

的方差  $d^2 = 0.0761$ 。这些理论计算结果,是实现“光学序” Walsh Hardmard 变换的实验依据。

我们还计算了 16 维“光学序” Walsh-Hardmard 变换所需的膜片,发现随着“维数”的增加,所需的膜片数目亦增加。要实现其它变换,也有类似的困难。由此可见,“平面光学元件列”虽然原则上提供了一种实现“空间变问题光学信息处理”的方案,但是靠这种纯光学方案真正可以解决的问题还是有很大的局限性。

总之,利用光学傅里叶变换以解决“空间不变问题”,是线性光学系统的一种固有能能力。而与此相反,想用光学系统实现非傅里叶变换,以解决“空间变问题”,现在只有某些局限性较大的方案。对此问题的完善解决,至今仍是一个难题,也可以说是光学信息处理中研究得还不充分的问题。

## 参 考 文 献

- [1] 中国科学院物理研究所光学信息处理组, 物理学报, 25-2(1976), 124-128.
- [2] 霍裕平、杨国桢、顾本源, 物理学报, 24-6(1975), 433-447.
- [3] 霍裕平、杨国桢、顾本源, 物理学报, 25-1(1976), 31-46.
- [4] J. W. Goodman, *Proc. IEEE*, 65-1(1977), 29-38.
- [5] O. Bryngdahl, *J. Opt. Soc. Amer.*, 64-8 (1974), 1092-1099.
- [6] A. A. Sawchuk, *J. Opt. Soc. Amer.*, 64-2(1974), 138-144.
- [7] U. Psalts and D. Casasent, *Appl. Opt.*, 16-8 (1977), 2288-2292.
- [8] 詹达三, 物理学报, 28-3(1979), 358-363.
- [9] F. P. Carlson and R. E. Francois Jr., *Proc. IEE*, 65-1 (1977), 10-18.

# 离子探针质谱微分析(II): LTE 模式理论及其定量分析应用

林卓然

(国家地震局地质研究所)

## 一、引 言

人们在解决离子探针定量分析的最初尝试中,曾想利用“工作曲线”法或与一套已知成份的标准样相比较的方法。但是实践证明,这种方法存在严重的局限性。因为,且不说标准样本身就可能存在着化学成份和物理性质的微观非均匀性问题,就样品来说,它的二次离子绝对产率极其依赖于发射二次离子表面处的电子功函数。而局部表面电子功函数又受多方面物理和化学因素的变化影响,这种局部变化在同一样品中或不同样品间是经常存在的。因此,只是在个别简单情况下,把样品和标准样的二次离子绝对产率作对比,或许才具有定量分析的实际意义。

既然使用标准样对比或“工作曲线”的定量分析存在着严重的局限性,人们逐渐倾向于发展关于二次离子产生机制的物理模式,以求得理论上具有普遍应用意义的定量分析方法。首先由 Andersen<sup>[1]</sup>, 随后由 Andersen 和 Hinthorne<sup>[2]</sup> 所发展出来的局部热力学平衡 (Local Thermal Equilibrium, LTE) 模式及为它的复杂计算编制的计算机程序 (CARISMA), 是许多学者所作的努力中一个迄今为止解决定量分析 (尤其是多元素体系的定量分析) 比较有成效的处理方法。本文将概述 LTE 模式的实验基础、基本原理及其定量

分析应用效果和缺陷。

## 二、实验基础

从实验方面来说, LTE 模式理论是具有比较广泛的基础。首先, Andersen<sup>[1]</sup> 关于固体表面化学电子性质与二次离子发射的实验研究, 导致利用轰击离子的化学特性来控制样品表面化学性质, 以求得正负二次离子稳定和高效率地发射, 这个方法为 LTE 模式的建立和应用提供了有利的实验条件。随后, Andersen 和 Hinthorne<sup>[2,3]</sup> 及其他一些作者对种类广泛的样品在氧离子轰击下溅射的主要产物 (正负离子、中性原子、电子、氧化物分子及其离子) 以及光发射之间的相互关系和热力学条件作了深入的实验研究, 得到若干对 LTE 模式基本假设支持意义的结果。下面将分别加以阐述。

### 1. 正负二次溅射离子发射

Andersen<sup>[4]</sup> 在说明正负二次离子发射机制时提出: 由原子碰撞产生的正负溅射离子在离开固体表面时, 会受到来自局部高温表面热电离发射电子的附着 (attachment) 作用, 造成对正离子的中和或负离子的增加。热电离发射电子的多少取决于固体表面电子的 Fermi-Dirac 能量分布及表面能带结构, 或者说, 取决

于表面的等效电子功函数。因此,对正离子的发射来说,除了它本身的电离能量外,它的产率主要取决于与表面化学直接相关的等效电子功函数,即

$$R^+ \propto e^{-\left(\frac{\phi - I_p}{kT}\right)}, \quad (1)$$

其中  $R^+$  为正离子的电离几率,  $I_p$  为该元素原子的电离能量,  $\phi$  为表面等效电子功函数,  $T$  为表面绝对温度,  $k$  为玻耳兹曼常数。

