

# SPECTROMETRIA DE MASĂ CU IONI SECUNDARI (SIMS)

## PRINCIPIUL METODEI, POSIBILITĂȚI ȘI LIMITE, APLICAȚII ÎN ARHEOLOGIE ȘI ARTĂ

Zizi Ileana BALTĂ

### Introducere

**Spectrometria de Masa cu Ioni Secundari SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry)** este o tehnică de analiză de suprafață care identifică nivelele în urme ale tuturor elementelor chimice din sistemul periodic, de la hidrogen la uraniu.

Primele bănueli legate de posibilitatea producere a unui proces SIMS au apărut atunci când oamenii de știință, care foloseau spectrometrele de masă în mod curent pentru analize, au observat că, prin folosirea unor surse de ioni, materialele din care erau construite instrumentele putea produce ioni. Primele experimente au avut ca obiectiv principal producerea unui fascicul de ioni primari SIMS, prin extracția ionilor din sursele de ioni și accelerarea lor către suprafața probei de analizat. Primul instrument SIMS a fost construit în anii 1960 de către NASA pentru analiza rocilor găsite pe Lună. De atunci până astăzi, tehnica SIMS, deși extrem de scumpă, însă foarte utilă în cercetarea materialelor, a început să fie din ce în ce mai des folosită nu numai în domenii precum microelectronica sau microbiologia, dar și în studiul obiectelor arheologice și de artă.

### Principiul metodei

SIMS constă în bombardarea probei cu un fascicul de ioni primari (cu energia cuprinsă între 0.25 și 20 keV) care produce pulverizarea particulelor din primele straturi ale suprafeței. Procesul de pulverizare constă în coliziunea și implantul ionilor primari pe suprafața probei concomitent cu îndepărtarea atomilor de suprafață și emisia electronilor, fotonilor, a ionilor primari repulverizați și a ionilor secundari ionizați, care reprezintă aproximativ 1% din totalul speciilor pulverizate.

Speciile de interes în SIMS sunt ionii secundari, negativi și pozitivi, care sunt colectați de către un câmp electric și apoi analizați prin spectrometrie de masă, în funcție de energia și masa pe care o au și în conformitate cu raportul masă/sarcină de încărcare.

Emisia de ioni secundari de către suprafața unui solid poate furniza informații în ceea ce privește compoziția elementală, izotopică și moleculară a straturilor atomice superioare.

Ca fascicul de ioni primari se folosește  $O_2^+$  pentru speciile electropozitive,  $Cs^+$  pentru cele electronegative și  $Ga^+$  pentru optimizarea rezoluției laterale. Ca surse de ioni primari instrumentele SIMS obișnuite folosesc fie un duoplasmatron, fie o sursă de ionizare de suprafață cu ioni. De asemenea, trei tipuri de spectrometre de masă se pot folosi ca analizori: un quadrupol sau un sector magnetic și un reflectron.

Parametrii tipici de performanță SIMS sunt:

- limita de detecție cuprinsă între 1 ppm și 1 ppb pentru toți izotopii din tabelul periodic al elementelor;

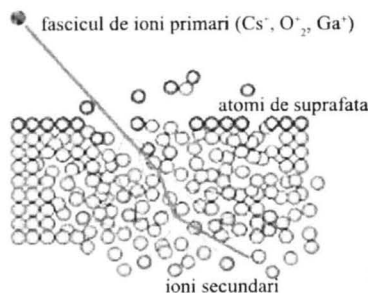


Fig. 1. Imaginea schematică a coliziunii ionilor primari cu proba

- rezoluția de masă  $M/\Delta M$  de până la 20.000;
- rezoluția laterală de 1  $\mu\text{m}$ ;
- rezoluția de adâncime de 1 nm.

### Tehnici de analiză SIMS

Exista 3 moduri de operare: SIMS Statică (**Static SIMS**), SIMS Dinamică (**Dynamic SIMS**) și SIMS - Timp de zbor (**ToF - SIMS**).

#### Static SIMS

Metoda SIMS Statică se folosește pentru obținerea de informații moleculare referitor la cel mai de sus monostrat de la suprafața substratului analizat.

Prin bombardarea cu un fascicul de ioni pulsatoriu a suprafeței probei, fragmente de ioni și ioni moleculari intacti sunt emiși de către monostratul superior.

Static SIMS colectează și analizează între 20% și 60% din totalul de ioni secundari emiși de probă.

