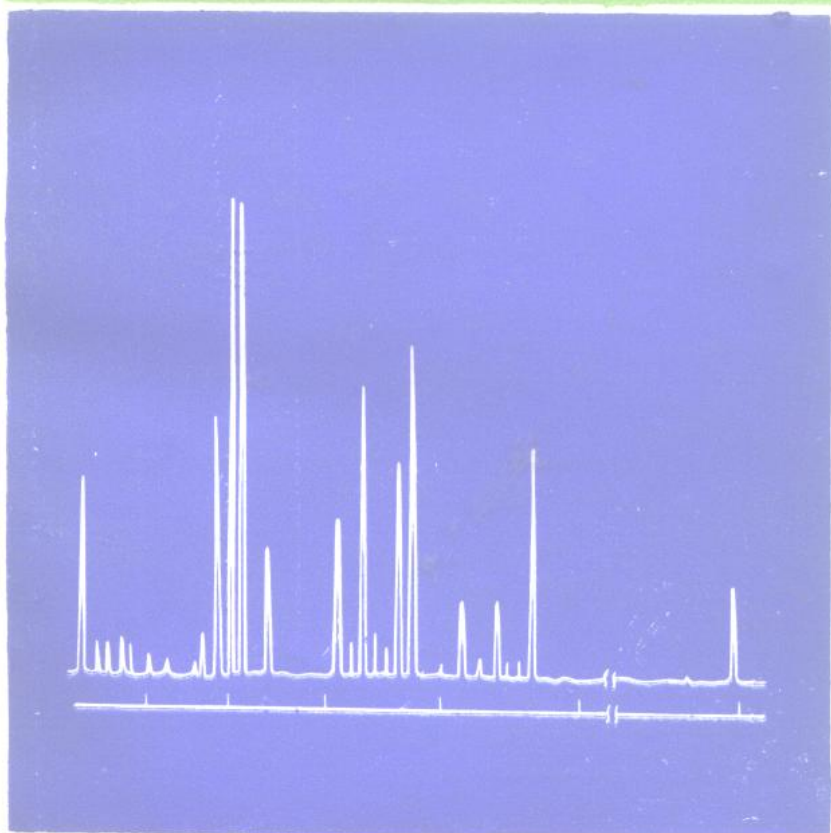


实验物理学丛书

二次离子质谱与 离子探针

季桐鼎 林卓然 王 理 汪国良 等 编著



科学出版社

54.648
350

实验物理学丛书

二次离子质谱与离子探针

季桐鼎 林卓然 等 编著
王 理 汪国良

科 学 出 版 社

1989

内 容 简 介

二次离子质谱(SIMS)与离子探针分析是近十年发展起来的一门微分析技术。它能以很高的灵敏度(ppm至ppb级)对固体材料进行表面分析、深度分析、块体分析及图像分析;分析范围包括从氢到铀的各种元素及其同位素。这种技术在半导体微电子学、表面科学、材料科学、同位素科学、地球科学及生物医学等领域中都有重要的应用。本书第一章至第四章论述二次离子质谱与离子探针的基本原理和仪器技术;第五章至第九章论述分析方法理论及其主要应用。

本书可供现代材料和电子工业部门,材料科学、微电子学、表面科学、地球科学和生物医学等领域的科研人员和高等院校有关专业的师生参考。

实 验 物 理 学 丛 书

二次离子质谱与离子探针

季桐鼎 林卓然 等 编著

王 理 汪国良

责任编辑 王昌泰

科学出版社出版

北京市东黄城根北街16号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1989年9月第 一 版 开本:850×1168 1/32
1989年9月第一次印刷 印张:6 1/8
印数:0001—10000 字数:155,000

ISBN 7-03-001094-9/O·254

定价: 7.40 元

序 言

实验是物理学发展的基础,又是检验物理理论的唯一标准。回顾物理学发展的历史,正是实验技术的发展,推动着整个物理学向前发展。因此,实验是物理学和一切科学技术发展的基础。

为了适应我国科技事业发展的需要,强调实验物理学的重要性,并总结我国物理学工作者在实验工作中的创新和实践经验,我们特编辑出版《实验物理学丛书》。

本丛书的编辑方针是: 1. 密切联系当前科研、教学、生产的实际需要,介绍各种物理实验的基本原理、技术、设备及其在各方面的应用。2. 反映国内外最新的实验水平和发展动向,并注意实用性。3. 以科技工作者和高等院校师生为对象,坚持理论联系实际,贯彻百家争鸣的方针,力求使丛书具有我国的特色和风格。

