоноирования даже сильных оснований, адсорбированных поверхностью, мала или близка к нулю. Однако, как и для аморфного кремния, при локализации положительного заряда вблизи SiOH-групп активированная поверхность становится сильной кислотой, что предподре-

деляет возможность эффективной ионизации соединений, являющихся основаниями.

Таким образом, роль лазерного излучения в процессе ионизации заключается в генерации неравновесных носителей заряда, которые в конечном счете приводят к увеличению кислотности поверхностных протонодонорных групп и эффективному протонированию адсорбированных молекул определяемых соединений.

### 3.3. Лазерно-индуцированная десорбция ионов определяемых соединений

Согласно предложенному механизму, реакция ионизации идет на поверхности кремниевой подложки. Очевидно, что одной из стадий SALDI является десорбция образовавшихся ионов в газовую фазу. Для исследования характера десорбции были проведены экспериментальные и теоретические исследования зависимости выхода ионов и температуры поверхности от плотности энергии излучения.

Оценка температуры поверхности проводилась на основе численных расчетов для одномерной задачи теплопроводности с распределенным в пространстве и во времени источником тепла. В данном случае одномерная задача является хорошим приближением, поскольку характерный размер пятна лазерного излучения составляет  $10^{-2}$  см, а характерная глубина поглощения кремнием лазерного излучения с длиной волны 355 нм – примерно  $10^{-6}$  см. Расчеты проводились с помощью программы SLIM [14]. Для них использовался гауссов временной профиль лазерного импульса с характерной длительностью импульса по полувысоте 370 пс, что соответствует длительности импульсов использованного в экспериментах излучения. Плотность энергии импульса варьировалась в пределах 10–70 мДж/см<sup>2</sup>. Материал подложки описывался с помощью двухслойной модели: пленка аморфного кремния толщиной 100 нм на подложке монокристаллического кремния.

Предполагалось, что теплопроводность слоя аморфного кремния не зависит от температуры и равна  $0.03 \text{ Вт} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [19]. Его теплоемкость считалась равной теплоемкости кристаллического кремния и задавалась в виде зависимости от температуры [20]. Температура плавления 1480 К и теплота плавления 34.3 кДж/моль были взяты из работы [21]. Коэффициент отражения принимался равным 42.9%, а показатель поглощения –  $1.04 \times 10^6 \text{ см}^{-1}$  [22].

Для монокристаллического кремния показатель поглощения составлял  $9.3 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$  [23], а теплоемкость и теплопроводность задавались в виде зависимостей от температуры [20, 24]. Начальная температура подложки полагалась равной 300 К.

Полученные в результате расчетов зависимости температуры поверхности от времени при различных плотностях энергии лазерного излучения представлены на рис.4.

Видно, что температура поверхности достигает своего максимума примерно к концу лазерного импульса, т. е. за время  $\sim 0.4$  нс. Такая особенность лазерно-индуцированного нагрева важна для совмещения SALDI с времяпролетной масс-спектрометрией. Поскольку образованные в процессе SALDI ионы стартуют с одной и той же поверхности, положение которой в пространстве хорошо определено, а время выхода ионов мало, то использование простого времяпролетного масс-спектрометра позволяет достигать достаточно высокого разрешения по массам.

Из полученных результатов также следует, что при плотности энергии  $\sim 35 \text{ мДж/см}^2$ , температура поверхно-

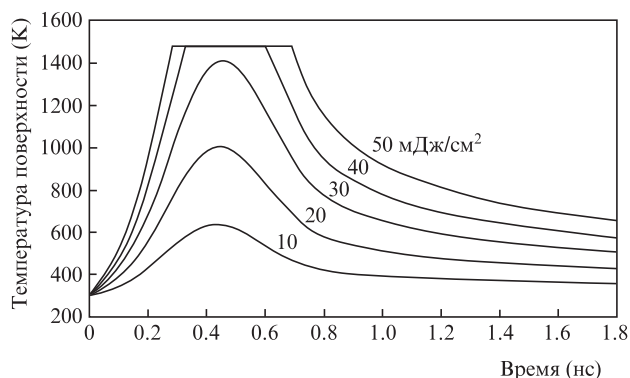


Рис.4. Расчетные зависимости температуры поверхности слоя аморфного кремния от времени при различных плотностях энергии лазерного импульса, длительности импульса 0.37 нс и длине волны излучения 355 нм.

