

飞行时间二次离子质谱仪的研制及应用

龙涛¹, 陈平², 王利³, 李海洋², 刘敦一¹

(1 中国地质科学院地质研究所北京离子探针中心, 北京 100037; 2 中国科学院大连化学物理研究所, 大连, 116023; 3 大连民族大学, 大连, 116600)

摘要: 二次离子质谱仪是最先进的样品表面分析仪器, 具有高空间分辨率、高质量分辨率和高灵敏度, 能够实现元素周期表内几乎所有元素的微纳米分辨率的点、面、体准确分析, 已作为重大科学仪器和基础科研条件平台, 在地学、材料科学、核科学和生命科学等领域中发挥着不可替代的重要作用。本文首先介绍了 SIMS 的发展趋势, 然后研制出用于地学研究 TOF-SIMS 的关键部件和仪器, 实现地质样品微量元素分析及应用。通过项目实施, 填补了我国大型 SIMS 的研制空白, 为自主研制 SIMS 大型科学仪器奠定基础。

关键词: 二次离子质谱仪;微区原位;微量元素分析

Development and application of time of flight secondary ion mass spectrometer

Long Tao¹, Chen Ping², Wang Li³, Li Haiyang², Liu Dunyi¹

(1 Beijing SRHIMP Center, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037; 2 CAS Key Laboratory of Separation Science for Analytical Chemistry, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China; 3 Dalian Minzu University, Dalian 116600, China)

Abstract: Secondary ion mass spectrometer (SIMS) is a state-of-the-art surface analysis instrument with high spatial resolution, high resolution and high sensitivity. It can achieve accurate analysis of points, surfaces and volumes at micro-nanometer resolution of almost all elements in the periodic table. As a major scientific instrument and basic scientific research platform, it has played an irreplaceable role in the fields of geosciences, material science, nuclear science and life science. This paper introduces the development trend of SIMS, and the development of the key components of TOF-SIMS to realize the trace elements analysis and applications in geoscientific research. This project has filled the gaps in the development of

China's SIMS, and laid the foundation of the independent development of the large-scale SIMS scientific instruments.

Keywords: secondary ion mass spectrometer; *in-situ*; trace elements analysis

二次离子质谱 (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) 是一种无需对样品进行化学处理和近于无损伤的表面分析技术,可在样品表面数微米范围内获取精确的同位素和化学组成信息,对某些元素分析灵敏度达 ppm 到 ppb 量级,非常适用于对地球、特别是宇宙样品的分析。常见的 SIMS 有双聚焦磁 SIMS 和飞行时间二次离子质谱 (TOF-SIMS) 等。

上世纪 70 年代开始,美国 NASA、法国 CAMECA 和澳大利亚的 ASI 等公司陆续开发 SIMS,并将 SIMS 应用于宇宙、材料及地质等方面的研究,尤其是阿波罗计划带回月球样品极大的推动了大型 SIMS 的发展^[1]。最初的 SIMS 应用于地球科学样品分析时,由于样品成分和结构复杂,一次离子束轰击样品时产生大量的原子和分子离子等,存在同质异位素干扰问题,无法获得准确信息。1974 年,澳大利亚国立大学的 W. Compston 教授与 S. Clement 博士设计了世界上第一台大型高分辨双聚焦二次离子质谱 SHRIMP (Sensitivity High Resolution Ion Micro Probe, 高灵敏、高分辨离子探针)^[2],用于研究复杂矿物化学成分和同位素测试,该台仪器具有较大半径的磁场和静电分析器,实现了较高的二次离子传输效率,同时再通过双聚焦实现了高质量分辨率。该仪器实现了同时获得高灵敏度和高质量分辨率,常规分析时质量分辨率高达 5000 (1%峰高),解决了大部分分子离子同质异位素干扰问题,也解决了锆石颗粒溶液法定年时,因锆石晶体结构和化学成分的复杂性而得到错误的年龄的问题^[3],实现了几十到几微米矿物微区原位 U-Pb 定年和微量元素高灵敏度分析。

自上世纪 90 年代起,SHRIMP 技术为地球科学研究带来了革命性的变化,特别是锆石微区年代学技术的应用,在地球科学和宇宙科学研究中发挥了重要作用,取得了一系列突破性的进展^[3-6],推动了地球科学和宇宙科学的发展。然而随着地球与宇宙科学研究样品尺寸越来越小,结构和化学成分越来越复杂,以及扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 等微区观测技术的发展,目前用于地球科学研究的 SIMS 技术难以满足该类样品的分析需求,需要 SIMS 实现更高的空间分辨率和更高的质量分辨率,并且消耗更少的样品,实现接近无损分析,从而实现对珍贵/复杂微小样品的分析。SIMS 分析技术朝以下几个方向发展:(1) 更高空间分辨率的微区原位分析技术,实现复杂样品的高分辨率分析,并且能够消耗更少的样品。(2) 大型仪器联用分析技术及超高质量分辨率技术,有效区分同质异位素干扰和降低本底,从而获得更准确的分析结果。(3) 并行快速检测技术,可同时检测多种信号,提高分析精度及分析效率。

1986 年 Benninghoven 教授将飞行时间质量分析技术 (time of flight, TOF) 与 SIMS 技术相结合,发明了 TOF-SIMS,其已被广泛应用于半导体,医药,生物,冶金,汽车等领域,

实现对痕量金属探测，化合物结构测定，精确原子量测定，同位素标定，失效分析等方面研究，并可实现电子能谱分析技术（ESCA），原子发射光谱技术（AES）和电子显微探针技术（EMPA）等无法检测的元素的分析。TOF-SIMS 的基本工作原理（如图 1）是由离子源产生离子，经过聚焦、调试等形成目标一次离子束轰击样品，溅射出二次离子，经过离子提取系统将二次离子提取进入质量分析器，溅射的粒子大部分为中性原子和分子，小部分为带正、负电荷的原子、分子和分子碎片，TOF-SIMS 将其中的离子提取进入飞行时间质量分析器，不同质荷比的离子根据飞行时间不同而区分，从而区分出不同质荷比的离子，实现未知样品表面元素和同位素信息。TOF-SIMS 具有高灵敏、亚微米空间分辨及并行检测 m/z 离子的特点，特别适合于微小或者珍稀样品如陨石、星尘等颗粒的化学组成分析。

