



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115639268 A

(43) 申请公布日 2023. 01. 24

(21) 申请号 202211102383.4

(22) 申请日 2022.09.09

(71) 申请人 山东云海国创云计算装备产业创新中心有限公司

地址 250101 山东省济南市自由贸易试验区济南片区浪潮路1036号浪潮科技园S01楼35层

(72) 发明人 高业成 曹江城

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 任洁芳

(51) Int. Cl.

G01N 27/64 (2006.01)

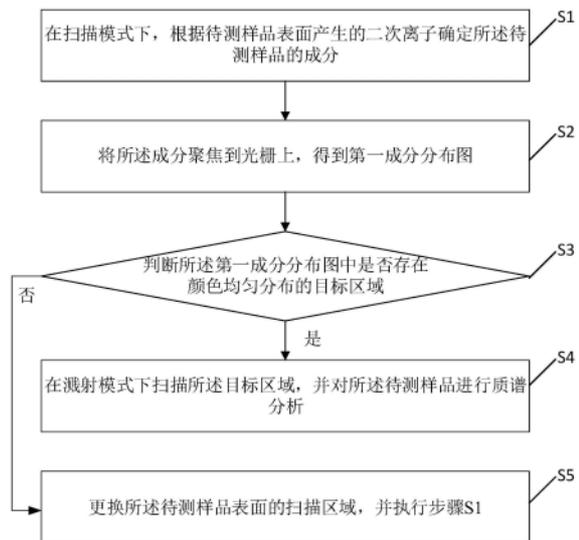
权利要求书2页 说明书10页 附图13页

(54) 发明名称

一种飞行时间二次离子质谱仪及其质谱分析方法

(57) 摘要

本申请涉及成分分析领域,特别是公开了一种飞行时间二次离子质谱仪及其质谱分析方法,包括步骤S1:在扫描模式下,根据待测样品表面产生的二次离子确定待测样品的成分;步骤S2:将成分聚焦到光栅上,得到第一成分分布图;步骤S3:判断第一成分分布图中是否存在颜色均匀分布的目标区域;步骤S4:若第一成分分布图中存在目标区域,在溅射模式下扫描目标区域,并对待测样品进行质谱分析;步骤S5:若第一成分分布图中不存在目标区域,更换待测样品表面的扫描区域,并执行步骤S1。本申请中的质谱分析方法在对待测样品进行溅射扫描之前,先在扫描模式下对待测样品表面进行扫描,根据成像确定出位置再进行溅射扫描,提升质谱分析的准确性。



1. 一种飞行时间二次离子质谱分析方法,其特征在于,包括:  
步骤S1:在扫描模式下,根据待测样品表面产生的二次离子确定所述待测样品的成分;  
步骤S2:将所述成分聚焦到光栅上,得到第一成分分布图;  
步骤S3:判断所述第一成分分布图中是否存在颜色均匀分布的目标区域;  
步骤S4:若所述第一成分分布图中存在所述目标区域,在溅射模式下扫描所述目标区域,并对所述待测样品进行质谱分析;  
步骤S5:若所述第一成分分布图中不存在所述目标区域,更换所述待测样品表面的扫描区域,并执行步骤S1。
2. 如权利要求1所述的飞行时间二次离子质谱分析方法,其特征在于,在溅射模式下扫描所述目标区域,并对所述待测样品进行质谱分析包括:  
在溅射模式下,利用第一离子束扫描所述目标区域,得到与所述目标区域对应的质谱图;  
根据所述质谱图确定所述待测样品的成分、成分含量。
3. 如权利要求2所述的飞行时间二次离子质谱分析方法,其特征在于,当所述目标区域的数量在两个及以上时,根据所述质谱图确定所述待测样品的成分含量包括:  
根据与每个所述目标区域对应的质谱图确定所述待测样品的待定成分含量;  
确定所有待定成分含量的平均值为所述待测样品的成分含量。
4. 如权利要求2所述的飞行时间二次离子质谱分析方法,其特征在于,还包括:  
获取每种成分在每秒扫描时的谱峰强度;  
根据所述谱峰强度确定所述待测样品中各个成分的含量与深度分布关系。
5. 如权利要求2所述的飞行时间二次离子质谱分析方法,其特征在于,还包括:  
将所述成分聚焦到光栅上,得到第二成分分布图;  
根据所述第二成分分布图检验所述待测样品表面的均匀性。
6. 如权利要求1所述的飞行时间二次离子质谱分析方法,其特征在于,在扫描模式下,根据待测样品表面产生的二次离子确定所述待测样品的成分包括:  
在扫描模式下,利用第二离子束扫描所述待测样品的表面,以使所述待测样品表面产生二次离子;  
根据所述二次离子的飞行时间确定所述二次离子的质核比;  
根据所述质核比确定所述待测样品的成分。
7. 如权利要求6所述的飞行时间二次离子质谱分析方法,其特征在于,利用第二离子束扫描所述待测样品的表面包括:  
利用 $\text{Bi}^+$ 离子束扫描所述待测样品的表面,其中,扫描时间在30s~120s。
8. 如权利要求2所述的飞行时间二次离子质谱分析方法,其特征在于,利用第一离子束扫描所述目标区域包括:  
利用 $\text{O}_2^+$ 离子束扫描所述目标区域,其中,所述 $\text{O}_2^+$ 离子束的能量在1keV~3keV之间,所述 $\text{O}_2^+$ 离子束的入射角度在 $20^\circ\sim 70^\circ$ 之间,扫描时间在30min~120min。
9. 如权利要求1至8任一项所述的飞行时间二次离子质谱分析方法,其特征在于,在扫描模式下,根据待测样品表面产生的二次离子确定所述待测样品的成分之前,还包括:  
中和所述待测样品表面的电荷。

10. 一种飞行时间二次离子质谱仪,其特征在于,所述飞行时间二次离子质谱仪用于执行如权利要求1至9任一项所述的飞行时间二次离子质谱分析方法。

## 一种飞行时间二次离子质谱仪及其质谱分析方法

### 技术领域

[0001] 本申请涉及成分分析领域,特别是涉及一种飞行时间二次离子质谱仪及其质谱分析方法。

### 背景技术

[0002] 二次离子质谱是一种几乎无损伤的表面分析技术,可以得到待测物质表面的同位素及成分等信息,具有分析灵敏度很高,信号本底噪音小,无需对样品进行化学处理,可以直接分析固体样品的特点,广泛应用于分析化学、环境科学、生命科学、地球科学等领域。二次离子质谱可在样品靶上极小范围内(数微米)获取精确的化学元素组成信息,可用于多种样品的表面元素分析。二次离子质谱分析技术分为静态二次离子质谱分析和动态二次离子质谱分析,静态二次离子质谱分析使用低离子流密度(低于 $10^{-7}$ A/cm<sup>2</sup>)和低能量(几百到几千eV)的一次离子轰击表面,将出射二次离子进行质谱分析。

[0003] 飞行时间二次离子质谱(Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy, TOF-SIMS)分析是一种静态质谱分析方法,把二次离子质谱技术与飞行时间质量分析技术融合到一起,通过用一次离子激发样品表面,打出极其微量的二次离子,根据二次离子因不同的质量而飞行到探测器的时间不同来测定离子质量的测量技术。其可以在不损伤样品表面的情况下逐层分析,实现对样品的深度分析。与其他表面深度分析相比,飞行时间二次离子质谱分析的分析灵敏度高,信噪比高,深度分辨率也较高。目前在进行飞行时间二次离子质谱分析时,直接开启溅射离子枪,在溅射模式下对样品表面进行扫描,根据扫描得到的数据确定样品的元素和含量。但是,现有的飞行时间二次离子质谱分析方法在分析过程中忽略了样品表面的不均匀性问题,当样品表面不均匀时,导致测量结果误差较大。

[0004] 因此,如何解决上述技术问题应是本领域技术人员重点关注的。

### 发明内容

[0005] 本申请的目的是提供一种飞行时间二次离子质谱仪及其质谱分析方法,以提升质谱分析检测的准确性。

[0006] 为解决上述技术问题,本申请提供一种飞行时间二次离子质谱分析方法,包括:

[0007] 步骤S1:在扫描模式下,根据待测样品表面产生的二次离子确定所述待测样品的成分;

[0008] 步骤S2:将所述成分聚焦到光栅上,得到第一成分分布图;

[0009] 步骤S3:判断所述第一成分分布图中是否存在颜色均匀分布的目标区域;

[0010] 步骤S4:若所述第一成分分布图中存在所述目标区域,在溅射模式下扫描所述目标区域,并对所述待测样品进行质谱分析;

[0011] 步骤S5:若所述第一成分分布图中不存在所述目标区域,更换所述待测样品表面的扫描区域,并执行步骤S1。

[0012] 可选的,在溅射模式下扫描所述目标区域,并对所述待测样品进行质谱分析包括:

