

L'ESPECTROMETRIA DE MASSES APLICADA A LA CARACTERITZACIÓ DE MATERIALS

A.Figueras, J.Rivera, X.Huguet, F.Ventura, J.Caixach, I.Espadaller, F.Guillena i M.Guerra.

Laboratori d'Espectrometria de Masses. C.S.I.C

RESUM

En aquest article hom preten revisar en primer lloc, els principis de funcionament d'un espectròmetre de masses així com els principals desenvolupaments experimentals que aquesta tècnica ha assolit en l'actualitat.

Per aquesta raó hom discutirà sobre diferents fonts d'ionització tant clàssiques (impacte electrònic, ionització química...) com d'altres dissenyades per a analitzar materials no volàtils. El concepte d'espectròmetre de doble enfocament també serà revisat. Hom introduirà els principis bàsics que permeten d'obtenir les anàlisi SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) i els anomenats "ion imaging". Ha meregut una atenció especial la disposició FAB-CAD-MIKES (Fast Atom Bombardment - Collision Activated Decay- Mass Analysed Ion Kinetic Energy Spectrometry). També seran presentades algunes experiències realitzades amb aquestes tècniques.

ABSTRACT

This paper reviews firstly the basis of a mass spectrometer and the main experimental developments reached by this technique up to now. Different classical ionization sources (such as electron impact, chemical ionization) and those developed for the analysis of non volatile materials as well as the concept of double focalization mass spectrometer will be discussed. Furthermore the principles of S.I.M.S. analysis and ion imaging, will be considered. Special attention will be devoted to the joint application of F.A.B.-C.A.D.-M.I.K.E.S. techniques. Finally, some experiences carried out with these techniques are reported.

INTRODUCCIÓ

L'espectrometria de masses es una tècnica analítica que ha esdevingut extraordinàriament útil en un gran nombre de camps que abasten des de la física de superfícies a la biologia i a la química orgànica.

Les necessitats específiques de cadascun d'aquests camps han impulsat el desenvolupament d'instruments concebuts per a la realització d'experiències molt determinades. Aquesta interdisciplinarietat ha provocat una enorme avanç en el desenvolupament instrumental de l'espectrometria de masses en totes les seves vessants.

Un exemple palès el constitueix l'enorme quantitat d'articles que sobre aquest tema s'estan publicant internacionalment en revistes especialitzades. Per un altra part la selva d'acrònims entre la que ens movem els espectrometrists de masses, que cada vegada s'està fent més i més grossa, confirmen aquest fet.

Els autors d'aquest article pretenen aclarir els conceptes fonamentals en que es basa l'espectrometria de masses així com els desenvolupaments experimentals que han estat i són els més emprats.

MÈTODES EXPERIMENTALS

La interacció d'un feix primari amb el material a caracteritzar dona lloc a un feix secundari que una vegada analitzat ens permetrà d'extreure'n la informació. Aquest procés ve simbolitzat a la figura 1:

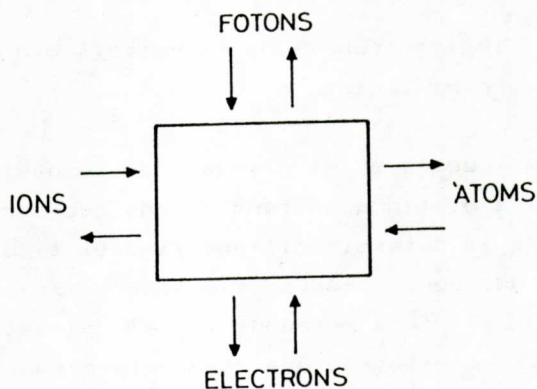


Figura 1

Qualsevol combinació de la fletxa que entra al quadrat amb una altra que en surti determina una tècnica experimental diferent amb unes característiques específiques. El nombre de mètodes experimentals pot encara incrementar-se mitjançant la substitució del feix primari per l'escalfament de la mostra o l'aplicació d'un camp magnètic molt potent.

L'espectrometria de masses queda definida per un feix secundari constituït per ions mentre que el primari és funció del tipus de cambra d'ionització.

ESPECTROMETRIA DE MASSES

L'anàlisi del feix secundari ha de basar-se en dues de les característiques fonamentals que el determinen :

- a) estat de càrrega elèctrica,
- b) relació massa/càrrega (m/q) dels ions que el constitueixen.

L'espectrometria de masses permet de determinar aquestes dues característiques.

Un espectròmetre de masses està constituït per tres unitats

bàsiques:

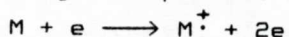
- 1) Font d'ions.
- 2) Separació dels ions en funció de la relació m/q.
- 3) Detecció del corrent iònic.

D'una forma general, el tipus de compost que hom vol analitzar determina el tipus de font d'ions que serà usada mentre que la qualitat de la determinació ens fixa el tipus de separació de masses requerida. Seran camps elèctrics i/o magnètics que, interactuant amb el feix secundari, en permetran l'anàlisi. Aquests camps estan limitats a una zona determinada de l'espai i fixen els elements d'òptica iònica que són la base de l'espectrometria de masses.

La detecció del corrent iònic s'aconsegueix amb tècniques convencionals com la copa de Faraday o el multiplicador d'electrons. En el cas d'ions de massa alta, el baix rendiment de l'emissió d'electrons secundaris en fer impacte sobre el primer díode pot ésser defugit mitjançant un procés de post-acceleració. L'estudi de fenòmens molt ràpids ha conduït a l'interès en la detecció simultània de tots els ions produïts per la font. Això ha comportat la recerca de solucions molt enginyoses, com la col·lecció dels ions sobre un multiplicador d'electrons "channelplate" acoblat a una matriu de fotodiodes.

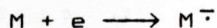
Font d'ions

L'espectrometria de masses més estesa fins ara correspon a la de productes orgànics volàtils. El feix primari ve constituït per un feix d'electrons accelerats per una diferència de potencial compresa entre 70 i 100 V. L'impacte entre els electrons i la mostra en fase gasosa provoca reaccions del tipus:



on M simbolitza una molècula del producte analitzat i $M^{\cdot+}$ és l'ió radical molecular, carregat positivament.

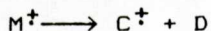
El procés alternatiu de captura d'un electró per donar lloc a un ió radical negatiu és menys probable i aniria simbolitzat per



L'energia transferida per l'electró accelerat a la molècula durant el procés de xoc és normalment superior al potencial d'ionització. Aquest excés d'energia queda acumulat dins l'ió molecular i pot ésser emprat en la ruptura d'un o més enllaços. En termes generals, l'ió molecular pot dissociar-se per eliminació d'un radical



o per la pèrdua d'una molècula



Els ions A^{\dagger} i C^{\dagger} poden repetir els processos de dissociació en funció de l'energia interna que hagin acumulat. Aquestes reaccions justifiquen la gran riquesa d'ions que apareix en un espectre de masses obtingut amb aquest mètode. La font d'ions per impacte electrònic (1) és esquematitzada a la figura 2.

