用负离子轰击作非导体离子探针分析

林卓然 中国科学院科学仪器厂离子探针组

(国家地震局地质研究所)

一、引言

非导体样品分析是离子探针质谱微分析应用中一个重要技术课题,因为它关系到这门先进分析技术能否在许多本身涉及非导体的学科如材料、地质、化工、生物、医学中获得应用的问题。

非导体样品在离子的轰击下发生的表面局部荷电效应会给予二次离子的发射和接收以严重的影响,甚至使分析工作无法进行。目前人们在原则上提出了解决这个问题的三个主要途径:(1)在样品表面附加金属栅网或光栏^[1,2];(2)用正离子轰击同时向样品表面喷洒低能电子^[3];(3)用负离子轰击^[4]。该途径的应用都有它们本身需要解决的具体实践问题。在我国研制成功的 LT-1 离子探针上试验研究用负离子轰击作分析的条件,以确立有效的实验方法。

二、实验原理

在负离子轰击下,非导体表面除发射正负二次离子外还发射二次电子,根据荷电动态补偿的概念,可将表面局部荷电电流 I 表示为

$$I = -I_p(1 + S^+ - S^- - \beta\gamma), \quad (1)$$

其中 I_p 为一次轰击负离子的束流, S^+ , S^- 和 γ 分别为正负二次溅射离子和二次发射电子的产率, β 是作者在这里引入的,称为二次电子的“逃脱系数”,它表示在正二次离子引出场的作用下从表面发射的二次电子全体中能实际上逃脱不再返回表面的那部分。 β 的值 ($0 \leq \beta \leq 1$) 除随着 $|I|$ 和二次电子初速的增加而增加外,主要取决于荷电地点周围导体的电位和相对的距离。因为 S^+ 和 S^- 比 γ 小得多,可以忽略,故(1)式可简化为

$$I = -I_p(1 - \beta\gamma). \quad (2)$$

设样品表面荷电部分的等效漏电阻为 R_s ,则由 I 建立起来的局部表面电位 V_s 为

$$V_s = IR_s = -I_p R_s(1 - \beta\gamma), \quad (3)$$

上式中 R_s 很大 ($10^{10}\Omega$ 以上),所以相当小的 $|I_p|$ ($10^{-8} \sim 10^{-7}A$) 也可造成相当大的 $|V_s|$ ($10^2 \sim 10^3V$),但由于 β 本身又随 $|V_s|$ 的增加而增加,故 $|V_s|$ 将被 β 所构成的补偿作用制约在一定的值。这个值的大小取决于 $(1 - \beta\gamma)$,我们的目的是要使 $|V_s|$ 尽可能接近 0,也就是要在 $\beta\gamma \leq 1$ 的条件下使 $\beta\gamma$ 尽可能接近 1,绝大多数非导体的 γ 均大于 1 并且一般是固定的,故我们所能做的就是通过采取某些实验措施以最大限度地增加 β 。

表面荷电首先在样品表面构成势垒 (V_s'),它对二次离子的发射和引出的影响可由图 1 来说明。如果样品表面电位由于荷电从正常电位 V_0 变为 $V_0 - |V_s|$,那么它与引出电极之间

本文 1980 年 4 月 25 日收到。

的原来电位曲线 *a* (在引出正二次离子时) 就会改变成 *b*。这时二次离子发射能量分布就由原来的 *A* 曲线改由 *B* 曲线来描写。这样会导至两方面的结果: 一方面是二次离子的实际加速能量改变了, 为了有效接收二次离子必须重新调整双聚焦质谱系统把能量通带 ($2\Delta E$) 的中心电位从 V_A 调至 V_B ; 另一方面是, 只有那些初始能量大于 V'_s 的二次离子能发射出来, 其数目 N_B 将随着 $|V_s|$ 的增加从原来的数目 N_A 而急剧减少, 这说明了灵敏度的损失。