- [0013] 在溅射模式下,利用第一离子束扫描所述目标区域,得到与所述目标区域对应的质谱图;
- [0014] 根据所述质谱图确定所述待测样品的成分、成分含量。
- [0015] 可选的,当所述目标区域的数量在两个及以上时,根据所述质谱图确定所述待测样品的成分含量包括:
- [0016] 根据与每个所述目标区域对应的质谱图确定所述待测样品的待定成分含量;
- [0017] 确定所有待定成分含量的平均值为所述待测样品的成分含量。
- [0018] 可选的,还包括:
- [0019] 获取每种成分在每秒扫描时的谱峰强度;
- [0020] 根据所述谱峰强度确定所述待测样品中各个成分的含量与深度分布关系。
- [0021] 可选的,还包括:
- [0022] 将所述成分聚焦到光栅上,得到第二成分分布图;
- [0023] 根据所述第二成分分布图检验所述待测样品表面的均匀性。
- [0024] 可选的,在扫描模式下,根据待测样品表面产生的二次离子确定所述待测样品的成分包括:
- [0025] 在扫描模式下,利用第二离子束扫描所述待测样品的表面,以使所述待测样品表面产生二次离子;
- [0026] 根据所述二次离子的飞行时间确定所述二次离子的质核比;
- [0027] 根据所述质核比确定所述待测样品的成分。
- [0028] 可选的,利用第二离子束扫描所述待测样品的表面包括:
- [0029] 利用 $\text{Bi}^+$ 离子束扫描所述待测样品的表面,其中,扫描时间在30s~120s。
- [0030] 可选的,利用第一离子束扫描所述目标区域包括:
- [0031] 利用 $\text{O}_2^+$ 离子束扫描所述目标区域,其中,所述 $\text{O}_2^+$ 离子束的能量在1keV~3keV之间,所述 $\text{O}_2^+$ 离子束的入射角度在 $20^\circ\sim 70^\circ$ 之间,扫描时间在30min~120min。
- [0032] 可选的,在扫描模式下,根据待测样品表面产生的二次离子确定所述待测样品的成分之前,还包括:
- [0033] 中和所述待测样品表面的电荷。
- [0034] 本申请还提供一种飞行时间二次离子质谱仪,所述飞行时间二次离子质谱仪用于执行上述任一种所述的飞行时间二次离子质谱分析方法。
- [0035] 本申请所提供的一种飞行时间二次离子质谱分析方法,包括:步骤S1:在扫描模式下,根据待测样品表面产生的二次离子确定所述待测样品的成分;步骤S2:将所述成分聚焦到光栅上,得到第一成分分布图;步骤S3:判断所述第一成分分布图中是否存在颜色均匀分布的目标区域;步骤S4:若所述第一成分分布图中存在所述目标区域,在溅射模式下扫描所述目标区域,并对所述待测样品进行质谱分析;步骤S5:若所述第一成分分布图中不存在所述目标区域,更换所述待测样品表面的扫描区域,并执行步骤S1。
- [0036] 可见,本申请中的质谱分析方法在对待测样品进行溅射扫描之前,先在扫描模式下对待测样品表面进行扫描,根据待测样品表面产生的二次离子确定出待测样品的成分,根据成分得到第一成分分布图,进而判断第一成分分布图中是否存在颜色均匀分布的目标区域,颜色均匀分布的区域表明这部分区域成分分布均匀,进而对成分分布均匀的目标区

域进行质谱分析,若不存在颜色均匀分布的目标区域,则更换扫描区域,重新确定目标区域,再进行质谱分析,从而提升质谱分析的准确性。

[0037] 此外,本申请还提供一种具有上述优点的飞行时间二次离子质谱仪。

### 附图说明

[0038] 为了更清楚的说明本申请实施例或现有技术的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单的介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0039] 图1为本申请实施例所提供的一种飞行时间二次离子质谱分析方法的流程图;

[0040] 图2为本申请实施例所提供的另一种飞行时间二次离子质谱分析方法的流程图;

[0041] 图3为本申请实施例所提供的另一种飞行时间二次离子质谱分析方法的流程图;

[0042] 图4为本申请实施例所提供的另一种飞行时间二次离子质谱分析方法的流程图;

[0043] 图5为本申请实施例所提供的另一种飞行时间二次离子质谱分析方法的流程图;

[0044] 图6为本申请实施例所提供的另一种飞行时间二次离子质谱分析方法的流程图;

[0045] 图7为本申请实施例不锈钢金属板中铁元素的谱峰图;

[0046] 图8为本申请实施例不锈钢金属板中铬元素的谱峰图;

[0047] 图9为本申请实施例不锈钢金属板中镍元素的谱峰图;

[0048] 图10为本申请实施例不锈钢金属板中钼元素的谱峰图;

[0049] 图11为本申请实施例不锈钢金属板表面在扫描模式下元素 $Ce_{140}$ 的成分分布图;

[0050] 图12为本申请实施例不锈钢金属板表面在扫描模式下元素 $Ce_{142}$ 的成分分布图;

[0051] 图13为本申请实施例不锈钢金属板表面在溅射模式下元素 $Ce_{140}$ 的成分分布图;

[0052] 图14为本申请实施例不锈钢金属板表面在溅射模式下元素 $Ce_{142}$ 的成分分布图;

[0053] 图15为本申请实施例不锈钢金属板的各元素的含量-深度分布;

[0054] 图16为本申请实施例所提供的一种飞行时间二次离子质谱仪的结构示意图。

### 具体实施方式

[0055] 为了使本技术领域的人员更好地理解本申请方案,下面结合附图和具体实施方式对本申请作进一步的详细说明。显然,所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本申请保护的范围。

[0056] 在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明,但是本发明还可以采用其他不同于在此描述的其它方式来实施,本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似推广,因此本发明不受下面公开的具体实施例的限制。

[0057] 正如背景技术部分所述,目前在进行飞行时间二次离子质谱分析时,直接开启溅射离子枪,在溅射模式下对样品表面进行扫描,根据扫描得到的数据确定样品的元素和含量。但是,现有的飞行时间二次离子质谱分析方法在分析过程中忽略了样品表面的不均匀性问题,当样品表面不均匀时,导致测量结果误差较大。

[0058] 有鉴于此,本申请提供了一种飞行时间二次离子质谱分析方法,请参考图1,该方

法包括：

[0059] 步骤S1：在扫描模式下，根据待测样品表面产生的二次离子确定所述待测样品的成分。

[0060] 在扫描之前，需要先制备出待测样品，待测样品必须在SIMS分析室内的超高压条件下（压力 $<10^8$ Torr）保持稳定。由于多种原因，SIMS分析必须在特高压条件下执行。要确保入射粒子和次级离子（二次离子）从其起源点传播到最终目的地，而不会与其他原子，分子或离子发生碰撞；样品的组成和结构在分析过程中必须保持恒定。特高压条件对于防止SIMS分析期间样品的污染尤为重要，因为SIMS具有表面特异性，并且可以检测浓度在ppm至ppb范围内的物质。

[0061] 待测样品的形式包括但不限于压粉，块状薄膜，纤维，颗粒和旋涂在基材（例如玻璃，铝箔，银等）上的薄膜。待测样品通过机械方式或用双面胶带固定在样品桩上。待测样品的厚度和形态将影响产生次级离子的可能性，并因此影响SIMS光谱的稳定性。待测样品表面的清洁度也是样品制备中的重要考虑因素，因为在处理或加工过程中沉积在表面上的任何污染物都会影响分析的准确性。此外，待测样品在制备后应立即进行分析，以避免表面扩散，分子重新取向或实验室环境对待测样品表面的污染。

[0062] 作为一种可实施方式，在扫描模式下，根据待测样品表面产生的二次离子确定所述待测样品的成分包括：

[0063] 步骤S11：在扫描模式下，利用第二离子束扫描所述待测样品的表面，以使所述待测样品表面产生二次离子。

[0064] 可选的，利用第二离子束扫描所述待测样品的表面包括：利用 $\text{Bi}^+$ 离子束扫描所述待测样品的表面，其中，扫描时间在30s~120s。但是本申请对此并不做限定，也可以选用其他种类的离子束进行扫描，离子束的剂量和扫描时间具体视情况而定。 $\text{Bi}^+$ 离子束的剂量根据所用仪器选用较小值

[0065] 步骤S12：根据所述二次离子的飞行时间确定所述二次离子的质核比。

[0066] 步骤S13：根据所述质核比确定所述待测样品的成分。

[0067] 每个核质比均有对应的成分，当一种核质比对应多种成分时，再结合具体的待测样品种类即可确定待测样品中的成分具体是哪一种。

[0068] 下面将步骤S11至S13结合起来进行阐述。

[0069] 第二离子束中的离子入射到待测样品的表面，使得待测样品产生二次离子，二次离子进入TOF分析仪中，最终被检测到。TOF分析仪根据质核比 $m/z$ （质量/电荷）分离二次离子。离子的质量 $m$ 是根据它们在提取场中加速到公共能量 $E$ 后，通过无场飞行管的长度 $L$ 所花费的时间来确定的。公共能量 $E$ 和飞行时间 $t$ 之间的关系为：

$$[0070] \quad E = mv^2/2 = mL^2/2zt^2 \quad (1)$$

[0071] 式中， $v$ 是二次离子的速度， $m$ 是离子的质量， $t$ 是飞行时间， $E$ 是对二次离子的加速能量， $L$ 为无场飞行管的长度，也即二次离子的飞行距离。

[0072] 飞行时间 $t$ 与出射二次离子的质量 $m$ 的二分之一次方成正比例，即：

$$[0073] \quad t = L(m/2zE)^{1/2} \quad (2)$$

[0074] 所以能量相同的条件下，相较于质量大的离子，质量小的离子飞行更快，更早被检测到。

[0075] 当离子能量恒定时,可以获得最佳的离子分离或质量分辨率。初级离子源必须用短脉冲宽度(亚纳秒)产生最小时间色散的次级离子,从而产生最小能量扩散。然后一个固定的电压加速二次离子进入TOF分析仪,其极性决定是否正或负二次离子被分析。发射过程产生的二次离子的能量和角色散可以用聚焦元件如离子镜或反射镜来补偿。例如,反射镜通过飞行路径中间的一个减速电场聚焦二次子,从而提高质量分离(更高的质量分辨率)。

[0076] 二次离子在TOF分析仪中分离后,通过离子透镜聚焦到检测器上。由于高质量离子以较慢的速度传播,因此对离子施加高达15keV的后加速电压以提高检测效率。离子冲击的检测单元,通常由一个光电转换电极,沟槽板,闪烁体,光电倍增管和一个计数器串联。

[0077] 进一步地,还可以根据质核比和二次离子的电信号强度确定质谱图。

[0078] 步骤S2:将所述成分聚焦到光栅上,得到第一成分分布图。

[0079] 第一成分分布图是带有颜色的图片。

[0080] 待测样品的化学成分可以通过将主光束聚焦到一个狭窄的直径并在表面上光栅来绘制。一个完整的质谱包括离子束光栅的每个点,这一种模式称为微探针成像。使用液态金属离子枪(例如, $\text{Ga}^+$ 离子源),主光束可以聚焦到150纳米,允许以相同的横向分辨率生成图像。测量可能需要几分钟到几小时。较小的光束直径减少了最上层单分子层中每像素(图像点)可用物质的数量。这限制了可生成的次级离子的数量,并降低了每个点的灵敏度和动态范围。数据采集后,可以选择特定的离子或离子组合,并绘制其表面分布图。同样使用SIMS成像,可以从总离子图像中识别出感兴趣的区域,并对该区域内像素的质谱进行求和,允许在恢复灵敏度和动态范围内进行光谱评估。为了生成表面的地形图,可以使用离子诱导的二次电子(类似于扫描电子显微镜)或总二次离子发射。

