

# 离子探针灵敏度的研讨

王 理 叶 涛 王淑慧 魏耀荣

(中国科学院科学仪器厂)

〔摘 要〕 本文讨论了离子探针的检测灵敏度及其主要影响因素, 比较了几种仪器的二次离子传输效率。

离子探针质谱微分析仪是近十多年才发展起来的一种固体微区成份分析仪, 它在物质的微区、表面和深度的成份分析方面具有独特的性能。目前, 提高这种仪器的灵敏度是非常重要的。下面从理论比较和实际测试两方面阐述有关灵敏度的一些基本问题。

## 一、相对检测灵敏度的计算

在离子探测器上测到的给定元素的二次离子流强 $i_s$ 与一次流强 $i_p$ 、二次离子产额 $S$ 、仪器的传输率 $\eta$ 、该元素的浓度 $c$ 以及同位素丰度比 $a\%$ 有如下的关系:

$$i_s = i_p \cdot S^+ \cdot \eta \cdot c \cdot \left( \frac{a}{100} \right) \quad (1)$$

现有离子探针基本上都是用冷阴极双等离子源, 其亮度为 $100 \sim 300$ 安/厘米<sup>2</sup>·立体角, 因此对于直径为 $500 \mu\text{m} - 200 \mu\text{m}$ 范围的大斑点, 一次束流强 $i_p$ 达到 $10^{-6}$ 安是很容易的, 对于直径为 $2 \mu\text{m}$ 的小斑点, 其流强 $i_p$ 也能达到 $10^{-9}$ 安。

二次离子产额 $S^+$ , 一般是随被溅射元素的不同而不同, 随轰击离子的质量和能量的增加而增加, 还与轰击离子种类有关。用 $O^+$ 代替 $A^+$ 作为轰击离子或者在样品区域局部漏氧都能使二次离子产额大大增加, 据Almen和Bruce<sup>[1]</sup>的实验结果表明其灵敏度增加了 $10 \sim 15$ 倍。Beske的实验证明不同的纯元素,  $S^+$ 相差最大约750倍<sup>[2]</sup>。Schelten发现不同基体中杂质的溅射也存在基体效应<sup>[2, 3]</sup>。基于这些原因, 现有离子探针大都采用硅中硼的标样来测定仪器的灵敏度。样品为纯硅材料, 用能量为 $16 \text{ keV}$ 的 $O^+$ 作一次离子, 测得二次离子 $Si^+$ 约为 $12\%$ 左右。样品为硅中含硼, 硼的浓度为 $3 \times 10^{19}$ 原子/ $\text{cm}^3$ 测得 $^{28}Si^+$ 离子和 $^{11}B^+$ 离子的强度比为 $I_{28Si^+} / I_{11B^+} = 2460$ , 由此可算出二次离子 $S_B$ 约为 $9\%$ 。准确地测量 $S$ 值是很困难的, 因为除了上述因素外, 它还受一次束入射角以及晶体取向的影响。但我们采用的测试方法对于Al、Si、Ti、B这类二次离子产额较高的纯元素来说, 可以认为所测得的 $S$ 值的准确度还是比较好的。仪器传输率 $\eta$ 对 $i_s$ 的估算不会产生大于数量级的影响, 不同的仪器, 其 $\eta$ 值差别很大。 $\eta$ 表达式如下:

$$\eta = eT \quad (2)$$

式中 $e$ 是二次离子的引出效率,  $T$ 是质量分析器的穿透率。

日本IMA-2离子探针为了获得较高的离子引出效率, 二次离子引出电极是放在紧靠样品

1982年6月12日收

的地方,并且加上了引出电压(图1),另外还加了Pierce电极,其结果使二次离子流的引出效率提高了80倍。从IMA-2离子探针的有关资料,可以估算其 $\eta$ 为0.6%。