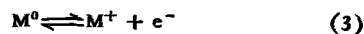
对负离子的发射来说,除了它本身的电子亲和力外,它的产率也主要取决于表面等效电子功函数,即

$$R^- \propto e^{-\left(\frac{\phi - E_A}{kT}\right)}, \quad (2)$$

其中  $R^-$  为负离子的电离几率,  $E_A$  为该元素原子的电子亲和力。从(1)和(2)式分别可见,增加  $\phi$  将有利于正离子的发射,降低  $\phi$  将有利于负离子的发射。这个推断一方面解释了为什么用惰性氩离子轰击会使正离子产率逐渐下降的现象,一方面指明了用强负电性的氧离子轰击可不断地在固体表面形成一层电子功函数大的氧化层,从而增加和稳定了正离子的发射。另一方面,用强正电性的铯(Cs)离子轰击可以降低电子功函数而有利于增加和稳定负离子的发射。另外用氧离子轰击还有利于抑制许多非氧化物分子离子的产生和正离子发射对环境真空杂质影响的敏感性。这些都为 LTE 模式的建立和应用提供了有利的实验条件。

## 2. 正离子( $M^+$ )和中性原子( $M^0$ )之间的平衡

在 LTE 模式假设的表面等离子体中,如果正离子( $M^+$ )与中性原子( $M^0$ )之间处于热力学平衡,则  $M^+$  的电离过程可以用分解作用方程和化学动力学平衡概念来描写,即



这个作用的平衡常数  $K_n$  可由下式给出:

$$K_n = \frac{n_{M^+} n_{e^-}}{n_{M^0}}, \quad (4)$$

其中  $n_{M^+}$ ,  $n_{M^0}$  和  $n_{e^-}$  分别代表 M 元素的单电荷正离子、中性原子和电子的单位体积浓度。在热力学平衡条件下,  $K_n$  可用 Saha-Eggert 电离方程<sup>[1]</sup>加以计算:

$$K_n = \left(\frac{2\pi}{h^2}\right) \cdot \frac{m_{M^+} m_{e^-}}{m_{M^0}} (kT)^{3/2} \frac{B_{M^+} B_{e^-}}{B_{M^0}} e^{-E/kT}, \quad (5)$$

其中  $h$  为普朗克常数,  $k$  为玻耳兹曼常数,  $T$  为绝对温度(K),  $m$  表示各个粒子的质量,  $B$  为各个粒子的内配分函数(internal partition function),  $E$  表示作用粒子的分解能,这里显然是指原子的一次电离电位。从(4)和(5)式可得一个以温度  $T$  和电子密度  $n_{e^-}$  为参数推算  $n_{M^+}$  与  $n_{M^0}$  比例的方程式

$$\frac{n_{M^+}}{n_{M^0}} = \left(\frac{2\pi}{h^2}\right) \cdot \frac{m_{M^+} m_{e^-}}{m_{M^0}} (kT)^{3/2} \frac{B_{M^+} B_{e^-}}{B_{M^0}}$$

$$\times e^{-\left(\frac{I_p - \Delta E}{kT}\right)} \cdot \frac{1}{n_{e^-}}. \quad (6)$$

(6)式两边取对数,可得一较实用的形式:

$$\begin{aligned} \log\left(\frac{n_{M^+}}{n_{M^0}}\right) &= 15.8 + \log 2 \left(\frac{B_{M^+}}{B_{M^0}}\right) \\ &+ 1.5 \log T - \frac{5040(I_p - \Delta E)}{T} \\ &- \log n_{e^-}, \end{aligned} \quad (7)$$

其中已令  $B_{e^-} = 2$ ,  $I_p$  为 M 原子的电离电位,  $\Delta E$  是由于荷电粒子之间的库仑作用造成的电离电位偏差。(7)式中  $B_{M^+}$ ,  $B_{M^0}$ ,  $I_p$ ,  $\Delta E$  作为物理常数一般是已知的,则  $n_{M^+}/n_{M^0}$  即可由溅射体系的温度  $T$  和电子密度  $n_{e^-}$  直接定出。反过来,  $T$  和  $n_{e^-}$  亦可通过实验观测  $n_{M^+}$  和  $n_{M^0}$  (虽然  $n_{M^0}$  不能直接观测,但可由样品的已知成份间接推算)或  $n_{M^+}$  和  $n_{M^+}$  等数据加以计算。这样处理本身就意味着提供了一个定量分析方法的基础,因为可以通过样品的个别已知成份去定出溅射体系的  $T$  和  $n_{e^-}$ , 反过来可由测得的各元素的  $n_{M^+}$  去计算它们的  $n_{M^0}$  乃至成份。

