

## 近场光学用于激光解吸飞行时间质谱的亚微米级空间分辨成像

李晓萍, 殷志斌, 程肖玲, 刘 蓉, 杭 纬\*

厦门大学化学化工学院, 谱学分析与仪器教育部重点实验室, 福建 厦门 361005

**摘 要** 基于激光离子源的飞行时间质谱法作为一门新兴的成像方法, 已经被广泛应用于材料、地质、环境、药物和生命科学领域中。但受限光学衍射极限、聚焦透镜的焦距和数值孔径等因素, 使其难以实现亚微米尺寸的高空间分辨率成像。近场技术的引入成功地解决了光学衍射极限的限制, 将近场技术与激光电离技术相结合, 可以实现对固体样品表面纳米级弹坑的剥蚀。此外, 传统的质谱成像技术常常假设样品表面是平整的, 忽略其表面形貌的高低起伏, 但这往往会导致信号强度不稳定和成像假象。为此, 不仅需要获得样品中的化学组成与空间分布, 还需同时获得样品表面的形貌信息, 才能实现多功能的原位表征。在自行研制的激光解吸/电离飞行时间质谱的基础上, 采用近场纳米有孔针尖离子源代替传统的远场激光聚焦, 以532 nm波长激光为第一束解析激光, 355 nm波长激光为后电离激光, 音叉式原子力显微镜控制系统针尖与样品之间的距离维持在近场范围内, 对酞菁铜镀层样品表面进行了弹坑剥蚀实验, 获得了直径为550~850 nm的弹坑点阵; 并对 $7.5\ \mu\text{m}\times 7.5\ \mu\text{m}$ 的标准酞菁铜网格样品进行了铜离子亚微米级的高分辨率成像; 此外, 纳米有孔针尖离子源作为原子力显微镜的一种变体, 还可同时获得成像区域的表面形貌信息, 这一结合优势大大拓展了质谱技术在微纳尺度下的原位表征能力。

**关键词** 有孔针尖; 亚微米级空间分辨; 质谱成像; 形貌成像; 飞行时间质谱

**中图分类号:** O657.6 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)05-1354-05

### 引 言

近年来, 随着纳米科技的发展, 对纳米材料的表征技术, 包括形貌分析及成分分析, 提出了更高的要求, 尤其是在生命科学、材料加工、微电子制造、冶金地质领域等<sup>[1-4]</sup>。激光电离飞行时间质谱技术因其检测速度快、灵敏度高、可实现多组分同时检测等特点而广泛地用于物质的成分分析, 但受限远场光学衍射极限, 目前基于激光采样的质谱技术局限于微米级空间分辨率的成分分析<sup>[5-6]</sup>。近场技术的引入成功解决了光学衍射极限的限制, 将基于激光采样的空间分辨率成功提升至纳米级<sup>[7]</sup>。当激光照射一个尺寸在亚波长范围内的小孔时, 小孔出口处的激光辐照会快速发散。在发散之前, 激光会被局限在小孔出口附近, 这个短程的范围被称为近场光学。通过使用在小孔附近形成的近场光学, 可以克服传统远场光学照明衍射极限的限制, 对样品表面实现纳米级的弹坑剥蚀。通常, 近场光学的范畴在纳米级范围内。因此, 精确地控制小孔出口边缘与样品表面之间的距离是光学

近场照明的前提。一般可以通过使用扫描探针显微镜如原子力显微镜(AFM)、扫描近场光学显微镜(SNOM)、扫描隧道显微镜(STM)等技术获得。通过将近场光学技术与激光电离质谱分析技术相结合, 可以使激光质谱技术的空间分辨率提升至纳米级<sup>[8-10]</sup>, 大大拓展了其应用领域。此外, 传统的质谱成像技术常常假设样品表面是平整的, 忽略其表面形貌的高低起伏变化, 往往会导致信号强度发生改变和造成成像假象。为此, 在质谱成像分析中, 不仅需要获得样品中的化学组成与空间分布, 还需同时获得样品表面的形貌信息, 才能实现多功能的原位表征。

