

# 质子微探针

徐永昌

(中国科学院原子能研究所)

## 一、微探针分析原理

微探针是用于测量化学元素沿物体表面分布的工具,继电子微探针问世之后,又有了离子微探针<sup>[1]</sup>及质子微探针等。各种微探针分析的原理是大同小异的。如图1所示,离子(或电子)源发射出的离子(或电子)经过滤波(例如对离子或电子的能量和种类进行选择),聚焦成微束,然后沿样品表面扫描,诱发的次级辐射再经过滤波被探测器接受,经过定量的处理,最后给出化学组成的二维分布情况或图象。离子微探针有较高的分析灵敏度。它能测量杂质距表面

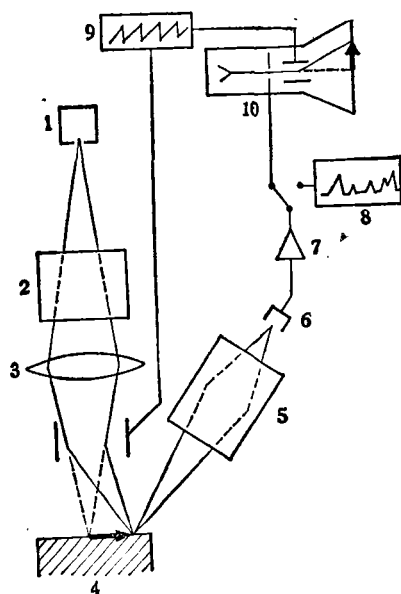


图1 微探针分析的原理<sup>[1]</sup>

1. 源; 2. 初级射线滤波器; 3. 聚焦透镜; 4. 样品台; 5. 次级射线滤波器; 6. 探测器; 7. 信号放大和转换器; 8. 记录能谱仪; 9. 扫描信号发生器; 10. 图象显示器

的深度分布,其深度分辨本领是目前微分析仪器中最好的。

## 二、质子微探针

世界上第一个质子微探针于1970年在英国哈威尔调制成功<sup>[2]</sup>,它的束斑(即质子束流投射到待分析的样品面上的区域)为 $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ ,流强为0.33 nA。1973年在美国的洛杉矶和瑞士的苏黎世也制成了质子微探针。从这以后,平均每年有三至四个实验室建立质子微探针,发展是比较快的。到1980年,世界上将近三十个实验室拥有质子微探针,它们分布在英国、美国、瑞士、西德、澳大利亚、瑞典、新西兰、比利时和荷兰等国<sup>[3,4]</sup>。

在静电加速器(包括串列加速器)或回旋加速器上,通过改善离子光学系统,将横截面的直径一般为几个mm的质子束流经聚焦集中地打在样品(常称靶)表面 $\mu\text{m}$ 数量级的范围(称束斑)内,我们把形成束斑的直径从几十到几个 $\mu\text{m}$ 的质子束称为质子微探针,也称质子微束。束斑的大小决定分析仪器的空间分辨率。图2是静电加速器质子微探针的光路原理图(此图只是初级质子的光路图)。在图中的C点束流横截面最小,待分析的样品就放在这里。美国洛山矶加州大学静电加速器上的质子微探针,在原理上是比较典型的<sup>[5]</sup>。加速的质子经过偏转磁场后,通常要通过控制缝,控制缝作为离子光学系统的物,经过一对磁透镜先聚焦为中间的象,这个中间象再经过与前面的几何安排完全一样的离子光学系统,形成最后的象。最后成象的尺寸可小到几个 $\mu\text{m}$ 。按加州大学设计的微探针的理论计算结果,束斑的尺寸为 $1.6 \times$