Andersen<sup>[1]</sup> 利用(7)式对一个斜辉石矿物标准样在  $^{16}O^-$ , 16keV 轰击条件下的  $Na^+$ ,  $Al^+$ ,  $Ca^+$ ,  $Mg^+$ ,  $Fe^+$ ,  $Si^+$  的离子探针数据作了处理。结果表明,在  $T = 11000K$  和  $n_{e^-} = 1.17 \times 10^{19}$  的热力学条件下,所有数据均符合 Saha-Eggert 电离方程的预测。

## 3. 负离子( $M^-$ )与中性原子( $M^0$ )之间的平衡

在氧离子轰击下的溅射体系中,在以正离子和中性原子为主要粒子的同时,某些电子亲和力强的元素可能形成较多的负离子( $M^-$ )。在平衡条件下,负离子的形成即电子的附着作用过程可用下式表示:



这个作用的分解常数  $K_{n^-}$  为

$$K_{n^-} = \frac{n_{M^0} n_{e^-}}{n_{M^-}}, \quad (9)$$

其中  $n_{M^-}$  表示 M 元素负离子的单位体积浓度。在热力学平衡条件下,同样可用与(5)式相似的 Saha 方程来计算,即

$$K_{n^-} = \left(\frac{2\pi}{h^2}\right) \cdot \frac{m_{M^0} m_{e^-}}{m_{M^-}} (kT)^{3/2} \frac{g_{M^0} g_{e^-}}{g_{M^-}} e^{-E/kT}, \quad (10)$$

其中  $g$  项分别代表 M 元素原子、负离子及电子的基态统计权重,而  $E$  这时则代表该原子的电子亲和力。(9)和(10)式取对数亦可得到一个与(7)式相似的实用方程:

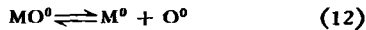
$$\begin{aligned} \log\left(\frac{n_{M^-}}{n_{M^0}}\right) &= -15.38 + \log\left(\frac{g_{M^-}}{2g_{M^0}}\right) - 1.5 \log T \\ &+ \frac{5040E_s}{T} + \log n_{e^-}. \end{aligned} \quad (11)$$

由于上式中的  $g$  项数值目前尚未定出, Andersen<sup>[1]</sup> 对

此作了简化,令各个  $g$  值都等于 1,用一绿柱石矿物标准样在  $^{16}\text{O}^-$ , 11keV 轰击条件下得到的  $\text{Be}^-$ ,  $\text{Al}^-$ ,  $\text{Si}^-$  实验数据推算出  $n_{\text{M}^-}$  与  $n_{\text{M}^0}$  之间的热力学平衡条件是  $T = 5870\text{K}$ ,  $n_{e^-} = 2.35 \times 10^{19}$ . 这里应当注意到在相差不多的轰击条件下(当然样品有所不同),用负离子推算出的  $T$  远比正离子推算出的低,而  $n_{e^-}$  却远比正离子推算出的高. 这些情况尚未得到满意解释,有待进一步工作.

#### 4. 分子离子( $\text{MO}^+$ , $\text{MO}_2^+$ , ...)与原子离子( $\text{M}^+$ )之间的平衡

$\text{MO}^+$ ,  $\text{MO}_2^+$  等与  $\text{M}^+$  之间的平衡可以通过  $\text{MO}^0$ ,  $\text{MO}_2^0$  等与  $\text{M}^0$  之间的平衡来描写,因为  $\text{MO}^+$  与  $\text{MO}^0$ ,  $\text{MO}_2^+$  与  $\text{MO}_2^0$  及  $\text{M}^+$  与  $\text{M}^0$  之间的平衡可由相应的(7)式加以处理. 在局部热力学平衡条件下,分子与原子之间的分解作用可由下式表示:



其中  $\text{MO}^0$ ,  $\text{M}^0$ ,  $\text{O}^0$  分别表示元素 M 的中性一氧化物分子、中性原子和中性氧原子. (12) 式的分解常数  $K_{n_1^0}$  可由下式给出:

$$K_{n_1^0} = \frac{n_{\text{M}^0} n_{\text{O}^0}}{n_{\text{MO}^0}}, \quad (13)$$

其中  $n_{\text{M}^0}$ ,  $n_{\text{O}^0}$ ,  $n_{\text{MO}^0}$  分别表示  $\text{M}^0$ ,  $\text{O}^0$ ,  $\text{MO}^0$  的单位体积浓度,  $K_{n_1^0}$  中的下角数码 1 和上角数码 0 表示一氧化物中性分子的分解常数. 相应地,亦可写出带电分子的分解常数  $K_{n_1^+}$  和  $K_{n_1^-}$  来.  $K_{n_1^0}$  可由 Guldberg-Waage 方程计算出来:

$$K_{n_1^0} = \left( \frac{2\pi}{h^2} \cdot \frac{m_{\text{M}^0} m_{\text{O}^0}}{m_{\text{MO}^0}} kT \right)^{3/2} \frac{B_{\text{M}^0} B_{\text{O}^0}}{B_{\text{MO}^0}} e^{-E/kT}, \quad (14)$$