[0081] 步骤S3:判断所述第一成分分布图中是否存在颜色均匀分布的目标区域。

[0082] 可以通过观察第一成分分布图来判断是否有目标区域。

[0083] 步骤S4:若所述第一成分分布图中存在所述目标区域,在溅射模式下扫描所述目标区域,并对所述待测样品进行质谱分析。

[0084] 步骤S5:若所述第一成分分布图中不存在所述目标区域,更换所述待测样品表面的扫描区域,并执行步骤S1。

[0085] 本申请中的质谱分析方法在对待测样品进行溅射扫描之前,先在扫描模式下对待测样品表面进行扫描,根据待测样品表面产生的二次离子确定出待测样品的成分,根据成分得到第一成分分布图,进而判断第一成分分布图中是否存在颜色均匀分布的目标区域,颜色均匀分布的区域表明这部分区域成分分布均匀,进而对成分分布均匀的目标区域进行质谱分析,若不存在颜色均匀分布的目标区域,则更换扫描区域,重新确定目标区域,再进行质谱分析,避免待测样品表面不均匀带来偶然性误差,从而提升质谱分析的准确性。

[0086] 请参考图2,在上述实施例的基础上,在本申请的一个实施例中,飞行时间二次离子质谱分析方法包括:

[0087] 步骤S1:在扫描模式下,根据待测样品表面产生的二次离子确定所述待测样品的成分。

[0088] 步骤S2:将所述成分聚焦到光栅上,得到第一成分分布图。

[0089] 步骤S3:判断所述第一成分分布图中是否存在颜色均匀分布的目标区域。

[0090] 步骤S4:若所述第一成分分布图中存在所述目标区域,在溅射模式下,利用第一离

子束扫描所述目标区域,得到与所述目标区域对应的质谱图。

[0091] 作为一种可实施方式,利用第一离子束扫描所述目标区域包括:

[0092] 利用 $O_2^+$ 离子束扫描所述目标区域,其中,所述 $O_2^+$ 离子束的能量在1keV~3keV之间,所述 $O_2^+$ 离子束的入射角度在 $20^\circ\sim 70^\circ$ 之间,扫描时间在30min~120min。

[0093] 步骤S5:根据所述质谱图确定所述待测样品的成分、成分含量。

[0094] 质谱图的横坐标为质核比,纵坐标为强度。质谱图中含有大量的峰,根据质核比可以确定待测样品的成分,成分含量根据峰的面积来确定。通过评估信号的质量,通常可以从分析物的分子离子,分子离子的片段以及样品中可能存在的任何其他组分的离子中识别出峰。

[0095] 用于评估TOF-SIMS信号的方法与常规质谱法相似。一种方法是使用光谱库和手册将待测样品的质谱图与标准品的指纹图谱进行比较。此外,TOF-SIMS质谱仪随附的最新软件版本包含具有可搜索光谱库的数据库。操作员可以添加其他标准光谱。TOF-SIMS频谱评估的另一种方法是逻辑推论。通常可以通过片段化模式和片段化途径的知识来鉴定分子结构。适用于电子冲击质谱的碎裂规则( $\alpha$ 和 $\beta$ 裂解,重排过程)在阐明碎裂过程中很有用;包含允许“峰值识别”的数据库的TOF-SIMS软件也很有用;考虑感兴趣峰的精确质量,并生成可能的离子信息列表。

[0096] 步骤S6:若所述第一成分分布图中不存在所述目标区域,更换所述待测样品表面的扫描区域,并执行步骤S1。

[0097] 在进行质谱分析时,可以直接对待测样品表面的一个目标区域进行溅射扫描,从而确定待测样品的成分以及成分含量。在本申请的一个实施例中,为了提升测量的准确性,可以对待测样品表面多个目标区域进行测量。当所述目标区域的数量在两个及以上时,请参考图3,飞行时间二次离子质谱分析方法包括:

[0098] 步骤S1:在扫描模式下,根据待测样品表面产生的二次离子确定所述待测样品的成分。

[0099] 步骤S2:将所述成分聚焦到光栅上,得到第一成分分布图。

[0100] 步骤S3:判断所述第一成分分布图中是否存在颜色均匀分布的目标区域。

[0101] 步骤S4:若所述第一成分分布图中存在所述目标区域,在溅射模式下,利用第一离子束扫描所述目标区域,得到与所述目标区域对应的质谱图。

[0102] 步骤S5:根据与每个所述目标区域对应的质谱图确定所述待测样品的待成分含量。

[0103] 步骤S6:确定所有待成分含量的平均值为所述待测样品的成分含量。

[0104] 步骤S7:若所述第一成分分布图中不存在所述目标区域,更换所述待测样品表面的扫描区域,并执行步骤S1。

[0105] 在上述实施例的基础上,在本申请的一个实施例中,请参考图4,飞行时间二次离子质谱分析方法包括:

[0106] 步骤S1:在扫描模式下,根据待测样品表面产生的二次离子确定所述待测样品的成分。

[0107] 步骤S2:将所述成分聚焦到光栅上,得到第一成分分布图。

[0108] 步骤S3:判断所述第一成分分布图中是否存在颜色均匀分布的目标区域。

- [0109] 步骤S4:若所述第一成分分布图中存在所述目标区域,在溅射模式下,利用第一离子束扫描所述目标区域,得到与所述目标区域对应的质谱图。
- [0110] 步骤S5:根据所述质谱图确定所述待测样品的成分、成分含量。
- [0111] 步骤S6:获取每种成分在每秒扫描时的谱峰强度。
- [0112] 步骤S7:根据所述谱峰强度确定所述待测样品中各个成分的含量与深度分布关系。
- [0113] 步骤S8:若所述第一成分分布图中不存在所述目标区域,更换所述待测样品表面的扫描区域,并执行步骤S1。
- [0114] 本实施例中的离子质谱分析方法可以得到待测样品中各个成分的含量与深度分布关系,即实现对待测样品的深度分析。
- [0115] 在上述实施例的基础上,在本申请的一个实施例中,请参考图5,飞行时间二次离子质谱分析方法包括:
- [0116] 步骤S1:在扫描模式下,根据待测样品表面产生的二次离子确定所述待测样品的成分。
- [0117] 步骤S2:将所述成分聚焦到光栅上,得到第一成分分布图。
- [0118] 步骤S3:判断所述第一成分分布图中是否存在颜色均匀分布的目标区域。
- [0119] 步骤S4:若所述第一成分分布图中不存在所述目标区域,更换所述待测样品表面的扫描区域,并执行步骤S1。
- [0120] 步骤S5:若所述第一成分分布图中存在所述目标区域,在溅射模式下,利用第一离子束扫描所述目标区域,得到与所述目标区域对应的质谱图。
- [0121] 步骤S6:根据所述质谱图确定所述待测样品的成分、成分含量。
- [0122] 步骤S7:获取每种成分在每秒扫描时的谱峰强度。
- [0123] 步骤S8:根据所述谱峰强度确定所述待测样品中各个成分的含量与深度分布关系。
- [0124] 步骤S9:将所述成分聚焦到光栅上,得到第二成分分布图。
- [0125] 可以理解的是,本步骤中的成分是在溅射模式下扫描得到的成分。
- [0126] 步骤S10:根据所述第二成分分布图检验所述待测样品表面的均匀性。
- [0127] 通过第二成分分布图颜色分布情况判断待测样品表面的均匀性。
- [0128] 本实施例中既可以对待测样品的成分、成分含量进行分析,得到待测样品的第二成分分布图,实现对待测样品的横向分析,又可以实现对待测样品的纵向分析。
- [0129] 请参考图6,在上述实施例的基础上,在本申请的一个实施例中,飞行时间二次离子质谱分析方法包括:
- [0130] 步骤S1:中和所述待测样品表面的电荷。
- [0131] 可以利用电子枪发射的电子中和待测样品表面的电荷。
- [0132] 大多数生物材料的待测样品都是电绝缘体,并且在分析过程中会在表面积聚电荷,这种电荷积累可以减少或完全消除次级离子信号。待测样品带电会在溅射过程中发生,这是由于带正电的初级离子轰击待测样品表面并同时损失了次级电子,除非待测样品具有足够的导电性以将电子传输到溅射区域,否则该区域将获得净正电荷。为了在TOF-SIMS分析过程中中和电荷积聚,在待测样品表面上充斥了一次离子脉冲之间的低能电子脉冲,电

子的电流和电压必须足够低,以最小化电子刺激的离子发射以及对待测样品的损坏。

[0133] 二次离子的收取率取决于几个因素,并且与待测样品中成分的浓度不成正比,导致TOF-SIMS定量分析具有一定的难度。“基质效应”在TOF-SIMS定量分析中起着重要作用,可以将问题定义为随着表面成分的变化,离子产量的变化。在不同的化学环境中,相同的分析物将不会具有相同的二次离子产率,因此很难在样品之间进行直接比较。在分析期间,单个待测样品的环境也会发生变化。结果,优先溅射会导致从待测样品中不同程度地去除颗粒。此外,由于溅射工艺的变化,离子形成的可能性可能会发生变化。

[0134] 步骤S2:在扫描模式下,根据待测样品表面产生的二次离子确定所述待测样品的成分。

[0135] 步骤S3:将所述成分聚焦到光栅上,得到第一成分分布图。

[0136] 步骤S4:判断所述第一成分分布图中是否存在颜色均匀分布的目标区域。

[0137] 步骤S5:若所述第一成分分布图中不存在所述目标区域,更换所述待测样品表面的扫描区域,并执行步骤S1。

[0138] 步骤S6:若所述第一成分分布图中存在所述目标区域,在溅射模式下,利用第一离子束扫描所述目标区域,得到与所述目标区域对应的质谱图。

[0139] 步骤S7:根据所述质谱图确定所述待测样品的成分、成分含量。

[0140] 步骤S8:获取每种成分在每秒扫描时的谱峰强度。

[0141] 步骤S9:根据所述谱峰强度确定所述待测样品中各个成分的含量与深度分布关系。

[0142] 步骤S10:将所述成分聚焦到光栅上,得到第二成分分布图。

[0143] 可以理解的是,本步骤中的成分是在溅射模式下扫描得到的成分。

[0144] 步骤S11:根据所述第二成分分布图检验所述待测样品表面的均匀性。

[0145] 本实施例中在对待测样品进行扫描之前,将待测样品表面的电荷中和,进而可以增强测量得到的二次离子的电信号强度。

[0146] 下面以精确分析测量处理过的牌号为316L不锈钢金属板样品的各元素含量为例,其中铈元素为人为添加的且比较关注,对本申请中的飞行时间二次离子质谱分析方法进行阐述。

