

## 二次离子质谱仪中 二次中性粒子空间分布研究

王培智<sup>1</sup>, 田地<sup>1</sup>, 龙涛<sup>2</sup>, 王利<sup>3</sup>, 包泽民<sup>1</sup>, 邱春玲<sup>1</sup>, 刘敦一<sup>2</sup>

(1. 吉林大学仪器科学与电气工程学院, 吉林 长春 130021;

2. 中国地质科学院地质研究所, 北京离子探针中心, 北京 100037; 3. 大连民族大学, 辽宁 大连 116600)

**摘要:**为提高二次离子质谱仪(secondary ion mass spectrometer, SIMS)的灵敏度,引入了飞秒激光电离一次离子轰击溅射产生的二次中性粒子。实验以纯银、纯铜为目标样品,利用自主研制的飞行时间质谱仪分析二次后电离的离子,研究二次中性粒子的后电离效率和空间分布。结果表明:飞秒激光电离技术可将仪器的灵敏度提高70倍以上;飞秒激光电离出的<sup>107</sup>Ag<sup>+</sup>和<sup>109</sup>Ag<sup>+</sup>的同位素丰度比值误差为0.8%;二次中性粒子的空间分布符合Maxwell-Boltzmann模型。该结果可为在设计方法上提高SIMS仪器灵敏度提供依据。

**关键词:**二次离子质谱(SIMS);飞秒激光后电离;中性粒子

**中图分类号:**O657.63;TH84

**文献标志码:**A

**文章编号:**1004-2997(2016)03-0222-07

**doi:**10.7538/zpxb.2016.37.03.0222

## Research of Secondary Neutral Particles Spatial Distribution of Secondary Ion Mass Spectrometer

WANG Pei-zhi<sup>1</sup>, TIAN Di<sup>1</sup>, LONG Tao<sup>2</sup>, WANG Li<sup>3</sup>, BAO Ze-min<sup>1</sup>,  
QIU Chun-ling<sup>1</sup>, LIU Dun-yi<sup>2</sup>

(1. College of Instrumentation & Electrical Engineering, Jilin University, Changchun 130021, China;

2. Beijing SHRIMP Center, Institute of Geology Chinese Academy of Geological Sciences,

Beijing 100037, China; 3. Dalian Nationalities University, Dalian 116600, China)

**Abstract:** To improve the sensitivity of the secondary ion mass spectrometer (SIMS), the secondary neutral particles was introduced, which was generated by the femtosecond laser ionizing the primary ion bombardment with the instantaneous power of  $7 \times 10^{18}$  W/cm<sup>2</sup>. In this experiment, the primary ion of oxygen shotted the surface of the sample with 15 keV energy and 45° angle, which was made of pure silver and pure copper. About 1.2 mm above the sample surface, the femtosecond laser was introduced and the secondary neutral particles were ionized by the former. With the impact of the extraction electrode electric field, the ion was bombarded by the primary ion and the

