# Techniky prvkové povrchové analýzy

- Hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů SIMS – statická SSIMS a dynamická DSIMS
  - Emise atomárních (a molekulárních) iontů při bombardování povrchu "energetickými" částicemi (ionty, atomy)
  - Velmi citlivé

Při bombardování – odprašování – většinou částice v neutrálním stavu – ionty jen cca 1% všech emitovaných částic



## Techniky prvkové povrchové analýzy

- Hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů
  - Klasická SIMS pouze analýza kladných iontů, není reprezentativní vzorek odprášených částic, nereprezentuje celkové složení analyzovaného povrchu, navíc je analyzována jen frakce iontů v určitém oboru kinetických energií



- 1. krok iontové odprašování
- Schematic of the collision cascade
- Eroze povrchu pevné látky při bombardování ionty (atomy) Ar+, Ga+, Cs+, O2+
- Emise atomů, atomárních iontů, klastrů, molekul (molekulárních iontů) a jejich fragmentů, elektronů i elektromagnetického záření
- Rychlý (od cca 100 fs), nerovnovážný proces
- Primární ion ("projektil") "odražen" či "zpětně rozptýlen", nebo zabrzděn v hloubce vzorkového terčíku (implantován)
- Srážková kaskáda série následných srážek v povrchu pevné fáze – přemístění atomů ve vzorku o cca 1 – 10 nm – relativně isotropně – riziko promíchání složek materiálu

### Hmotnostní spektrometrie

# sekundárních iontů – SIMS

- 1. krok iontové odprašování
  - Eroze povrchu pevné látky při bombardování ionty (atomy) Cs<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>

Н	Postive Secondary											He						
Li	Bc		Ga <sup>*</sup> Primary								E	3	С	Ν	0	F	No	
Na	Mg					NG		ne Si	car	uar	<b>y</b>	A	1 :	Si	Р	S	C	Ar
ĸ	Ca	Sc	li	۷	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	<mark>ء</mark> ک	n G	a	Ge	As	s Si	e Bi	Kr
RЬ	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Тс	Ru	R	P	I A	I C	1	n	Sn	Sł	Te	: 1	Xe
Cs	Ва	La	Ht	la	w	He	0s	: Ir	Р	t Ai	I H	g I	1	РЪ	Bi	Р	D At	t Rr
Fr	Fr Rs Ac																	
				üe	14	Nd	l'm	Sm	Еu	Gđ	Ib	υy	н	D	Er	Im	Yb	Lu
				Γh	Га	U	Np	Ρu	٨m	Cm	Bk	Cf	E	B F	m	Md	No	Lr

#### Oxygen bombardment

When sputtering with an oxygen beam, the concentration of oxygen increases in the surface layer and M-O bonds are present in an oxygen-rich zone. When the bonds break during the bombardment-secondary ion emission process, oxygen becomes negatively charged because of its high electron affinity and the metal is left with the positive charge. Elements in yellow analyzed with oxygen bombardment, positive secondary ions for best sensitivity.

#### Cesium bombardment

When sputtering with a Cs beam, Cs is implanted into the sample surface which reduces the work function allowing more secondary electrons to be excited over the surface potential barrier. With the increased availability of electrons, there is more negative ion formation. Elements in green analyzed with cesium, <u>negative secondary ions for best sensitivity</u>.



- 1. krok iontové odprašování
  - Promíchání složek materiálu "rozmazání" fázového rozhraní
    - hloubka průniku primárních iontů R,  $\theta_0$  úhel dopadu,

 $E_0$  – energie primárních iontů,

 $\xi a \delta - konstanty$  (specifické pro různé primární ionty)

$$R = \xi E_0^\delta \cos \theta_0$$



Inside the sample: •Implantation •Atom mixing •Defect creation •Amorphization •Atom segregation •Surface roughening Outside the sample: •Ion formation •Electron emission

- iontové odprašování –
- Emise iontů silně závisí na
  - typu primárních iontů
  - jejich toku a energii
  - průměru svazku a úhlu dopadu
  - chemickém prostředí
  - Značné komplikace z hlediska kvantitativní analýzy



 iontové odprašování – emise iontů - iontový výtěžek β<sup>+</sup> pro kladné, resp. β<sup>-</sup> pro záporné, ionty, který je definován jako poměr počtu emitovaných sekundárních iontů a počtu všech emitovaných částic, tj. pravděpodobnost ionizace odprašovaných částic