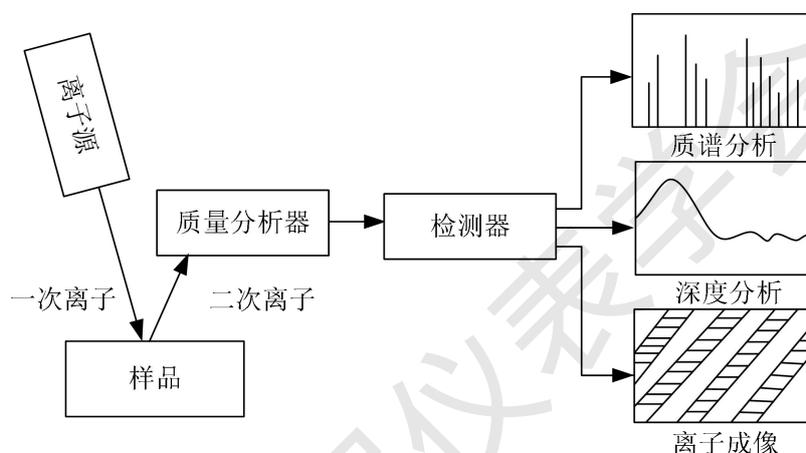


图 1 SIMS 的基本工作原理

近年来 TOF-SIMS 也逐渐被应用于地质科学中宇宙样品^[7]、熔融包裹体^[8]和矿物浮选^[9]等方面研究中。目前国际上商用 TOF-SIMS 无法满足地球样品的分析需求，国内也没有开展相关的研究。

针对上述需求与发展趋势，项目团队针对目前宇宙样品及地球化学珍贵样品稳定同位素、稀土元素微区原位分析的难题，提出设计同位素地质学专用 TOF-SIMS 科学仪器，攻克一次离子光学系统科勒和高斯聚焦技术、超高真空内高精度三维样品台技术、二次中性粒子激光后电离技术、高质量分辨率飞行时间质量分析器、高精度飞行时间质量分析器、测控系统及数据处理软件等关键技术，自主研发出同位素地质学专用 TOF-SIMS 科学仪器，建立 TOF-SIMS 上地质样品稀土元素分析方法，形成二次离子质谱应用测试服务中心，为我国同位素地质学分析的发展服务，同时将进一步推动地球化学和宇宙化学向更高的空间分辨率发展，特别是直接为我国探月工程在获得月球样品的分析研究工作提供技术支撑。

1 TOF-SIMS 的研制

1.1 仪器总体设计方案

TOF-SIMS 的主要组成部分包括：离子源及一次离子光学系统^[10]、超高真空三维样品台及样品传送系统、二次离子提取系统、中性粒子飞秒激光后电离系统、飞行时间质量分析器、

检测器和测控系统等。分析样品时，将样品放入样品预抽真空室，通过样品传送系统将样品放入样品分析室内，离子源产生稳定的离子流，一次离子光学系统将一次离子进行空间聚焦、调制，选取单一离子对样品进行高空间分辨率分析，通过超高真空内高精度三维样品台控制样品分析位置，溅射产生出二次粒子包括离子和中性的粒子，含量较低的元素可通过中性粒子后电离系统再次电离，提高二次离子的产出效率，如果元素含量较高，产生的离子将直接由二次离子提取系统提取、收集、调制成平行束飞入 TOF 质量分析器，离子在 TOF 质量分析器内反射两次或者多次，增加飞行时间，最终达到检测器，达到提高质量分辨率的目的，实现物质表面成分分析。

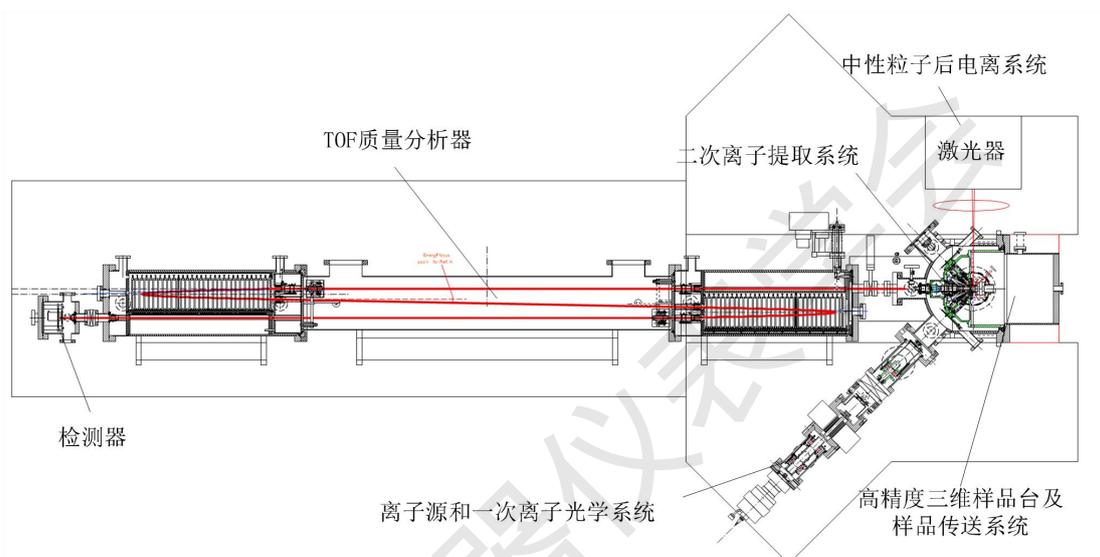


图 2 TOF-SIMS 的总体设计图

1.2 离子源和一次离子光学系统的研制

一次离子束的高空间分辨率是实现复杂结构/化学成分的地质样品微区原位分析的重要指标。但是高空间分辨率与离子流强度是相互矛盾的性能，SIMS 分析通常需要纳安级别的一次离子流才可以产生足够多的微量元素二次离子，因此，高亮度、高空间分辨率的离子源和一次离子光学系统是实现高精度微量元素微区原位分析的关键部件之一，其性能决定 TOF-SIMS 的空间分辨率、二次离子的产出效率，从而影响仪器的分析结果。

采用 COMSOL 仿真研究并测试离子源参数对离子束性能影响；采用 SIMION 仿真设计低像差聚光透镜、Wien Filter 和一次离子光学系统（图 3），研制一套高亮度、高空间分辨率离子源和一次离子光学系统（图 4），实现空间分辨率 $< 10 \mu\text{m}$ 、离子流强度 $> 1 \text{ nA}$ 、单一种类的一次离子束。

