

再论离子探针灵敏度的检验

王 理

(中国科学院科学仪器厂)

〔摘要〕本文从不同角度进一步探讨了离子探针灵敏度的检验。文中提供的理论研究、国外作者的实验结果和在国产LT-1A型离子探针上所作的大量实验都是很有用的。据此我们认为文献〔2〕的结论是不对的。

引 言

随着科学技术的不断发展,对各种材料的纯度要求越来越高。因此检测杂质浓度为ppb量级的痕量成份就成为分析工作者经常遇到的一项难题。

为了测定高纯物质中的微量元素,人们使用了各种各样的分析方法,离子探针分析法就是其中之一。对于这样高灵敏度的检测要作到正确无误,首先必须对所使用仪器的灵敏度指标进行严格的鉴定。我们在文献〔1〕中曾对此进行过一些研讨,并介绍了经常使用的不用标样而确定仪器灵敏度的简便方法。本文结合最近所作的几个新的实验进一步论证这个问题。

实 验 结 果 和 讨 论

文献〔2〕提供了一个高分辨离子探针的实验结果。该仪器一次离子束部分是采用IMA-2的原系统,二次束部分是一个新设计的高分辨二级双聚焦质谱计。一次离子束使用8keV的 O^+ 离子,束流强度为 $10\mu A$ 、真空度 1×10^{-6} 托。轰击Si中B样品(P型 $20\Omega cm$),得到了B信号和Si信号之比为 $B^+/Si^+ = 5 \times 10^{-7}$ (图1)。作者由此得出结论,认为从图1的结果来看仪器的灵敏度达到10ppb。

文献〔3〕提出了验收离子探针仪器的基本要求是灵敏度指标保证50ppb(Si中B),力争25ppb,信噪比应达到 $Si^+/\Delta N = 1 \times 10^7$ 。

针对上述的实验结果和要求,我们在LT-1A离子探针上使用30ppb的Si中B标样反复实测,测试也采用了几个微安的一次 O^+ 离子、真空度为 1×10^{-6} 托,得到了如图2所示的Si中B灵敏度质谱图。从图看出B信号和Si信号之比为 $B^+/Si^+ \approx 5 \times 10^{-9}$,用Si中B标样的 B^+ 信号的强度来算灵敏度近于10ppb。如果把图1和图2进行对比,就能看到几个明显的差异:

(1) 图1的 B^+ 离子峰很高,而 $^{29}Si^{3+}$ 离子峰却完全看不到。图2的 B^+ 离子峰并不

1986年3月11日收

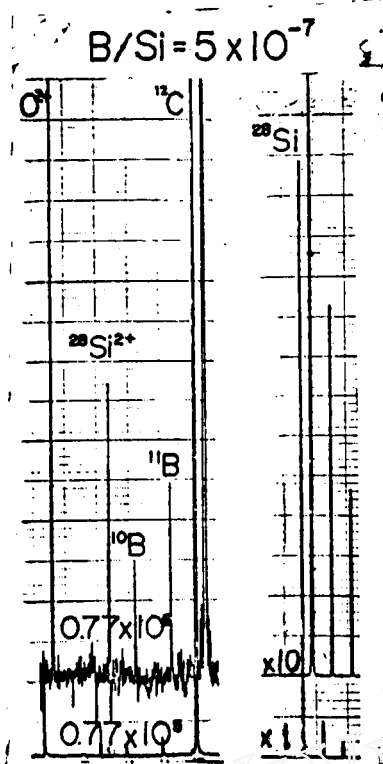


Fig. 4. Optimum analytical sensitivity (10 ppb)

图1 最佳检测灵敏度测试图^[2]