сти подложки достигает температуры плавления кремния. При дальнейшем увеличении плотности энергии максимальная температура поверхности меняется незначительно, увеличивается лишь глубина расплавленного слоя. Вся поступающая энергия излучения затрачивается на плавление материала подложки. Дальнейший рост температуры поверхности наблюдается уже при плотностях энергии, превышающих  $75 \text{ мДж/см}^2$  (этот участок на рис.4 не представлен).

На рис.5 приведены полученные экспериментально зависимости выходов ионов лидокаина и кофеина, а также расчетная зависимость максимальной температуры поверхности  $T_{\text{max}}$  от плотности энергии лазерного излучения. Видно, что ионный сигнал экспоненциально возрастает при увеличении плотности энергии излучения до  $25 \text{ мДж/см}^2$ , в то время как на этом же участке  $T_{\text{max}}$  растет линейно. Экспоненциальная зависимость выхода ионов от температуры позволяет предположить, что десорбция в SALDI имеет активированный характер, а энергия активации определяется энергией связи иона с поверхностью кремниевой подложки. В диапазоне  $25\text{--}35 \text{ мДж/см}^2$  ионный сигнал слабо зависит от плотности энергии, хотя  $T_{\text{max}}$  пропорциональна ей. Этот факт позволяет сделать вывод о том, что насыщение сигнала обусловлено полной десорбцией определяемых соединений с поверхности при дости-

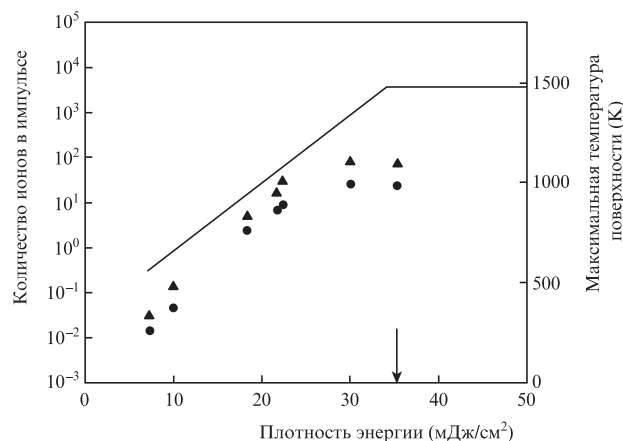


Рис.5. Зависимости максимальной температуры поверхности слоя аморфного кремния (сплошная линия), а также ионных сигналов кофеина (▲) и лидокаина (●) от плотности энергии лазерного излучения. Стрелкой указана плотность энергии, при которой в спектре появляются кремнийсодержащие пики.

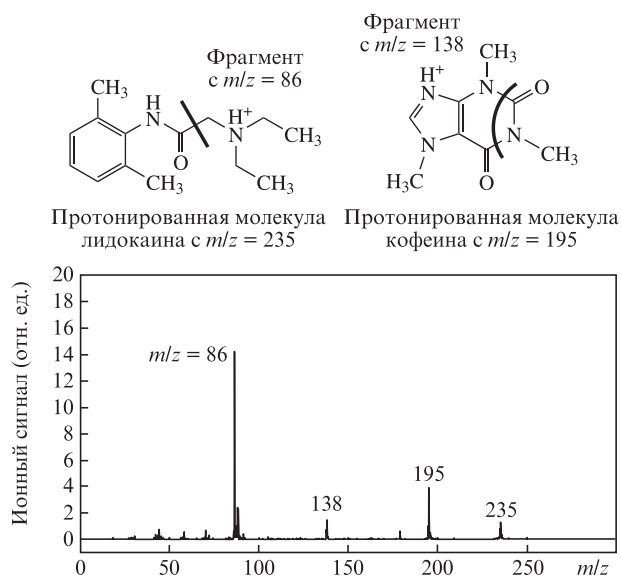


Рис.6. SALDI-масс-спектры лидокаина и кофеина, полученные при плотности энергии десорбирующего лазерного импульса 25 мДж/см<sup>2</sup>. Пики с  $m/z = 235$  и 195 дают протонированные молекулы, а с  $m/z = 86$  и 138 – фрагментные ионы лидокаина и кофеина соответственно. В верхней части рисунка приведены структурные формулы молекул аналитов с указанием каналов фрагментации.

жении температуры 1000–1100 К. При дальнейшем увеличении плотности энергии излучения в масс-спектрах появляются интенсивные кремнийсодержащие пики:  $\text{Si}^+$ ,  $\text{Si}_2^+$ ,  $\text{Si}_3^+$  (порог их появления отмечен стрелкой на рис.5). Как следует из температурной зависимости, на этом участке происходит плавление поверхностного слоя.