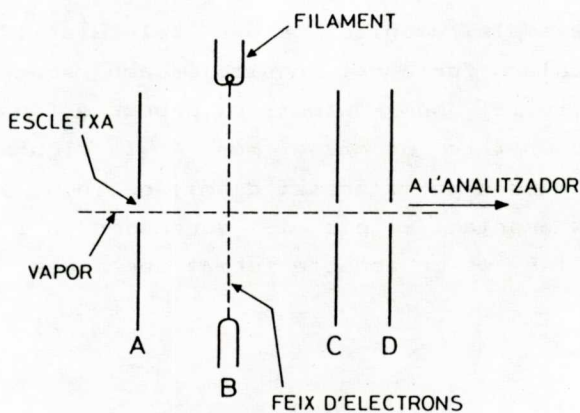


Figura 2

La mostra vaporitzada és introduïda dins la font d'ions a través d'un petit forat situat sobre l'elèctrode A. Posteriorment és sotmesa al feix d'electrons i es produïx la ionització segons les reaccions analitzades abans. A fi d'incrementar l'eficiència de la font, de vegades s'incorpora un camp magnètic a la zona B per tal que el feix electrònic segueixi una trajectòria helicoidal. En incrementar el recorregut lineal, hom augmenta la probabilitat de xoc amb les molècules del producte i, per tant, la intensitat del feix secundari emergent. La col·lecció dels ions positius s'aconsegueix gràcies a una petita diferència de potencial aplicada entre els elèctrodes A i C. Posteriorment són fortament accelerats per una diferència de potencial entre C i D (normalment alguns KV). Una vegada extrets i accelerats, hom pot procedir a la seva anàlisi.

Hi ha bastants productes orgànics que amb aquest mètode d'ionització no donen ió molecular. La seva inestabilitat sota impacte electrònic dificulta, per tant, llur anàlisi. Per això, hom proposà un altre sistema, anomenat ionització química (2). El principi d'aquesta font és el mateix que hem estat tractant fins ara, amb la diferència que hom introdueix dins la font un gas reactiu (per exemple, amoníac de pes molecular 17). La reacció dels ions moleculars fortament inestables amb aquest gas establetzen l'abducte, i hom detecta el producte final de reacció, normalment a 17 unitats de massa més. A la figura 3 presentem l'espectre de masses de l'acetat d'amil obtingut per ionització química amb gas amoníac. El pic 131 correspon a l'ió molecular, mentre que el 148 és un abducte format per aquest ió amb el gas reactiu.

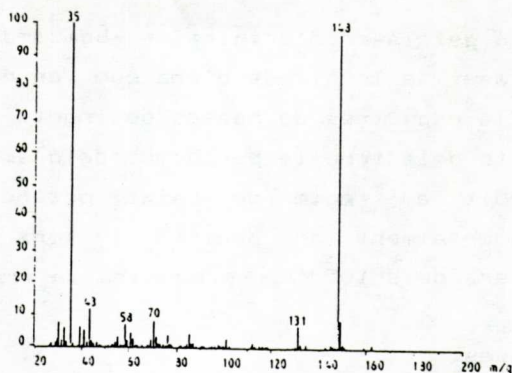


Figura 3

Els mètodes d'ionització adients als materials no volàtils estan inclosos en el que hom coneix com a tècniques d'ionització suaus ("soft ionization"). Les partícules que constitueixen el feix primari poden ésser:

- fragments ràpids de fissió provinents del ^{252}Cf (3),
- ions (que donarà lloc a la tècnica SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry) (4) (5),
- àtoms (que donarà lloc a la tècnica FAB: Fast Atom Bombardment) (6),
- fotons (que donarà lloc a la tècnica LD: Laser Desorption) (7).

En el primer tipus de font es dipositen uns 30 microlitres de solució que contenen de l'ordre de 1 g/l de mostra sobre una capa prima d'alumini d'uns 1.5 μm de gruix. En col·locar aquest conjunt dins la trajectòria dels fragments de fissió del ^{252}Cf , que tenen una energia de l'ordre dels Mev, són desorbitats ions i neutres des de la superfície de la làmina.

La caracterització de materials també ha estat acomplida per processos d'erosió mitjançant el bombardeig de les superfícies de les mostres amb feixos iònics (SIMS) o neutres (FAB). Les espècies iòniques desorbitades són posteriorment analitzades per espectròmetres de masses convencionals. Aquestes dues tècniques d'ionització seran posteriorment discutides amb més profunditat.

La dessorció per làser s'origina en bombardejar la superfície amb fotons làser de longituds d'ona que van des l'ultraviolat a l'infraroig. Els espectres de masses obtinguts no són qualitativament diferents dels trobats per bombardeig amb partícules. El material dessorbit en règim de baixa potència (10^8 W/cm²) consisteix fonamentalment en neutres i ions moleculars. En depassar la barrera dels 10^9 W/cm² predomina la fragmentació.

Separació de masses.

El primer espectròmetre de Dempster (8) era de focalització simple. Els ions positius eren deflectits 180° per un camp magnètic B, vegeu la figura 4.

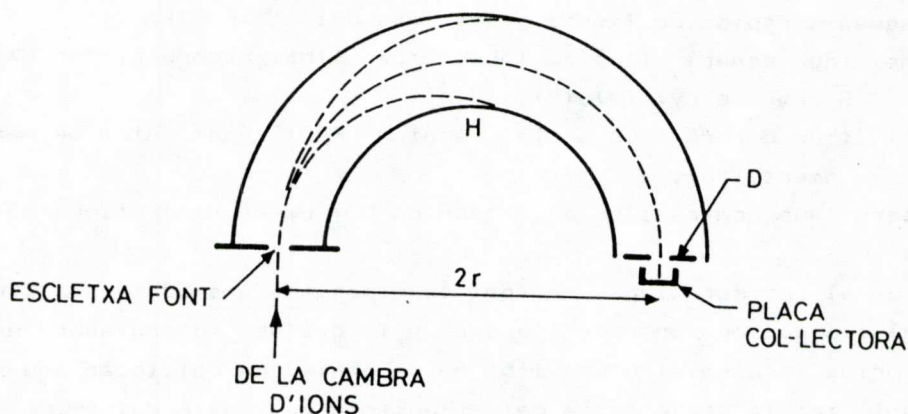


Figura 4

Els ions produïts a la font són extrets i accelerats per un voltatge V i penetren posteriorment a una zona de l'espai on regna un camp magnètic B . Si el radi mitjà de la deflexió l'indiquem per r , consideracions elementals ens determinen que l'única massa que passaria fins al col·lector final seria aquella

que complís:

$$m/q = B^2 r^2 / 2V.$$

Per a aconseguir la detecció de totes les masses presents, caldrà variar el valor del camp magnètic a V constant (escombratge magnètic) o bé variar la tensió d'extracció V a camp magnètic constant (escombratge de tensió). Si bé ambdues opcions són correctes, els aparells convencionals acostumen a treballar amb escombratges magnètics.

Un problema que comporta aquesta disposició experimental és la limitació en el poder de resolució en massa ($R = m / \Delta m$). La dispersió en energia que tenen els ions provinents de la font genera aberracions cromàtiques que afegides a les associades a la divergència del feix poden disminuir, d'una manera dràstica, el valor d'aquella magnitud. Una solució parcial d'aquest últim problema ens serà donada per la disminució de la mida dels diaframes i, per tant, del retallament de la mida física del feix. Evidentment, això comporta una pèrdua important de sensibilitat.