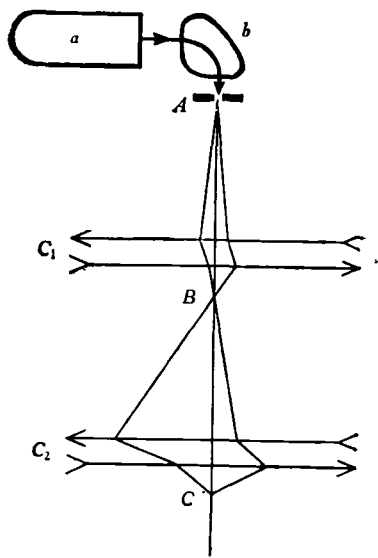


图 2 在静电加速器上实现质子微束的光路图  
 a 代表静电加速器；b 代表偏转磁场，通过它选出加速的质子；A 是控制缝，起限制束流的作用，A 的孔作为第一对磁透镜  $C_1$  的物，成象于 B 处，再通过第二对透镜  $C_2$  聚焦，最后成象于 C，在进行微探针分析时，样品置于 C 处（在此图中，沿光轴方向和垂直光轴方向的比例尺是不相同的，一般情况是，从 A 到 C 的距离为几 m 而束流直径的最大值仅为几 mm）

$7\mu\text{m}^2$ 。在文章发表时，他们实际测得的束斑最小直径为  $40\mu\text{m}$ ，预计可改善到 20 或  $10\mu\text{m}$ 。

也有用针孔限流的方法做成针孔质子微探针，麻省理工学院的质子微探针可算是这种探针的代表<sup>[6]</sup>。他们是把初步聚焦了的质子束通过针孔引到大气中。有些样品不能放置在真空中，特别是有些生物样品，为了不破坏他们组成的原来状态，最好是在大气条件下进行分析。这一点用针孔微探针是比较容易实现的。缺点是束斑太小时，束流强度会受到很大限制。一般地说，用针孔限流的方法得到的微束，其束流强度比用聚焦方法得到的约小两个数量级。由于质子在针孔上的散射，束流品质也难改善。此外，在针孔成象时，扫描只能用移动样品来实现。

到目前为止，世界上较好的质子微探针是英国牛津的和德国海德堡的<sup>[7-9]</sup>，前者的束斑直径  $1\mu\text{m}$ ，后者的束截面为  $2 \times 2\mu\text{m}^2$ 。它们的束流品质都比较好，在消除象差上下了一些工夫，做到基本上无光晕，并且在束斑周围几乎没

有质子打在靶上。例如海德堡微探针束斑的情况：束流的 50% 落在  $1.5 \times 1.5\mu\text{m}^2$  的范围内；99% 落在  $3 \times 4\mu\text{m}^2$  的范围内；离束斑中心  $10\mu\text{m}$  次外的束流强度只占中心部分的千分之一。

质子的散射是产生晕的一个重要原因。系统的真空度不高，固然会增大晕，但关键还在于光路上设置的光栏（准直器）的散射作用。在海德堡微探针中使用了所谓“抗散射准直器”。设计的原则是，任何打在刃部的散射质子均不能再通过准直器到达靶上。

目前质子微探针的束斑直径还没有达到小于  $1\mu\text{m}$  的水平。这是因为受到目前加速器离子光学工艺水平的限制。从分析样品引起的束流展宽的角度来看，质子微探针的空间分辨率还没有达到最低限<sup>[6]</sup>，能量为几个 MeV 的质子，打在样品上，还要进入表面层几十  $\mu\text{m}$  后才停止。在这段路程上，由于质子受到多次散射，入射质子束就被展宽了。例如对于碳靶，2 MeV 的质子在  $10\mu\text{m}$  深处展宽  $0.18\mu\text{m}$ ，在  $20\mu\text{m}$  深度处展宽为  $1.0\mu\text{m}$ 。按目前质子微探针在分析样品时所使用的最小束斑尺寸，即使是使用无穷厚靶（质子完全阻止在样品中），在质子诱发 X 射线的有效路程（对碳基体为  $20\mu\text{m}$ ）上，虽然多次散射会引起束流展宽，但是使束斑尺寸继续减少还是有可能的。同电子微探针相比，多次散射对电子束的展宽程度比质子束的要严重得多（带电粒子在物体中由于多次散射产生的偏角的均方根值与粒子的能量成反比，而与质量无关）。例如，对于 50 keV 的电子，在碳基体的样品中诱发 X 射线的有效射程为  $15\mu\text{m}$ ，而在  $3\mu\text{m}$  的深度上，电子束由于多次散射的展宽已达到  $1.5\mu\text{m}$ 。因此，对于电子微探针来讲，在空间分辨低于  $0.1\mu\text{m}$  的情况下，就不能使用厚度超过  $1\mu\text{m}$  的靶。