[0147] 步骤1、样品制备:将不锈钢金属板的各区域使用线切割割成多个 $2\text{cm}\times 2\text{cm}$ 的正方形薄板,贴上标签并排序,测量前使用无尘布擦拭干净,并用铜胶将不锈钢金属板粘贴在二次离子质谱工作台上。

[0148] 步骤2、开启飞行时间二次离子质谱仪:包括清洗真空,抽真空,开启抽气阀门等。

[0149] 步骤3、开启电子枪以中和待测样品表面的电荷,增强测量得到的电信号强度。

[0150] 步骤4、在飞行时间二次离子质谱仪的表面扫描模式下,选用一次离子束 $\text{Bi}^+$ ,以较低剂量扫描不锈钢金属板,扫描采样时间为60秒。不锈钢金属板产生的二次离子进入飞行时间分析器,计算得到该位置铁(Fe)、铬(Cr)、镍(Ni)、钼(Mo)的谱峰图,分别如图7、图8、图9、图10所示。

[0151] 步骤5、根据质核比以及不锈钢牌号等信息,即可确定各元素的成分及含量,可确定主要含有铁(Fe)、铬(Cr)、镍(Ni)、钼(Mo)、铈(Ce)。并且将不锈钢金属板的化学成分聚焦到光栅上即可成像,得到 $\text{Ce}_{140}$ 和 $\text{Ce}_{142}$ 的成分分布图如图11和图12所示。根据二维成分分布图的

颜色分布,选取一块均匀的区域作为目标区域,并进入步骤6。如果找不到均匀的区域,那么更换样品检测位置,返回步骤4。

[0152] 由图11和图12可以看出,在图11和图12中各个区域的颜色均匀性不同,表明此时扫描的区域的整体均匀性差一些,需要在图11和图12中找出一块颜色均匀的区域作为目标区域,目标区域的成分分布均匀性良好。

[0153] 步骤6、开启溅射离子枪产生 $O_2^+$ 离子束,以能量2keV,45度角入射,仪器分析模式使用溅射模式,溅射面积:350 $\mu\text{m} \times 350\mu\text{m}$ ,但只采集中心区域的100 $\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 面积的数据,采样时间为60分钟,产生的二次离子进入飞行时间分析器,计算得到该位置的谱峰图。

[0154] 步骤7、再次根据得到的谱峰图,确定各元素的成分及含量,并再次成像得到成分分布图, $Ce_{140}$ 和 $Ce_{142}$ 的成分分布图如图13和图14所示,分析该位置的均匀性。由图13可以看出,整体区域的颜色分布均匀,图14中整体区域的颜色分布也比较均匀,进一步证明选择的目标区域颜色分布是均匀的。

[0155] 步骤8、溅射模式下,将每秒扫描得到的谱峰信息汇总,提取整理到同一坐标内,获得不锈钢金属板的各元素的含量-深度分布,如图15所示。

[0156] 步骤9、关闭飞行时间二次离子质谱仪:先停止软件运行,停止各离子枪,关闭抽气阀门,等待真空度降低至接近大气压,方可取出不锈钢金属板样品;

[0157] 其中,飞行时间二次离子质谱仪工作参数如下:

[0158] 一次离子束: $Bi^+$ ,能量30keV,45deg入射;

[0159] 扫描面积:500 $\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ ;

[0160] 溅射面积:350 $\mu\text{m} \times 350\mu\text{m}$ ;

[0161] 分析面积:100 $\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ ;

[0162] 二次离子极性和质量范围:负离子,0~900amu;

[0163] 溅射离子束: $O_2^+$ ,能量2keV,45deg入射。

[0164] 本申请还提供一种飞行时间二次离子质谱仪,所述飞行时间二次离子质谱仪用于执行上述任一实施例所述的飞行时间二次离子质谱分析方法。

[0165] 飞行时间二次离子质谱仪的结构示意图如图16所示,包括用于发射离子束的离子源1,一次离子光学系统2,飞行时间分析仪3。

[0166] 本申请中的飞行时间二次离子质谱仪在进行质谱分析时,在对待测样品进行溅射扫描之前,先在扫描模式下对待测样品表面进行扫描,根据待测样品表面产生的二次离子确定出待测样品的成分,根据成分得到第一成分分布图,进而判断第一成分分布图中是否存在颜色均匀分布的目标区域,颜色均匀分布的区域表明这部分区域成分分布均匀,进而对成分分布均匀的目标区域进行质谱分析,若不存在颜色均匀分布的目标区域,则更换扫描区域,重新确定目标区域,再进行质谱分析,从而提升质谱分析的准确性。

[0167] 本说明书中各个实施例采用递进的方式描述,每个实施例重点说明的都是与其它实施例的不同之处,各个实施例之间相同或相似部分互相参见即可。

[0168] 以上对本申请所提供的飞行时间二次离子质谱仪及其质谱分析方法进行了详细介绍。本文中应用了具体个例对本申请的原理及实施方式进行了阐述,以上实施例的说明只是用于帮助理解本申请的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本申请原理的前提下,还可以对本申请进行若干改进和修饰,这些改进和