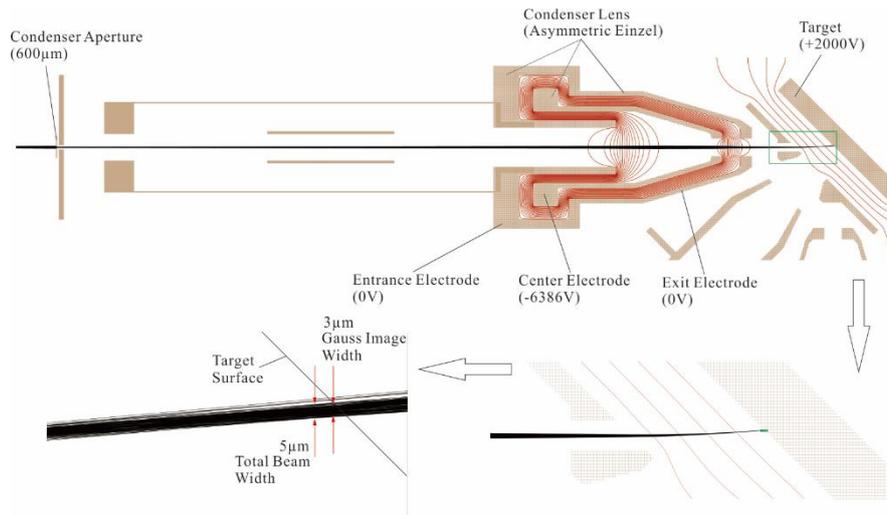


图3 聚光透镜仿真设计

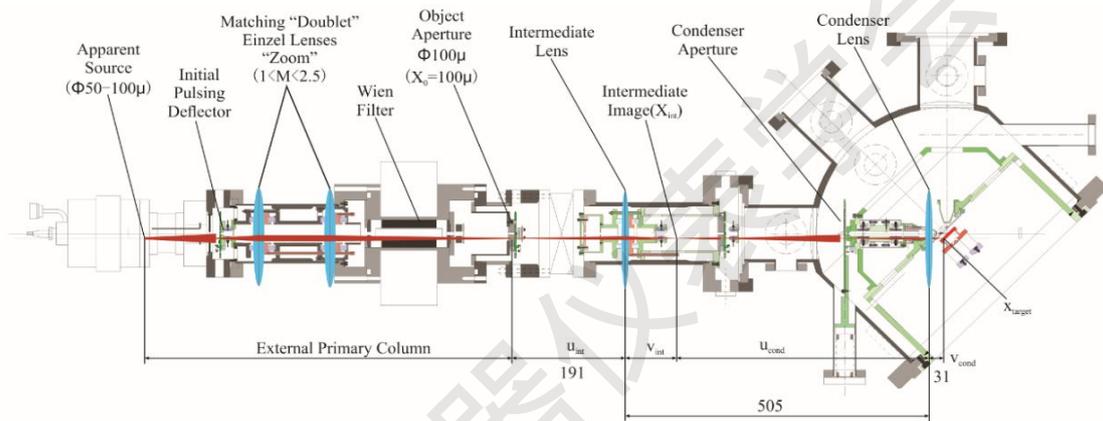


图4 离子源和一次离子光学系统结构图

一次离子束直径通过刀边法的测量结果如图5所示。从图6a中可以看出，没有经过Wien Filter进行离子种类选择时，按照国际纯粹与应用化学联合会对于离子束直径测量的建议，当刀边移动，离子信号的强度在16% - 84%之间变化时，刀边移动距离即为离子束斑的直径，得到所有种类离子束直径和离子流强度分别约为 $6\mu\text{m}$ 和 58nA ；当使用Wien Filter仅允许 O_2^- 离子通过时(图5b)，离子束直径和离子流强度测量结果分别为 $5\mu\text{m}$ 和 5.7nA (图5c)。同时，样品靶在离子流强度约为 5.7nA 的 O_2^- 离子持续撞击10分钟后，将样品靶从真空腔体内取出，使用SEM测量得到离子束直径约为 $5\mu\text{m}$ (图5d)。刀边法和SEM二次电子成像显微观察法测量结果基本相同。

