

离子探针二次负离子 分析法的若干问题

叶 涛、王 理、王淑慧、魏跃荣

(中国科学院科学仪器厂)

【摘要】本文主要描述二次负离子产生的机理、二次负离子分析法的优点，并介绍了LT-1离子探针质谱微分析仪采用二次负离子分析法的几个应用实例。

近年来对离子探针的二次负离子谱进行了许多实验研究，采用二次负离子法分析了矿物、生物等各种样品。在冶金、半导体、有机化学、薄膜等方面得到很多应用。

一、二次负离子产生的机理

二次离子的溅射过程可以用动力学过程和化学过程来描述。具有一定能量的一次离子轰击样品时，一次离子穿透试样表面数百埃深度，其能量向下方传递，形成了温度为几千°K的高密度等离子体——热钉。在热钉内所有的粒子都处于运动状态，发生了级联碰撞、能量转换和其它复杂的变化过程（图1）。由于一次离子的碰撞产生了溅射。溅射出的粒子大部分是中性原子，一部分是带电粒子：电子、正、负离子、多价离子、分子离子等。二次负离子主要是由于级联碰撞产生。此外，离子键的分离^[1] ($x^+y^- \rightarrow x^+ + y^-$)；基态原子捕捉电子 ($x + e \rightarrow x^-$)；电荷转换 ($x^0, y^- \rightarrow x^-y^0$) 也可能产生。一次离子还可能与样品离子生成新化合物离

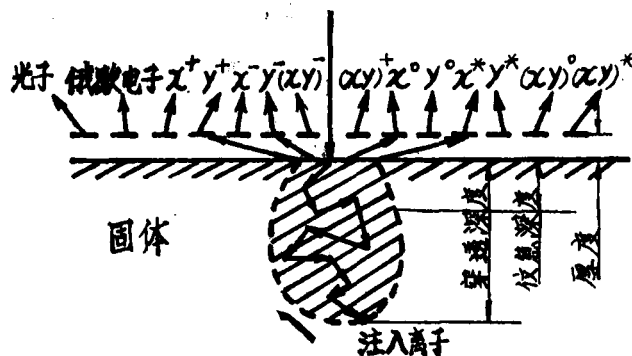


图1 二次离子产生机理

x^+, x^- ——正或负的基态离子 x^0 ——基态原子 x^* ——激发态原子

子。由于发生这种化学过程,在使用强正电性的 Cs^+ 作一次离子时,它与样品离子形成新化合物可以使表面电子逸出功减少,有利于负离子产生。而使用 O^- 作为一次离子时,形成氧化物会使表面电子逸出功增加,从而使表面热电子发射减少,这样可以使正离子溅射数量增加。

各种元素在一定条件下都能形成正的或负的二次离子,其离化效率可用简单的方法来修正^[2]:正离子可用离化电位来修正、负离子可用电子亲和力修正,在一定的溅射条件下结合离子效率可得知均匀基体中某些元素的灵敏度。

二次离子发射过程的模型很多^[1],例如动力学模型、自动离化模型、表面效应模型、键离解模型、热力学模型、级联碰撞模型等,这些模型仅能表示某些状态中二次离子的形成,但目前还没有一种模型能描述二次粒子发射的全过程。

二、二次负离子分析法的优点

1. 电负性元素(如Au)的二次负离子产生几率要比二次正离子产率高许多^[3]。正离子用 O^- 轰击产生。负离子用 Cs^+ 轰击产生。其二次负离子产率与正离子产率的比值如图2所示。其中 $R_{\text{S}^-}/R_{\text{S}^+} \approx 4.6 \times 10^4$, $R_{\text{Au}^-}/R_{\text{Au}^+} \approx 3 \times 10^4$ 。但图2中铁元素的位置可能不对。根据 Storms 的两张正、负二次离子产率图算出 $R_{\text{Fe}^-}/R_{\text{Fe}^+} \approx 10^{-2}$ 。LT-1 实验结果亦证明铁正负离子的比值约为 10^{-2} 。

