

Zhp-2 型火花源固体双聚焦质谱仪

王 梦 瑞

(中国科学院北京科学仪器厂)

一、引 言

Zhp-2 型火花源固体双聚焦质谱仪, 是一种利用离子光学方法分析固体样品中微量杂质元素的大型仪器。它在物理学研究和应用工作中起着越来越重要的作用。

随着近代科学技术的发展, 新材料的应用越来越广泛。对超纯物质的纯度提出越来越高的要求。如半导体材料中某些微量杂质的存在, 足以影响材料及器件的重要性能。因此, 在生产工艺上必须加以控制, 要求相对灵敏度达到 10^{-8} — 10^{-10} , 甚至更高。

迄今为止, 具有较高灵敏度的分析手段有发射光谱法、原子吸收分光光度法、原子荧光法、质谱分析法以及活化分析法, 等等。其中以活化分析、无火焰原子吸收和质谱法灵敏度为最高。据有关文献介绍, 这三种方法的绝对灵敏度约为:

中子活化	10^{-8} — 10^{-13} 克;
无火焰原子吸收	10^{-9} — 10^{-14} 克;
质谱法	10^{-10} — 10^{-12} 克。

由于各种分析手段的局限性, 对一种材料的完全分析, 往往需要多种分析手段的互相配合。如活化分析, 虽然它对许多元素的分析灵敏度很高, 且能同时测定, 但对某些元素则受半衰期和反应截面的限制。另外, 活化分析要有特殊的设备条件, 且分析时间长。原子吸收法最适于分析易挥发的金属元素, 而对非金属元素, 或者不能分析, 或者灵敏度不高。

火花源固体双聚焦质谱分析方法有许多优点:

1. 原则上对周期表上的所有元素都可进行测量;
2. 对各种元素都有较高的几乎相同的分析灵敏度。质谱法的绝对灵敏度如前所述, 其相对灵敏度也很高, 约为 10^{-8} — 10^{-9} , 一般比发射光谱法要高 2—3 个数量级;

3. 样品处理简单, 对金属、半导体, 只要加工成一定形状的电极, 再作表面处理即可进行分析。

事物都是一分为二的。质谱法的不足之处是:

1. 目前作定性及半定量分析较方便, 定量分析较困难;

2. 由于主体元素和系统中残余气体形成的主元

素离子谱线、分子谱线、离子转换谱, 以及主元素多次离子谱线附近强连续背景的存在, 降低了某些元素的分析灵敏度;

3. 本仪器属于精密分析仪器, 维护和修理较复杂。

尽管有上述缺点, 但由于本仪器有其突出优点, 在现代质谱分析技术中, 它仍然是半导体材料、高纯金属及其他材料微量杂质的重要分析手段之一。随着仪器的逐步改善和分析方法的不断创新, 我们确信, 质谱分析技术在科研和生产领域, 将越来越多地发挥其作用。

我厂和上海电子光学技术研究所合作, 于 1967 年试制成功固体双聚焦质谱仪的生产样机。近几年来进行了较大的改进并进行了小量生产, 现定型为 Zhp-2 型火花源固体双聚焦质谱仪。这些仪器有的现已承担了重要的分析任务。据了解, 这些仪器对于冶金工业中超纯材料的分析、半导体材料的分析、农业中某些农肥和促进植物生长的元素在植物中吸收情况的分析、彩色电影胶片、彩色电视原材料的分析, 以及对环境保护工作, 都提供了重要的资料。

我们的仪器边生产, 边改进提高, 目前在主机主要性能方面已达到国外同类型先进仪器的水平。

二、工作原理

质谱仪是将待分析样品按不同的质荷比 (m/e) 进行分离, 然后测定这些分离后的离子流强度从而得知其组分的相对含量。整个分析过程是在高真空中进行。

分析过程是先将样品电离成带正电的离子, 然后将这些具有不同质荷比的正离子用加速电压加速成具有一定能量的离子流, 然后让这些被加速的离子进入横向均匀磁场中。这些离子由于其质量的不同(设离子的荷电量相同, 其电量为一个电子的电量), 通过磁场时将以不同的轨道半径 R_m 发生偏转, 测量这些已被分离的离子流强度, 即知该组分的含量。

单位电荷离子在磁场中的运动方程为

$$R_m = \frac{14.1}{H} \sqrt{MV} \quad (1)$$

式中:

R_m ——离子在磁场中的偏转半径(厘米);
 H ——磁场强度(奥斯特);
 M ——离子质量(原子质量单位);
 V ——离子加速电压(伏特).

