

辉光放电质谱法在高纯材料分析中的应用

王爽¹ 白杉^{*1,2} 徐平¹ 王树英¹ 郭雅尘¹ 左文家¹ 张腾月¹ 周渊名¹
梁雪松¹ 洪梅²

(1 锦州市产品质量监督检验所 国家光伏材料质量监督检验中心, 辽宁 锦州 121000;

2 北京大学 化学生物学与生物技术学院, 广东 深圳 518055)

摘要 高纯材料是现代高新技术发展的基础,在电子、光学和光电子等尖端科学领域发挥着重要作用。采用固体样品直接分析的辉光放电质谱法(GDMS),在高纯金属、高纯半导体材料的痕量和超痕量杂质分析中有着非常广泛的应用。综述了GDMS法对高纯金属、高纯半导体材料进行的元素分析,并对分析过程中工作参数、溅射时间、干扰峰等因素的影响进行了阐述。同时,也详述了应用GDMS法对高纯金属钛、钨,高纯半导体硅,分别进行的痕量杂质元素分析,结果显示放电稳定性良好,典型元素含量的相对标准偏差均在较为理想范围内。GDMS应用前景广泛,未来,GDMS将在除固体样品之外的其他样品类型的分析领域中发挥重要作用。

关键词 辉光放电质谱法;高纯金属;高纯半导体;应用

中图分类号:O657.63;TH843

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2019)02-0024-11

Application of GDMS for the Analysis of High Purity Materials

WANG Shuang¹, BAI Shan^{1,2*}, XU Ping¹, WANG Shuying¹, GUO Yachen¹, ZUO Wenjia¹,
ZHANG Tengyue¹, ZHOU Yuanming¹, LIANG Xuesong¹, HONG Mei²

(1. National Quality Supervision and Inspection Center for Photovoltaic Material, Jinzhou Institute
of Product Quality Supervision and Inspection, Jinzhou, Liaoning 121000, China;

2. School of Chemical Biology & Biotechnology, Peking University, Shenzhen, Guangdong 518055, China)

Abstract High purity material is the basis of modern high technology development, and plays an important role in the fields of electronics, optics and optoelectronics. Glow discharge mass spectrometry (GDMS), as a solid sample direct analysis technique, has been widely used intrace and ultra-trace analysis impurities in high purity metal and high purity semiconductor materials. This paper reviewed the element analysis of high purity metal and high purity semiconductor material by GDMS, and explained the influences of working parameters, sputtering time and interference peak. It summarized that the trace

收稿日期:2018-11-21 **修回日期**:2019-01-03

基金项目:国家自然科学基金(21671010);深圳市孔雀技术创新项目(KQCX2015032709315529)

作者简介:王爽,女,工程师,主要从事金属材料半导体材料质谱分析研究。E-mail:ws880805@126.com

***通信作者**:白杉,男,博士,主要从事无机非金属材料合成研究。E-mail:baishan@pkusz.edu.cn

本文引用格式:王爽,白杉,徐平,等. 辉光放电质谱法在高纯材料分析中的应用[J]. 中国无机分析化学,2019,9(2):24-34.

WANG Shuang, BAI Shan, XU Ping, et al. Application of GDMS for the Analysis of High Purity Materials[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(2):24-34.

impurity elements analysis of high purity titanium, cadmium, highpurity silicon by GDMS. The results shows that good discharge stability and typical elements relative standard deviation are in the ideal range. GDMS has a broad application prospect,in the future, GDMS will play an important role in the analysis of other sample types than solid samples.

Keywords GDMS; high purity metal; high purity semiconductor; application

前言

辉光放电质谱法 (Glow Discharge Mass Spectrometry, GDMS)是目前可以对固体导电样品直接进行痕量及超痕量元素分析最有效的手段之一^[1-2],由于其样品制备简单,可固体直接进样,元素间灵敏度差异较小,具有优越的检测限和宽动态线性范围等优点,因而在近 20 多年来得到快速发展^[3-5]。

在 20 世纪 80 年代, VG Isotopes 公司推出了 VG 9000 型辉光放电质谱仪, VG9000 大大推广了化学、冶金、材料等重要领域中 GDMS 分析技术的应用,在高纯金属、合金、半导体分析中, GDMS 的优越性尤为突出^[6-11]。

随着该技术的进步,英国质谱公司(英国 Mass Spectrometry Instrument Ltd, MSI)在 2008 年推出了新型的 GD90 型辉光放电质谱仪。它主要由三个部分组成,离子源、分析器和检测器。辉光放电 (GD)是气体在低压下放电的现象^[12-13],固体样品在离子源内发生阴极溅射和彭宁电离^[14],如图 1 所示,阴极溅射即原子化的过程,通过惰性气体(氩气)在上千伏电压下电离出电子形成正离子后撞击阴极样品产生溅射,溅射过程是样品原子产生的途径,可以直接从固体表面获得大量具有代表性组成的原子。彭宁电离是主要电离过程,即离子化过程,产生待测离子后引入质谱进行检测。在辉光放电的过程中,“阴极暗区”和“负辉区”是两个非常重要的区域,离子源中样品的原子化产生在阴极暗区,离子化产生在负辉区。由于原子化和离子化过程产生在不同区域,使得辉光放电质谱的基体效应大大降低。GD 源对不同元素的响应差异较小(约 10 倍以内),并且具备很宽的线性动态范围(约 10 个数量级)。因此,即使在没有标准样品的情况下,也能给出较为准确的多元素半定量分析结果,对于高纯样品的半定量分析十分有利^[15]。

GDMS 元素分析范围广泛,几乎覆盖整个元素周期表,并且具有更高的灵敏度,更低的检出限。GD 源的供电方式有三种,直流辉光放电 (DC-GD)、

射频辉光放电 (RF-GD)^[16-17] 和脉冲辉光放电 (pulsed-GD)^[18]。其中应用最多,商品化程度最大的是直流源, MSI 推出的 GD90 型辉光放电质谱仪,在直流源的基础上,增加了射频离子源,这一突破性的创新,使得非导体材料的直接分析成为可能。GD90 采用双聚焦光学设计理念,简化了聚焦系统,并配备 Farady cup 和 Ion counter 两种检测器,可同时给出从主量到痕量元素的分析结果。

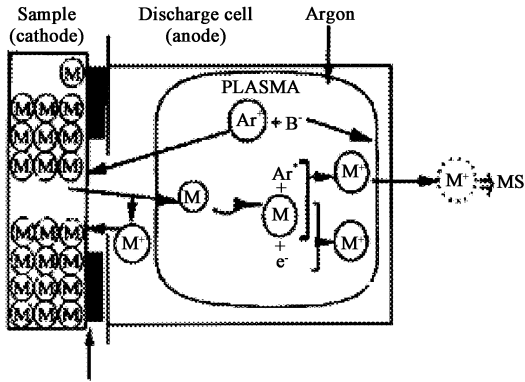


图 1 辉光放电质谱的基本原理

Figure 1 Basic principle of glow discharge mass spectrometry.

