



第二单元：表面成分分析技术

表面成分分析包括对表面元素组成、化学态及其在表层分布(横向和深度分布)的测定等。

主要的表面成分分析技术包括：

- 电子探针 (EPMA)：电子—光子 (X射线)
- X射线光电子能谱 (XPS)：光子 (X射线) — 电子
- 俄歇电子能谱 (AES)：电子—电子
- 二次离子质谱 (SIMS)：离子—次级离子
- 离子散射谱 (ISS)：离子—背散射离子



第二单元：表面成分分析技术

表面成分分析包括对表面元素组成、化学态及其在表层分布(横向和深度分布)的测定等。

主要的表面成分分析技术包括：

- 电子探针 (EPMA)：电子—光子 (X射线)
- X射线光电电子能谱 (XPS)：光子 (X射线) — 电子
- 俄歇电子能谱 (AES)：电子—电子
- 二次离子质谱 (SIMS)：离子—次级离子
- 离子散射谱 (ISS)：离子—背散射离子



二次离子质谱

Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)



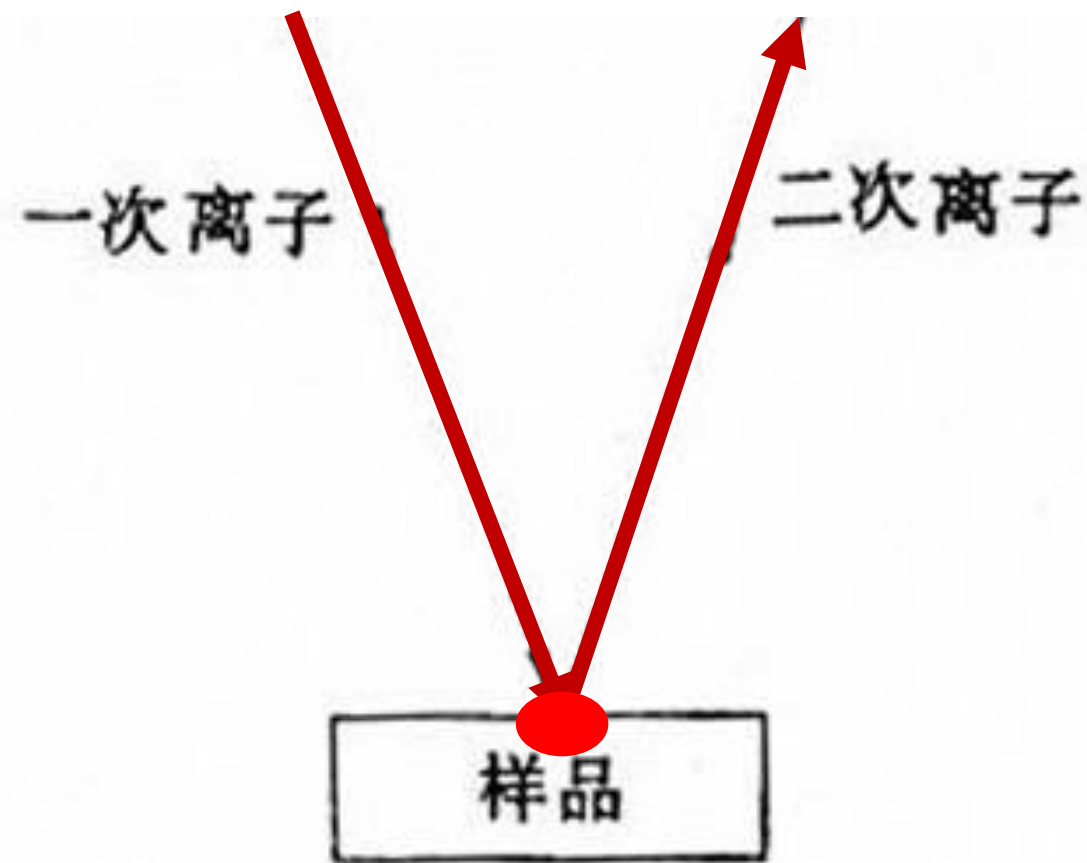
二次离子质谱 (SIMS)

- 一. SIMS的原理简介
- 二. 离子与表面的相互作用
- 三. 二次离子发射的基本规律
- 四. SIMS的工作模式和分析方法
- 五. SIMS主要组成部分
- 六. SIMS的应用实例分析



一、SIMS原理简介

- 二次离子质谱
(Secondary Ion
Mass Spectrometry)
 - 物理：初级离子
入射样品表面产
生二次离子





一、SIMS简介

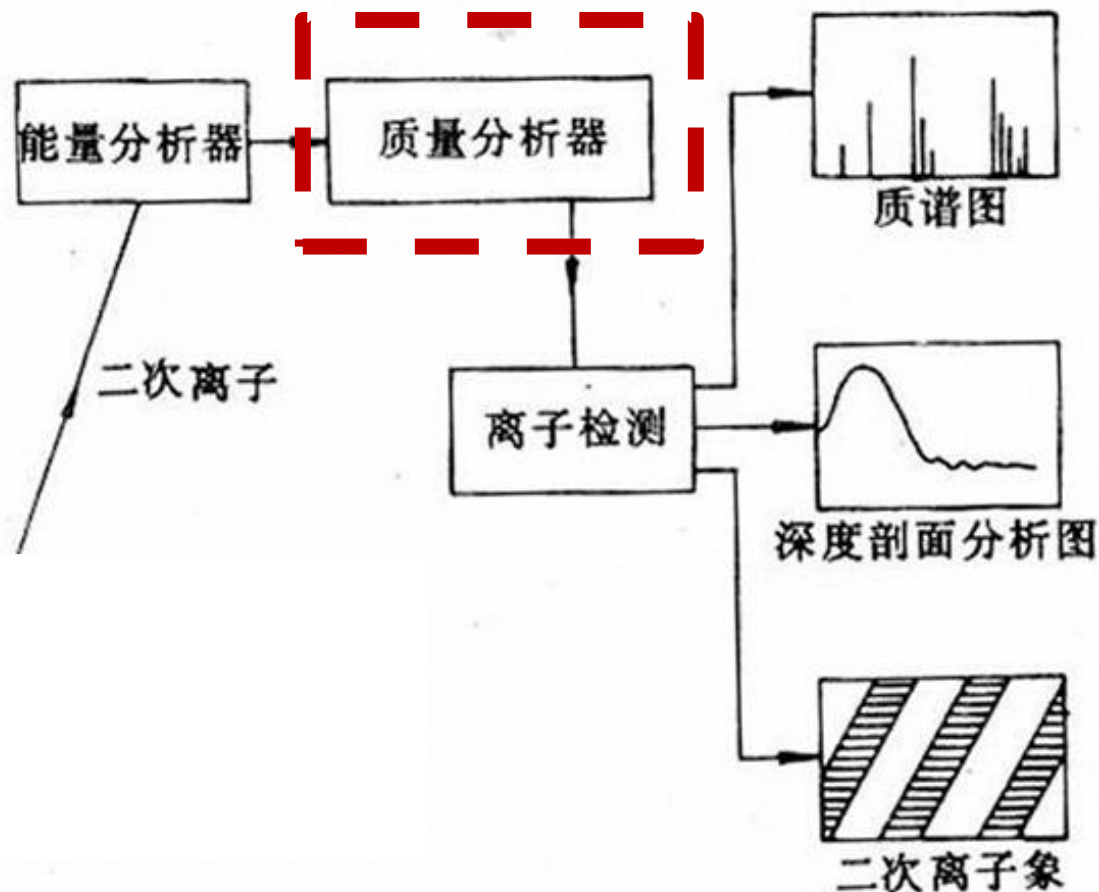
- 一次离子束：具有一定能量、束流、束斑直径的某种离子。
- 二次离子：溅射产物（正、负二次离子（分别带正电荷或负电荷）
- 检测的信息：产生的正、负二次离子的质量谱或质荷比谱(m/e)
 - 横轴为质量，纵轴为反映数量多少的信号强度



一、SIMS原理简介

- 二次离子质谱
(Secondary Ion
Mass Spectrometry)

—**质谱**技术：利用
质谱法，分析**二
次离子**



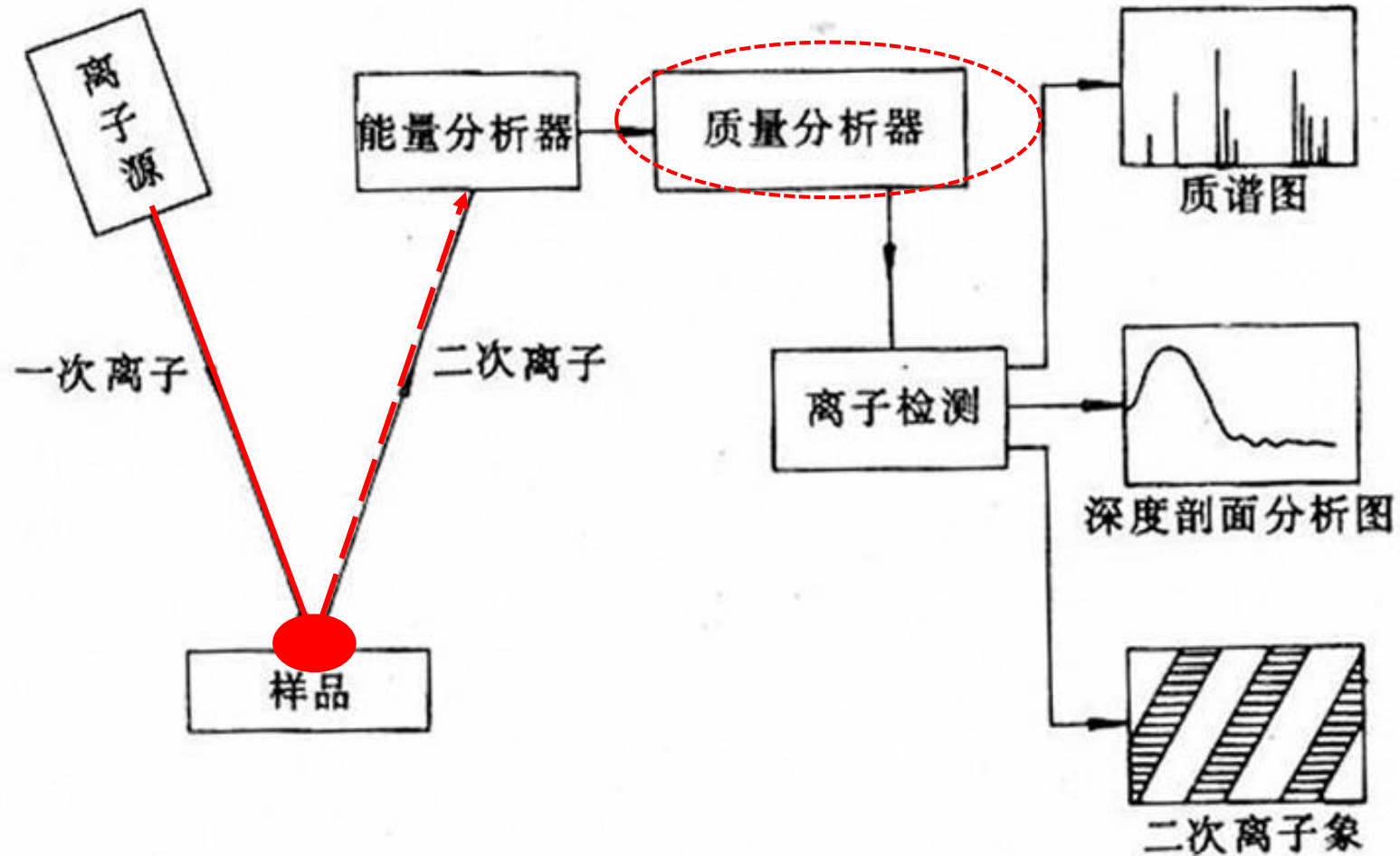


一、SIMS简介

- 二次离子质谱 (Secondary Ion Mass Spectrometry)
 - 物理：初级离子入射靶面产生二次离子
 - 分析技术：利用质谱法分析二次离子
 - 目的：获取材料表面信息



一、SIMS简介

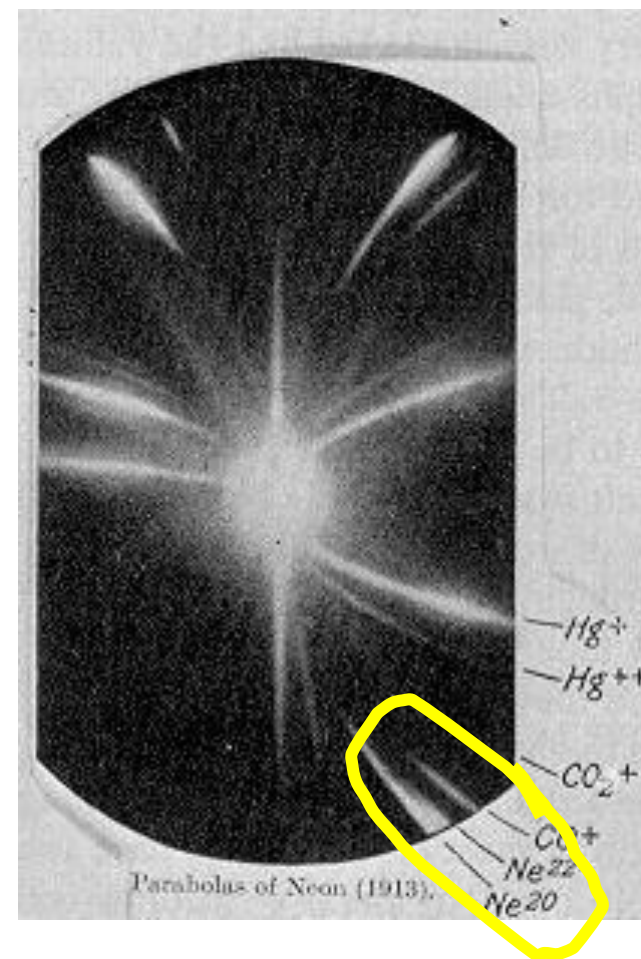


SIMS工作原理示意图



SIMS 发展历史

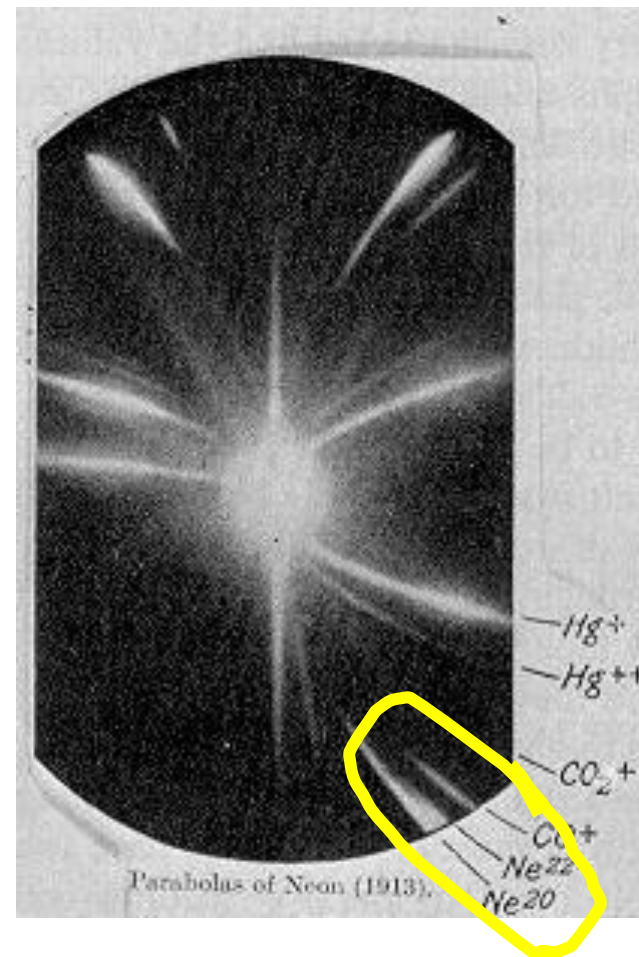
- 1913, Thomson 首台质谱仪原理机
- 1912年：研究阴极射线的成分，采用氦阴极射线通过电场和磁场，并用感光版在回路上看它们的偏转
- 结果看到二个斑点





SIMS发展历史

- 结果看到二个斑点
 - 氖是由二种不同质量的原子所组成（氖-20和氖-22）
 - 这是常态元素存在同位素的第一个证据。
- 汤姆森从质量分离氖同位素的仪器就是第一台质谱仪

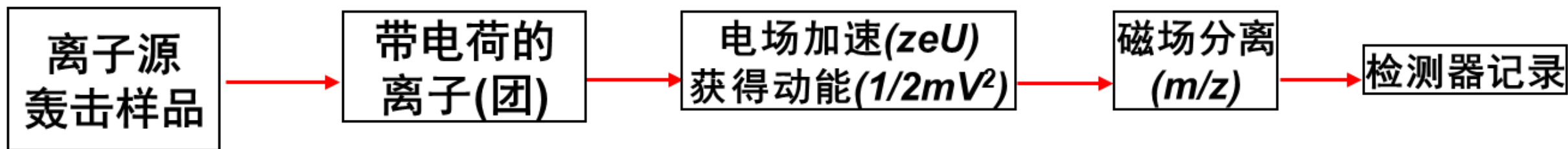




质谱分析基本原理

质谱分析是将样品转化为运动的带电气态离子，在磁场中按质量电荷（质荷）比 (m/z) 大小分离并记录的分析方法。

其过程为可简单描述为：



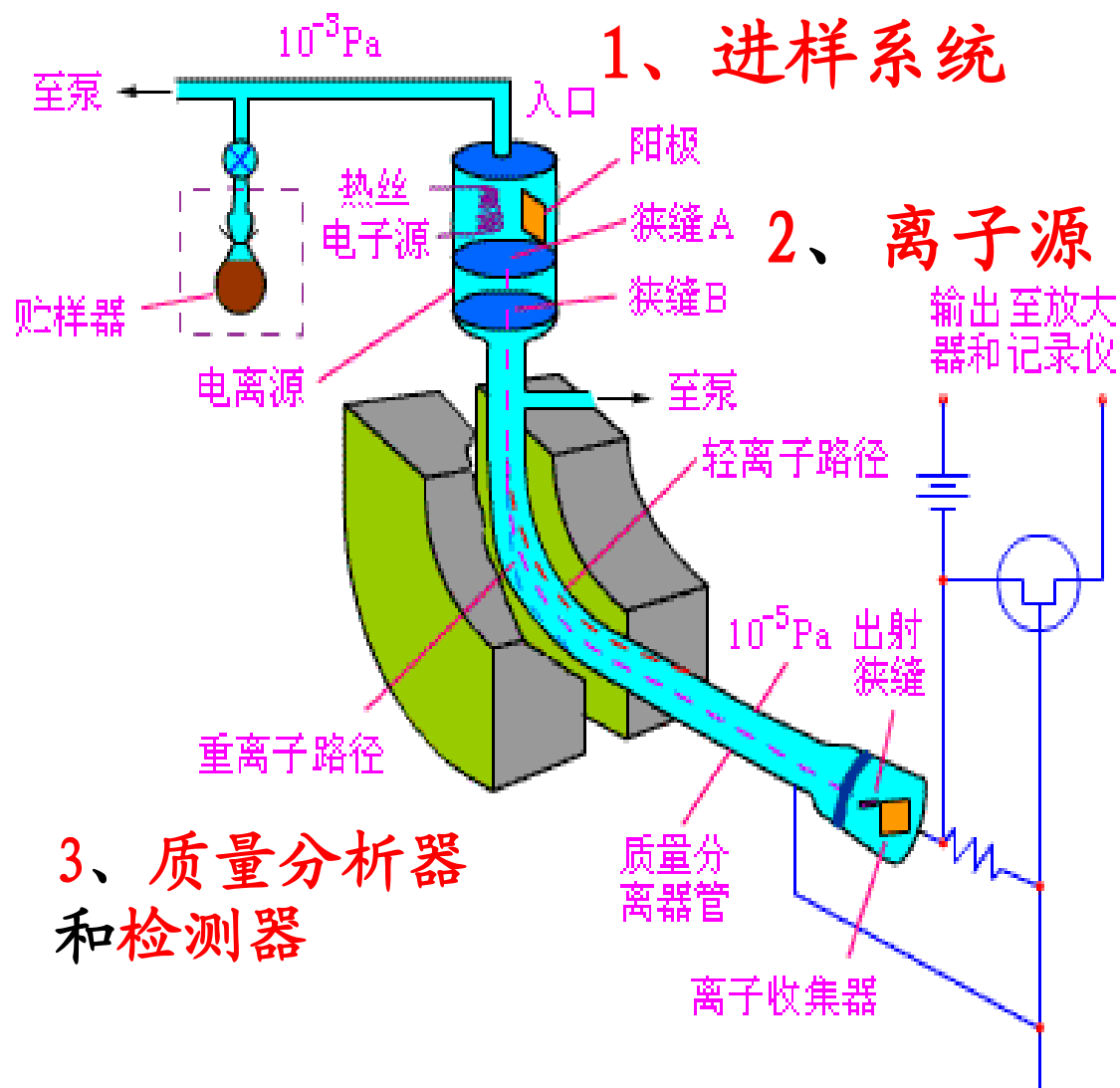
其中， z 为电荷数， e 为电子电荷， U 为加速电压， m 为碎片质量， V 为电子运动速度。



质谱仪基本结构

质谱仪器一般具备
以下几个部分：

- 1、进样系统
- 2、离子源
- 3、质量分析器和检测器





质谱仪基本结构

除此之外，质谱仪需在高真空下进行工作（离子源： $10^{-3} \sim 10^{-5}$ Pa，质量分析器： 10^{-6} Pa），因此还有
真空维持系统

原因：

1. 大量氧会烧坏离子源的灯丝；
2. 用作加速离子的几千伏高压引起放电；
3. 引起额外的离子-分子反应，改变裂解模型，使谱图复杂化。



SIMS 发展历史

- 1913, Thomson 首台质谱仪原理机。
- 1931, Woodstock 等人研究了二次离子发射现象。
- 1949, Herzog 和 Viekböck 提出, 可以把二次离子发射与质谱分析结合起来, 形成一种分析设备。
- 1960s, 先后发展了离子探针和直接成像质量分析器。
- 1970s, 提出和发展了静态二次离子质谱仪。
- 目前, SIMS 发展为一种重要的材料成分分析方法, 在微电子、光电子、材料科学、催化、薄膜和生物领域有广泛应用。



SIMS的主要优点

- 具有很高的检测极限
 - 对杂质检测极限通常为 ppm(10^{-6}), 甚至达 ppb(10^{-9})
- 能分析化合物, 得到其分子量及分子结构的信息
- 能检测所有元素及同位素
 - EP不能检测H, He, Li, Be
 - AES 不能检测H, He
 - XPS难以探测H, He
- 获取样品表层信息
- 能进行微区成分的成象及深度剖面分析



二次离子质谱 (SIMS)

- 一. SIMS的原理简介
- 二. 离子与表面的相互作用
- 三. 二次离子发射的基本规律
- 四. SIMS的工作模式和分析方法
- 五. SIMS主要组成部分
- 六. SIMS的应用实例分析

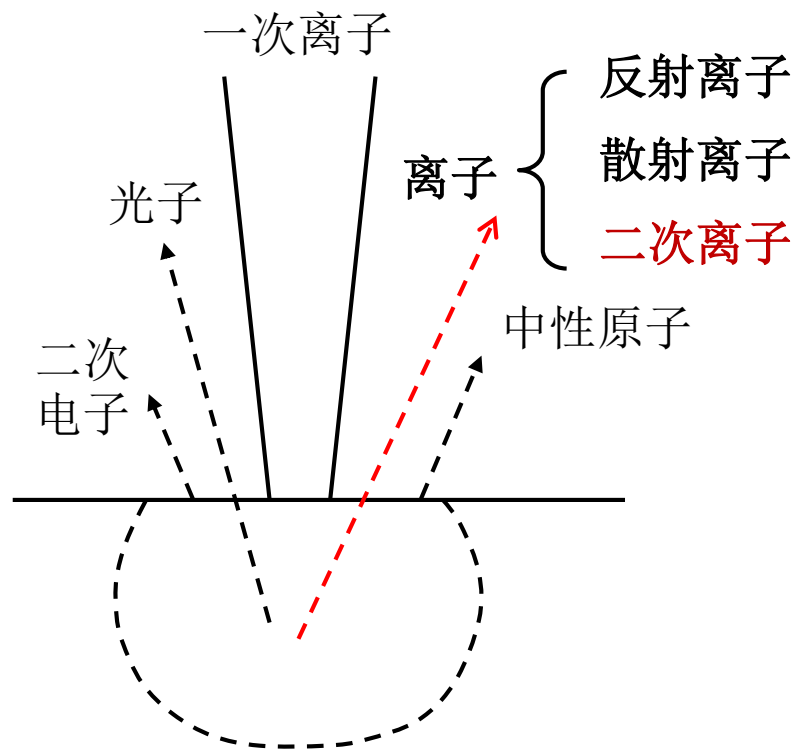


二、离子与表面的相互作用

1. 基本概念分析
2. 离子在靶中的能量损失
3. 溅射的基本规律



1. 离子与表面的相互作用（复杂）



- 真空端：

- 二次电子和光子的发射
- 一次离子的**反射**和**散射**
- 表面中性原子（团）溅射
- 二次离子溅射

- 靶内：

- 一次离子的注入
- 靶内产生缺陷

- 靶表面：

- 表面化学反应
- 表面形貌改变

- 其它：

- 电荷交换，导致中和、电离及电子发射
- 注入的粒子再释放
- 表面上热变化

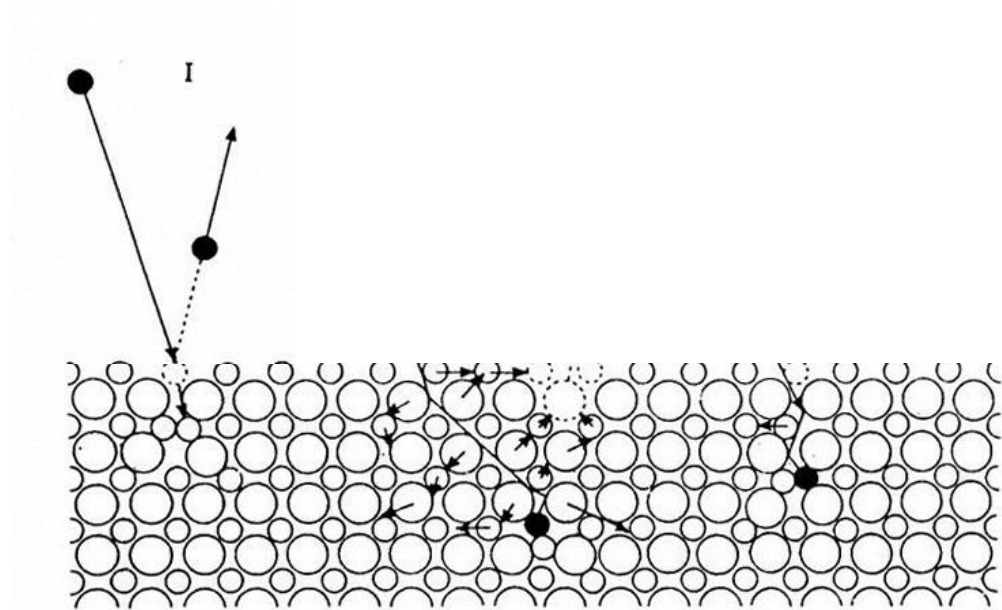


单离子作用近似

- 同一时间内、同一位置内只有一个离子和表面进行相互作用
- 单离子作用近似适用的条件： $J < e/(\tau S)$
 - J : 一次离子束束流
 - τ : 单个离子与固体表面相互作用引起各种过程的总弛豫时间
 - S : 单个离子与表面相互作用的总截面
 - e : 单位电荷电量
- 假设 $\tau \sim 10^{-12} \text{s}$, $S \sim 10 \text{ nm}^2$, $J_{\text{max}} \sim 1.6 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$