### **Hmotnostní spektrometrie**

sekundárních iontů – SIMS

- Režim provozu zdroje a jeho fokusace na povrch
- Statická SIMS SSIMS ("malé dávky")
  - Analýza submonovrstevných množství molekul přítomných na povrchu
- Dynamická SIMS DSIMS ("velké dávky")
  - Měření koncentračních hloubkových profilů



Static SIMS: Secondary ions are ejected only from the topmost atomic layer



Dynamic SIMS: Top few monolayers are removed because of sputtering caused by the high does of primary ions

- Režim provozu zdroje a jeho fokusace na povrch
- Statická SIMS SSIMS ("malé dávky" méně než 10<sup>12</sup> prim. lontů na cm<sup>2</sup>) – kráter o průměru 5-10 nm od jednotlivého iontu
  - Analýza submonovrstevných množství molekul přítomných na povrchu
- Dynamická SIMS DSIMS ("velké dávky")
  - Měření koncentračních hloubkových profilů
- Zobrazování plošného rozložení prvku v povrchové vrstvě – zobrazování/mapování – možné v režimu SSIMS i DSIMS

TECHNIQUE	STATIC	DYNAMIC
Flux	<10 <sup>13</sup> ions/cm2 (per experiment)	~10 <sup>17</sup> ions/cm2 (minimum dose density)
Information	Chemical	Elemental
Detection	.01%	<1 ppm (ppb for some elements)
Type of Analysis	Surface Mass Spectrum Surface Ion Image	Depth Profile Mass Spectrum Ion Image Image Depth Profile Quantitative Analysis
Sampling Depth (monolayers)	2	10

Režim provozu zdroje a jeho fokusace na povrch

Režim analýzy	Nejčastější typ primárního iontu <sup>*</sup>	Proudová hustota primárního svazku	Velikost stopy primárního svazku <sup>*</sup>	Doba života monovrstvy
Dynamický SIMS	$0_2^+, Cs^+, O^-, Ga^+$	$>10 \mu\text{A/cm}^2$	>2 µm	< 1 s
Statický SIMS	$Ar^+, Ar^0$	$<10 \text{ nA/cm}^2$	>200 µm	$>10^{3}$ s

 \* Ga<sup>+</sup> se zpravidla používá v zobrazovacím módu iontové mikrosondy s vysokým laterálním rozlišením. U primárního svazku Ga<sup>+</sup> lze dosáhnout velikosti stopy ≥10 nm

- Statická SIMS SSIMS od roku 1969
  - Měření složení na povrchu v rámci monovrstvy méně než 10<sup>14</sup> atomů/molekul (cca 10 % monovrstvy odprášeno při 1 cm<sup>2</sup>)
  - Extrémně malé výtěžky sekundárních iontů
  - Pomalá rychlost odprašování
  - Kombinace se sektorovým analyzátorem, kvadrupolovým či TOF
  - Využití i pro studium molekulární struktury
  - Optimalizace podmínek statické SIMS studium vrstev biomolekul (biomakromolekul)



### Hmotnostní spektrometrie

# sekundárních iontů – SIMS

- SIMS imaging skenování povrchu materiálu fokusovaným vstupním paprskem iontů - otázka toku iontů – prostorové rozlišení a intenzita signálu
- Možnost nahrazení kontinuálního toku iontů pulsním iontovým zdrojem, kombinace s TOF (citlivé, dobré rozlišení)
- Plošné rozlišení až cca 40 - 50 nm
   C3H70 \* Cellulose image

- DSIMS hloubkový profil změny složení materiálu s rostoucí hloubkou – vrstvené materiály
- Postupná eroze povrchu vstupním iontovým paprskem – sekvenční snímání MS spekter
- Časová závislost spekter hloubková závislost spekter
- Odezva i pro prvky s nízkým obsahem
- Hloubkové rozlišení (jednotky až 20-30 nm) rovnoměrnost odprašování materiálu?, hmotnost a energie použitých primárních iontů?

- Výhody
  - Vysoká citlivost
  - Detekce prakticky všech prvků
  - Možnost izotopické analýzy
  - Vysoké plošné rozlišení
  - Možnost měřit hloubkové profily
- Nevýhody
  - Destruktivnost
  - Problematická kvantifikace kalibrační standardy ?