GDMS 可分析固体样品之外的其他各种类型样品,如液体、气体样品,有机物以及核材料的应用也有涉及,而众多应用领域中,固体高纯材料的分析应用最为广泛,也最为成熟。高纯材料是高纯净化的新型材料。对比常规材料,其化学纯度高、杂质含量少,物理化学性能优异。材料的纯度对材料本身有着决定性的意义,首先,纯度密切影响着材料的性质;其次,在阐明材料的结构敏感性、杂质对缺陷的影响等因素中,对纯度进行研究会得到很大帮助,并由此为设计给定性质的新材料提供基础;最后,材料的潜在性能也将随着纯度的不断提高,逐渐被发掘出来。电子、光学和光电子等尖端科学技术在近年来不断发展壮大,提高材料的纯度以获得新的性质成为现代材料行业发展的重要方向,高纯材料毫无疑问已成为高科技领域的重要需求,是现代高新技术发展的综合产物,是衡量一个国家或地区高新技术发展水平的重要标志。从某种程度上,高纯材料

可认为是现代高新技术发展的基础,相应地,对于高纯材料的分析检测也成为高新技术领域重要的数据支持。

1 GDMS 法对高纯金属材料的分析与应用

具有良好导电性的金属基体是 GDMS 分析应用的优势领域,它可分析几乎所有的金属材料。目前国际上,在高纯金属材料、稀贵金属、溅射靶材的杂质分析中,GDMS 法尤为重要。

1.1 高纯铝

高纯铝在电子工业及航空航天,原子能工业、汽车制造业、交通运输等领域有着广泛的用途,早在 1989 年,VASSAMILLET^[19] 在文章中描述了生产高纯铝时, GDMS 在其质量控制中的应用。MYKYTIUK^[20] 等人用 VG9000 型 GDMS 分析高纯铝,并将结果与使用火花源质谱法(SSMS)的检测结果进行比较,结果表明其检测限比 SSMS 低 100 倍,并且质谱干扰较小。高纯铝中杂质元素含量会影响其性能,对其中杂质元素进行准确测定至关重要,李爱嫦等人利用日本轻金属(Nippon Light Metal)研制的高纯铝标样,得出相对灵敏度因子(RSF)对实验结果进行校正,利用另一高纯铝标样 HP1000 验证实验的准确性,选取最佳实验条件(见表 1、图 2、图 3),利用辉光放电质谱仪对高纯铝中 22 种杂质元素进行定量分析^[21]。

表 1 放电电流和放电气体流量对基体信号的影响

放电气体流量 $q/(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	信号强度				
	40 mA	50 mA	60 mA	65 mA	70 mA
300	-	-	-	5×10^9	-
350	5×10^9	6.5×10^9	8×10^9	9×10^{10}	1×10^{10}
400	5×10^9	7×10^9	9×10^9	1×10^{10}	1×10^{10}
500	-	-	-	1×10^{10}	-
550	-	-	-	5×10^9	-

1.2 高纯钪

金属钪具有良好的焊接性能和加工性能,常用作核反应的控制棒,水冷高功率、长寿命堆芯。含有金属钪的合金可作为航空航天工业材料,如果其纯度达不到特定要求,使用性能将受到严重影响,钱荣等人利用聚四氟乙烯管和医用注射器实现了金属样品的“嫁接”,使微小尺寸的颗粒状金属钪得以使用

GDMS 进行分析,得到了较好的检出限、稳定性和重复性(表 2、表 3、图 4)。其中,图 4 所示为放电过程稳定性,由杂质元素与基体元素质量比随溅射时间变化表征^[22]。

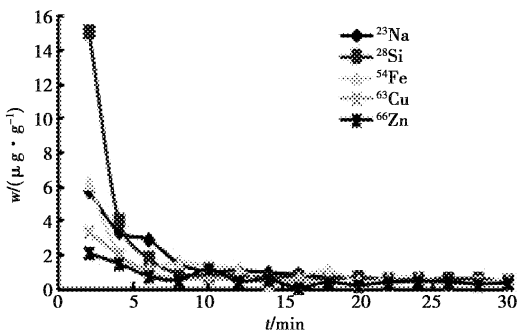


图 2 溅射时间对待测杂质元素分析结果的影响
Figure 2 Effect of sputtering time on impurity elements contents.

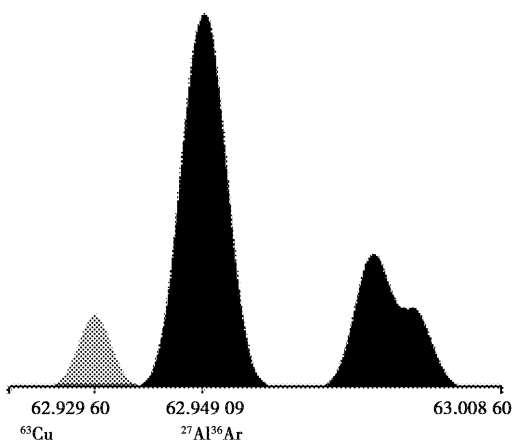


图 3 ^{63}Cu 和 $^{27}\text{Al}^{36}\text{Ar}$ 峰图

Figure 3 Patterns of ^{63}Cu and $^{27}\text{Al}^{36}\text{Ar}$ peaks.