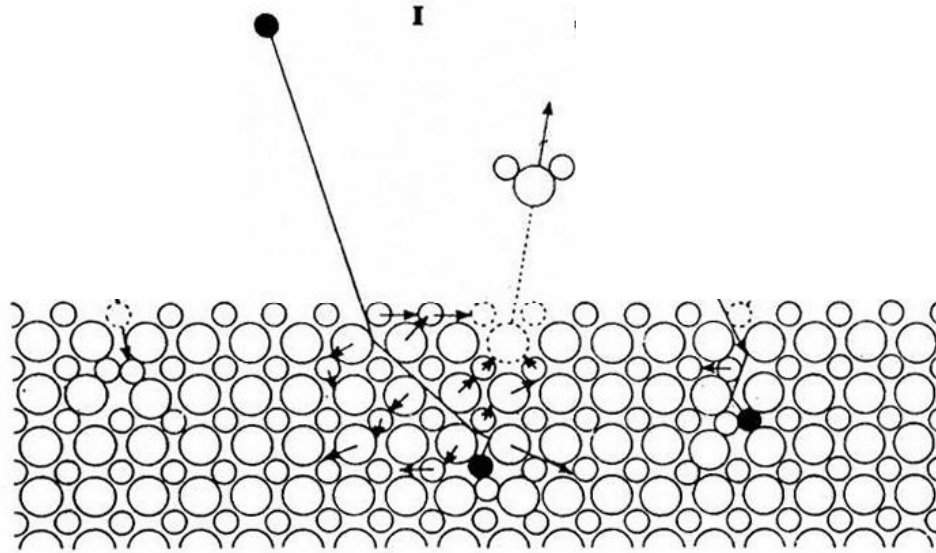
简化后的离子与表面相互作用I



- 一次离子与表面原子碰撞
 1. 一次离子背散射：离子改变运动方向
 2. 表面原子反弹注入：只受到碰撞，表面原子产生振动、移位、激发以至打入体内



简化后的离子与表面相互作用II



- **离子注入**

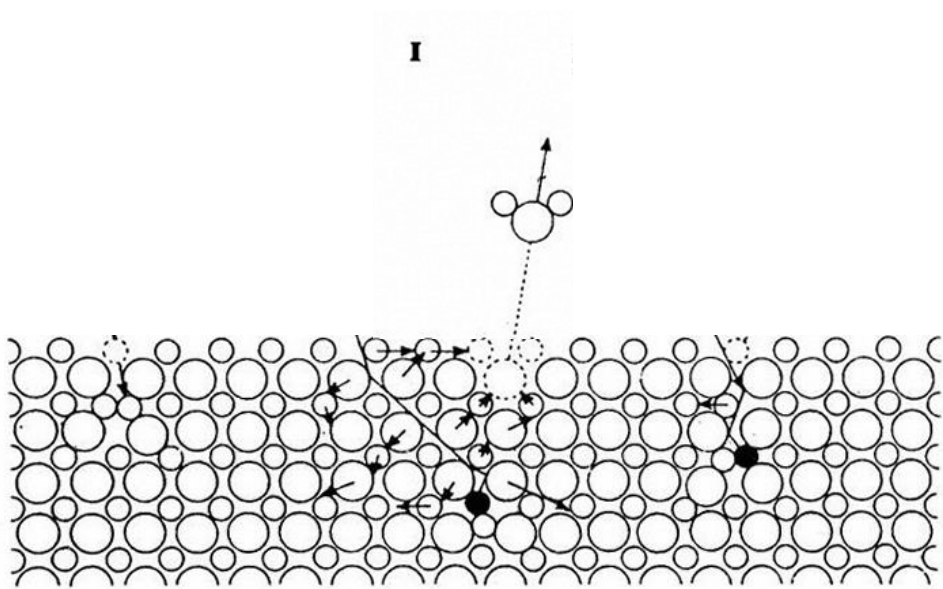
- 一次离子传入表面
- 在靶内产生一系列级联碰撞，将其能量逐步转移给周围的原子，最后注入到一定的深度



简化后的离子与表面相互作用II

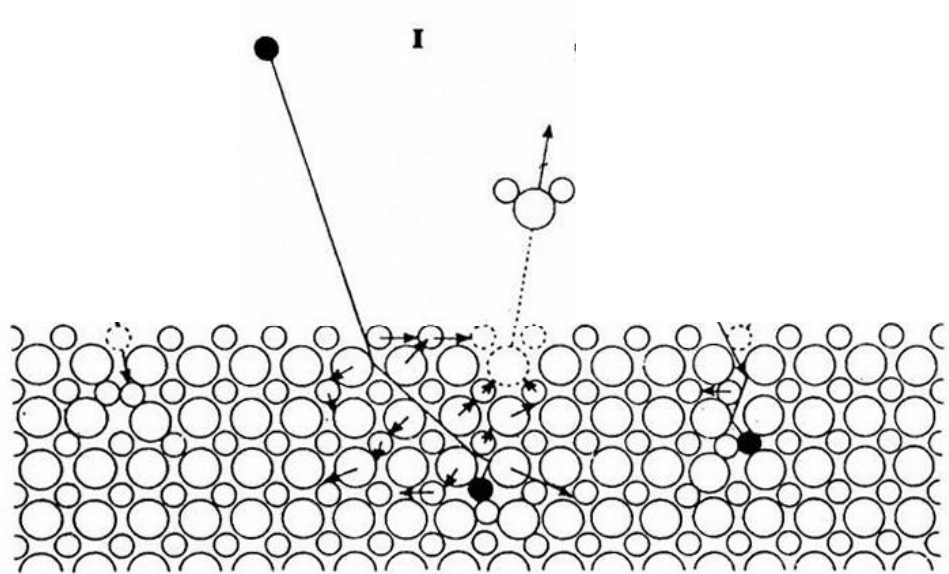
• 溅射:

- 1、靶内的原子受到碰撞，一旦获得高于一定阈值的能量就会发生体内位移，变成一次撞出原子。
- 2、它们可再次与周围原子碰撞，使撞出原子级联增加，其中必然有一部分扩展到表面。
- 3、当粒子获得离开表面方向的动量，且能量又足以克服其结合能时，则会产生二次发射，称为溅射。





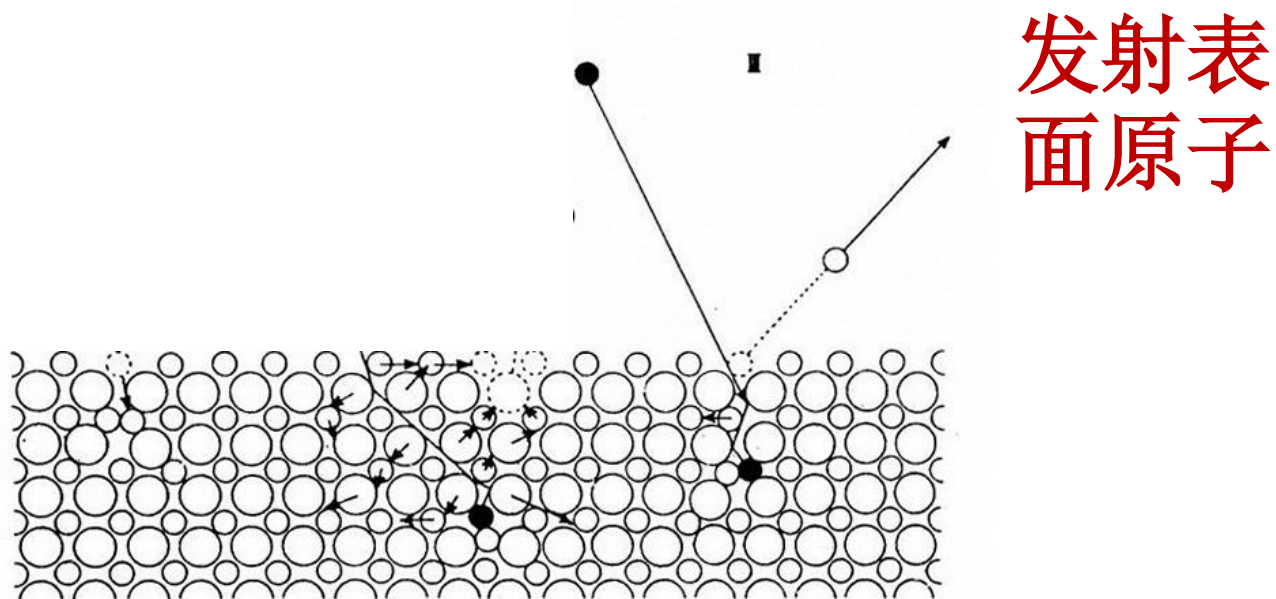
简化后的离子与表面相互作用II



- 溅射的二次粒 (1) 子可以是原子、分子或原子团
 - 大部分是中性的
 - 还有一些带正、负电荷，即为二次离 (1) 子



简化后的离子与表面相互作用III



- **反弹溅射**：一部分一次离子和表面原子碰撞，在第一次碰撞中把很大一部分能量传递给表面原子，使其以很高的能量发射出去

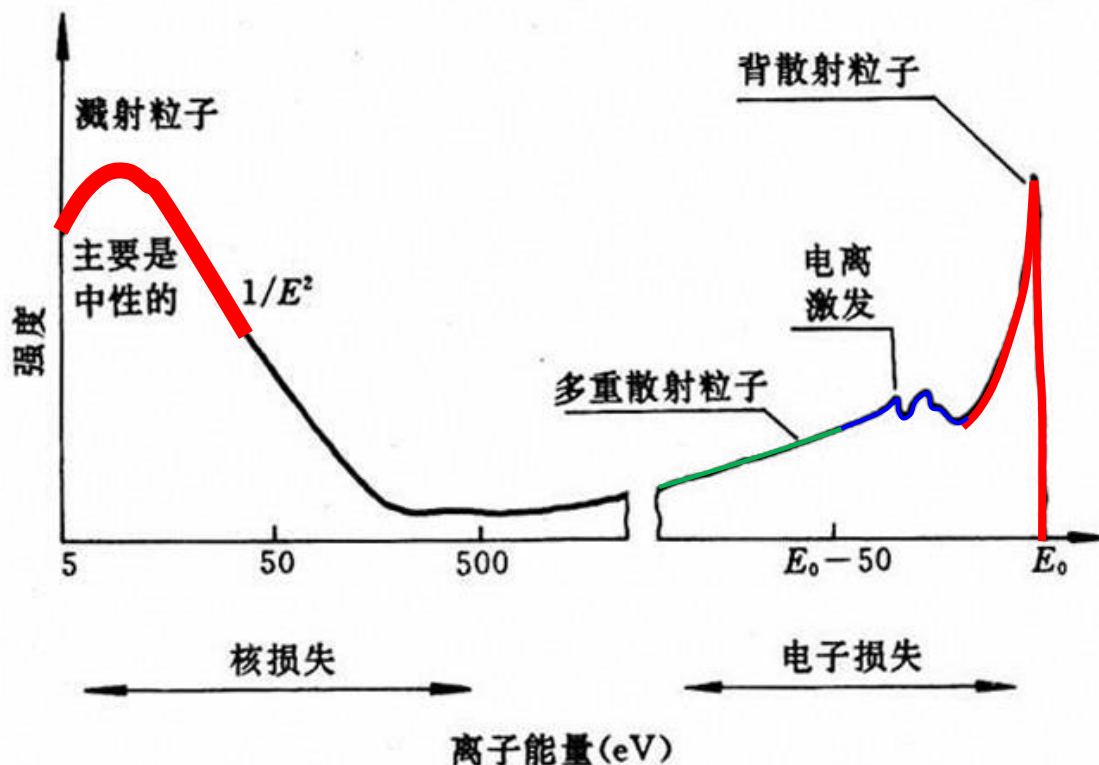


2. 注入离子在靶中的能量损失

- 离子进入靶后，在与原子核和电子的碰撞中减速，逐渐把能量交给靶内原子。
- 能量损失（传递）机制：
 - 核阻止：能量传递给靶原子核，属于弹性碰撞，可用二体碰撞模型处理。
 - 电子阻止：能量传递给电子，会导致靶原子的激发和电离，非弹性碰撞。靶内电子密度远高于原子密度，可看成连续过程。



散射与溅射离子（或粒子）的能谱



• 电子损失区：

- 高能区， E_0 附近的峰相应于背散射离子
- 拖尾，反映电离激发、多重散射粒子等影响；

• 核损失区：

- 低能区（约5~30eV），峰对应于溅射的粒子



3、溅射的基本规律

- **溅射**：靶粒子从入射粒子处获得动能和动量，且动能大于体内及表面的结合能，如果其动量沿离开表面的方向，则可以从靶表面发射出去的物理过程
- 溅射对 SIMS 的重要性
 - 溅射产物是SIMS 的分析对象
 - 正、负二次离子（分别带正电荷或负电荷）
 - 利用溅射可对样品进行深度剖析（如Auger分析）
- 溅射也是重要的薄膜沉积技术

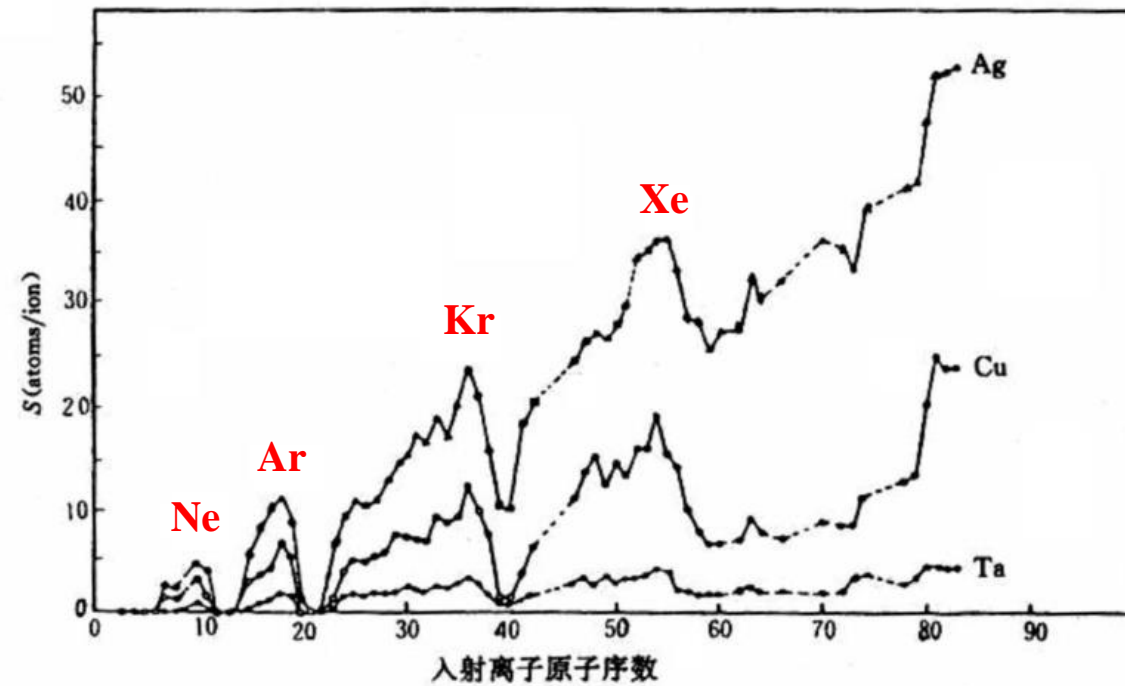


溅射产额及其影响因素

- 溅射产额(Sputtering Yield: S):
 - 一个入射离子打到固体表面上, 平均溅射出的粒子数
- 影响溅射产额的因素
 - 入射离子原子序数
 - 入射离子能量
 - 样品原子序数
 - 一次离子入射角
 - 靶材料的晶格取向



溅射产额与入射离子原子序数的关系



- 随着入射离子原子序数的增加，总的趋势是溅射产额增大。
 - 与原子序数有周期性关系，惰性气体离子的溅射产额最高。
- 溅射镀膜普遍采用 **Ar**。

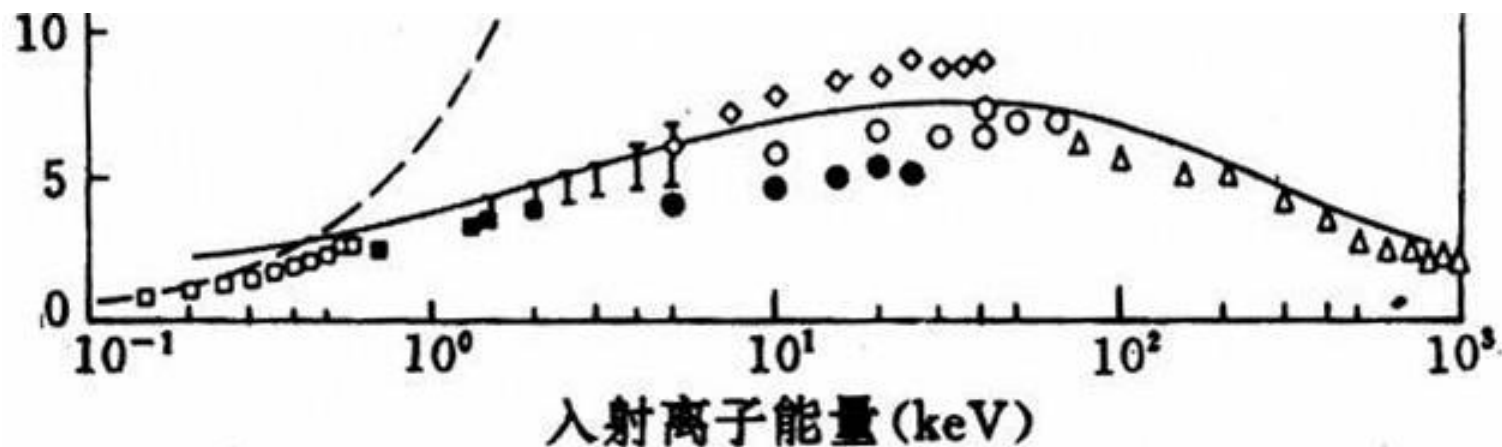


溅射产额及其影响因素

- 影响溅射产额的因素
 - 入射离子原子序数
 - 入射离子能量
 - 样品原子序数
 - 一次离子入射角
 - 靶材料的晶格取向



溅射产额与入射离子能量的关系



溅射产额(Cu)与入射离子(Ar^+)能量的关系

- **阈值**：离子能量超过溅射阈值后开始有溅射，溅射阈值能量主要决定于靶原子的升华热
- **饱和**：随着离子能量的增加，溅射产额逐渐增加至饱和值，随后又逐步下降。
 - 随着入射离子能量的增加，虽然移位原子的数量和能量都增加，但注入深度也增加，而深处移位原子的能量不易传到表面。



溅射产额及其影响因素

- 影响溅射产额的因素
 - 入射离子原子序数
 - 入射离子能量
 - 样品原子序数
 - 一次离子入射角
 - 靶材料的晶格取向



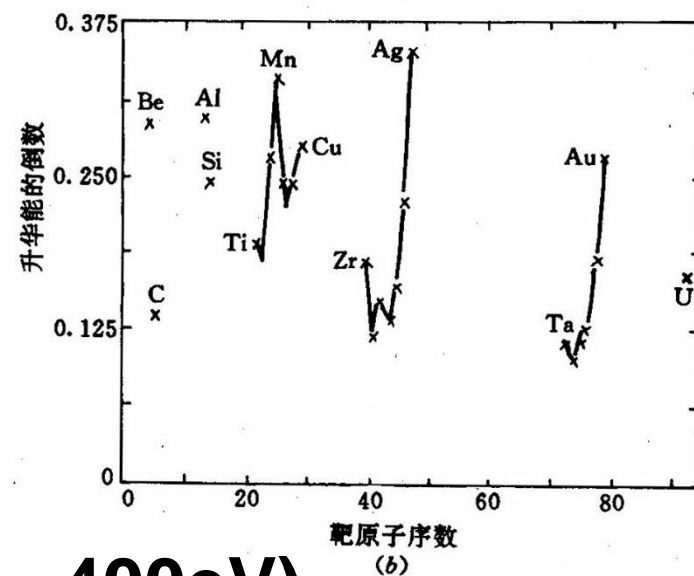
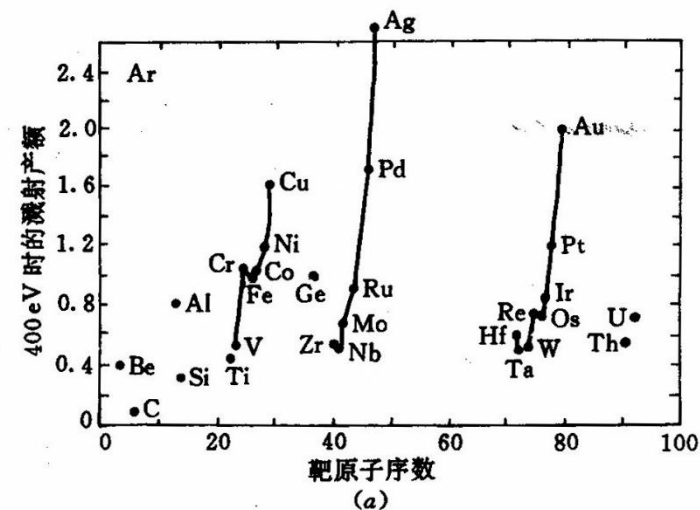
溅射产额与靶原子序数的关系

- 靶原子序数与溅射产额(a)、升华能(b)的关系

- 溅射产额与靶原子序数的关系和升华能倒数与原子序数的关系是一致的

- 升华热越小，靶原子间结合能越弱，溅射产额越高。因为原子逸出要克服其结合能。

- 这一点还可由另一实验现象补充说明：当金属表面形成致密的氧化层时，结合能增加，其溅射产额降低。



$\text{Ar}^+(E_0=400\text{eV})$

固体表面分析技术

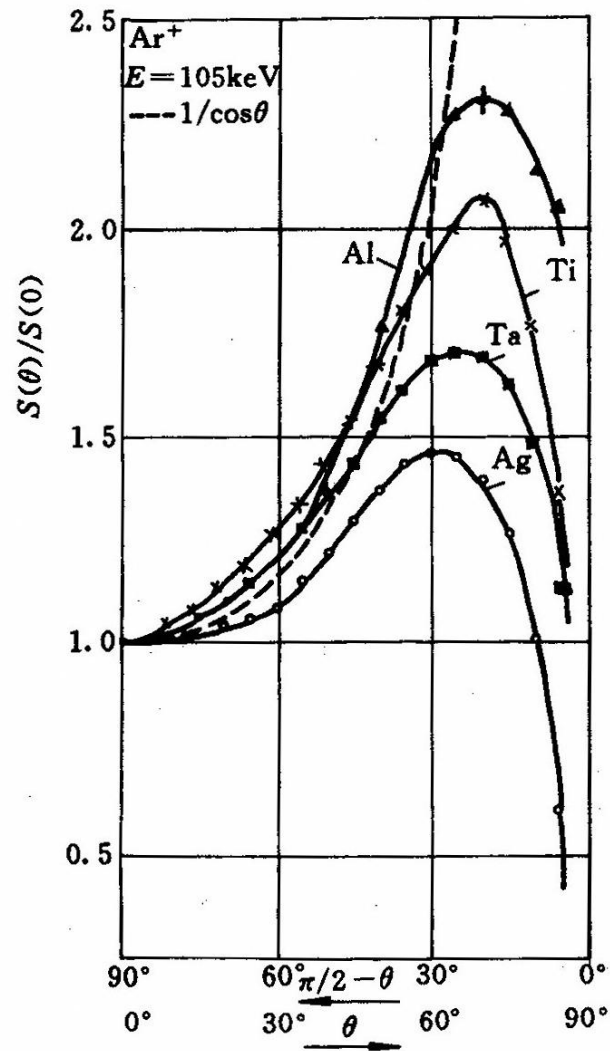


溅射产额及其影响因素

- 影响溅射产额的因素
 - 入射离子原子序数
 - 入射离子能量
 - 样品原子序数
 - 一次离子入射角
 - 靶材料的晶格取向



溅射产额与入射角的关系



- θ 较小时，溅射产额接近 $1/\cos\theta$ 的方式增加
- $\theta = 60^\circ \sim 70^\circ$ 时溅射产额最大
 - 离子在靶内的注入深度为 $R_p \cos\theta$ (R_p 为投影射程)，斜射 (θ 大) 时离子的能量更多地耗散在近表区，使溅射产额增大
 - 但 θ 过大时，散射的几率增大，传给靶导致溅射的能量相对减少，使溅射产额急剧下降。

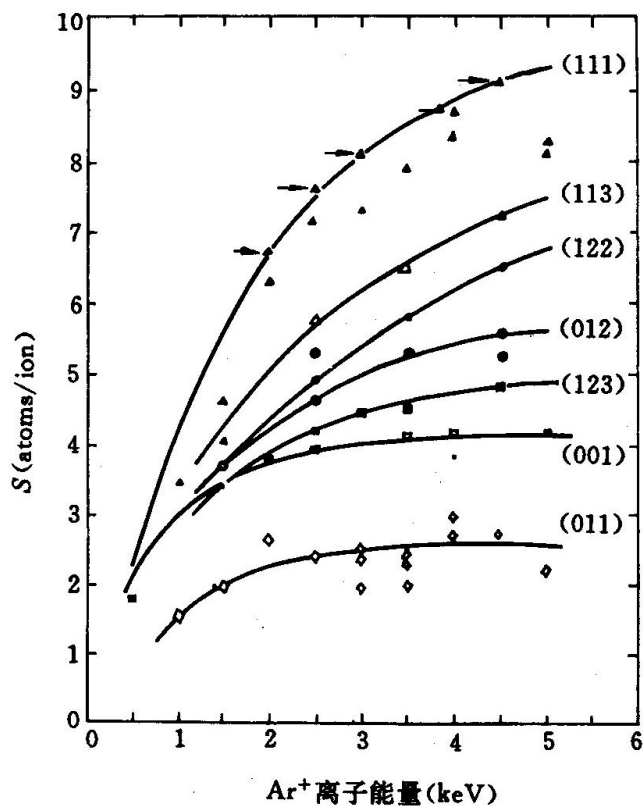


溅射产额及其影响因素

- 影响溅射产额的因素
 - 入射离子原子序数
 - 入射离子能量
 - 样品原子序数
 - 一次离子入射角
 - 靶材料的晶格取向



溅射产额与晶格取向的关系



- 可以清楚的看出靶的晶格效应，该图是在垂直入射得到的
 - 改变 θ 还会出现沟道效应
- 单晶靶中原子规则排列，在一定的条件下离子会打入晶格的沟道，发生沟道效应
- 沟道效应与离子入射方向和晶格取向的夹角 ψ 有关，当 ψ 过大时，由于离子轨迹的振幅过大，不会发生沟道效应。离子能量 E 越高，沟道效应越难发生；原子排列越紧密，越容易发生