După fiecare impact ionic, toate moleculele cu diametrul cuprins între 5 și 10 nm sunt distruse neputându-se obține în aceste condiții alte informații suplimentare în zona respectivă. Astfel, numărul de molecule fiind limitat și finit pe suprafață de interes trebuie ca și doza de ioni primari să fie limitată la un nivel la care fiecare ion primar să poată lovi întotdeauna o suprafață nouă din probă, de aceea doza de ioni primari trebuie menținută constantă sub  $1\text{E}12$  ioni/ $\text{cm}^2$ . Indicația ca întreaga suprafață supusă analizei a fost deteriorată poate fi „citită” în spectrul SIMS obținut: semnalul molecular scade până la dispariție când doza de ioni crește.

În static SIMS, prin analiza de suprafață a probei se obține un spectru de masă tip „amprentă” care indică prezența unor fragmente de ioni cu masa scăzută ( $< 500$  amu) ceea ce ajută la identificarea compoziției. Prin focalizarea și baleierea fasciculului de ioni primari pot fi obținute, de asemenea, informații moleculare cu rezoluția laterală de 0.5 până la 1  $\mu\text{m}$  diametru, dar și imagini cu distribuția moleculară a suprafeței probei.

### Aplicațiile metodei

• Sensibilitate de suprafață. Folosirea unor doze scăzute de ioni primari garantează că fiecare dintre ionii secundari obținuți să provină din zone noi neperturbate de pe suprafață.

• Analize de compoziție. Prin efectuarea analizelor de masă se determina compoziția elementală sau / și moleculară a monostratului situat cel mai sus pe suprafața materialului. Pot fi diferențiate elementele și moleculele cu domeniul de masă cuprins între 1 amu și 10.000 amu. Pot fi efectuate analize cantitative numai prin folosirea de standarde.

• Domeniu larg de materiale ce pot fi analizate. Metoda poate fi folosită pentru efectuarea de analize de masă pentru materialele solide, anorganice și organice, și probele biologice.

• Analiza de imagine. Prin baleiajul unui fascicul de ioni pe suprafața probei, se obțin imagini cu rezoluția laterală  $< 0.2$   $\mu\text{m}$  folosite în determinarea distribuției laterale a ionilor secundari.

### Caracteristici specifice ale instrumentului de analiză Static SIMS

• Surse multiple de ioni. Două surse analitice cu argon și galiu se utilizează pentru a asigura flexibilitate analitică. Pentru obținerea profilurilor de adâncime de înaltă rezoluție, se poate folosi fie un tun cu argon de joasă energie, fie un tun de pulverizare cu oxigen.

• Analize punctuale. Sursa de ioni cu galiu permite efectuarea de analize punctuale de dimensiuni mai mici de 200 nm cu rezoluție laterală ridicată.

• Vidare ridicată  $< 8 \times 10^{-10}$  torr. Pentru efectuarea unor analize corecte măsurătorile se efectuează pe specimene de suprafață foarte curate și, pe cat posibil, necontaminate.

• Potențial pulsatoriu de accelerație și convertor de timp digital pentru analize precise. Metoda permite obținerea unei rezoluții de masă ridicate și a unui timp de zbor al ionilor secundari de ordinul picosecundelor.

• Rezoluția de masă de  $M/M > 7000$ . Permite diferențierea precisă a izotopilor, elementelor și compuşilor cu mase atomice și moleculare identice.

- Rezoluție de adâncime. Prin folosirea unui fascicul de pulverizare de energie joasă, static SIMS permite rezoluții de adâncime  $< 5$  nm pentru obținerea unor profile superficiale de adâncime.

- Rezoluție laterală. Cu o sursă de galiu metoda este capabilă de o rezoluție laterală de  $0.2 \mu\text{m}$  prin menținerea rezoluției de masă la valori  $> 6000$  FWHM (full width at half maximum).

### Dynamic SIMS

În Dynamic SIMS, suprafața unei probe este bombardată cu un fascicul continuu de ioni primari. Impactul cu ionii determină pulverizarea atomilor de pe suprafața materialului producând ioni secundari care sunt extrași într-un spectrometru de masă ce utilizează câmpuri electrostatice sau magnetice pentru separarea lor.

Cea mai importantă caracteristică a acestei metode de analiză o constituie obținerea de distribuții elementale de adâncime cu rezoluție laterală ridicată (cuprinsă între  $1$  și  $20 - 30$  nm) și la limite de detecție foarte scăzute.

Doza de ioni primari nu este limitată, ca în cazul metodei static SIMS, și poate depăși  $1 \times 10^{12}$  ioni/cm<sup>2</sup>.