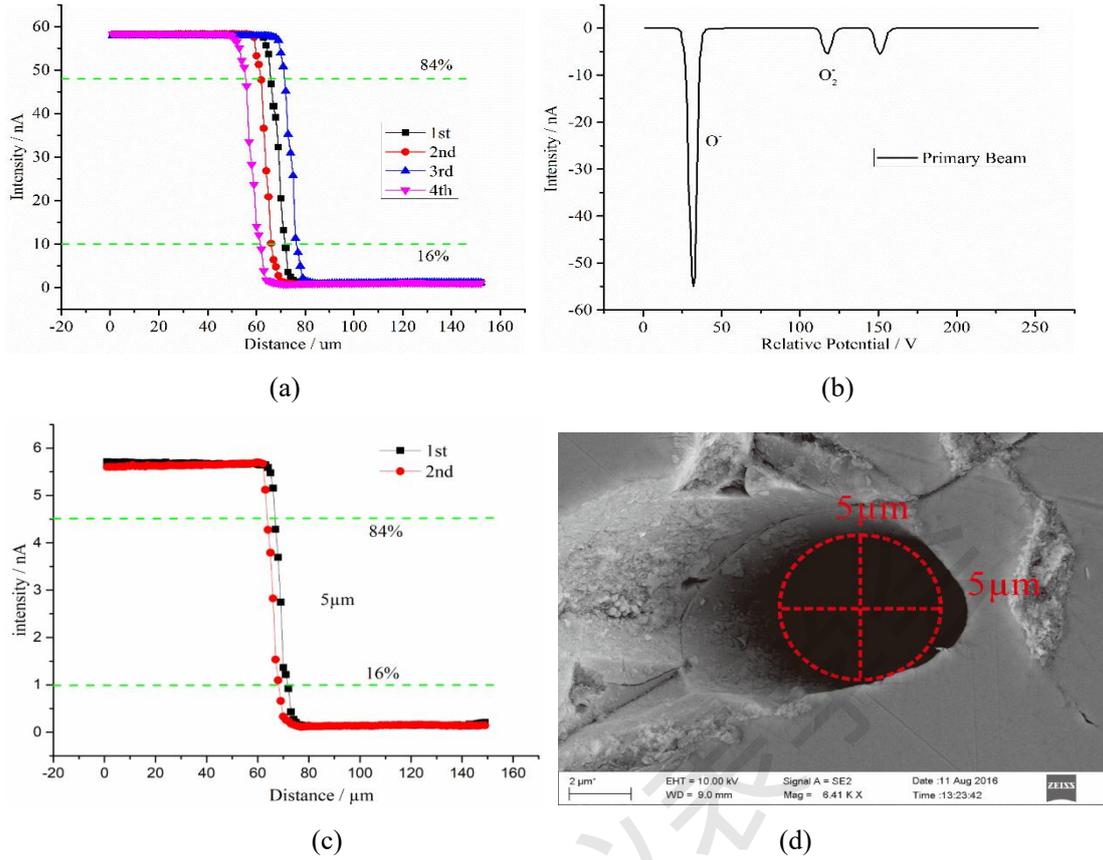


图5 离子源和一次离子光学系统通过刀边法和 SEM 测量离子束直径结果。(a)：刀边法测量未经过 Wien Filter 筛选的离子束直径；(b)：使用 Wien Filter 扫描一次离子束谱图；(c)：刀边法测量 O_2^- 离子束直径；(d) SEM 测量 O_2^- 离子束直径。

对于能量为 E 的离子束，其归一化亮度 β_N 被定义为：

$$\beta_N = \frac{I}{a\Omega E} \quad (1)$$

其中， I 是从区域 a 发射到立体角 Ω 的离子流， E 代表离子能量。由于光束 α_i 在像平面处的半会聚角相对较小，所以 Ω 可以计算为

$$\Omega = \frac{A}{r^2} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\alpha_i} (rd\theta \cdot r \sin\theta d\varphi)}{r^2} = \pi\alpha_i^2 \quad (2)$$

其中， A 是离子束发射方向的球面面积， r 是离子束的球形半径。因此，得出亮度 β_N 的表达式为：

$$\beta_N = \frac{I}{E\pi^2(d_v/2)^2\alpha_i^2} \quad (3)$$

其中， d_v 是离子束在样品表面的直径。根据离子源磁场强度的仿真结果，选用 0.4T 磁场强度为最优磁场设置。

实验结果表明，该系统实现了 O^- 和 O_2^- 离子束直径为 5 μm ，离子流强度分别为 55 nA 和 5.6 nA， O_2^- 离子束能量归一化亮度达 $60 \text{ Am}^{-2}\text{sr}^{-1}\text{V}^{-1}$ ，满足地质样品微区原位、无损、高精度分析需求。通常， O^- 离子束强度是 O_2^- 离子束强度的 3~10 倍，因此本系统与 Coath 和 Long^[27]的一次离子束性能相比，本系统产生的 O^- 的能量归一化亮度高 2 到 6 倍。在实现相

同一次离子束直径的情况下，对比本系统与国际上用于地质分析的大型 SIMS 一次离子束强度，该系统离子流强度是采用 IMS1280 [11]和 SHRIMP II [12]产生一次离子流的 5 倍以上。

1.3 飞行时间质量分析器的研制

离子束溅射电离过程可能产生包括同质异素体、氢化物、氧化物及团簇形式的等重离子，干扰目标离子的测量。典型等重化合物离子如 $^{48}\text{Ca}^+ / ^{48}\text{Ti}^+$ 、 $^{91}\text{Zr}^+ / ^{90}\text{ZrH}^+$ 、 $^{91}\text{Zr}_2\text{O}_3^+ / \text{YbGdO}^+$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9^+ / ^{56}\text{Fe}^+$ 、 $\text{Si}_2^+ / ^{56}\text{Fe}^+$ 。区分同重化合物离子通常要求 TOF-SIMS 具有 2 万以上分辨率。然而，TOF 的分辨率 R 取决于离子光学系统的理论分辨率 R_{an} ，一次离子束的初始脉宽 Δt_p ，检测器的响应时间 Δt_d ，如下式 (4) 所示 [7]：

$$R = \frac{M}{\Delta M} = \left(\frac{1}{R_{an}^2} + 2 \frac{\Delta t_d^2 + \Delta t_p^2}{t_2} \right)^{-1/2} \quad (4)$$

多次/多圈反射 TOF 具有高质量分辨率和单脉冲可获得所有同极性离子的优点，综合考虑用于地质样品微量元素分析 TOF 质量分辨率、质量范围、传输效率和结构复杂性等，项目团队研制出两种 TOF 质量分析器。