修饰也落入本申请权利要求的保护范围内。

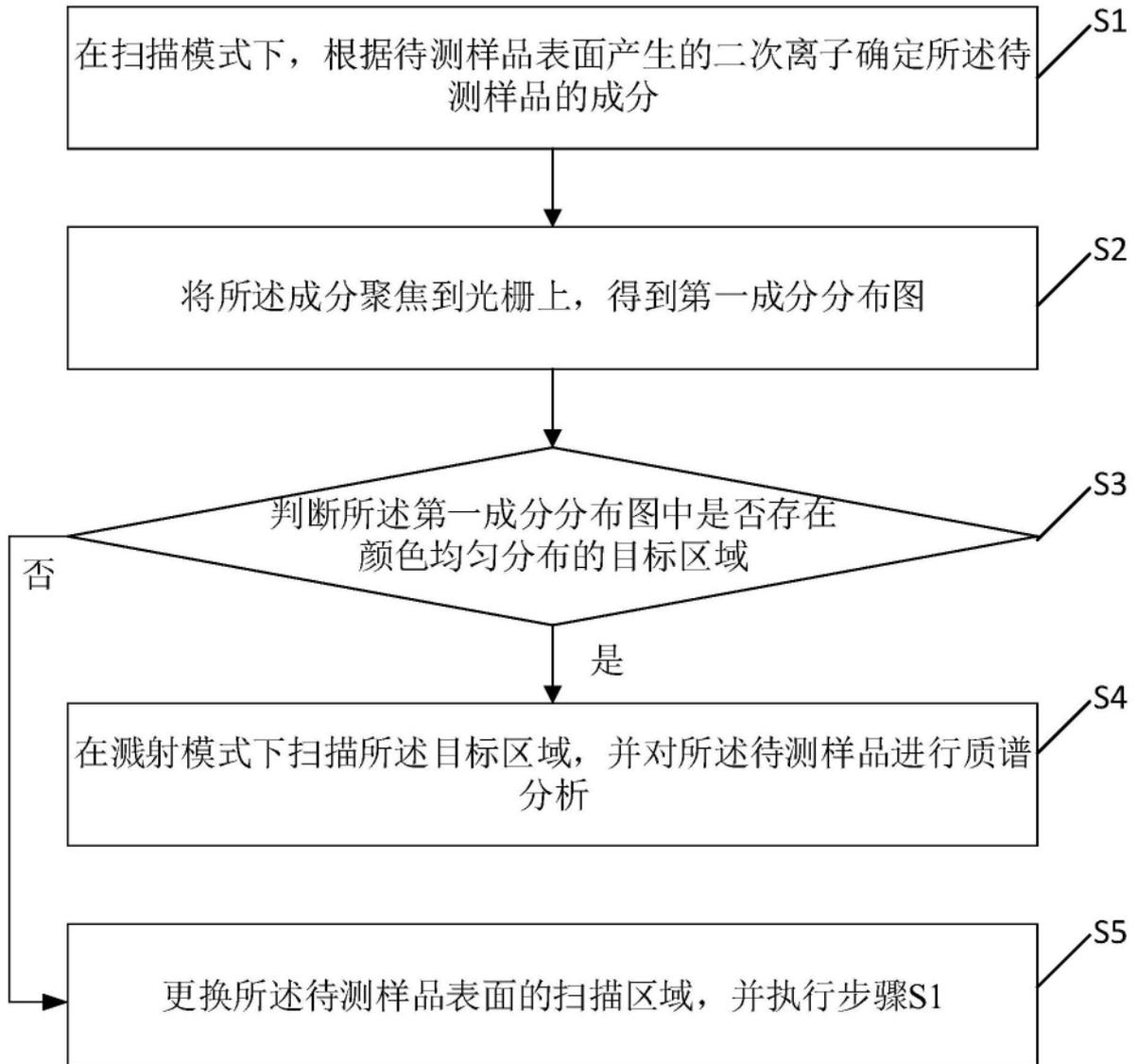


图1

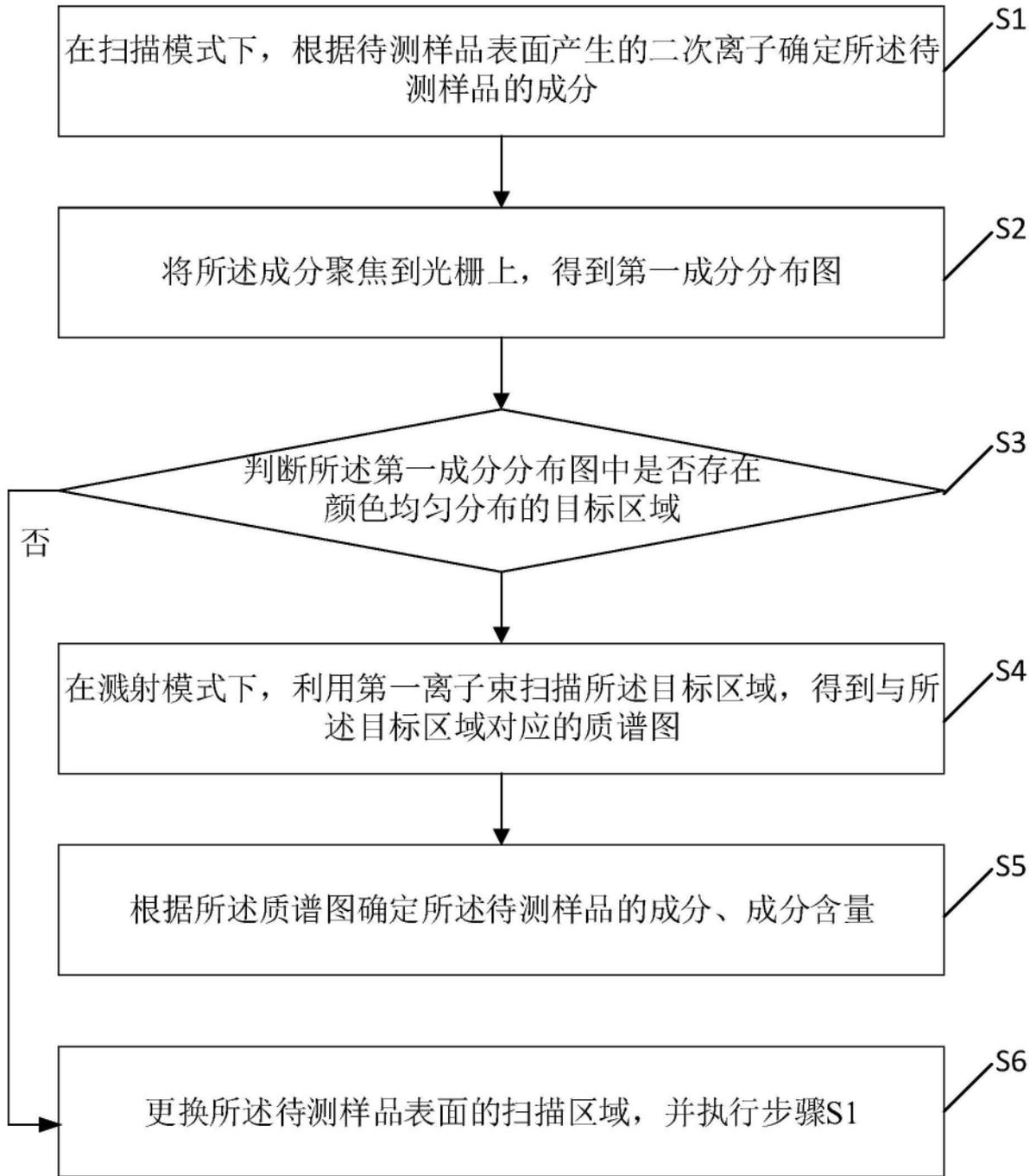


图2

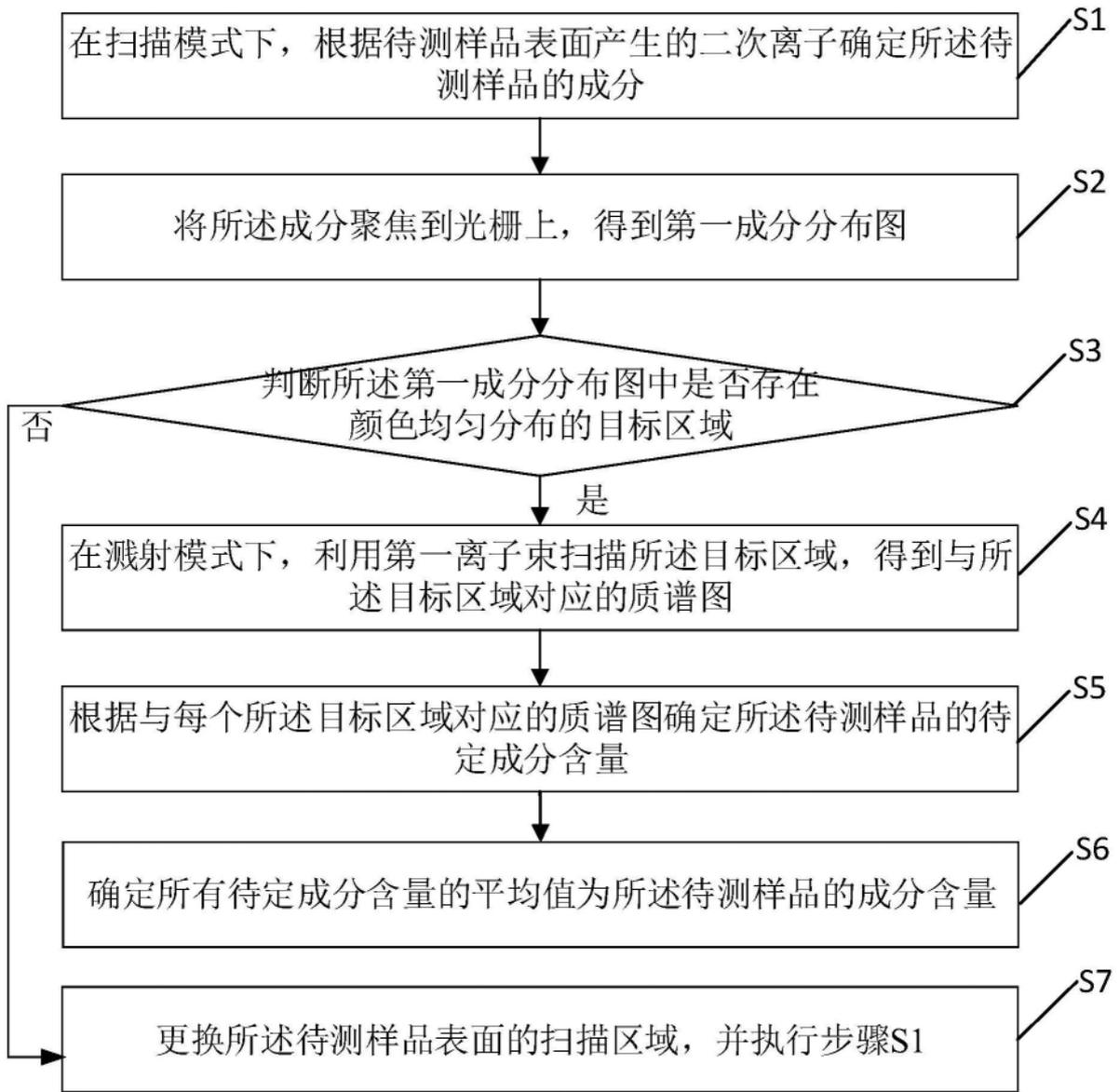


图3

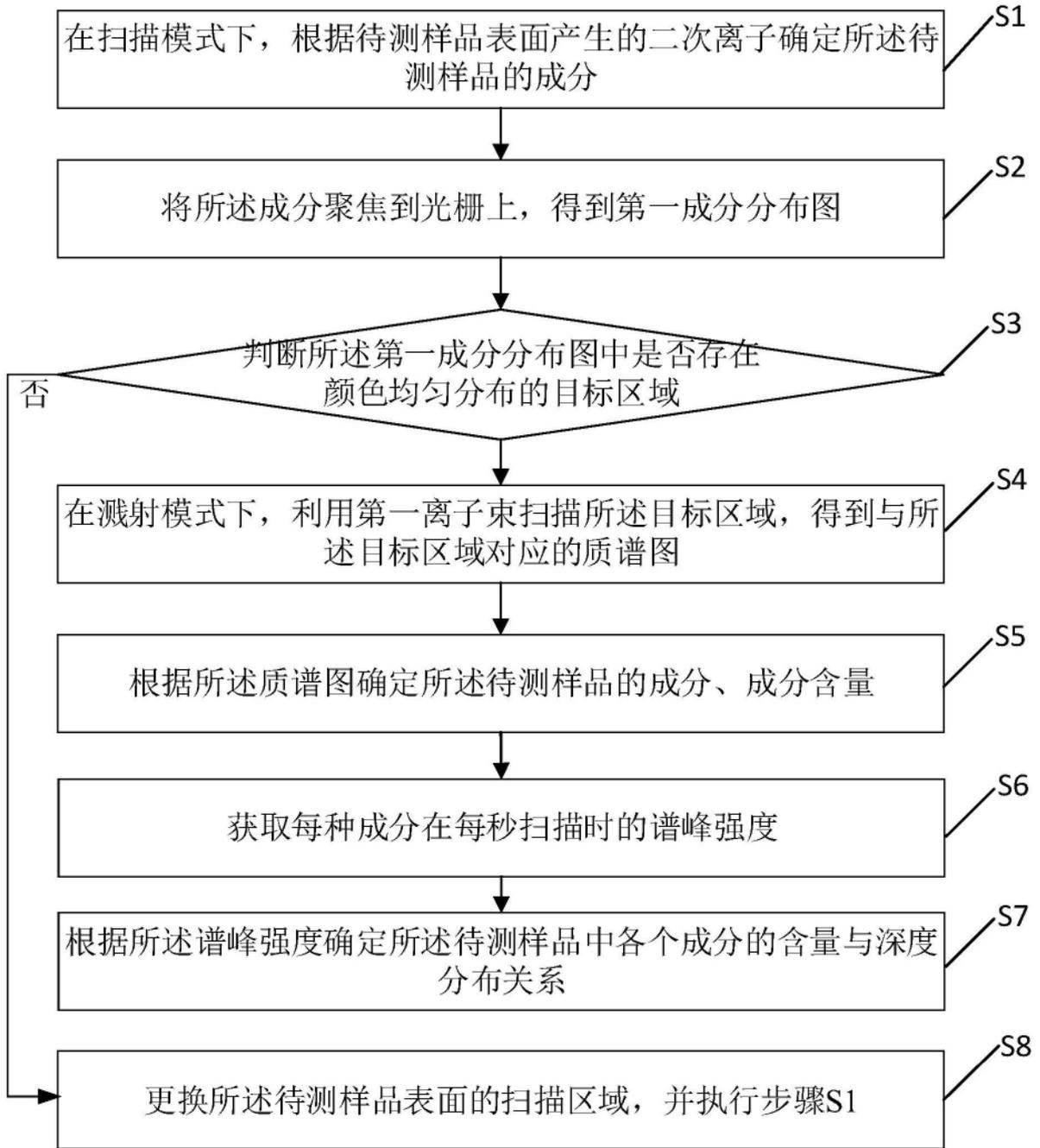