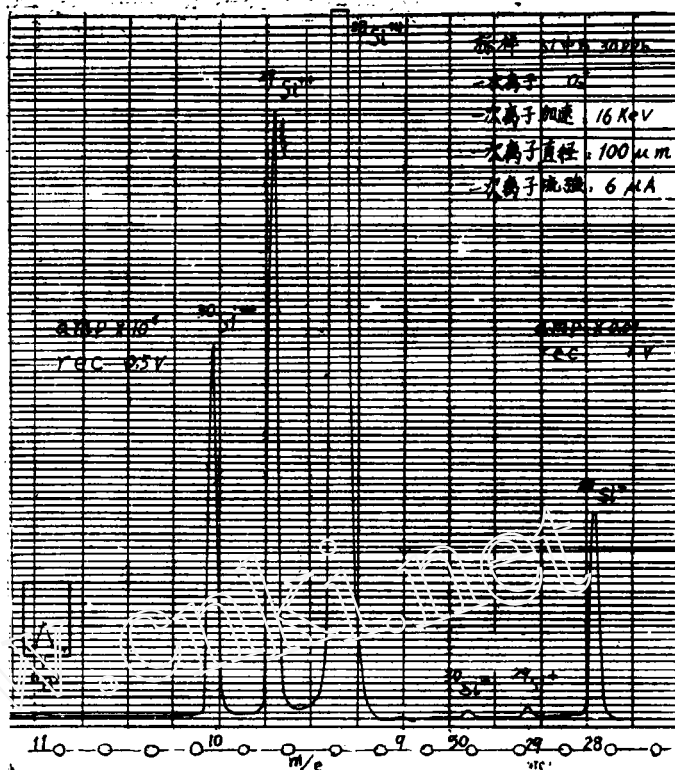


图2 LT-1A离子探针的Si中B灵敏度质谱图

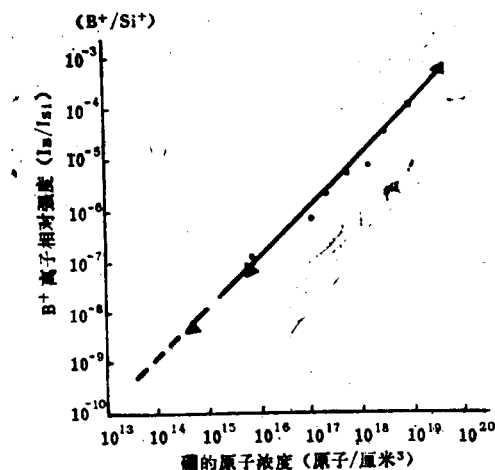


图3 硅中硼校正曲线图

高, 而 $^{29}\text{Si}^{3+}$ 几乎是噪声的1000多倍, $^{29}\text{Si}^{3+}/\Delta N \approx 1 \times 10^3$

(2) 图1的 $^{28}\text{Si}^{3+}$ 只比 B^+ 离子稍高一些(原图中误写为 $^{28}\text{Si}^{2+}$, 高不到一倍), 而图2的 $^{28}\text{Si}^{3+}$ 差不多是 B^+ 的3~4个数量级。

这样大的差异说明其中的一个图肯定有问题, 为了进一步证实我们的看法, 除反复进行测试外, 还从文献[4]中看到一张非常有用的硅中硼校正曲线图(图3)。图中Si中B离子的相对强度和B浓度存在着很好的直线关系, 并可看出 $\text{B}^+/\text{Si}^+=5 \times 10^{-7}$ 的点正好对应B的原子浓度为 5×10^{16} (原子/厘米³)。这个原子浓度的值也就是Si中B的杂质为1000ppb (每立方厘米的Si原子数为 5×10^{22}), 由此可见,

若得到Si中B相对强度为 5×10^{-7} , 灵敏度也只达到了1000ppb而不可能是10ppb。

可惜的是该图中最低B浓度的实验点只作到约 8×10^{15} 原子/厘米³, 我们在LT-1A离子探针上反复进行了更低B浓度点的测试, 测试中尽量避免表面沾污的影响。测试结果补画于

图3(三角形的点), 我们的实验点和该图非常一致(虚线部分是我们对原图直线的延长)。从图看出, 对于10ppb的Si中含B样品(B的原子浓度为 5×10^{14} 原子/厘米³)能够得到B离子的相对强度为 $B^+/Si^+ = 5 \times 10^{-9}$ 。这个数值和图2的实验结果完全一致, 进一步说明图1的 $B^+/Si^+ = 5 \times 10^{-7}$ 不可能得到10ppb的Si中B检测灵敏度。

另外, 对于10ppb的Si中B样品, 仪器刚好可检时

$$^{11}B^+/\Delta N = 2$$

$$^{28}Si^+/\Delta N = ^{28}Si^+/B^+ \cdot B^+/\Delta N = 2 \times 10^8 \times 2 = 4 \times 10^8$$

文献〔3〕提出仪器要力争达到25ppb的Si中B检测灵敏度, 我们认为其信噪比 $^{28}Si^+/\Delta N$ 也必须大于 1×10^8 , 只有 1×10^7 的信噪比是远远不够的。

文献〔1〕中的 $^{28}Si^+/\Delta N$ 也能由图1直接算出约为 9×10^6 , 从这一点看图1所得到的灵敏度也只接近1000ppb, 而远远达不到10ppb。

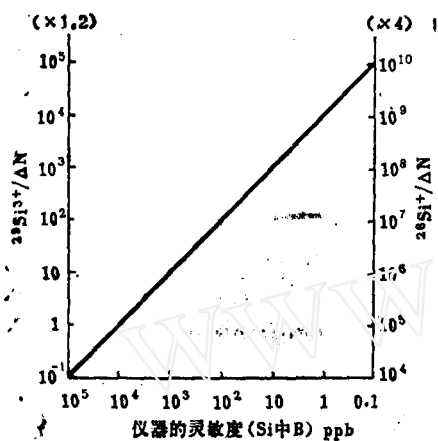


图4 仪器的检测敏屏度(Si中B)与二次Si离子强度的关系。

另外, 根据我们的实验也可进一步看到如果用大于7—8 keV的一次O⁺离子束轰击纯硅样品, 那么多电荷离子信噪比 $^{29}Si^{3+}/\Delta N$ 必然也和仪器的检测灵敏度有着固定的比例, 根据实验结果能得到图4所示的关系。