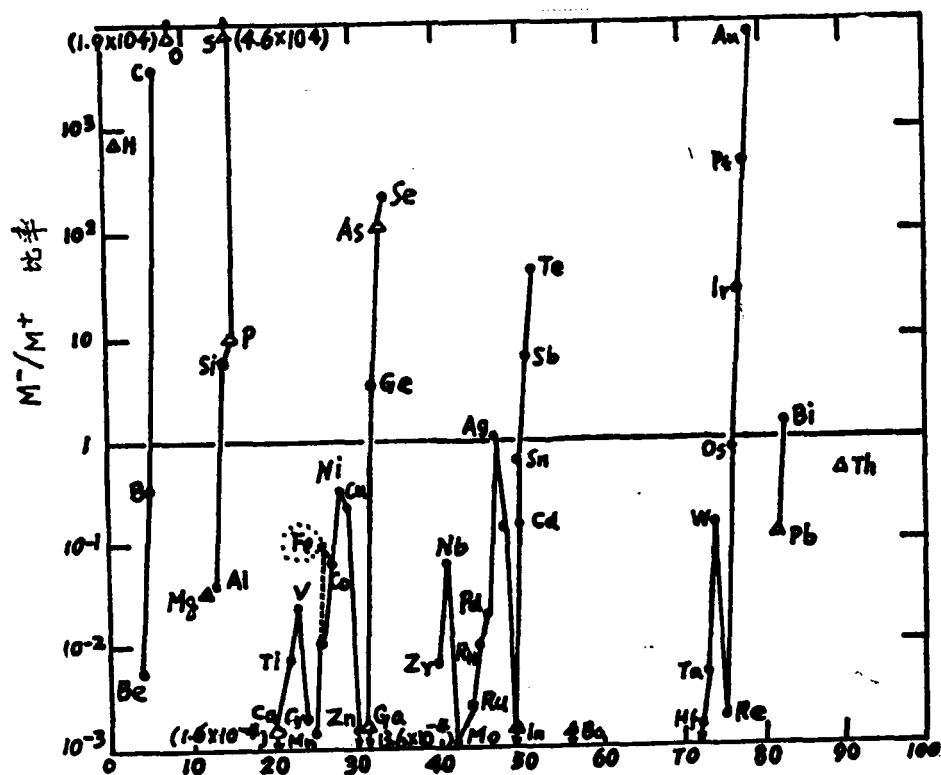


图2 二次离子产率的比率 (M^-/M^+)

• 纯元素 M^- : 用 16.5 KeV Cs^+ 轰击

Δ 化合物 M^+ : 用 13.5 KeV O^- 轰击

一次离子使用 O^- 、 Ar^+ 和 Cs^+ 轰击时二次负离子产率有一定的差别。当 Cs^+ 作为一次离子时, 可使表面电子逸出功减小, 有利于负离子等效高值输出, 但不利于二次正离子的高值输出。使用 O^- 或 Ar^+ 轰击时二次负离子产率都比 Cs^+ 低。在没有铯离子源情况下, 一次离子可以用氧或氩, 而在样品上镀铯层, 同样可以使二次负离子产率提高。

LT-1 型离子探针采用 Ar^+ 轰击 Au 样品, 其 Au^- 的产率 (R) 比 H. Storms 用 Cs^+ 轰击结果偏低一个数量级, 但仍然是 $R_{Au^-} > R_{Au^+}$ 。