L'impacte de la dispersió energètica dels ions en la resolució en massa pot ésser també defugit implantant un sector electrostàtic abans del magnètic. El camp elèctric fa una funció de discriminació de velocitats. Col·locant un diafragma entre ambdós sectors, serà definit un feix amb una banda de velocitats molt determinada. Hom realitzarà l'anàlisi de masses posterior mitjançant un sector magnètic.

L'acoblament en forma de tàndem del sector elèctric amb el magnètic condueix a instruments d'alta resolució en massa ($R=100.000$) amb correcció en segon ordre de la dispersió en direcció i velocitat. És el que hom coneix com a espectròmetres de doble focalització.

A la figura 5 presentem la disposició experimental d'un espectròmetre de masses de doble enfocament (9) amb :

l'_e = distància entre l'objecte i l'entrada del camp electrostàtic.

l''_e = distància entre la sortida del camp electrostàtic i la primera imatge de l'esletxa

l'_m = distància entre la imatge intermitja de l'esletxa i l'entrada al camp magnètic.

l''_m = distància entre la sortida del camp magnètic i la imatge final de l'esletxa d'entrada.

ϕ_e = angle del sector electrostàtic.

ϕ_m = angle del sector magnètic.

ϵ'_e = angle del raig mitjà amb la normal a l'entrada del camp magnètic.

ϵ''_e = angle del raig mitjà amb la normal a la sortida del camp magnètic.

$$\Delta = l''_e + l'_m$$

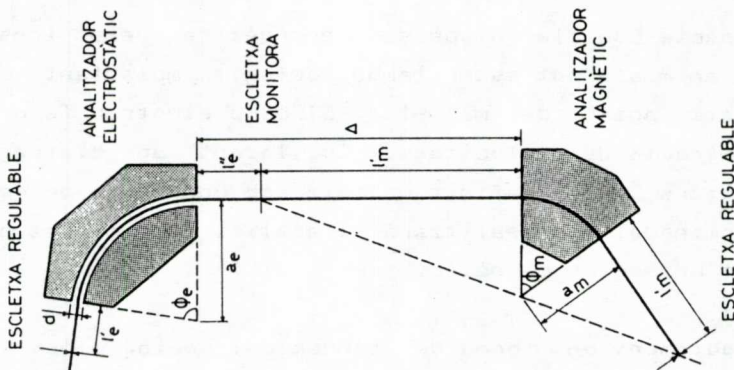


Figura 5

Considerem un feix d'ions que surt del punt objecte. Sigui α_e la dispersió en direcció d'un raig (angle format pel raig considerat i el raig mitjà); sigui β la dispersió en velocitat (les velocitats dels ions són compreses entre v_0 i $v_0 (1 + \beta)$). El desplaçament lateral d'aquest raig y_0 (amb dispersions α_e i β) respecte al raig mitjà, mesurat a una distància l''_a de la sortida del camp magnètic, pot ésser expressat per un desenvolupament en sèrie (9):

$$y_0 = a_m (B_1 \alpha_e + B_2 \beta + B_{11} \alpha_e^2 + B_{12} \alpha_e \beta + B_{22} \beta^2) + \text{termes d'ordre superior}$$

on a_m és el radi de la trajectòria mitjana dins l'analitzador magnètic. Les expressions dels coeficients són molt complicades i depenen dels paràmetres geomètrics indicats a la figura anterior.

La focalització corregida en segon ordre, tant en les velocitats com en direcció, serà assolida si hom imposa les següents condicions:

$$B_1 = 0 \quad B_2 = 0 \quad B_{11} = 0 \quad B_{22} = 0.$$

Qualsevol disseny d'un espectròmetre de masses de doble enfocament ha de complir aquestes equacions.

La ressonància ciclotró, les òptiques iòniques quadrupolars i el temps de vol són altres mètodes de separació de masses. Menys el quadripol, que és usat rutinàriament en l'acoblament CG/MS (cromatografia de gasos/espectrometria de masses), els altres tipus de separadors tenen un caire més experimental i no són ni de bon tros tan emprats com els sectors elèctrics i/o magnètics.

ESPECTROMETRIA DE MASSES D'IONS SECUNDARIS (SIMS)

La interacció d'un ió dotat d'una energia de l'ordre dels

KeV en un sòlid provoca l'emissió d'ions monoatòmics, agregats ("clusters") en forma iònica o neutra, electrons i fotons. La informació aportada per la tècnica de SIMS s'extreu de l'anàlisi per espectrometria de masses del feix d'ions secundaris.

La tècnica d'ionització que hom usa normalment correspon a les que hem anomenat "suaus". El feix primari és iònic. Els aparells amb més altes especificacions van equipats amb sistema de separació de masses que inclouríem amb les de doble focalització (sector electrostàtic i magnètic en tàndem) mentre que la detecció iònica es fa amb mètodes convencionals.

El procés d'erosió d'un sòlid elemental (format per un sol tipus d'àtoms) ha estat ben explicat per Sigmund (10) mitjançant una teoria de col·lisions binàries. Les dependències correctes del coeficient de "sputtering" S (nombre de partícules secundàries emeses per ió primari incident) dels paràmetres que defineixen l'experiment (energia, angle de bombardeig, pes molecular...) permeten de suposar que el model s'aproxima a la realitat. Els valors típics de S dels materials monoatòmics estan compresos entre 1 i 10.

Amb els sòlids no monoatòmics, la teoria no està tant ben establerta. Apareixen nitidament efectes d'erosió preferencial i de modificació en la composició inicial atribuïts a l'enriquiment de la superfície en l'element de coeficient d'erosió més feble.

Un punt que cal comentar és la diferenciació que hom efectua entre la profunditat de penetració P de l'ió primari fins que queda implantat dins del sòlid i el gruix E de la capa superficial emissora d'ions. Clarament el valor d' E és inferior a P i, per tant, la informació que aquesta tècnica ens dona es limita a les capes atòmiques contingudes dins E (vegeu la figura 6).