1.3 高纯钽

钽制品在电子、化工、航空航天及武器领域均有重要应用,近年来随着电子工业的不断发展,对高纯钽制品的需求也不断增大^[23]。高纯钽中的杂质含量大多在 ppm 至 ppb 级,甚至更低,因此对高纯钽中痕量杂质元素的全面准确分析提出了较高要求。陈刚等人对 GDMS 法的研究中,实现了高纯钽样品中 76 种元素的同时测定,并且将采用针状池和片状池两种不同构造放电电池的测试结果进行了对比,研究其影响(表 4),最后将结果与电感耦合等离子体质谱法(ICPMS)定量分析的结果进行比较,结果一致(表 5)^[24]。这表明在没有标样的条件下, GDMS 对高纯钽样品的分析有较高的准确度。

表 2 金属钪样品中 75 种杂质元素的
直流辉光放电分析结果

Table 2 75 impurities elements contents in
metal hafnium by DC-GDMS (direct current glow
discharge mass spectrometry) /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

元素	分析结果	元素	分析结果	元素	分析结果
Li	<0.04	Zn	0.469	Pr	<0.02
Be	<0.04	Ga	1.63	Nd	<0.08
B	0.789	Ge	<0.7	Sm	<0.2
C	51.1	As	7.76×10^{-2}	Eu	<0.1
N	0.199	Br	<0.2	Gd	<0.07
O	182	Se	<0.5	Tb	<0.01
F	0.613	Rb	<0.02	Dy	<0.05
Na	1.90	Sr	0.159	Ho	<0.01
Mg	0.137	Y	2.94×10^{-2}	Er	<0.03
Al	53.0	Zr	1.40×10^3	Tm	<0.03
Si	41.1	Nb	<0.03	Yb	<0.3
P	9.73×10^{-2}	Mo	<0.3	Lu	<0.1
S	3.47	Ru	<0.04	Hf	Matrix
Cl	1.30	Rh	<0.03	W	<0.3
K	0.694	Pd	<0.06	Re	<0.07
Ca	<0.7	Ag	<0.2	Os	<0.07
Sc	0.475	Cd	<0.9	Ir	<0.04
Ti	26.3	Sn	1.60	Pt	<0.05
V	0.233	Sb	<0.2	Au	<0.05
Cr	32.2	I	0.129	Hg	<0.4
Mn	0.215	Te	0.920	Tl	<0.02
Fe	727	Cs	0.167	Pb	<0.08
Co	1.45	Ba	<0.03	Bi	<0.08
Ni	51.1	La	<0.02	Th	<0.006
Cu	1.63	Ce	<0.02	U	<0.006

表 3 DC-GDMS 分析金属钪中
典型杂质元素的重复性

Table 3 Reproducibility of typical impurities in metal hafnium

元素	浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	相对标准 偏差/%	元素	浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	相对标准 偏差/%
B	0.789	26.4	Co	1.45	5.6
F	0.613	18.1	Ni	51.1	6.8
Si	41.1	10.6	Cu	1.63	16.0
S	3.47	14.4	Sr	0.159	13.0
Cr	32.2	3.9	Y	0.029 4	25.3
Fe	727	4.9	Zr	1 400	5.6

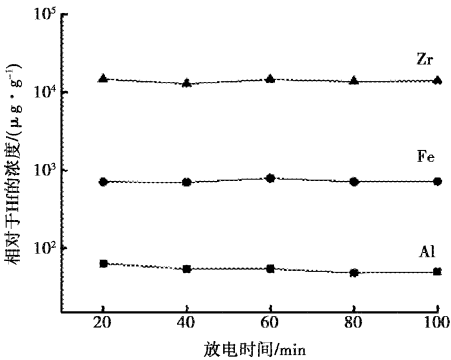


图 4 放电过程稳定性
Figure 4 Stability of discharge

表 4 放电池的不同构造对分析结果的影响

Table 4 Effect of different cell geometry
on analysis results /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

元素	针状池	片状池
C	3.0	5.6
N	0.23	0.19
O	2.7	2.8
Na	0.035	0.031
Al	0.06	3.2
Nb	31	22
Mo	11	6.2
W	50	42

表 5 高纯钽样品部分元素分析结果比较

Table 5 Analysis results of high purity tantalum

元素	GD-MS 测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	参考值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	相对偏 差/%
C	61	<30	-
N	0.36	-	-
O	21	100	79
Nb	7.4	6.0	23
Mo	1.0	0.8	25
W	8.6	8.0	7.5

1.4 高纯镍

高纯镍具有很强的抗腐蚀性,有一定的机械强度和优良的可塑性,被广泛应用于不锈钢和合金钢等钢铁领域,热中子俘获性能好。高纯镍在国民经济中发挥了重要作用,特别是在电视、雷达、远距离控制等现代新技术中被广泛应用。作为一种航空材料,超纯的镍或镍合金在火箭技术中被用作高温结构材料,因此对高纯镍的质量要求异常严格,检测要求也随之越来越高。杨海岸^[25]等人采用 GDMS 法,在不利用标准样品绘制校准曲线的条件下,对高纯镍中的 16 种痕量杂质元素进行直接测定,优化出最佳仪器参数(表 6),并研究了放电电流、放电电压等工作参数与镍基体强度之间的关系(表 7)。

表 6 测定高纯镍的最佳仪器参数

Table 6 The best instrument parameters for determination
of high purity nickel

参数	数值
放电电流/mA	40.0
放电电压/V	1 200
辉光气体流量/($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	415
高分辨控制压力/kPa	566
外部电压/V	-2 000
聚焦电压/V	-898
X 方向聚焦电压/V	3.4
Y 方向聚焦电压/V	1.00
整形电压/V	125
滤质透镜电压/V	4.00

表 7 工作参数与镍基体强度(I)的关系
Table 7 Relationship between operating parameter and nickel matrix strength(I)

参数	对 I 的影响
放电电流	正比
放电电压	正比
辉光气体流量	-
外部电压	反比
聚焦电压	反比
X 方向聚焦电压	正比
Y 方向聚焦电压	-
整形电压	正比
滤质透镜电压	反比

1.5 高纯铜

HUTTON 与 RAITH^[6]在对高纯铜中的杂质元素进行分析时,采用了四级杆 GDMS,测得检出限低于 0.7 μg/g,并与认定值相符。最新国家标准 GB/T 26017—2010 中规定了高纯铜杂质元素的测定采用辉光放电质谱法,另外辉光放电质谱法在行业标准 YS/T 922—2013 中也被提出用作高纯铜痕量杂质元素含量测定的化学分析方法。

另外,GDMS 法分析高纯钴^[8]、高纯钼^[26]、高纯钛^[27]等高纯金属中的痕量杂质元素也有报告,Shekhar Raparathi 等人用辉光放电四级杆质谱法(GDQMS)和 ICP-OES 法(包括直接分析和各种化学