收稿日期:2016-03-01;修回日期:2016-03-30

基金项目:国家重大科学仪器设备开发专项《同位素地质学专用 TOF-SIMS 科学仪器》之任务二(2011YQ05006902)资助

作者简介:王培智(1987—),男(汉族),博士研究生,精密仪器及机械专业。E-mail: wangpeizhi840923@163.com

通信作者:龙涛(1984—),男(汉族),助理研究员,从事质谱仪器研制与应用研究。E-mail: longtao@bjshrmp.cn

laser post-ionization ion were simultaneously introduced perpendicular to the sample surface for the independent research and development time-of-flight mass spectrometry (TOF-SIMS), and then was caught and analyzed by the ion detector. It showed that the counting intensity of the  $^{107}\text{Ag}^+$  and  $^{109}\text{Ag}^+$  ionized by the femtosecond laser ionizing was about 2 600 cps, and that of the  $^{107}\text{Ag}^{2+}$  and  $^{109}\text{Ag}^{2+}$  was about 200 cps. At the same time, the counting intensity of the  $^{107}\text{Ag}^+$  and  $^{109}\text{Ag}^+$  ionized by the primary ion bombardment was about 40 cps. The Ag intensity of the neutral particles generated by the femtosecond laser ionizing was seventy fold as much as that generated by the primary ion. And the result demonstrated that the sensitivity of the SIMS could be remarkably improved by the femtosecond laser post-ionization counting. The error of the isotope ratio of the  $^{107}\text{Ag}^+$  and  $^{109}\text{Ag}^+$  ionized by the femtosecond laser was 0.8%, while that of the  $^{107}\text{Ag}^{2+}$  and  $^{109}\text{Ag}^{2+}$  was 5.8%, and that of  $^{107}\text{Ag}^+$  and  $^{109}\text{Ag}^+$  ionized by the primary ion bombardment was 5.7%. It was because the femtosecond laser ionized the Ag particles mainly to the monovalent  $^{107}\text{Ag}^+$  and  $^{109}\text{Ag}^+$ , and the quantity of the bivalent  $^{107}\text{Ag}^{2+}$  and  $^{109}\text{Ag}^{2+}$  were fewer compared to the monovalent ones. The productive rate was in the same order of magnitudes compared to that generated by the primary ion bombardment, and the fewer productive rate directly impacted the measurement accuracy of the instrument. Because the productive rate of  $^{107}\text{Ag}^+$  and  $^{109}\text{Ag}^+$  ionized by the femtosecond laser was much greater than those two formers, the isotope ratio was more approximate to the theoretic result. Therefore it demonstrated that the adhibition of the femtosecond laser greatly improved the productive rate of the secondary ion and the instrument measurement accuracy, which helped the quantitative analysis becoming easier. When the energy of primary ion was 15 keV, to delay the time between the primary ion and the post-ionization laser, the spatial and velocity distribution of the neutral particles generated in the bombardment could be gained, which was according with the Maxwell-Boltzmann distribution. The most probable speed of the Ag neutral particles was about 660 m/s, and that of Cu neutral particles was about 730 m/s. It proved that the most probable speed of the neutral particles was decreasing with the increasing of the sample relative quality. The successful application of femtosecond laser post-ionization could improve the sensitivity of the SIMS, and avoid the impact of matrix effect, which could improve the SIMS accuracy of the quantitative analysis of the trace even the ultratrace element in the geologic sample. Therefore it could promote the wider use of SIMS in geologic fields such as geological dating, vertical distribution of film material, strain silicon material analysis, distribution of isotope abundance of Cr in meteorites, and so on.

**Key words:** secondary ion mass spectrometer (SIMS); femtosecond post-ionization; neutral particles

二次离子质谱仪 (secondary ion mass spectrometer, SIMS) 作为一种高效的表面分析仪器, 可获取样品表面数微米范围内精确的同位素和化学组成信息, 是一种无需对样品进行化学处理和近乎无损伤的分析技术, 适用于

地质样品的分析<sup>[1-2]</sup>。SIMS 采用高速离子束轰击样品表面, 其离子能量一般在 10~20 keV 之间, 由于离子轰击电离机制不足以使所有从样品表面溅射出的粒子离子化<sup>[3]</sup>, 一般情况下, 离子化的带电粒子所占比例仅在  $10^{-5} \sim 10^{-1}$  数

量级之间<sup>[4]</sup>,而溅射出的其他粒子大多数为中性粒子<sup>[5-6]</sup>。如何将这些中性粒子离子化是提高 SIMS 仪器灵敏度的关键技术之一。