在自行研制的激光解吸/电离飞行时间质谱的基础上, 利用音叉式原子力显微镜作为距离控制系统, 采用近场纳米有孔针尖离子源代替传统的远场激光聚焦, 对酞菁铜镀层样品表面进行了弹坑剥蚀实验, 验证方法可获得纳米级的空间分辨率。之后对 $7.5\ \mu\text{m}\times 7.5\ \mu\text{m}$ 的标准酞菁铜网格样品进行了铜离子亚微米级的高空间分辨率成像实验。此外, 纳米有孔针尖离子源作为原子力显微镜的一种变体, 同时对酞菁铜网格样品进行了表面形貌扫描, 以同时获得成像区域的表

收稿日期: 2019-01-22, 修订日期: 2019-03-26

基金项目: 国家重大科研仪器研制项目(21427813)资助

作者简介: 李晓萍, 女, 1989年生, 厦门大学化学化工学院博士研究生 e-mail: xinyuxin150@163.com

\* 通讯联系人 e-mail: weihang@xmu.edu.cn

面形貌信息。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与材料

实验中所使用的酞菁铜样品(纯度为 95%)购置于北京百灵威科技有限公司,酞菁铜镀层通过物理气相沉积仪(MEB-600,北京创世威纳科技有限公司)制备,以单晶硅片为基底,根据沉积时间制得酞菁铜镀层厚度约为 70 nm。对于标准网格形状的酞菁铜镀层,可通过在单晶硅片上用石墨胶贴上 2000 目的透射电镜铜网( $7.5\ \mu\text{m}\times 7.5\ \mu\text{m}$  网格大小, $12.5\ \mu\text{m}\times 12.5\ \mu\text{m}$  网格间距,北京新兴百瑞科技公司)制备。采用商品化的原子力显微镜(MicroNano STM-II,上海卓伦微纳设备有限公司)及超景深三维显微镜(VHX-600E,基恩士,日本)观察所制备的酞菁铜镀层。

### 1.2 纳米有孔针尖解吸-后电离飞行时间质谱仪

在实验室自行研制的激光解吸/电离飞行时间质谱的基础上<sup>[11-13]</sup>,研制了近场纳米有孔针尖解吸电离源用于亚微米级成像。该离子源是由用于解吸实验的 532 nm 激光器(Continuum 公司),用于后电离实验的 355 nm 激光器(Continuum 公司)、纳米精度二维位移台(SmarAct 公司)、音叉式原子力显微镜控制系统(Mad City Lab 公司)、自制有孔针尖及其音叉电路板、防震系统等组成。用于解吸实验的 532 nm 激光,其脉宽为 5 ns,频率为 10 Hz,束径和发散角分别为 3 mm 和 3 mrad。由于 532 nm 为可见光且便于光纤耦合时 CCD 实时观察,且此波长对固体样品的热解吸效率高,因此所使用的解吸激光波长为 532 nm。考虑到光纤耦合效率约为千分之一,因此用于酞菁铜镀层分子解吸的能量约为 10 nJ;用于后电离的 355 nm 激光,其脉宽、频率、束径及发散角与 532 nm 激光器一致,为了最大化仪器的检测灵敏度,实验中使用的最大输出能量为 8 mJ,聚焦光斑约为  $500\ \mu\text{m}$ 。因此,功

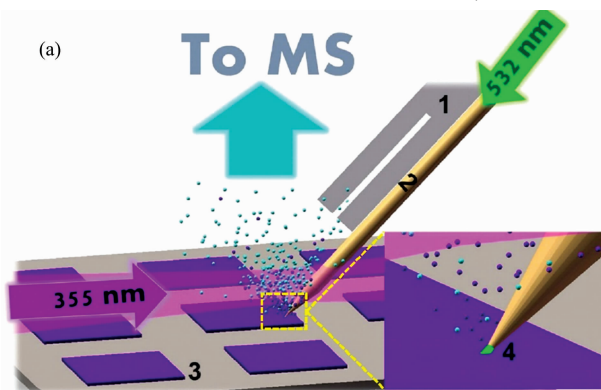


图 1(a) 近场纳米有孔针尖解吸电离源示意图

1: 音叉; 2: 纳米有孔针尖; 3: 酞菁铜网格镀层; 4: 局域近场光; 插图为针尖处局部放大图

Fig. 1(a) The schematic diagram of the near-field nanometer aperture tip desorption postionization source