图4

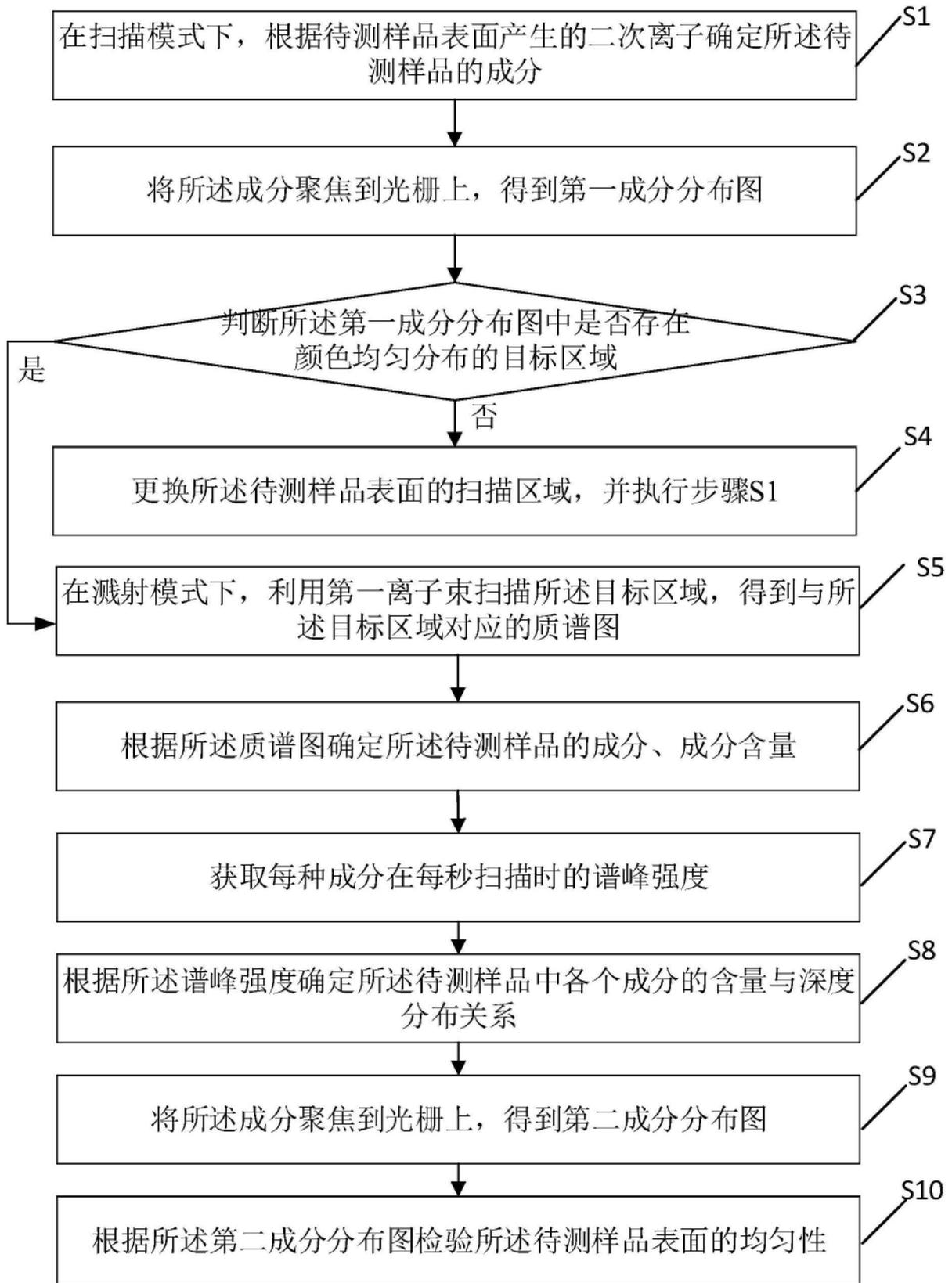


图5

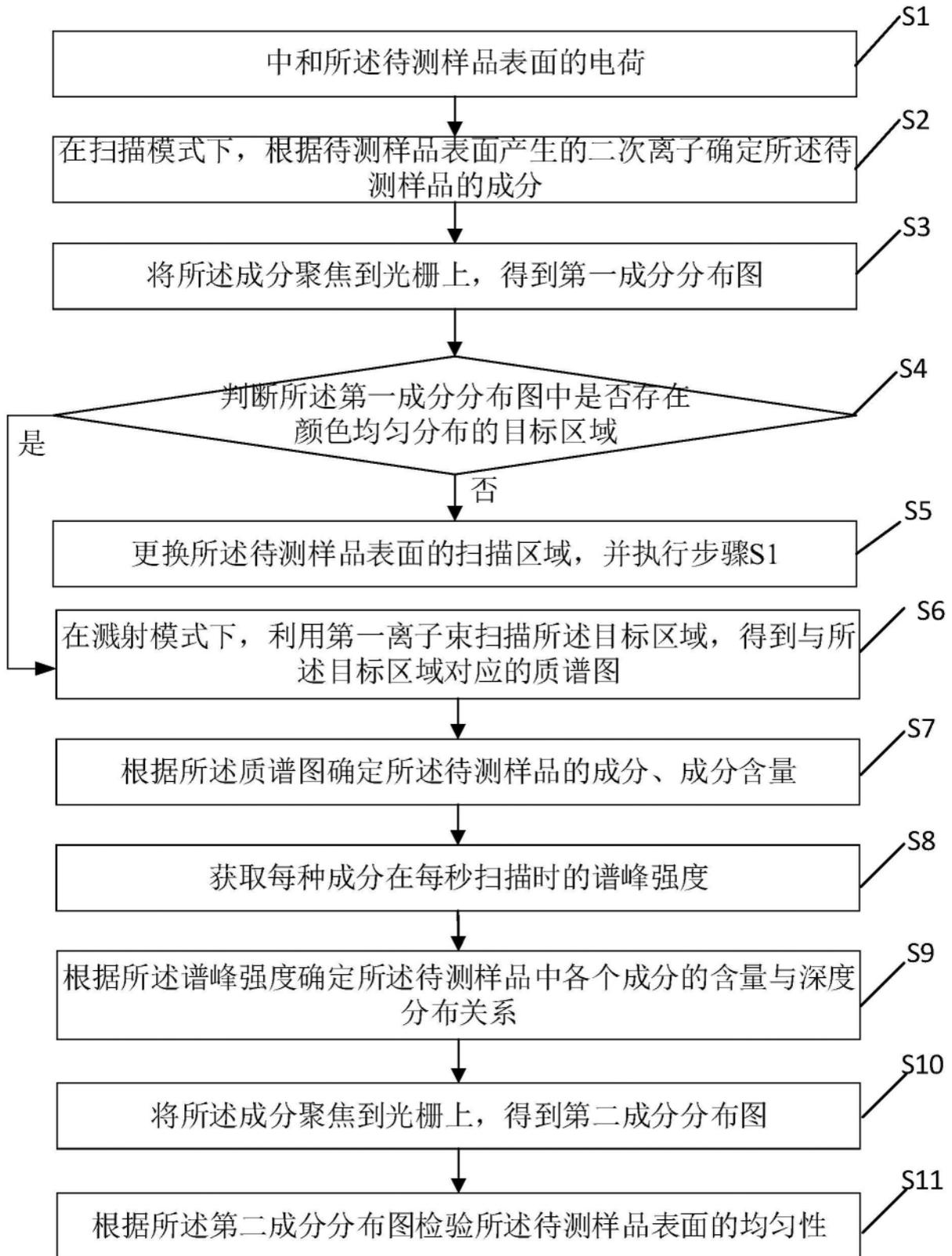


图6

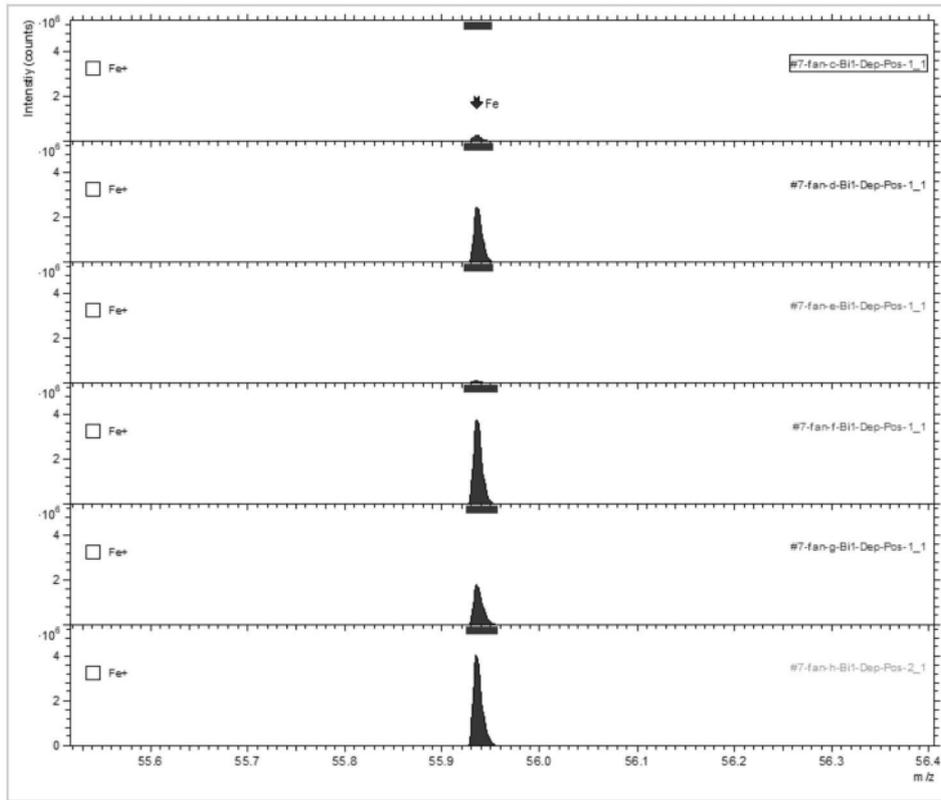


图7

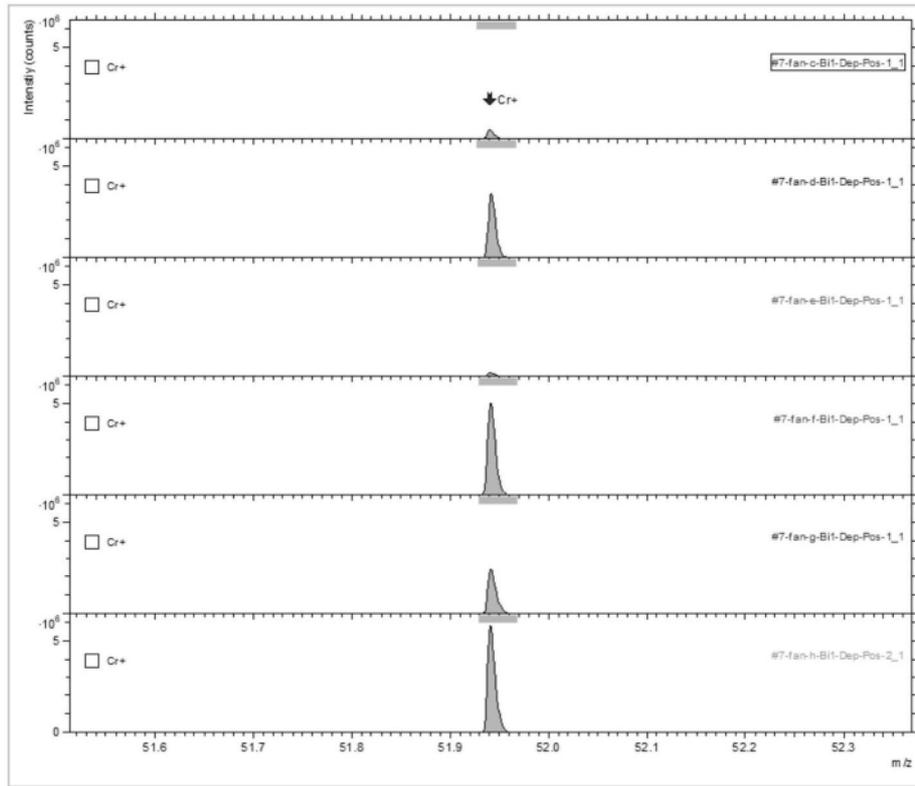