二次中性粒子质谱技术 (secondary neutral mass spectrometry, SNMS) 可以有效地将中性粒子再次电离,提升二次离子的产率,从而提高仪器的灵敏度<sup>[1]</sup>。特别是飞秒激光器的应用,其瞬时功率密度可达  $10^{14} \sim 10^{15} \text{ W/cm}^2$ ,几乎高于所有已知元素的电离强度阈值<sup>[7-9]</sup>,可显著提升 SNMS 技术的电离效率。边晨光等<sup>[6]</sup>深入研究了纳秒激光器作为一次轰击源的二次中性粒子质谱技术。纳秒激光主要利用自身的高能量灼蚀样品,使样品表面粒子吸收的能量大于其溢出能量后溢出并电离,其对样品的电离机理与 SIMS 不同<sup>[9]</sup>。SIMS 的一次轰击源为高速离子,其主要是利用自身的运动能量撞击样品表面,使样品表面粒子经碰撞溢出并电离。目前,关于 SIMS 离子束轰击样品表面后溅射出的离子和中性粒子的运动情况还处于探索阶段<sup>[5,9]</sup>。如果将飞秒激光后电离技术引入 SIMS 仪器,就需要对 SIMS 二次中性粒子的空间分布做深入的研究,根据中性粒子的能量分布,调节飞秒激光的引入时间和相对位置,在中性粒子分布密度最高的区域进行后电离,从而有效地提高 SIMS 的二次离子产出效率。

本工作以纯银、纯铜为目标样品,引入飞秒激光电离 SIMS 一次离子轰击溅射产生的二次中性粒子,利用自主研制的飞行时间质谱仪分析二次后电离的离子,研究二次中性粒子的后电离效率和空间分布,希望借此分析 SIMS 二次中性粒子的空间分布特点和飞秒激光对 SIMS 仪器灵敏度的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与装置

Libra-HE 飞秒激光器:重复频率 1 kHz,激光脉宽 40 fs,波长 527 nm,美国 Coherent 公司产品; Model 575 Pulse Delay Generation 时序控制器:美国 Berkeley Nucleonics 公司产品; TOF-SIMS 仪器:二次离子能量 2 keV,飞行距离 3.8 m,北京离子探针中心自主研制;离子检测器(微通道板):增益 106 倍,单离子脉宽 (FWHM) 3.5 ns,二次离子加速电压 2 200 V,

北京离子探针中心自主研制。

### 1.2 实验材料

纯银 (Ag), 纯铜 (Cu) 样品:纯度均大于 99%, 分别符合国家标准 GB/T 4135—2002 和 GB/T 5231—2001, 由北京北纳创联生物技术研究提供。

### 1.3 实验条件

双等离子体氧离子源,一次离子束流成分为氧离子,离子束能量为 15 keV,实验温度设定为 20 °C,仪器真空度优于  $1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 。

### 1.4 实验原理

典型的 TOF-SIMS 仪器实验原理示于图 1。本实验采用氧离子作为一次轰击离子束,离子束能量 15 keV,以 45° 入射到样品靶表面。样品被安置在一个最小步长为 0.1  $\mu\text{m}$  的三维样品台上,样品靶面的电压为 2 000 V。在提取电极电场作用下,被一次离子束轰击产生的二次离子沿着垂直于样品靶面的方向引入飞行时间质量分析器,最后由离子检测器采集。由于二次中性粒子不带任何电荷,故不受提取电场作用,在二次离子提取区呈弥散式自由飞行,飞秒激光在靠近样品靶面大约 1.2 mm 处引入,溅射产生的二次中性粒子在此处被飞秒激光电离,产生带电的二次离子,经提取电场区引入质量分析器后被离子检测器采集。

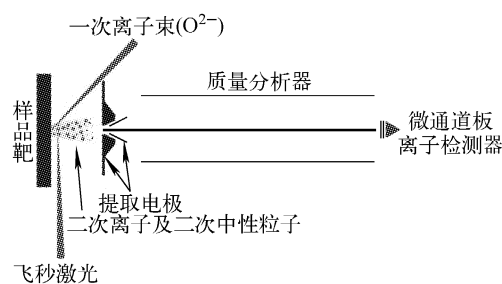


图 1 飞秒激光后电离 SIMS 仪器实验原理图  
Fig. 1 Schematic diagram of femtosecond post-ionization secondary ion mass spectrometer