美国ARL实验室研制的IMMA型离子探针的引出系统(图2)中增加一个推极,大大提高了引出效率。另外在进入质谱计前,二次离子通过一个einzell透镜进行聚焦,使进入质谱计的流强增大约八倍。该仪器的传输率估算为1.2%。

我国的LT-1离子探针的引出系统由一个推极、一个 $30^\circ$ 的吸极和一个屏蔽电极组成(图3)。分析正离子时,样品处于正电位,推极电位高于样品电位。分析负离子时,样品处于负电位,推极电位比样品电位更低,吸极电位为零。一次离子束的落点紧靠吸极处,二次离子在引出场的推拉作用下与一次离子束成 $50^\circ 30'$ 的角度进入 $\beta$ 透镜,二次离子流强度与推极电压和偏转电压的关系见图4和图5。

从图4可以看出这种引出系统中一次束的落点位置对二次束流强影响很大。从图5看出在样品电压为1500伏时,推极电压为2100伏左右,二次束流强最大。

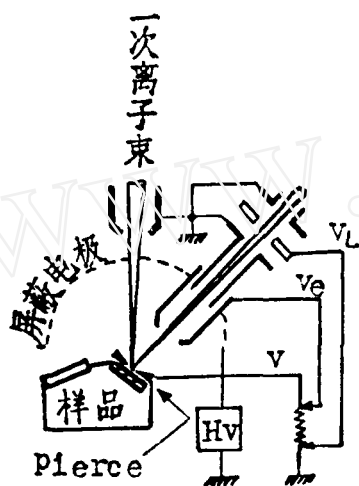


图1 IMA-2型离子探针的二次离子引出系统

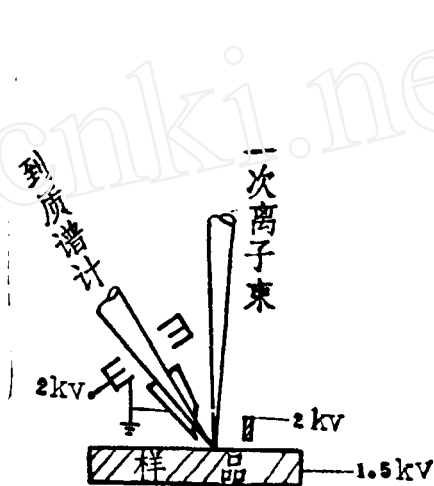


图2 IMMA离子探针的引出系统

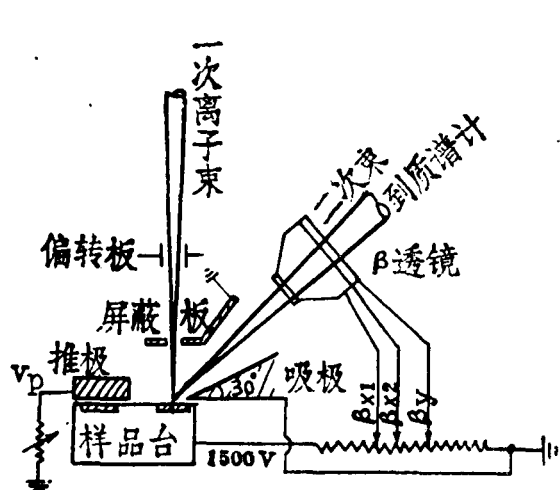


图3 LT-1离子探针的引出系统

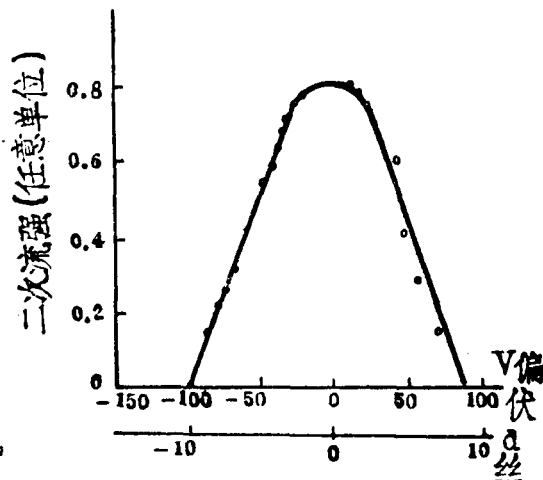


图4 二次离子流强与偏转电压的关系

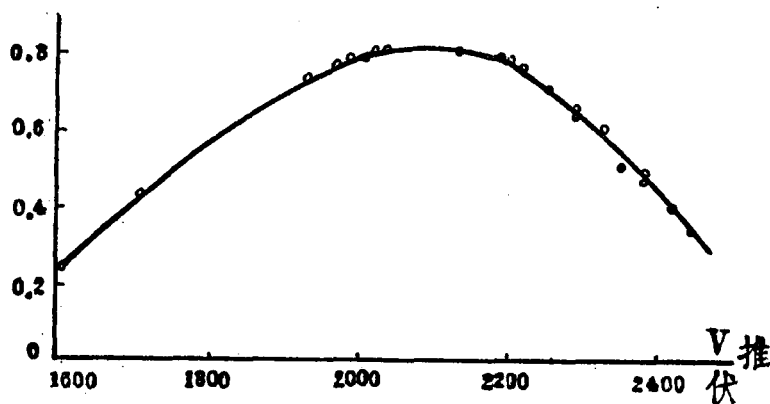


图5 二次离子流强与推极电压的关系

$\beta$ 透镜是在轴对称透镜的基础上加入了一个不完全的四极透镜,其作用是使 $\beta$ 方向的离子束变成平行束,而在 $\alpha$ 方向对离子束不起作用,以便与质量分析系统相匹配。

LT-1离子探针是采用柱状电极组成的静电场,在 $y$ 方向上对离子束没有聚焦作用,采用8mm高度的接收缝时,流强损失超过一个数量级。采用 $\beta$ 透镜后,在 $y$ 方向的束高基本上压缩到8mm,实测数据表明, $\beta$ 透镜的采用使流强增加10~15倍之多。用能量为16Kev的 $O^+$ 离子轰击纯硅材料测得其传输率约为10% (表1)