我国科技事业的发展已进入一个新的时期,实现科学技术现代化是我国广大科技工作者肩负的光荣而艰巨的任务。我们诚恳地希望广大物理学工作者发挥为社会主义事业著述的积极性,不断总结实践经验,总结研究成果,积极支持丛书的出版工作,共同为出好该丛书而努力。

《实验物理学丛书》编委会

《实验物理学丛书》编委会

主 编	钱临照					
副主编	王淦昌	王大珩	柯 俊	洪朝生	管惟炎	
编 委	王之江	王业宁	王守觉	王华馥	王祝翔	许顺生
	华中一	苟清泉	何寿安	吴自勤	张志三	汤定元
	杨 桢	杨顺华	项志遴	姜承烈	徐其昌	徐叙瑒
	章 综	郭可信	龚祖同	黄兰友	梅镇岳	程晓伍
	薛鸣球	魏荣爵	王昌泰			

前 言

二次离子质谱 (SIMS) 与离子探针分析是近十年发展起来的一门微分析技术。应用这种技术,人们能以很高的灵敏度 (ppm 至 ppb 级)对固体材料的表面和块体进行成分分析、深度分布分析和图象分析,分析范围包括从氢到铀的所有核元素和它们的同位素。这种技术既弥补了电子探针分析元素范围有限、灵敏度低的许多不足,又具有同位素分析、深度分析、表面分析等的优点。

离子探针是一种技术先进的质谱仪器,制造和使用都很复杂。目前国际上只有个别国家生产这种类型的仪器。1978年,我国独立地研制成功了 LT-1 离子探针质谱微分析仪。仪器主要指标达到了国际先进水平,之后又做了一些改进,并进行了少量生产。

人们希望了解、掌握和应用这项先进的微分析技术。面对国内这种日渐迫切的需要,我们根据国外的发展现状,结合我们在 LT-1 型仪器上的研制和使用的实际经验,着手编写了这本书。本书共分九章,第一章至第四章论述二次离子质谱与离子探针的基本原理和仪器结构,第五章至第九章论述分析方法、定量分析理论及主要应用。本书可供现代材料科学与材料工业(诸如冶金、半导体材料和器件等)、地球化学、环境科学、表面科学、空间科学与生物科学等领域的科研、生产和分析工作者参阅。

本书的出版是集体的工作成果,第一章由季桐鼎编写,第二、三、四章由王理编写,第五、八章由林卓然编写,第六、七章由汪国良编写,第九章由季桐鼎、林卓然编写,最后由季桐鼎、林卓然负责全稿的审定,汪国良负责统一物理名词、符号和誉写等文字工作。书中插图由梁静陶绘制。

限于本书编著者的水平,虽做了努力,但书中仍难免存在着缺点和问题,敬希读者给以指正。

目 录

前言.....	vii
第一章 结论.....	1
1.1 历史背景	1
1.2 二次离子质谱技术 (SIMS).....	2
1.2.1 一般原理	2
1.2.2 SIMS 装置的构成	3
1.2.3 仪器的类型	4
1.3 离子显微分析器	4
1.4 离子探针	6
1.5 静态二次离子质谱技术 (SSIMS)	7
1.6 各型仪器的主要性能简介	8
1.7 二次离子质谱和有关表面分析技术	8
1.8 离子探针与探针分析技术	8
第二章 一次离子光学系统.....	13
2.1 离子源	13
2.1.1 双等离子体型离子源	13
2.1.2 其它离子源	16
2.2 一次离子的聚焦	18
2.2.1 一次离子束聚焦系统的设计	18
2.2.2 透镜的选择	21
2.3 一次离子束的调整和测量	22
2.3.1 对准调整和测量	23
2.3.2 最小束斑的调整和测量	24
2.3.3 大束流密度的调整和测量	26
2.3.4 均匀束调整	26
2.3.5 一次离子束位置的测量	28