1: A tuning fork; 2: Nanometer aperture tip; 3: Copper phthalocyanine grid pattern sample; 4: Localized near-field light; The inset was the enlarge scheme of the tip

率密度约为  $8.2\times 10^8\ \text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。如图 1(a)和(b)所示,分别为该纳米有孔针尖解吸电离源的结构示意图及整体工作流程图。

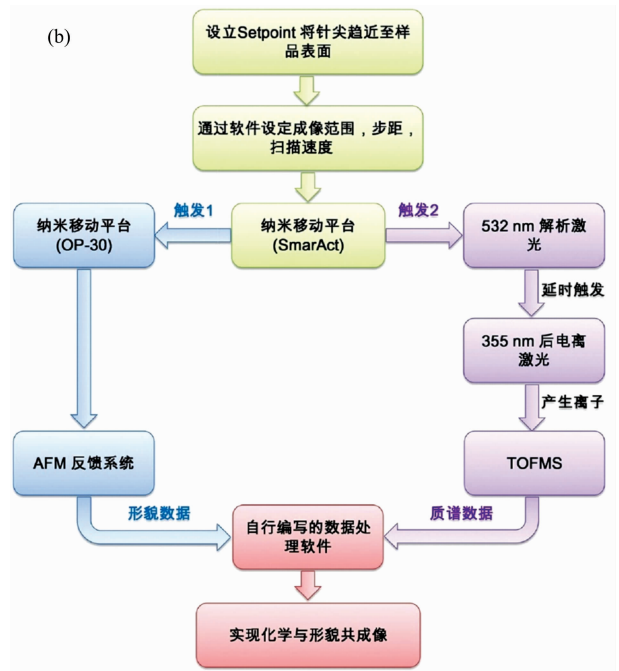


图 1(b) 近场纳米有孔针尖解析电离飞行时间质谱化学及形貌共成像框架图

Fig. 1(b) A block diagram of co-registered chemical and topographical imaging using near-field nanometer aperture tip desorption postionization time-of-flight mass spectrometer

### 1.3 方法

首先确定感兴趣的样品表面成像微区,通过 Z 轴光纤-样品距离控制系统对光纤尖端出光口与样品表面间的距离进行控制;在 AFM 软件中设立音叉频率值(Setpoint)将针尖趋近至样品表面;当光纤趋近到样品表面时通过 Z 轴光纤-样品距离控制系统获得此处的 Z 轴高度信息,并由电脑记录下来;通过逐点扫描的方式记录下样品表面微区 XYZ 三维形貌轮廓的成像图;随后样品回到起点,打开 532 nm 激光,通过光纤传输并照射在样品表面,由于光纤尖端与样品表面之间处于近场范围(小于 10 nm),因此采样区域直径可近似等于光纤尖端曲率直径,即可实现微区采样分析。当解吸激光功率密度大于或等于样品的解吸阈值时,分子会吸收激光能量而解吸。随后中性分子到达后电离源区域时,会被 355 nm 激光进一步电离而产生离子。离子经传输进入质量分析器后被检测,从而获得该采样点处质谱图。通过逐点扫描的方式,便可获得表面 XY 二维质谱成像图。