图8

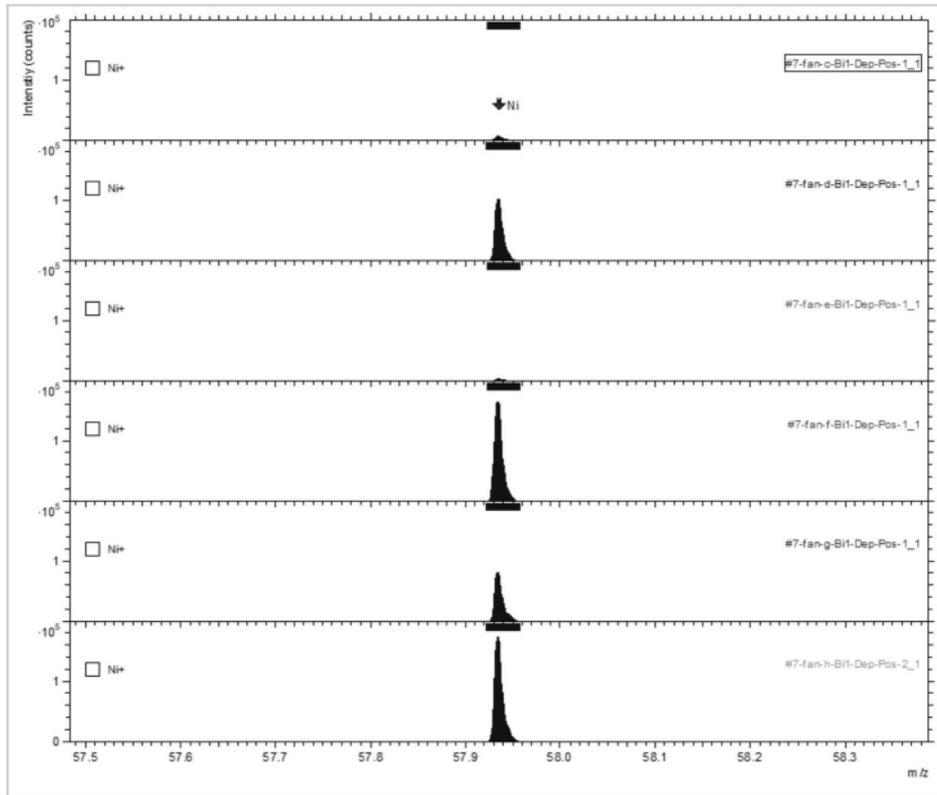


图9

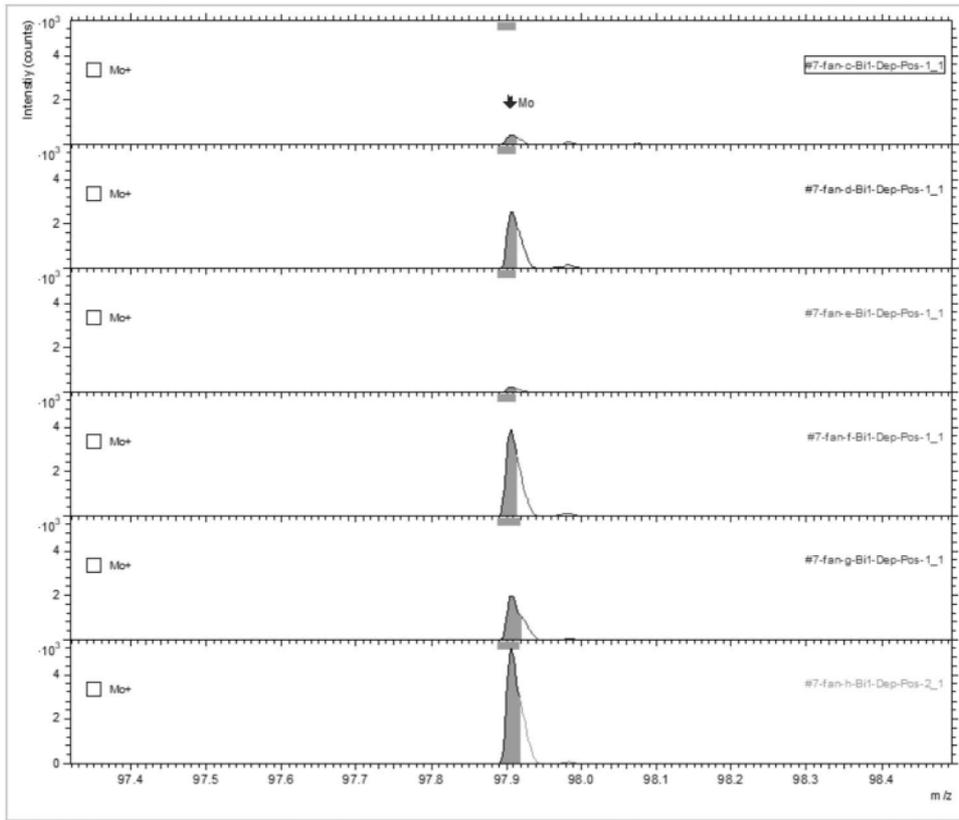


图10

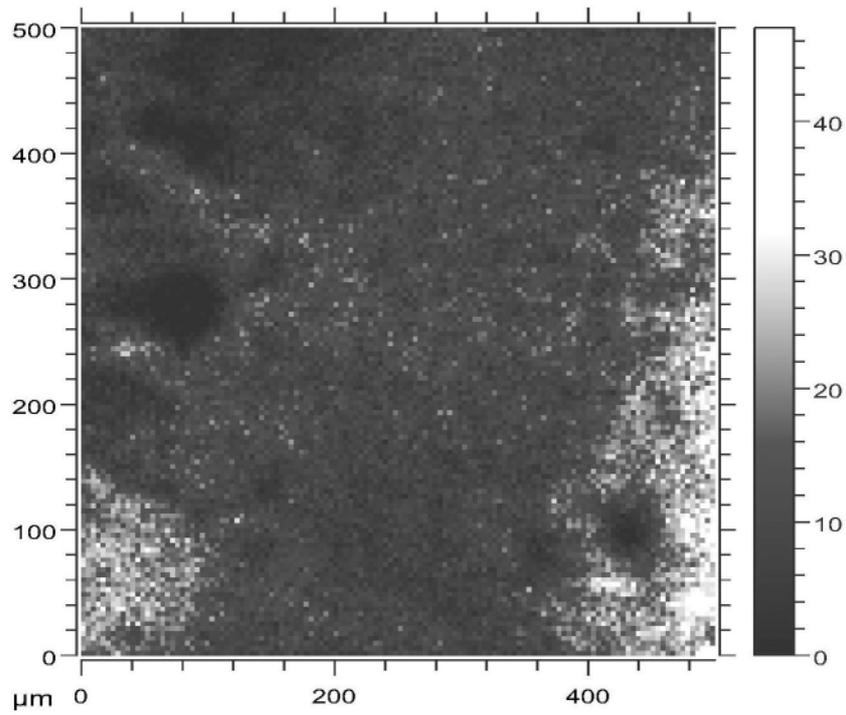


图11

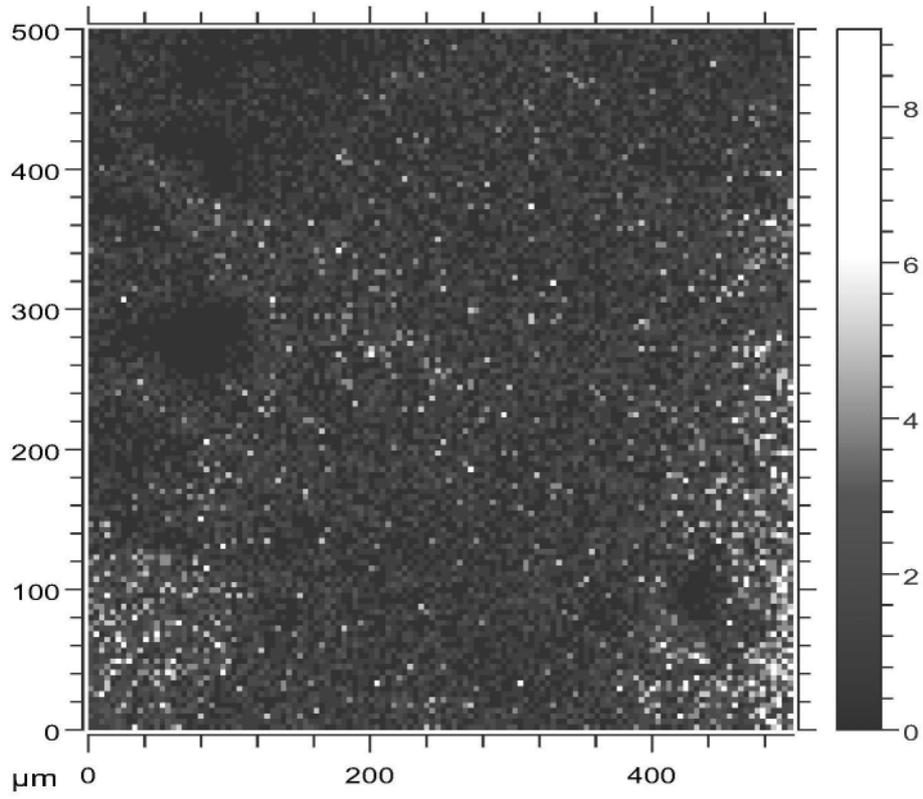


