

## 二次离子质谱无标样定量分析方法的探索

方培源, 曹永明

(复旦大学材料科学系 上海 200433)

### The Exploration for Possibility of Quantitative Analysis without Standards by SIMS

FANG Pei-yuan, CAO Yong-ming

(Materials Science Dept., Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract:** Conventional quantitative analysis of SIMS is based on the calibration with standards. In this paper, some impurities in Aluminum bulk material were quantitatively analyzed using natural abundance of the isotope and known relative secondary ion yield of the elements. The analysis results are compared with the results of other quantitative analysis techniques, such as atomic emission spectrometer and glow discharge mass spectrometer (GDMS).

**Key words:** relative secondary ion yield; quantitative analysis; isotope

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2006)增刊-15-02

二次离子质谱法具有检测灵敏度高, 质量分辨率高, 能分析元素周期中包括氢在内的所有元素及其同位素, 也可以进行微区微量杂质元素的检测和深度分布的剖析等优点, 因而受到人们的高度重视。但至今还没有找到一个理论模型, 能比较成功地解释样品受到一次离子束轰击时, 基体效应等各种因素对二次离子产额影响。因此二次离子质谱法的定量分析问题始终没有得到圆满的解决。

本课题将采用质谱界所公认的同位素丰度比以及已知的各元素的二次离子产额, 进行铝材料中一些杂质的无标样定量分析。然后与工业界广泛采用的“直读光谱仪”原子发射光谱进行检测以及辉光放电质谱法等其他方法的测试结果进行比对, 探讨二次离子无标样定量分析的

可行性, 为一些要求不高, 又迫切需要了解材料中各组分大概比例的样品进行 SIMS 剖析。

### 1 二次离子质谱法的定量分析

根据二次离子质谱法的三大功能, SIMS 的定量分析可以分为定量成分分析(只针对体分布材料), 定量深度分析和定量图象分析。比较实用的是定量成分分析和定量深度分析。其中定量成分分析是定量分析的基础。定量成分分析的工作又可分成两类: 一类是以物理模型为依据的半经典计算方法, 另一类是以标准样品为基础的灵敏度因子校正法和校准曲线法。目前, 人们在应用二次离子质谱法进行定量分析时, 更倾向于使用灵敏度因子校正法和校准曲线法, 因为这种定量分析方法操作起来相对比较方便, 也不涉

及二次离子产生的具体模型,只需要有一个已知待测元素浓度的样品作标样进行对比分析。但标样的制备需要具备特殊的条件,目前在微电子领域主要采用离子注入方法制备相应的标样。本课题所探索的是利用已知的二次离子相对产额的实验数据,对金属铝中几种杂质元素进行无标样定量分析。

## 2 实验与结果

实验所使用的样品是由符合日本 JIS H5302 标准的牌号为 ADC12 的铝合金锭切片试样,分别用直读光谱仪,辉光放电质谱仪(GDMS)以及二次离子质谱仪(SIMS)进行检测。

由于辉光放电质谱(GDMS)分析大多数元素的 RSF 在 3 倍以内,因此 GDMS 半定量分析也不会有数量级上的误差。

SIMS 分析过程中,各元素的二次离子产额差异非常明显。本课题利用已知的各元素二次离子相对产额  $Y$ (参考文献[1],并以铝(Al)的相对产额进行归一化  $\langle Y \rangle$  处理(见表 1)。

表 1 以 Al 为基准归一化后的相对产额  $\langle Y \rangle$

Table 1 Normalization of relative secondary ions yield for Al

	Mg	Al	Si	Mn	Fe	Cu
Y	Y1.1E6	7.0E5	5.5E5	6.5E5	3.5E5	3.7E4
$\langle Y \rangle$	1.57	1	0.58	0.93	0.50	0.08

由 SIMS 测得的各元素某一同位素(例如  $^{24}\text{Mg}^+$ ,  $^{27}\text{Al}^+$ ,  $^{28}\text{Si}^+$ ,  $^{40}\text{Ca}^+$ ,  $^{52}\text{Cr}^+$ ,  $^{55}\text{Mn}^+$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{63}\text{Cu}^+$ )的二次离子强度  $i_i$ ,利用同位素自然丰度比计算得到该元素全同位素所有的二次离子强度  $I_i$ 。然后通过  $I_i/\langle Y \rangle$  得到该元素原子浓度  $C_i$ 。最后得到各元素在试样中所占的百分比浓度(表 2)

在表 3 中列出了同一样品三种分析方法(直读光谱法, SIMS, GDMS)的实验结果。

通过对比, SIMS 的无标样定量分析的结果相对于直读光谱以及 GDMS 的分析结果还是比较接近的。因此,可以为一些要求不高又迫切需要了解材料中各组分大概比例的样品进行 SIMS 定量剖析。

表 2 各元素的百分比浓度

Table 2 Percent of concentration

	Mg	Al	Si	Mn	Fe	Cu
ii	9.925E6	5.370E9	1.362E8	3.134E6	1.428E7	5.838E6
丰度比	79.0%	100%	92.2%	100%	91.7%	69.2%
Ii	1.256E7	537.0E7	14.77E7	0.313E7	1.557E7	0.844E7
Ci	0.8E7	537.0E7	25.77E7	0.337E7	3.114E7	10.55E7
浓度/%	0.138 5	92.97	4.462	0.058	0.539 2	1.827

表 3 直读光谱法、GD-MS 和 SIMS 的实验结果比较

Table 3 SIMS in comparison with GD-MS and SSAES

	Mg	Al	Si	Mn	Fe	Cu
标准数值	$\leq 0.3$	余量	9.6~12	$\leq 0.5$	$\leq 1.3$	1.5~3.5
SIMS	0.138 5	92.97	4.462	0.058	0.539 2	1.827
GDMS	0.108 6	85.78	12.43	0.120 4	0.488 5	1.192
直读光谱	0.163 5	85.43	10.78	0.213	0.815 1	1.580

## 参考文献:

[1] A. Bennighoven. Secondary Ion Mass Spectrometry[M]. JOHN WILEY & SONS, 1987. 224.  
 [2] R G Wilson. Secondary Ion Mass Spectrometry [M]. JOHN WILEY & SONS, 1989.  
 [3] F. Adams, R. Gijbels, R. Van Grieken 编, 祝大昌译, 无机质谱法[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1993.

[4] 赵墨田, 曹永明, 陈刚, 等. 无机质谱概论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 112-118.  
 [5] 周华. 质谱学及其在无机分析中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1986.  
 [6] 华中一, 罗维昂. 表面分析[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1989.  
 [7] 查良镇. 第一届全国二次离子质谱学会议集[M]. 北京: 清华大学, 1993.