

# 二次离子质谱分析及应用研究

尹会昕 王洁

(浙江海洋学院物理实验中心 浙江省舟山市定海区海院路18号 316000)

**摘 要** 二次离子质谱(SMS)是离子质谱学的一个分支,也是表面分析的有利工具。该方法能检测出微小区域内的微量成分,绝对检出限 $10^{-13}$ — $10^{-19}$ g,相对检出限ppm—ppb;具有能进行杂质深度剖析和各种元素在微区范围内同位素丰度比的测量。结合MS-6f型二次离子质谱仪器,本文对SMS仪器和技术应用进行了综述。

**关键词** 二次离子质谱(SMS), MS-6f型。

中图分类号:O657.63

文献标识码:A

文章编号:1004-8138(2008)02-0180-05

## 1 引言

二次离子质谱(Secondary ion mass spectroscopy 简称SMS)是用质谱法分析由几千电子伏能量的一次离子打到样品靶上溅射产生的正、负二次离子。其主要优点:可以分析包括氢、氦在内的全部元素及其同位素;实现了微区成分分析和深度剖析,两者结合即可完成三维微区分析;具有很高的检测灵敏度。同时,该方法也具有局限性:识谱困难;基体效应常造成定量分析的困难。二次离子质谱学正是在发扬其优点,减小或克服其局限性中不断得到发展,成为独具特色的分析手段<sup>[1]</sup>。

为满足应用领域的要求,商用SMS仪器更新换代迅速。德国Stomika公司、美国Physical Electronics主要生产四极SMS;法国Cameca公司采用双聚焦质量分离技术,质量分辨率远高于四极SMS,同时应用独特的离子光学系统兼备两种工作模式,即离子显微镜模式和离子探针模式。

国内现有的SMS仪器,基本上是法国Cameca公司生产的MS系列产品:天津46所(MS-4f)、无锡华晶(MS-3f)、天津摩托罗拉(MS-6f)、复旦大学国家微分析中心(MS-6f)、中国原子能院(MS-6f)等。

## 2 MS-6f型二次离子质谱仪

SMS是一种用于分析固体材料表面组分和杂质的分析手段。所使用的仪器除了具有高真空系统,电气控制系统等外,主要有三大部分组成:离子源、质量分离器和离子信号检测系统如图1<sup>[2]</sup>。

MS-6f型二次离子质谱仪对样品的分析过程大致如下:聚焦的一次离子束轰击样品表面,溅射产生二次离子经过双聚焦质量分离器,按照荷质比的不同被分离开来。检测器(电子倍增器EM、法拉第杯FC、CCD或RAE)接收所需的离子,完成各种分析。

双聚焦质量分离器是MS-6f的一个特色,极大地提高了质量分辨率( $M/\Delta M$ ),最高可达5000。

联系人,手机:(0)13587041676;E-mail:yht0510@163.com

作者简介:尹会昕(1980—),男,安徽省阜阳市人,助教,主要从事高校大学物理和普通物理实验教学工作。

收稿日期:2007-11-14;接受日期:2007-12-02

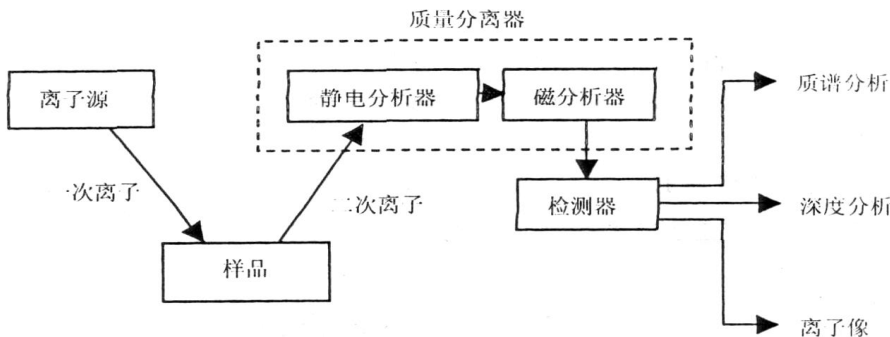


图 1 二次离子质谱仪的工作原理

同一仪器具有两种工作模式, 即离子显微镜模式和离子探针模式, 根据研究需要可选用不同模式, 实现微小区域内微量成分的检测, 绝对检出限  $10^{-13}$ — $10^{-19}$ g, 横向分辨率优于  $1\mu\text{m}$ 。