晶格取向对 $\text{Ar}^+ \rightarrow \text{Cu}$ 溅射产额的影响



溅射产额的其它试验规律

- 溅射产物 90% 为中性粒子
- 溅射产额与样品表面状况关系甚大
- 对于多组分的靶，由于溅射产额的不同会发生择优溅射，使表面组分不同于体内
- 溅射的粒子具有一定的角分布和初始能量分布



溅射现象的多种用途

- 清洁样品表面
 - 去氧、去油
- 在各种分析仪器中产生深度剖面
 - AES、XPS
- 减薄（刻蚀）样品
 - TEM 制样（厚度~100nm）
- 溅射镀膜
 - 光学薄膜、电学薄膜
- 真空获得
 - 溅射离子泵



4. 溅射速率的不同定义

- (固体表面分析技术) 溅射速率：又称剥蚀速率，即在一次离子轰击下，单位时间样品被溅射而减少的厚度。

$$\dot{z} = \frac{dz}{dt} = \frac{\frac{I_p}{e} SM \frac{1}{\rho}}{A} = \frac{I_p}{Ae} S \frac{M}{\rho} = \frac{J_p}{e} S \frac{M}{\rho}$$

- S: 溅射产额
- J_p, I_p : 一次束流密度及束流强度
- M: 靶原子原子量
- ρ : 靶材料的密度
- A: 束斑面积
- (薄膜制作技术) 溅射 (沉积) 速率，单位时间内样品基底上该薄膜增加的厚度。



二次离子质谱 (SIMS)

- 一. SIMS的原理简介
- 二. 离子与表面的相互作用
- 三. 二次离子发射的基本规律
- 四. SIMS的工作模式和分析方法
- 五. SIMS主要组成部分
- 六. SIMS的应用实例分析



三、溅射中二次离子发射的基本规律

1. 发射离子的种类：定性分析的基础
2. 二次离子产额
3. 二次离子能量分布



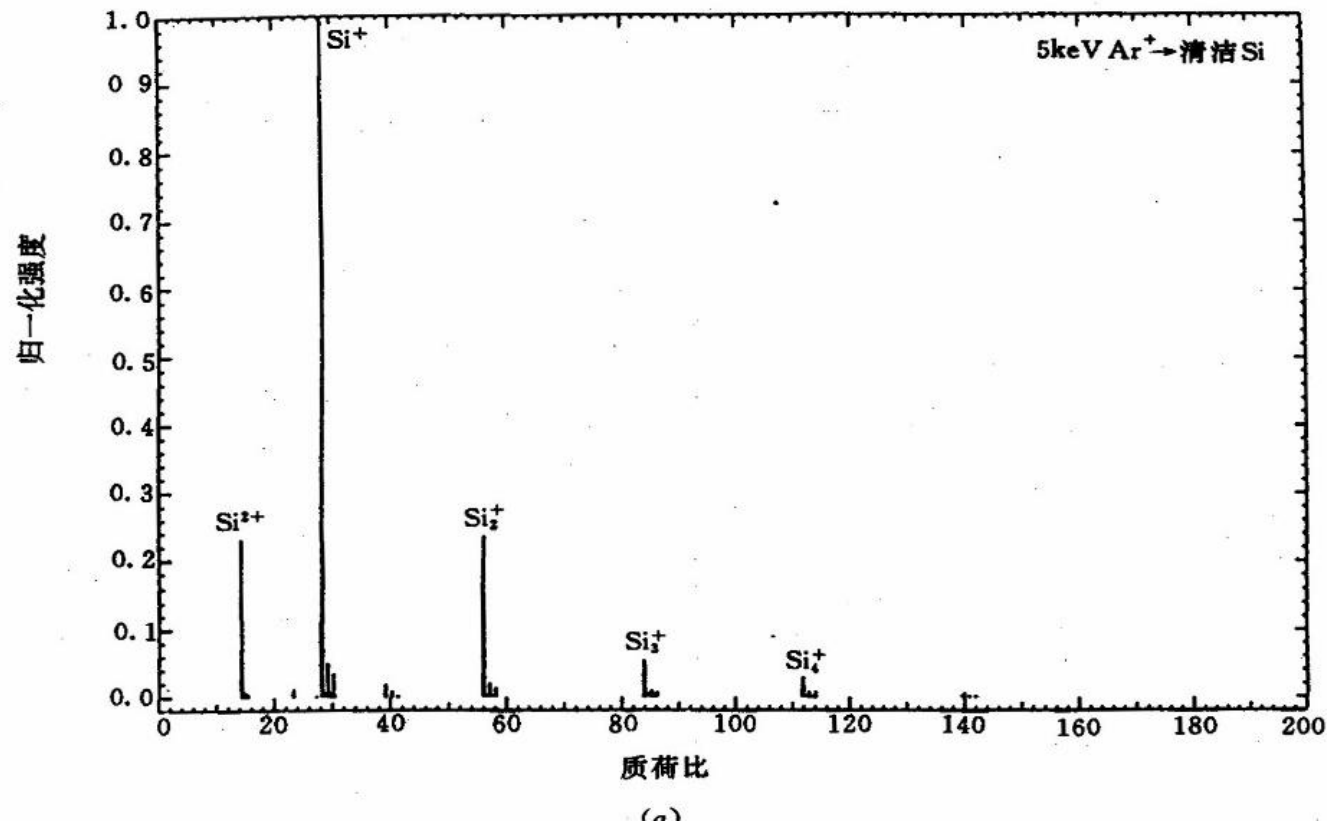
1. 发射离子的种类

- 纯元素样品
 - 一价正、负离子及其同位素 (保持天然丰度比)
 - 多荷离子 (在质谱图上位于一价离子质量数的 $1/2$, $1/3$ 处)
 - 原子团离子
- 表面通氧后样品
 - 原子团离子及化合物离子
- 有机物样品
 - 分子离子、碎片离子 (可由此得到化合物分子量及分子结构信息)



纯元素样品的二次离子质谱举例

- 二次离子质谱常用质谱图表示
- 横坐标是离子的质荷比，常用原子质量数表示
- 纵坐标是各种质荷比离子的离子流强度，常用安培或粒子计数率(cps)表示

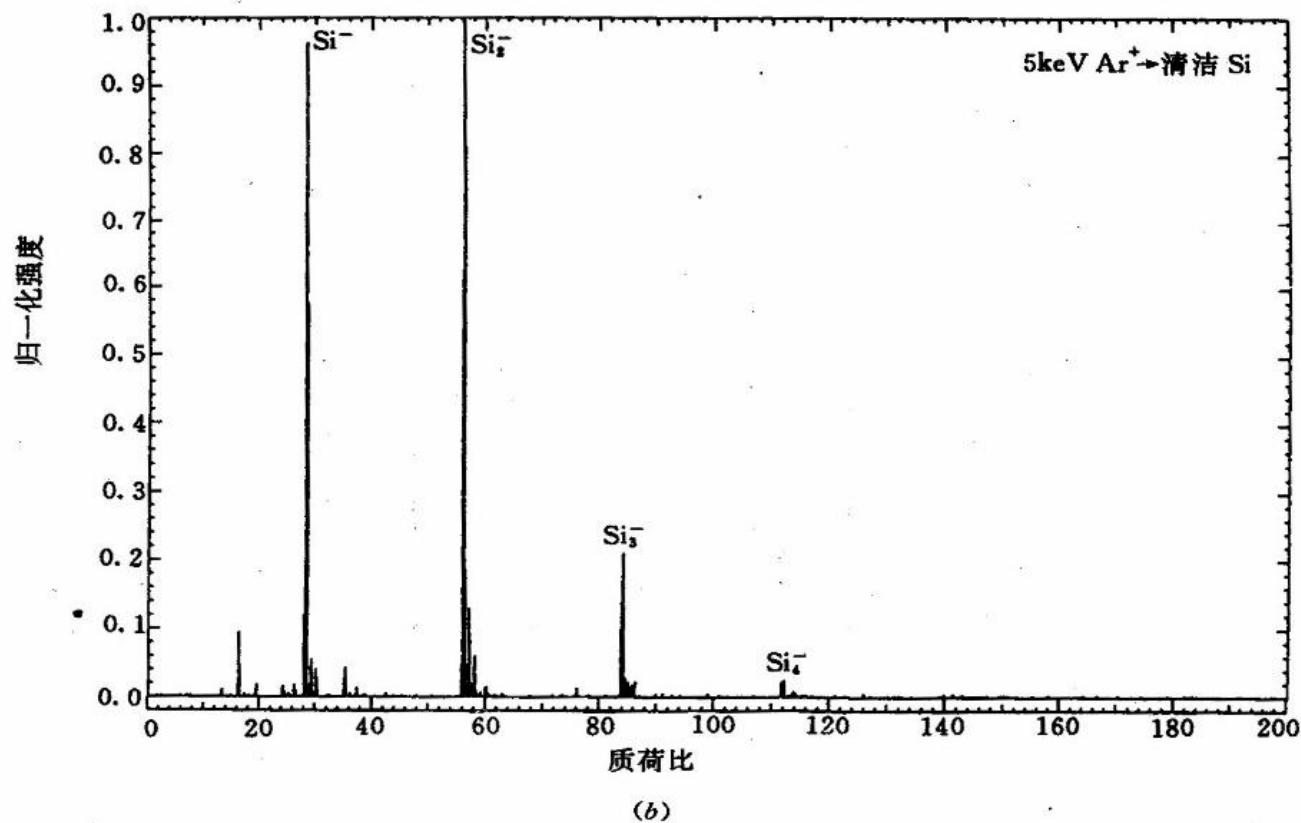


超高真空中5keV Ar⁺轰击纯Si的正二次离子质谱



纯元素样品的二次离子质谱举例

- 二次离子质谱常用质谱图表示
- 横坐标是离子的质荷比，常用原子质量数表示
- 纵坐标是各种质荷比离子的离子流强度，常用安培或粒子计数率(cps)表示



超高真空下5keV Ar⁺轰击纯Si的
负二次离子质谱

固体表面分析技术



纯元素样品的二次离子质谱举例

- 元素的一价离子谱是识别该元素的主要标志，它总是以同位素谱的形式出现并保持天然丰度比，多荷离子出现在一价离子质量数的 $1/2$ ， $1/3$ ……处，此外还有原子团离子，如 Si_2^+ ， Si_3^+ 等。
- 可见纯元素的二次离子谱也远非一条谱线。它一方面提供丰富的信息，另一方面又常会使谱峰重叠和干扰，造成识谱和定量分析的困难。
- 负二次离子质谱丰富了SIMS的信息



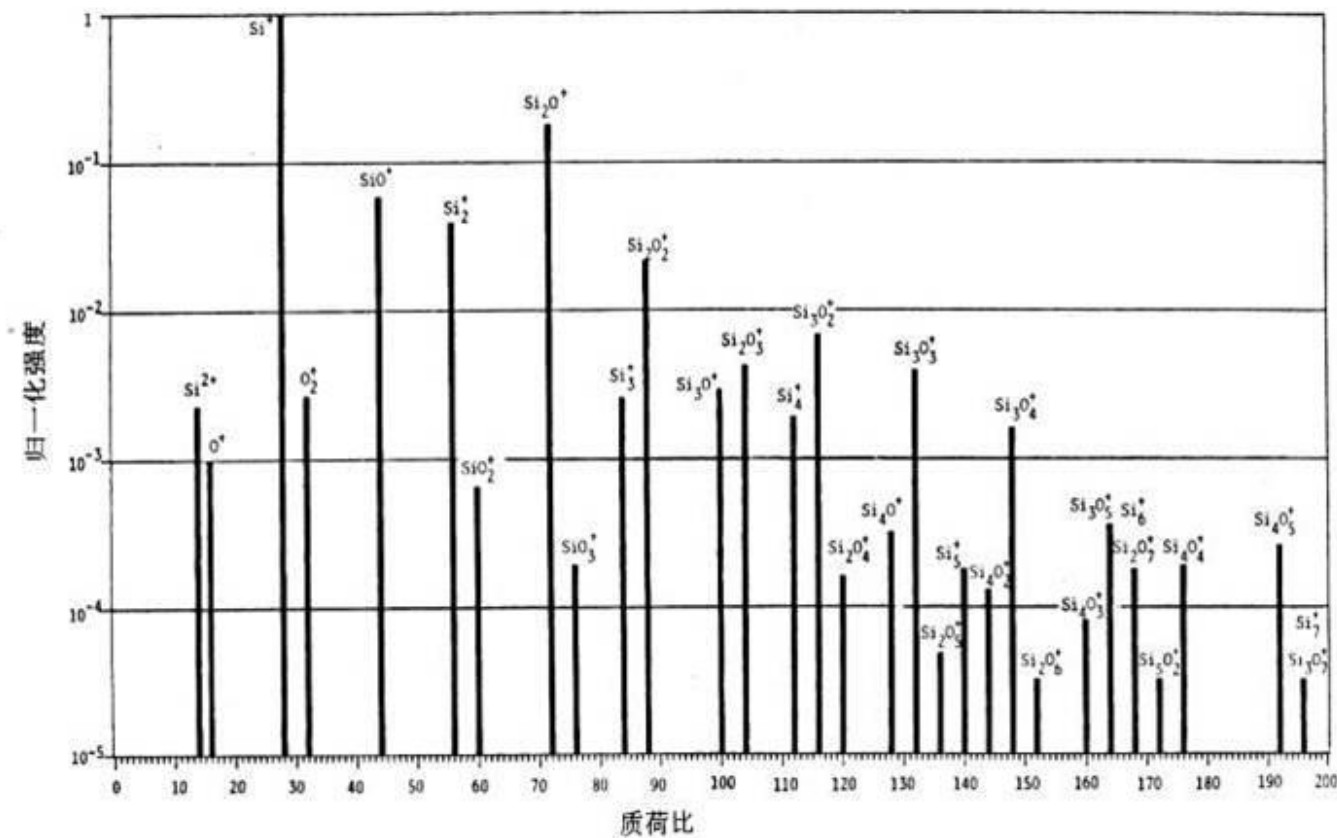
1. 发射离子的种类

- 纯元素样品
 - 一价正、负离子及其同位素 (保持天然丰度比)
 - 多荷离子 (在质谱图上位于一价离子质量数的 $1/2$, $1/3$ 处)
 - 原子团离子
- 表面通氧后样品
 - 原子团离子及化合物离子
- 有机物样品
 - 分子离子、碎片离子 (可由此得到化合物分子量及分子结构信息)



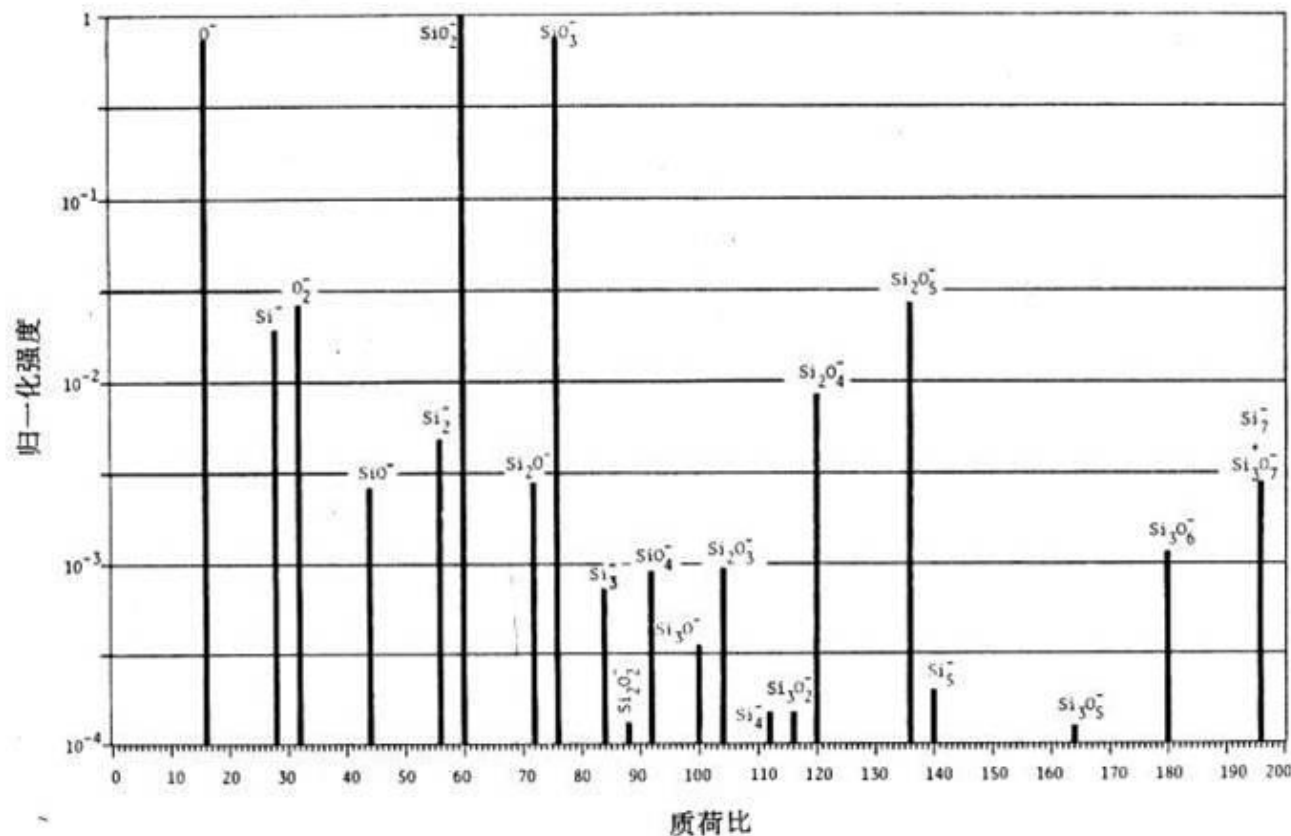
注氧表面的二次离子质谱举例

- Si(111)表面注入 O_2 的二次离子正、负质谱





注氧表面的二次离子质谱举例



- Si(111)表面注入O₂的二次离子正、负质谱
- 谱中除Si, O₂各自的谱峰外, 还有Si_mO_n[±] (m, n=1, 2, 3...)原子团离子峰
 - SIMS不仅能分析元素, 还可以分析化合物



1. 发射离子的种类

- 纯元素样品
 - 一价正、负离子及其同位素 (保持天然丰度比)
 - 多荷离子 (在质谱图上位于一价离子质量数的 $1/2$, $1/3$ 处)
 - 原子团离子
- 表面通氧后样品
 - 原子团离子及化合物离子
- 有机物样品
 - 分子离子、碎片离子 (可由此得到化合物分子量及分子结构信息)



有机化合物的二次离子质谱

- 分子离子（也叫母离子）和碎片离子等谱峰给出了化合物分子量、分子式和分子结构等信息。
- 采用静态SIMS技术，对复杂的有机大分子也可得到分子离子峰，因而成为研究不易挥发、热不稳定的有机至于生物分子的强有力手段。
- 此外还有一次离子与表面相互作用后生成的离子和表面与环境作用（如吸附）产生的离子质谱。

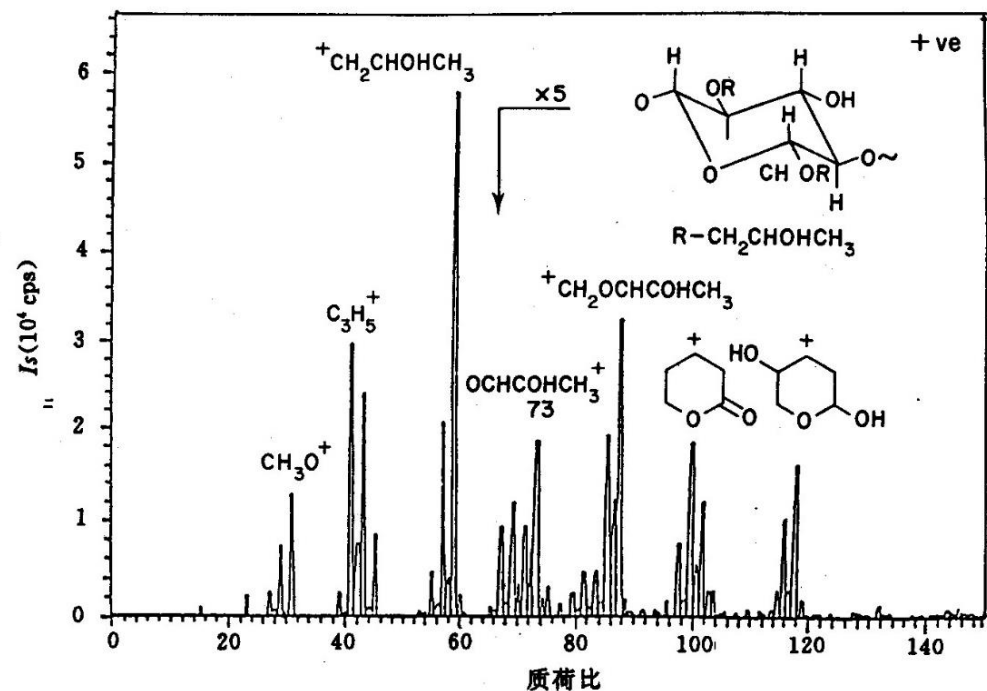


图 8.12 纤维素聚合物的二次离子质谱

例子：某种纤维素聚合物的二次离子质谱。



三、溅射中二次离子发射的基本规律

1. 发射离子的种类：定性分析的基础
2. 二次离子产额
3. 二次离子能量分布



2. 二次离子产额：1) 与样品原子序数关系

■ 二次离子产额 (S^+ 或 S^-) 定义

一个一次离子平均打出的二次离子个数

■ 影响二次离子产额的因素

1) 与样品原子序数关系

➤ 明显的周期性关系

S^+ : 电离能 \uparrow , $S^+ \downarrow$

S^- : 电子亲和势 \uparrow , $S^- \downarrow$

➤ 元素电离能/电子亲和势与正负谱的选择

➤ 各种元素离子产额差异大, 可达4个数量级



2) 化学环境对二次离子产额的影响

表 8.1 17 种纯元素的二次离子产额 S^+

S^+ 元素 表面	清洁表面	覆氧表面	S^+ 元素 表面	清洁表面	覆氧表面
Mg	0.01	0.9	Fe	0.0015	0.035
Al	0.007	0.7	Ni	0.0006	0.045
Ti	0.0013	0.4	Cu	0.0003	0.007
V	0.001	0.3	Sr	0.0002	0.16
Cr	0.0012	1.2	Nb	0.0006	0.05
Mn	0.0006	0.3	Mo	0.00065	0.4
Ba	0.0002	0.03	Si	0.0084	0.58
Ta	0.00007	0.02	Ge	0.0044	0.02
W	0.00009	0.035			

- 10^{-8} Pa 超高真空下清洁表面和覆氧表面不同的二次离子产额，以 2.5keV 的 Ar^+ 对 17 种元素分别测试了其正二次离子产额。可见表面覆氧后 S^+ 要大 2~3 数量级
- Si^+ , B^+ 和 SiO^+ 的二次离子产额随氧分压强变化的规律十分接近，而多荷离子和原子团离子的情况则显著不同



3) 基体效应

- 同一元素的二次离子产额因其它成分的存在而改变
- 二次离子的发射与中性原子溅射不同，由于涉及电子转移，因此与化学态密切相关，其它成分的存在影响了电子态
- GaAs上 Si_3N_4 薄层注入 Be^+ 的深度剖析图
 - 理想情况下 Be^+ 的浓度分布应该为一个近Gauss分布的连续函数。
 - 由于基体效应，Be在GaAs种的离子产额比 Si_3N_4 中要低一个数量级

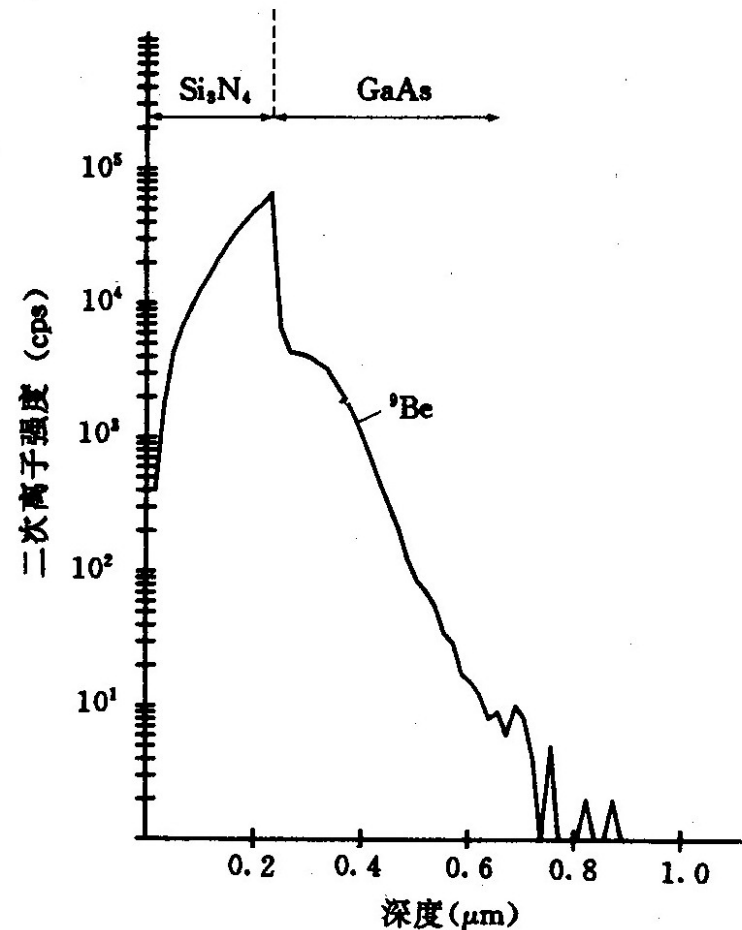


图 8.16 Be 在 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$ 中的基体效应



4) 入射离子种类的影响

- 入射离子种类：
 - 惰性元素离子: Ar^+ , Xe^+
 - 电负性离子: O_2^- , O^- , F^- , Cl^- , I^-
 - 电正性离子: Cs^+
 - 分子离子: CF_3 , C_2F_6
- 电负性离子可大大提高正二次离子产额
- 电正性离子可大大提高负二次离子产额
- 且随靶原子序数变化规律可以相互补充
 - 对Au元素, S^+ 很小, S^- 很大
 - 选用合适的离子束, 通过相应的正、负离子的检测, 达到所需的灵敏度