湿法对样品进行处理)对纯钴中的痕量杂质元素进行了检测,两类方法得出的结果匹配度良好(表 8)^[8]。

GDMS 对于高纯导电材料的成分检测已相当成熟,无论是在准确度方面,样品制备方面,以及缺少标准样品条件下的检测,均取得了突破性的进展。然而,在直流辉光放电中,导电样品被作为阴极,所以非导体材料并不是直流辉光放电质谱的最佳样品类型。适当的样品制备、引入第二阴极以及射频离子源,可以有效地解决这一问题。在样品制备方面,可以将非导体材料磨成粉末,再与导电材料混合,压片制成导电阴极,常见的用来混合的导电材料有 Cu、石墨、In、Ga 等。这一方法使氧化铝、土壤等样品实现了用 GDMS 进行检测;第二阴极法是将紧贴样品表面的金属片作为第二阴极,这样放电稳定性得到保证,并得到离子束,可应用于氧化铝、海洋沉淀物等的分析;然而以上两种方法都在样品中引入了非样品物质,这样避免不了给样品引入杂质,样品也在一定程度上被稀释。射频辉光放电质谱(RF-GDMS)可以直接分析非金属材料,如陶瓷、玻璃等,但同时也具有一些局限性,随着对射频离子源的深入研究,局限性的一一解除,直流源与射频离子源将使 GDMS 的应用推广到更多的样品类型,更广泛的应用领域。

表 8 GDQMS 法与化学法检测结果比较
Table 8 Comparison of GDQMS with chemical method /($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

元素	ICP-OES 直接分析法	1-硝基-2- 萘酚沉淀法	KI+H ₂ SO ₄ 萃取法	TBP 萃取法	HCl(8 mol/L) 萃取法	GD-QMS 测定值
Mg	<1.49					0.729±0.006
P	3.74±0.58					1.010±0.092
Ti	<2.70					0.748±0.053
Cr	27±2					48.425±5.551
Nb	<1.30					1.751±0.193
Mo	<3.37					2.927±0.193
W	<1.13					0.118±0.037
Re	<0.99					0.006±0.002
B		7.05±1.15				12.103±1.506
Mn	1.21±0.08	1.07±0.09				0.973±0.117
Se		2.52±0.15				2.017±0.136
Cu	11.31±0.56		10.96±1.51			15.315±1.912
Sn			1.53±0.19		1.31±0.14	1.600±0.350
Pb		<1.1	0.110±0.005			0.106±0.001
Bi		<0.3	0.046±0.003			0.047±0.002
V				0.052±0.005	<0.1	0.073±0.013
Fe				52±3	56±5	37.817±4.046
Ga				1.29±0.20	1.14±0.24	1.797±0.211
Te		<0.1		0.079±0.008	<0.09	0.081±0.021
Tl					0.031±0.005	0.026±0.006

1.6 高纯镉及高纯钛

采用 GDMS 法对高纯镉及高纯钛中的痕量杂质元素含量进行了放电稳定性和精密度实验。

分析测试采用英国 MSI 公司的 GD90 型高分辨辉光放电质谱仪,用高纯液氮(体积分数 99.999%)进行冷却,高纯氩气($\text{Ar} \geq 99.995\%$)作为工作气体。

在处理样品时,将样品切割成片状,尺寸合适,两面要光滑平整,用适量的二次去离子水和硝酸(Mos 级,3+1)清洗样品。若样品表面洁净度较差,可加入少量氢氟酸(Mos 级),重复清洗两遍,最后用无水乙醇(色谱纯)清洗,用电吹风吹干备用。

GDMS 分析高纯镉样品时,应以基体峰强度大

表 10 高纯镉样品中各典型元素含量及相对标准偏差

Table 10 Typical elements contents and RSD in high purity cadmium($n=5$)

杂质元素	测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$					平均值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD/%
	15 min	30 min	45 min	60 min	75 min		
Al	1.379	1.342	1.389	1.374	1.290	1.355	2.7
Cr	10.359	11.210	10.754	10.785	10.887	10.799	2.5
Ni	8.935	9.695	9.566	9.790	9.993	9.596	3.7

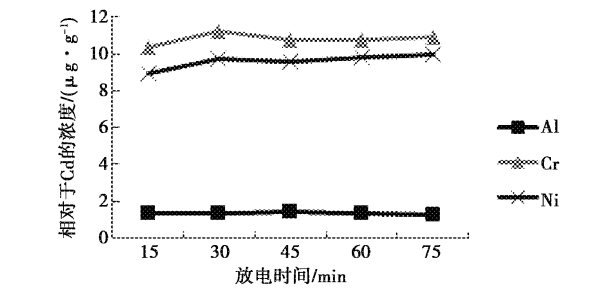


图 5 高纯镉样品放电稳定性表征图

Figure 5 Discharge stability of high purity cadmium.

GDMS 分析高纯钛样品时,应以基体峰强度大于 0.05 V,分辨率达到 4 000 以上,并且获得最佳峰

表 12 高纯钛样品中各典型元素含量及相对标准偏差

Table 12 Typical elements contents and RSD in high purity titanium($n=5$)

杂质元素	测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$					平均值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD/%
	15 min	30 min	45 min	60 min	75 min		
Si	23.922	20.701	21.306	20.256	20.726	21.382	6.1
S	51.907	41.876	42.215	43.628	40.370	43.999	9.3
Cr	115.408	115.092	119.461	120.047	108.666	115.735	3.5
Fe	172.411	182.750	182.627	170.845	175.701	176.867	2.8

2 GDMS 对半导体材料的分析与应用

GDMS 法具有超低检出限和几乎覆盖整个元素周期表的分析范围,不仅在金属等导体材料得以

于 0.05 V,分辨率达到 3 500 以上,并且获得最佳峰形为标准,最终选择 GDMS 的工作参数见表 9。

表 9 GDMS 法分析高纯镉的工作参数

Table 9 Operation parameters for high purity cadmium analysis

项目	参数
放电电压/kV	2.40
放电电流/A	1.50
放电气体流量/ $(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	0.97

依据表 9 调节 GDMS 的工作参数,预溅射 40 min 后,对同一高纯镉样品进行 5 次平行测定,各典型元素含量及相对标准偏差(RSD)如表 10 所示,放电稳定性表征图如图 5。