### 2.1 一次离子束

在 S M S 分析过程中, 一次离子束是产生二次离子的工具。目前商用一次离子源主要分三种: 气体双等离子体离子源 (简称 DUO)、金属表面直接加热电离离子源、液态金属场致发射离子源。其中 DUO 因其价格较低、使用成本低、寿命长而应用最为广泛。

M S-6f 型二次离子质谱仪配有两种离子源: DUO 提供  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{Ar}^+$  或  $\text{O}^-$ ; 铯离子源提供  $\text{Cs}^+$ 。一次离子束最大束流可达几个微安。

依据二次离子的产额, 一般来说, 分析正电性元素时用  $\text{O}_2^+$ , 而分析负电性元素时则用  $\text{Cs}^+$  作一次离子源; 在分析容易发生电荷积累的样品时使用  $\text{O}^-$ ; 在相同强度下, 由于  $\text{Ar}^+$  轰击样品时二次正离子产额通常比  $\text{O}_2^+$  束轰击时低 4 个数量级, 因此分析中很少采用  $\text{Ar}^+$  作为一次离子束。

### 2.2 双聚焦质量分离的原理

双聚焦质量分离器是将静电分析器和磁分析器串接起来 (如图 2)。利用静电分析器能量色散作用, 将离子按照能量展开; 磁分析器动量色散作用将其抵消, 从而实现能量聚焦。再加上磁分析器的质量色散作用, 以及静电分析器和磁分析器的方向聚焦性质, 最后得到具有方向和能量聚焦的质谱。

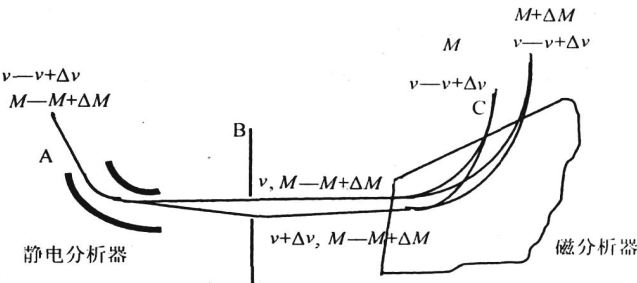


图 2 双聚焦质量分离的原理

$v + \Delta v$  —— 速率为  $v + \Delta v$  离子束;  
 $M + \Delta M$  —— 质量为  $M + \Delta M$  离子束。

### 2.3 真空系统

二次离子质谱仪正常运转进行分析工

作时, 为了避免离子散射及降低空气杂质测量本底, 必须使分析部分形成和维持相当高的真空度。M S-6f 型二次离子质谱仪采用美国瓦里安公司 V 250 V 70 涡轮分子泵 (TP)、离子泵 (IP) 获得高真空, 采用机械真空泵作为其前级真空泵。利用冷耦规 (CC)、电离真空规 (UHV) 测量高真空度, 利用热电耦规 (TC) 测量低真空度。涡轮分子泵是以高速旋转的动叶片和静止的定叶片相互配合来实现抽气的, 真空度可达到  $10^{-8}$  Pa<sup>[3]</sup>。该泵对异物进入非常敏感, 通常在其入口处设置过滤网。离子泵是选用对活性气体具有较高吸附能力的钛板材料, 电离的气体分子轰击钛板, 来维持泵的抽气能力, 真空度可以达到  $10^{-9}$  Pa。