图1 样品表面电位对二次离子加速能量及发射的影响

图2 样品表面局部荷电造成电场畸变情况

(a) 金属样品表面不荷电时; (b) 非导体表面荷正电时; (c) 非导体表面荷负电时; D 为轰击离子束直径; ϵ 为镀膜厚度

表面局部荷电所带来的另一个问题是影响着二次离子出射轨道的表面电场畸变, 其情形可见之于图2。畸变显然随着 $|V_s|$ 和 $\left(\frac{\epsilon}{D}\right)$ 的增大而加剧, ϵ 为表面导体厚度, D 为轰击离子束直径。根据上述关于增加 β 的要求, 宜使用较小的 D , 一般在 100μ 以下, 故必须同时把 ϵ 也安排得很小使 $\left(\frac{\epsilon}{D}\right)$ 不致太大。说明利用表面镀膜的必要性, 因提供很小的 ϵ ($1000\text{ \AA}$ 以下)。另一方面, 对仍然可能存在的表面电场畸变, 则要求调整二次离子引出系统以进行补偿。

三、实验结果

在 LT-1 离子探针质谱微分析仪^[5,6]上进行的。使用的一次轰击离子束条件是: $^{16}\text{O}^-$ 离子 (经磁场过滤), 加速能量 12keV , 束流 $5 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-8}\text{A}$, 束径 $20 \sim 50\mu$, 工作真空 $5 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-6}\text{Torr}$ 。试验样品包括金刚石、石英、橄榄石、辉石、石榴石、云母、萤石、人造宝石、陶瓷、有机材料、纸样、照相乳胶、胶体及血液干样等。所有这些样品, 在仅有负离子轰击的条件下, 并未能获得有意义的二次离子信息, 只有在补充采取了我们在结论中指出的实验条件后, 才测得了正常的二次离子质谱。图3是从云母样品测得的结果, 显示达到较高的探测灵敏度。

依照上面关于增加 β 的论点, 作者在同一样品表面的镀膜部分与未镀膜部分之间进行了对比试验, 结果表明, 最大限度地增加 β 的方法是让轰击离子束本身在镀膜的样品表面挖出分析对象所需的小孔来。在这个条件下, $|V_s|$ 接近于零, 从而得到最佳的探测灵敏度。

对碳、金及铝等不同镀膜的效果试验表明, 从减少干扰和导电稳定方面看, 碳和金的效果都不错, 而铝则表现较大的干扰和不稳定。关于镀膜厚度的影响, 我们以金膜作了试验。结果

图 3 云母的正二次离子质谱

表明, 100 至 1000 Å 之间不同厚度对 $|V_s|$ 和探测效果并无明显影响(见图 4a) 而仅正比地增加了剥脱表面镀膜层所需时间(见图 4b)。

图 4 样品表面金镀膜厚度对二次离子探测强度及镀膜剥脱时间的关系
● 镀膜剥脱时间; ▲ 二次离子强度

图 5 样品表面电位对二次离子探测强度的影响
兰宝石 (Al_2O_3) 0.7 keV ; $1 \times 10^{-8}\text{ A}$ 40μ

图 5 描述了在不同表面电位条件下测得的 Al_2O_3 样品中 Al^+ 的强度。从中可见, 如果表面电位偏离正常电位 ($V_0 = 1550\text{ V}$) $40 \sim 50\text{ V}$, 探测到的二次离子强度就要降低好几倍。

作者在反复试验中还得到一个往往易被忽略的重要经验, 这就是必须十分认真处理样品已镀膜表面与样品座之间的电接触问题。经验表明需要在镀膜表面与样品座之间使用导电粘接剂。

四、结 论

依照上述实验原理进行实验的结果表明, 在样品表面具有正二次离子引出场的条件下, 用负离子轰击进行非导体离子探针分析所必须补充的实验条件是: (1) 样品表面喷镀一层 $100 \sim 1000\text{ Å}$ 厚的炭或金膜并用较小直径离子束轰击成一小孔; (2) 样品镀膜表面与样品座

之间需使用导电粘接剂以保证电接触；(3) 调整双聚焦质谱计的能量通带以适应可能变化了的二次离子加速能量；(4) 调整二次离子引出系统以补偿可能发生的表面电场畸变。

参 考 文 献

- [1] Slodzian, G., *Ann. Phys. (Paris)*, **9**(1964), 591.
- [2] Werner, H. W. & Morgan, A. E., *J. Appl. Phys.*, **47**(1976), 1232.
- [3] Nakamura, K. et al., *Mass Spectroscopy*, **20**(1972), 1.
- [4] Andersen, C. A. et al., *J. Appl. Phys.*, **40**(1969), 3419.
- [5] 中国科学院科学仪器厂离子探针组, *Proc. 8th Int. Conf. Mass Spectrom.* (in press).
- [6] 胡肇恒, 物理, **7**(1978), 4:233.