2.4	一次离子束的纯化	28
第三章	二次离子光学系统	35
3.1	二次离子引出系统	36
3.2	β 透镜	38
3.3	双聚焦质谱计	41
3.4	四极质谱计	45
3.5	二次离子能量分析系统	48
3.6	二次离子探测系统	51
第四章	成象观测系统及真空系统	57
4.1	光学观察	57
4.2	扫描成象系统	58
4.3	直接成象系统	60
4.4	真空系统	60
4.4.1	离子探针对真空度的要求	60
4.4.2	差动抽气系统	64
4.4.3	抽气泵的选择	64
4.5	样品台及附属装置	66
4.6	同位素分析装置	68
第五章	分析方法	70
5.1	样品	70
5.1.1	样品制备和观察	70
5.1.2	表面沾污	71
5.1.3	非导体样品	71
5.1.4	离子轰击的影响	73
5.2	定性分析	74
5.2.1	二次离子质谱的性质	75
5.2.2	二次离子的“多元性”	75
5.2.3	二次离子的“多源性”	77
5.2.4	强度关系	78
5.2.5	定性分析的基本问题	81
5.2.6	沾污源的控制或排除	81

5.2.7 质谱的分解	82
5.3 噪声本底、灵敏度、准确度	83
5.3.1 噪声本底	83
5.3.2 绝对灵敏度(探测限)	84
5.3.3 相对灵敏度	85
5.3.4 准确度	87
5.4 能量分布	88
5.4.1 二次离子能量分布特征	88
5.4.2 能量分布与定性定量分析	91
5.5 扫描离子成象	93
5.5.1 空间分辨本领和成象灵敏度	93
5.5.2 影响因素和图象解释	95
5.6 深度分析	97
5.6.1 坐标变换	97
5.6.2 深度分辨本领	98
5.6.3 影响因素	100
5.7 静态二次离子质谱分析(SSIMS)	102
5.8 同位素分析	102
5.8.1 质量重叠干扰	102
5.8.2 “质谱剥离”法	103
5.8.3 高分辨本领	104
5.8.4 测量问题	105
5.8.5 同位素效应	105
5.9 定量分析	105
5.9.1 经验方法	106
5.9.2 灵敏度因子法	106
5.9.3 外推和改进	108
第六章 定量分析的物理基础	110
6.1 粒子溅射	113
6.1.1 粒子溅射的实验规律	113
6.1.2 级联碰撞理论	116
6.2 二次离子发射	119

6.2.1	热力学模式	121
6.2.2	量子力学模式	124
6.2.3	溅射-量子电离结合模式	125
6.2.4	分子离子发射模式	127
第七章	LTE 理论模式及其应用	130
7.1	LTE 模式的实验基础和基本假设	130
7.2	LTE 定量修正的计算步骤和 CARISMA	135
7.3	LTE 定量修正的应用及计算程序的简化	138
7.4	改进的 LTE 模式及 QUASIMA	139
第八章	应用	143
8.1	痕量、微量分析	144
8.2	微区、微粒分析	145
8.3	显微离子图象显示	147
8.4	深度分析	153
8.5	SSIMS 表面分析	157
8.6	SSIMS 有机及表面结构分析	158
8.7	氢及轻元素分析	160
8.8	同位素分析	162
第九章	问题与前景	171
9.1	仪器的发展	171
9.1.1	提高质量分辨本领	171
9.1.2	图象的空间分辨本领	173
9.1.3	二次离子检测	174
9.1.3.1	多质量同时检测	174
9.1.3.2	高灵敏离子探测器	175
9.1.4	新型离子源	175
9.1.5	超高真空系统 (UHV)	175
9.1.6	新型仪器	176
9.2	SIMS 与其它技术的结合	177
9.2.1	离子探针和离子散射能谱联合装置	177
9.2.2	离子探针和俄歇电子能谱联合装置	178

9.2.3 多功能电子能谱仪器	178
9.2.4 有机分析 SIMS 和专用 SIMS 仪器	178
9.3 二次离子发射化学	178
9.4 定量分析与基础研究	179
9.4.1 溅射机制	180
9.4.2 覆盖层的作用	181
9.4.3 分子离子的形成	181
9.4.4 二次离子发射和光子发射	182
9.4.5 同位素效应	182

第一章 绪 论

1.1 历史背景

二次离子质谱 (Secondary Ion Mass Spectrometry) 的缩写符号为 SIMS。SIMS 是一种通过分析离子束轰击样品表面时溅射出来的二次离子的质谱,来实现高灵敏度微分析的技术。