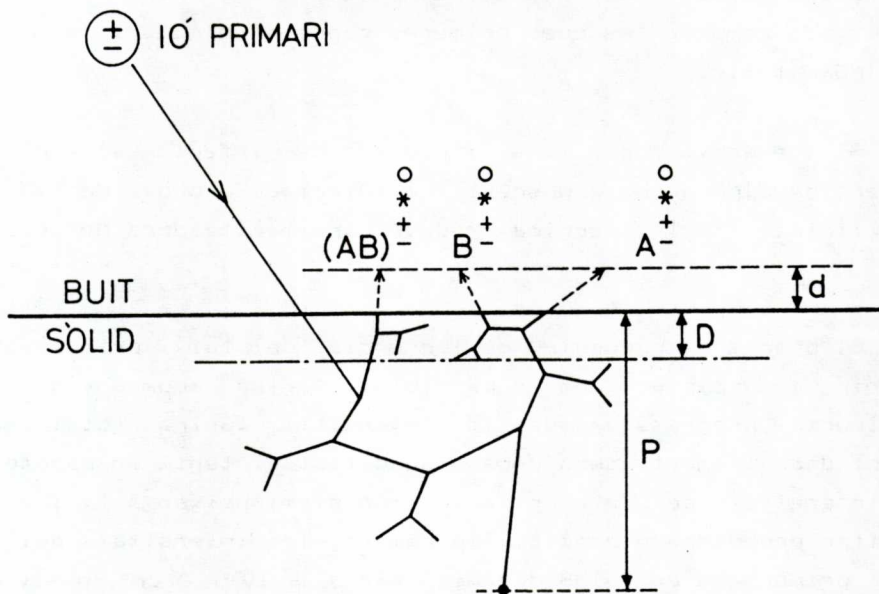


Figura 6.- Model de cascada de col·lisions binàries explicant la dissipació de l'energia de l'ió primari en un sòlid biatòmic (AB). Les partícules secundàries (A, B, AB) s'emeten tant en l'estat neutre dins l'estat fonamental (°) o excitat (*) com en forma iònica (\pm). La profunditat de penetració de l'ió primari (P) és netament superior al gruix de la capa superficial emissora de les partícules (E = profunditat d'informació). La interacció electrònica entre la partícula emesa i la superfície té lloc al llarg de la distància d ($\approx 10 \text{ \AA}$) (11).

La variació del valor del gruix de la capa E en funció de l'energia del feix primari fa canviar l'origen de la informació obtinguda. Per energies de l'ordre de 10 KeV, el gruix d'E és tal que comprèn 4 o 5 capes monoatòmiques (depenent del material) i dona lloc al que hom coneix com a SIMS dinàmic. Amb tensions

d'acceleració del feix primari compreses entre 2 i 3 KV, la capa analitzada comprèn les dues primeres capes atòmiques i dona lloc al SIMS estàtic.

Si l'energia dels ions incidents és inferior al KeV hom parlarà de SIMS de baix desgast. La informació prové de la capa superficial, i la tècnica esdevé caracteritzadora de superfícies.

El procés de reducció de l'energia del feix primari per a obtenir informació més superficial, anirà acompanyat d'una disminució progressiva de la intensitat iònica total emesa. Aquest decreixement serà encara aguditzat si tenim en compte que les intensitats del feix primari també disminueixen a fi i efecte d'evitar processos d'erosió. Típicament, les intensitats del feix iònic primari en el SIMS dinàmic són $j_p = 10^{-3}$ A/cm², passen a 10^{-6} A/cm² en l'estàtic i 10^{-7} A/cm² en el de baix desgast.

La manera de defugir aquest problema en el SIMS estàtic és incrementar la superfície bombardejada. Així, en el SIMS dinàmic acostuma a estar compresa entre 10 i 100 mm², i passa a 10 - 100 mm² en el SIMS estàtic i en el de baix desgast. Amb el conjunt de paràmetres que hem establert anteriorment, les velocitats d'erosió estaran compreses entre $\mu\text{m/hora}$ en el SIMS dinàmic i els Å/hora en les altres dues formes de treball.

APLICACIONS DEL SIMS

Un dels punts que fan del SIMS una tècnica de caracterització molt eficient, és la possibilitat d'obtenció d'anàlisis elementals amb gran sensibilitat que, pel mode dinàmic, poden arribar a les parts per bilió atòmic. Una aplicació immediata consisteix en el seguiment de traces (per exemple, a semiconductors) en funció de la profunditat d'erosió (12), que hom coneix amb el nom d'obtenció de perfils, (vegeu la figura 7).

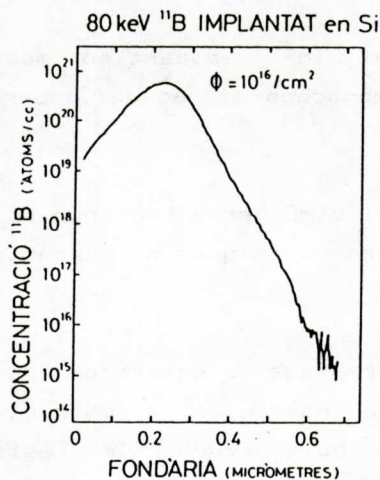


Figura 7 - Perfil en funció de la profunditat d'erosió d'una mostra de Silici implantada amb bor. Feix primari: 7.5 keV O_2^+ .

Si definim el rendiment iònic S^\pm com el nombre d'ions positius o negatius emesos per ió primari incident, podem determinar el coeficient d'ionització secundari β^\pm com la relació entre el rendiment iònic i el coeficient d'sputtering. Un valor típic de β^+ seria el corresponent al ferro, que val 5×10^{-4} . Aquest valor passa a 2×10^{-1} quan el metall és oxidat. Els valors dels coeficients d'ionització secundari són molt diferents d'un element a l'altre i canvien en diversos ordres de magnitud en funció del seu estat d'oxidació o fins i tot per l'entorn (efecte de matriu). Tots aquests fets fan que les determinacions quantitatives siguin difícils de realitzar. Des d'un punt de vista instrumental s'estan portant a terme noves aproximacions basades en la post-ionització de les partícules neutres emeses sota bombardeig. El fet de desacoblar el procés de "sputtering" del d'ionització simplifica el problema, tant més quan les seccions eficaces d'ionització dels neutres estan ben definides i poden ésser determinades (13).

Aquest refinament posterior del SIMS rep el nom de SNMS (Secondary Neutral Mass Spectrometry), nou acrònim que cal afegir

als ja existents.

La sensibilitat del SIMS, actuant en mode estàtic es pot avaluar en 10^{-4} de monocapa i és una poderosa eina d'estudi de superfícies.

La sensibilitat del SIMS per l'hidrogen és un punt diferenciador respecte a moltes tècniques de caracterització de materials.

Un altre punt interessant ve determinat per la capacitat de subministrar informació molecular i estructural a partir dels espectres de masses obtinguts segons SIMS estàtic. Vegem-ne uns exemples.

A la figura 8 mostrem un espectre de masses SIMS estàtic positiu d'una capa de glaç condensada sobre coure (100) a 100°K per introducció dins la cambra d'anàlisi de 20 langmuir de H_2O (14). L'emissió d'agregats ("clusters") del tipus $(\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n)^+$ reflecteix l'estructura del material.

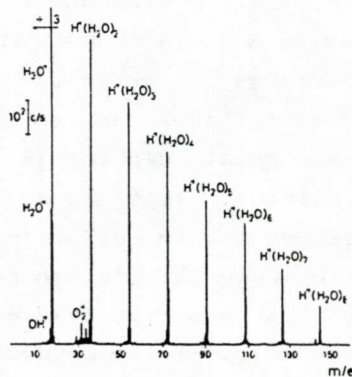


Figura 8

A la figura 9 presentem l'espectre SIMS estàtic positiu d'una molècula orgànica. El material, corresponent a monocapes de metotrexat, havia estat dipositat a partir d'una dissolució

sobre una làmina de plata. La informació estructural és patent, car dins l'espectre de masses apareixen els diferents fragments postulats, com el F₁, F₃ i F₄. L'ió molecular queda protonat (15).