形为标准,最终选择 GDMS 的工作参数见表 11。

表 11 GDMS 法分析高纯钛的工作参数

Table 11 Operation parameters for high purity titanium analysis

项目	参数
放电电压/kV	3.00
放电电流/A	2.10
放电气体流量/ $(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	0.98

依据表 11 调节 GDMS 的工作参数,预溅射 50 min 后,对同一高纯钛样品进行 5 次平行测定,各典型元素含量及相对标准偏差(RSD)如表 12 所示,放电稳定性表征图如图 6 所示。

应用,而且还广泛应用于半导体材料分析领域,已成为高纯半导体材料乃至导体工业材料必不可少的分析手段。

2.1 高纯半导体材料

唐利斌^[28]等人用 VG9000 型辉光放电质谱仪

对半导体原材料高纯锗中的 14 种杂质元素进行了测试分析,结果表明优化辉光放电条件及有效排除干扰峰(图 7)能确保辉光放电质谱仪分析性能的稳定性及测量结果的准确性和重复性。

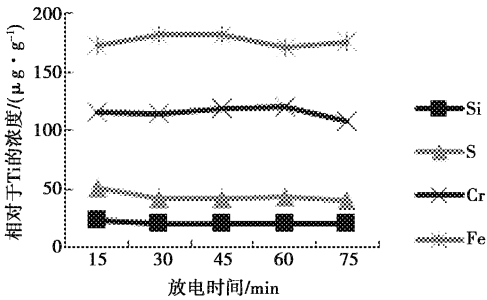


图 6 高纯钛样品放电稳定性表征图

Figure 6 Discharge stability of high purity titanium.

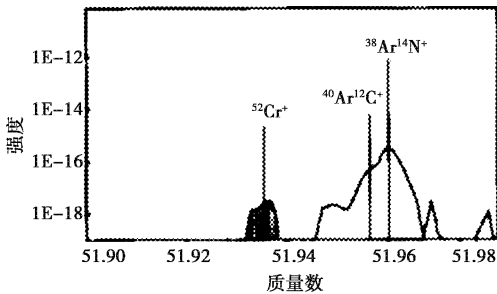


图 7 痕量元素⁵²Cr⁺的离子峰及其干扰

Figure 7 Trace element peak and interferences of ⁵²Cr⁺.

KRISHNA^[29]等人分析了高纯锗中的 15 种元素,并将结果与电感耦合等离子体四极杆质谱(ICPQMS)的测试进行比对,分析结果匹配度较高(表 13)。

表 13 ICPQMS 法和 GDQMS 法(辉光放电四级杆质谱法)分析后杂质含量比较

Table 13 Comparison of impurity analysis by ICPQMS and GDQMS / (ng · g⁻¹)

元素	ICP-OES	GD-QMS
⁴⁹ Ti	4 ± 1	2 ± 0.15
⁵¹ V	< 3	-
⁵² Cr	48 ± 2	196 ± 5
⁵⁵ Mn	22 ± 2	7 ± 1.5
⁵⁹ Co	< 2	3 ± 0.6
⁶² Ni	53 ± 2	44 ± 2
⁶³ Cu	122 ± 3	108 ± 15
⁶⁴ Zn	69 ± 5	55 ± 5
⁸⁶ Sr	6 ± 1	3 ± 0.8
¹³³ Cs	4 ± 1	2 ± 0.1
¹³⁵ Ba	224 ± 5	160 ± 17
¹³⁹ La	12 ± 2	56 ± 1.7
¹⁵⁷ Gd	< 1	-
¹⁷⁵ Lu	< 0.1	-
²⁰⁸ Pb	10 ± 2	0.5 ± 0.01

VG9000 型辉光放电质谱仪直接且快捷地定量测定超高纯锗和锗中的痕量杂质元素,所报道的方法可获得其他仪器分析无法达到的技术参数,也可应用于冶金或半导体工业中超高纯金属和半导体中痕量杂质元素的定量分析。

荣百炼^[32]等人采用 GDMS 法对高纯半导体材料锗中的 Mg、Si、S、Mn 等 14 种痕量杂质元素进行测定。首先优化出了仪器最佳工作参数,并专门以 Na 元素为代表探讨了测试的准确性和重现性(图 8)。实验表明,经过长时间的溅射,来自样品制备和处理过程中的表面污染可降到最低并保持稳定。

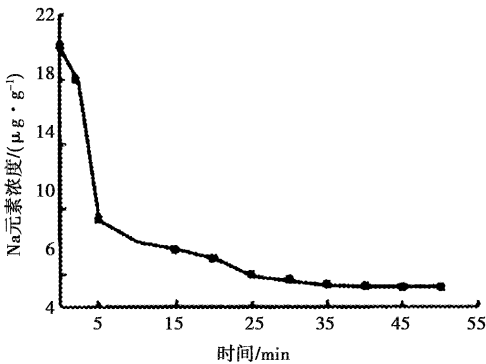


图 8 Na 元素含量随着溅射时间的变化趋势

Figure 8 The content of Na element varies with sputtering time.

20 世纪 90 年代,BECKER JS^[33]使用射频辉光放电质谱法(RF-GDMS)对高纯半导体材料砷化镓(GaAs)进行了检测分析,并将结果与二次离子质谱法(SIMS)、ICP-MS 等其他方法检测到的结果进行比较,结果理想(表 14)。与此同时,国内也有关于利用辉光放电质谱法分析高纯半导体材料砷化镓(GaAs)、碲化镉(CdTe)中的痕量杂质元素的报道,并用化学分析法和火花源质谱法(SSMS)法与 GDMS 法作了比对,结果相符。现有质谱技术很难测定碲化镉中的过渡元素,而 GDMS 却可以将其测至 ppb 级^[34-36]。