5) 与一次离子能量关系

- 与溅射规律基本相同
- 二次离子产额处于随一次离子能量上升或接近饱和的区域
- 一次离子能量越大，二次离子产额也越大，但信息的深度也越深



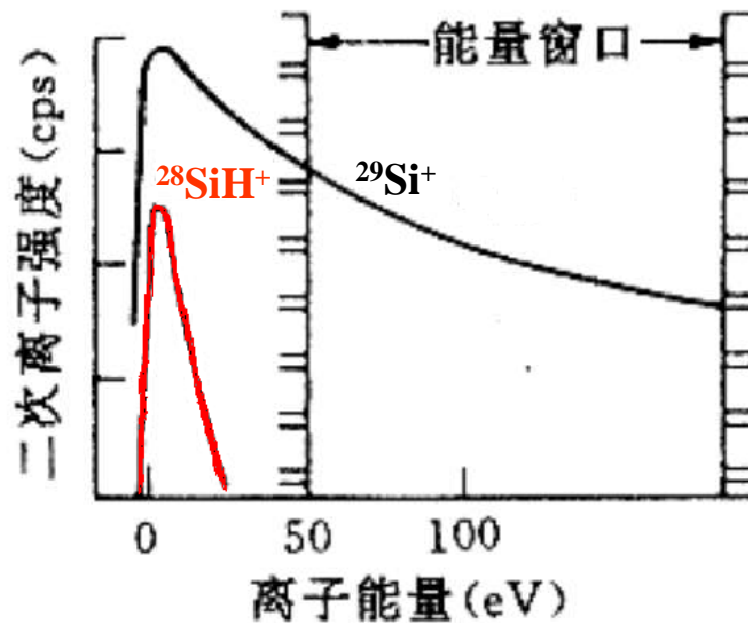
三、溅射中二次离子发射的基本规律

1. 发射离子的种类：定性分析的基础
2. 二次离子产额
3. 二次离子能量分布



3、二次离子能量分布

- 最可几能量分布范围：1 ~ 10 eV
- 与入射离子能量无关
- 原子离子：峰宽，有长拖尾
- 带电原子团：能量分布窄，最可几能量低，拖尾短
- 采用能量过滤器，可滤掉低能原子团



$^{29}\text{Si}^+$ 和 $^{28}\text{SiH}^+$ 的能量分布
当能量通带为50~180eV时，
可排除 $^{28}\text{SiH}^+$ 的干扰



二次离子质谱 (SIMS)

- 一. SIMS的原理简介
- 二. 离子与表面的相互作用
- 三. 二次离子发射的基本规律
- 四. SIMS的工作模式和分析方法
- 五. SIMS主要组成部分
- 六. SIMS的应用实例分析



四、SIMS工作模式与分析方法

- 工作模式：以一次离子的束流密度来划分
- **动态 SIMS**
 - 以大束流($>1 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$)、较高能量(数keV—20keV)的一次离子束，快速溅射($>5 \text{nm/min}$)，不断地形成新鲜表面并进行分析。
 - 特点：
 - 分析灵敏度高，测到的是体内的成分。
 - 常用于深度剖析、成像与微区分析，主要用于电子技术和材料科学的研究。



SIMS工作模式

• 静态 SIMS

- 溅射速率极低，表面单层在分析时的变化可以忽略不计，甚至在分析时间内只发射1—2个二次离子，获得真正表面单层信息。
- 实现要求：
 - 分析时不受环境气氛的干扰，气体分子打到样品表面形成一个单层的时间为几个小时甚至几天，要求分析室处于超高真空(气压 $<10^{-8}\text{Pa}$)。
 - 一次离子能量低($<5\text{keV}$)，束流密度小($1\times 10^{-9}\text{A/cm}^2$ 量级)，使表面在离子溅射下单分子的寿命从几分之一秒延长到几个小时。
- 特点：
 - 损伤低，可分析不易挥发和热不稳定样品。
 - 聚合物和生物样品的二次离子，可以多原子或分子离子的形式发射出来，又称分子SIMS。



二次离子质谱的分析方法

1. 定性分析
2. 定量分析
3. 深度剖面成份分析
4. 面分布成份分析



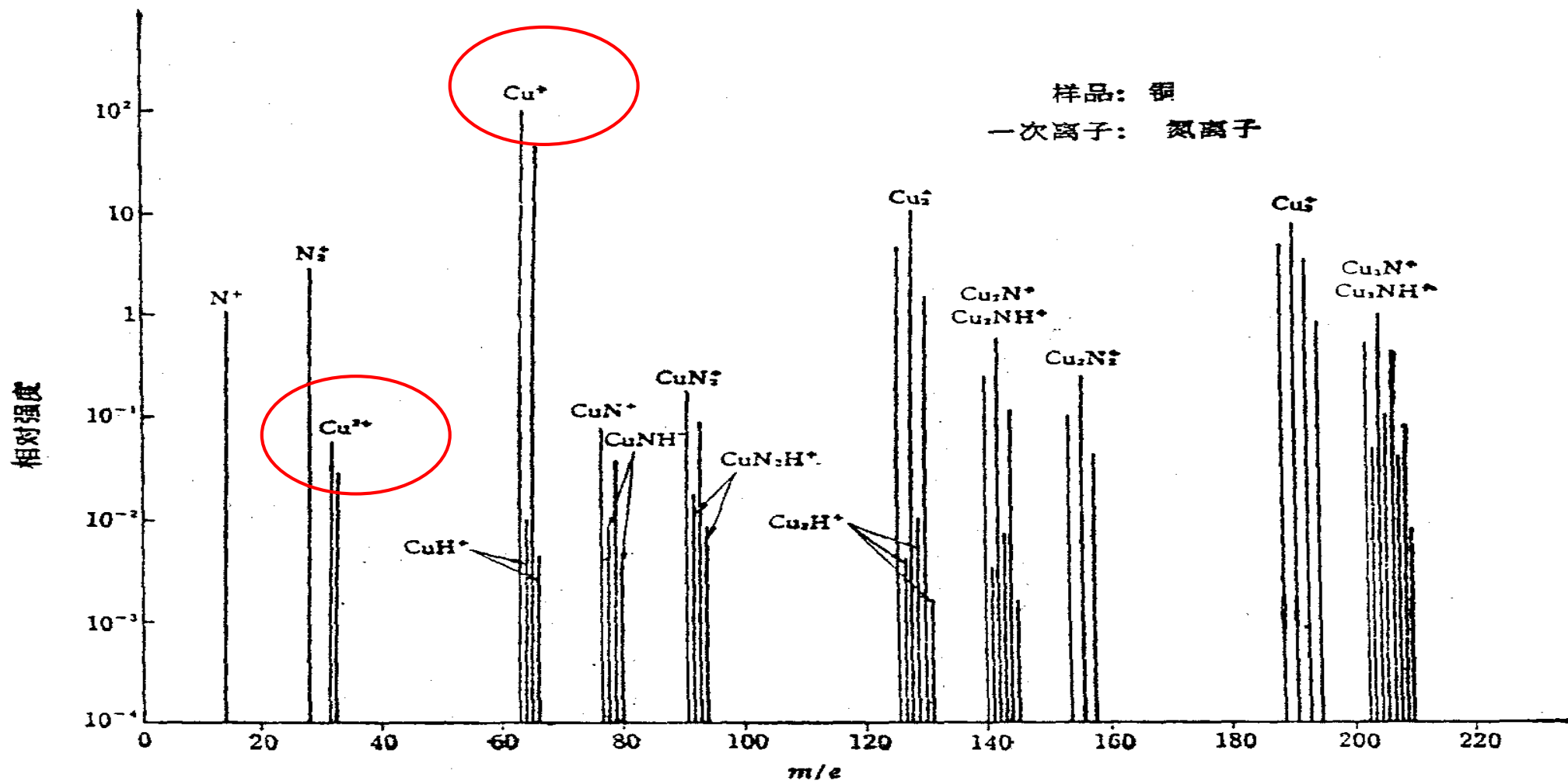
1. SIMS 定性分析

- SIMS 定性分析的目的在于根据所获取的二次离子质量谱图正确地进行元素鉴定。
- 在分析时，应经常考虑到谱的干涉或干扰。样品在受离子照射时，一般除一价离子外，还产生多价离子，原子团离子，一次离子与基体生成的分子离子。带氢的离子和烃离子。这些离子有时与其它谱相互干涉而影响质谱的正确鉴定。
- 同时应考虑同位素效应，一般地说，SIMS 中同位素的比例接近于天然丰度，这也是定性分析中所要掌握的一条法则。
- 最后，要考虑质谱仪分辨本领对 SIMS 的影响。