Proprietatea conform căreia intensitatea câmpului de ionizare al majorității elementelor poate varia în funcție de mediul chimic înconjurător și de condițiile de pulverizare (ion, energie, unghi), se folosește în general pentru îmbunătățirea sensibilității de detecție a instrumentelor de analiză SIMS. În particular, pentru ca ioni secundari cu intensități de 2 sau 3 ori mai mari decât ionii gazelor nobile să poată fi produși, instrumentele de analiza Dynamic SIMS trebuie echipate cu surse de ioni primari de oxigen sau de cesiu.

În cazul acestei metode de analiză, energia ionică de impact se poate ajusta în funcție de aplicații. Astfel o energie scăzută de până la  $200 - 300$  eV se folosește pentru reducerea amestecului atomic rezultat în urma coliziunii și pentru îmbunătățirea rezoluției de adâncime până

la un nivel de mărime de ordinul nanometrilor. O energie ridicată de până la  $20 - 30$  KeV este utilizată pentru îmbunătățirea limitelor de detecție și a rezoluției de imagine, dar și pentru efectuarea unor măsurători rapide ( $\mu\text{m}$  per minut) și de mare adâncime ( $10 - 20 \mu\text{m}$ ).

### Aplicațiile metodei

- Analize elementale. Identifică toate elementele și izotopii prezenți în material, de la hidrogen la uraniu. De asemenea, diferențiază elementele, izotopii și compușii cu mase atomice și moleculare nominal identice.

- Profilul de adâncime. Prin pulverizarea materialului, Dynamic SIMS determină concentrația de impurități ca funcție de adâncime. Metoda e capabilă să identifice urmele de impurități prezente în material a căror concentrație este cu aprox. 9 ordine de mărime mai mică decât compoziția atomică a materialului.

- Analize de interfață. Prin pulverizarea – îndepărtarea materialului la suprafața probei, Dynamic SIMS determină schimbările din compoziție sau difuzia impurităților dintr-un strat în altul.

- Analiza de imagine a microprobei. Metoda folosește un rastru de baleiere în producerea imaginilor microprobei pentru detectarea distribuției laterale a



Fig. 2.  
Spectrometru  
Dynamic SIMS  
- Cameca SC  
ULTRA (ITC-  
IRST, Trento,  
Italia, instalat în  
iulie 2001)

impurităților în urme. Analizele de imagine în combinație cu profilul de adâncime determină obținerea de hărți tridimensionale de distribuție elementală.

- Analize de imagine directe. Metoda folosește capabilitățile unice ale instrumentului pentru a produce o imagine directă cu ioni secundari pentru o mai rapidă determinare a distribuției laterale a elementelor în urme.

### Caracteristici specifice ale instrumentului de analiza Dynamic SIMS

- Multiple surse de ioni primari cu argon, oxigen și cesiu. Cesiul este în mod frecvent utilizat deoarece permite detectarea elementelor ușoare ca hidrogenul, carbonul, oxigenul, și azotul. Oxigenul se folosește pentru îmbunătățirea sensibilității de detecție pentru bor și metalele de tranziție.

- Rezoluția de adâncime  $< 10$  nm. Permite efectuarea de analize în zonele de interfață și determinarea diferențelor subtile care apar în profilele de difuzie.

- Rezoluția de masă  $M/M > 7000$ . Permite separarea și identificarea izotopilor, elementelor și compușilor cu mase atomice și moleculare identice.

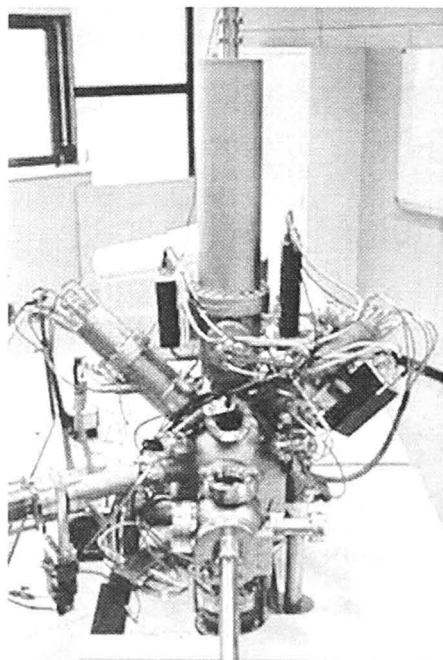


Fig. 3.  
Spectrometru  
ToF - SIMS –  
Cameca TOF -  
IV (ITC-IRST,  
Trento, Italia,  
instalat în 1996)

- Sensibilitatea de detecție de 1 ppb ( $\sim 10^{13}$  at/cm<sup>3</sup>). Face posibilă detecția nivelelor în urme a impurităților și contaminanților în materialele studiate. Poate efectua măsurători cantitative numai prin folosirea standardelor de analiză.