应该说右侧 $^{28}Si^+/\Delta N$ 的标尺是没有条件的, 而左侧 $^{29}Si^{3+}/\Delta N$ 的标尺只是对于大于7~8 keV的O⁺离子轰击条件下的一个近似数据, 但是在谱图分析中仍有其方便之处。由图可以看出, 要想仪器有10ppb的Si中B检测能力, 多电荷离子的信噪比 $^{29}Si^{3+}/\Delta N$ 也必然要达到约 1×10^3 。而图1的 $^{29}Si^{3+}$ 已经淹没在噪声中, 可从 $^{28}Si^{3+}$ 计算出 $^{29}Si^{3+}/\Delta N$ 的值约为0.3, 这离开 10^3 更远, 如果只从这一点看, 仪器的灵敏度约在10ppm以下, 不可能达到10ppb。

那么, 文献〔2〕(图1)是怎样得出仪器达到了10ppb的检测灵敏度, 看来唯一的可能是所使用的标样是硼含量约为30ppb的硅中硼标样(20Ωcm的P型硅), 由于看到了明显的 $^{11}B^+$ 离子峰, 作者大概就由此得出结论而忽略了上述三方面存在的矛盾。

综上所述, 图1所表示的10ppb的检测灵敏度是有问题的, 而图2所表示的10ppb的硅中硼检测灵敏度是真实可靠的。这和它在现有离子探针仪器中具有最高的二次离子传输率比较一致〔5〕。

结 束 语

通过上面的实验和讨论, 可以得到如下结论:

(1) 离子探针仪器的灵敏度指标完全可以用纯硅样品的信噪比 $Si^+/\Delta N$ 来确定, 在很多情况下, 它要比利用微量杂质的Si中B标样可靠, 要具有10ppb的Si中B检测灵敏度, 其信噪比 $Si^+/\Delta N$ 应达到 4×10^8 。

(2) 离子探针的灵敏度达到10ppb量级时, 若用10ppb的Si中B标样来测试, B^+ 离子的相对强度 B^+/Si^+ 应达到 5×10^{-9} 。若得到比此大得多的 B^+ 离子的相对强度时, 只能说明标

样中实际的硼浓度过高,这除了标样浓度不准之外,更大的可能就是由于各种沾污的影响。实际分析操作中仔细地排除这种沾污干扰是非常重要的。

3. 在使用8 keV以上的O⁺离子轰击时,仪器的灵敏度如能达到10ppb (Si中B),那么硅的多电荷离子²⁹Si³⁺也必须大于噪声起伏 ΔN 2~3个数量级,²⁹Si³⁺离子峰不出现只能说明仪器的灵敏度不高于1 ppm。

4. 只要标样浓度可靠准确,并采用了正确的测试方法,那么,由标样标定的灵敏度数据应该和由信噪比计算得出的灵敏度数据大致相同。

参 考 文 献

1. 王 理、叶 涛、魏耀荣,“仪器仪表学报”,第5卷,第2期,131页(1984)
2. S. Taty, M. Suzuk, H. Suyama and I Kanomata Int. J, Mass Spectrom, Ion Phys., 27, 63—67(1978)
3. IMA-2验收标准。
4. 染野檀、安盛岩雄,“表面分析”,讲谈社,102(1977)
5. 王 理、叶 涛、王淑慧、魏耀荣,“质谱学杂志”,4,2,45(1983)

Rediscussion on Sensitivity Check of IMMA

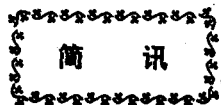
Wang Li

(Scientific Instrument Factory, Academia Sinica, Beijing)

Received 11, Mar. 1986

Abstract

This paper rediscussed the sensitivity check of IMMA at a different angle. The theoretical research, the external experimental diagram and a lot of new experiments by the LT-1A Ion Microprobe Mass Analyzer made in China, are all very useful. From the above we do not think that the conclusions of literature (2) is correct.



简 讯

VG7070 质谱仪用户协作组召开第二次会议

VG7070质谱仪用户协作组第二次会议于1987年9月18日至19日在西安3513厂召开。本次会议是由VG公司用户和KYKY(中科院科仪厂)用户联合召开的,14个单位的17名代表出席会议。会议交流了各自的情况,着重讨论了保修期后的仪器维修问题,通过了协作组章程,改选了正、副组长,还讨论了1988年第三次会议将着重交流仪器非常用功能的开发利用和提高常用功能的经验,并拟举办计算机软硬件学习班。

(李宝灵)