SIMS定性分析举例1

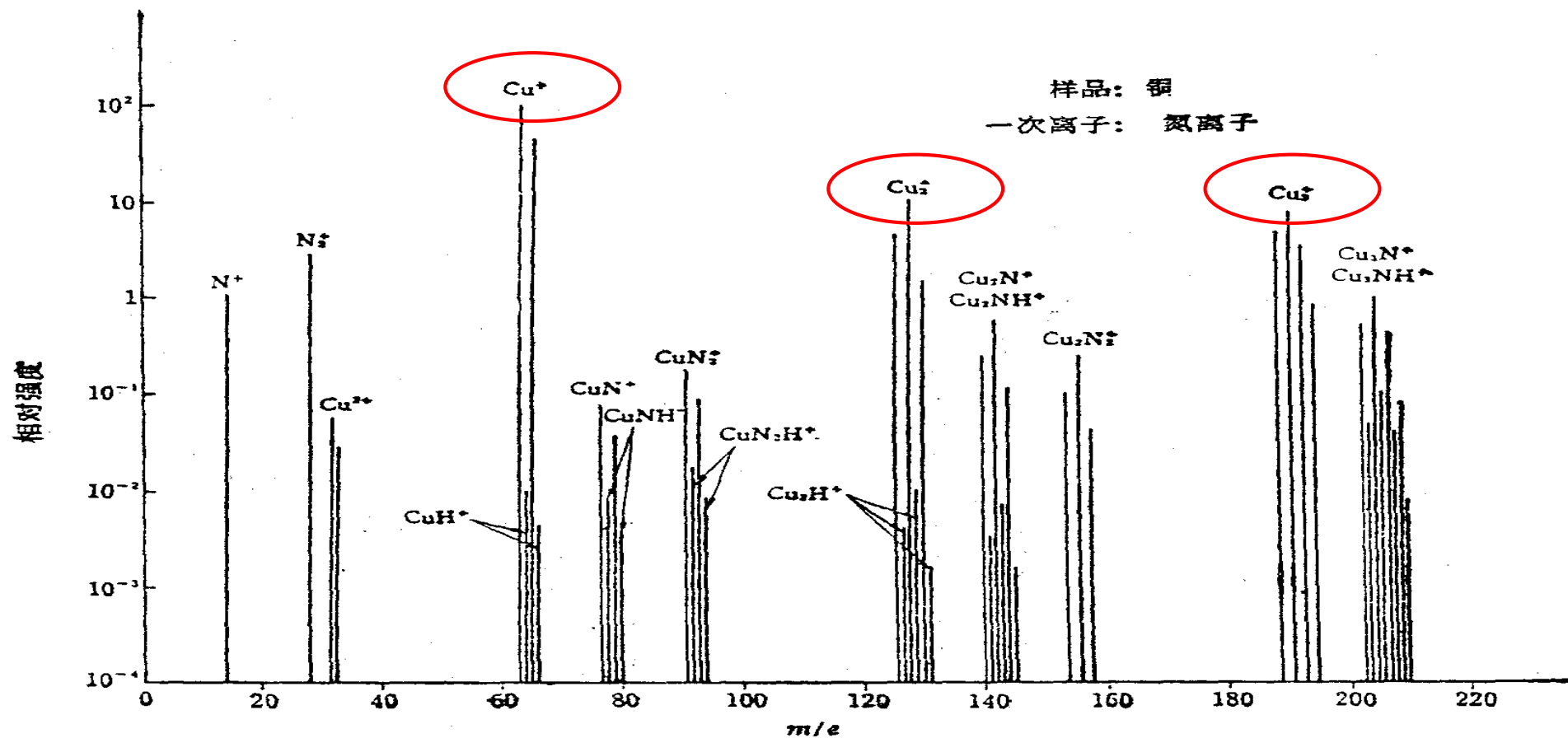
——氮离子产生的Cu质谱





SIMS定性分析举例1

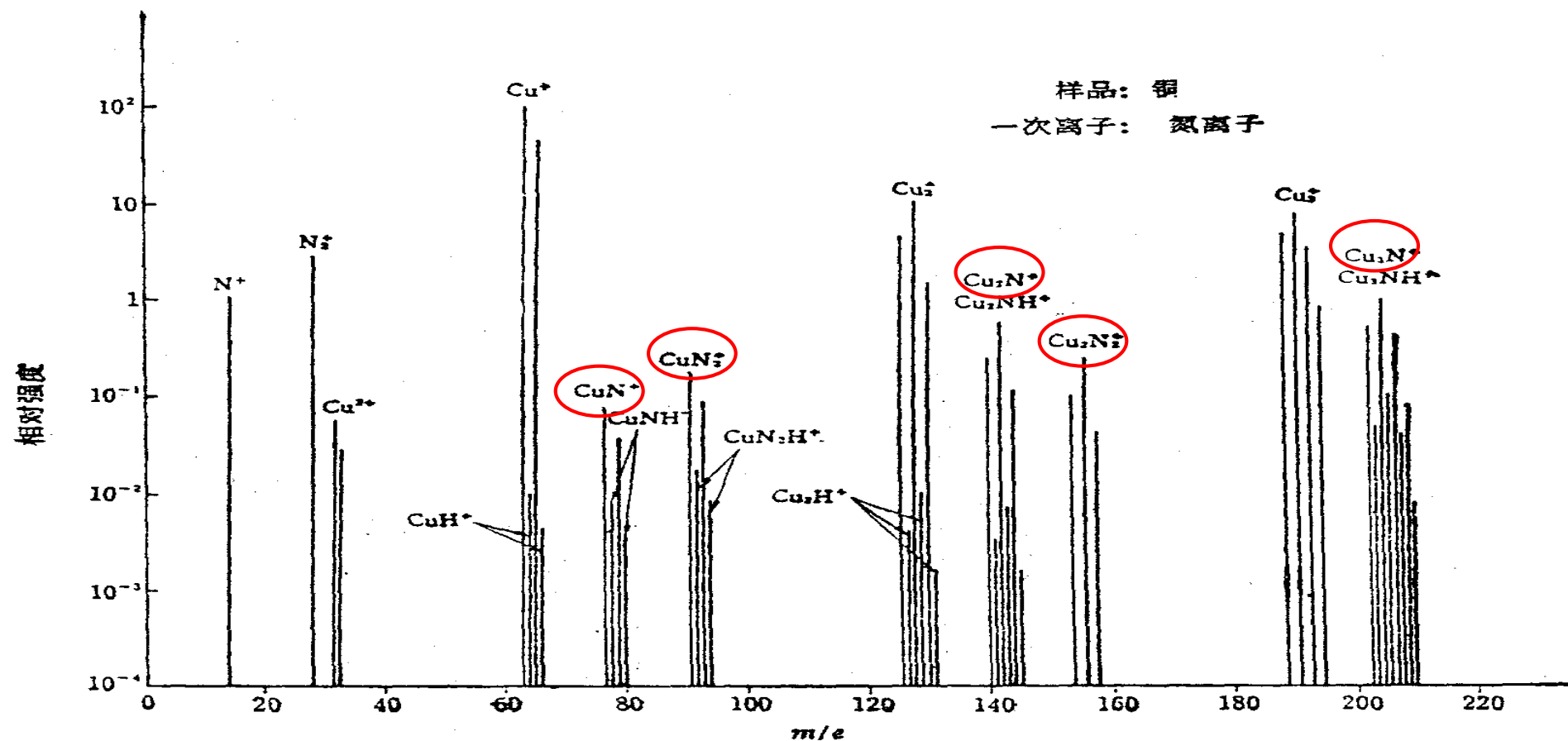
——氮离子产生的Cu质谱





SIMS定性分析举例1

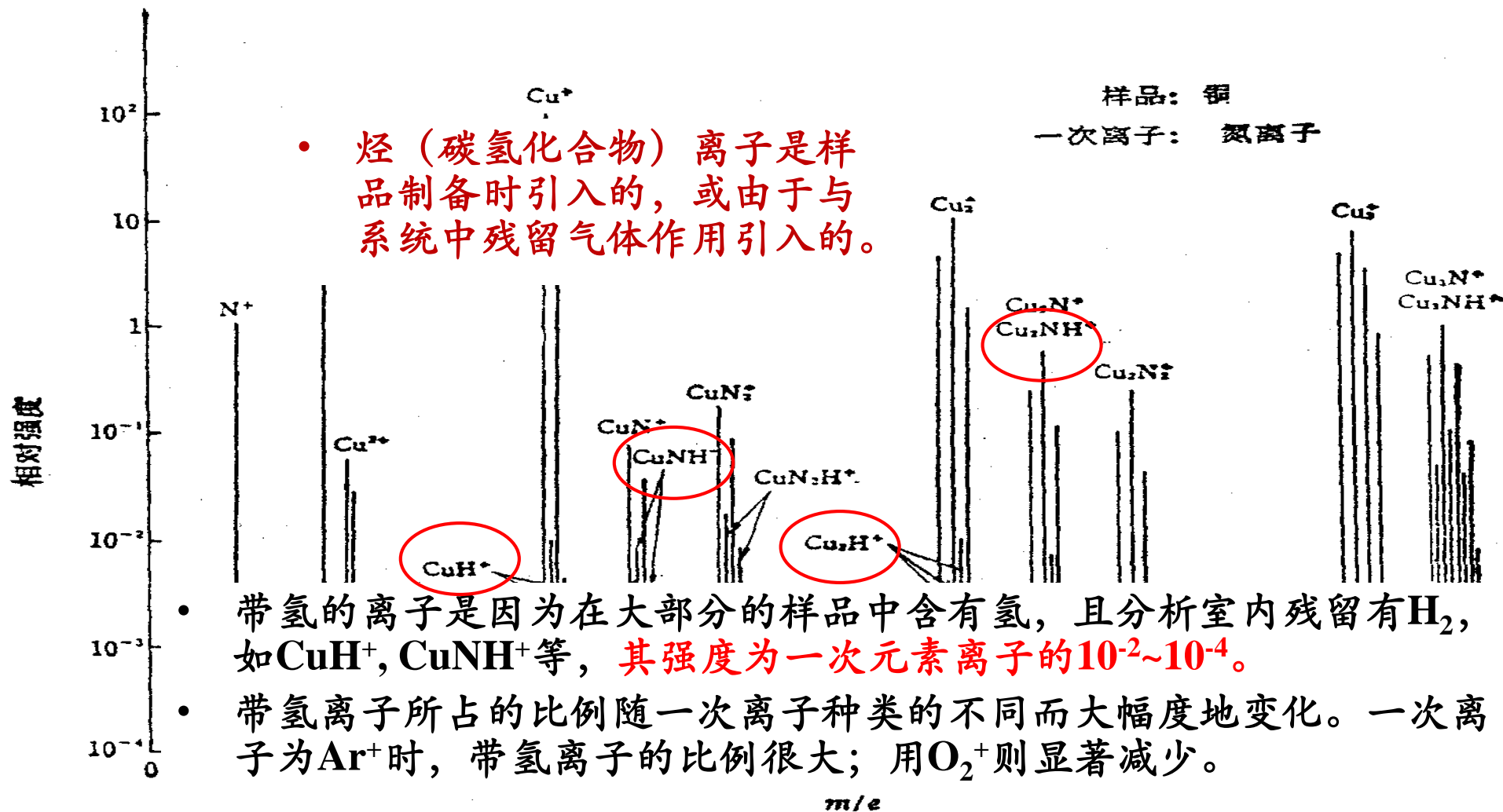
——氮离子产生的Cu质谱





SIMS 定性分析举例1

——氮离子产生的Cu质谱

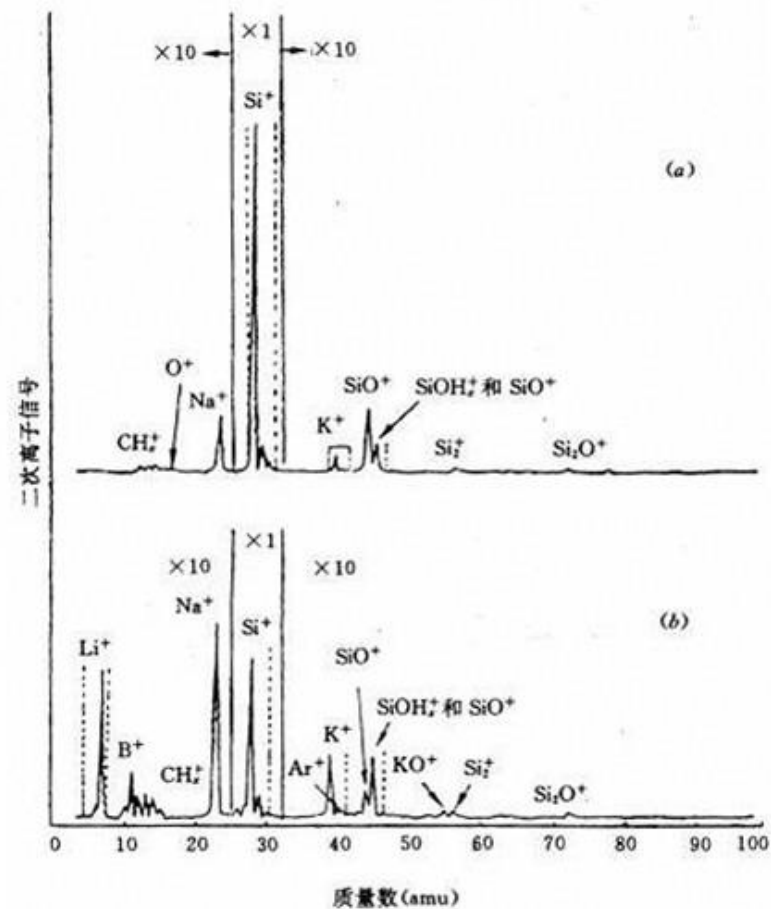




SIMS 定性分析举例2

——集成电路SiO₂薄膜失效分析

- SiO₂薄膜是一种玻璃态薄膜材料，一般作为集成电路的电容，要求绝缘
- 测量SiO₂薄膜的C-V特性，发现SiO₂内部有移动电荷，采用SIMS分析其失效原因

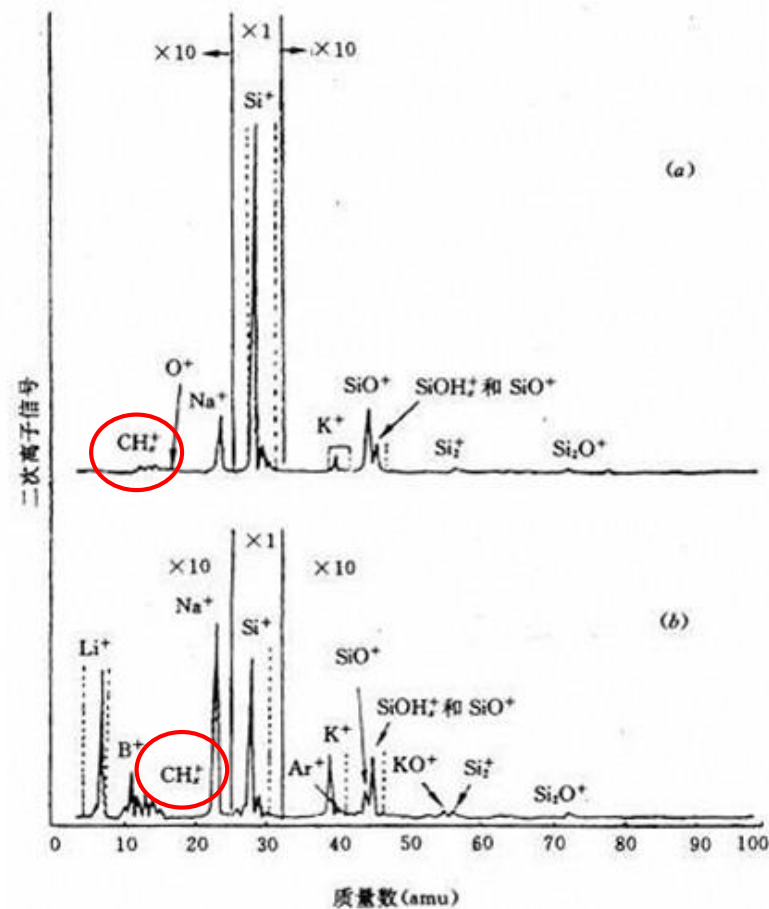




SIMS 定性分析举例2

——集成电路SiO₂薄膜失效分析

- 烃（碳氢化合物）离子是样品制备时引入的，或由于与系统中残留气体作用引入的。

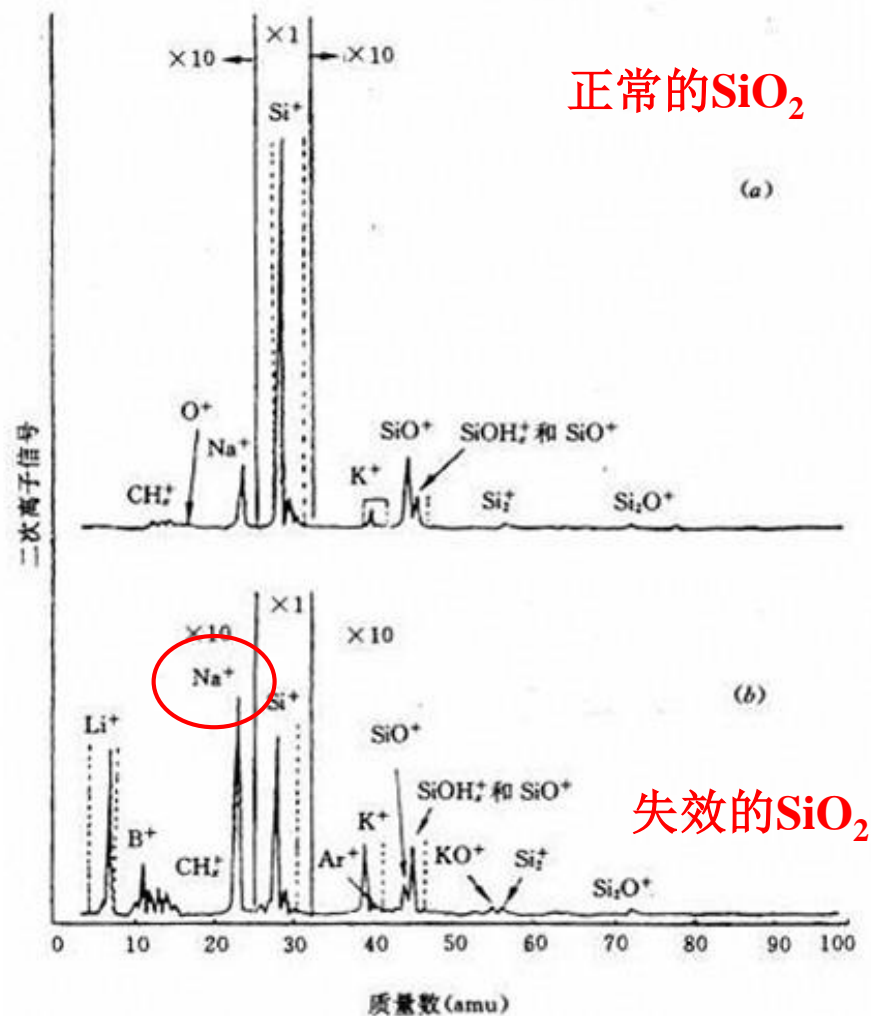




SIMS 定性分析举例2

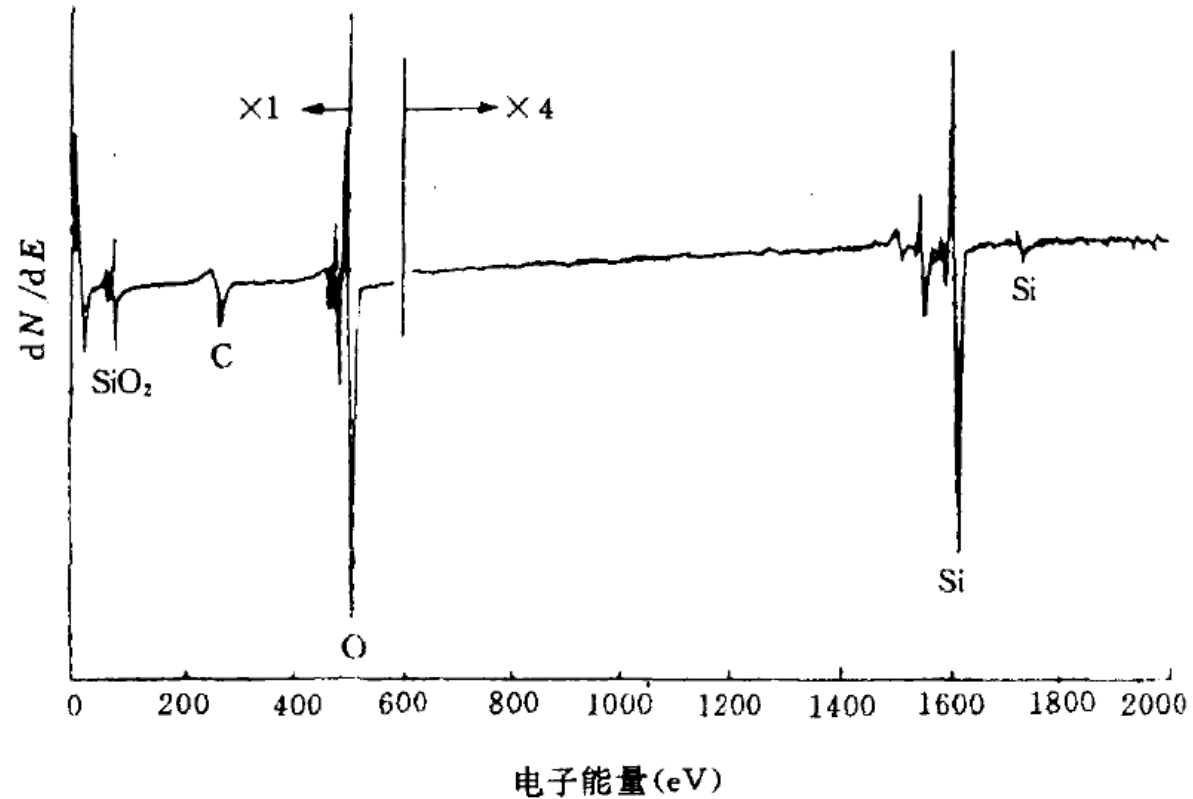
——集成电路SiO₂薄膜失效分析

- 比较正常的SiO₂和失效SiO₂的SIMS谱, 发现Na可能是造成失效的原因





集成电路SiO₂薄膜失效分析



失效芯片上的俄歇谱



二次离子质谱的分析方法

1. 定性分析
2. 定量分析
3. 深度剖面成份分析
4. 面分布成份分析



2. SIMS 实际的定量分析方法 (难点)

- 实验标样校准法
 - 均匀掺杂标样法
 - 离子注入标样法
- 半理论模型法：研究二次离子产额与元素含量之间的关系
 - 动力学模型
 - 断键模型
 - 局部热平衡模型
 - 原子价模型



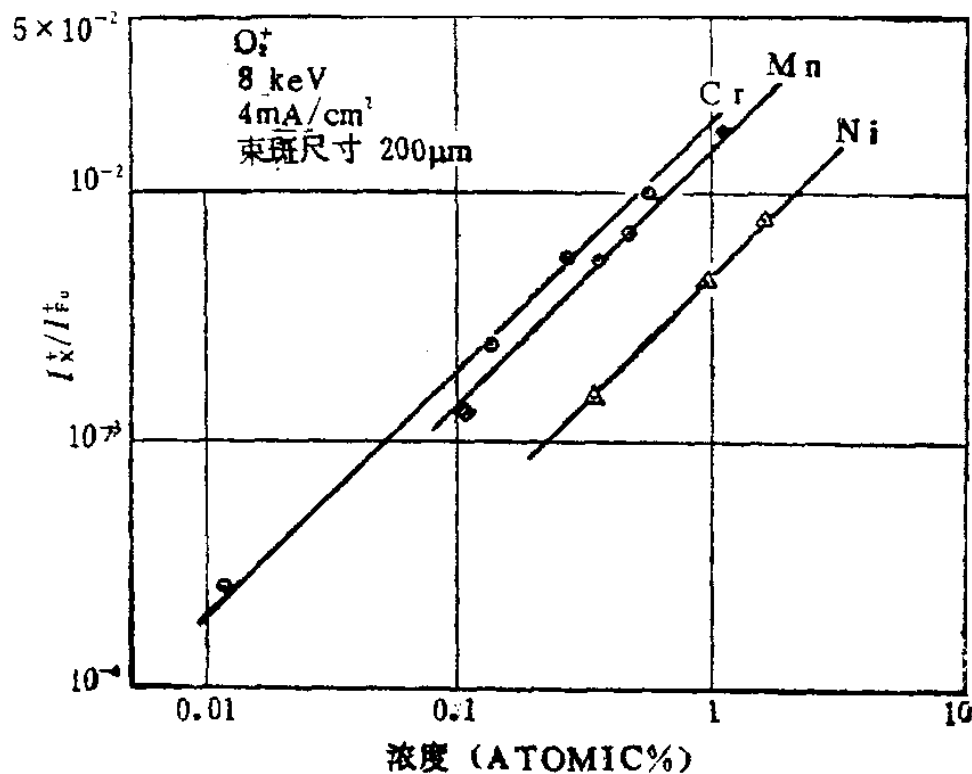
实验标样校准法

- 使用一系列成分已知的样品，测出其成分含量与二次离子流关系的校准曲线（或相对灵敏度因子），然后用它确定未知样品的含量。
- 实验标样法对标样的依赖性很强，**要求标样与待测样品的基体成分相同**。标样的精度直接影响了定量分析的精度。
- 常用的标样有**均匀掺杂标样和离子注入标样**。



1)均匀掺杂标样法

- 要求样品具有较好的均匀性，目前在钢铁样品、玻璃样品和部分半导体样品中被广泛应用
- 美国国家标准技术研究院(NIST)等单位有一系列的标样，可用于SIMS定量分析
- NIST 461[#], 462[#], 466[#], 468[#] 标样对低合金钢中Mn, Cr, Ni等元素的校准曲线，它们在较大浓度范围内为一条直线



低合金钢的校准曲线



2) 离子注入标样法

- 将各种离子注入各种基体中，精确控制注入的深度和浓度。根据离子注入剂量，利用SIMS得到注入离子的深度分布曲线和离子积分信号。
- 利用离子注入的深度分布曲线及剂量，给出该元素的浓度与二次离子流的关系作为校准曲线，然后进行SIMS分析。
- 定量分析精度达**10%**。



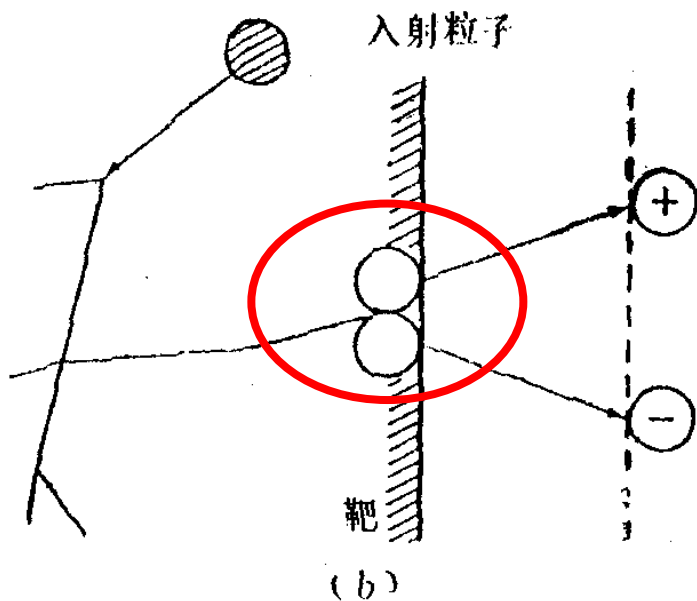
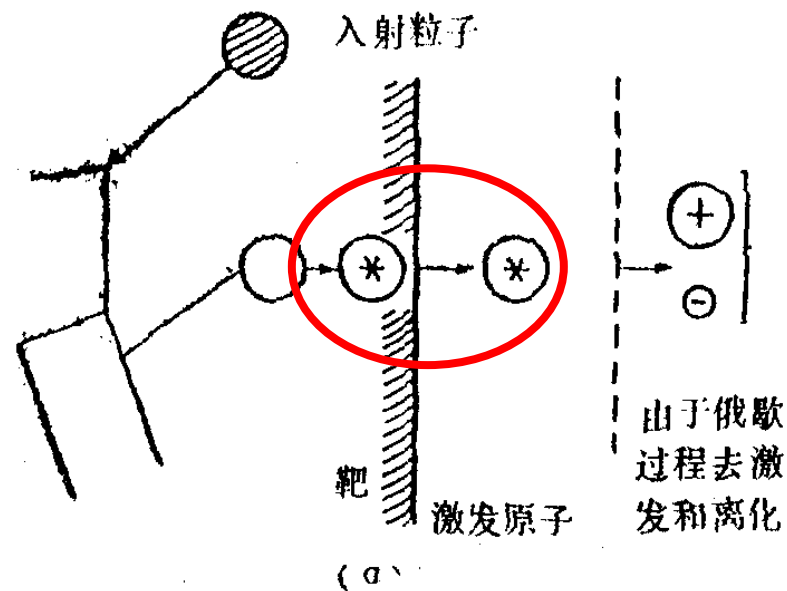
2. SIMS 实际的定量分析方法 (难点)

- 实验标样校准法
 - 均匀掺杂标样法
 - 离子注入标样法
- 半理论模型法：研究二次离子产额与元素含量之间的关系
 - 动力学模型
 - 断键模型
 - 局部热平衡模型
 - 原子价模型



二次离子发射的理论模型

- 目前，人们已经提出了很多二次离子发射模型。二次离子发射模型分为两大类：
- 1. 二次离子在靶外形成

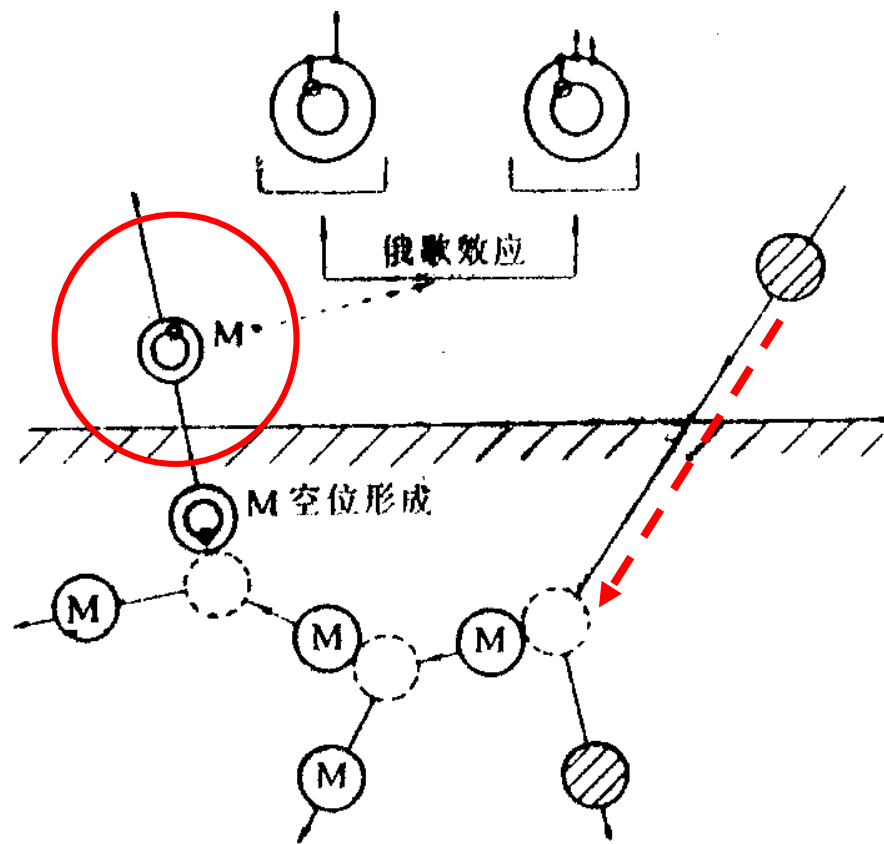


2. 二次离子在靶内形成



靶外离化：动力学模型

- 动力学模型的基本思想：
入射离子通过级联碰撞把能量传给靶面的原子/分子或原子团，使得它们以中性粒子逸出，其中有些处于亚稳激发态。
- 这些亚稳激发态粒子在几个Å范围内通过Auger电子发射而去激发，形成正离子。

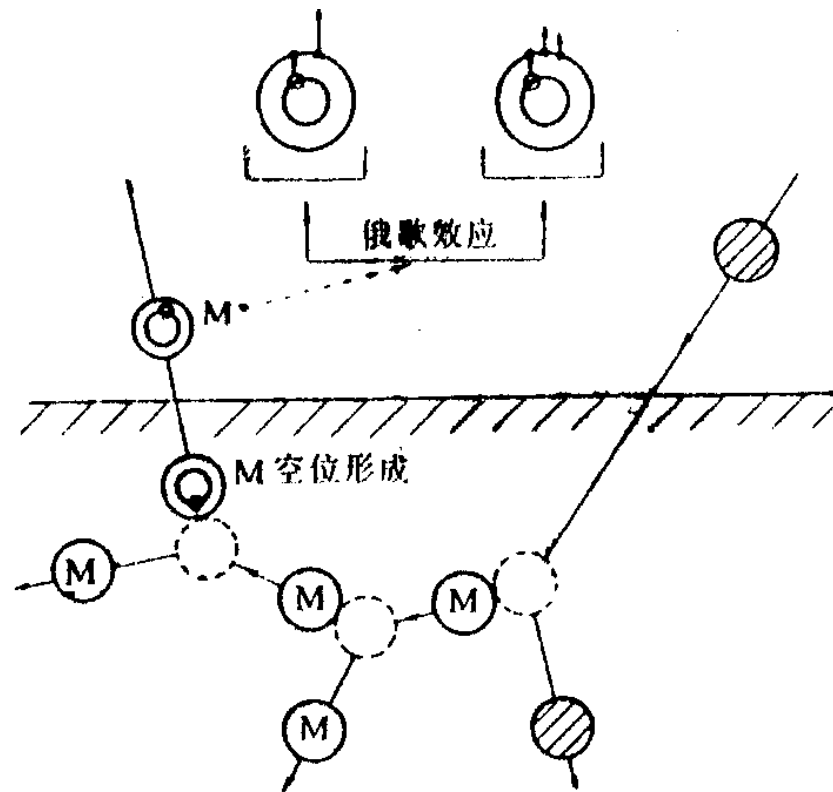


动力学模型的示意图



靶外离化：动力学模型

- 动力学模型在说明惰性的气态离子对金属或合金靶的溅射时所经常被采用。
- 成功解释：为什么慢离子能穿过表面附近费米能级上的传导电子的屏蔽
- 尚未得到简单的关系式，难以进行二次离子溅射产额的计算

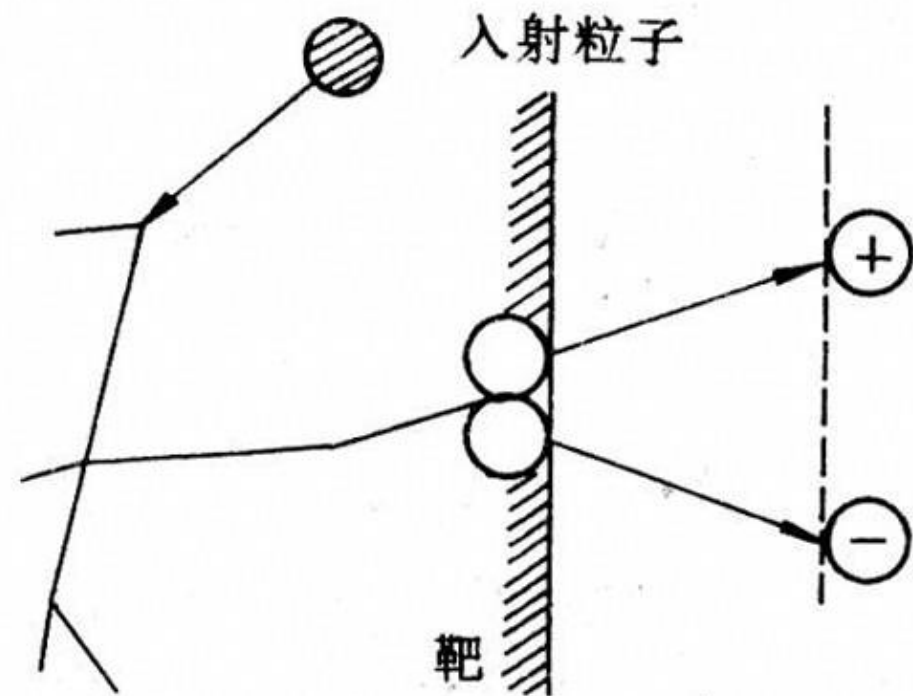


动力学模型的示意图



靶内离化：断键模型

- 入射离子的轰击使化合物的键断裂，形成离子而发射到真空中去。
- 可以解释：
 - 选择电负性强的元素为一次离子 (O^-) 时，正离子溅射产额 S^+ 升高；
 - 选择电正性强的元素为一次离子 (Cs^+) 时， S^- 升高



断键模型示意图

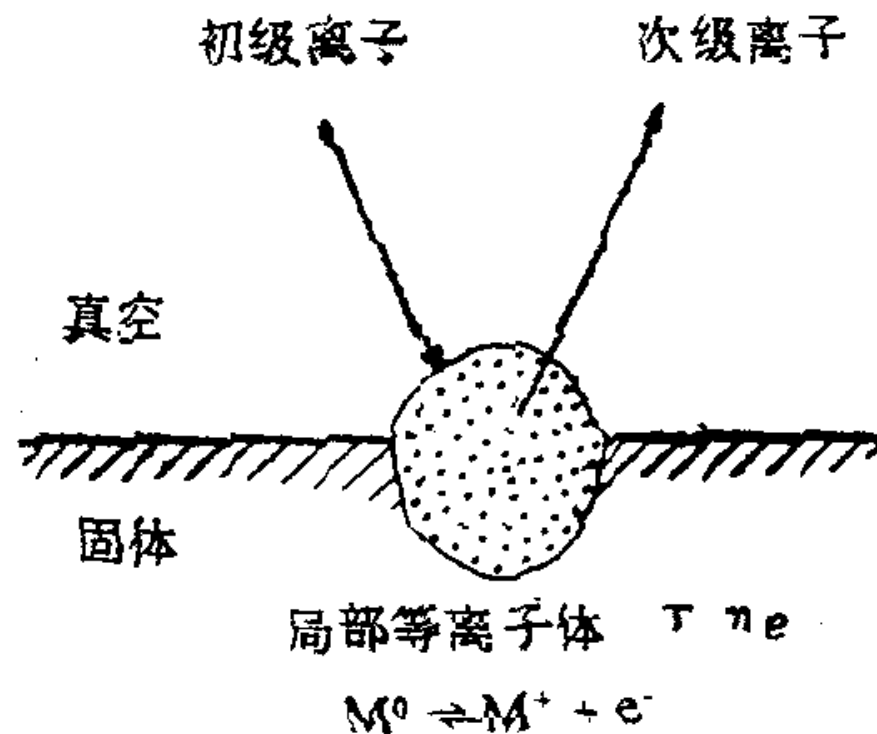


靶内离化：局部热平衡模型

- Anderson: 在一次离子的轰击下，靶上形成了处于局部热平衡的等离子体，在那里每种元素的原子 M^0 、离子 M^+ 和电子 e^- 处于热平衡，其分解常数

$$K_n^+ = n_M^+ \times n_e / n_M^0$$

- 其中 n_M^+ 、 n_e 和 n_M^0 分别为单位体积内该元素的正单电荷离子、电子与原子的浓度



局部热平衡模型示意图



靶内离子化：局部热平衡模型

- 元素的**离子和原子的浓度比**，可用描述等离子体离化度的Saha-Eggert公式导出

$$\ln \frac{n_M}{n} = 15.38 + \ln\left(\frac{2B_M}{B}\right) + 1.5 \ln T - \frac{5040(E_M - \Delta E)}{T} - \ln n_e$$

- 其中 n 为粒子的浓度， B 为配分函数， T 为绝对温度， E_M 是元素的电离能， ΔE 是修正项。因此，若配分函数和电离能已知， n_M/n 取决于 n_e 和 T
- 局部热平衡模型在SIMS定量分析取得相当成功的结果，特别是对氧化物或富氧基体**，但是也存在不少问题，包括热平衡等离子体的存在尚未得到确认



靶内离化：原子价 (K) 模型

- Benninghoven等人在大量金属氧化物二次离子发射的实验结果基础上总结出：
- 1、 MeO_n^\pm 的二次离子（离子团）产额是K, q, m的函数
 - $K=2n+q$, q是离子团所带电荷 $q=\pm 1$
 - K是 MeO_n^\pm 中Me的碎片价
- 二次离子产额为：

$$S(\text{MeO}_n^\pm) = S_0 M(m, q) \exp[-(G^0 - K - \alpha q)^2 / 2r^2]$$

– 其中 $M(m, q)$ 是质量函数, G^0 是晶格原子价, α 是位移参数。

$$S_0 = 2.4 \times 10^{-2}, r = 0.98。$$

- 2、对于 $\text{Me}_m\text{O}_n^\pm$ 二次离子, $K=(2n+q)/m$ 。



半理论模型法的局限性

- 由于二次离子产生的复杂性，目前还没有一个统一的模型。
- 已有的一些模型可以描述一些二次离子发射现象，但都有一定的适用范围。
- 实际中最常用的是实验标样校准法