一次离子束及飞秒激光在时间引入次序上的时序图示于图 2。系统基准时间为  $t_0$ ,一次脉冲离子束在  $t_1$  时刻产生,脉冲宽度 15 ns,一次脉冲离子束大约在飞行 2.6  $\mu\text{s}$  ( $t_2$ ) 后到达样品靶表面,即  $t_2 - t_1 \approx 2.6 \mu\text{s}$ ,此时溅射的二次离子及二次中性粒子将从样品表面溢出,飞秒激

光应在此时( $t_3$ )引入,并满足: $t_3 - t_1 \geq 2.6 \mu\text{s}$ 。一次离子和飞秒激光之间的时间延迟由时序控制器实现。

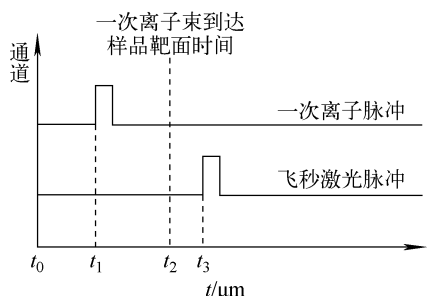


图2 一次离子及飞秒激光激发时序图

Fig. 2 Sequence diagram of primary ion and femtosecond laser

## 2 结果与讨论

### 2.1 飞秒激光后电离的信号增强

纯 Ag 样品在一次离子轰击后,引入飞秒激光对溅射出的二次中性粒子进行后电离,所得的二次离子产物质谱图示于图 3。该质谱图是在飞秒激光和一次离子脉冲之间延迟 4.30  $\mu\text{s}$  时所得,激光瞬时功率为  $7 \times 10^{18} \text{ W/cm}^2$ 。由于本实验的样品粘在树脂靶托上,树脂中 C、H、O 等元素及其不同化合物的谱峰也出现在谱图中,但这并不影响实验结果。

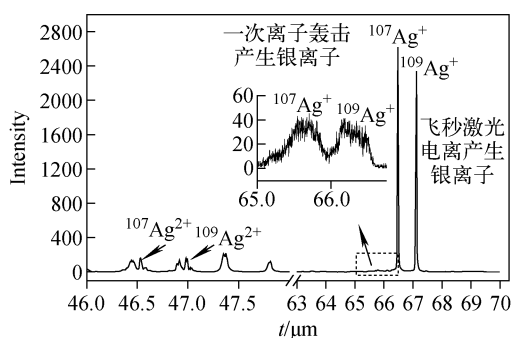


图3 纯 Ag 样品溅射产物飞行时间质谱图

Fig. 3 Time of flight mass spectra of laser ablation of pure silver

图 3 中放大部分显示的是 65~66.5  $\mu\text{s}$  区间内的信号,是在一次脉冲离子轰击下产生的 Ag 离子电离信号,包括  $^{107}\text{Ag}^+$  和  $^{109}\text{Ag}^+$ ; 在 66.75~67.5  $\mu\text{s}$  区间内的信号是飞秒激光电

离产生的  $^{107}\text{Ag}^+$  和  $^{109}\text{Ag}^+$  信号。由于本实验采用的飞秒激光瞬时功率密度约为  $10^{17} \sim 10^{18} \text{ W/cm}^2$ ,远远大于 Ag 的饱和电离度  $5 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ <sup>[11]</sup>,故在 46.5~47.25  $\mu\text{s}$  区间内产生了飞秒激光电离出的  $^{107}\text{Ag}^{2+}$  和  $^{109}\text{Ag}^{2+}$  信号,这些二价离子的出现有利于质量数的定标。