其中  $E$  表示双原子气体分子的分解能,  $B_{\text{MO}^0}$  是  $\text{MO}^0$  中性分子的配分函数,它包含了分子振动、转动和电子态各项. 运用对  $B_{\text{MO}^0}$  的近似解,可将(14)式表示成

$$K_{n_1^0} = 2.70 \times 10^{20} \frac{B_e^0}{g^0} \left( \frac{m_{\text{M}^0} m_{\text{O}^0}}{m_{\text{MO}^0}} \right)^{3/2} \times B_{\text{M}^0} B_{\text{O}^0} T^{1/2} \left( 1 - 10^{-\frac{0.613\omega^0}{T}} \right) \times 10^{-\frac{5040V_d^0}{T}}, \quad (15)$$

其中  $B_e^0$  是无振动电子态的转动常数,  $\omega^0$  是振动常数,  $g^0$  是电子基态的统计权重,  $V_d^0$  是中性二原子分子的分解能.

Andersen<sup>[1]</sup> 利用(13)和(15)式,对在  $^{18}\text{O}^-$ , 16keV 的轰击条件下获得的斜长石矿物标准样的  $\text{Al}^{18}\text{O}^+/\text{Al}^+$ ,  $\text{Al}^{18}\text{O}^+/\text{Al}^+$ ,  $\text{Si}^{18}\text{O}^+/\text{Si}^+$ ,  $\text{Si}^{18}\text{O}^+/\text{Si}^+$ , 及  $\text{Ca}^{18}\text{O}^+/\text{Ca}^+$  的实验数据作了整理. 结果表明,在计算所得的  $T = 11500\text{K}$  和  $n_{e^-} = 3.16 \times 10^{19}$  的条件下,  $(n_{\text{O}^0}/K_{n_1^0})$  的计算值与  $(n_{\text{MO}^0}/n_{\text{M}^0})$  的实验观测值 ( $n_{\text{MO}^0}$  和

$n_{\text{M}^0}$  的值分别用(7)式由实际测量值  $n_{\text{MO}^+}$  和  $n_{\text{M}^+}$  校正而得)之间符合(15)式所预断的热力学平衡关系.

关于二氧化物分子离子 ( $\text{MO}_2^+$ ) 与原子离子 ( $\text{M}^+$ ) 之间的平衡,亦可按上述方法加以验证,这时分解过程除了(12)式外,又可写出



其分解常数  $K_{n_2^0}$  可由下式给出:

$$K_{n_2^0} = \frac{n_{\text{MO}^0} n_{\text{O}^0}}{n_{\text{MO}_2^0}} = \frac{n_{\text{M}^0} (n_{\text{O}^0})^2}{K_{n_1^0} n_{\text{MO}_2^0}}. \quad (17)$$

很明显,  $K_{n_2^0}$  虽然可通过  $K_{n_1^0}$  加以计算,但涉及的物理常数将进一步复杂化.

#### 5. 作用粒子的完全混合

溅射体系中作用粒子达到完全混合亦是热力学平衡的一个标记. 为了探讨这个问题, Andersen<sup>[1,3]</sup> 有目的地使用了能区别于  $^{16}\text{O}$  的同位素  $^{18}\text{O}$  作为轰击离子以观察氧的轰击离子和样品离子在溅射过程中的各自行为. 从前面所述的实验得到的  $^{18}\text{O}^+/\text{O}^+$ ,  $\text{Si}^{18}\text{O}^+/\text{Si}^{16}\text{O}^+$  和  $^{18}\text{O}_2^+/\text{O}_2^+$  以及推算出  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  的比值的一致性来看,在溅射过程中各作用粒子是达到完全混合的.

#### 6. 电子对样品表面的平衡

Andersen 和 Hinthorne<sup>[6]</sup> 曾注意到从大量矿物和金属标准样分析中得到的  $T$  和  $n_{e^-}$  之间存在着一定的关系. 这个情况表明,溅射体系中的电子与处于局部高温的固体表面之间存在着热力学平衡的可能性. 因此, Andersen<sup>[3]</sup> 进一步设想在溅射体系中,由(5)式描写和(7)式规定的电子密度  $n_{e^-}$  的来源并不仅仅是从  $\text{M}^+$  电离出来的电子  $e^-$ , 而完全可能由受轰击的固体局部高温表面的热电子发射过程来提供. 固体表面的热电子发射可用 Richardson 方程<sup>[7]</sup>来描写:

$$I = A_R T^2 e^{-\phi_0/kT}, \quad (18)$$

其中  $I$  为表面的电子产率 ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ),  $A_R$  为 Richardson 常数,  $T$  为表面绝对温度,  $\phi_0$  为绝对零度功函数. (6) 式中所需的电子密度  $n_{e^-}$  可从  $I$  获得<sup>[8]</sup>, 即

$$n_{e^-} = 4.034 \times 10^{13} \cdot T^{-1/2} I. \quad (19)$$

从(18)和(19)式并取对数可得  $n_{e^-}$  与  $T$  的关系如下:

$$\log \left( \frac{n_{e^-}}{T^{3/2}} \right) = 3 \log (4.034 A_R) - 5040 \phi_0 \left( \frac{1}{T} \right). \quad (20)$$

Andersen<sup>[3]</sup> 用了 163 个硅酸盐矿物标准样和 60 个金属或合金标准样的离子探针分析数据,验证了(20)式所表明的关系,并推算出了与绝缘体禁带宽度<sup>[9]</sup> 和饱和氧金属表面功函数<sup>[10]</sup> 相接近的电子功函数. 这些结果表明, LTE 模式所假设的溅射体系中的电子与处于局部高温的固体表面存在着热力学平衡,进而可认为,各作用粒子与样品表面一个局部热点存在着热力学平衡.