## 2.4 循环水系统

循环水系统由水冷却设备、循环泵和换热设备组成。循环泵从冷却装备贮水池中将水送入换热设备。在换热设备中,水从被冷却的装置得到热量而变热,然后进入冷却设备,水被冷却,重又送往换热设备。MS-6f型二次离子质谱仪冷却循环水系统换热设备线路如图3所示。运行过程中我们选用去离子水冷却,水温调整到15—18℃,温度变化量小于1℃/min。

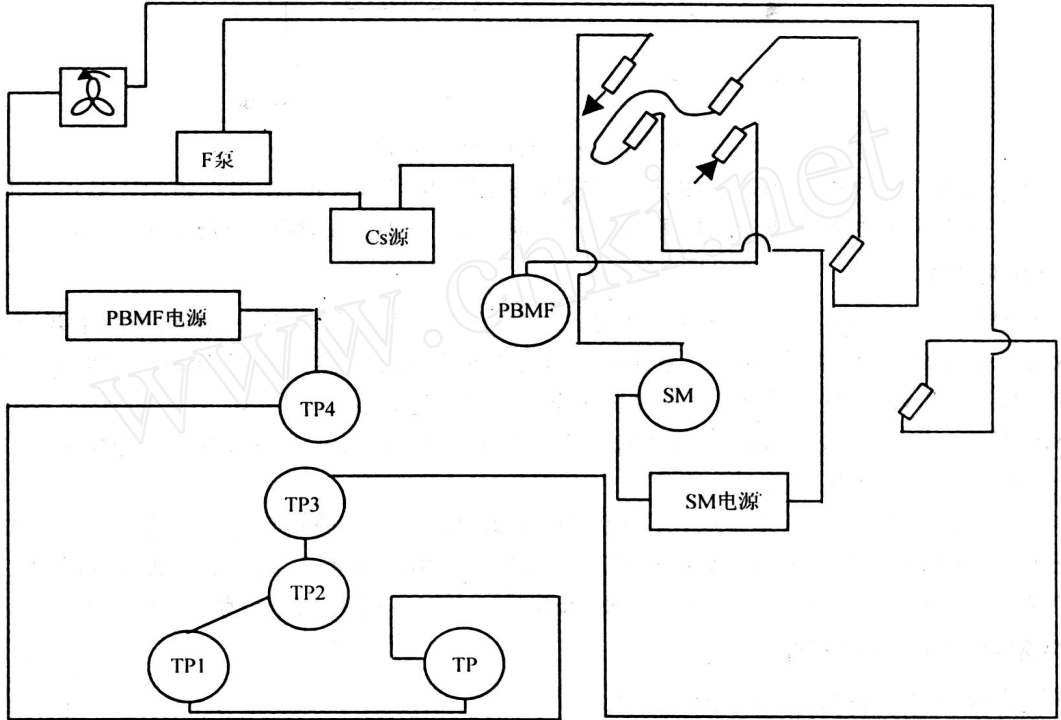


图3 MS-6f型二次离子质谱仪冷却循环水系统换热设备

PBMF——一次束磁场(初级束磁场); SM——二次离子束磁场; F泵——冷却DUO; TP——涡轮分子泵。

## 3 MS-6f型二次离子质谱应用

通过对二次离子的分析, SMS可以完成样品的质谱分析、同位素分析和深度剖析等。具有导电性能的固体样品,只要样品与样品支架之间保持电接触,即可进行SMS分析<sup>[5]</sup>。分析时,要求样品表面有比较好的平整度,以保证样品表面垂直于二次离子光轴,不平整的样品最好经过研磨和抛光处理。对于组分和杂质均匀分布的体材料,可以先采用一次离子束轰击一段时间,进行预备溅射,获得清洁表面后再进行分析<sup>[6]</sup>。