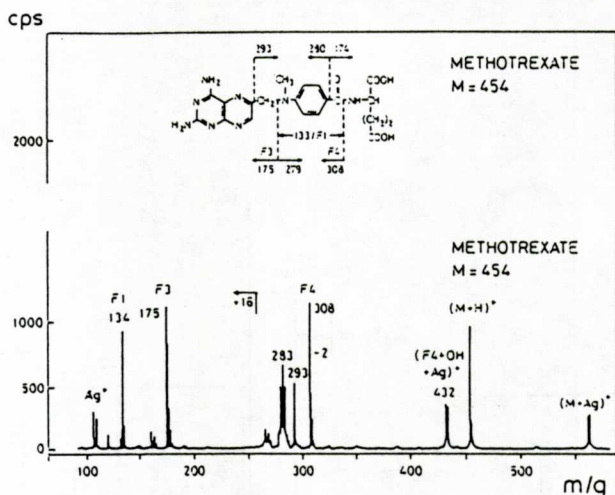


Figura 9

On es formen els agregats obtinguts per bombardeig iònic?
 Si són expulsats directament de la superfície del sòlid, llur composició i estructura han de reflectir les del sòlid i concretament la dels veïns pròxims del punt d'emissió. Si, per contra, els "clusters" són formats per recombinació de diferents materials ejectats, la informació estructural serà indirecta (proximitat dels àtoms, homogeneïtat d'una fase,...)

Malauradament l'experiència indica que cada tipus de material és propens a un tipus d'ejecció o bé a ambdós, cosa que impedeix que puguin ésser donades regles fixes.

En el cas mostrat a la figura 8, l'ejecció és directa, la qual cosa demostra l'existència dels "clusters" detectats, dins la mostra sòlida.

La figura 10(a,b) ens il·lustra sobre un espectre de masses d'una mostra de TiO_2 obtingut per SIMS estàtic. Els ions de la forma Ti_2^+ , TiO_2^+ , $Ti_2O_2^+$... són formats per recombinació mentre que TiO^- , TiO_2^- , TiO_3^- ,... serien producte d'una ejecció directa (16).

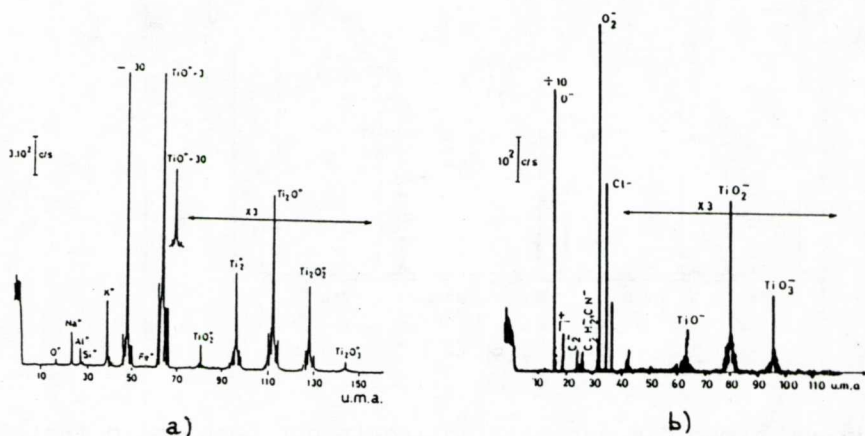


Figura 10

El SIMS actuant en mode de baix desgast és especialment adequat per la caracterització de pel·lícules absorbides sobre un substrat. L'exemple que proposem correspon a l'absorció de metanol sobre una làmina de coure (100). L'espectre de masses que apareix a la figura 11 és un SIMS obtingut després de l'exposició d'una làmina de coure (100) a 6 langmuirs de metanol. La làmina era mantinguda a l'ultra alt buit i a una temperatura de 300 K (17). La detecció d'ions $(CuOCH_3)^+$, $(CuOCH_2)^+$ indica la presència de quimioabsorció a través de grups metoxi. Si l'exposició és de 0.1 langmuirs per una temperatura de 120 K, aquells ions són absents, i al seu lloc apareix $Cu(CH_2OH)^+$ (17). En aquest cas parlarem de fisiabsorció, figura 12.

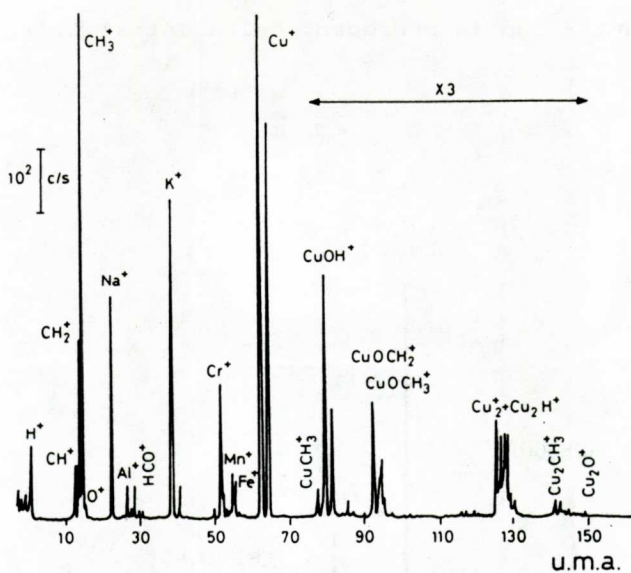


Figura 11

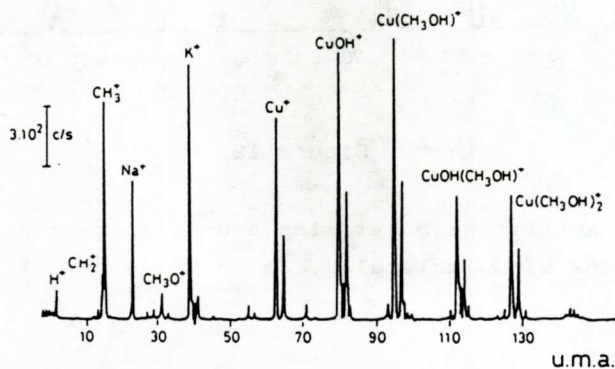


Figura 12

A mesura que la capa va creixent, la relació entre les intensitats dels ions $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{OH})_2^+$ i $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{OH})^+$ va augmentant. Quan la pel·licula és suficientment gruixuda, hom pot observar

l'espectre de masses característic del sòlid molecular, figura 13. No hi apareix cap ió procedent del substrat (17).