上式中,对固定质量的离子,当 V 变化时则 R_m 也随之变化。即对同一质量,由于其速度不同(即能量不同),离子经过磁场后将因走的轨道不同而不能聚焦于一点。如探测离子的方式采用离子感光板记录,则与光谱仪类似,在离子感光板上将能拍摄到按不同质荷比分离开的一条条谱线。对轨道 R_m 相同的离子来说,在谱板上将聚焦成一条极细的谱线,而对 R_m 稍有不同的离子来说,则将分散成一定宽度的谱线。由上式可见,对具有一定速度分散的离子,虽然其质量相同,也将在谱板上形成一条条具有一定宽度的谱线。这样一来就会使质量差很小的两条相邻谱线重叠在一起,即分辨本领很差,同时也就降低了仪器的灵敏度。要补救这一缺点,就需要把速度分散的离子聚焦起来。同时因分析时需要一定的离子流强度,因而离子从离子源出来是具有一定散角的,这就是所谓的方向分散,要得到高分辨,也需要将这些方向分散的离子聚焦起来,这就需要采用双聚焦分析系统。

整个仪器可分以下三部分:

1. 离子源

采用高频火花离子源,这种源的最大优点是对各种元素都具有几乎相同的电离效率,其最大缺点是离子的能量分散较大,最大可达1000电子伏特。

分析时,将样品加工成直径为1.5—2.5毫米,长为10—15毫米的圆棒或火柴棍大小相近的小棒。(如样品为粉末,则用液压机压成合适大小的小棒),将其夹在样品夹上(当然应预先清洗干净),两样品(或一个是标准样品,一个是待分析样品)相对放置,其间有一小间隙。根据材料性质的不同,选取适当的高频高压和脉冲功率,则在两样品间隙产生火花放电,放电后产生的正离子由25仟伏的加速电压引出,并通过决定分辨本领的主缝(ZhP-2型仪器采用0.06毫米)使其进入分析器系统。

2. 分析器

为要达到足够高的分辨本领和灵敏度,需要采用双聚焦分析系统,即在离子源和磁分析器间加一个电分析器。为了使多质量同时检测,我们选用了马-赫(Mattauch-Herzog)型离子光学系统。

本仪器的分析系统是由两个同轴的圆筒状电极构成的静电分析器和一个均匀的横向磁分析器所组成。

先看一下静电分析器的特性,假定具有同一种能量的一束离子由 S_1 垂直射入平均半径为 R_e 的静电分析器,这束离子具有一个小的散角 α ,则在其由静电场

射出后,这个方向散角为 α 的离子束会重新会聚在一点,这就是静电分析器的方向聚焦特性,它满足会聚透镜方程:

$$(l'_e - g_e)(l''_e - g_e) = f_e^2 \quad (2)$$

式中: g_e 为焦点与场边界的距离; f_e 为焦距; l'_e 和 l''_e 分别为物点及象点到电场边界的距离。 g_e 和 f_e 可用下式表示:

$$\left. \begin{aligned} g_e &= \frac{R_e}{\sqrt{2}} \cot(\sqrt{2} \phi_e); \\ l_e &= \frac{R_e}{\sqrt{2} \sin(\sqrt{2} \phi_e)}. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

式中: R_e 为静电分析器的平均半径; ϕ_e 为静电分析器的开度角。

对于质量相同而能量不同的离子束,由 S_1 点以散角 α 射入静电场后离子束将按照能量的大小聚焦在 S'_2 到 S''_2 处,如图1所示。

焦点的位置与能量有关,即电分析器对于不同能量的离子具有色散作用。

实际上,由离子源 S_1 发射出来的离子束在垂直于束的方向具有一定的宽度 b'_e ,其质量在 M_0 和 $M_0(1+\gamma)$ 之间(γ 为小于1的值),速度在 V_0 和 $V_0(1+\beta)$ 范围内的离子束(β 为小于1的值),垂直于离子束的象宽 b''_e 由下式表示:

$$b''_e = R_e \left(\beta + \frac{\gamma}{2} \right) \left(1 + \frac{f_e}{l'_e - g_e} \right) - b'_e \frac{f_e}{l'_e - g_e} \quad (4)$$