## 2 结果与讨论

对于激光采样技术,空间分辨率(Lateral resolution)最直观的定义为单点剥蚀后弹坑大小<sup>[14-15]</sup>。如图 2 所示为纳米

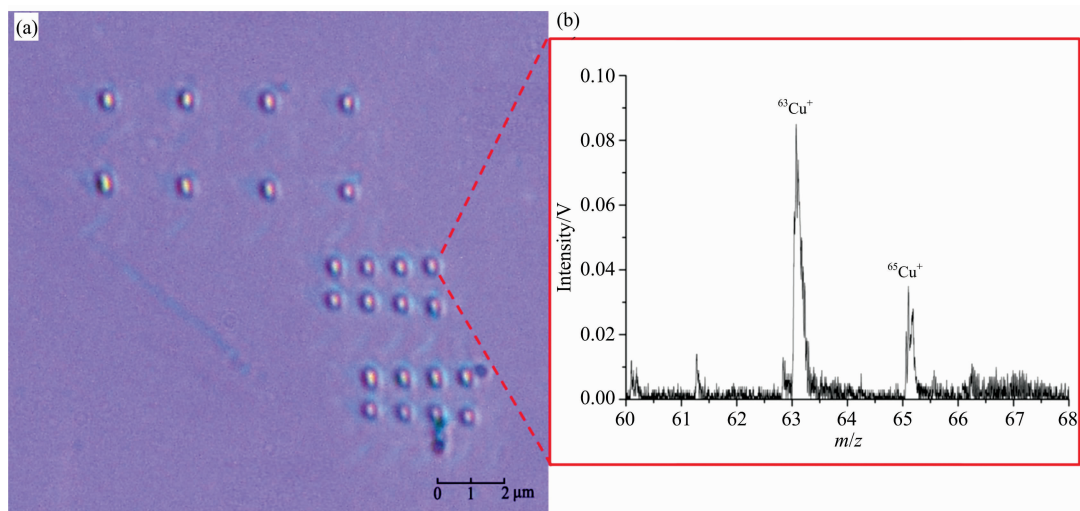


图 2 (a) 酞菁铜分子镀层上溅射弹坑 ( $2 \times 4$  阵列) 的光学成像图;  
(b) 一个溅射弹坑作用 20 次激光的典型质谱图

Fig. 2 (a) Optical image of the ablated craters ( $2 \times 4$  array) on the copper phthalocyanine molecular layer with 3 parallel tests; (b) The typical mass spectrum of the ablated crater by 20 laser pulses