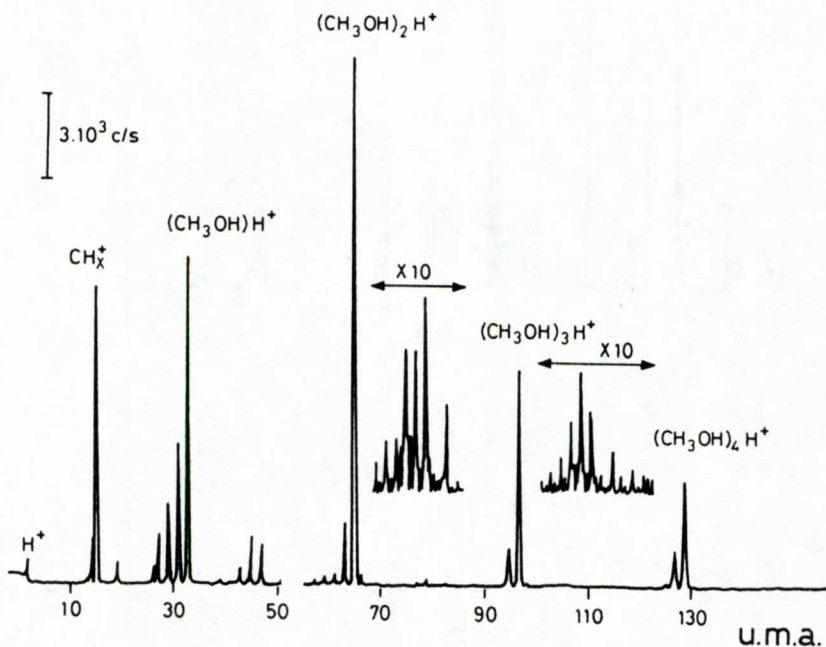


Figura 13

El SIMS estàtic ha donat lloc a un camp extremadament fecund que hom anomena SIMS molecular. Ja n'hem vist un exemple a la figura 9.

El SIMS molecular aprofita la disposició experimental del SIMS estàtic per a la caracterització de gran molècules orgàniques. Un pas imprescindible és la deposició en forma de monocapa de l'espècie molecular sobre un metall noble. Fou Benninghoven qui impulsà aquesta tècnica, aplicant-la a moltes molècules

orgàniques de grans dimensions. Tot i així, les dificultats experimentals en limitaven l'ús i el desenvolupament.

Si el producte orgànic és dissolt en una matriu de glicerol i exposat al bombardeig d'àtoms accelerats, els "sites" del material emès des de la superfície són reemplaçats d'una forma contínua per mostra fresca mitjançant processos de difusió. Això garanteix la formació contínua de monocapes fins arribar a l'acabament de la mostra i, per tant, a l'obtenció d'una font d'ions d'emissió contínua i estable (6). És el que hom coneix com a FAB. Un tret important d'aquesta tècnica és l'exaltació en la formació d'ions moleculars o abductes alcalins.

Els requisits bàsics que han de complir les matrius són:

- a) dissoldre la mostra,
- b) restar involàtil per les pressions de la cambra d'ionització (10^{-6} mbar o inferior),
- c) permetre a la mostra de reemplaçar la que ja ha estat ejectada.

Una altra matriu que és emprada en forma convencional és el tioglicerol. Si els ions estan preformats dins la matriu, el rendiment del "sputtering" és òptim. Per això l'addició d'àcids febles, com l'oxàlic, l'acètic, etc... incrementa els senyals d'ions positius en les mostres bàsiques, mentre que NaOH o NH_4OH incrementa els senyals d'ions negatius per les substàncies àcides.

La figura 14 presenta l'espectre de masses FAB positiu (amb matriu de glicerol) d'un producte que hom ha analitzat anteriorment. El metotraxat dona, igual que amb el SIMS molecular, un ió molecular protonat i els fragments F_1 , F_2 i F_4 . El glicerol apareix en forma de "clusters" (2 glicerols i 3 glicerols protonats).

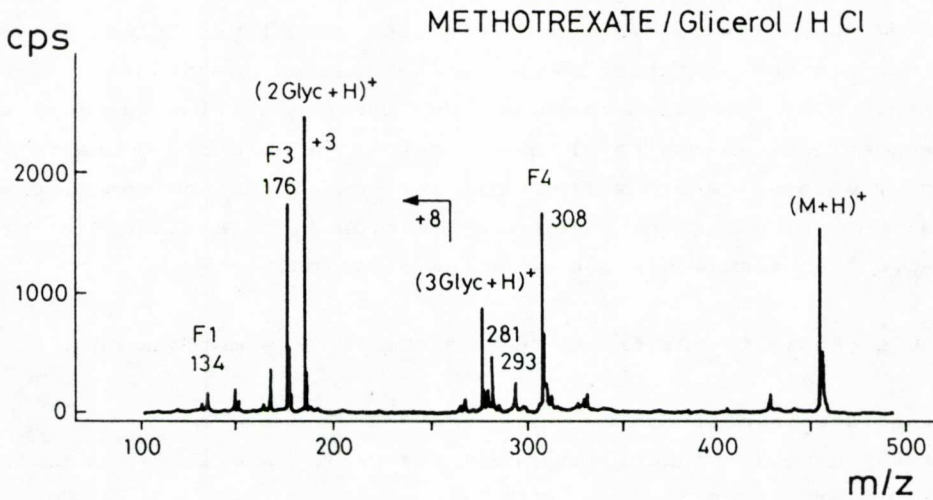


Figura 14

L'avantatge del FAB en relació al SIMS molecular és evident, car no cal treballar en mode estàtic i, per tant, amb feixos primaris poc intensos. A mesura que la monocapa externa del material és expulsada, és automàticament regenerada per una altra.

A la figura 15 mostrem l'espectre de masses FAB positiu d'una barreja de nonilfenols polietoxilats obtingut gràcies a una matriu de glicerol (18).

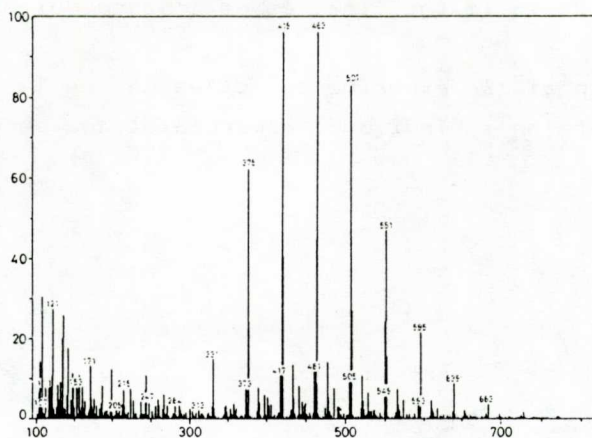


Figura 15

Els pics que hom observa corresponen als ions moleculars sodiats dels diferents productes que componen la barreja (diferents graus d'etoxilació).

Ion imaging

L'obtenció d'imatges d'una superfície gràcies a un tipus d'ió que prèviament ha estat seleccionat és una aplicació molt suggestiva del SIMS treballant en mode dinàmic. Les imatges iòniques de la superfície d'un material complementen la caracterització que hom pot obtenir només amb SIMS. Els mapes de distribució dels elements químics que hom coneix amb el nom de "mapping" donen informació topològica de la superfície.

En funció de la mida del feix primari poden ésser distingits dos tipus d'"Ion Imaging":

- 1.- Microscopi iònic.
- 2.- Microsonda iònica.

Microscopi iònic: en aquest cas, el feix primari és ample (típicament de mida comparable a la del SIMS dinàmic). La resolu-

ció lateral de la imatge final és de l'ordre del micró.

Una disposició experimental clàssica és la que fou dissenyada per Castaing i Slodzian i comercialitzada per Cameca, figura 16 (19).