表1 LT-1的传输率

| Si样品上<br>一次流强<br>(A) | 静电板上<br>极板上Si<br>二次流强<br>(A) | $\beta$ 缝全关时<br>$\beta$ 缝上Si的<br>二次流强<br>(A) | $\beta$ 缝全开时<br>$\beta$ 缝上的Si<br>二次流强<br>(A) | 转换电极<br>上 $^{28}\text{Si}$ 流强<br>(A) | 引出<br>效率<br>e | 质谱计<br>穿透率<br>t | 总传<br>输率<br>$\eta$ | 备 注 |
|----------------------|------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------|---------------|-----------------|--------------------|-----|
| $5.2 \times 10^{-7}$ | $1.2 \times 10^{-8}$         | $1.1 \times 10^{-8}$                         | $4.5 \times 10^{-9}$                         | $5 \times 10^{-9}$                   | 21%           | 46%             | 10%                |     |

从表1看出LT-1离子探针的传输率 $\eta$ 比美国的IMMA大8倍,比日本的IMA-2大17倍。

在已知 $S^\pm$ 和 $\eta$ 的情况下,最小可检浓度 $C_{\min}$ ,即仪器的灵敏度可用下式计算

$$C_{\min} = \frac{i_{\min}}{i_p \cdot S^\pm \cdot \eta \cdot \left( \frac{a}{100} \right)} \quad (3)$$