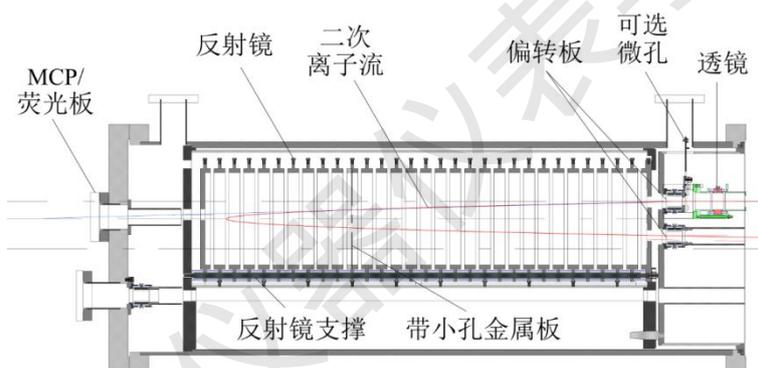


图 6 二阶聚焦反射器的结构示意图

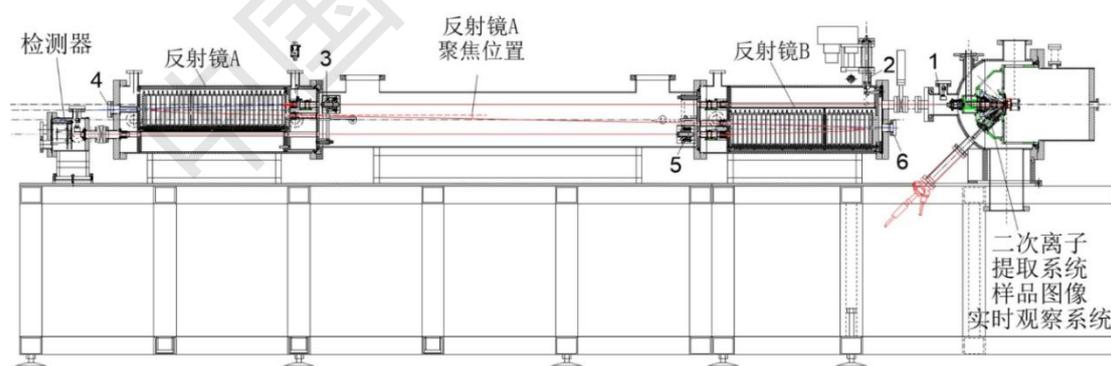


图 7 Z 形双反射 TOF 质量分析器的结构图

(1) 研制 Z 形双反射二阶聚焦 TOF 质量分析器，采用无栅网二阶反射器，减少二次离子在飞行过程中的损失，提高二次离子的传输效率 (图 6)，采用 Z 形双反射二阶聚焦反射器，极大的延长了离子的有效飞行距离，提高了质量分辨率，增大了质量范围 (图 7)。测试表明，该 TOF 分析器实现了较高的锆石稀土元素离子计数，质量分辨率 $R > 20000$

(FWHM)，质量范围达到了 1-300，实现对地质样品微量元素的分析。

(2) Niehuis 和 Schueler 分别采用双级均匀场和静电扇形场的反射式 TOF^[13, 14]，有效补偿了离子初始能量的不利影响，提高了离子光学系统分辨率 R_m ，这两种分析器类型广泛应用于商品化 TOF-SIMS 中。一次离子束的初始脉宽 Δt_p 成为制约 TOF-SIMS 分辨率的主要因素，动态电场 Bunching 方法可以将离子束脉宽 Δt_p 压缩至 1 ns 以下，TOF-SIMS 分辨率可以提高至 10000 以上^[15]。然而，该方法会导致离子溅射产率降低，离子束斑变大，对成像分析是极为不利。

多次反射飞行时间质谱 (MR-TOF) 也属于反射式 TOF 分析器，分为扇形场^[16]和平面反射场^[17]两种类型，可以在有限空间内将离子飞行路径折叠成百上千次，分辨率达到 10 万以上。由于飞行时间通常达到 ms 级，MR-TOF 分析器可以在长达几十 ns 的一次离子束脉宽条件下实现获得高的质量分辨率和灵敏度。Ishihara 和 Ebata 等人发展了一种小型的扇形场多次反射 MULTUM-SIMS，大小为 480 mm×380 mm。离子飞行 800 圈后，质谱分辨率超过 23000^[18]。然而，这种“闭环”结构导致质量范围随着飞行圈数急剧收缩，导致高分辨下难以实现同位素分布的测量。

项目组发展了一种高分辨多次反射飞行时间二次离子质谱 (MR-TOF-SIMS)。采用平面多次反射技术，将单圈多次反射后离子飞行距离增大至 4 m，在少量飞行圈数后可获得高的质量分辨率和宽的质量范围。设计正交引入/引出偏转器，消除了边缘场效应并实现了离子能量过滤，提高了质谱分辨率。MR-TOF-SIMS 仪器由 10 keV O₂⁻离子源、离子传输系统、多次反射质量分析器 (MR-TOF) 组成 (图 8)，离子束沿与电离腔室法线成 45°方向入射至样品靶面，产生的二次离子经过提取后进入离子传输系统。离子在准直后被注入至 MR-TOF 分析器中测量质荷比 m/z 。MR-TOF 分析器包括一组旋转对称分布的正交引入和引出偏转器，一对平面对称的反射镜组 1#和反射镜组 2#，以及位于两组反射镜之间的周期透镜。离子在两组反射镜之间往复反射，循环的圈数通过离子门 IG2 进行控制。当 IG2 处于低电平时，离子不发生偏转，MR-TOF-SIMS 工作于单圈的高通量模式；反之，当 IG2 处于高电平时，MR-TOF-SIMS 工作于多圈的高分辨模式。单圈和多圈飞行模式分别用于高通量和高分辨模式。在 15 ns 脉宽的 10 keV O₂⁻离子束溅射电离锆石样品时，质谱的锆同位素分辨率超过 30000，有效消除了样品表面有机烃类污染物对锆同位素测量的干扰。

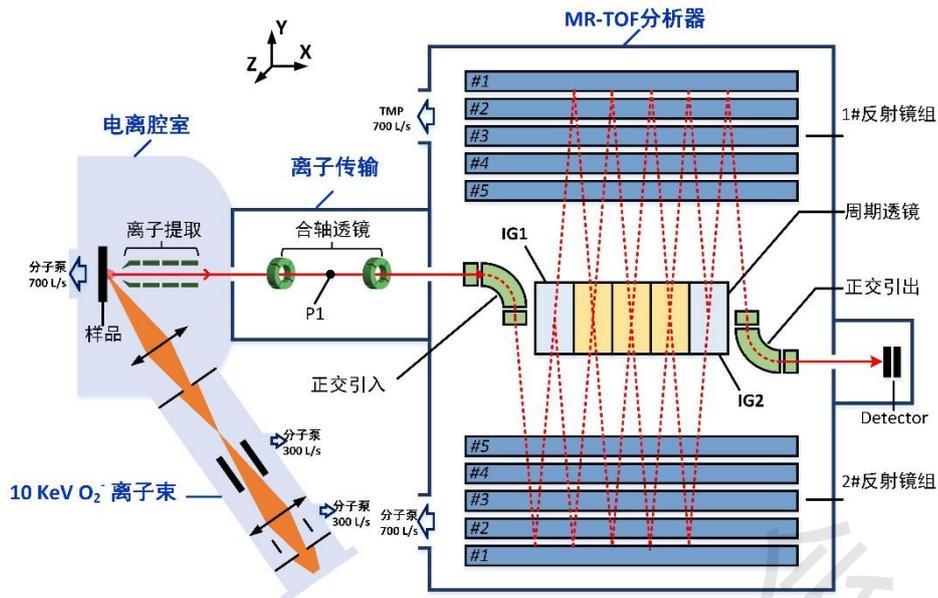


图 8 多次反射 MR-TOF-SIMS 结构原理图

1.4 中性粒子飞秒激光后电离技术研究

SIMS 分析样品时溅射产生的粒子以中性为主，二次离子仅占 $10^{-5} \sim 10^{-1}$ ，且二次离子的溅射产率与原子序数、电离电势及亲合势有关，受基体的影响其变化范围可达 4 个数量级，从而影响元素定量分析精度。二次中性离子后电离（SNMS）主要分析一次离子束溅射出来的中性粒子，不受样品表面基体影响，不同元素的中性粒子产率变化范围很小，具有提高检测效率、缩短离子溅射时间、减少样品损耗、提高定量分析精度的潜力。