- Detecția hidrogenului și a deuteriului. Este singura tehnică de analiză de suprafață capabilă să detecteze direct hidrogenul și deuteriul în materiale.

### ToF - SIMS

Metoda de analiză **ToF - SIMS** permite efectuarea de analize elementale cu rezoluție spațială mare și determinarea distribuției spațiale bi-dimensionale a elementelor și compușilor chimici (prin analize moleculare), de asemenea, schimbările de compoziție ale straturilor de suprafață pot fi monitorizate în funcție de timp.

În ToF-SIMS, ionii secundari emiși sunt colectați și focalizați către un spectrometru de masă de tip reflectron timp - de - zbor (TOF), unde sunt separați în funcție de masă. Separarea se realizează prin măsurarea timpului necesar ionilor secundari de a se deplasa printr-un tub de zbor către detector. Cu cât ionul este mai ușor, cu atât are nevoie de un timp cât mai scurt pentru a ajunge în detector. Cu cât rezoluția de masă obținută, prin folosirea de pulsuri foarte scurte de ioni primari, este mai ridicată, cu atât determinarea este mai precisă și durata de timp necesară ionilor pentru a ajunge în detector e mai mică.

Indiferent de polaritatea pe care o au, toți ionii sunt detectați secvențial și măsurați.

Spectrometrul ToF-SIMS are o sensibilitate foarte ridicată de detecție (concentrații de 10 ppm într-un monostrat) comparativ cu celelalte instrumente SIMS de analiza cu quadrupol sau cu sector magnetic și de asemenea o rezoluție de masă foarte ridicată.

### Aplicațiile metodei

- Analize de compoziție. Identificarea compoziției elementale și a naturii chimice a monostratului (de aprox. 5 Å) la suprafața probei, cu sensibilitate de detecție ridicată ( $\sim 1$  ppm) și rezoluție

de masă, de asemenea, ridicată (~10.000).

- Spectroscopie de suprafață. În modelul static, suprafață este analizată virtual nedistructiv. Practic, obținerea spectrului sau a unei imagini în ToF-SIMS se realizează prin bombardarea probei cu un fascicul de  $10^9 - 10^{12}$  ioni primari/cm<sup>2</sup>.

- Obținerea profilului de adâncime pentru straturile ultra-subțiri de suprafață. În modelul dinamic, distrugerea succesivă a suprafeței probei este posibilă prin folosirea unei doze mai mari de ioni secundari.

- Analiza de imagine a suprafeței. Prin baleierea pe suprafață a fasciculului de ioni primari, pot fi obținute imagini cu ioni secundari, iar structuri cu dimensiuni de sub 200 nm pot fi observate.

### **Caracteristici specifice ale instrumentului de analiza ToF - SIMS**

- Multiple surse de ioni primari cu galiiu, oxigen, și cesiu. Sursa cu galiiu se folosește pentru efectuarea de analize, iar cele cu oxigen și cesiu pentru pulverizare.

- Rezoluția spațială de 0.1 μm (diametrul minim al fasciculului de ioni). Multiple analize punctuale, scanări liniare și hărți ale speciilor chimice de mărimi submicronice pot fi obținute.

- Rezoluția de masă M/ M ~ 10.000. Permite diferențierea diferiților izotopi ai aceluiași element

- Analiza de imagine a suprafeței probei – via microscopie optică. Imagini topografice de suprafață cu electroni secundari pot fi obținute.

### **Posibilități și limite**

Posibilități:

- Cu ajutorul SIMS pot fi determinate toate elementele din sistemul periodic, izotopii și compușii moleculari, de asemenea această tehnică de analiză permite diferențierea speciilor cu mase atomice sau moleculare identice.

- Caracteristica care distinge SIMS de celelalte tehnici de analiză este sensibilitatea de detecție foarte ridicată. În timp ce limitele de detecție pentru tehnici ca XPS sau AES sunt de ordinul părților per 1000, limitele pentru SIMS se situează în domeniul ppm și a ppb.

- Aplicații care implică analizele în urme pentru determinarea impurităților sau a contaminanților pot fi posibile prin folosirea SIMS.

- Prin utilizarea SIMS este posibil ca hărți chimice de suprafață să fie obținute, de asemenea, profiluri elementale de adâncime de ordinul zecilor de nm până la câțiva μm.