### 3.1 质谱分析与深度分析

质谱分析是由一次离子束轰击样品,样品表面溅射出的二次离子按照荷质比的不同被分离开来,得到二次离子强度( $Y$ 轴)荷质比( $X$ 轴)的质谱图<sup>[7]</sup>。MS-6f质量分辨率很高( $M/R = 5000$ ),  $P$ 与 $^{30}SiH$ 被很好分辨出来。

二次离子质谱仪具有深度剖析的能力,在微电子领域里是一种很有用的分析仪器<sup>[8,9]</sup>。一次离子束扫描样品,逐层剥离表面的原子层,提取溅射出的二次离子信号,即可形成二次离子强度( $Y$ 轴)样品深度(溅射时间 $X$ 轴)的样品深度剖析图。

### 3.2 同位素分析

随着能源需求的加大,核能成为当今社会发展的重要能源之一。核燃料 $^{235}\text{U}$ 是否对周围环境带来放射性污染的检测,成为同位素分析的重要课题<sup>[10-12]</sup>。MS-6f型二次离子质谱仪可以实现直径仅为 $1\mu\text{m}$ 左右微粒样品的同位素分析。

SMS进行微粒样品同位素分析时,一次离子束光路系统的调节尤为重要。在保证二次离子产额足够大的情况下,一次离子束在样品表面形成尽可能小的束斑,即提高一次离子束能量的同时减小其束流<sup>[13]</sup>。如图4所示,利用MS-6f型二次离子质谱仪对两颗铀微粒进行同位素分析,获得 $^{235}\text{U}$ 的不同丰度比。实验中,选用 $\text{O}_2^+$ 作为一次离子束,测量正二次离子; $\text{O}_2^+$ 束的加速电压 $15\text{kV}$ ,束流强度为 $3-5\text{nA}$ 。

## 4 结束语

二次离子质谱法作为一种独特的分析方法,已经取得了令人瞩目的进展。我国虽然在二次离子质谱学的研究和应用方面取得了一定进步,但是与当前迅速发展的国际水平相比,存在着明显的差距。国内尚有的二次离子质谱仪器,主要用于半导体材料的深度分析<sup>[14]</sup>。微粒样品的同位素分析由于对一次离子束要求很高,分析时需要反复调节,因此国内仅中国科学院原子能科学研究所进行SMS的微粒样品同位素分析<sup>[15]</sup>。