飞秒激光后电离系统原理图如图 9。一次离子束轰击到样品表面，产生二次离子被离子光学提取系统提取出来，而溅射出来的中性粒子则以等离子体羽的形式以一定的初速度离开样品表面，经过一段延时，通过飞秒激光电离成离子。

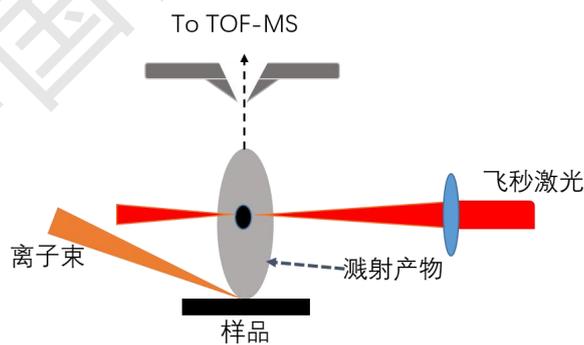


图 9 中性粒子飞秒激光后电离系统的原理图

通过控制飞秒激光的时序、能量、引入位置，分析了铅、银、铜和锆石等样品，得出谱图如图 10、11。图中看出飞秒激光后电离系统提高了对铅、银、铜等金属的电离效率，信号强度增强 170 倍以上，提高了仪器灵敏度和质量分辨率。实现了对锆石 TEMORA 2 的高效率电离，对+1 价离子信号增强约 2 - 10 倍，并电离出+2 价离子，信号强度约为+1 价离子信号的 1 - 10 倍，表明在此系统下，锆石的稀土元素+2 价离子信号较强，可分析+2 价同位

素/元素谱图来实现稀土元素的定量分析。研究了离子源溅射中性粒子在二次离子提取系统轴线上的空间分布，结果表明其空间分布满足麦克斯韦分布方程，对二次离子分布具有参考意义。

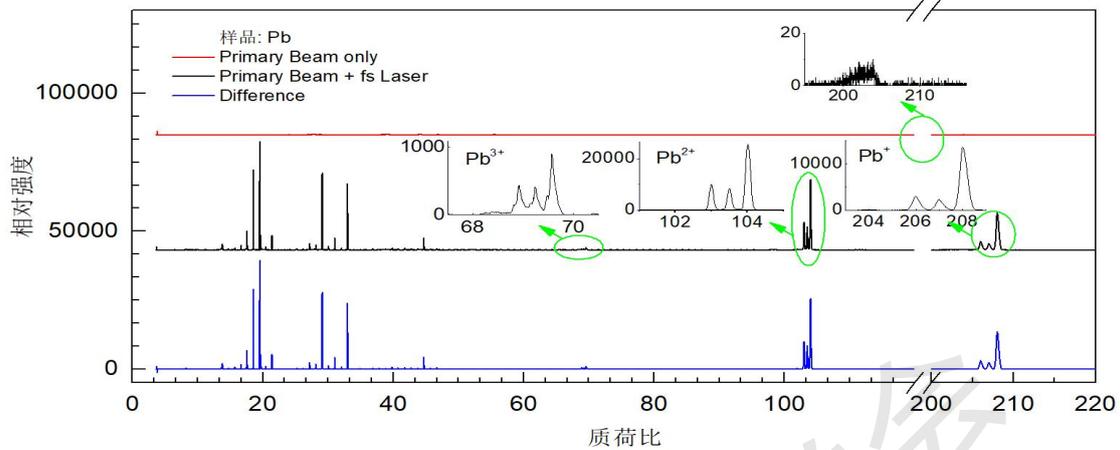


图 10 飞秒激光后电离系统分析 Pb 样品得出谱图

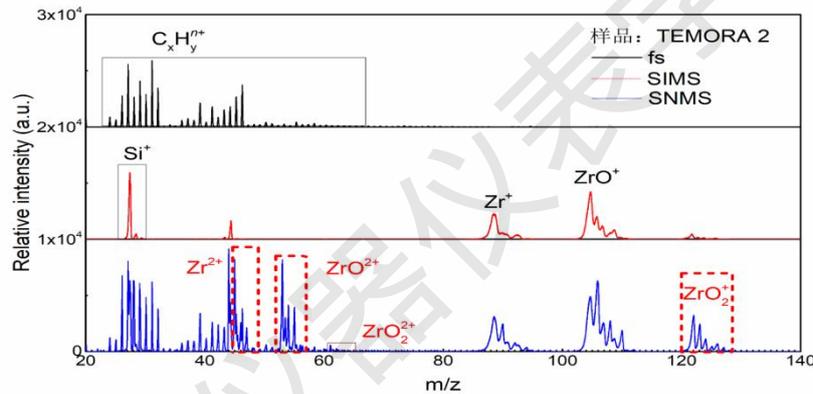


图 11 飞秒激光后电离系统分析 TEMORA 2 谱图

2 飞行时间二次离子质谱仪的性能测试及应用

2.1 两次反射 TOF-SIMS 性能测试

将项目研制的离子源和一次离子光学系统^[10]、高分辨 TOF 质量分析器^[19]、中性粒子飞秒激光后电离系统等核心部件集成，研制出用于两次反射 TOF-SIMS 仪器^[19]（图 12），测试该仪器性能指标如下：质量分辨率 $R = 21720$ (FWHM) ($m/z = 228$)，空间分辨率达到 $5 \mu\text{m}$ ，质量范围为 1 - 350，质量精度优于 100 ppm，长期质量稳定度优于 20 ppm，检测限达到 0.2 ppm，稀土元素 (NIST610) 分析精度优于 10%，仪器整体达到国际先进水平，满足对地质样品微量元素分析需求。