## 7. 光发射与溅射离子

Shimizu 等人<sup>[17]</sup>及其他许多作者<sup>[12-16]</sup>从固体在离子轰击下发生紫外和可见光发射的实验研究中发现,具有氧化层的样品和绝缘体的光发射强度较没有氧化层的样品和金属的为高,与溅射离子发射的情况完全相仿。这个现象表明,在溅射体系中,被激发而辐射光子的粒子的发射与溅射二次离子的发射受同一过程的控制。同时,由光谱理论推算出的激发温度与 LTE 温度的一致性亦可作为溅射体系处于热力学平衡的旁证。

## 三、基本假设

在上述几个方面的实验基础上,Andersen 和 Hinthorne 作了构成整个 LTE 模式理论和方法的四个基本假设。

### 1. 离子绝对产率和相对产率

一个元素的二次离子绝对产率既然受它本身的性质和固体表面状况等多种因素的严重影响,那么对多元素样品说,由各元素离子绝对产率决定的各元素的二次离子质谱信息之间能否以一定的相对关系反映样品的成份,这是 LTE 理论的定量分析方法首先面临的问题。对此,Andersen 作了这样的假设:在同一样品基质(matrix)和轰击条件下,各元素之间的相对离子产率基本保持不变。这个假设实际上是他的二次离子发射模式的一个直接推断。因为某一元素  $i$  的离子绝对产率可由它的溅射产率及电离几率来表示:

$$S_i^+ = R_i^+ \cdot S_i \quad (21)$$

根据 Andersen 关于正负离子发射的模式又有

$$R_i^+ \propto e^{-\frac{\phi - I_i}{kT}} \quad (22)$$

由(21)和(22)式,可得出元素  $i$  与  $j$  的离子相对产率  $S_i^+/S_j^+$  为

$$\frac{S_i^+}{S_j^+} \propto \frac{S_i}{S_j} \cdot e^{-\frac{(I_i - I_j)}{kT}}, \quad (23)$$

其中  $S_i, S_j$  分别为元素  $i, j$  溅射粒子产率,并各自取决于样品表面对  $i, j$  原子的束缚能。由于  $i, j$  溅射粒子出自同一基质的同一地点,并忽略选择溅射效应,故可认为  $S_i = S_j$ , 因此

$$\frac{S_i^+}{S_j^+} \propto e^{-\frac{(I_i - I_j)}{kT}} \quad (24)$$

可见,元素  $i, j$  离子的相对产率不受样品表面电子功函数的影响,并且保持由  $i, j$  元素的本身性质(电离

电位)所决定的固定关系。

### 2. 表面等离子体概念

Andersen 在 LTE 模式中提出的一个重要概念是把溅射产物组成的集合体作为等离子体来描写。他假设溅射和二次离子发射过程的产物在被轰击的样品表面形成一薄层密集的等离子体,其中相互作用的粒子( $M^-, M^+, M^{+2}, \dots, M^-, M^{-2}, \dots, MO, MO_2, MO^+, MO^-, \dots, e^-$ )等处于局部热力学平衡。这个概念提出的开始似乎脱离了固体表面来考虑问题,但新近的工作表明,Andersen<sup>[11]</sup>在深入探讨 LTE 模式的物理基础时,又开始把固体表面及其电子的作用与等离子体联系起来。

### 3. 固体表面成份和等离子体成份

LTE 模式假设的等离子体既然是从样品表面溅射出的物质粒子的集合,那末对样品的多元素成份说,是否也相应地存在着一个等离子体的成份?这个成份又能否保持稳定并直接代表被分析固体表面的成份?这又是 LTE 定量分析方法中一个基本环节。对此 Andersen 亦作了假设,认为在局部热力学平衡条件下,等离子体中存在着一个稳定的由各元素溅射粒子集合起来的成份,它可直接代表被溅射固体表面的成份。

### 4. 化学动力学原理和 Saha-Eggert 方程

Andersen 引用了化学动力学平衡的原理和 Saha-Eggert 电离方程及其他类似方程来描写等离子体中各主要作用粒子之间的关系,目的是要从各元素的离子观测去推算它的物质粒子总量。从(6), (10), (14)及(17)式中均可看到,这种描写实质上是把同一溅射体系中所有作用粒子的数量用同一温度( $T$ )和电子密度( $n_{e^-}$ )加以联系起来,这样  $T$  和  $n_{e^-}$  就可看作是溅射体系处于热力学平衡的表征参数。实验表明,  $T$  和  $n_{e^-}$  虽然随不同样品和表面状况而异,但并不明显受轰击条件的影响。