飞秒激光电离产生的  $^{107}\text{Ag}^+$  和  $^{109}\text{Ag}^+$  信号计数强度约为 2 600 cps,  $^{107}\text{Ag}^{2+}$  和  $^{109}\text{Ag}^{2+}$  信号计数强度约为 200 cps;而一次脉冲离子流轰击产生的  $^{107}\text{Ag}^+$  和  $^{109}\text{Ag}^+$  信号计数强度约为 40 cps。可见,飞秒激光电离中性粒子所产生的  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Ag}^{2+}$  离子强度是一次脉冲离子电离生成的  $\text{Ag}^+$  离子强度的 70 倍,这与文献[6]的数据十分接近。由此证明,飞秒激光后电离技术可显著提高 SIMS 仪器的灵敏度,同时也说明 SIMS 仪器的一次离子轰击样品后产生的溅射物中二次离子只占很少一部分,而中性粒子占绝大部分。

一次脉冲离子轰击下产生的  $^{107}\text{Ag}^+$  和  $^{109}\text{Ag}^+$  占总离子数的百分比示于图 4。可见,  $^{107}\text{Ag}^+$  ( $m/z$  107) 占总离子数的 54.31%,  $^{109}\text{Ag}^+$  ( $m/z$  109) 占总离子数的 45.69%,而 Ag 的天然稳定同位素丰度分别为 51.84% 和 48.16%,该数据与理论值较为接近,同位素比值精度误差约为 5.7%。

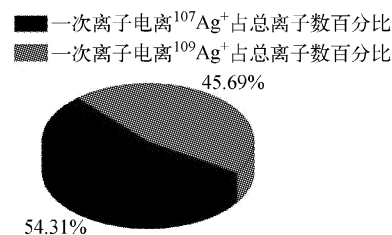


图4 一次离子轰击纯银样品产生的 Ag 离子同位素比例

Fig. 4 Isotope ratio of Ag ions produced by primary ion ionized for pure silver

飞秒激光电离产生的  $^{107}\text{Ag}^+$  和  $^{109}\text{Ag}^+$  占总离子数的百分比示于图 5a。可见,  $^{107}\text{Ag}^+$  ( $m/z$  107) 占总离子数的 52.28%,  $^{109}\text{Ag}^+$  ( $m/z$  109) 占总离子数的 47.72%,所得同位素丰度比值与理论值 ( $^{107}\text{Ag}^+$  占 51.84%、 $^{109}\text{Ag}^+$  占 48.16%) 非常接近,误差仅为 0.8%。飞秒激光电离产

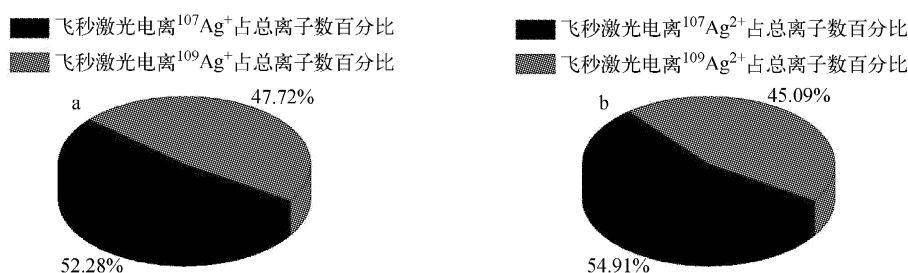


图5 飞秒激光电离产生的Ag离子同位素比例

Fig. 5 Isotope ratio of Ag ions produced by femtosecond laser ionization

生的 $^{107}\text{Ag}^{2+}$ 和 $^{109}\text{Ag}^{2+}$ 占总离子数的百分比示于图5b。可见, $^{107}\text{Ag}^{2+}$  ( $m/z$  53.5) 占总离子数的54.91%, $^{109}\text{Ag}^{2+}$  ( $m/z$  54.5) 占总离子数的45.09%,与理论值相比,误差为5.8%。