图 12 用于地质样品微量元素分析的 TOF-SIMS

采用研制的 TOF-SIMS 建立了锆石稀土元素和 Ti 元素分析方法，实现了对锆石稀土元素和 Ti 元素含量的准确测量。开展了 TOF-SIMS 锆石稀土元素的应用研究，以锆石标准样品 M257 为稀土元素和 Ti 元素标准，分析 TEMORA 2 和 91500，获得了 TEMORA 2 球粒陨石归一化稀土元素配分模式（图 13），与前人分析结果基本接近。开展了 TOF-SIMS 锆石 Ti 温度计在地质上的应用，获得了 TEMORA 2 中 Ti 元素的含量，计算获得的锆石结晶温度和其地质特征吻合。结果表明，研制的 TOF-SIMS 实现了地质样品近乎无损的高空间分辨率、高灵敏度的微区原位分析，满足地质样品微量元素微区原位分析的需求，为珍贵样品/复杂样品分析提供了新的技术手段。

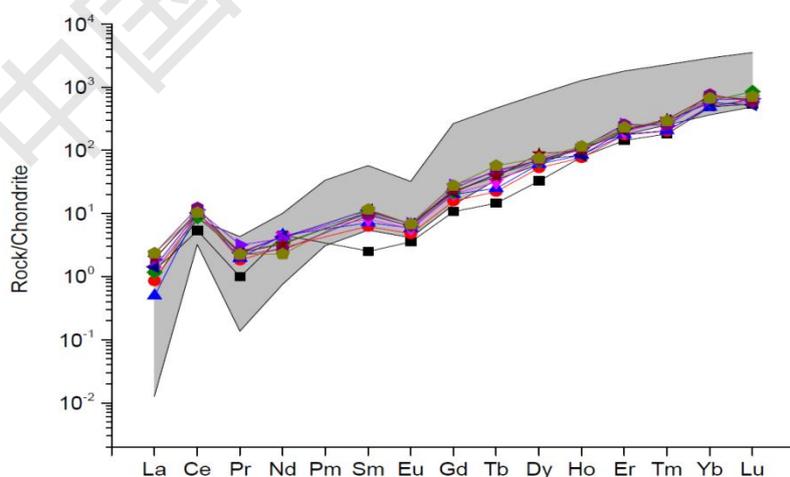


图 13 TEMORA 2 稀土元素配分模式（灰色区域为前人[20]分析结果，彩色线条为研制 TOF-SIMS 仪器分析结果）

2.2 多次反射 TOF-SIMS 性能测试

MR-TOF-SIMS 仪器装置实物图如图 14 所示,质谱分析器的大小为 $1\text{ m} \times 0.6\text{ m} \times 0.3\text{ m}$ 。仪器主腔室真空由 700 L/s 分子泵维持,真空度达到 $2 \times 10^{-7}\text{ Pa}$,多次反射质谱分析器的真空由 2 个 700 L/s 分子泵维持,真空度达到 $3 \times 10^{-7}\text{ Pa}$ 。主腔室和多次反射质谱分析器的真空之间由插板阀分隔,便于仪器维护。

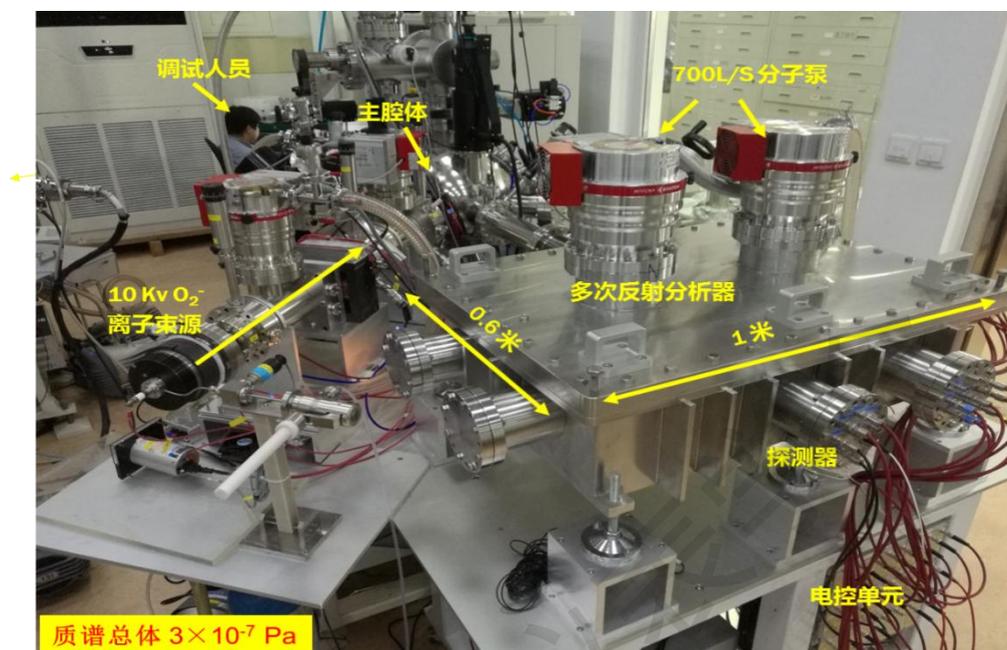


图 14 多次反射 MR-TOF-SIMS 仪器实物图

利用 MR-TOF-SIMS 溅射分析了锆石标准样品 TEMORA 2。10 keV O_2^- 离子脉宽 15 ns, 重复频率在 $0.1 \sim 10\text{ kHz}$ 可调节, 分别在单圈和 22 圈条件下获得了锆石的质谱图。单圈时, 离子束脉冲频率 5 kHz, 质谱累积 10 s, 分辨率仅 2350, 无法区分 Zr 同位素的质量干扰峰 (图 15a)。22 圈时, 离子束频率 500 Hz, 质谱累积 3600 s, 分辨率达到 30000 (图 15b), 有效区分了 Zr 同位素峰旁边出现的多种质量干扰峰, 例如 ^{92}Zr 同位素峰附近存在 $^{91}\text{ZrH}^+$, $^{90}\text{ZrH}_2^+$, C_7H_8^+ , $^{13}\text{CC}_6\text{H}_7^+$ 质量干扰峰。高质量分辨的 MR-TOF-SIMS 可以有效消除化学干扰, 提高同位素测量准确性。