## 四、计算原理

通过 LTE 模式理论的上述基本假设和处理方法,已经把定量分析问题归结到溅射体系(局部热力学平衡的表面等离子体)中各元素各作用粒子的总和的计算中去了。计算原理可用正离子质谱分析为例来说明。设从质谱测得的某元素  $M$  的正离子信息量为  $n_{M^+}$ , 那末因为  $M$  元素在等离子体中的主要粒子总和  $n_M$  为

$$n_M = n_{M^+} + n_M^0 + n_{M^0} + n_{MO} + n_{MO_2} \quad (25)$$

故  $n_{M^+}$  与  $n_M$  的比例关系为

$$\frac{n_{M^+}}{n_M} = \frac{\frac{n_{M^+}}{n_{M^0}}}{\frac{n_{M^+}}{n_{M^0}} + \frac{n_{M^-}}{n_{M^0}} + \frac{n_{M^0}}{n_{M^0}} + \frac{n_{MO}}{n_{M^0}} + \frac{n_{MO_2}}{n_{M^0}}}, \quad (26)$$

式中  $n_{MO}/n_{M^0}$  和  $n_{MO_2}/n_{M^0}$  两项可通过

$$K_{n_1^0} \approx K_{n_1^+} \approx K_{n_1^-}$$

或

$$\frac{n_{MO^+}}{n_{M^0}} = \frac{n_{M^+}}{n_{M^0}}, \quad \frac{n_{MO^-}}{n_{M^0}} = \frac{n_{M^-}}{n_{M^0}}$$

这两方面的假设加以简化。  $n_{MO}/n_{M^0}$  可写成

$$\begin{aligned} \frac{n_{MO}}{n_{M^0}} &= \frac{n_{MO^+}}{n_{M^0}} + \frac{n_{MO^-}}{n_{M^0}} + \frac{n_{MO^0}}{n_{M^0}} \\ &= \frac{n_{MO^0}}{n_{M^0}} \left( \frac{n_{MO^+}}{n_{MO^0}} + \frac{n_{MO^-}}{n_{MO^0}} + 1 \right). \end{aligned} \quad (27)$$

在上式中使用(14)式和上面第二假设可得

$$\frac{n_{MO}}{n_{M^0}} = \frac{n_{O^0}}{K_{n_1^0}} \left( \frac{n_{M^+}}{n_{M^0}} + \frac{n_{M^-}}{n_{M^0}} + 1 \right). \quad (28)$$

以同样的方式并使用(17)式亦可得

$$\frac{n_{MO_2}}{n_{M^0}} = \frac{(n_{O^0})^2}{K_{n_1^0} K_{n_2^0}} \left( \frac{n_{M^+}}{n_{M^0}} + \frac{n_{M^-}}{n_{M^0}} + 1 \right). \quad (29)$$

(28)与(29)式中的  $K_{n_1^0}$  和  $K_{n_2^0}$  均可通过(15)式计算。

这样,从(26), (28)和(29)式便可得到用观测的正离子信息量  $n_{M^+}$  表示的元素M原子总量为

$$\begin{aligned} n_M &= \frac{n_{M^+}}{n_{M^+}/n_{M^0}} \left[ \left( 1 + \frac{n_{M^+}}{n_{M^0}} + \frac{n_{M^-}}{n_{M^0}} \right) \right. \\ &\quad \left. \times \left( 1 + \frac{n_{O^0}}{K_{n_1^0}} + \frac{(n_{O^0})^2}{K_{n_1^0} K_{n_2^0}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (30)$$

同样可推导出用观测的负离子信息量  $n_{M^-}$  表示的关系式:

$$\begin{aligned} n_M &= \frac{n_{M^-}}{n_{M^-}/n_{M^0}} \left[ \left( 1 + \frac{n_{M^+}}{n_{M^0}} + \frac{n_{M^-}}{n_{M^0}} \right) \right. \\ &\quad \left. \times \left( 1 + \frac{n_{O^0}}{K_{n_1^0}} + \frac{(n_{O^0})^2}{K_{n_1^0} K_{n_2^0}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (31)$$

(30)和(31)式中,  $n_{M^+}/n_{M^0}$  与  $n_{M^-}/n_{M^0}$  分别可用(6)与(10)式加以计算,而  $[(1+\dots)(1+\dots)]$  这一项则视为通用的校正因子,它亦可用(6), (10), (14)和(17)式加以计算,条件是要给定相应体系的热力学表征参数  $T$  和  $n_{e^-}$  以及氧的密度 ( $n_{O^0}$ )。这样,(30)和(31)式与原先假设的(6), (10), (14)和(17)式一起,便构成联系观测量 ( $n_{M^+}$ ,  $n_{M^-}$ , ...) 与样品含量 ( $n_M$ ) 的定量计算基础了。