### 三、质子微探针与 PIXE 分析

PIXE 为 particle induced X-ray imission 的缩写。这里的粒子一词包括了质子和其它重离

子。用重离子作激发源的X射线发射分析,虽然还不断有报道,但是由于入射离子本身和靶物质的高次电离所得到的X射线能谱比较复杂,给定量分析带来了困难,同时由于重离子加速器较少,所以应用还不普遍。又因为proton和particle有相同的字头,所以在目前PIXE中的P常被了解为质子。在本文中PIXE代表质子诱发X射线发射(分析)。关于PIXE的评述可见文献[10]。

据认为,PIXE分析是T. B. Johansson和他的同事们在1970年首先实现的。他们的实验证明,PIXE具有很高的分析灵敏度,它的最低探测限为 $10^{-12}g^{[11]}$ 。

在PIXE分析中,所使用的探测器是Si(Li)半导体探测器。在六十年代,用Si(Li)探测器探测X射线,能量分辨率小于200 eV(见图3)。Si(Li)谱仪虽然没有晶体衍射谱仪那样高的分

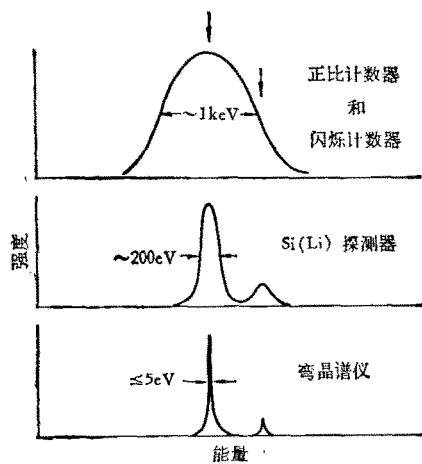


图3 使用不同探测器的X射线能谱仪的分辨本领的比较<sup>[13]</sup>

通常用谱线的半高度上的全宽度(FWHM)度量谱仪的分辨本领;FWHM越小,分辨本领越高

辨能力,但是它有比弯晶谱仪高得多的探测效率。气体正比计数管和闪烁探测器虽然有高的探测效率,但是它们的分辨本领较低,这给定量分析带来很多麻烦。据证明, Si(Li) 探测器很适合X射线发射分析的目的<sup>[12]</sup>。 Si(Li) 探测器的高的探测效率和足够高的能量分辨本领是PIXE得到发展的重要技术条件。

1970年,哈威尔的Cookson等人用质子微探针作PIXE分析,分析生物(大白鼠肺)细胞中元素的分布。在这以后的十年中,质子微探针主要用于PIXE分析,称为质子微探针X射线发射分析或微探针PIXE分析。多数研究工作依然是在生物、医学样品上进行的,这是因为PIXE较适合于分析轻基体中的金属元素。

微探针PIXE分析所以能够发展和受到人们的重视,原因之一是,它比电子微探针分析有较高的灵敏度。电子微探针X射线发射分析的元素含量的最低探测限,按样品和待分析元素的不同,大约为10—1000 ppm(重量比),而质子微探针X射线发射分析的最低探测限可达0.1 ppm,在样品和元素相同的情况下,它们之间相差约两至三个数量级。电子微探针的灵敏度不高的主要原因是电子与物体发生作用时产生很强的韧致辐射本底,它湮没了X射线的谱线。

#### 四、结束语

近三四年来的,在质子微探针技术发展的基础上,又发展了用其它加速器粒子,包括d(氘),  $^3He$ ,  $\alpha$ (氦4核)和其他重离子,做成的微探针<sup>[14]</sup>。用加速粒子(包括质子)做成的微探针统称为核探针(nuclear microprobe)。核探针多用

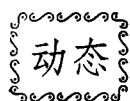
表1 核微探针分析与其它分析技术的性能比较<sup>[15]</sup>

方法	可测定的元素	空间分辨率( $\mu m$ )	深度分辨率( $\mu m$ )	探测限(ppm)
核探针核反应分析	Z < 15 的所有元素	$\geq 1$	0.005	$\geq 0.01$
核探针散射分析	全部元素	$\geq 1$	$\geq 0.01$	$\geq 0.1$
核探针PIXE分析	Z > 11	$\geq 1$	—	$\geq 0.1$
离子微探针	全部元素	0.3—1	0.0005	0.001—10
电子微探针	Z > 3	0.1—1	—	10—1000