Очевидно, что детектирование лидокаина и кофеина при использовании аморфного кремния следует проводить при плотности лазерной энергии 25–35 мДж/см<sup>2</sup>. В этом случае обеспечиваются полная десорбция ионов и максимально высокая чувствительность анализа, а многократное облучение поверхности не меняет ее ионизационных свойств. Масс-спектр при плотности энергии лазерного излучения 25 мДж/см<sup>2</sup>, полученный при одновременном определении лидокаина и кофеина, показан на рис.6. Каждый из исследованных аналитов дает в SALDI-масс-спектре два характерных пика: пик протонированных молекул с  $m/z = 235$  для лидокаина и с  $m/z = 195$  для кофеина и пик фрагментных ионов с  $m/z = 86$  и 138 для лидокаина и кофеина соответственно. Структурные формулы молекул с обозначением каналов фрагментации приведены на вставке к рис.6.

Следует отметить, что аналогичные показанным на рис.5 зависимости ионного сигнала от плотности лазерной энергии наблюдались и при использовании пористого кремния, однако насыщение ионного сигнала, а также порог появления пиков кремнийсодержащих частиц достигался при меньших плотностях энергии.

Таким образом, лазерное излучение необходимо для быстрой десорбции ионов, которая происходит по тепловому механизму и обусловлена быстрым локальным нагревом поверхности.

### 3.4. Пространственно-временные распределения десорбированных ионов

Применение метода задержанной экстракции позволяет исследовать изменение во времени пространственного

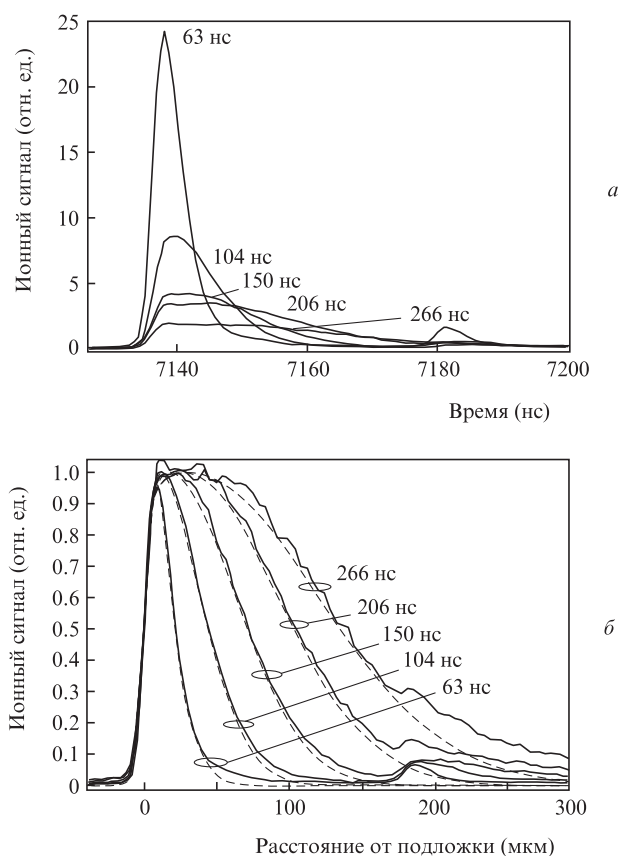


Рис.7. Формы пика иона фрагмента лидокаина с  $m/z = 86$  во временной шкале для различных задержек выталкивающего импульса относительно лазерного (а), а также пространственные распределения ионов, полученные путем пересчета временных распределений с использованием предположенной модели (сплошные кривые), и их аппроксимации (штриховые кривые) функцией вида  $[1 - (1 + \exp \alpha)^{-1}] \exp(-\beta^2)$ , где  $\alpha = (x - x_1)/x_2$ ,  $\beta = (x - x_3)/x_4$ ,  $x_1 - x_4$  – параметры аппроксимации (б). Плотность энергии лазерного излучения 12 мДж/см<sup>2</sup>.

распределения десорбированных ионов и сделать определенные выводы как о роли столкновительных процессов при их разлете, так и об их распределении по скоростям.

На рис.7,а показано изменение формы пика ионов фрагмента лидокаина с  $m/z = 86$  при изменении задержки выталкивающего импульса относительно лазерного импульса от 60 до 300 нс. По мере увеличения времени задержки масс-спектрометрические пики уширяются, а их амплитуда уменьшается, что, очевидно, обусловлено расплыванием пространственного распределения ионов к моменту включения выталкивающего импульса.