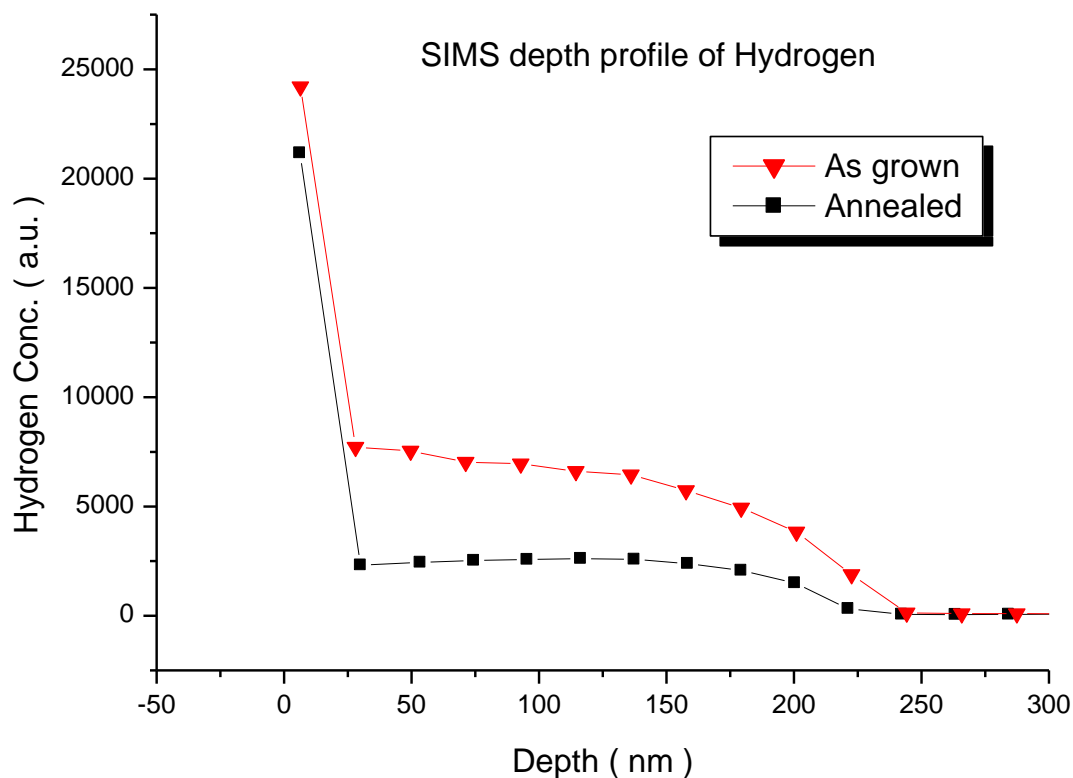


二次离子质谱的分析方法

1. 定性分析
2. 定量分析
3. 深度剖面成份分析
4. 面分布成份分析



SIMS深度剖析举例1

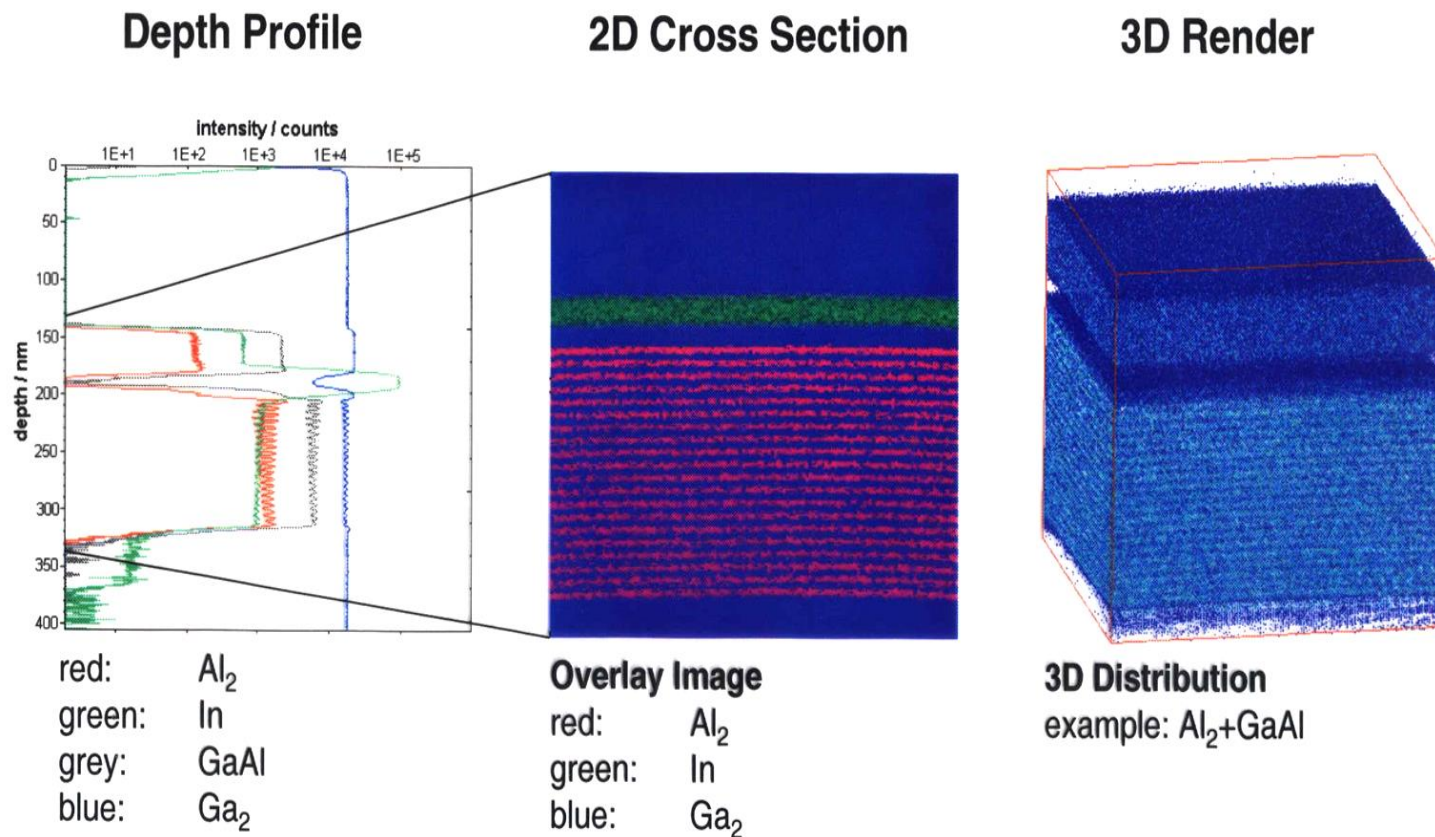


GaN:Mg 材料退火前后的 H 含量比较

- GaN制作蓝绿光发光二极管的主要材料
- GaN:Mg, p型GaN材料
- H影响空穴浓度, 通过退火减少H的含量。



SIMS深度剖析举例2



AlGaInAs 多层结构的深度剖析

AlGaInAs多量子阱：制作通信用半导体激光器的发光层

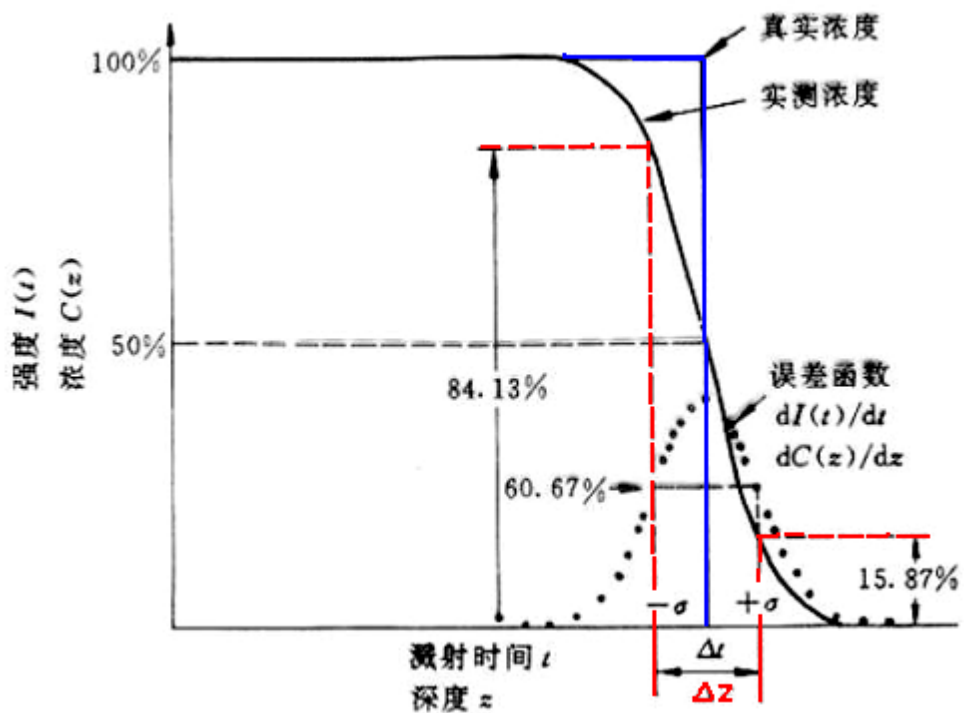


3. 深度剖面分析

- 在不断剥离的情况下进行SIMS分析，就可以得到各种成分的深度分布信息，即动态SIMS。
- 实测的深度剖面分布与样品中真实浓度分布的关系可用深度分辨率来描述，包括绝对深度分辨率和相对深度分辨率。
- 入射离子与靶的相互作用是影响深度分辨的重要原因。
- 二次离子的平均逸出深度、入射离子的原子混合效应、入射离子的类型、入射角、晶格效应都对深度分辨有一定的影响。



绝对深度分辨率与相对深度分辨率



深度分辨率示意图

- 理想界面的深度分布为阶梯形，实测如左图，其微分为正态分布。
- 当离子流强度从84%下降到16%时相应的深度 $Δz$ 相当于误差函数标准偏差 $σ$ 的两倍。
- $Δz$ 为绝对深度分辨率， $Δz/z$ 为相对深度分辨率

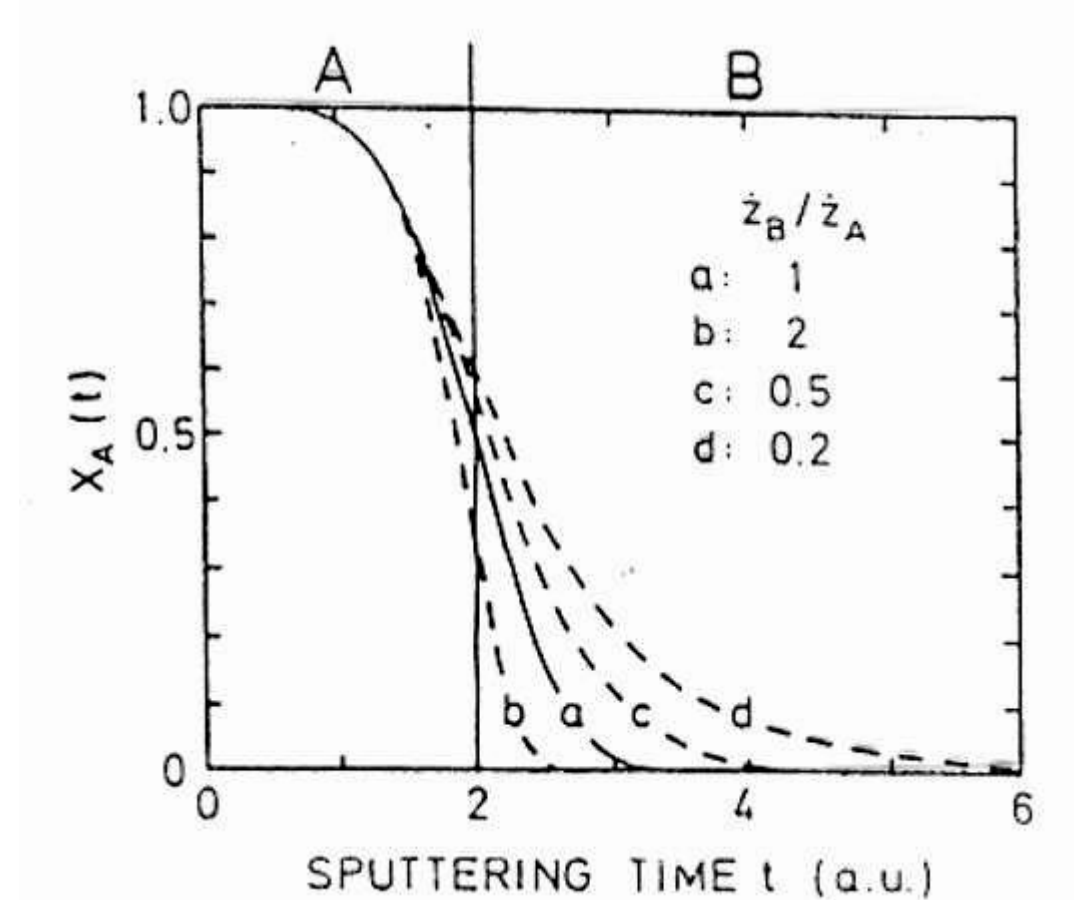


影响深度分辨的主要因素

- 1、样品材料
 - 不同材料溅射速率对深度分辨的影响
- 2、仪器因素
 - 一次离子束的束流密度分布不均匀造成的弧坑效应
- 3、一次离子与样品的相互作用
 - 一次离子束混合效应(撞入效应)——降低一次束能量
 - 电荷积累的电场效应
 - 表面粗糙度的影响



溅射速率对深度分辨率的影响



不同材料溅射速率对深度分辨率的影响示意图
溅射速率越高，深度分辨率越高



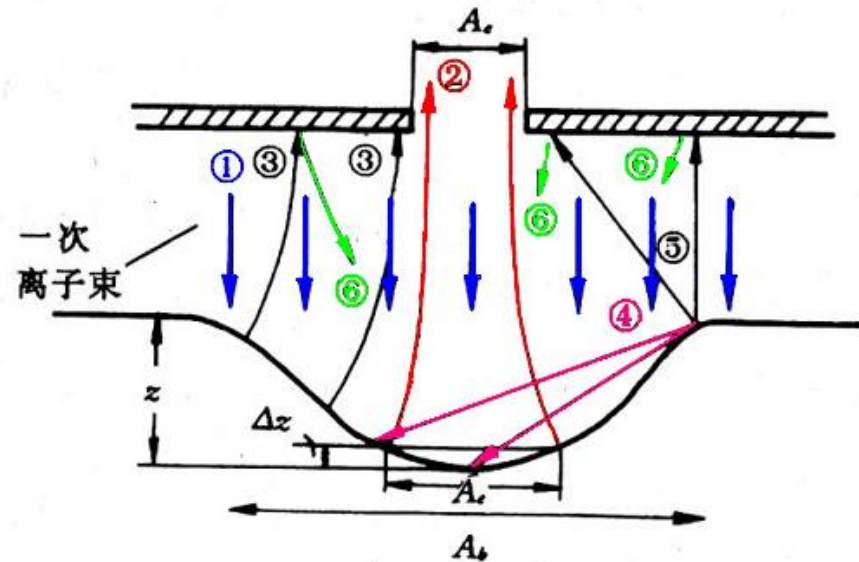
影响深度分辨的主要因素

- 1、样品材料
 - 不同材料溅射速率对深度分辨的影响
- 2、仪器因素
 - 一次离子束的束流密度分布不均匀，造成的弧坑效应
- 3、一次离子与样品的相互作用
 - 一次离子束混合效应(撞入效应)——降低一次束能量
 - 电荷积累的电场效应
 - 表面粗糙度的影响



弧坑效应

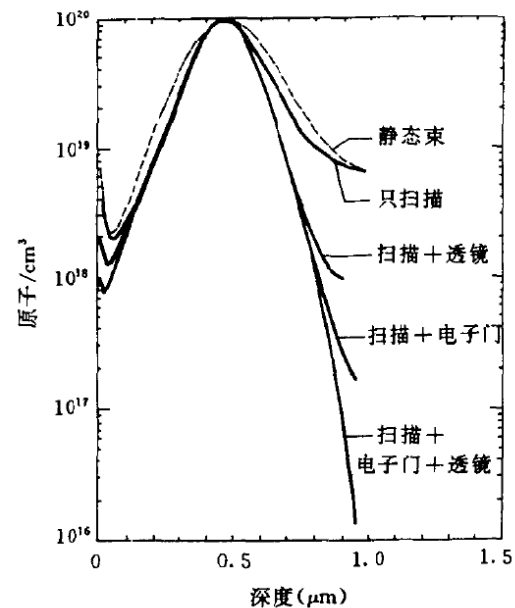
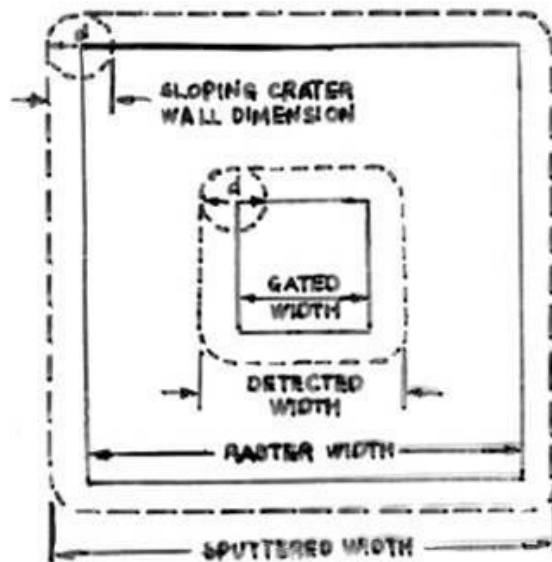
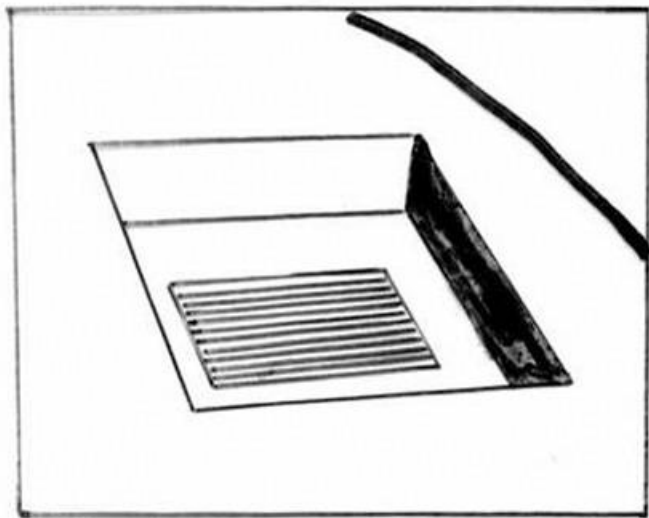
- 由一次离子束的束流密度分布不均匀造成
- 其中(2)为来自坑底的离子，代表深度分布的真实信息；而沉积到弧坑中的边缘溅射物(4)和引出极上向弧坑中心再溅射的离子(6)都会直接干扰深度分布的测量



弧坑效应对 **SIMS** 深度剖析的影响



改善弧坑效应的措施



- 扫描+电子门
 - 用离子束扫描产生平底坑
 - 再在中间通过**电子门取样**可得到接近理想的分布



影响深度分辨的主要因素

- 1、样品材料
 - 不同材料溅射速率对深度分辨的影响
- 2、仪器因素
 - 一次离子束的束流密度分布不均匀造成的弧坑效应
- 3、一次离子与样品的相互作用
 - 一次离子束混合效应(撞入效应)——降低一次束能量
 - 电荷积累的电场效应
 - 表面粗糙度的影响



一次离子与靶的相互作用

- 二次离子的平均逸出深度、一次离子束混合效应都与一次离子能量有关。→ 在高分辨率剖析时经常调低一次离子束能量($<5 \text{ keV}$)。
- 入射离子轰击溅射使样品表面粗糙，深度分辨率降低。→ 旋转样品台



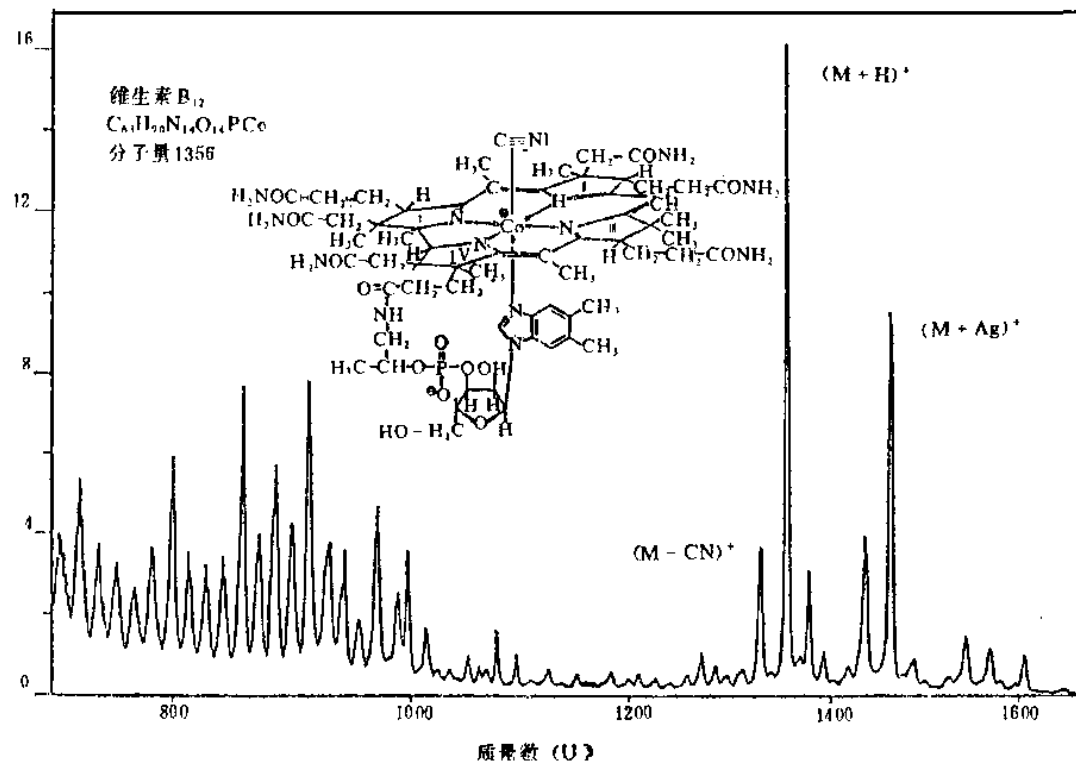
绝缘样品的分析及“中和”问题

- 在用 SIMS 分析绝缘样品时，由于入射离子的作用，会使表面局部带电，从而改变二次离子发射的产额及能量分布等。
- 表面沉积导电膜或加金属网。
- 样品附件加热灯丝，与靶面同电位，靶面一旦带电，热阴极就发射电子使之中和
- 采用电子中和枪，提供扫描电子束，调节其能量与束流以获得最佳效果



有机物分析

- 有机物，不易挥发而又热不稳定
- 采用软电离分析技术（静态SIMS），利用产生的分子离子及碎片离子进行分析
- 样品制备是有机SIMS分析的关键。可以先令其溶于特定溶液，在大气中注射于载体上，再使溶液蒸发形成单层、亚单层或多层的待测样品
- 也可用蒸汽压极低的液相载体（如甘油）使靶上悬浮一个单层
- 还可在超高真空下用分子束技术制备样品



沉积在Ag上的维生素B₁₂单层的SIMS谱图



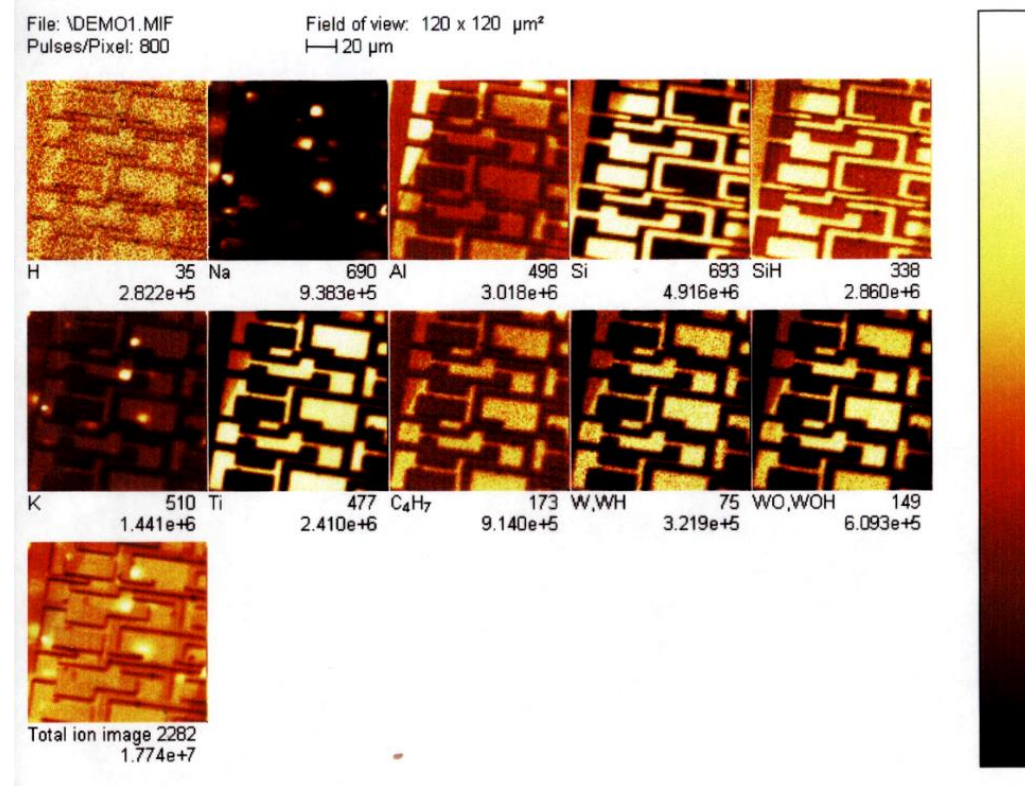
二次离子质谱的分析方法

1. 定性分析
2. 定量分析
3. 深度剖面成份分析
4. 面分布成份分析



4. 面分布分析

- 当一次离子束扫描样品表面时，利用二次电子或吸电子像可观察样品表面的形貌，利用质量分离的二次离子像可观察各种成分的面分布。
- SIMS空间分辨率极限，
受限于二次离子发射位置
与一次离子入射位置的偏差，~10nm。

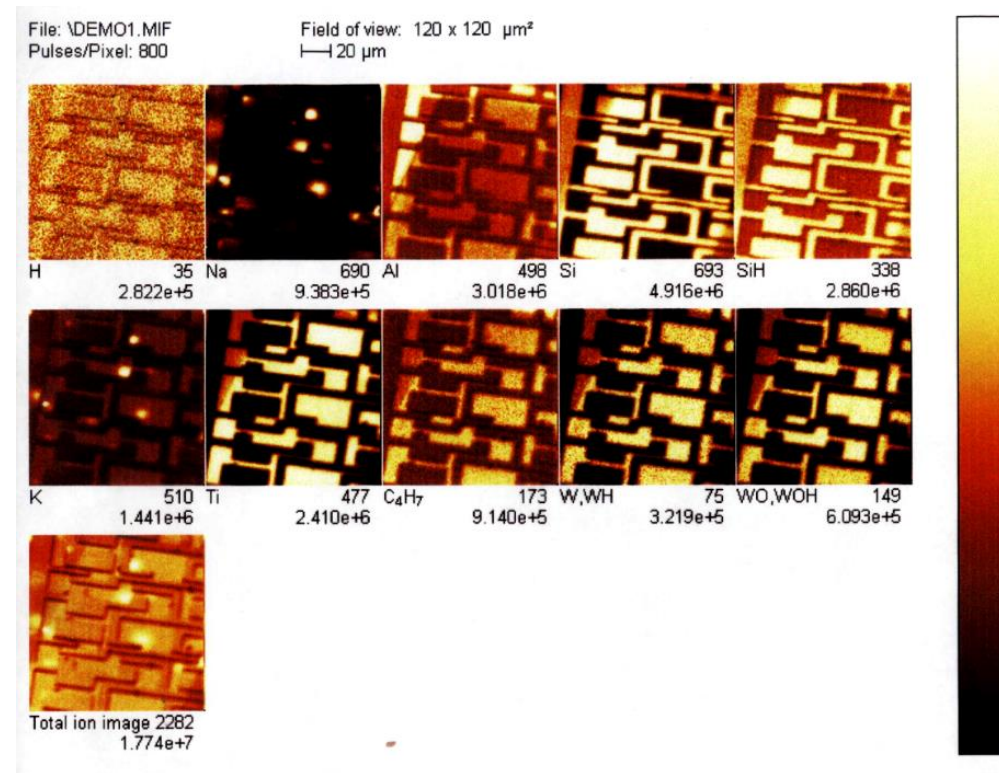


SIMS面分布图像



4. 面分布分析

- 离子微探针的空间分辨率受限于入射离子的束斑半径，最好的空间分辨率由液态金属离子枪获得。
- 离子显微镜中，由于二次离子具有一定的能量分布，二次离子光学系统的色差限制了空间分辨率。
- 目前，SIMS成像的空间分辨率可达亚微米量级