由以上实验数据可知,飞秒激光电离出的 $^{107}\text{Ag}^{2+}$ 和 $^{109}\text{Ag}^{2+}$ 同位素丰度比值误差为5.8%,与一次脉冲离子轰击产生的 $^{107}\text{Ag}^+$ 和 $^{109}\text{Ag}^+$ 同位素丰度比值误差(5.7%)较为接近;而飞秒激光电离出的 $^{107}\text{Ag}^+$ 和 $^{109}\text{Ag}^+$ 同位素丰度比值与理论值更接近,误差仅为0.8%。主要原因是飞秒激光将电离区的中性Ag粒子大部分电离成为一价态的 $^{107}\text{Ag}^+$ 和 $^{109}\text{Ag}^+$ ,而二价态的 $^{107}\text{Ag}^{2+}$ 和 $^{109}\text{Ag}^{2+}$ 在数量上较少。从图3可以看出,二价态离子的产率与一次脉冲离子轰击下产生的 $^{107}\text{Ag}^+$ 和 $^{109}\text{Ag}^+$ 在同一数量级,较少的产率直接影响了仪器的测量精度;而飞秒激光电离出的 $^{107}\text{Ag}^+$ 和 $^{109}\text{Ag}^+$ 产率远远大于前两者,故其测量的同位素丰度比值误差较小,更接近理论值。这也验证了飞秒激光的应用可大幅提高二次离子的产率,从而提高仪器测量同位素比值的精度。

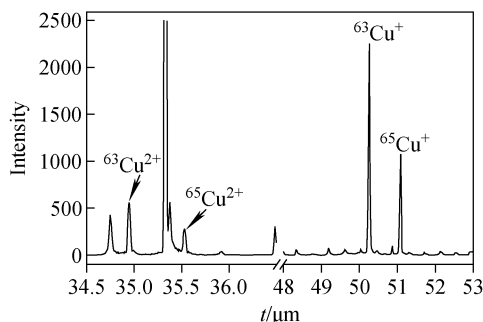
## 2.2 溅射中性粒子空间及速度分布

调节飞秒激光相对于一次离子脉冲的时间延迟,可得到不同延迟时间的激光电离离子强度计数,这些数据可客观的展现中性粒子的空间分布情况。本实验分别对纯Ag、纯Cu样品做不同延迟时间的中性粒子空间分布检测,得到的纯Ag样品粒子的激光电离谱图已示于图3,其延迟时间为4.30  $\mu\text{s}$ ;得到的纯Cu样品粒子的激光电离谱图示于图6,其延迟时间为4.25  $\mu\text{s}$ 。

SIMS一次脉冲离子流轰击纯Ag、纯Cu样品表面,溅射出的中性粒子在不同延迟时间

被激光电离后,离子计数强度曲线可用六阶多项式拟合,形式如下:

$$y = A_0 + A_1x + A_2x^2 + A_3x^3 + A_4x^4 + A_5x^5 + A_6x^6 \quad (1)$$

图6 纯Cu样品飞秒激光电离飞行时间质谱图  
Fig. 6 Time of flight mass spectra of laser ablation of pure copper

一般情况下,采用激光作为一次轰击源的质谱仪产生的二次中性粒子分布满足Maxwell-Boltzmann(MB)分布模型<sup>[6,10]</sup>,单组份MB分布数学表达式如下:

$$N(t) = At^{-4} e^{-\frac{2}{t_0^2} t^2} \quad (2)$$

最可几分布速度为:

$$v_0 = \frac{L}{t_0} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (3)$$

式中: $A$ 为归一化常数; $t$ 为传播时间; $v_0$ 为粒子最可几传播速度; $L$ 为粒子飞行距离; $t_0$ 为最可几传播时间; $T$ 为脱附粒子的平均温度; $k_B$ 为玻尔兹曼常数; $m$ 为粒子的质量。

根据公式(1)拟合出的多项式曲线示于图7。该曲线与公式(2)表示的Maxwell-Boltzmann模型在曲线形式上高度吻合,证明了一次脉冲离子轰击样品产生的二次中性粒子分布与采用激光

作为激发源产生的中性粒子分布相同<sup>[6]</sup>,均符合 Maxwell-Boltzmann 分布。

在本实验条件下,中性 Ag、Cu 粒子从样品靶溢出到被激光电离飞行的距离为 1.2 mm,根据图 7 中不同延迟时间采集的计数数据,计

算中性 Ag、Cu 粒子的速度,并拟合出不同速度的粒子所占百分比的分布曲线,结果示于图 8。由图 8 可见,大部分 Ag 中性粒子的速度集中在 650~700 m/s,大部分 Cu 中性粒子的速度集中在 700~750 m/s。