表 14 高纯 GaAs 结果对比

Table 14 Comparison results for highpurity GaAs

元素	ICP-MS	GDMS ^a	元素	ICP-MS	GDMS ^c
B	1640 ^b	1680	Cr	< 5	3
Mg	< 1.6	< 0.5	Mn	< 0.5	< 0.3
Al	< 9	(6) ^c	Fe	< 1	< 0.2
Si	< 100	(13) ^c	Ni	< 1	< 0.7
Ca	< 3	< 5	Zn	< 2	< 1
V	< 2	< 0.2	Sn	< 0.3	< 1

a. VG-9000 GDMS 仪器(欧洲 Shiva 科技)

b. CAMECA 5f SIMS 仪器

c. 可能存在表面污染

普朝光^[30-31]等人在无标准样品的条件下,用

2.2 高纯硅材料

高纯硅是“现代工业的粮食”,是光伏产业最主要、最基础的功能性材料。光伏产业作为绿色产业的重要部分已超过半导体行业成为高纯硅最大的市场提供者。在政府政策扶持、技术进步的大环境之下,曾经大起大落的光伏产业从 2013 年开始渐有回暖之势,光伏行业投资热情大涨,随着光伏产业的回暖,高纯硅产业必将随之有力发展。

目前全球太阳能电池生产主要以包含单晶硅、多晶硅、非晶硅的晶体硅太阳能电池为主。其中,最为广泛的应用于生产中的为单晶硅和多晶硅,因其原材料丰富,并且转化效率较高。然而由于开发成本的问题,目前用于太阳能电池板的原材料主要以纯度在 6N(99.999 9%)的晶体硅为主。

太阳能级硅材料中 ppb 级或亚 ppb 级的杂质元素,严重地影响着太阳能电池的寿命和光电转换效率。对于高纯硅的分析检测,目前缺乏标准物质,通常使用典型的相对灵敏度因子(RSF)对硅样品中杂质进行半定量分析。很多企业选择价格相对较低的 ICP-MS 法,但 ICP-MS 法样品前处理较复杂,需要对溶液进行稀释,限制了灵敏度的提高,溶液配制过程中可能引入其他杂质,导致结果的不准确,因而对样品处理的化学试剂和环境要求很高。

采用 GDMS 法对高纯硅进行检测有很多优点:1)样品前处理简单,只需用酸简单清洗;2)基体效应小;3)元素分析范围广,可一次性分析硅样品中 70 多种杂质元素;4)检测限低,可达到 ppm 至 ppb 级;5)分辨率高,常规测试下,分辨率可达 4 000 以上;6)浓度响应范围宽,具有法拉第杯和离子计数器两种检测器,可提供 6 个数量级的线性范围;7)对样品的损伤很小。在使用 GDMS 法检测硅样品过程中,需要注意在液氮冷却的条件下产生的干扰,基体元素可能会形成单原子及双原子离子干扰,如²⁸Si¹⁶O⁺对⁴⁴Ca⁺,²⁸Si²⁸Si⁺对⁵⁶Fe⁺,²⁸Si²⁹Si⁺对⁵⁷Fe⁺,²⁹Si²⁹Si⁺和²⁸Si³⁰Si⁺对⁵⁸Fe⁺,³⁰Si³⁰Si⁺对⁶⁰Ni⁺等产生的干扰;载气离子也会形成干扰,如⁴⁰Ar⁺对⁴⁰Ca⁺,³⁶Ar²⁸Si⁺对⁶⁴Zn⁺,³⁸Ar²⁸Si⁺对⁶⁶Zn⁺等产生干扰^[37];背景气体形成的干扰,²¹²C⁺对²⁴Mg⁺,²¹⁶O⁺对³²S⁺等(图 9)。

张金娥^[38]等人用 GDMS 法测定了太阳能级多晶硅中 B、P、Fe、Co 等痕量杂质元素,测定结果的相对标准偏差 RSD 都小于 30%,并用 ICP-MS 法进行

验证,表明了在无标样的情况下,GDMS 给出了半定量分析结果(表 15)。

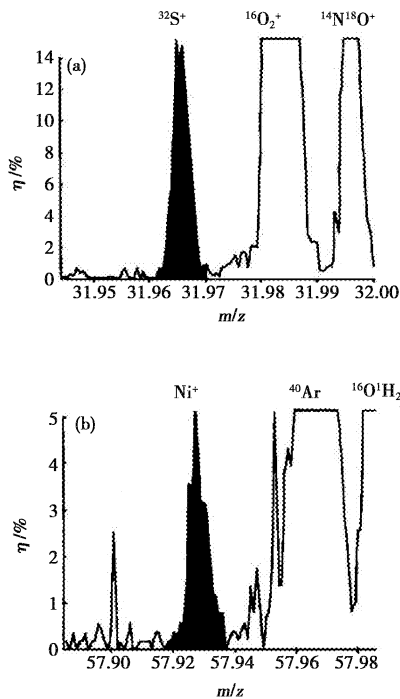


图 9 分辨率大于 4 000 时,¹⁶O²⁺、¹⁴N¹⁸O⁺对³²S⁺和⁴⁰Ar¹⁶O¹H²⁺对⁵⁸Ni⁺的干扰均可分辨开
Figure 9 When the resolution is greater than 4 000, the interference of ¹⁶O²⁺ and ¹⁴N¹⁸O⁺ to ³²S⁺ and ⁴⁰Ar¹⁶O¹H²⁺ to ⁵⁸Ni⁺ can be distinguished.

表 15 GDMS 法与 ICPMS 法数据对比
Table 15 Comparison results of GDMS and ICPMS analysis
/(μg · g⁻¹)

元素	ICP-MS	GD-MS	元素	ICP-MS	GD-MS
B	0.135	0.326	Na	0.575	0.046
P	0.232	0.409	Co	0.035	<0.004
Al	0.165	0.064	Ni	0.044	0.010
Ca	0.323	<0.008	Cu	0.033	0.032
Fe	0.201	<0.005	Zn	0.133	0.362

杨赞金^[39]等人采用 GDMS 法测定太阳能多晶硅中 B、Na、Mg、Al 等 20 个痕量杂质元素,在选择最佳仪器工作参数、分辨率和待测元素同位素的基础上,研究了 GDMS 测定多晶硅的预溅射时间(图 10)和质谱峰干扰(图 11),并将分析结果与 ICPMS 的分析结果进行比对,实验结果表明,GDMS 法对 B、Na、Mg、Al 等元素测定结果的 RSD 都小于 25%,二者测定结果基本一致(表 16)。

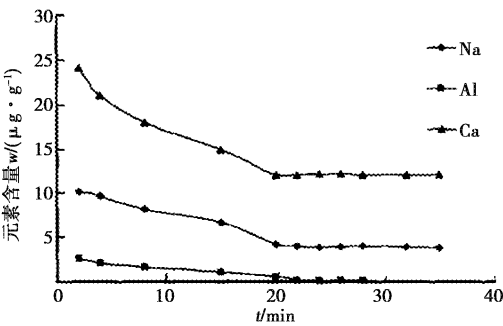


图 10 Na、Al、Ca 元素含量随溅射时间的变化曲线

Figure 10 Changing curves of Na,Al and Ca elements contents.