SIMS面分布图像

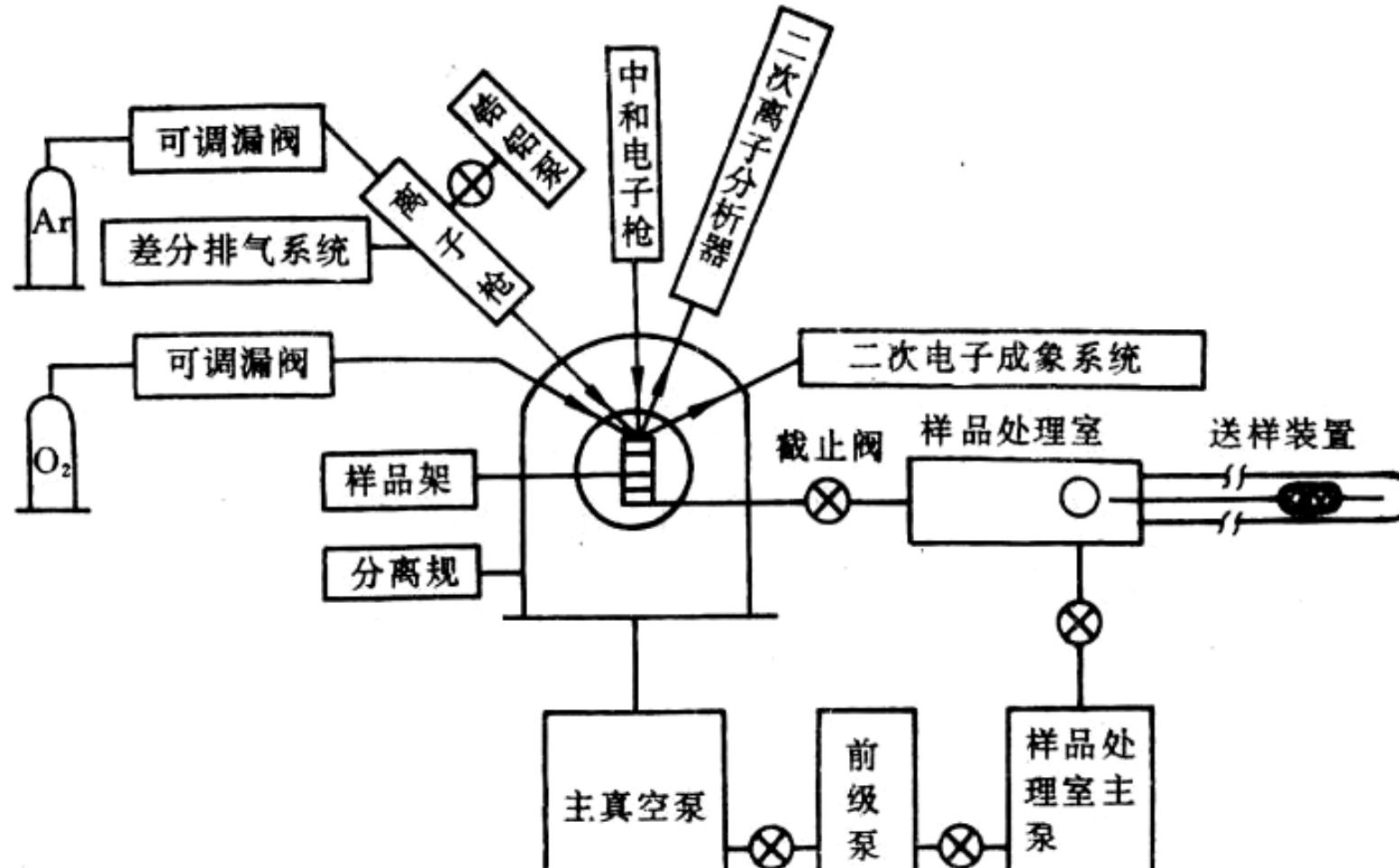


四、SIMS 主要组成部分

- 真空系统
- 样品架及送样系统
- 离子枪系统
- 二次离子分析系统
- 离子流计数、供电和数据及图像系统
 - 闪烁探测器或二次电子倍增器



SIMS 设备框架示意图





离子枪系统

- 离子枪的作用
 - 提供一次离子束
 - 剥蚀表面形成深度剖面
 - 清洁表面
- 离子枪主要参数
 - 束流强度、束斑直径、束能量
 - 综合参数：离子源亮度B
 - $B = I_s / (\pi^2 r_s^2 \alpha_s^2)$, 其中 I_s 是束流强度, r_s 是离子源有效半径, α_s 为发射半角



动态SIMS和静态SIMS 对离子枪的不同要求

	动态SIMS	静态SIMS
束斑强度	$>10^{-7} \text{A/cm}^2$	$10^{-9} \sim 10^{-8} \text{A/cm}^2$
束斑直径	$10^{-6} \sim 10^{-5} \text{m}$	10^{-3}m
离子能量	$5 \text{keV} \sim 30 \text{keV}$	$300 \text{eV} \sim 5 \text{keV}$



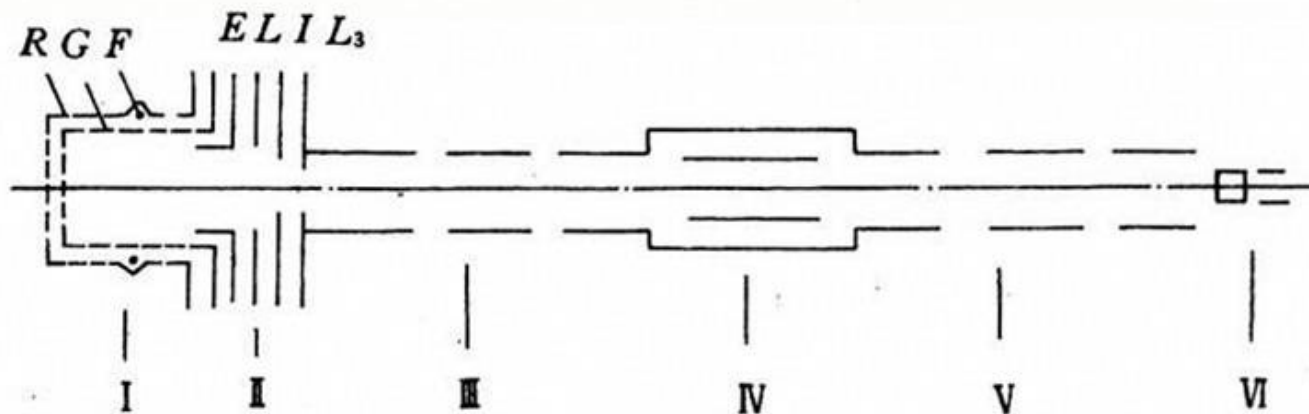
离子枪的基本结构

- 包括离子源、引出、聚焦和偏转系统
- 由于源材料的成分不纯或源壁的溅射产生污染离子，需要一个质量过滤器
- 大束流离子源要求高气压($10^{-6} \sim 10^{-4} \text{Pa}$)，而主真空室超低气压($10^{-8} \sim 10^{-6} \text{Pa}$)，需要差分排气系统
- 根据电离方式不同，可分为电子源轰击型、双等离子体源、液态金属场发射源、表面电离源



电子轰击源离子枪

- 高速运动的电子与气体碰撞使之电离
- 适用于 Ar^+ 、 Xe^+ 等源
- 离子束束斑较大，多用于清洗、剥离以及静态SIMS



具有成型电极的热阴极电子轰击型离子源的结构示意图

I——离子源；II——三膜片透镜；III——第一三圆筒透镜
IV——Wien质量过滤器；V——第二三圆筒透镜；VI——X, Y偏转板



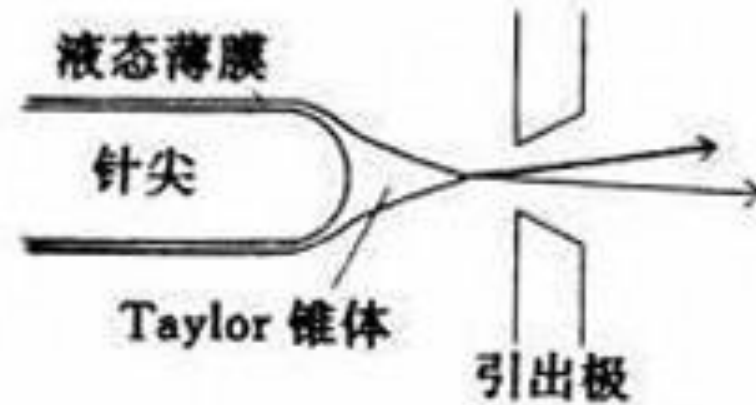
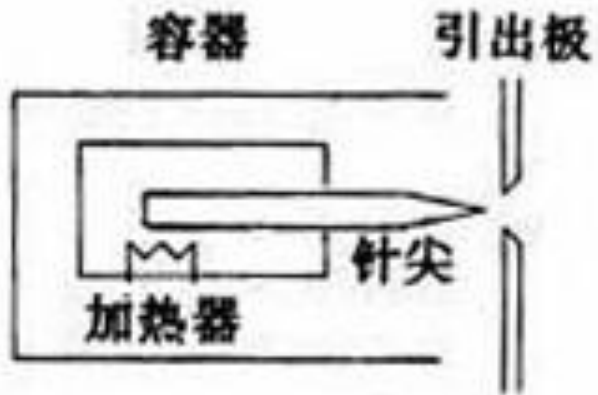
双等离子体源



- 当源中的离子、电子、中子数目超过一个极限值后，会形成等离子体，将其中的离子引出作为一次离子源
- 亮度较大 ($10^6 \sim 10^7 \text{ A/m}^2 \text{ sr}$)



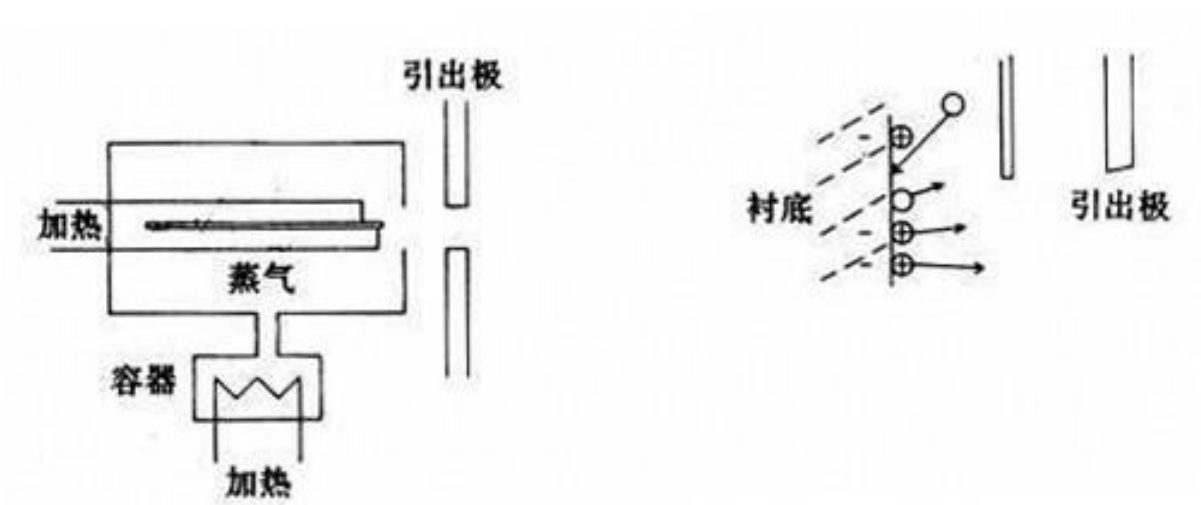
液态金属场发射源



- 利用液态金属在尖端表面的场发射原理
- 高亮度、小束斑，实现了SIMS亚微米成像



表面电离源



- 通过表面电离产生离子
- 电离材料种类有限，Cs是其中一种
- 离子的能量分散很小



二次离子质谱分析系统

- 用于提取、分离并检测从样品上溅射产生的不同质荷比的二次离子
- 包括加速极（二次离子引出系统）、质量分析器、离子收集极、放大电路等部分，通常还包括能量分析器



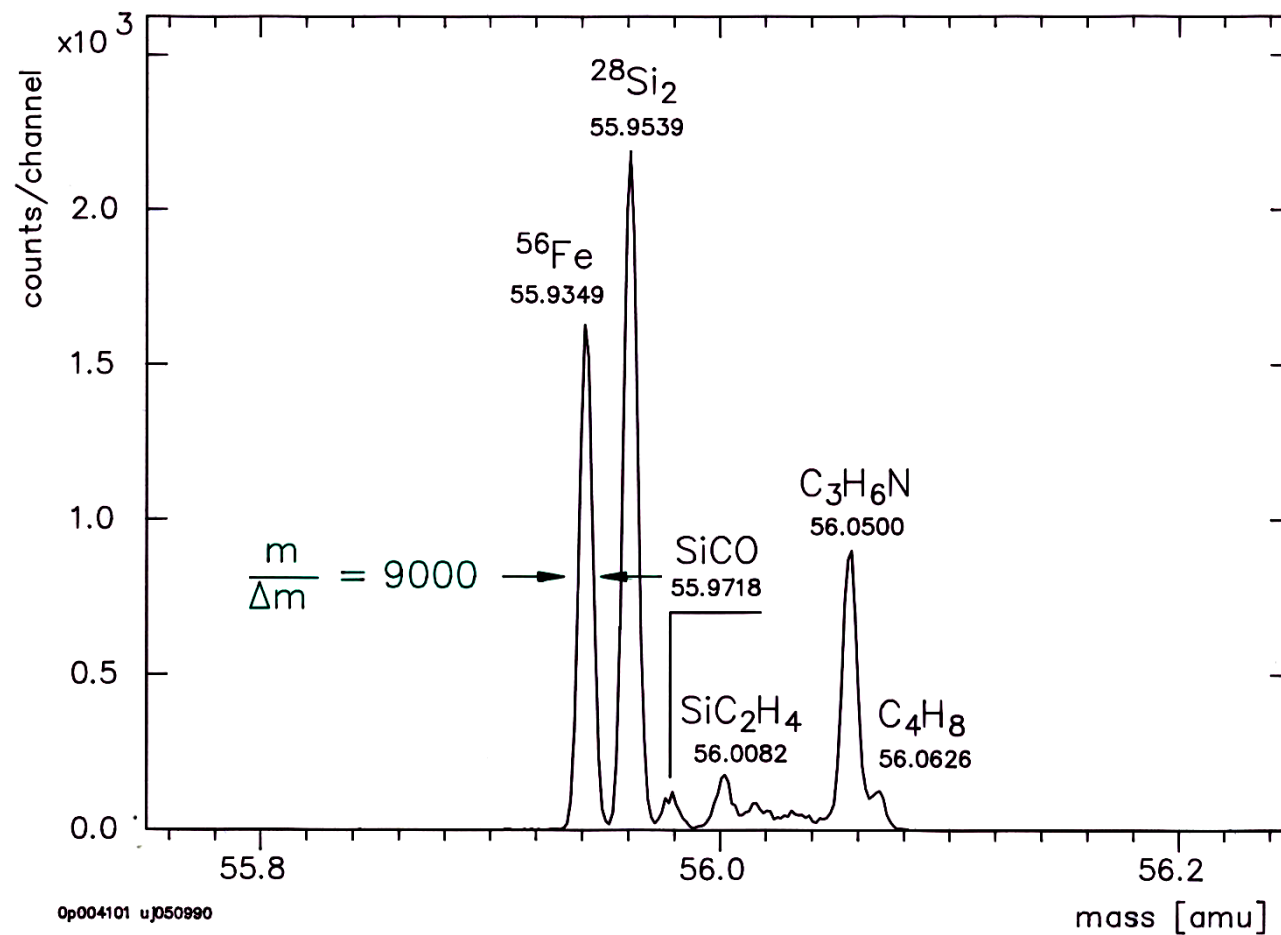
二次离子分析系统参数

- 质量范围 (Mass Range)
 - 仪器能分析的最轻和最重单荷离子的质量数
- 质量分辨率 (Mass Resolution)
 - 质谱计分开相邻两离子质量的能力，如果仪器能够分离 M ， $M+\Delta M$ ，则：
 - 绝对分辨本领为： ΔM
 - 相对分辨本领为： $M/\Delta M$
- 流通率
$$f = \frac{\text{经质量分离检测到的} x_n \text{ 离子数}}{\text{从靶上发射的} x_n \text{ 离子数}}$$

与发射后离子的采集、分析器的窗口和检测器的接收效率有关



二次离子分析系统参数





二次离子分析系统

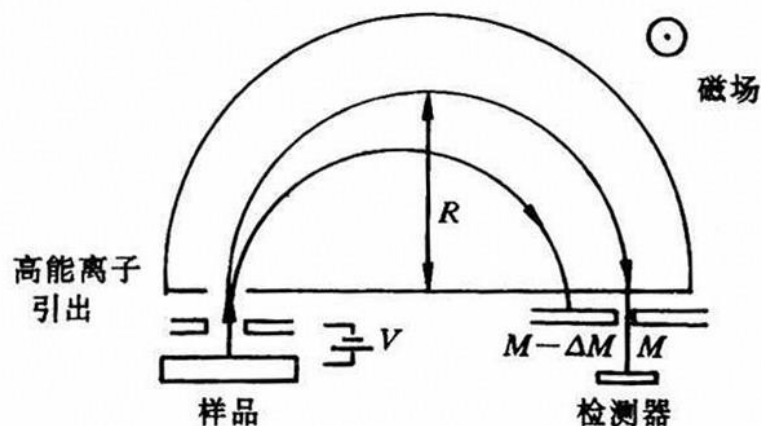
- 作用：
 - 把不同质荷比的粒子“分开”
 - 空间上分开
 - 时间上分开
- 实现方式
 - 磁场
 - (交变) 电场
- 主要种类
 - 磁质谱计
 - 四极滤质器 (QMS)
 - Quadrupole Mass Spectrometer
 - 飞行时间质谱计 (TOF)
 - Time of Flight Mass Spectrometer



A、磁质谱计

- 利用不同动量的离子在磁场中偏转半径不同，将不同质荷比的离子分开
- 优点：质量分辨本领高，质量范围也较宽，流通率中等
 - 采用双聚焦磁质谱，质量分辨本领可达10000 以上
- 缺点：笨重、扫描速度慢

$$R = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2mV}{e}}$$



磁质谱原理示意图



①单聚焦磁场分析器

离子源中产生的离子被电场加速后，进入磁场。

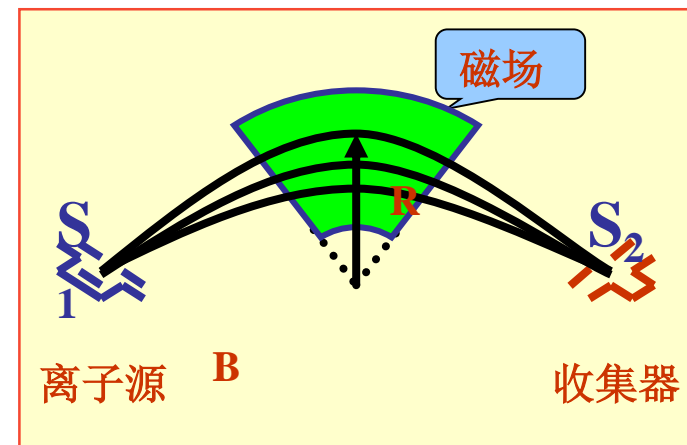
离子的动能： $(1/2)m v^2 = zV$

磁场中带电离离子作圆周运动：

离心力 = 向心力； $m v^2 / R = B V$

曲率半径：

$$R = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2Vm}{z}}$$



离子在磁场中的轨道半径R取决于： m/z 、 B 、 V

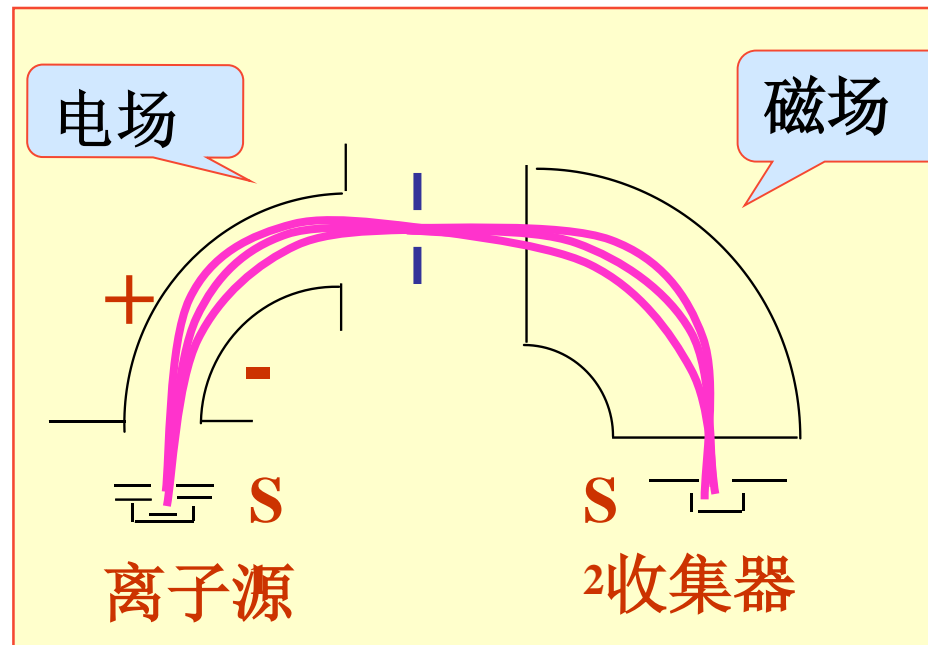
当 B 恒定，改变加速电压 V ，可以使不同 m/e 的离子进入检测器。

方向聚焦：相同质荷比，入射方向不同的离子汇聚；对于 m/z 相同而动能（或速度）不同的离子不能聚焦，**分辨率不高**，一般为**5000**。



②双聚焦分析器

在离子源和磁分析器之间加一静电分析器，于两个电极板上加一直流电位 V_e ，离子通过时的曲率半径为 $r_e = U/V$ ，不同动能的离子 r_e 不同，即相同动能的离子的 r_e 相同



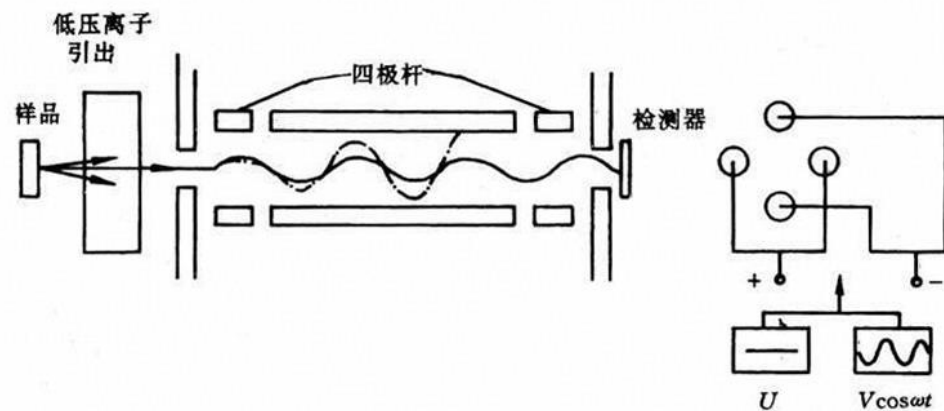
能量聚焦。改变 V 值可使不同能量的离子从其“出射狭缝”引出，并进入磁分析器再实现**方向聚焦**。两种作用大小相等，方向相反时互补实现双聚焦。

双聚焦质量分析器质量分辨本领 可高达**150,000!**



B、四极滤质器(QSM)

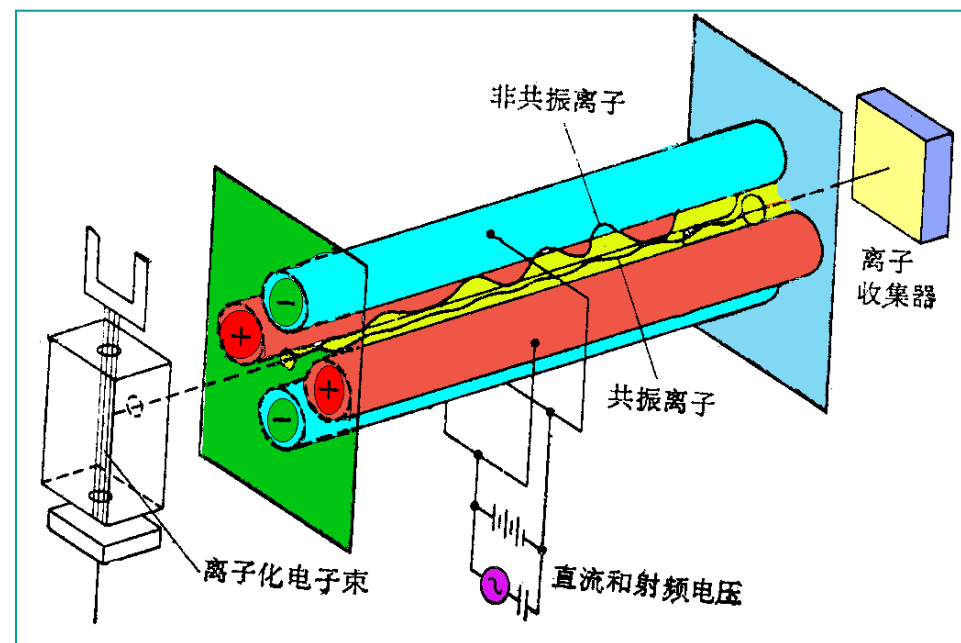
- 一种路径稳定型质谱仪。
- 通过**高频与直流电场**使特定质荷比的离子以稳定轨迹穿过四极场。
- 而质量较大或较小的离子由于轨迹不稳定而打到四极杆上。





四极滤质器

- 由四根平行的圆柱形金属杆组成，被加速的离子束穿过对准四根极杆之间空间的准直小孔。
- 通过在四极上加上直流电压 U 和射频电压 $V\cos\omega t$ ，在极间形成一个射频场，正电极电压为 $U+V\cos\omega t$ ，负电极为 $-(U+V\cos\omega t)$ 。