进一步从(7)及(11)式的形式来看,(30)和(31)式的计算实际上归结成大量以  $T$  和  $n_{e^-}$  为参量的对数线性方程的求和计算。这正是适合并且需要用电子计算机来完成任务。

## 五、CARISMA 程序

Anderssen 为上述这种复杂而庞大的计算制订了一种称为 CARISMA (Correction to ARL Ion Sputtering Mass Analyser)<sup>[13]</sup> 的电子计算机程序。它包含了三个确立溅射体系基本表征参数  $T$  和  $n_{e^-}$  的选用途径 (option)。

第一个选用途径是直接利用样品中两个已知内标元素的原子浓度和相应的两个(7)式去求解  $T$  和  $n_{e^-}$  的值。实际上计算机所做的是从(7)式和所有可能的  $n_{M^0}(n_M)$  及  $n_{M^+}$  数值运算出一系列的  $T-n_{e^-}$  数值,并储存起来,然后从中找出与已知元素  $M_i$  与  $M_j$  的二次离子观测值 ( $n_{M_i^+}$  与  $n_{M_j^+}$ ) 和它们的原子浓度 ( $n_{M_i}$  与  $n_{M_j}$ ) 相符合的一对  $T-n_{e^-}$  数值。利用这一对  $T-n_{e^-}$  数值,再对其他未知元素离子的观测值 ( $n_{M_k^+}$ ,  $n_{M_l^+}$ , ...) 进行逆运算,去求得样品中这些元素的原子浓度 ( $n_{M_k}$ ,  $n_{M_l}$ , ...)。  $n_{M_i}$ ,  $n_{M_j}$ ,  $n_{M_k}$ ,  $n_{M_l}$ , ... 等所表示的是原子浓度的绝对值(每  $\text{cm}^3$  中的原子数),故计算机又对它们进行了归一化,以求得各自的相对原子浓度  $c_i$ ,  $c_j$ ,  $c_k$ , ...。这样做可以使结果不包括一次轰击离子流强的因素。

第二个选用途径只要利用样品中一个已知内标元素的原子浓度即可。因为在大量分析实验中发现,在同一样品和轰击条件下  $T$  与  $n_{e^-}$  似乎具有  $\log T = 2.817 + 0.0638 \log n_{e^-}$  的函数关系。这样,利用这个关系和对应于一个已知内标元素的(7)式,即可定出  $T-n_{e^-}$  的值。

第三个选用途径是不需要任何已知内标元素的原子浓度的。这个途径可以从两个方面去进行:一是实验表明相似样品在同等的轰击条件下,能建立相似的局部热力学平衡表征参数  $T$  与  $n_{e^-}$ ,这样,便可利用相似的外标样品所定出的  $T-n_{e^-}$  值来对未知样品进行计算;另一是利用二次离子质谱中某些元素的多电荷离子 ( $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$ , ...) 的观测值和相应的(7)式即

$$\begin{aligned} \log \left( \frac{n_{M^{2+}}}{n_{M^+}} \right) &= 15.8 + \log 2 \left( \frac{B_{M^{2+}}}{B_{M^+}} \right) \\ &+ 1.5 \log T - \frac{5040(I_p^{2+} - \Delta E)}{T} - \log n_{e^-} \quad (7') \end{aligned}$$

和

$$\begin{aligned} \log \left( \frac{n_{M^{3+}}}{n_{M^{2+}}} \right) &= 15.8 + \log 2 \left( \frac{B_{M^{3+}}}{B_{M^{2+}}} \right) \\ &+ 1.5 \log T - \frac{5040(I_p^{3+} - \Delta E)}{T} - \log n_{e^-}, \quad (7'') \end{aligned}$$

其中  $I_p^{2+}$ ,  $I_p^{3+}$  分别表示  $M^+$  和  $M^{2+}$  电离成  $M^{2+}$  和  $M^{3+}$  所需能量,进行与第一个选用途径相似的运算,就可同样求得  $T-n_{e^-}$  的值。很明显,由此提供的分析校正精度将较差。

在实际操作中, 离子强度的测量原始数据须先经过探测背景、探测死时间、一次离子束流漂移以及沾污谱线干扰的更正(这些初步更正亦可由电子计算机进行), 才能作为正式数据输入计算程序 CARISMA 中。

## 六、效果和缺陷

Andersen 和 Hinthorne<sup>[2]</sup> 以及其他许多作者<sup>[1,3-25]</sup> 的大量分析实验结果表明, 根据 LTE 模式理论制订的 CARISMA 定量分析校正方法的基本效果是肯定的。它能较准确地提供很多种类的样品(半导体、绝缘体、矿物、岩石、金属、合金等)中大多数元素(同位素)的主含量和痕含量的定量数据。它也能适应不同的实验条件, 例如在几个不同的一次离子加速电压条件下所得的结果一致, 而且, 并不对一次离子轰击条件(包括离子的种类、荷态和能量)提出特定的限制。