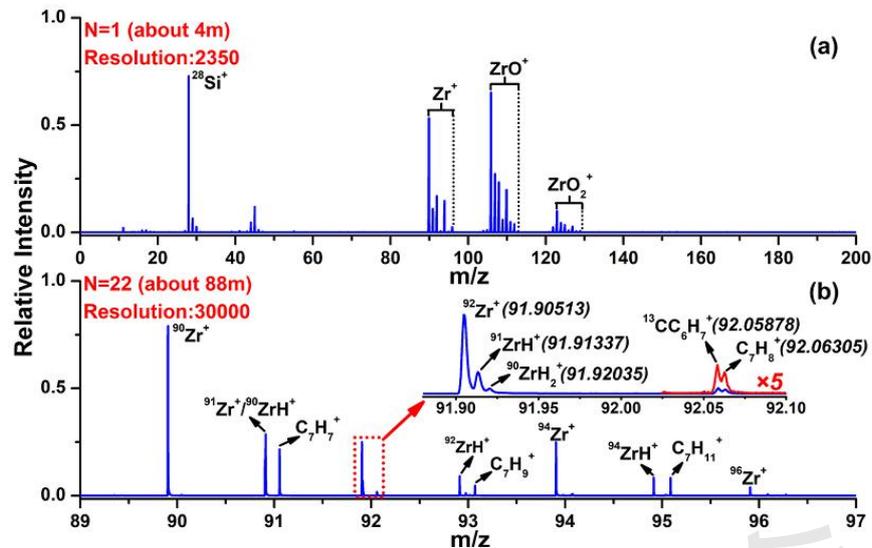


图 15 MR-TOF-SIMS 仪器分析锆石样品 (TEMORA 2) 的质谱图

3 讨论

SIMS 在半导体、海洋和矿产资源、新能源、核工业、宇宙科学和生命科学等关乎国家经济和国防安全的领域中不可替代。然而，目前此类仪器被国外垄断，是我国被“卡脖子”的高端质谱仪器。近年来，我国经济呈现持续、快速和高质量发展的趋势，各领域对 SIMS 的需求增长显著，近期国际形势复杂多变，世界正经历百年未有之大变局，为防范部分国家凭借垄断优势对我国进行技术封锁，从而威胁我国相关领域的发展，研制国产化的 SIMS 迫在眉睫。TOF-SIMS 和核心部件的研制，填补了该领域仪器和部分核心部件研制的空白，为自主研制 TOF-SIMS 奠定了理论基础和技术基础。

参考文献:

- [1]Nier, K.A., *The Development of Mass Spectrometry in the Earth and Planetary Sciences*, in *The Encyclopedia of Mass Spectrometry*. 2016, Elsevier: Boston. p. 222-230.
- [2]Clement, S. and W. Compston. *SIMS at high sensitivity and high mass resolution*. in *Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS VII*. 1990. John Wiley & Sons.
- [3]Wilde, S.A., et al., *Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago*. *Nature*, 2001. 409(6817): p. 175-178.
- [4]Compston, W. and R.T. Pidgeon, *Jack Hills, evidence of more very old detrital zircons in Western Australia*. *Nature*, 1986. 321(6072): p. 766-769.
- [5]Che, X., et al., *Age and composition of young basalts on the Moon, measured from samples returned by Chang'e-5*. *Science*, 2021. 374(6569): p. 887-890.
- [6]Long, T., et al., *Constraining the formation and transport of lunar impact glasses using the ages and chemical compositions of Chang'e-5 glass beads*. *Science Advances*, 2022. 8(39): p. eabq2542.
- [7]Stephan, T., *TOF-SIMS in cosmochemistry*. *Planetary and Space Science*, 2001. 49(9): p. 859-906.
- [8]A. F. A. Marques, S.D.S., R. N. S. Sodhi, *Determining major and trace element compositions*

- of exposed melt inclusions in minerals using ToF-SIMS*. Surface & Interface Analysis, 2010(43): p. 436-442.
- [9]Chehreh Chelgani, S. and B. Hart, *TOF-SIMS studies of surface chemistry of minerals subjected to flotation separation – A review*. Minerals Engineering, 2014. 57: p. 1-11.
- [10]Long, T., et al., *High spatial resolution and high brightness ion beam probe for in-situ elemental and isotopic analysis*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B:Beam Interactions with Materials and Atoms, 2018. 419: p. 19-25.
- [11]Liu, Y., et al., *Precise U-Pb zircon dating at a scale of <5 micron by the CAMECA 1280 SIMS using a Gaussian illumination probe*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011. 26(4): p. 845-851.
- [12]Liu, D., et al., *Comparative zircon U–Pb geochronology of impact melt breccias from Apollo 12 and lunar meteorite SaU 169, and implications for the age of the Imbrium impact*. Earth and Planetary Science Letters, 2012. 319-320: p. 277-286.
- [13]Niehuis, E., et al., *High mass resolution time-of-flight secondary ion mass spectrometry. Application to peak assignments*. Surface and Interface Analysis, 1989. 14(3): p. 135-142.
- [14]Schueler, B., P. Sander, and D.A. Reed, *A time-of-flight secondary ion microscope*. Vacuum, 1990. 41(7): p. 1661-1664.
- [15]Niehuis, E., et al., *Design and performance of a reflectron based time-of-flight secondary ion mass spectrometer with electrodynamic primary ion mass separation*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1987. 5(4): p. 1243-1246.
- [16]Shimma, S., et al., *Miniaturized high-resolution time-of-flight mass spectrometer MULTUM-S II with an infinite flight path*. Analytical chemistry, 2010. 82 20: p. 8456-63.
- [17]Kreim, S., F. Wienholtz, and R.N. Wolf, *Multi-Reflection Time-of-Flight Mass Separation and Spectrometry*. Nuclear Physics News, 2014. 24(2): p. 20-23.
- [18]Ebata, S. and M. Ishihara, *Development of an Ultra-High Performance Multi-Turn TOF-SIMS/SNMS System "MULTUM-SIMS/SNMS"*. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2013. 24(2): p. 222-229.
- [19]Long, T., et al., *Design, construction and performance of a TOF-SIMS for analysis of trace elements in geological materials*. International Journal of Mass Spectrometry, 2020. 450: p. 116289.
- [20]Watts, K.E., et al., *Chemical abrasion-SIMS (CA-SIMS) U-Pb dating of zircon from the late Eocene Caetano caldera, Nevada*. Chemical Geology, 2016. 439: p. 139-151.