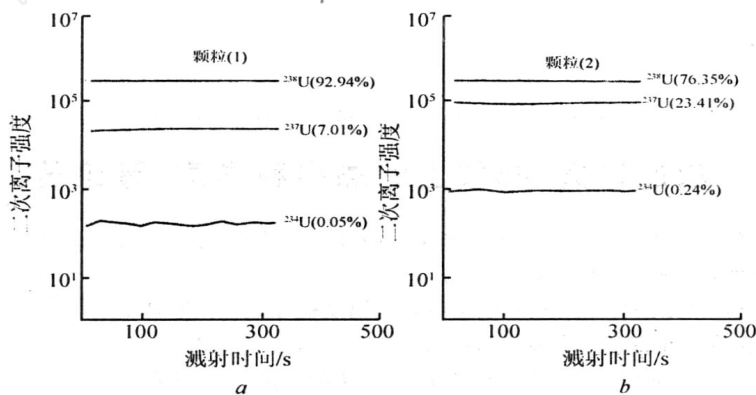


图4 两颗铀同位素微粒样品 $^{235}\text{U}$ 的不同丰度比

## 参考文献

- [1] 查良镇, 桂东, 朱怡峥. 二次离子质谱学的新发展[J]. 真空科学与技术, 2001, 21(2): 129—165.
- [2] 王铮, 曹永明等. 二次离子质谱分析[J]. 上海计量测试, 2003, 30(3): 42—46.
- [3] 杨乃恒. 真空获得设备[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987.
- [4] J. H. 库切连科, B. A. 格拉德科夫. 循环供水—水的冷却系统[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986.
- [5] 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.
- [6] 周强, 李金英, 梁汉东等. 二次离子质谱(SMS)分析技术及应用进展[J]. 质谱学报, 2004, 25(2): 113—118.
- [7] 王铮, 曹永明, 方培源等. 重掺砷硅单晶中痕量硼的二次离子质谱定量分析[J]. 复旦学报, 2003, 42(6): 1049—1052.
- [8] 游俊富, 王虎, 赵海山等. 几种新型号二次离子质谱仪采用的新技术[J]. 仪器评介, 2005, (1): 38—41.
- [9] 实言. 两种先进的材料分析仪[J]. 航空维修与工程, 2006, (5): 46—47.
- [10] 刘永富. 使用MN 1305型质谱计若干真空技术问题[M]. 北京: 中国科学院原子能研究所, 1988.
- [11] Binnighoven A. Secondary Ion Mass Spectrometry[M]. New York: John Wiley & Sons, 1987.
- [12] G. W. Wilson R. Secondary Ion Mass Spectrometry[M]. New York: John Wiley & Sons, 1989.

- [13] Cao Y M, Fang P Y. The Abnormal Phenomena of Trace B in Heaving As Doped Si Crystal using SMS Analysis[J]. 2005 *World SMS Symposium.*, 2005, (1): 76—79.
- [14] 钱临照 实验物理丛书—二次离子质谱[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [15] 李安利, 赵永刚, 李静等. 核保障的微粒分析与二次离子质谱仪[J]. 质谱学报, 2006, 27(3): 173—177.

## SMS Analysis Technology and the Applied Research

Y N Hui-Ting WANG Jie

(Zhejiang Ocean University Zhejiang, ZhouShan 316000, P. R. China)

**Abstract** Secondary ion mass spectrometry (SMS) is a branch of the ion mass spectrometry and a favorable surface analysis tool. This technique can detect trace elements in the tiny region, which absolute detection limit is  $10^{-13}$ — $10^{-19}$  g and the relative detection limit is ppm—ppb. It can determine impurities and isotope abundance ratio in the tiny area. Based on MS-6f secondary ion mass spectrometry, the SMS equipment and technology applications were reviewed.

**Key words** Secondary Ion Mass Spectroscopy, MS-6f Model

### 欢迎订阅《邮票上的杰出科学家》等论著

1. 《邮票上的光谱学和化学史》，周开亿等编，《科学出版社》1991年出版，16开，158页，附有67个国家和地区的彩色邮票（复印件，下同）176枚，每册10元。
2. 《邮票上的化学、光学和光谱学史》，周开亿主编，《光谱实验室》2006年第1期彩色抽印本（收藏本），16开，64页，附有77个国家和地区的彩色邮票314枚，每册30元。买3送1。
3. 《邮票上的科学家——佼佼者之路》，周开亿主编，《光谱实验室》2007年第1期彩色抽印本（珍藏本），16开，196页，附有91个国家和地区的彩色邮票533枚，每册70元。买3送1。
4. 《邮票上的杰出科学家》，周开亿主编，《光谱实验室》2008年第1期彩色抽印本（珍藏本），16开，240页，附有104个国家和地区的彩色邮票515枚，每册90元。买5送1。

以上各书售价中均含普通印刷品邮费。

联系地址：北京市81信箱66分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林，邮编：100095。

### 过期《光谱实验室》期刊免费赠送启事

本部尚有一些过期（2004、2005、2006及以前）的期刊，凡同行中有需要者均可免费赠送，但邮费自付，每6本（不同期）为1个单元，约重~2.5kg，收邮费（可用邮票支付）15元，含挂号费。

有意者来信告知收件人姓名及详细地址，同时将邮票放在信封中挂号寄来。

联系地址：北京市81信箱66分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林，邮编：100095

《光谱实验室》编辑部