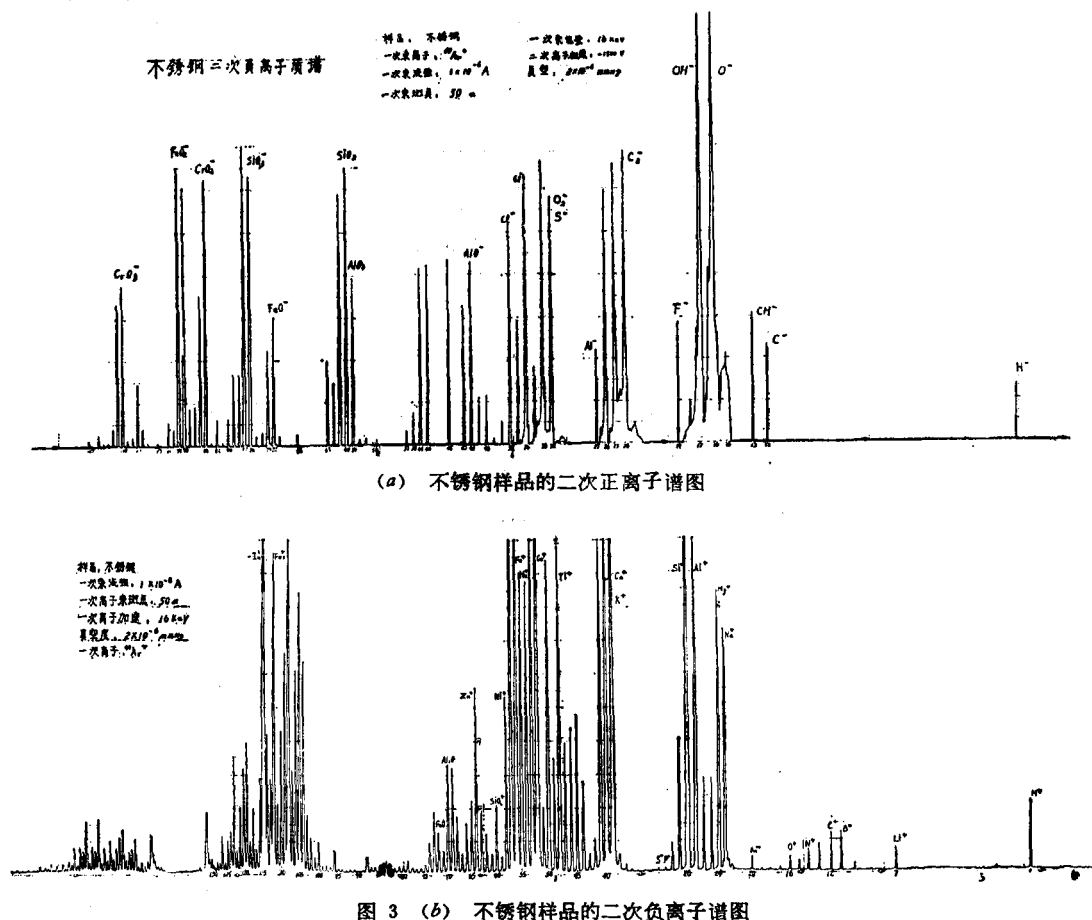
由于一些元素二次负离子产率高, 其检测极限就可以很低 (对某些元素单分子层 $<10^{-15}$ g 或 1ppm)^[5], 这对表面单层分析非常有利。

2. 二次正离子谱和二次负离子谱完全不同。二次负离子谱有时更能反映出样品特征, 如分析有机化合物、生物样品等。这一特点便于消除某些谱线干扰。

3. 氢和氢化物的负二次离子强度很高, 这有利于氢的检测。

三、同一种金属材料的二次离子的正、负谱的比较

我们采用 LT-1 型离子探针, 分别对 Si、Al、Fe、W、Mo 等纯元素样品作了二次正、负离子的检测。图 3 (a)、(b) 就是不锈钢的二次正离子谱图。由图可见二次离子的正、负谱有很大的区别:



1. 在金属样品的二次正离子谱中,一般金属离子 M^+ 很高,而在二次负离子谱中 M^- 很小或几乎观察不到。这可以用表面化学、电性质与二次离子发射的模式来解释:^[4]

$$R^+ \propto e^{(\phi - I_p)/KT}$$

$$R^- \propto e^{(E_A - \phi)/KT}$$

式中: $R^\pm$ ——二次正(负)离子的离化效率

I_p ——该元素的电离能

E_A ——该元素的电子亲合力

ϕ ——表面等效电子功函数

K ——波尔兹曼常数 (1.38×10^{-16} 尔格/度)