对单一质量和单一速度的离子流来说,(4)式变为

$$\frac{b''_e}{b'_e} = - \frac{f_e}{l'_e - g_e}$$

由此可得

$$G_e = - \frac{f_e}{l'_e - g_e}$$

G_e 称为静电分析器的放大倍数。

$$K'_e = R_e \left(1 + \frac{f_e}{l'_e - g_e} \right) \quad (5)$$

式中 K'_e 称为静电分析器的速度色散系数。

因此,(4)式可写为 $b''_e = K'_e \left(\beta + \frac{\gamma}{2} \right) + b'_e G_e$ 。将

(3)式相应的值代入(5)式得到

$$\begin{aligned} K'_e &= R_e [1 - \cos(\sqrt{2} \phi_e)] \\ &+ \sqrt{2} l'_e \sin(\sqrt{2} \phi_e). \end{aligned} \quad (6)$$

现在讨论一下磁分析器。

磁分析器和静电分析器一样,对于单一质量单一能量并具有一定散角的离子束具有方向聚焦作用,其会聚透镜公式为

$$(l'_m - g'_m)(l''_m - g''_m) = f_m^2 \quad (7)$$

式中: l'_m 和 l''_m 分别为物和象到磁场边界的距离; g'_m 和 g''_m 分别为主焦点到磁场入射边界和出射边界的距

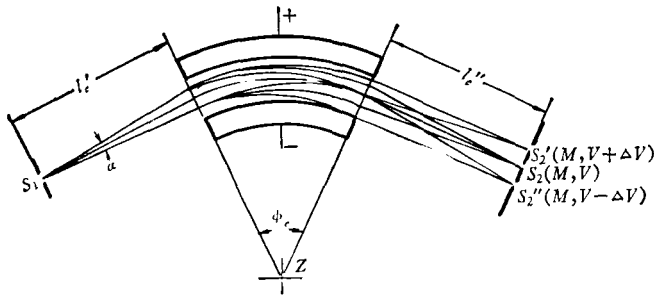


图1 静电分析器的速度色散

离; f_m 为磁场的焦距。如果以 ϵ_m'' 代表离子束在磁场中的入射角, ϵ_m' 代表离子束在磁场中的出射角, ϕ_m 为磁场的开度角, 则 g_m', g_m'', f_m 可用下式表示: 其中

$$\left. \begin{aligned} g_m' &= \frac{R_m \cos \epsilon_m' \cos(\phi_m - \epsilon_m'')}{\sin(\phi_m - \epsilon_m' - \epsilon_m'')}, \\ g_m'' &= \frac{R_m \cos \epsilon_m'' \cos(\phi_m - \epsilon_m')}{\sin(\phi_m - \epsilon_m' - \epsilon_m'')}, \\ f_m &= \frac{R_m \cos \epsilon_m' \cos \epsilon_m''}{\sin(\phi_m - \epsilon_m' - \epsilon_m'')}. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

由(1)式可知对于具有不同能量和不同质量的离子具有色散作用。

对于垂直入射和垂直离子束成像时,

$$\epsilon_m' = \epsilon_m'' = 0,$$

因而

$$g_m' = g_m'' = g_m.$$

假定由 S_1 发出的离子束宽为 b_m' 经过磁场后对于质量 M_0 和 $M_0(1 + \gamma)$, 速度在 V_0 和 $V_0(1 + \beta)$ 范围内的离子束其象宽 b_m'' 为

$$b_m'' = R_m(\beta + \gamma) \left(1 + \frac{f_m}{l_m' - g_m} \right) - b_m' \frac{f_m}{l_m' - g_m}.$$

对于单一质量和单一能量的离子束而言, 第一项为零, 则

$$b_m'' = -b_m' \frac{f_m}{l_m' - g_m},$$

$$G_m = \frac{b_m''}{b_m'} = -\frac{f_m}{l_m' - g_m}.$$

我们称 G_m 为磁场的象放大倍数。

对于单一质量的离子束 ($\gamma = 0$), b_m'' 可用下式表示:

$$\begin{aligned} b_m'' &= R_m \beta \left(1 + \frac{f_m}{l_m' - g_m} \right) \\ &- b_m' \frac{f_m}{l_m' - g_m} = K_m'' \beta + b_m' G_m. \end{aligned}$$