LTE (CARISMA) 方法对主含量和微量含量的适应范围可达六个数量级。实际上, 在一般情况下, 一个样品的主含量元素均成为痕含量元素分析的内标。有一些分析结果较差, 其原因并不在这个方法本身, 而是实验条件不符合本理论假设的要求所致。例如以金属为基质的分析结果往往比硅酸盐为基质的分析结果差, 这是因为金属具有比硅酸盐严重的微观非均匀性(偏折、夹杂等), 使溅射表面不具有 LTE 模式假设所要求的同一电子功函数所致。

然而, 不可否认 LTE (CARISMA) 处理方法确实存在着若干缺陷。例如对 Zr, Nb, Mo, La, Hf, W, Th, U 和稀土元素的分析数据处理结果大大小于实际含量; 对那些具有高首次电离电位的元素(如 F,  $I_p = 17.4\text{eV}$ ) 的  $n_{M^+}/n_{M^0}$ ,  $n_{M^{2+}}/n_{M^+}$ ,  $n_{M^{3+}}/n_{M^{2+}}$  的预测也偏差很大。这些在分析处理结果上所暴露出来的问题, 其严重性远超出实验方面, 而是涉及整个 LTE 模式理论的确切性至少是完整性的问题。

Andersen<sup>[2]</sup> 在他的新近工作中确认存在着三个与 LTE 模式理论相矛盾的实验观测现象: (1) 一些较重元素(尤其是亲氧的元素)的氧化物分子离子不符合 LTE 模式所预测的热力学平衡条件; (2) 一些具有高首次电离电位的元素(如 H, F 等)的各荷态离子( $M^+$ ,  $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$ , ...) 与其中性原子( $M^0$ ) 之间也显然不表现 LTE 模式所预测的热力学平衡; (3) 溅射粒子的能量分布特征也并不与热力学平衡体系所预测的 Maxwell 能量分布特征一致。对于这些涉及粒子溅射和二次离子发射机制的理论课题的基础研究, 目前正在深入进行。

既然 LTE (CARISMA) 的理论假设具有较广泛的实验基础, 并已获得较多应用实践的支持, 人们似乎有

理由期望有关溅射物理的基础研究将逐步弥补这个方法的若干缺陷, 并最终导致一个比较完整的物理模式的确立。

## 参 考 文 献

- [1] C. A. Andersen, 5th, 6th, 7th National Electron Microprobe Conf. New York, 1970, Pittsburgh, 1971, San Francisco, 1972.
- [2] C. A. Andersen and J. R. Hinthorne, *Analytical Chem.*, **45**(1973), 1421.
- [3] C. A. Andersen, Secondary Ion Mass Spectrometry NBS SP 427, (1975).
- [4] C. A. Andersen, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **3**(1970), 413.
- [5] M. N. Saha, *Phil. Mag.*, **40**(1920) 472; *Z. Phys.*, **6**(1921), 40.  
J. Eggert, *Z. Phys.*, **20**(1919), 20.
- [6] C. A. Andersen and J. R. Hinthorne, 8th Natl. Electron Microprobe Conf., New Orleans, 1973.
- [7] A. J. Dekker, *Solid State Physics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1962, 220.
- [8] I. Langmuir and K. H. Kingdon, *Proc. Royal Soc. A*, **107**(1925), 61.
- [9] T. J. Shankland, *Science*, **51**(1968), July.
- [10] C. Snock et al., *Physica*, **30**(1964), 341.
- [11] I. S. T. Tsong, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **7**(1971), 451.
- [12] C. W. White et al., *Science*, **177**(1972), 481.
- [13] N. H. Tolk et al., *Radiation Effects*, **18**(1973), 221.
- [14] C. Kerkdijk and E. W. Thomas, *Physica*, **63**(1973), 577.
- [15] G. E. Thomas and E. E. de Kluzenaar, *Le Vide*, **167**(1974), 190.
- [16] I. S. T. Tsong and A. C. McLaren, *Nature*, **43**(1974), 248.
- [17] M. Kato et al., *Techn. Reports of Osaka Univ.*, **24**(1974), 451.
- [18] R. Shimizu et al., *Jap. J. Appl. Phys.*, **13**(1974), 250.
- [19] F. G. Rüdener and W. Steiger, Proc. 6th Intl. Vacuum Cong., Kyoto, Japan, 1974.
- [20] A. Lodding et al., *Z. Naturforsch.*, **29a**(1974), 897.
- [21] C. Meyer Jr. et al., Proc. 5th Lunar Science Conf., Supplement 5, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **1**(1974), 685.
- [22] J. Schroeder, Workshop on SIMS, NBS, Gaithersburg, 1974, Paper 6.
- [23] D. Simons, University of Illinois (Urbana), Private Communication.
- [24] J. F. Lovering, Workshop on SIMS, NBS, Gaithersburg, 1974, Paper 8.
- [25] J. G. Bradley, Workshop on SIMS, NBS, Gaithersburg, 1974, Paper 4.