- Přístroje
  - Zdroj primárních iontů (s hmotnostním filtrem)
  - Excitační "optika"
  - Vzorkový prostor
  - Iontová optika pro extrakci sekundárních iontů
  - Energetický filtr

#### Hmotnostní analyzátor

- Detektor
  - Vše ve vakuové komoře

	Quadrupole	Time of Flight	Magnetic Sector
Mass resolution m/am	<600	>20,000	<20,000
Mass range	Up to 1000 amu	Thousands of amu	1-280 amu (typical)
Type of analysis	Static & Dynamic	Static (also shallow implant profiles)	Dynamic & Static
Data sequence	Sequential	Burst	Sequential
Cost	Least expensive	Medium cost	Most expensive

- Přístroje
  - Zdroj primárních iontů (s hmotnostním filtrem)
    - Iontová děla pulsní i méně než 1 ns
  - Kompromis doba pulsu, fokusace, repetiční frekvence
  - 1) El děla pro plynnou fázi (např. Ar, Xe, O<sub>2</sub>) problém fokusace a velmi krátkých pulsů
  - 2) LMIG (liquid-metal) iontová děla pro kapalné kovy (Ga, Au, Bi), monoatomické, nebo polyatomické ionty daného kovu
  - 3) El polyatomické ionty C<sub>60</sub><sup>+</sup>, SF<sub>5</sub><sup>+</sup>
  - 4) povrchová ionizace Cs
  - 5) plasmové zdroje "inertní" plyny, O<sub>2</sub>

- Přístroje
  - Kvadrupól levný, omezené rozlišení i rozsah, v kombinaci se statickou i dynamickou SIMS



- Přístroje
  - TOF pulsní režim statické SIMS



Přístroje – dynamický, více-sektorový



Hmotnostní spektrometrie
sekundárních iontů – SIMS
Příklad - statická SIMS spektra z povrchu PTFE (polytetrafluoroethylen) – rozdíly v pozitivním a negativním modu



#### Hmotnostní spektrometrie

sekundárních iontů – SIMS
Příklad - statická SIMS spektra



#### Hmotnostní spektrometrie

# Sekundárních iontů – SIMS Příklad – atomární ionty a "klastrionty"



Hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů – SIMS • Příklad – molekulární ion a fragmenty • statická SIMS



# Hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů – SIMS Příklad – hloubkový profil – bór implantovaný v křemíku



# Hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů – SIMS Příklad - imaging



Isolated MCF-7 cell treated by pazelliptine (10-5M) for 1h. Field 100x100  $\mu$ m - A : optical image (x400) of the cell after SIMS analysis (note the strong erosion of the cell surface) - B & C : SIMS images (IMS 4F) at m = 26 (12C14N-) and m = 27 (12C15N-), Mass resolution (M/DM) = 5000 - D : subtraction of calculated 12C15Nvalues from image C.

from Jean-Luc GUERQUIN-KERN, Maïté COPPEY, Danièle CARREZ, Anne-Christine BRUNET, Chi Hung NGUYEN, Christian RIVALLE, Georges SLODZIAN, Alain CROISY. Complementary advantages of fluorescence and SIMS microscopies in the study of cellular localization of two new antitumor drugs. Microsc Res Techn, 1997, (36) :287-295

# Hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů – SIMS Příklad - imaging J. Xu et al. / Applied Surface Science 231–232 (2004) 159–163

C<sub>60</sub><sup>+</sup> primary ion source



Total ion

m/z 245 (red)

161

Fig. 1. Molecule-specific images of biotin attached to 75  $\mu$ m polymer resin particles using a 20 keV C<sub>60</sub><sup>+</sup> and a 15 keV Ga<sup>+</sup> ion probe. The total ion image and the chemical images are shown with Si (m/z = 28) in green and the biotin protonated molecular ion (m/z = 245) in (red).

# Hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů – SIMS Příklad - imaging



Chemical images are generated by collecting a mass spectrum at every pixel (256 x 256) as the primary ion beam is rastered across the sample surface. The figure to the right shows an example of elemental and molecular imaging. The sample is the cross-section of a time release drug pellet. The map on the left is of the peak intensity at 268 Da, the molecular ion of the drug Metoprolol. The map on the right is of the peak intensity at 23 Da for sodium

# kulturní dědictví

Light micrograph (upper left) of the paint layer cross section and static SIMS images showing the spatial distribution of the total ion current (TIC+) and (TIC-), **sodium**, **aluminium**, copper, lead, calcium, iron, sulphur, chloride, **carbonate**, deprotonated **palmitic acid** (m/z 255), stearic acid (m/z/ 283) and a sum image of palmitic acid and stearic acid lead soap (m/z 461–463, 489– 491).