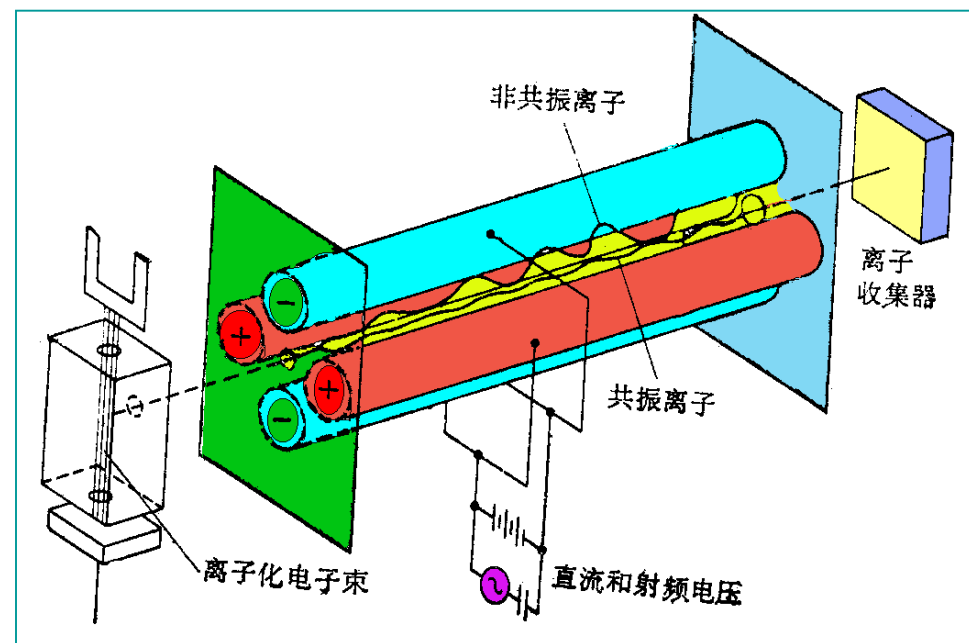


一种四极滤质器的结构示意图



四极滤质器

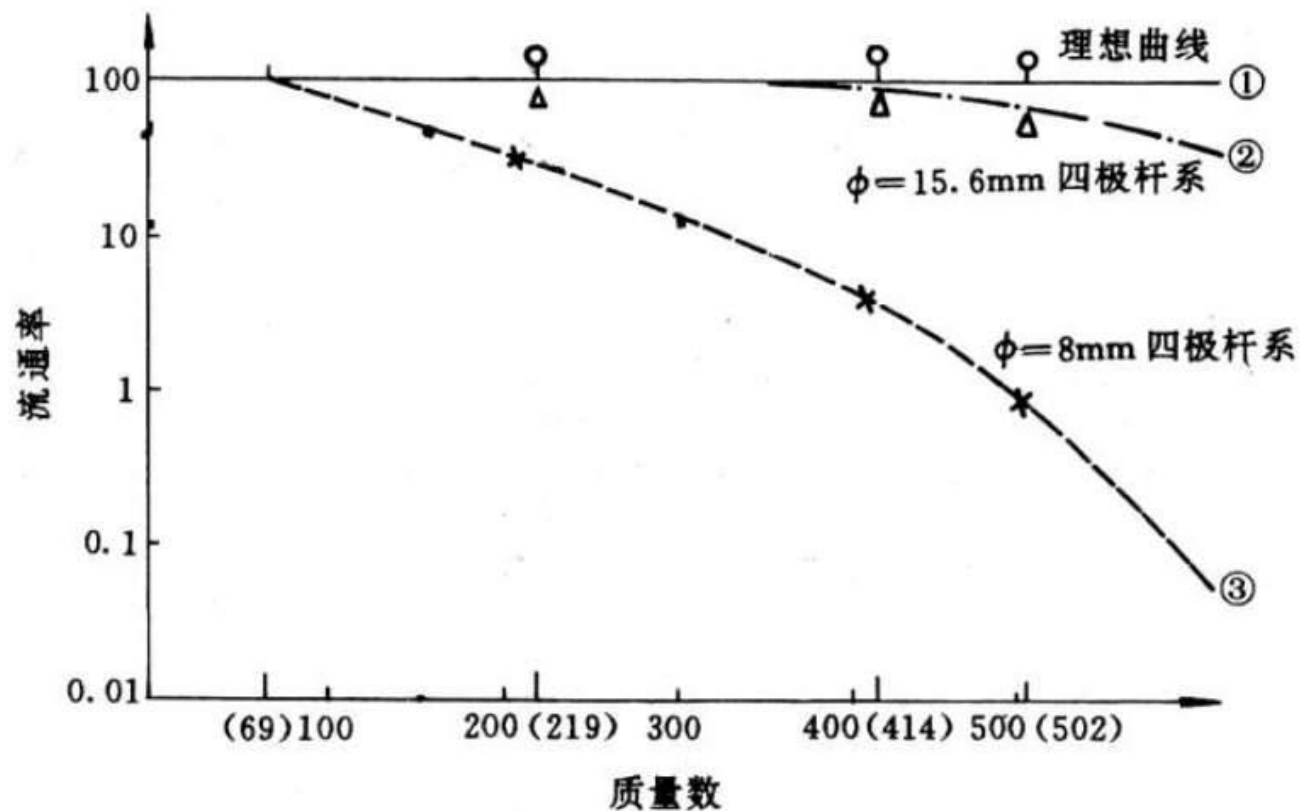
- 离子进入此射频场后，会受到电场力作用，只有合适 m/z 的离子才会通过稳定的振荡进入检测器。
- 只要改变 U 和 V 并保持 U/V 比值恒定时，可以实现不同 m/z 的检测。



一种四极滤质器的结构示意图



QMS 的质量歧视效应



质量歧视：不同质量数的离子流通率不同

四极杆直径越大，质量歧视效应越轻，但所需高频电源功率越大

QSM所需电源功率与 ϕ 的四次方成正比

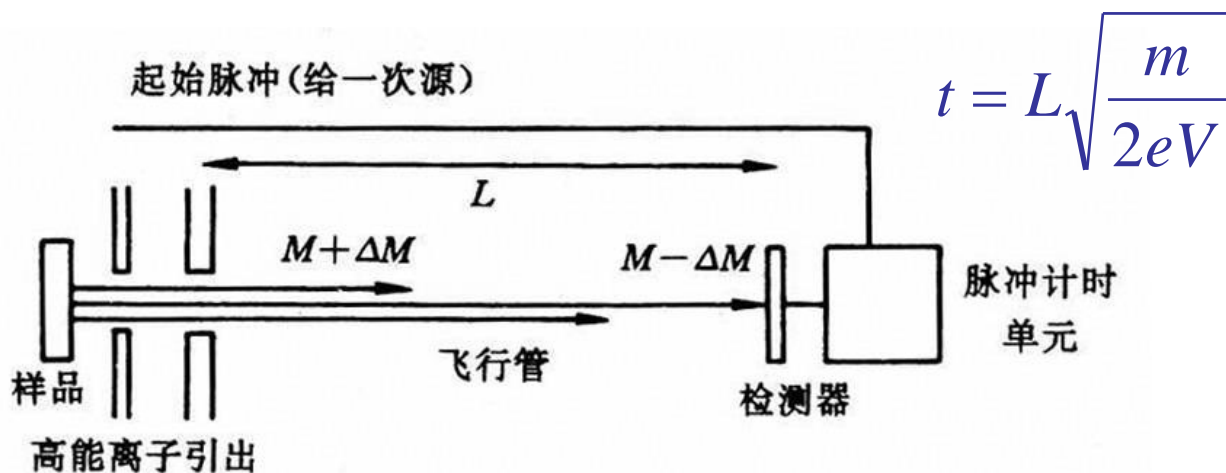


QMS 优缺点

- 优点：具有很好的超高真空性能，没有磁场，结构简单，可以通过改变电参量调整仪器性能(如分辨本领等)，扫描速度快，成本较低。广泛用于SIMS仪器，特别是静态SIMS
- 缺点：质量歧视效应严重，质量范围、分辨本领不高



C、飞行时间质谱计(TOF)



- 具有相同能量不同质荷比的离子飞行速度不同，用脉冲方式引出，经过一段距离的飞行，它们分别在不同的时间到达收集极，从而得到质谱。
- 特点：质量范围大，可分析有机大分子；流通率高，样品利用率高，可并行处理，是理想的静态SIMS分析器。



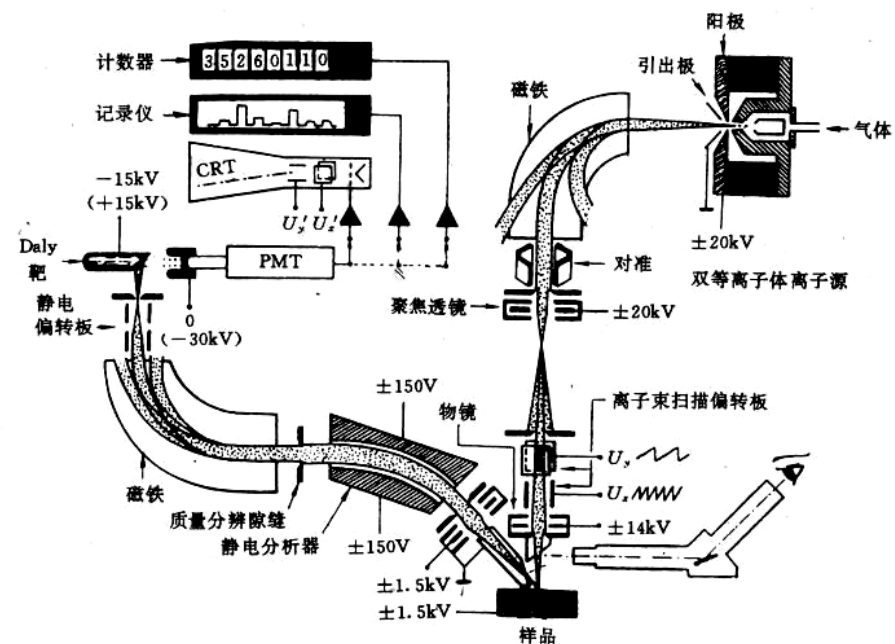
几种典型的SIMS仪器

- 离子探针(Ion Probe)
- 直接成像质量分析器
(Direct Imaging Mass Analyzer—DIMA)
- 飞行时间二次离子质谱仪



离子探针

- 即离子微探针质量分析器 (Ion Microprobe Mass Analyzer-IMMA) , 有时也称扫描离子显微镜(SIM)。
- 一次离子束被聚焦成直径为 $1\mu\text{m}$ (甚至亚微米) 的细针状, 然后在样品表面扫描轰击, 产生的二次离子经过具有动态传输系统的二次离子光路, 由双聚焦质谱仪进行质量分离, 然后被离子检测器所接收。
- 离子图像质量主要取决于一次离子束的质量。

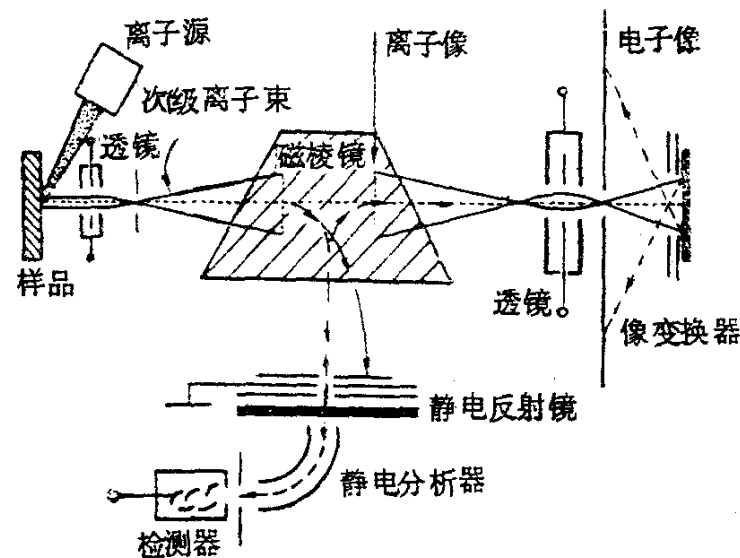


离子探针结构图示意



直接成像质量分析器

- 又称离子显微镜(IM)，利用较大束斑的一次离子束轰击试样，从被轰击区域发射的二次离子进行质量分离和能量过滤，通过由静电透镜、质谱仪、光阑和狭缝等组成的二次离子光路，直接获得二次离子的分布图像。
- 图像质量的优劣完全取决于二次离子光路的质量，最佳空间分辨率在 $1\mu\text{m}$ 左右，与一次离子束的质量基本无关。



直接成像质量分析器结构示意图



飞行时间二次离子质谱仪

- 利用飞行时间质谱计成像
- 特点： 质量范围大，可分析有机大分子；流通率高，样品利用率高，可并行处理，是理想的静态SIMS分析器

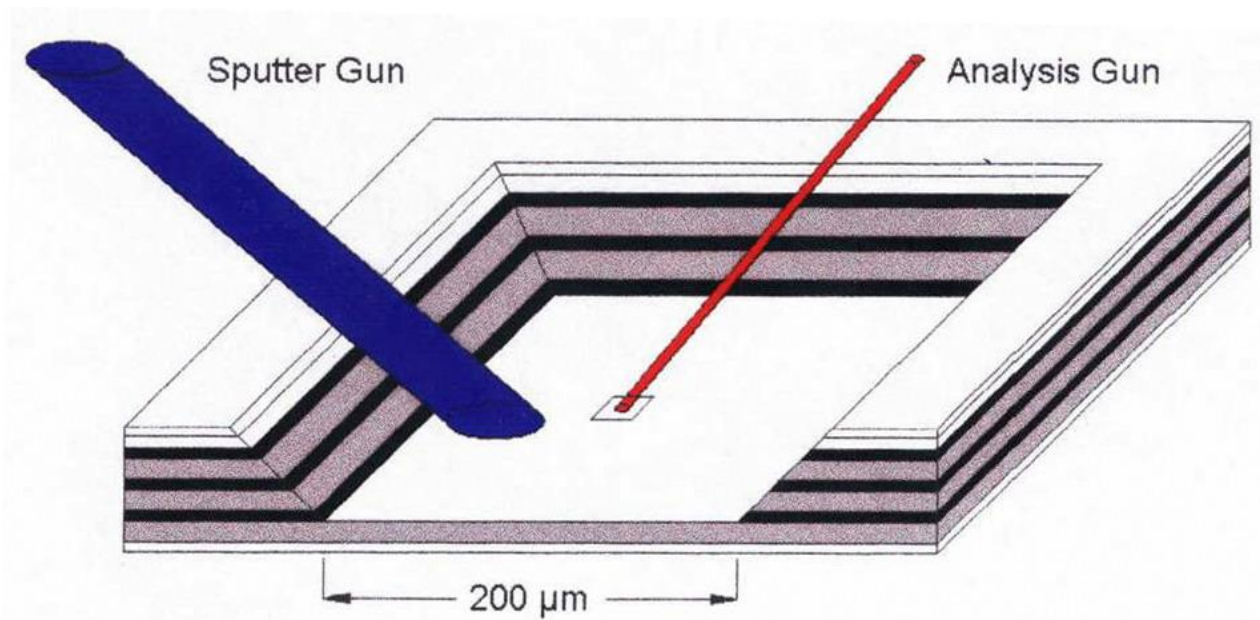


SIMS 最新进展

- 双束深度剖析技术(TOF-SIMS)
- “后电离” 技术
- 动态匹配发射技术
- 新型的一次探束



双束深度剖析技术

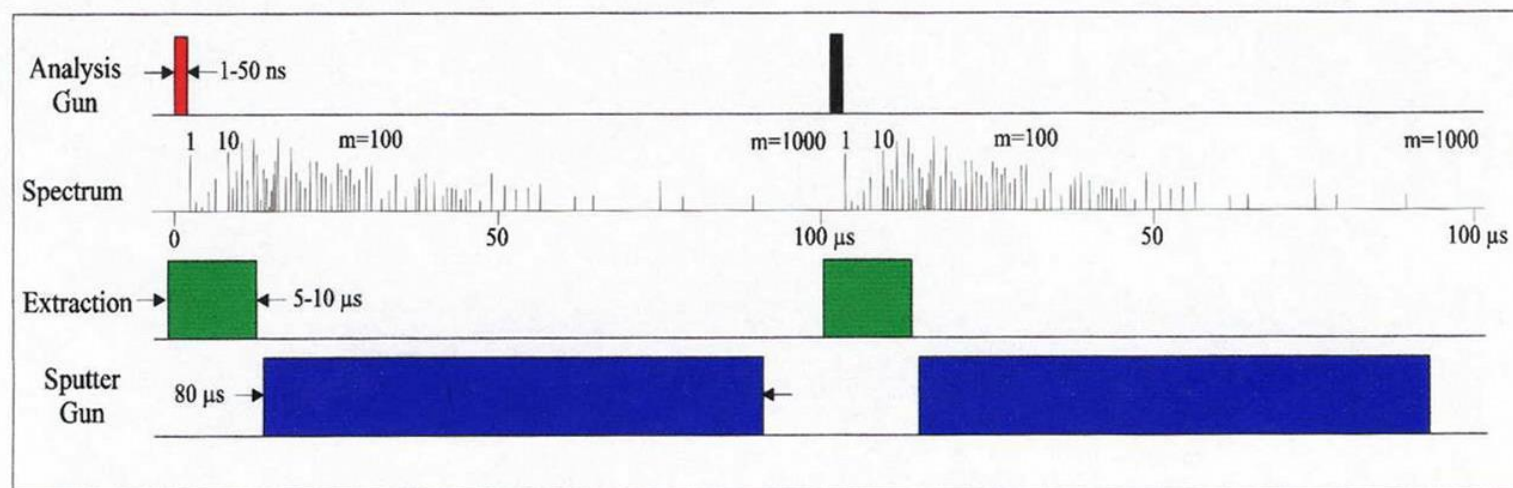


TOF-SIMS原理示意图

- 双离子束
 - 溅射离子束，用于剥离样品
 - 分析离子束，产生正、负二次离子



TOF-SIMS深度剖析时序



- 样品剥离和分析交替进行
 - 分析离子束轰击1~50ns，产生正负二次离子
 - 正负二次离子被引出供质谱仪分析，5~10 μs
 - 溅射离子束轰击80 μs ，剥离样品



TOF SIMS的优点

- 两种一次离子束可以分别优化选择
- 溅射离子束——最佳的深度分辨
 - 低能量，优化束流、束斑
 - 自由选择一次离子种类
 - 自由选择一次束入射角度
- 分析离子束——高的横向分辨率
 - 高能量聚焦的镅离子源



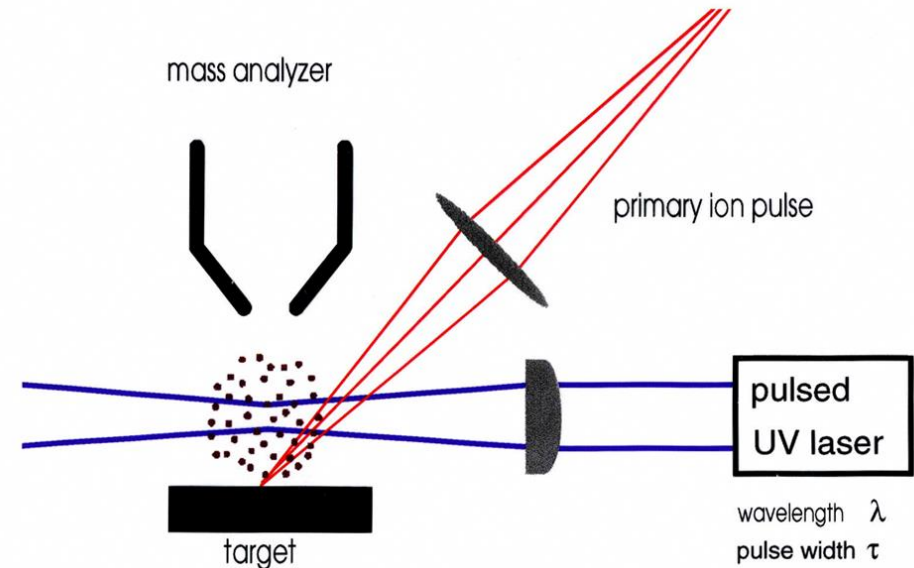
“后电离”技术的基本概念

- SIMS, 分析二次离子
 - 溅射产额: 二次离子 \ll 中性粒子的的溅射产额
 - 不同元素溅射产额差别: 二次离子 \gg 中性粒子的的溅射产额
 - 对化学环境敏感性, 二次离子 \gg 中性粒子的的溅射产额
 - 如果分析对象是溅射的中性粒子而不是二次离子, 对中性粒子进行“后电离”再进行质谱分析, 从根本上减少“基体效应”的影响。
- 二次中性粒子质谱(Secondary Neutral Mass Spectrometry, 简称 SNMS)
- “后电离”技术的主要手段: 激光、等离子体、电子



激光后电离

- 包括谐振电离和非谐振电离
- 谐振电离质谱使用可调谐燃料激光，精确调整激光频率，使一种原子吸收几个光子处于谐振态，这种电离具有很强的选择性（同一时间只有一种元素电离）和很高的效率，因而有望成为超微量分析的一种手段。
- 非谐振电离则使用固定频率的激光器使各种元素同时电离。



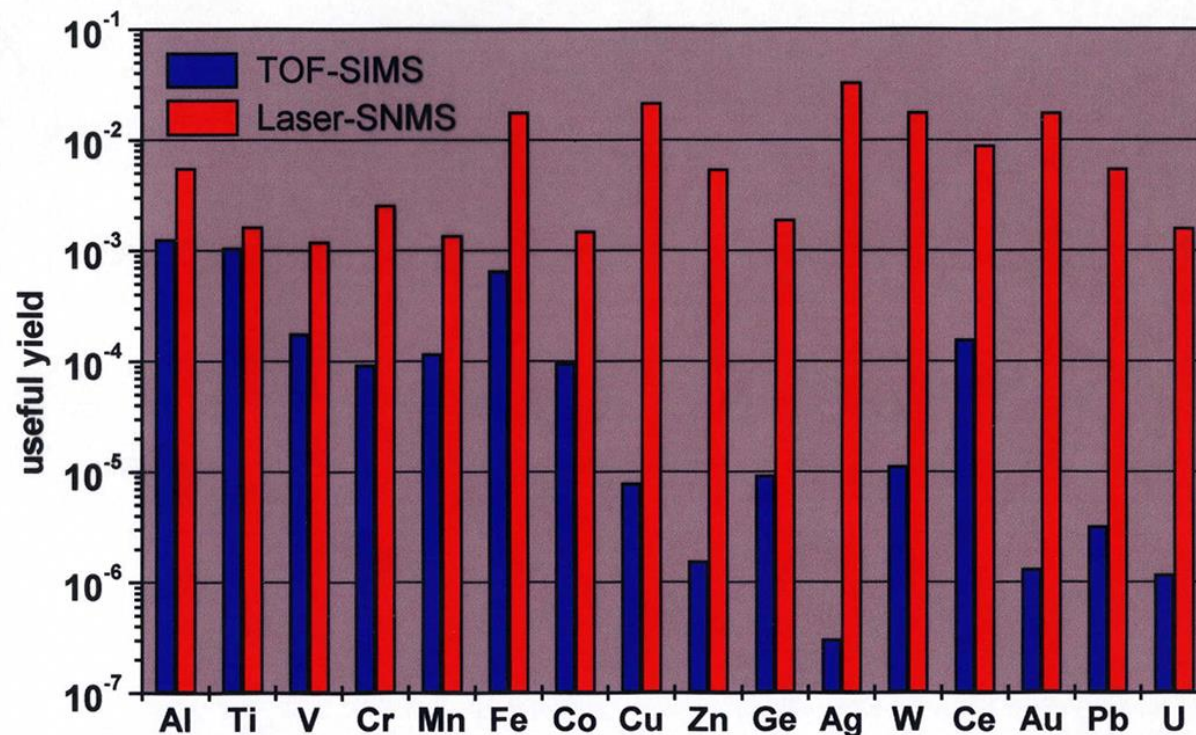
激光后电离工作原理



激光后电离与TOF-SIMS溅射产额比较

Yields

Useful Yields



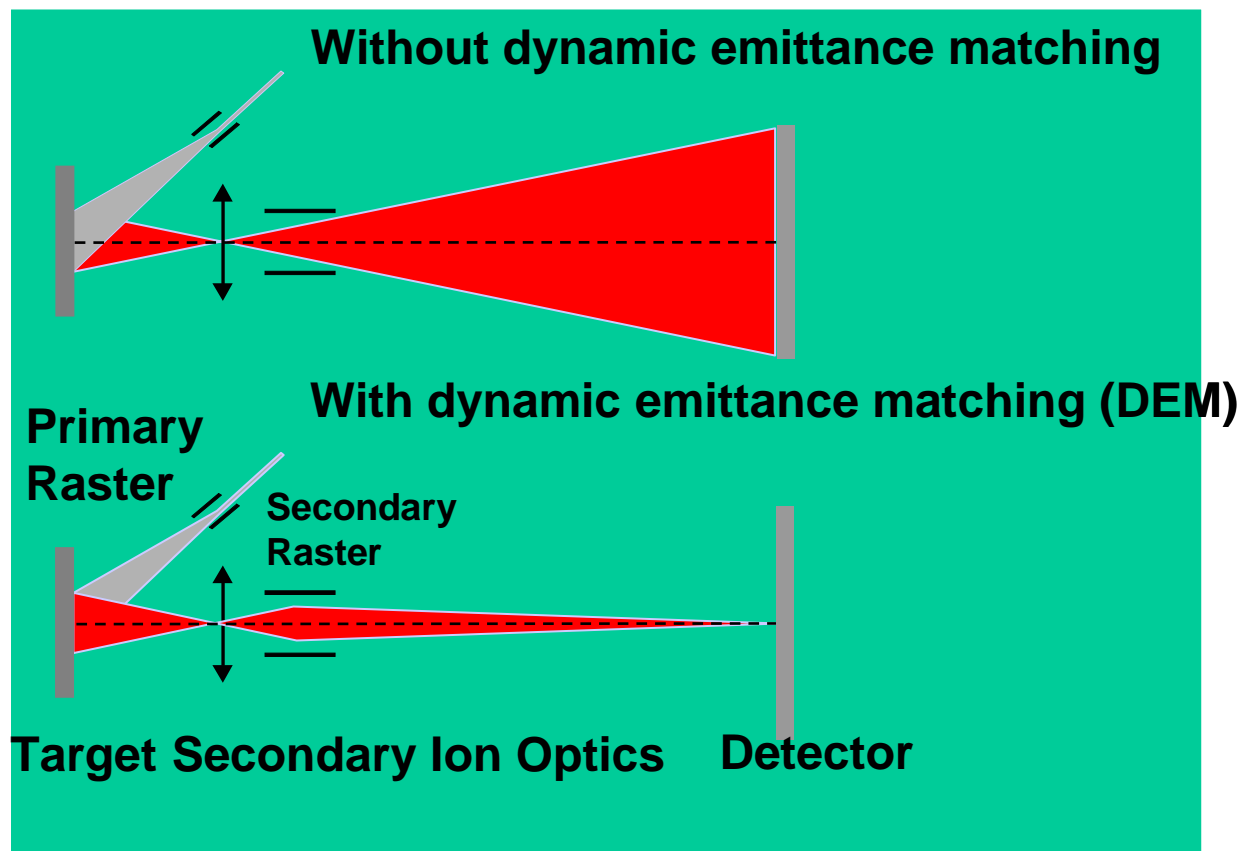
溅射产额具有不同程度的提高，不同元素间溅射产额差别得到明显改善

有效溅射产额：Ti提高到1.5倍，Ag提高到 10^5

不同元素差异： $\sim 5 \times 10^3$ (Al, Ag) \rightarrow ~ 50 (V, Ag)



动态匹配发射技术



相同质荷比的二次离子具有不同的能量分布→质谱仪质量分辨率下降
加入离子光学透镜→克服因二次离子发散引起的质量分辨率下降问题



新型的一次探束

- 中性原子束：快速原子轰击质谱(FABMS)
 - 用keV量级的原子束代替离子束作为一次束，
 - 消除一次束荷电效应对表面的影响，特别适合于绝缘样品的分析。
- 高能一次离子
 - MeV量级的一次离子打在涂敷样品（通常是不易蒸发的有机大分子）的金属箔片上时，会极快的加热和电离样品，形成局部高温等离子体，由于作用时间极短(10^{-13} 秒)，功率密度极高(10^{13} W/cm²)，能量来不及传递，避免了分子受激振动和解离，因而可形成正、负准分子离子，这一技术已成为研究有机大分子的重要手段。
- 激光探束。
 - 高功率的激光熔融探针与TOF结合，实现几个微米区域的微区体分析。低功率激光解吸电离与TOF相结合，在有机及生物大分子研究方面取得了很重要的进展，最近问世的商品仪器质量范围已达到五十万质量数



SIMS小结

- 优点：
 - 定性分析检测灵敏度高
 - 表面单层信息
 - 能分析化合物及有机大分子
- 缺点：
 - 定量分析效果差→标样校准等定量分析方法，并发展了SNMS(二次中性粒子质谱)
 - 复杂表面的识谱困难→应用计算机并与其它分析手段的结果相比较
 - 破坏性分析→静态SIMS, TOF-SIMS, 有望实现“准无损分析”