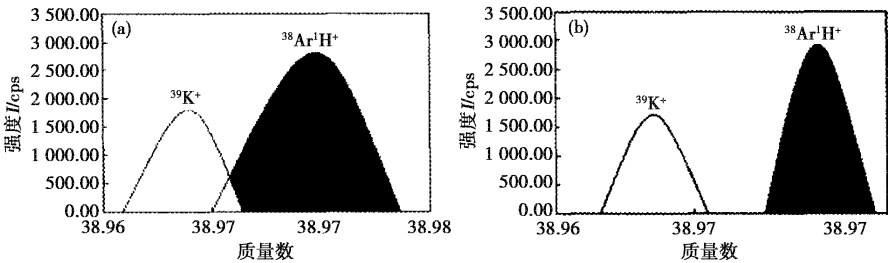


图 11 中分辨率(a)和高分辨率(b)下 $^{39}\text{K}^+$ 和 $^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$ 的干扰分辨

Figure 11 Interference discernible of $^{39}\text{K}^+$ and $^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$ under (a) middle resolution ratio and (b) high resolution ratio.

表 16 ICP-MS 与 GDMS 的测定结果对比

Table 16 Comparison results of ICPMS and GDMS

$/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$

元素	GD-MS	ICP-MS	元素	GD-MS	ICP-MS
B	22. 21	28. 21	Co	1. 37	0. 93
Na	4. 24	5. 68	Ni	2. 22	-
Mg	33. 00	42. 01	Cu	10. 45	13. 80
Al	0. 12	-	Zn	55. 73	58. 74
K	11. 51	12. 56	Ga	0. 023	-
Ca	12. 60	16. 60	Ge	3. 45	5. 21
Ti	0. 067	-	Se	<0. 005	-
Cr	<0. 005	-	Cd	6. 78	4. 87
Mn	0. 35	0. 19	Pb	2. 65	3. 98
Fe	4. 23	5. 48	Bi	0. 043	-

表 17 GDMS 法分析高纯硅的工作参数

Table 17 Operation parameters for high purity silicon analysis

项目	参数
放电电压/kV	2. 20
放电电流/A	1. 40
放电气体流量/(mL · min ⁻¹)	0. 98

表 18 高纯硅样品中各典型元素含量及相对标准偏差

Table 18 Typical elements contents and RSD in high purity silicon($n=4$)

杂质 元素	测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$				平均值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD/%
	15 min	30 min	45 min	60 min		
Na	92. 948	88. 823	83. 553	80. 793	86. 529	5. 4
P	38. 052	36. 769	35. 580	33. 174	35. 887	5. 0
S	106. 905	107. 054	109. 349	110. 047	111. 1	1. 3
Cr	262. 195	271. 843	271. 369	255. 154	265. 140	2. 6

本中心用 GDMS 法对高纯硅中的痕量杂质元素含量进行了放电稳定性和精密度实验。

GDMS 分析高纯硅样品时,应以基体峰强度大于 0. 05 V,分辨率达到 3 000 以上,并且获得最佳峰形为标准,最终选择 GDMS 的工作参数(表 17)。

依据表 17 调节 GDMS 的工作参数,预溅射 30 min 后,对同一高纯硅样品进行 4 次平行测定,各典型元素含量及 RSD 如表 18 所示,放电稳定性表征如图 12 所示。

3 结论与展望

GDMS 已广泛应用于冶金、航空航天、材料等诸多分析领域,尤其针对高纯材料成分分析,应用该方法检测的高纯金属和高纯半导体材料具有超低检测限和响应灵敏度因子,动态范围宽,无标半定量分析能力等特点,其分析范围几乎涵盖了整个元素周期表。另外,该装置配备了高纯液氮冷却放电池,能够大大降低背景气体形成的干扰影响,同传统的 ICPMS 等溶液进样分析技术相比有一定的优越性。

目前,GDMS 在高纯金属和半导体分析领域中已凸显它的优越性,但它仍有广阔的应用前景,对于除固体之外的其他样品类型的研究,例如液体、有机物和生物等类型样品,正在被相关机构及学者努力的开发研究中,未来,在更多的全新领域中,定会看见 GDMS 发挥重要作用。

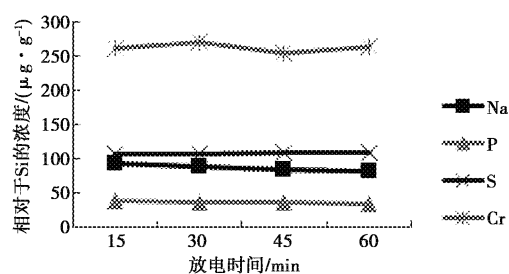


图 12 高纯硅样品放电稳定性表征图

Figure 12 Discharge stability of high purity silicon.

参考文献

[1] MACUS R K. Glow Discharge Spectroscopies[M]. New York:Springer US,1993.

[2] KING F L, TENG J, STEINER R E. Special feature: Tutorial. Glow discharge mass spectrometry: Trace element determinations in solid samples[J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 1995, 30(8):1061-1075.

[3] BOGAERTS A, GIBBELS R. Fundamental aspects and applications of glow discharge spectrometric techniques [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1998, 53(1):1-42.

[4] KRISHNA M V B, SHEKHAR R, KARUNASAGAR D, et al. Multi-element characterization of high purity cadmium using inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry and glow-discharge quadrupole mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 408 (1-2):199-207.

[5] ADAMS F, VERTES A. Inorganic mass spectrometry of solid samples [J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1990, 337(6):638-647.

[6] HUTTON R C, RAITH A. Analysis of pure metals using a quadrupole-based glow discharge mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1992, 7(4):623-627.

[7] LIM J W, MIMURA K, ISSHIKI M. Application of glow discharge mass spectrometry for direct trace impurity analysis in Cu films[J]. *Applied Surface Science*, 2004, 227(1):300-305.

[8] RAPARTH S, ARUNACHALAM J, DAS N, et al. Multielemental characterisation of cobalt by glow discharge quadrupole mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2005, 65(5):1270-1278.