Limite:

- SIMS este o tehnică de analiză microdistructivă, morfologia probei fiind ușor alterată de fasciculul de ioni primari (crater micrometric).

- Comparativ cu celelalte tehnici de analiză prin spectrometrie de masă, SIMS este o tehnică calitativă. Pentru efectuarea de analize cantitative se folosesc, de obicei, în complementaritate alte tehnici de analiză (XPS). Aceasta limită se datorează complexității procesului de ionizare a atomilor de suprafață și a moleculelor și depinde, în principal, de natura probei analizate.

- Proba prelevată trebuie să aibă dimensiuni corespunzătoare pentru a putea fi fixată în suportul aparatului, altfel ionii secundari nu pot fi colectați în mod eficient și analizați corect.

### **Aplicații în arheologie și artă**

SIMS se folosește, în principal, în microelectronică, pentru determinarea impurităților și a profilelor de adâncime ale produșilor de dopare în semiconductori și în dispozitivele optoelectronice, în metalurgie și geologie, pentru determinări elementale și izotopice, dar și în microbiologie. Metoda de analiză foarte modernă SIMS a început să fie din ce în ce mai mult folosită și în cercetarea obiectelor arheologice și de artă pentru caracterizarea elementală, izotopică și moleculară în profunzime a materialelor constitutive și determinarea tehnicilor de producție.

SIMS are largi aplicații în conservarea și cercetarea obiectelor din metal, ceramică, piatră și sticlă. Analizele efectuate pe metal au fost cu succes folosite în cercetarea inhibitorilor de coroziune folosiți în restaurare și

conservare<sup>1</sup>. Tehnica SIMS contribuie la o mai bună înțelegere a proceselor de coroziune și este ideală pentru a fi folosită în studiul influenței fiecărui element de aliere din compoziția unui aliaj într-un proces de degradare sau în determinarea performanțelor materialelor.

SIMS s-a dovedit a fi, de asemenea, o valoroasă sursă de informații și în cercetarea obiectelor din ceramică și piatră. Hărțile elementale de suprafață și profilele de compoziție de adâncime caracteristice SIMS se folosesc ca bază pentru identificarea contaminărilor și degradărilor chimice induse, dar și pentru înțelegerea mecanismelor în tratamentele de curățire a obiectelor.

Alte domenii ale conservării și restaurării în care există aplicații ale SIMS sunt și cercetarea obiectelor din sticlă și lemn, de determinare a proceselor de deteriorare și degradare (pentru obiectele medievale din sticlă prin studierea procesului de schimb de ioni care are loc la suprafața materialului, precum și a efectelor determinate de procesul de alterare sub acțiunea agenților atmosferici<sup>2,3</sup>, iar pentru obiectele din lemn prin studierea durabilității și a rezistenței în timp). Analize SIMS au fost efectuate recent și pentru determinarea pigmentilor în pictură<sup>4</sup>, și, de asemenea, pentru identificarea coloranților și a compoziției firelor metalice în textile<sup>5</sup>.

1. R. Combarieu, G. Dauchot, F. Delamare – *Etude de l'adsorption du benzotriazole sur le fer, le cuivre et le laiton a par ToF – SIMS et XPS*, ICOM – CC Preprints of METAL 98 Conference, 27 - 29 May 1998, Draguignan, France.

2. M. Schreiner, M. Grasserbauer, F. Mairinger – *Secondary Ion Mass Spectrometry for the material characterization of art objects*, ICOM – CC Preprints of the 7<sup>th</sup> Triennial Meeting, 10 – 14 September, 1984, Copenhagen, Denmark.

3. S. Pederzoli, L. Vanzetti, E. Iacob, D. Giubertoni, M. Barozzi, P. Lazzeri, M. Bersani, M. Anderle, G. Giunta, E. Di Paola – *Surface investigations of archaeological glasses by dynamic SIMS*, Preprints of Art'05 – 8<sup>th</sup> International Conference on Non Destructive Investigations and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage, 15 - 19 May 2005, Lecce, Italia.

4. A. Van Loon, K. Keune, J.J. Boon – *Improving the surface quality of paint cross-sections for imaging analytical studies with specular reflection FTIR and static SIMS*, Preprints of Art'05 – 8<sup>th</sup> International Conference on Non Destructive Investigations and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage, 15 - 19 May 2005, Lecce, Italia.

5. Anders G. Nord and Kate Tronner – *A note on the analysis of gilded metal embroidery threads*, Studies in Conservation, Volume 45 No. 4 (2000).