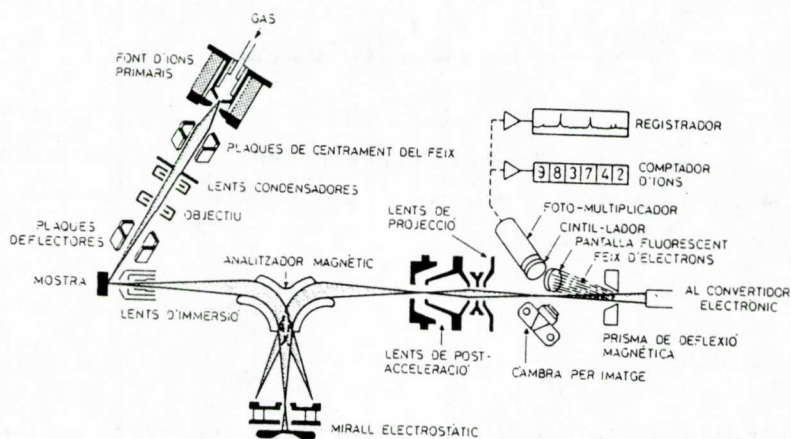


Figura 16

El seu funcionament comporta quatre parts:

1.- Sistema d'il·luminació de l'objecte, constituït per un canó d'ions primaris provinents d'un plasma d'argó o d'oxigen. Els ions extrets són accelerats a ± 10 KV, segons la seva càrrega, i focalitzats sobre la superfície emissora per dues lents electrostàtiques. Els ions positius incideixen sobre la mostra amb un angle de 60° respecte a la normal i amb una energia de 5500 eV. Els ions negatius ho fan amb un angle de 30° i amb una energia de 14500 eV.

2.- Òptica electrostàtica formada per una lent electrostàtica unipotencial de tres elèctrodes. La seva missió és extreure els ions secundaris de la cambra d'ionització respectant llur geometria d'emissió, accelerar el feix i formar una imatge iònica de la superfície emissora dins del prisma magnètic.

3.- Sistema de filtració constituït per un doble prisma magnètic acoblat a un mirall electrostàtic. El feix d'ions secundaris és analitzat en massa i energia. Aquest mirall pot no usar-se i permetre així el pas del feix cap a un sector electrostàtic que no vé reflectit a la figura. Aleshores l'acoblament prisma magnètic--sector electrostàtic dona lloc a un espectròmetre de masses convencional .

4.- Convertidor ions-electrons. Una vegada el feix filtrat surt de la segona deflexió dins el prisma, penetra dins d'un sistema teleobjectiu format per:

- una lent de postacceleració constituïda per dos elèctrodes, un dels quals està a la massa, mentre que l'altre està a un potencial de ± 25 KV, segons la càrrega dels ions. Aquest sistema dona una imatge petita, real i filtrada de la superfície emissora.
- una lent de projecció que dona, de l'anterior, una imatge projectada sobre el càtode del convertidor.
- un convertidor. Els ions incidents sobre el càtode provoquen l'emissió d'electrons secundaris que són accelerats i focalitzats. El càtode està polaritzat negativament quan són estudiats els ions positius i és portat a la massa si són recollits els negatius. A la sortida del convertidor, el feix d'electrons és deflectit per un prisma magnètic que permet que incideixi sobre 1) un film fotogràfic, 2) una pantalla que permet observar directament la imatge per una ullera i 3) un multiplicador

d'electrons.

Versions posteriors d'aquest instrument (20a) han introduït una òptica de transferència entre la mostra i el prisma magnètic. D'aquesta manera hom incrementa d'una manera notable la col·lecció iònica i és possible de treballar amb alta resolució en massa (20b).

A la figura 17 mostrem unes microfotografies d'un basalt obtingudes amb ions de massa 40 i 56 (18). El basalt conté, entre altres minerals, cristalls de piroxè (apareixen en blanc a la microfotografia). El piroxè normalment és ric en calci i, per tant, sota bombardeig iònic cal esperar una alta emissió de CaO^+ que apareixerà a la massa 56. Si volguéssim detectar el ferro, ambdues masses estarien superposades, necessitant una resolució en massa de l'ordre de 2500 per a llur separació. L'espectre de masses en alta resolució d'un cristall de piroxè ve reflectit a la figura 18 (18). L'àrea analitzada era de $6.5 \mu\text{m}$.

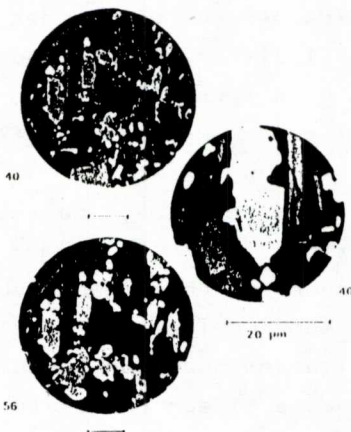


Figura 17

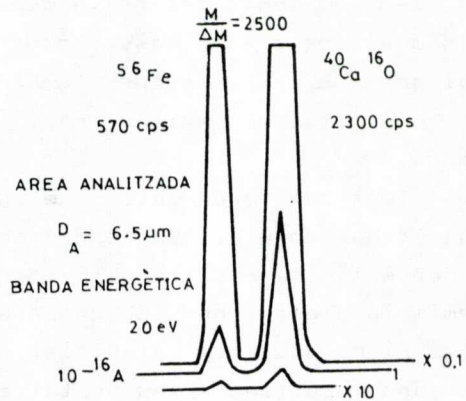


Figura 18

Microsonda iònica: un exemple de microsonda és la dissenyada per Liebl (veure figura 19). Inclou una font iònica duoplasmatró. El feix primari és sotmès a un filtratge i després d'ésser

focalitzat efectua un rastreig sobre la superfície de la mostra (21) i la grandaria típica de l'spot és de $1 \mu\text{m}$.

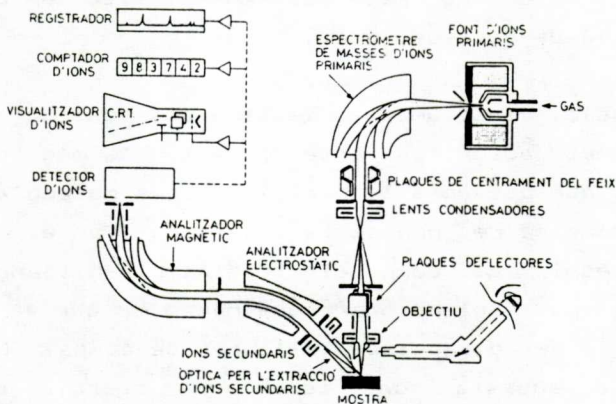


Figura 19

Últimament ha estat realitzat un gran esforç per a incrementar la resolució lateral d'aquests tipus d'instruments mitjançant la incorporació de fonts de metall líquid. Krohn i Ringo (22) han desenvolupat un prototipus que dona feixos primaris d'un diàmetre de $0.1 \mu\text{m}$. Rudnauer i col·laboradors (23) han arribat a mesures de $0.04 \mu\text{m}$. Els aparells comercials assoleixen actualment resolucions laterals de $0.3 \mu\text{m}$. La resta de l'aparell consisteix, típicament, en un analitzador de masses i un detector.