式中 $i_{\min}$ 是离子探测器最小可检离子流,主要由探测器的噪声所决定。目前探测器的 $i_{\min}$ 值为 $10^{-7} \sim 10^{-22}$ 安。LT-1离子探针的探测器采用了灵敏度较高的闪烁探测器,检测弱离子流时, $i_{\min}$ 为 $1 \times 10^{-16}$ 安,但在强流轰击后噪声本底增大, $i_{\min}$ 变大。现假定 $i_{\min} = 3.2 \times 10^{-17}$ 安(比实际情况偏大),可得到LT-1离子探针的检测灵敏度为:

$$C_{\min} = \frac{3.2 \times 10^{-17}}{1 \times 10^{-6} \times 0.09 \times 0.25 \times \left( \frac{80}{100} \right)} \approx 2 \times 10^{-11}$$

## 二、样 品 分 析

我们对 Cr18Ni9Ti 不锈钢进行了二次负离子质谱分析, 一次离子束为  $\text{Ar}^+$  离子, 能量为 16keV, 分析室真空度  $1 \times 10^{-6}$  托, 结果见图 6, 其成份与文献<sup>[4]</sup>介绍的结果(图 7)大致相同。一次负离子谱峰对于高负电性元素如 O、F 和 Cl 的分析是很有利的。但许多元素的二次负离子强度与正离子强度相比是很弱的, 如果仪器的检测灵敏度不高, 二次负离子谱峰就相当少, 大部分谱峰仅反映了样品的污染和样品表面吸附的有机分子离子(文献<sup>[4]</sup>的标准合金钢二次负离子谱就是这样)。