图12

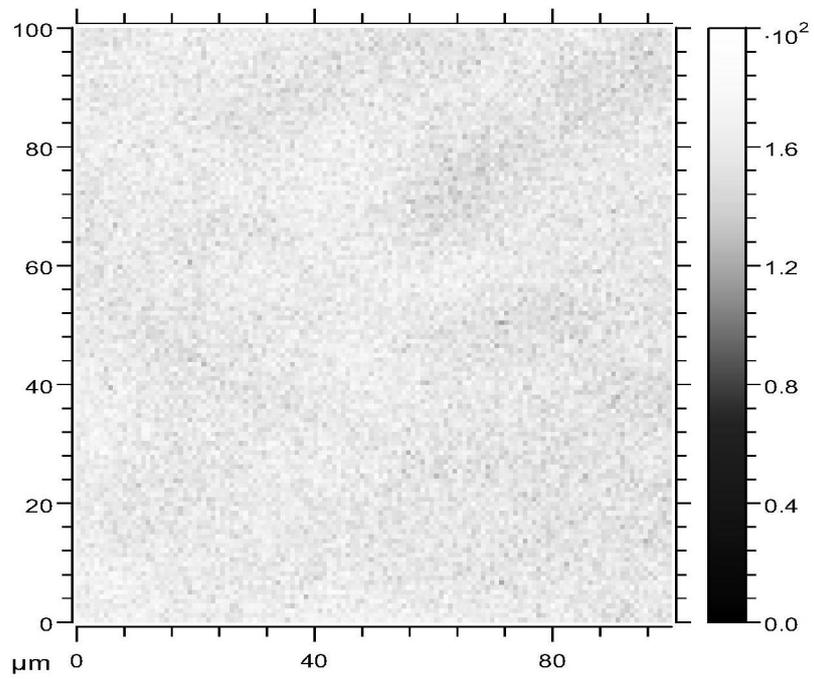


图13

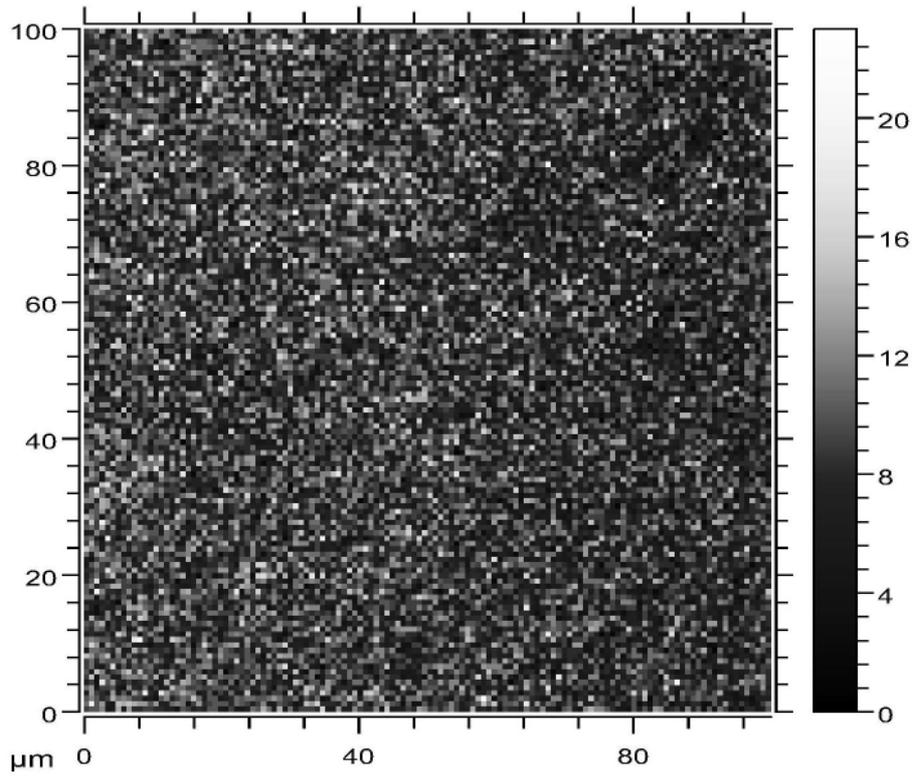


图14

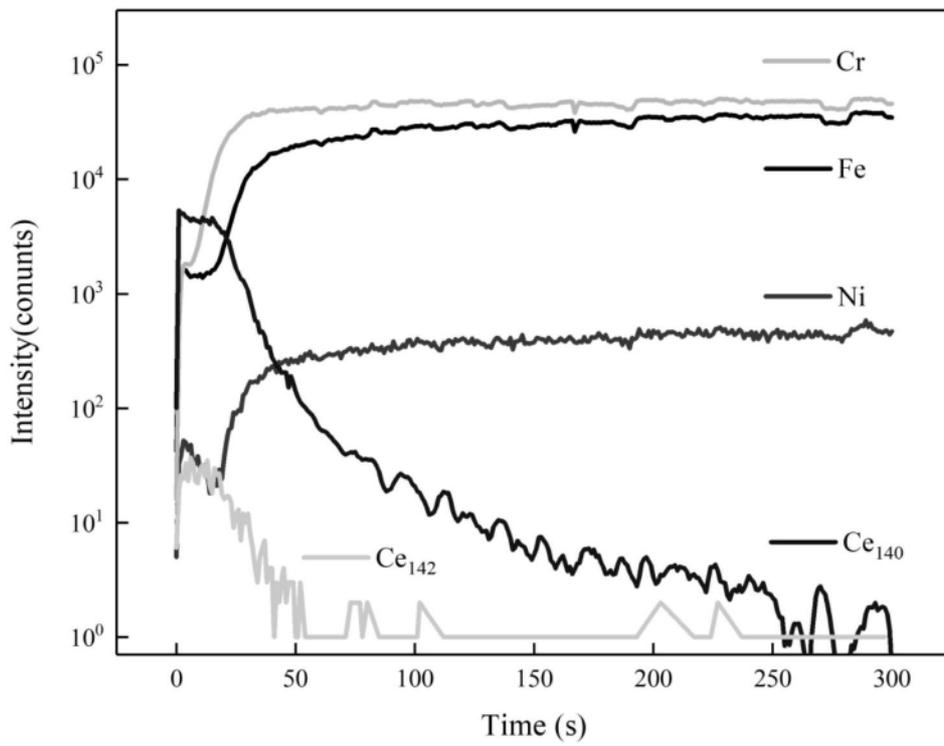


图15

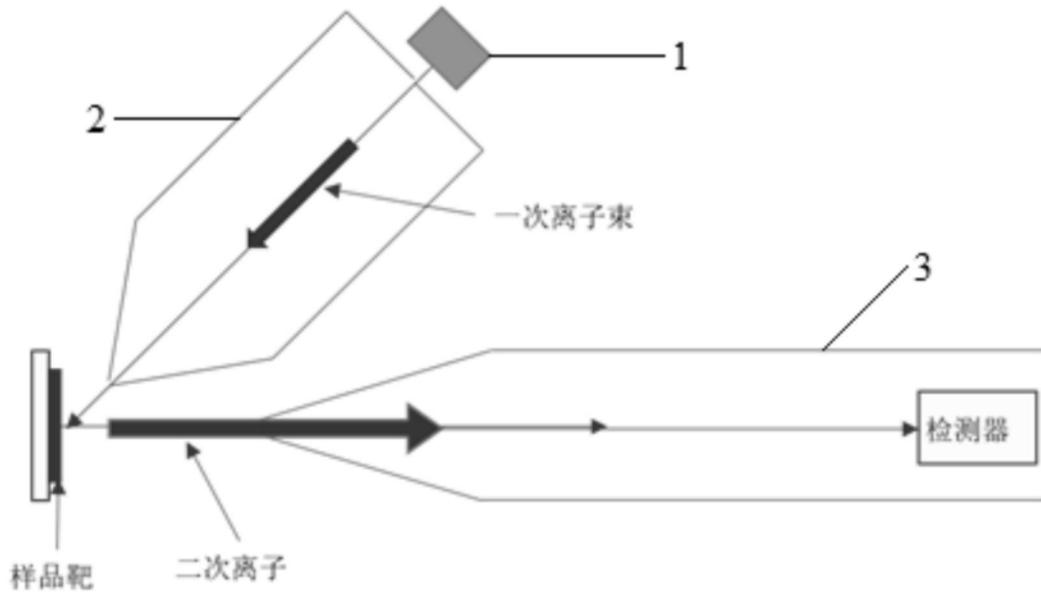


图16