四十年代初 R. F. Herzog 和 F. P. Viehbock 首先在质谱计中采用溅射离子源,从而产生了一种新的固体样品的分析方法。在五十年代,这种方法再度为人们所重视。到了六十年代,由于当时的科学技术提供了必要的条件, SIMS 得到重大的发展。初期,美国 GCA 公司制造了第一台非微束的商用 SIMS 谱仪。由于电子探针 X 射线显微分析存在着韧致辐射本底,俄歇电子能谱和 X 射线电子能谱存在着散射电子本底等限制因素,它们无法满足某些分析的需要,人们认识到必须寻找新的途径,以便对这些技术予以补充和发展。人们的这些认识促进了多种高空间分辨本领、高灵敏度的微束 SIMS 谱仪相继出现。法国 R. Castaing 和 G. Slodzian 于 1962 年改进了离子显微镜,发展了二次离子成象质谱技术 (SIIMS),并由法国 CAMECA 公司设计制造成功 IMS-300 型商品仪器。联邦德国的 H. Liebl 于 1967 年提出了二次离子微探针质谱技术 (SIMMS),美国 ARL 公司设计制造了 IMMA 型商品谱仪。在七十年代中、后期,又出现了一些与上述两种类型类似的仪器,它们是日本日立公司 (HITACHI) 的 IMA-2 型,法国 CAMECA 公司改进后的 IMS-3f 型,以及我国科学院科学仪器厂 (KYKY) 的 LT-1 型。

目前,正在使用的 SIMS 谱仪全世界至少有 200 台以上。它们当中有一般性能的 SIMS 谱仪,也有高度复杂的离子探针显微分

析仪^[1,2]。此外,还有许多与 AES (俄歇电子能谱), XPS (X 射线光电子能谱), ISS (离子散射能谱)等其它技术相结合的 SIMS 装置或仪器。

1.2 二次离子质谱技术 (SIMS)

1.2.1 一般原理

二次离子质谱分析的基本过程是这样:利用具有几 keV 能量并经过聚焦的一次离子束,在样品上稳定地进行轰击,收集从被轰击表面微区(直径为 1—100 μm) 溅射出来的二次离子,用质谱计进行分析。在分析过程中,质谱计不但可以提供对应于每一时刻的新鲜表面的多元素分析数据,而且还可以提供表面某一元素分布的二次离子图象。

二次离子发射的机制极为复杂,在以后有关章节中将要详细地论述。这里只介绍一下一次离子轰击和二次离子发射的简略物理图象。如图 1 所示,一次离子轰击样品表面微区时,表层的一部分原子得到较多的能量,它们能克服表面势垒而逸出。一次离子能够穿透上面一些原子层到达固体样品中的一定深度,在穿透过

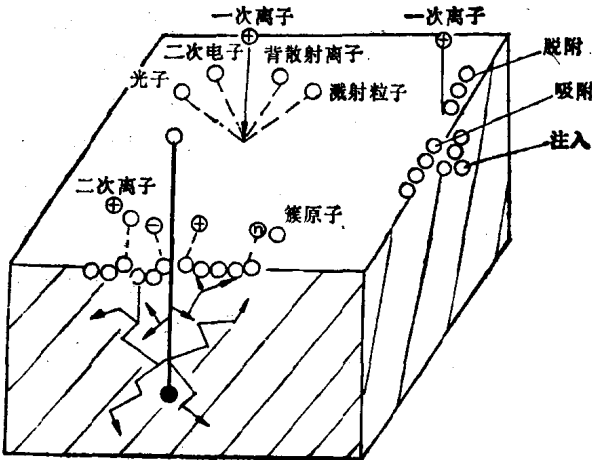


图 1.1 溅射过程中能量和动量转换。

程中产生一系列的级联碰撞。一次离子把它的部分能量传递给晶格原子,这些原子中有一部分向表面运动,并把能量的一部分传递给表面粒子使它发射。这种过程称为粒子溅射过程。在一次离子束轰击样品时,还有另外一些物理和化学过程:一次离子进入晶格,引起晶格畸变;在具有吸附层覆盖的表面上引起化学反应等等^[3,4]。溅射粒子中大部分为中性原子或分子,小部分为带正、负电荷的原子和分子离子。二次离子发射比粒子溅射还要复杂,根据对它的物理基础进行研究所获得的结果,至今还难以建立起一个具有普遍意义的确切的模式,这使 SIMS 定量分析在理论上遇到了困难。