式中,

$$K_m'' = R_m \left(1 + \frac{f_m}{l_m' - g_m} \right). \quad (9)$$

K_m'' 称为磁分析器的速度色散系数。

将(8)式中相应的值代入(9)式, 可得

$$\begin{aligned} K_m'' &= R_m(1 - \cos \phi_m) + l_m'' [\sin \phi_m \\ &+ (1 - \cos \phi_m) \tan \epsilon_m''] \end{aligned} \quad (10)$$

由此可见, 不论是静电场还是磁场都有方向聚焦作用, 而对能量分散都有色散作用。如果我们把两个场串接起来, 使静电场所造成的速度色散正好和串接的磁场所产生的速度色散得到补偿, 则通过磁场后, 最后的成像和速度分散无关, 这就得到了速度聚焦作用, 而方向聚焦是两个场单独都具有的, 这样一来就获得了速度和方向双聚焦的目的。

要得到速度聚焦的条件是静电分析器产生的速度色散和磁分析器产生的速度色散数值上相等, 方向相反。即

$$K_e'' = -K_m''$$

在注意到磁分析器的物即为电分析器的象其速度色散方向与电分析器相反时, 应将 l_m' 代以 l_e' , ϵ_m'' 代以 ϵ_e' 后, 由(6)式和(10)式的值代入上式, 得到

$$\begin{aligned} R_e(1 - \cos \sqrt{2} \phi_e) + \sqrt{2} l_e' \sin \sqrt{2} \phi_e \\ = -R_m(1 - \cos \phi_m) - l_m' [\sin \phi_m \\ + (1 - \cos \phi_m) \tan \epsilon_m']. \end{aligned} \quad (11)$$

由(11)式看出, 在其他条件一定的情况下, 只对某一特定的 R_m 值才能满足上方程式, 也即对某一质量的离子才能满足速度聚焦条件。

如将物缝置于静电分析器的焦点上, 即 $l_e' = g_e$, $l_e'' = \infty$, 即电分析器在无穷远处聚焦成像。这时磁场对所有的质量均使其在磁透镜的焦点上成像。这样一来就满足了对所有质量的速度聚焦条件。

将(11)式除以 l_e' 并注意这时 $\frac{l_m'}{l_e'} = -1$, 则速度聚焦条件成为

$$\begin{aligned} \sin \phi_m + (1 - \cos \phi_m) \tan \epsilon_m' \\ = \sqrt{2} \sin(\sqrt{2} \phi_e). \end{aligned} \quad (12)$$

如果离子垂直入射磁场, 则 $\epsilon_m' = 0$ 。

如取 $\phi_m = 90^\circ$, 则由(8)式得到 $g_m'' = 0$, 即磁透镜的焦点在磁极靴的出口边缘处, 这时如采用离子感光板记录离子, 则可将干板置于极靴出口边界上, 这就避免了边缘场的影响。Zhp-2 型仪器选用 $\phi_m = 90^\circ$ 。