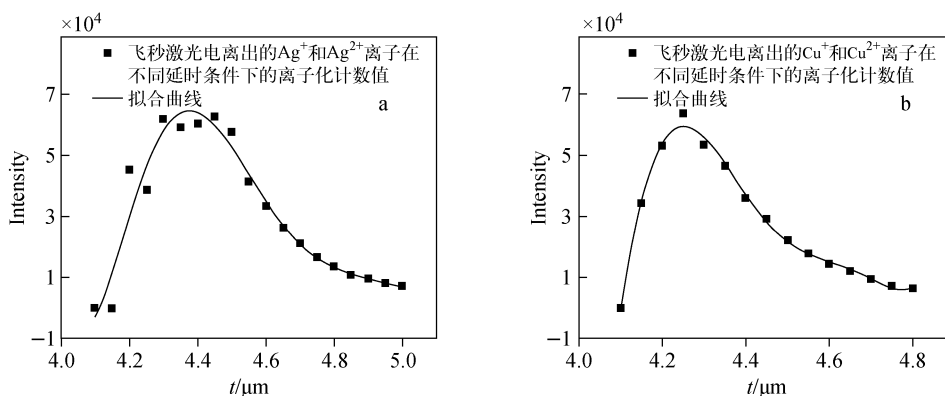


图 7 纯 Ag(a)、纯 Cu(b)样品在一次离子流轰击时产生的中性粒子空间分布

Fig. 7 Spatial distribution of neutral particles of pure silver (a) and pure copper (b) produced by primary ion bombardment

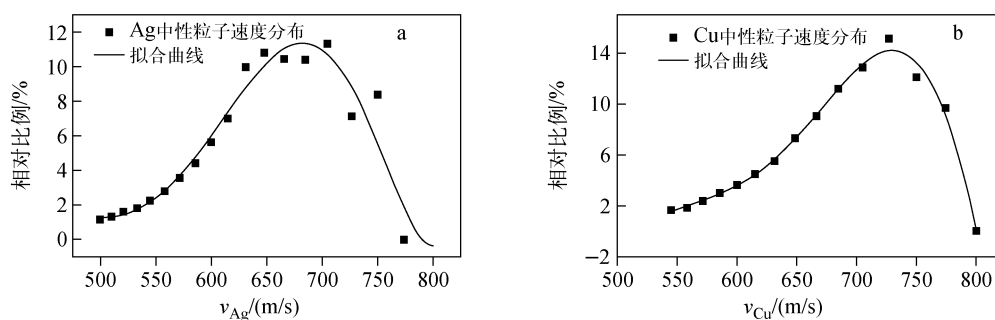


图 8 纯 Ag(a)、纯 Cu(b)样品中性粒子的速度分布

Fig. 8 Velocity distribution of neutral particles of pure silver (a) and pure copper (b)

Ag 中性粒子的最可几传播时间  $t_0$  约为  $1.8 \mu\text{s}$ ,由公式(3)可计算出符合 Maxwell-Boltzmann 分布的 Ag 中性粒子的最可几传播速度  $v_0$  约为  $660 \text{ m/s}$ ,与图 8a 中速度分布的极值基本接近。同样,Cu 中性粒子的最可几传播时间  $t_0$  约为  $1.65 \mu\text{s}$ ,最可几传播速度  $v_0$  约为  $730 \text{ m/s}$ ,与图 8b 中速度分布的极值也基本接近。

文献[6]的实验数据显示:当一次轰击源为纳秒激光时,Cu 的二次中性粒子的最可几传播速度  $v_0$  约为  $1148 \text{ m/s}$ ;当一次轰击源是能量为  $15 \text{ keV}$  的离子束时,Cu 的二次中性粒子的