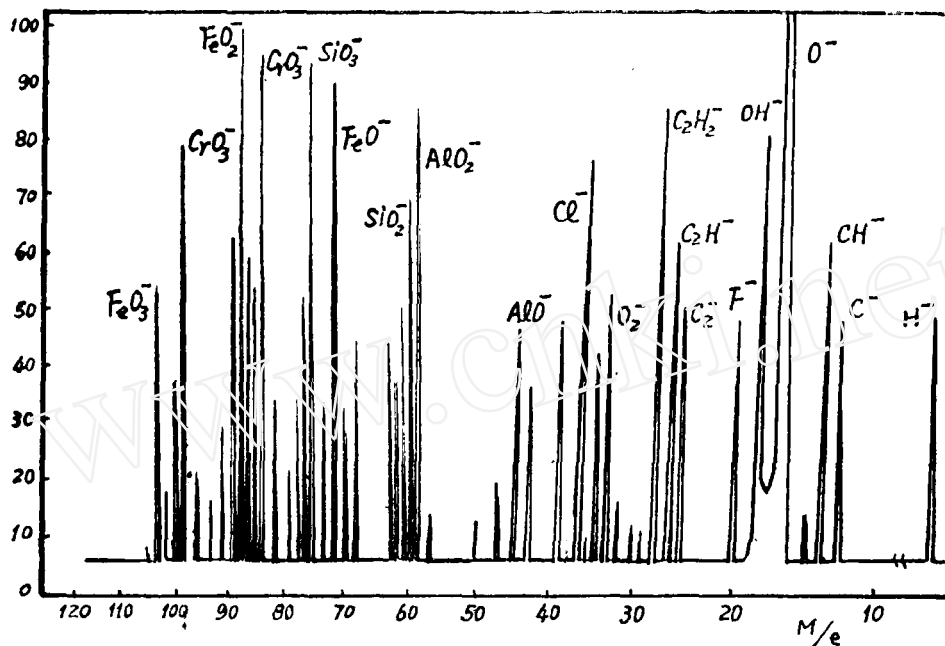


图 6 LT-1离子探针得到的不锈钢的二次负离子谱

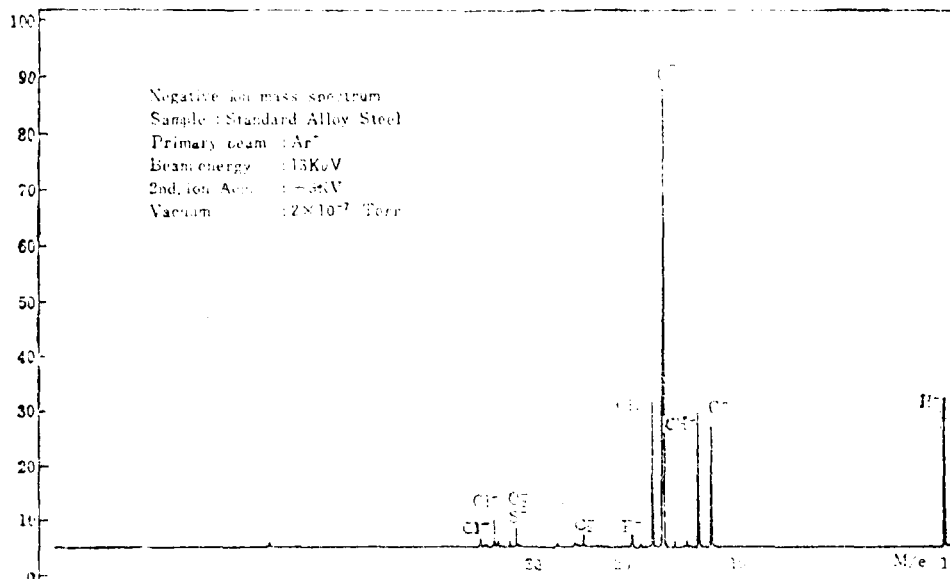


图 7 IMA-2离子探针得到的标准合金钢的二次负离子谱

我们对三种含碳量不同的钢铁中的碳进行了二次正负离子分析, 分析时一次束流、束斑等实验条件基本相同, 得到了如图 8 所示的碳的校正曲线。

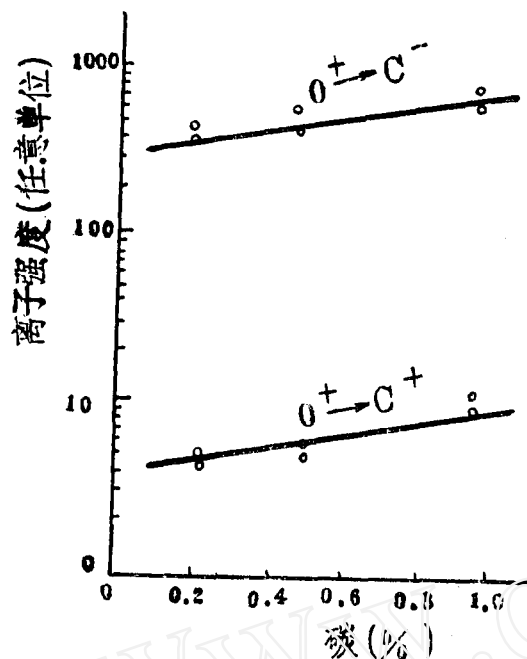


图 8 LT-1离子探针得到的碳校正曲线

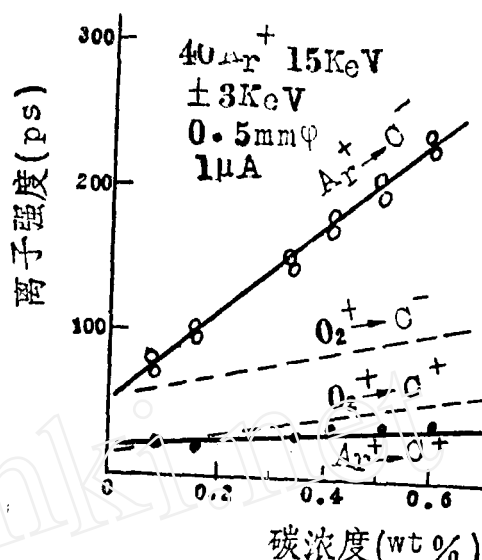


图 9 IMA-2离子探针得到的碳校正曲线

图 9 是用 IMA-2 离子探针<sup>[5]</sup> (采用负离子的全离子强度监视法) 得到的钢铁中碳元素的校正曲线, 与图 8 相比其灵敏度低一个数量级。分析其原因, 主要是 IMA-2 的离子探测器是电子倍增器, 第一倍增极处在负高压 ( $-V_p$ )。测负离子时, 离子被减速, 能量降低, 电子倍增器增益下降, 因而探测器灵敏度降低。电子倍增器也可用正高压供电提高增益, 但因阳极处在高电位, 不便与直流放大器相接, 一般很少采用。