1.2.2 SIMS 装置的构成

SIMS 装置通常由如图 1.2 所示的几个主要部分构成: 高亮度的一次离子源; 一次离子束聚焦透镜; 能在 X, Y, Z 方向精确移动并能绕 Z 轴旋转的样品台; 由静电分析器和磁分析器组成的二级双聚焦离子光学系统; 用于抽空分析管道的高真空系统; 电子学供电、测量部件以及计算机数据采集与处理系统。

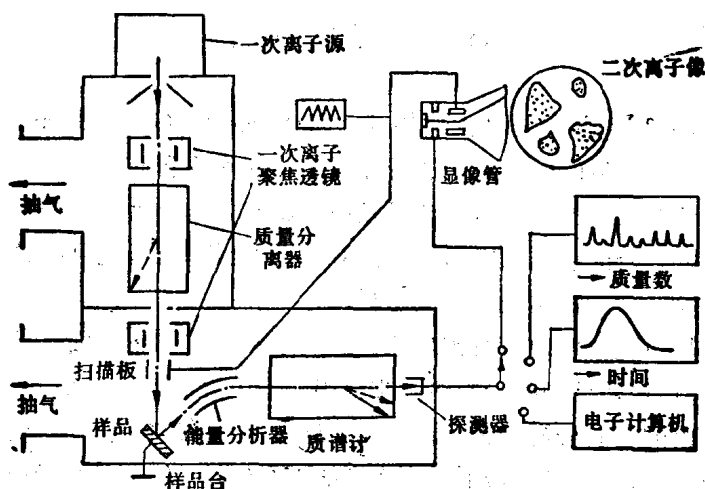


图 1.2 SIMS 装置的构成。

1.2.3 仪器的类型

SIMS 装置通常按有无成象功能和工作方式可分成以下三类^[1]：(1) 能进行质量分析但无成象功能的二次离子质量分析器(以美国 GCA 公司 IMS-101 B 型为代表)。 (2) 直接成象型的离子质量分析器(以法国 CAMECA 公司 IMS-300 型为代表)，这类仪器称为离子显微分析器 (Ion Micro Analyzer, 即 IMA)。 (3) 扫描成象的离子探针(以美国 ARL 公司的 IMMA 型为代表)，这类仪器称为离子探针质量分析器 (Ion Microprobe Mass Analyzer, 即 IMMA)，或称离子探针质谱微分析仪，简称离子探针。这里有几个相关术语：离子显微分析器使用二次离子成象质谱技术 (Secondary Ion Imaging Mass Spectrometry 即 SIIMS)，离子探针使用二次离子微探针质谱技术 (Secondary Ion Microprobe Mass Spectrometry 即 SIMMS)。在表面分析中取样深度限于表面第一原子层(分子层)的技术称为静态二次离子质谱技术 (Static Secondary Ion Mass Spectrometry 即 SSIMS)。

成象的二次离子显微分析器习惯上都称为离子探针。

1.3 离子显微分析器

1962 年,法国巴黎大学的 R. Castaing 和 G. Slodzian 发表了关于对发射的二次离子进行显微分析的理论和技术论文。这种理论和技术是在综合了离子发射显微技术和质谱技术的基础上提出的,因此既可以进行微区样品成分的全谱分析,也可以进行样品中元素含量沿深度分布的分析。

用束斑线度为几百微米的一次离子束轰击样品,溅射出二次离子,再用适当的离子光学系统给出物体表面的二次离子图象,这些图象的空间分辨本领可达 μm 数量级,而且二次离子图象(即元素分布图象)可以拍摄下来。不论法国 CAMECA 公司的 IMS-300 型还是改进后的 IMS-3f 型离子显微分析器(如图 1.3 所示),其原