将 $\phi_m \cdot \epsilon_m'$ 值代入(12)式, 且取 $\epsilon_m' = 0$, 即离子束垂直射入磁场, 则得到

$$\phi_e = \frac{\pi}{4\sqrt{2}} = 31^\circ 49'.$$

同时由(3)式可得 $l_e' = g_e = \frac{R_e}{\sqrt{2}}$ 。

Zhp-2 型仪器即采用以上的参数, 并选取柱状电分析器的平均半径为 400 毫米。

3. 离子检测器

由于火花放电的不稳定和仪器的全质量双聚焦,

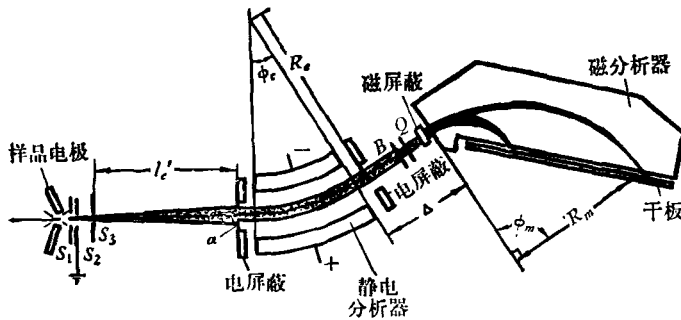


图2 双聚焦质谱仪原理图

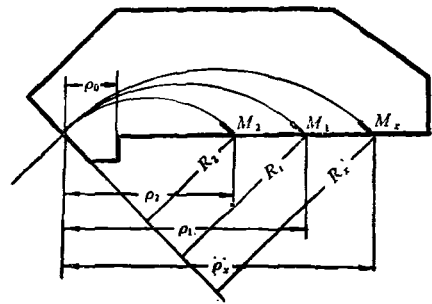


图3 离子在感光板上的成象

因而采用离子感光板记录离子是非常合适的。我们采用的是英国生产的依尔福 Q₂ (Ilford Q₂) 型离子感光板。

如将离子感光板置于磁场出口边界处，则感光板上将得到方向和速度都聚焦了的离子谱线。谱线的位置相应于一定质量的元素。

如图3所示， M_1 和 M_2 为已知质量数的谱线，其间距为 $\Delta\rho$ ，未知数质量谱线设为 M_x ，其与已知谱线 M_1 的距离为 $\Delta\rho_x$ ，则未知质量 M_x 可以计算出来。

式(1)中，在磁场强度和加速电压都固定的条件下，对不同的质量将具有不同的轨道半径，这时式(1)变为：

$$\rho = K\sqrt{M}$$

式中 K 为常数； ρ 为谱线到磁场入射点的距离。

由此可以推算出

$$M_x = \left[\sqrt{M_1} + \frac{\Delta\rho_x}{\Delta\rho} (\sqrt{M_2} - \sqrt{M_1}) \right]^2$$

由上式可见，已知两根相邻的谱线即可算出未知谱线的质量。

实际上对已知谱线邻近的谱线，可近似地认为是线性的。当距离已知谱线较远，需要精确定出未知谱线的质量时，才需要采用上式进行计算。

根据已定出的谱线质量和同位素丰度比等有关数据，即可定出是什么元素的组分。再由谱板的感光强度经过适当的测量和计算即可算出该杂质谱线的相对含量。

三、仪器的主要性能

国内目前使用这一仪器，是用作微量杂质的半定量分析，所以分析精确度这里就不作讨论。以下仅就分辨本领和灵敏度简略叙述一下。

1. 分辨本领

如果质量为 M 的谱线与它相邻的谱线 $M + \Delta M$ 刚刚可以分开，则定义仪器的分辨本领为 $\frac{M}{\Delta M}$ 。

仪器的理论分辨本领为 $\frac{R_e}{2S_1}$ ，其中 S_1 为离子源主缝宽度。由此可见，电分析器平均半径 R_e 愈大，理论分辨愈高；离子源主缝（物缝） S_1 愈小，分辨愈高。Zhp-2 型仪器，在主缝宽为 0.06 毫米时实测分辨本领优于 2000。

具体测量方法如下：由(1)式可得

$$\frac{M}{\Delta M} = \frac{1}{2} \frac{R}{\Delta R}$$

因此，需要选取合适黑度的谱线。通常，我们选用比刚可见谱线强 3—10 倍的杂质线，用测微光度计测量其黑度半宽度 ΔS ，然后测量离子在磁场的入射点到该谱线的距离 ρ ，求出 $\frac{\rho}{2\Delta S}$ 即为实测分辨本领。

2. 仪器的灵敏度

灵敏度是指仪器能检出的杂质元素相对于主体元素的最小含量。从谱板上谱线的黑度检测微量杂质时，其检测极限与主元素和仪器性能、离子感光板的灵敏度、离子的能量等因素有关。对于和主元素相邻质量的杂质，其检测灵敏度会降低。现仪器灵敏度为 10^{-8} — 10^{-9} 克原子比。

四、仪器的使用情况和与国外仪器的比较

目前我厂已生产了若干台仪器供有关部门使用。由于这一仪器属于精密的大型分析仪器，加上目前电气元件和一些机械零件的可靠性和耐久性尚不能令人满意，所以仪器操作者必须进行及时的故障排除和必要的维修。事实证明，很好地使用 Zhp-2 型仪器的单位，是完全可以利用这一仪器做很多有价值、有水平的分析工作的。

国际上生产这种仪器的国家有英国、美国、西德、日本等。我们见到的仪器是英国 A.E.I. 公司生产的 MS 702 R 和日本 J.E.O.L. 生产的 JMS-01B (现已有改进型)。由资料报导来看，MS702R 可代表国际先进