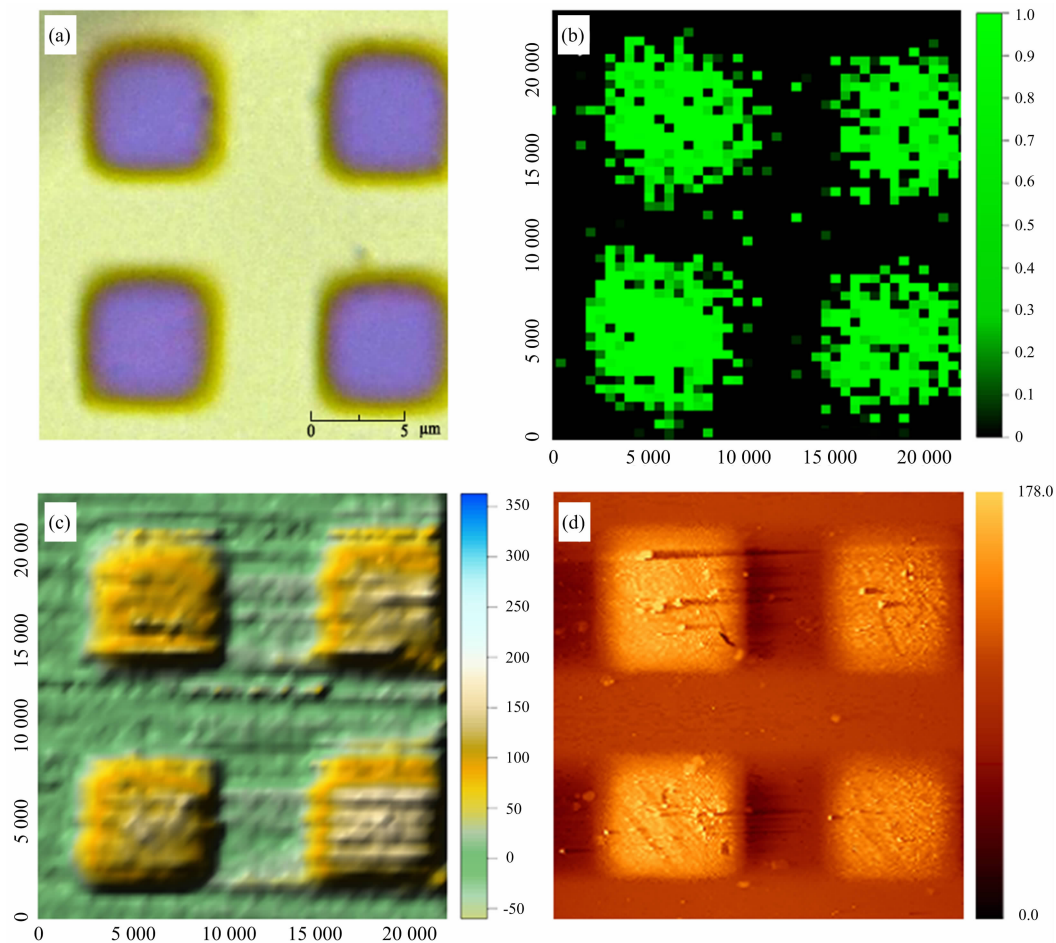


图 3 (a) 酞菁铜网格样品的光学成像图; (b) 像素为 500 nm, 每个像素作用 1 次激光产生的质谱成像图; (c) 实验室自制近场纳米有孔针尖电离源所得三维形貌成像图 (像素为  $128 \times 128$ ); (d) 商品化 AFM 所得形貌成像图

Fig. 3 (a) An optical image of the copper phthalocyanine grid pattern; (b) A mass spectrometry image with a pixel size of 500 nm and 1 pulse for each pixel; (c) A three-dimensional topographical image ( $128 \times 128$  pixels) acquired by the homemade nanometer aperture tip source and (d) A topographical image with a commercial AFM system

有孔针尖离子源在酞菁铜镀层上所获得弹坑的光学图,可以获得直径为550~850 nm的弹坑点阵。由于衍射极限的限制,常见的激光采样的空间分辨率一般为5~200  $\mu\text{m}$ <sup>[16-18]</sup>,无法提供样品的微纳尺度分析,而通过纳米有孔针尖离子源,可以很容易地获得亚微米级的剥蚀弹坑,为后续成像分析奠定了基础。值得一提的是,虽然本实验中355 nm波长后电离激光无法获得完整的酞菁铜分子离子峰,但却能获得较强的分子碎片—金属Cu离子的信号。如图2(b)所示为图2(a)中单个弹坑对应的典型质谱图。

除了考察纳米有孔针尖离子源可获得最小的弹坑大小,对7.5  $\mu\text{m}$ ×7.5  $\mu\text{m}$ 网格大小的酞菁铜点阵样品进行成像。如图3所示为酞菁铜中Cu<sup>+</sup>的质谱成像图( $m/z$  62.9),扫描范围设置为22.5  $\mu\text{m}$ ×22.5  $\mu\text{m}$ ,步距为每像素500 nm。从图中可以看出,纳米有孔针尖离子源作为原子力显微镜的一种变体,不仅可以获得亚微米级的空间分辨率而且可对材料表面进行成像[图3(b)],并且同时获得样品表面的三维形貌信息[图3(c)]。与商品化AFM仪器的扫描结果[图3(d)]相

比,本研究中的离子源也可以获得很好的形貌扫描结果,同时该技术避免了重复定位过程中的精度要求高、表面污染及氧化等问题<sup>[19-20]</sup>,最终实现微纳尺度下对材料原位表征的能力。

### 3 结 论

利用近场光学技术结合自行研制的激光解吸/后电离飞行时间质谱,以近场纳米有孔针尖离子源代替传统的远场激光聚焦,532 nm波长激光为第一束解析激光,355 nm波长激光为后电离激光,对酞菁铜分子镀层表面进行了弹坑剥蚀实验,获得了直径为纳米级的弹坑点阵;并对7.5  $\mu\text{m}$ ×7.5  $\mu\text{m}$ 的标准酞菁铜网格样品进行了铜离子亚微米级的高分辨率成像;此外,纳米有孔针尖离子源作为原子力显微镜的一种变体,可以获得很好的形貌扫描结果。这一结合优势大大拓展了质谱技术在微纳尺度下的原位表征能力。