MIKES

L'espectre d'energia dels fragments d'un ió dona informació sobre la seva estructura i és una característica específica que l'identifica respecte a tots els altres. El CAD (Collision Activated Decay) és una tècnica mitjançant la qual s'indueixen fragmentacions a un ió prèviament seleccionat. Des del punt de vista de la caracterització, és possible, a partir d'una mescla complexa, seleccionar ions moleculars (o característics) que posteriorment seran estudiats mitjançant el procés descrit anteriorment. Aquesta tècnica és especialment adequada a la

caracterització de barreges de materials orgànics. Actualment, gràcies a espectròmetres que arriben a masses de fins a 15000, es pot abordar l'estudi de materials no volàtils com els polímers, la seqüenciació de pèptids, etc...

La disposició instrumental implica una font d'ions (per les característiques descrites anteriorment, la més indicada és la tècnica FAB, que potencia l'aparició d'ions moleculars) aplicada a un espectròmetre de geometria invertida, en el qual el camp magnètic precedeix al camp electrostàtic. Mitjançant el camp magnètic, es pot seleccionar una massa m_1^+ que és focalitzada sobre una regió de dissociació, lliure de camps. Els fragments m_2^+ formats a aquesta zona tenen una energia cinètica que correspon a una fracció m_2/m_1 del de la massa inicial. Mitjançant un analitzador electrostàtic es poden analitzar en energia tots els fragments produïts (MIKES: Mass Ion Kinetic Energy Spectrometry). Per activar la dissociació es fa passar el feix emergent del sector magnètic per una cambra on hi ha una sobrepressió de gas noble.

A la figura 15 presentàvem l'espectre de masses FAB d'una barreja complexa de nonilfenols polietoxilats (diferent grau de polietoxilació). Els pics que apareixen poden ésser atribuïts als ions moleculars de les diferents famílies que l'integren. La determinació unívoca ha estat realitzada mitjançant l'espectre MIKES, escollint com a ions m_1^+ els de massa 463. L'espectre de fragmentació es mostra a la figura 20 (24).

La comparació dels pics resultants amb els obtinguts mitjançant una mostra patró o bé les assignacions estructurals de cadascun d'ells ens determinaria unívocament que els ions de massa 463 corresponen a un nonilfenolpolietoxilat ($n=5$) sodiat. (Veure les assignacions d'alguns pics a la figura anterior).

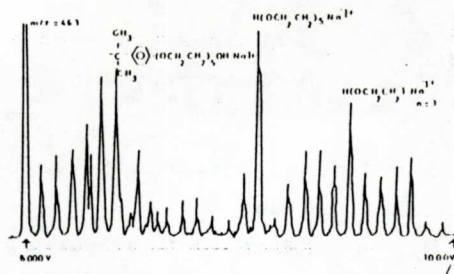


Figura 20

CONCLUSIONS

L'espectrometria de masses és una tècnica cada vegada més emprada en una gran quantitat de camps.

En aquest article hem volgut remarcar, com les noves exigències pel que fa a la instrumentació aboquen a un desenvolupament constant de noves disposicions experimentals. El cas més clar correspon al disseny de fonts d'ionització suaus (per exemple FAB) el qual associat a espectròmetres en tandem a través d'assolir les anàlisi C.A.D. - M.I.K.E.S. Aquest tipus d'instruments estan, a més, incrementant la seva gamma de masses, la qual cosa permet l'anàlisi i l'estudi de materials biològics formats per barreges extremadament complexes amb el gran avantatge que no és necessari cap tipus de preparació química de la mostra, abans de procedir al seu estudi.

També la introducció de fonts de metall líquid en el SIMS ha significat un salt important en l'increment de la resolució lateral de les imatges obtingudes per "ion imaging". Aquests tipus d'anàlisi són molt interessants en camps com els nous materials, geologia i microelectrònica.

D'una manera pretesa, hem deixat de banda l'immens camp de treball corresponent als acoblaments entre cromatògrafs de gasos o cromatògrafs de líquids amb espectròmetres de masses, donat el caire més estàndart i rutinari que tenen a l'actualitat.

En tot cas, l'espectrometria de masses esdevé cada vegada més una tècnica instrumental interdisciplinària, i com a tal, subjecte a ràpides transformacions.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Principles of Organic Mass Spectrometry. D.H. Williams, J.Howe (1972) McGraw Hill. London
- 2.- Field F.H., Lampe F.W., Franklin J.L. Journal of American Chemical Society, **79** (1957) 2419
- 3.- McFarlane, R.D., Torgerson, D.F. Science, **191** (1976) 920
- 4.- Castaing R., Slodzian G. Journal de Microscopie **1** (1962) 395
- 5.- Anderson, C.A. Science **175** (1972) 863
- 6.- Barber M., Bordole R.J., Sedgwick R.D., Tyler A.N. **293** (1981) 270
- 7.- Lossing F.P., Tanaka I., Journal of Chemical Physics **25** (1956) 1031
- 8.- Dempster A.J., Phys. Rev., **11** (1918) 316
- 9.- Hinterberger H, König L.A., Z. Naturforsch **12a** (1957) 773
- 10.- Sigmund P., Phys. Rev. **184** (1969) 353
- 11.- Marien J., Phys. Rev. **14** (1986) 317
- 12.- Welkie, D.G., Gerlach R.L., "Secondary Ion Mass Spectrometry - Sims IV". Editor A. Benninghoven. 1984. Pag 317-319.
- 13.- Müller K.H., Seifert K., Wilmers A. J. Vac. Sci. Technol. **3** (1985) 1367
- 14.- Marien J., De Pauw E, J. Chem Soc., Chem Commun. 949 (1982)
- 15.- Benninghoven A. "Secondary Ion Mass Spectrometry. SIMS IV". Editor A. Benninghoven. 1984. Pag 342-362.
- 16.- De Pauw E, Marien J., J. Phy. Chem **85** (1981) 3550
- 17.- Marien J., De Pauw E, Pelzer G., J. Phy. Chem. **87** (1983) 4344
- 18.- Espectre obtingut pels autors en el Laboratori d'Espectrometria de Masses del CSIC. Barcelona.
- 19.- Morrison G.H., Slodzian G., Analytical Chemistry **47** (1975) 933
- 20a.- Slodzian G., Figueras A., J. Physique **39** (1978) 90
- 20b.- Figueras A., Slodzian G., Joint Meeting 35 th Conference Electron Microscopy Society of America and VIII Conference on X-Ray Optics and Microanalysis. Edit. D.R. Beaman (1980)

- 21.- Liebl H., Journal of Applied Physics **38** (1967) 5277
- 22.- Krohn V.E., Ringo G.R., Int. J. Mass. Spectrom. Ion Physics **22** (1975) 307
- 23.- Ruedenauer F.G., Steiger W., Mikrochim Acta II (1981) 375
- 24.- Rivera J., Fraisse D., Ventura F., Caixach J., Figueras A., Fresenius Z Anal. Chem. **328** (1987) 577