T ——表面绝对温度。

公式表明正离子的发射取决于与表面化学状态有关的等效电子功函数和本身的电离能。而负离子的离化效率主要取决于等效电子功函数和该元素的电子亲合力。由于金属的 I_p 高而 E_A 很小或测不出来,非金属的 E_A 大而 ϕ 基本测不到。例如:

$$\text{Ni: } I_p = 7.6 \text{ eV} \quad \phi = 5.15 \quad E_A = 0.3 \quad \therefore R^+_{\text{Ni}} > R^-_{\text{Ni}}$$

$$\text{C: } I_p = 11.2 \text{ eV} \quad \phi = 5.0 \quad E_A = 1.2 \quad \therefore R^-_{\text{C}} \gg R^+_{\text{C}}$$

因此对金属而言: $M^+ > M^-$, 对非金属而言 $M^- \gg M^+$ 。

2. 二次负离子谱中, H^- , C^- , O^- , F^- , Cl^- 等峰的强度很高,而在正离子谱中它们较低或不易观察到,可以认为这些元素的电负性很强,因此,这些元素形成负离子的倾向大。

元 素	F	O	Cl	N	S	C
相 对 电 负 性	4	3.5	3.0	3.0	2.5	2.5

氢的情况比较特殊,它在负离子谱和正离子谱中的强度均高,在负离子谱中更高一些,这可能是由于它电负性不太低(2.1),电离能比较大(13.6 eV),电子亲合力也不算小(0.7)之故。

3. 二次负离子谱中低质量数范围的峰的规律基本相似,如 M^- , M_{12}^- , M_{13}^- , M_{14}^- , M_{16}^- , M_{17}^- , M_{35}^- , M_{37}^- ...在几乎所有的负离子谱中出现,但随轰击时间的延长,这些峰的强度下降,因此说明这些峰大部分属于表面沾污。

4. 二次负离子谱中氧化物有一定规律,对金属氧化物而言,大部分是 $\text{Mo}_2^- > \text{Mo}^- > \text{Mo}_3^-$, 少部分是 $\text{Mo}^- > \text{Mo}_2^- > \text{Mo}_3^-$ 。一般说来 Mo_2^- 要比金属负离子高30~50倍。

在正二次离子谱中,一般金属的规律为: $\text{Mo}^+ > \text{M}_2\text{O}^+ > \text{M}_2\text{O}_2^+ > \text{Mo}_2^+ > \text{Mo}_3^+$...

为了得到负的二次离子谱,我们过去的作法是:(1) 排斥电压由负变正,(2) 样品台电压由正变负,(3) 静电场电压极性转换,(4) 磁场电压极性转换,(5) 转换电极电压由负变正,(6) 塑料晶体电压由接地变正。这样绘出的谱图有拖尾现象,灵敏度也不够高。

目前我们改变了转换电极和塑料晶体上的电压,图4中(b)方式取得比较好的结果:

连接方式	a	b
$V_{pm} (V)$	420	400
二次离子相对强度	10	10

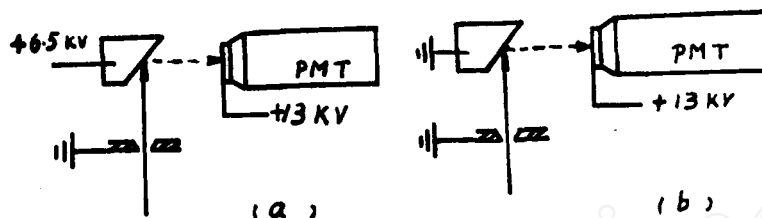


图 4 提高二次负离子灵敏度的实验接法

在(a)接法中由于转换电极加正高压,此时负离子和环境中的杂散电子都被加速,在转换电极上打出二次电子,然后被加速打到闪烁晶体上,信号和噪声同时被放大,在谱图中出现“拖尾”现象。杂散电子来源于真空容器中或由离子打在器壁和接收缝上产生的二次电子。在(b)接法中负离子本身有1500V加速电压,从接收缝到转换电极之间无加速场,杂散电子处于自由漂移状态,这样打在转换电极上的杂散电子大大减少,而负离子在转换电极上打出的电子受到比(a)高+6.5KV电场的加速,因而灵敏度提高约50%,而噪声大大减少,在谱图中的拖尾现象基本消除。现在我们采用了(b)型接法。