### References

- [1] Van den Heuvel Martin G L, Dekker Cees. *Science*, 2007, 317(5836): 333.
- [2] Huang Jing, Momenzadeh Mariam, Lombardi Fabrizio. *IEEE Des. Test. Comput.*, 2007, 24(4): 304.
- [3] Zenobi Renato. *Science*, 2013, 342(6163): 1243259.
- [4] Hassenkam T, Andersson M P, Dalby K N, et al. *Nature*, 2017, 548(7665): 78.
- [5] Becker Sabine. *Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications*, John Wiley & Sons, 2008.
- [6] Senoner Mathias, Unger Wolfgang E S. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, 27(7): 1050.
- [7] Syngé Edward H. *Philosophical Magazine*, 1928, 6(35): 356.
- [8] Stöckle Raoul, Setz Patrick, Deckert Volker, et al. *Anal. Chem.*, 2001, 73(7): 1399.
- [9] Liang Zhisen, Zhang Shudi, Li Xiaoping, et al. *Sci. Adv.*, 2017, 3(12): eaq1059.
- [10] Li Xiaoping, Liang Zhisen, Zhang Shudi, et al. *Nano Research*, 2018, 11(11): 5989.
- [11] Yin Zhibin, Xu Zhouyi, Liu Rong, et al. *Anal. Chem.*, 2017, 89(14): 7455.
- [12] Yin Zhibin, Cheng Xiaoling, Liu Rong, et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, 32(10): 1878.
- [13] Yin Zhibin, Hang Le, Liu Rong, et al. *J. Mass Spectrom.*, 2018, 53(5): 435.
- [14] Römpf Andreas, Guenther Sabine, Schober Yvonne, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49(22): 3834.
- [15] Kompauer Mario, Heiles Sven, Spengler Bernhard. *Nat. Methods*, 2017, 14(1): 90.
- [16] Wiegmann Marcel, Dreisewerd Klaus, Soltwisch Jens. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, 2016, 27(12): 1952.
- [17] Chughtai Kamila, Heeren Ron M A. *Chem. Rev.*, 2010, 110(5): 3237.
- [18] Amantonico Andrea, Oh Joo Yeon, Sobek Jens, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47(29): 5382.
- [19] Wirtz Tom, Fleming Yves, Gysin Urs, et al. *Surf. Interface Anal.*, 2013, 45(1): 513.
- [20] Wirtz Tom, Fleming Yves, Gerard Mathieu, et al. *Rev. Sci. Instrum.*, 2012, 83(6): 063702.

# Laser Desorption Time-of-Flight Mass Spectrometer for Sub-Micrometer-Scale Mass Spectrometry Imaging Using Near-Field Optics Technique

LI Xiao-ping, YIN Zhi-bin, CHENG Xiao-ling, LIU Rong, HANG Wei\*

Ministry of Education (MOE) Key Laboratory of Spectrochemical Analysis and Instrumentation, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

**Abstract** Laser-based ionization time-of-flight mass spectrometry techniques, as an emerging mass spectrometry imaging technique, has been widely used in material, geology, environment, pharmacology, and especially life science. However, it is difficult to achieve sub-micrometer-scale imaging resolution due to the limits of diffraction limit of light, focusing distance and numerical aperture of focusing lens. The introduction of the near-field optics technique has overcome this limitation. By combining the near-field optics technique and laser ionization mass spectrometry, nanoscale crater on the solid surface could be achieved. In addition, traditional mass spectrometry imaging techniques usually neglect the topographical information of the irregular sample surface and cause unreal imaging. So it is important for multifunctional in-situ characterization to get the chemical and topographical information simultaneously. In this paper, a near-field nanometer aperture tip desorption postionization time-of-flight mass spectrometer was developed for sub-micrometer-scale chemical and topographical analysis. 532 and 355 nm laser were used as the desorption and postionization laser respectively. A tuning fork based AFM system was used to control the distance between the tip and sample. Copper phthalocyanine molecular layers was ablated to produce a series of nanoscale craters with the size from 550 to 850 nm, which indicated that the technique could achieve sub-micrometer-scale lateral resolution. Furthermore, a mass spectrometry imaging with high lateral resolution was carried out on a  $7.5 \mu\text{m} \times 7.5 \mu\text{m}$  copper phthalocyanine grid pattern sample. As the results showed, the chemical imaging of the sample surface was achieved simultaneously with the topographical information, expanding the in-situ characterization ability of the mass spectrometry imaging techniques.

**Keywords** Nanometer aperture tip; Sub-micrometer-scale resolution; Mass spectrometry imaging; Topographical imaging; Time-of flight mass spectrometry

(Received Jan. 22, 2019; accepted Mar. 26, 2019)

\* Corresponding author