[9] JAGER R, SAPRYKIN A I, BECKER J S, et al. Analysis of semiconducting materials by high-resolution radiofrequency glow discharge mass spectrometry[J]. *Microchimica Acta*, 1997, 125(1-4):41-44.

[10] MILTON D M P, HUTTON R C, RONAN G A.

Optimisation of discharge parameters for the analysis of high purity silicon wafers magnetic sector glow discharge mass spectrometry[J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1992, 343(9-10):773-777.

[11] VENZAGO C, WEIGERT M. Application of the glow discharge mass spectrometry (GDMS) for the multi-elements trace and ultra-trace analysis of sputtering targets[J]. *Fresenius Journal of Analytical chemistry*, 1994, 350(4-5):303-309.

[12] 邓军华, 曹新全, 李化. 辉光放电发射光谱法测定硅钢薄板中微量硼元素[J]. *中国无机分析化学 (Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry)*, 2011, 1(3):39-42.

[13] 余兴. 辉光放电光谱法在深度分析上的应用现状[J]. *中国无机分析化学 (Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry)*, 2011, 1(1):53-60.

[14] 杭伟. 瞬短脉冲辉光放电飞行时间质谱仪的研制[D]. 厦门:厦门大学, 1994.

[15] 陈刚, 葛爱景, 卓尚军, 等. 辉光放电质谱法在无机非金属材料分析中的应用[J]. *分析化学 (Chinese Journal of Analytical Chemistry)*, 2004, 32(1):107-112.

[16] 余兴, 李小佳, 王海舟. 辉光放电质谱的应用及展望 [C]//2008 年国际冶金及材料分析测试学术报告会论文集. 北京, 2008:1164.

[17] MACUS R K. Radiofrequency powered glow discharges: opportunities and challenges. Plenary lecture[J]. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 1996(11):821-828.

[18] HANG W, WALDEN W O, HARRISON W W. Microsecond pulsed glow discharge as an analytical spectroscopic source[J]. *Analytical Chemistry*, 1996, 68(7):1148-1152.

[19] VASSAMILLET L F. Use of glow discharge mass spectrometry for quality control of high-purity aluminum [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1989(4):451-455.

[20] MYKYTIUK A P, SCMENIUK P, BERMAN S. Analysis of high purity metals and semiconductor materials by glow discharge mass spectrometry[J]. *Progress in Analytical Spectroscopy*, 1990, 13(1):1-10.

[21] 李爱娣, 刘红, 李继东, 等. 辉光放电质谱法测定高纯铝中杂质元素[J]. *分析实验室 (Chinese Journal of Analysis Laboratory)*, 2015, 34(4):480-483.

[22] 钱荣, 斯琴毕力格, 卓尚军, 等. 辉光放电质谱新方法分析颗粒状金属铅[J]. *分析化学 (Chinese Journal of Analytical Chemistry)*, 2011, 39(5):700-704.

[23] 何季麟, 王向东, 刘卫国. 钽铌资源及中国钽铌工业的发展[J]. *中国材料进展 (Materials China)*, 2005, 24(6):1-5.

- [24]陈刚,葛爱景,卓尚军,等.高纯铈的辉光放电质谱多元素分析[J].质谱学报(*Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*),2007,28(1):36-39.
- [25]杨海岸,罗舜,闫豫昕,等.辉光放电质谱法测定高纯镍中16种痕量杂质元素[J].冶金分析(*Metallurgical Analysis*),2015,35(5):1-6.
- [26]DONOHUE D L,PETEK M. Isotopic measurements of palladium metal containing protium and deuterium by GDMS [J]. *Analytical Chemistry*, 1991, 63 (7): 1911-1919.
- [27]HELD A, TAYLOR P, INGELBRECHT C, et al. Determination of scandium in high-purity titanium using inductively coupled plasma mass spectrometry and glow discharge mass spectrometry as part of its certification as a reference material [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1995, 10(10):849-852.
- [28]唐利斌,荣百炼,姬荣斌.高纯铈中杂质的辉光放电质谱分析[J].质谱学报(*Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*),2004,25(10):17-18.
- [29]KRISHNA M V B, SHEKHAR R, KARUNASAGAR D, et al. Multi-element characterization of high purity cadmium using inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry and glow-discharge quadrupole mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 408(1-2):199-207.
- [30]普朝光,张震,肖绍泽.辉光放电质谱仪直接测定超高纯镉中的痕量杂质元素[J].红外与激光工程(*Infrared and Laser Engineering*),1997,26(3):40-43.
- [31]普朝光,肖绍泽,张震.辉光放电质谱仪测定超纯锗中23种痕量杂质元素[J].质谱学报(*Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*),1997,18(4):67-67.
- [32]荣百炼,普朝光,姬荣斌,等.辉光放电质谱法测定高纯铈中的痕量杂质元素[J].质谱学报(*Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*),2004,25(2):96-99.
- [33]BECKER J S, SOMAN R S, BECKER T, et al. Trace and ultratrace analysis of gallium arsenide by different mass spectrometric techniques [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1998, 13(9):983-987.
- [34] SANDERSON N E, HALL E, CLARK F, CHARALAMBOUS P, et al. Glow discharge mass spectrometry-a powerful technique for the elemental analysis of solids[J]. *Mikrochim Acta*, 1987, 91(1-6): 275-290.
- [35]SABATINO M D, DONS A L, HINRICHS J, et al. Determination of relative sensitivity factors for trace element analysis of solar cell silicon by fast-flow glow discharge mass spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2011, 66(2):144-148.
- [36]VIETH W, HUNEKEJ C. Relative sensitivity factors in glow discharge mass spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1991, 46(2):137-153.
- [37]刘洁,钱荣,卓尚军,等.高纯硅中痕量元素分析方法研究进展[J].理化检验-化学分册(*Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*), 2013, 49(1):121-127.
- [38]张金娥,刘英,臧慕文,等. GDMS法和ICP-MS法测定太阳能级多晶硅中杂质元素含量[J].分析实验室(*Chinese Journal of Analysis Laboratory*), 2013, 32(9):59-62.
- [39]杨赞金,杨海岸. GD-MS法测定太阳能级多晶硅中痕量杂质元素含量[J].云南冶金(*Yunnan Metallurgy*), 2015, 44(4):69-72.