За счет ускорения выталкивающим полем ионы приобретают скорость, значительно превышающую тепловую, полученную ими при десорбции. Таким образом, на выходе из ускоряющего промежутка скорость ионов связана прежде всего с их положением в ускоряющем промежутке в момент включения ускоряющего напряжения (см., напр., [25]), что позволяет в приближении бесстолкновительного ускорения иона осуществить преобразование формы пика ионов данной массы во временной шкале в одномерное пространственное распределение ионов в момент включения ускоряющего поля в координатах количество ионов – расстояние от эмиттера. Результат такого преобразования представлен на рис.7,б. Применение одномерного преобразования оправдано тем, что поперечные компоненты скорости ионов определяются темпера-

турой подложки в момент десорбции и поэтому малы по сравнению со скоростью, приобретаемой на выходе из ускоряющего промежутка. Отметим также, что вследствие этого практически все десорбированные ионы приходят на детектор. Кроме того, искажение одномерного распределения за счет поперечных компонент скорости оказывается несущественным, поскольку размер облучаемого участка подложки значительно больше, чем расстояния, на которые ионы удаляются от подложки к моменту включения выталкивающего импульса.

В предположении бесстолкновительного движения ионов, десорбированных практически одновременно и имеющих начальное максвелловское распределение по скоростям, можно было бы ожидать, что пространственное распределение окажется гауссовым и его уширение будет нарастать пропорционально времени задержки. Из рис. 7,б видно, что на больших расстояниях от подложки распределения действительно близки к гауссовым. Спадающий в область больших расстояний склон гауссова распределения сформирован за счет ионов с высокой кинетической энергией, что позволяет оценить эффективную температуру поступательных степеней свободы ионов, которая меняется от 500 до 650 К при изменении плотности энергии лазерного импульса от 6 до 27 мДж/см<sup>2</sup>. Центр масс пиков пространственных распределений (рис. 7,б) смещается по мере увеличения времени задержки, и это смещение согласуется с оценкой эффективной температуры поступательных степеней свободы ионов.

На малых расстояниях от подложки наблюдаются отклонения пространственных распределений от гауссовых. Как видно из рис. 7,а, все ионные пики имеют четко выраженный крутой передний фронт, положение которого не зависит от времени задержки выталкивающего импульса. При пересчете форм ионных пиков в пространственное распределение это обстоятельство приводит к появлению четко выраженной границы и в пространственном распределении (рис. 7,б). Отклонение от гауссова распределения в случае ионов с низкой кинетической энергией можно объяснить их столкновениями в отсутствие ускоряющего поля с нейтральными молекулами, которые также десорбируются с поверхности подложки на ранней стадии ее нагрева лазерным импульсом, но не регистрируются масс-спектрометром. В результате столкновений низкоэнергетические ионы изменяют свою кинетическую энергию и часть ионов начинает двигаться не от подложки, а к ней и нейтрализовываться на ее поверхности, что и приводит к наблюдаемому искажению пространственного распределения по сравнению с гауссовым.

Значительное отличие поступательной температуры облака ионов от максимальной температуры подложки, достигаемой при ее облучении лазерным импульсом, может быть объяснено, во-первых, тем, что десорбция происходит в момент, когда температура подложки, нарастая во времени, достигает определенного порогового значения, зависящего от энергии связи иона (или нейтральной молекулы) с поверхностью подложки, а максимальная температура достигается лишь к концу лазерного импульса. Во-вторых, описанный способ позволяет определить температуру ионов на стадии бесстолкновительного разлета, когда за счет расплывания облака десорбированных частиц их концентрация существенно уменьшается, но в начальный момент десорбции концентрации ионов и нейтральных молекул (преимущественно Н<sub>2</sub>О) в облаке, по видимому, велики, вследствие чего происходит столкнви-

тельное установление средней температуры поступательных степеней свободы десорбированных частиц. Поэтому измеренная по эволюции пространственных распределений эффективная температура поступательных степеней свободы десорбированных ионов оказывается ниже максимальной температуры подложки.

Следует отметить, что полные ионные токи кофеина и лидокаина при одной и той же плотности энергии излучения лазера (сумма токов по протонированному и фрагментному пикам) в режиме задержанной экстракции близки к таковым при постоянно включенном ускоряющем напряжении. Это показывает, что наличие внешнего ускоряющего электростатического поля не влияет на эффективность десорбции ионов в процессе SALDI.