于固体物理的研究,其中用于半导体材料及半导体器件的研究工作较有成效。关于核微探针的最近评述可见文献[15,16]。核探针除能作PIXE分析外,还能作核反应分析、背散射分析、沟道分析(沟道分析实际上是结构分析)及其它非元素分析<sup>[13]</sup>,这些分析方法在此不一一阐述,仅在表1中列出核微探针、离子微探针及电子微探针的性能参数,供参考。

### 参 考 文 献

- [1] H. Liebl, *J. Phys. E*, 8(1975), 797.  
 [2] J. A. Cookson et al., *J. Radioanal. Chem.* 12 (1972), 39.  
 [3] J. A. Cookson, *Nucl. Instr. Meth.*, 181(1981), 115.  
 [4] G. Demortier, idem, 197(1982), preface.  
 [5] Z. H. Cho et al., *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, NS-21-1(1974), 622.  
 [6] L. Grodzins et al., *Proc. Conf. Sci. and Indust. Appl. of Small Accs*, Denton, edited by J. A. Duggan and I. L. Morgan, IEEE, New York, (1976), 75.  
 [7] J. R. Chen et al., *Nucl. Instr. Meth.*, 181(1981), 141.  
 [8] F. Boscé et al., *Nuclear Science Applications*, 1(1980), 33.  
 [9] F. Watt et al., *Nucl. Instr. Meth.*, 197(1982), 65.  
 [10] I. V. Mitchell et al., *Nuclear Science Applications*, 1(1981), 99.  
 [11] T. B. Johansson et al., *Nucl. Instr. Meth.*, 84(1970), 141.  
 [12] H. R. Bowman et al., *Science*, 151(1966), 562.  
 [13] 向坂正勝, *IONICS*, 7-1(1981), 25.  
 [14] A. K. Jain et al., *Nucl. Instr. Meth.*, 191(1981), 151; A. B. Campbell et al., idem, (1981), 437; S. A. Ingarfield et al., idem, (1981), 521; J. W. McMillan et al., *Nucl. Instr. Meth.*, 197(1982), 171.  
 [15] G. J. F. Legge, *Nucl. Instr. Meth.*, 197(1982), 243.  
 [16] J. A. Cookson, idem, (1982), 225.



## 全国化合物半导体发光材料和器件 测试学术讨论会在北京召开

由中国物理学会发光分科学会主办的全国化合物半导体发光材料和器件测试学术讨论会于1983年3月26日至29日在北京召开。来自全国各科研单位、大专院校以及工厂等25个单位41位代表参加了会议。

近年来,我国在化合物半导体发光材料方面的分析测试设备和水平都有了较大的进步,并在材料的位错密度、晶格失配度、化学配比、杂质的纵向分布、荧光光谱、阴极荧光光谱、光吸收、深能级瞬态谱等方面作了一些工作,对科研和生产起到了一定的指导作用。各有关器件生产单位对发光器件光学参数的测试工作都很重视,建立了必要的测试设备,并进行了标准传递工作。

会议希望学会和各单位今后应加强组织领导,重视测试分析基地的建设,对发光材料的主要参数,进行测试方法和测试条件的研究,为建立测试标准打下基础。对大型仪器设备,可以建立较固定的协作关系或协作网,对关键的技术指标和重大的技术问题,组织攻

关。特别对生产中提出的技术问题,由学会设立技术咨询部,对问题进行咨询;对有重要意义的基础测试工作,例如点缺陷的综合研究、深能级瞬态谱、微区扫描深能级瞬态谱、时间分辨光谱技术等,各单位应努力开展工作,为发光材料和器件的进一步发展,做好技术储备。

会议期间宣读了“III-V族化合物半导体中的深能级杂质缺陷”、“发光器件光学参数测试”、“国外发光器件的缺陷分析”、“日本化合物半导体发光材料考察报告”等八篇专题报告,并进行了参观和讨论,明确了测试工作中存在的问题及测试工作的课题与方向,会议取得了满意的结果。

会议建议成立发光分科学会化合物半导体发光材料和器件的分析测试专业组,负责组织学术技术交流,协调分析测试工作。

(程义慧)