最可几传播速度  $v_0$  约为  $730 \text{ m/s}$ 。将本实验数据与之对比发现,采用不同的一次轰击源时,同性质的样品溢出能量是不同的;而采用同一种一次轰击源时,不同性质的样品拥有不同的溢出能量。当 SIMS 的样品轰击源为离子束时,其二次中性粒子的空间和速度分布仍符合 Maxwell-Boltzmann 模型,且随着样品相对分子质量的增大,其中性粒子的最可几传播速度逐渐减小。

### 3 结论

本实验以纯银、纯铜为目标样品,通过引入

飞秒激光电离 SIMS 一次离子轰击溅射产生的二次中性粒子,所产生的离子强度是一次脉冲离子电离生成的离子强度的 70 倍。飞秒激光电离出的 $^{107}\text{Ag}^+$ 和 $^{109}\text{Ag}^+$ 同位素丰度比值与理论值非常接近,误差仅为 0.8%。通过改变一次脉冲离子束和后电离飞秒激光之间的延迟时间,验证了中性粒子的空间和速度分布曲线符合 Maxwell-Boltzmann 模型。结果表明,飞秒激光后电离技术可显著提高 SIMS 仪器的灵敏度,并获得精确的同位素丰度比值,可为在设计方法上提高 SIMS 仪器灵敏度提供依据。

#### 参考文献:

- [1] BENNINGHOVEN A, RÜDENAUER F G, WERNER H W. Secondary ion mass spectrometry: Basic concepts, instrumental aspects, applications and trends[M]. New York: John Wiley and Sons, 1987: 1 227.
- [2] 王培智,田地,包泽民,等. TOF-SIMS 样品光学成像系统设计[J]. 质谱学报,2015, 36(3):282-288.  
WANG Peizhi, TIAN Di, BAO Zemin, et al. Design of TOF-SIMS's sample optical imaging system[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2015, 36(3): 282-288(in Chinese).
- [3] KIMOCK F M, BAXTER J P, WINOGRAD N. Ion and neutral yields from ion bombarded metal surfaces during chemisorption using low dose SIMS and multiphoton resonance ionization[J]. Surface Science, 1983,124(2/3): L41-L48.
- [4] ANDERSEN H H, BAY H L. Sputtering yield measurements, in sputtering by particle bombardment[M]. Behrisch R(Ed), Berlin: Springer-Verlag, 1981: 145-218.
- [5] WINOGRAD N, BAXTER J P, KIMOCK F M. Multiphoton resonance ionization of sputtered neutrals: A novel approach to materials characterization[J]. Chemical Physics Letters, 1982, 88(6): 581-584.
- [6] 边晨光,王利,王艳秋,等. 飞秒激光用作电离源的二次中性粒子质谱技术[J]. 分析化学,2015, 43(8):1 241-1 246.  
BIAN Chenguang, WANG Li, WANG Yanqiu, et al. Femtosecond laser as post-ionization method for secondary neutral mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(8): 1 241-1 246(in Chinese).
- [7] GRUZDEV V, KOMOLOV V, LI H, et al. Photo-ionization and modification of nanoparticles on transparent substrates by ultrashort laser pulses[J]. Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering, 2010, 7 996 (8):1 056-1 062.
- [8] NISHINOMIYA S, KUBOTA N, HAYASHI S I, et al. Matrix effect-free depth profiling of multilayered Si/Ti with laser-SNMS[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, 2012, 283(1): 55-58.
- [9] OECHSNER H, GETTO R, KOPNARSKI M. Quantitative characterization of solid state phases by secondary neutral mass spectrometry[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105 (6): 063523-063523-6.
- [10] BOLORIZADEH M A, PATTON C J, SHAH M B, et al. Multiple ionization of copper by electron impact[J]. Journal of Physics B Atomic Molecular & Optical Physics, 1998, 27(1): 175-183.
- [11] COON S R, CALAWAY W F, PELLIN M J, et al. New findings on the sputtering of neutral metal clusters[J]. Surface Science, 1993, 298 (1):161-172.