### 3.5. Оценка эффективности лазерной десорбции/ионизации с кремниевых поверхностей

Эффективность SALDI можно определить как отношение числа ионов химического соединения, десорбированных с облучаемой лазером поверхности, к числу молекул соединения, падающих на эту поверхность в единицу времени. Количество образующихся ионов легко находится из получаемых масс-спектров. Поток молекул при нанесении анализа из ячейки Кнудсена на облучаемую поверхность определяется геометрическими факторами (диаметром выходного отверстия ячейки, расстоянием между отверстием и поверхностью и углом между осью ячейки и нормалью к поверхности), а также давлением насыщенного пара химического соединения при температуре ячейки Кнудсена.

Для кофеина зависимость давления насыщенного пара от температуры исследовалась и известна [26], что позволяет на примере этого соединения с хорошей точностью оценить эффективность лазерной десорбции/ионизации с кремниевых поверхностей.

В соответствии с формулой Герца–Кнудсена, число молекул, покидающих ячейку через выходное отверстие в единицу времени, определяется соотношением

$$\frac{dN}{dt} = \frac{\pi d^2}{4} p_{\text{sat}} N_A / \sqrt{2\pi\mu RT},$$

где  $d$  – диаметр выходного отверстия ячейки;  $p_{\text{sat}}$  – давление насыщенного пара соединения при температуре  $T$ ;  $\mu$  – молярная масса соединения;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $N_A$  – число Авогадро.

Эксперименты проводились при температуре ячейки, равной 40 °С. При такой температуре давление насыщенного пара кофеина  $p_{\text{sat}} = 1.2 \times 10^{-6}$  Тор [26]. В предположении, что угловое распределение молекул, покидающих ячейку, описывается выражением  $I = I_0 \cos \theta$  ( $I_0$  – плотность потока молекул, движущихся по нормали к площадке;  $I$  – плотность потока молекул, распространяющихся под углом  $\theta$  к нормали), и с учетом геометрических факторов оценка числа молекул кофеина, попадающих на площадку сканирования в единицу времени, дает величину  $2 \times 10^7$ . Этому потоку соответствует ионный сигнал, равный  $2 \times 10^4$  регистрируемых ионов кофеина в секунду. Ионный сигнал определялся как разность ионных сигналов при закрытой и открытой заслонке ячейки Кнудсена, что позволяло учесть влияние фонового потока кофеина на поверхность подложки. Следует отметить, что и аморф-

ный, и пористый (полностью активированный) кремний дают примерно одинаковый ионный сигнал.

Из приведенных данных следует, что эффективность лазерной десорбции/ионизации кофеина с кремниевых поверхностей составляет  $10^{-3}$  и является произведением вероятностей двух процессов: вероятности адсорбции нейтральной молекулы при столкновении с поверхностью и вероятности ее десорбции в виде протонированного иона при воздействии десорбирующего лазерного импульса. На первый взгляд эта величина существенно уступает близким к единице эффективностям методов селективной многоступенчатой фотоионизации молекул [27]. Однако важно, что активированная лазерным излучением поверхность аккумулирует аналитические молекулы пропорционально времени между десорбирующими лазерными импульсами и время пропорционального накопления может достигать десятков минут [1]. Так, например, простые оценки показывают, что в описанных выше экспериментальных условиях, т. е. при площади активной поверхности  $2 \times 0.5$  мм и времени между десорбирующими импульсами 1 с, для регистрации одного аналитического иона в секунду достаточно присутствия в камере масс-спектрометра 20 молекул кофеина в  $1 \text{ см}^3$ , что соответствует его парциальному давлению  $\sim 10^{-15}$  Тор. Это свидетельствует об уникальных возможностях метода SALDI с точки зрения чувствительности обнаружения ряда органических соединений. При этом важно, что метод не требует применения сложных и дорогостоящих перестраиваемых по частоте лазерных систем УФ диапазона.

#### 4. Выводы

Исследовалась лазерная десорбция/ионизация органических соединений с поверхностей пористого и аморфного кремния. Проанализированы механизмы влияния лазерного излучения на формирование и десорбцию ионов в этом процессе. Показано, что основными функциями лазерного излучения являются следующие:

– Лазерно-индуцированная химическая активация поверхности эмиттера ионов. Активация представляет собой химический процесс формирования на поверхности ковалентно связанных с ней протонодонорных групп.

– Лазерно-индуцированная ионизация химических соединений. Ионизацию (протонирование) молекул определяемых соединений стимулируют неравновесные носители заряда, которые генерируются в материале эмиттера ионов под действием лазерного излучения.