采用电子倍增器探测器测量正离子时,阴极为负高压,对正离子有加速作用。检测效率高。但在接收负离子时,若阴极仍为负高压就会对负离子产生减速场,检测效率降低。实验表明阴极最好接地,阳极改成正高压,灵敏度将会增加很多。但这样倍增器和放大器之间必须做较大的改动。

四、二次负离子微分析法的应用

1. 分析污染样品表面吸附物质

由于表面污染物离子与气相离子、基体离子的能量有差别,它们可以用选择电极进行分离。表面污染物数量极少,一般只在几个分子层以下。实验时必须用低束流密度测量。高电负性元素如F、O、Cl、S等在负离子谱中显著,而正在离子谱中几乎观察不到或很小。但在正离子谱中低电负性元素产率高,因此通常都记录正、负二次离子谱以供分析,这对于正确鉴定表面物质极为重要。采用一次束轰击污染过的铝表面,在一开始轰击和轰击一小时之后谱图有所区别,在负离子谱中 Cl^- 、 C^- 、 F^- 、 O^- 强度随轰击时间的延长而下降,在正离子谱中,随轰击时间的延长 C^+ 、 CH^+ 、 Na^+ 、 Ca^+ 、 K^+ 等离子强度下降,这就说明在Al的表面存在着O、F、C、CH、Cl、Na、K、Ca...的污染。

2. 绝缘样品的分析:

对绝缘样品的分析时,一次离子可以采用负离子轰击,也可以采用正离子轰击。二次离子可以采用正离子亦可采用负离子检测,但得到的二次离子谱的特征完全不同。图5是LT-1离子探针采用16Kev的 O^- 离子轰击玻璃样品而得到的玻璃样品二次负离子质谱图。由图中看出此种玻璃含杂质B。

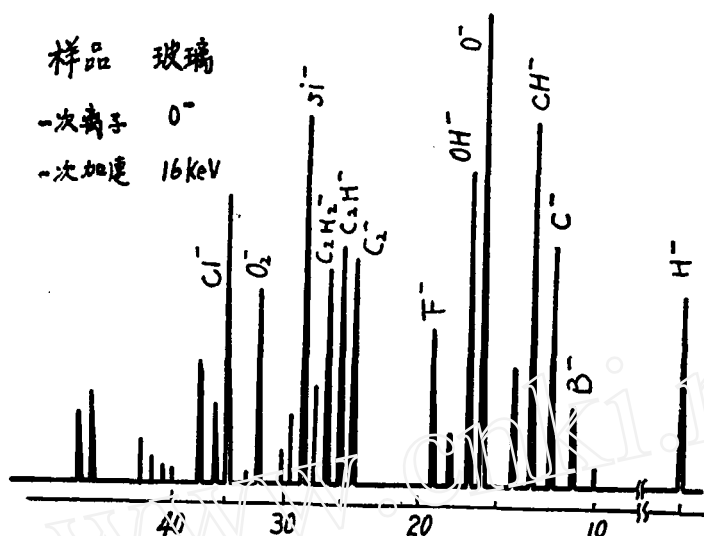


图 5 玻璃样品的二次负离子质谱图

3. 界面杂质的分析:

在晶体管制作过程中, 掺入少量氯化氢的氧化膜(即在 SiO_2 中稍加一点 HCl) 可以得到电学上稳定的氧化膜, 从而使晶体管稳定, 这是由于在 $[\text{Si}-\text{SiO}_2]$ 界面附近的 Cl^- 使 Na^+ 中性化, 从而得到不带电荷的稳定氧化膜。用离子探针测定的结果^[3]表明在 950°C 下生长的膜中, Cl^- 峰在 SiO_2 膜中不存在界面上从而起不了稳定作用而在 1100°C 生成的膜中 Cl^- 的浓度峰处于 $\text{Si}-\text{SiO}_2$ 界面上, Cl^- 分布在界面的两侧, 此时氧化层能起稳定作用。

4. 表面和薄膜方面的应用:

氟的二次正离子产率极低, 几乎不能在正离子谱中观察到, 由于氧和氟的负离子产率很高, 采用二次负离子分析可以得到比较理想的结果。钽片在氢氟酸中阳极氧化后形成 Ta_2O_5 薄膜^[3], 膜厚约 $2000 \text{ \AA}$ 。用二次负离子分析法得到 Ta_2O_5 中所含的氧和氟的纵向浓度分布图表明在氧化膜和钽界面上 O^- 减少, 而 F^- 在氧化膜中减少, 它浓缩在界面层上。

5. 表面单分子层的研究:

对表面单分子层的研究必须采用静态分析法。以表面催化剂的表层分析为例^[3]: 由于催化剂活性或非活性现象大部分发生在最表层, 因此比较分析表面单分子层各种离子的测量强度随时间的变化, 可得到表面层元素的深度分布, 如 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $\text{HC}_2\text{O}^- \cdots$ 离子处于表面单分子层中而 Cl^- 和 O^- 存在于稍深的层中。这个实验用二次正离子分析法是不能获得成功的。

二次负离子分析法还能用于微量杂质分析、各种有机无机固体材料分析、研究金属氧化、腐蚀机理以及分子表面结构等。目前在表面科学的许多部门已得到应用。

参 考 文 献

1. L. Fiermans, J. Vennikand, W. Pekyser "Electron and Ion Spectroscopy of Solids" 1977.

2. M. Bernheim, J. Rebiere, etc "Secondary Ion Mass Spectrometry S I M S II" 1980 P.40.
3. H. A. Storms, Anal. Chem, 49, 2023 (1977).
4. 林卓然 "离子探针质谱微分析的方法问题".
5. 梁野檀、安盛岩雄, "表面分析" 1976

(上接 58 页)

器和计算机占 1/6,基本上反映了质谱学领域的基础理论研究,质谱技术研究及应用研究的成果及发展动向。许多质谱技术如 GC/MS, LC/MS, MS/MS, 正负离子化学电离等又有了新的发展,而且应用愈来愈广泛。在新仪器方面引人注目的是快速原子轰击电离(简称 FAB)、气相色谱—质谱—计算机联用的三段四极质谱计(简称 TQS),气相色谱与付里叶变换质谱计联用(简称 GC/FTMS)。

快速原子轰击电离是一种新的电离技术,采用共振电荷交换原理,由 Ar^+ 产生一中性 Ar 原子束,能量达 2—6KeV,轰击样品使其电离。这种方法不仅能得到强的分子离子峰,还能得到与结构相关的裂片信息。特别适于高分子量热稳定性差或极性化合物的分析。FAB 源产生的离子束稳定性足够进行精确质量测定,可得到高分辨质谱,也可进行所有类型的亚稳扫描以分析复杂的混合物。这种技术将很快地在各种商品质谱计上被采用。三段四极质谱计是由 Finnigan 公司在其 4000 型色谱—质谱—计算机联用系统中再加二段四极滤质器成为三段四极滤质器,第一段和第三段作为质量分离用,而中间第二段作为碰撞室,其原理与磁式 MS/MS 类似,对混合物不分离直接进行分析,无论电子轰击电离或正负离子化学电离与 MS/MS 联用都可提供化学结构的特殊信息,有三种方式,即由子离子寻找母离子;由母离子寻找子离子;还有检测中性裂片的丢失。最后这种方式对官能团的检测是很有用的。气相色谱与付里叶变换质谱的联用,由于气相色谱联用向着高分辨、高灵敏度、高温发展,越来越多地使用毛细管柱(近年来又发展了新型弹性石英毛细柱),并与高分辨质谱联用,因毛细管色谱出峰很快,而高分辨质谱需要足够的采样收集时间,付里叶变换质谱可解决这一问题,即在高分辨时可快速采样。更因付里叶变换质谱本身的许多特点,因此气相色谱与它联用是很有发展前途的。

在应用研究方面,有机质谱愈来愈广泛地深入到各个领域,可以看出目前生物化学、环境化学、药物化学等是有机质谱的主要应用领域,其他方面的应用亦在不断发展。

82 年美国质谱年会将于 5 月 24 日至 29 日在檀香山召开。

(苏焕华)