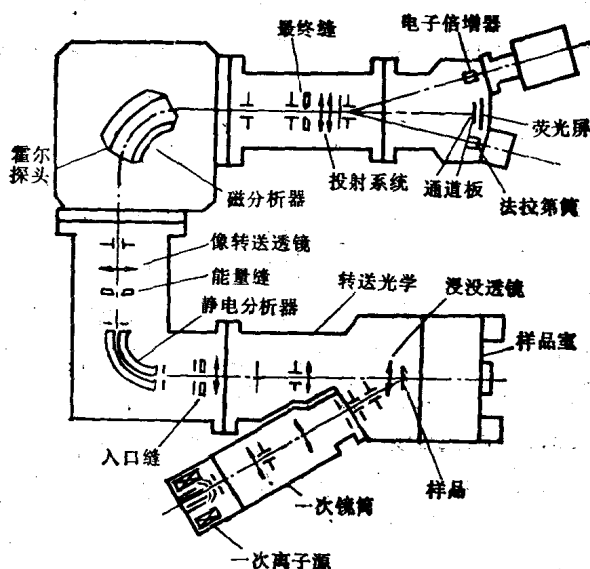


图 1.3 离子微分析器 (IMS-3f 型)。

理都是基于质量选择离子显微镜的概念^[6]。IMS-3f 型主要在质量分辨本领、检测灵敏度、图象亮度、真空性能等方面作了改进。仪器的一次束离子源为双等离子源；一次离子束的光轴与样品表面成 60° 角；调节三个静电透镜，束斑直径可在 $3-500\ \mu\text{m}$ 范围内变化；一次离子束可以扫描，但目的是得到为深度分析用的平底坑而不是成象。由 $5\ \text{kV}$ 加速电压将二次离子垂直于样品表面吸出，二次离子带着样品的成分和图象的信息经过传送光学系统射入一台完全双聚焦质谱计。双聚焦离子光学系统由球形静电分析器和斜入射的磁分析器组成，离子经过磁分析器按荷质比分离，同时，各离子空间相对位置保持不变（即成象）。只要改变磁场强度，就可以逐一得到不同元素的离子图象，也可以得到样品微区成分的质谱图。

IMS-3f 型完善的离子光学设计提高了质量分辨本领和检测灵敏度，通导板的使用使象的亮度增加了几个数量级，样品室和质

谱分析系统用分子泵和离子泵抽气提高了真空度。用一台小型计算机完成主要工作参数的控制、监测以及数据采集和处理。

1.4 离子探针

根据联邦德国 H. Liebl 的理论和技術, 美国 ARL 公司 1967 年制成 IMMA 型离子探针^[7]。它在功能上和离子显微分析器一样, 可以进行高灵敏度、高分辨的微区、微体积样品成分的质谱分析, 可以进行样品元素含量沿深度分布的分析, 也可以进行样品特征二次离子成象, 并可有选择地拍摄下来。

离子探针一次离子束束斑的直径大小是可调节的, 最小 1—2 μm , 大至几百 μm 。根据分析的需要可以用三种方式进行工作, 这由一次离子束和双聚焦质谱计的不同工作状态的匹配来实现。

1. 定点全谱分析。通常一次离子束以大斑点或较小斑点瞄准轰击样品上特定的点, 溅射出的二次离子进入双聚焦质谱计, 改变磁分析器的磁场强度就可以得到被轰击点样品二次离子的全谱。2. 深度分析。通常一次离子束以大斑点或较小的斑点轰击样品, 溅射出的二次离子进入双聚焦质谱计, 将磁分析器的磁场强度调至对应于某一特定质量数的数值, 并使其固定不变, 随着样品不断地被一次离子束溅射剥离和对二次离子的连续分析, 可得到某一特定元素的深度分布曲线。3. 扫描成象。一次离子束以最小的或较小的斑点在大约 $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ 的面积上扫描, 通过如本书 4.2 节所述的扫描成象系统, 在荧光屏上显示出某一特定质量数的元素的表面分布图象。

中国科学院科学仪器厂 (KYKY) 1978 年研制成功的 LT-1 型^[8]和经改进并少量生产的 LT-1A 型离子探针, 是类似于 Liebl 型的扫描成象式的仪器, 如图 1.4 所示。与 1967 年以来美国 ARL 公司生产的 IMMA 型离子探针相比, 由于采用了引出效率高的二次离子引出系统、特殊设计的 β 透镜和高传输率的 H. Matsuda 离子光学系统, 仪器的检测灵敏度较高^[9], 并具有良好的其他技术性