– Лазерно-индуцированная десорбция ионов. Десорбция происходит по тепловому механизму при воздействии лазерными импульсами с плотностями энергии от 5 до  $35 \text{ мДж/см}^2$  при длительности импульса 0.37 нс и длине волны излучения 355 нм и обусловлена быстрым локальным нагревом поверхности в результате термализации генерированных лазерным излучением неравновесных но-

сителей заряда. Увеличение плотности энергии излучения свыше  $35 \text{ мДж/см}^2$  приводит к разогреву поверхностного слоя кремниевой подложки до температуры плавления и разрушает активный поверхностный слой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракты № 02.522.12.2012 и 16.512.11.2007).

1. Alimpiev S.S., Nikiforov S.M., Karavanskii V.A., Sunner J. *J. Chem. Phys.*, **115**, 1891 (2001).
2. Shen Z., Thomas J.J., Averbuj C., Broo K.M., Engelhard M., Crowell J.E., Finn M.G., Siuzdak G. *Anal. Chem.*, **73**, 612 (2001).
3. Kruse R.A., Li X., Bohn P.W., Sweedler J.V. *Anal. Chem.*, **73**, 3639 (2001).
4. Xiao Y., Retterer S.T., Thomas D.K., Tao J.-Y., He L. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 3076 (2009).
5. Alimpiev S.S., Grechnikov A.A., Sunner J., Karavanskii V.A., Zhabin S.N., Simanovsky Ya.O., Nikiforov S.M. *J. Chem. Phys.*, **128**, 014711 (2008).
6. Гречников А.А., Бородков А.С., Алимпиев С.С., Никифоров С.М., Симаковский Я.О., Караванский В.А. *Масс-спектрометрия*, **7** (1), 53 (2010).
7. Luo G., Chen Y., Siuzdak G., Vertes A. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 24450 (2005).
8. Okuno S., Arakawa R., Okamoto K., Matsui Y., Seki S., Kozawa T., Tagawa S., Wada Y. *Anal. Chem.*, **77**, 5364 (2005).
9. Chen Y., Chen H., Aleksandrov A., Orlando Th.M. *J. Phys. Chem.*, **112**, 6953 (2008).
10. Alimpiev S.S., Sunner J., Grechnikov A.A., Nikiforov S.M. in *Vapour and Trace Detection of Explosives for Anti-Terrorism Purposes* (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2004, Vol. 157, pp 101–112).
11. Bisi O., Ossicini S., Pavesic L. *Surf. Sci. Rep.*, **38**, 1 (2000).
12. Alimpiev S.S., Grechnikov A.A., Sunner J., Borodkov A.S., Karavanskii V.A., Simanovsky Ya.O., Nikiforov S.M. *Anal. Chem.*, **81**, 1255 (2009).
13. Разников В.В., Пихтелев А.Р., Разникова М.О. *Масс-спектрометрия*, **3** (2), 113 (2006).
14. Singh R., Viatella J. *Simulation of Laser Interactions with Materials* (Gainesville: University of Florida, 2006).
15. Bomchil G., Halimaoui A., Herino R. *Appl. Surf. Sci.*, **41-42**, 604 (1989).
16. Northen T.R., Woo H.K., Northen M.T., Nordstrom A., Uritboonthail W., Turner K.L., Siuzdak G. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **18**, 1945 (2007).
17. Киселев В.Ф., Крылов О.В. *Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках* (М.: Наука, 1979).
18. Damrauer R., Simon R., Krempp M. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4431 (1991).
19. Zink B.L., Pietri R., Hellman F. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 055902 (2006).
20. Охотин А.С., Пушкарский А.С., Горбачев В.В. *Теплофизические свойства полупроводников* (М.: Атом, 1972).
21. Luedtke W.D., Landman U. *Phys. Rev. B*, **37**, 4656 (1988).
22. База данных оптических параметров компании Angstrom Sun Technologies Inc.: <http://www.angstec.com/>.
23. База данных физико-технического института им. А.Ф.Иоффе: <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/>.
24. Glassbrenner C.J., Slack G.A. *Phys. Rev.*, **134**, A1058 (1964).
25. Wiley W.C., McLaren I.H. *Rev. Sci. Instrum.*, **26**, 1150 (1955).
26. Griesser U.J., Szelagiewicz M., Hofmeier U.Ch., Pitt C., Cianferani S. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **57**, 45 (1999).
27. Летохов В.С. *Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах* (М.: Наука, 1983).