我们在 LT-1 离子探针上做过类似的实验, 不改变离子探测器供电方式测到二次负离子的灵敏度降低了一个数量级以上。

目前法国 IMS-3f 离子探针的灵敏度最高, 对硅中含硼的检测灵敏度为 0.2 ppb。虽然它的传输率并不很高 (百分之几), 但是离子探测器的最小可检流强比 LT-1 离子探针小 2—3 个数量级。改善 LT-1 离子探针的离子探测器的灵敏度, 可使仪器灵敏度进一步提高。

### 参 考 文 献

- (1) O. Almen and G. Bruce, Nucl. Instrum. Methods, 11 (1961) 279
- (2) H.E. Beske, Z Naturforsch 22a (1969) 459
- (3) J. Schelten, Z Naturforsch 23a (1968) 109
- (4) S. Aoki, M. Fujiword, M. Yano, T. Hirano, Y. Nakajima, T. Kondo and H. Tamura, proceedings of the sixth international conference on X-ray optics and microanalysis
- (5) 佐藤公隆、角山浩三 应用物理第 45 卷第 9 号 (1976) 828 (2)
- (6) By Charles A. Evans, JR. Advances in Mass Spectrometry Vol. 5 p. 436

〔7〕 イオンマイクロアナライザの開発とその応用に関する研究

〔8〕 マイクロアナリシス機器とその通用界限 島津评论昭和50年3月

## A Discussion about Sensitivity of IMMS

Wang Li, Ye Tao, Wang Shuhui and Wei Yuerong

(Scientific Instrument Factory, Academia Sinica)

### Abstract

In this paper, the detection sensitivity of ion microprobe mass analyser and the main influence factors have been discussed. The transmission efficiencies of different instruments have been compared.

## 多国仪器仪表展览会

由中国仪器仪表学会、多国仪器仪表学术会议和香港新鸿基国际服务公司联合举办的多国仪器仪表展览会于四月十二日至十八日在上海展览馆举行。包括我国在内的十多个国家的几百家仪器仪表公司和企业厂商参加了这次展览。英国 VG 仪器集团公司、美国 Finnigan-Mat 质谱公司展出了他们近期的质谱商品仪器。

VG 集团公司展出的仪器有带数据系统的 7070EHF 型高场强中等分辨本领有机气相色谱质谱联用的双聚焦质谱计、SIRA 9 型气体同位素比值质谱计、354 型固体同位素比值质谱计、M 8—80 型适于工业流程分析和环境监测的气体分析质谱计以及 ESCALAB MK 2 型表面分析仪。Finnigan Mat 质谱公司展出的仪器有 TSQ—45 型四极 GCMS 质谱计、8230 型高分辨本领有机 GC—MS 双聚焦质谱计、251EM 型气相同位素比值质谱计和 261 型固体同位素比值质谱计等。此外，英国 Kratos 公司也展出了一台表面分析仪。

展览会期间，各地派来了有关的技术人员，一些单位与外商进行了技术和贸易接触，这些厂商也都分别为推销他们的商品仪器举行了有关的小型技术座谈会，介绍他们的仪器性能、特点和用途。

综合观察这次展出的仪器，可以看出，代表质谱技术发展前沿的有机质谱仪器充分利用了近期质谱技术发展中开创的新电离技术（例如 FAB 等）和分析手段，努力达到更高的质量数范围和更快的扫描速度，并使 MS—MS 串列质谱分析技术商品化。另外，联用的计算机技术和软件功能也在不断地发展。

(陈贺能)