水平。我们曾使用同一标准样品,在 MS 702 R 和我厂生产的 Zhp-2 型仪器上进行了分辨本领和灵敏度的同时检测,结果表明,这两种仪器的灵敏度相同。

MS702R 的最高分辨本领可达 10000。我们对这一技术指标有如下的看法:国外的最高分辨本领并非在最高灵敏度的条件下获得的。据我们了解,目前使用这一仪器主要用来解决极微量杂质的检测问题,所以主要矛盾是灵敏度不够。对大多数用户来说,目前 2000 左右的分辨本领并不是工作中的障碍。所以,我们的

工作是将分辨本领和灵敏度同时加以考虑。对单独提高分辨本领的工作尚未进行。今后准备先进行灵敏度提高的研究工作,然后对分辨本领的提高作适当的考虑。

此外,国产仪器在自动化程度方面(如自动打火、自动读谱)、仪器的多用途方面(可装配其他类型的离子源、电测和自动记录等方面)尚不及国外一些仪器产品。我们今后将尽快地对仪器进行改进提高,使其在四个现代化中发挥重要的作用。

微弱信号的检测(上)

弱信号检测小组

(中国科学院物理研究所)

一、引言

众所周知,在小信号测量技术中不可避免地出现令人讨厌的噪声。这种噪声可来自外部,例如城市噪声(电火花、电磁、电动机、感应炉、日光灯等的噪声)和自然噪声(雷电和雨滴、尘土的静电噪声,太阳、星球的天体噪声等)。这类噪声一般的克服办法是采用严密的电磁屏蔽,使噪声降至最小。但遗憾的是测量仪器本身所用的电子器件及传感器的本底噪声是不能用屏蔽的办法来克服的,这类噪声如电子热运动的白噪声,载流子的复合与再生时的噪声,受半导体的表面状态影响的闪烁噪声,光的量子噪声,PN 结的散弹噪声,二次电子倍增所产生的噪声等。这些噪声是所用电子器件及传感器所固有的,当然可由器件性能的改善获得一定程度的降低,然而毕竟是有限的。微弱信号的检测的目的乃是利用电子学的、信息论的和物理的方法,分析噪声产生的原因和规律,考虑所检测信号的特点,研究信号前后或信号与外加参考之间的依附性,从而将深埋在背景噪声中的有用信号检测出来。锁相放大利用这种原理最高可检出噪声比信号大 10^5 — 10^6 倍的弱信号。但是如此高的信噪比的改善必须用足够长的时间为代价。

由于物理学的进一步发展,越来越涉及到弱信号领域,例如微波谱仪、俄歇电子谱仪、红外和紫外谱仪、核磁共振、电子顺磁共振、四极核共振等分析仪器中都需要锁相放大或取样积分来得到精确的分析结果。诸如这些谱仪只不过是弱信号检测应用范围的一部分。

本文综合介绍了弱信号检测方法及其在物理测量中的若干典型应用。锁相放大器已推广江西庐山电子仪器厂生产,型号为 FS-1,已有详细论述^[1],拟再作必要的补充。取样积分器(又名 Boxcar 积分器),乃是从噪声中提取信号并恢复波形的另一种手段,这里仅作原理性的对比阐述,今后将另有专文介绍。

二、锁相放大器

一个正弦信号的数学表达式为 $E_s = e_s \sin(\omega t + \theta)$, ω 是角频率, θ 是相位。这两个参数表征了正弦信号的特点。当正弦信号电平很低时,噪声电平也许高于信号几个数量级。噪声常具有白的(即具有无限的频谱)性质。对噪声的处理比较常用的方法是采用“选频放大器”。选择选频放大器的中心频率 f_0 与被测信号的频率 f 相同,使中心频率 f_0 的带通滤波器对广谱白噪声及其他噪声进行抑制。这种方法存在中心频率不稳定、带宽不能太窄(并与所选择的 f_0 有关)等缺点。锁相放大器不但如选频放大器那样利用了信号的频率特性,同时还抓住了信号的相位特点,即“锁定”了被测信号的频率和相位。这样,噪声的频率既要落在通带之内,又要相位相同的几率就大大减小。另一方面,锁相放大的等效噪声带宽又远较选频放大为小,这就更为有利。由于噪声的频率和相位都是随机量,它的偶而出现可用长时间积分使它不影响信号的输出,这就是锁相放大对噪声处理过程的基本思想。所构成的基本框图如图 1 所示。

图 1 中,信号与噪声同时进入选频放大,完成初步