Applied Surface Science 252 (2006) 7096-7101

Applications of SIMS to cultural heritage studies

A. Adriaens<sup>a,\*</sup>, M.G. Dowsett<sup>b</sup>



SIMS – kulturní dědictví

Applied Surface Science 252 (2006) 7096-7101

Applications of SIMS to cultural heritage studies

A. Adriaens<sup>a,\*</sup>, M.G. Dowsett<sup>b</sup>



Light micrograph (upper left) and static SIMS images of the embedded paint layer test sample. The notation M refers to m/z of Na+ (m/z 23), Al+ (m/z 27), C3H5+ (m/z 55), Cu+ (m/z 63), Ag+ (m/z 107), Sn+ (m/z 120), Au+ (m/z 197), Pb+ (m/z 208) and PbO·H+ (m/z 225).

SIMS kulturní dědictví

Applied Surface Science 252 (2006) 7096-7101

Applications of SIMS to cultural heritage studies

A. Adriaens<sup>a,\*</sup>, M.G. Dowsett<sup>b</sup>



Typical concentration depth profiles for the main elemental species of the aged replica glass.

# kulturní dědictví



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE ODIRECT®

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 226 (2004) 38-52



www.elsevier.com/locate/nimb

#### The role of SIMS in cultural heritage studies

Mark Dowsett a,\*, Annemie Adriaens b



Hydrogen depth profiles from a range of obsidian samples from Chalco in Mexico with different levels of hydration.

# kulturní dědictví



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE ODIRECT®



Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 226 (2004) 38-52

www.elsevier.com/locate/nimb

The role of SIMS in cultural heritage studies

Mark Dowsett <sup>a,\*</sup>, Annemie Adriaens <sup>b</sup>







SPECTROCHIMIC ACTA PART B

Non-destructive analysis and testing of museum objects: An overview of 5 years of research

Review

pectrochimica Acta Part B 60 (2005) 1503-1516

Annemie Adriaens\*

Distribution of sulphide and chloride and the molecular A distribution in a partially degraded vermilion paint. The arrow in the light microscopic image (A) and UV light image (B), which represents the scanned SIMS area, indicates the direction of the line scan (C). The negative SIMS image of mercuryhalogen cluster ions elucidates the position of S-(D), CI- (E), (HgS)CI- (F), (HgCl2)Cl-(G),(HgS)(SCI)CI- (H), and (HgCl)2Cl- (I) in the partially degraded vermilion paint.





ANALYTICA CHIMICA ACTA

www.deviec.com/ Chemical imaging techniques for the analysis of complex mixtures: New application to the characterization of ritual matters on African wooden statuettes

Vincent Mazel<sup>a</sup>, Pascale Richardin<sup>a,\*</sup>, David Touboul<sup>b</sup>, Alain Brunelle<sup>b</sup>, Philippe Walter<sup>a</sup>, Olivier Laprévote<sup>b</sup>

Mineral part of the sample: (a) microscopic view of the crosssection studied. The analyzed area is surrounded in red (b) BSE image; (c) EDX element map of silicon; (d) ToF-SIMS spatial distribution of (SiO2)OH-(m/z 76.97); (e) EDX element map of aluminum; (f) ToF-SIMS spatial distribution of (Al2O3)(SiO2)OH- (m/z 178.92); (g) EDX element map of calcium. This last image can be compared with (h) the infrared image (false color) of the 877 cm-1 band of carbonates (integrated intensity from 866 to 888 cm-1).

a) 60 µm





Chemical imaging techniques for the analysis of complex mixtures: New application to the characterization of ritual matters on African wooden statuettes

Vincent Mazel<sup>a</sup>, Pascale Richardin<sup>a,\*</sup>, David Touboul<sup>b</sup>, Alain Brunelle<sup>b</sup>, Philippe Walter<sup>a</sup>, Olivier Laprévote<sup>b</sup>



ANALYTICA

CHIMICA ACTA

ow elsevier com/locate/ac

Proteins and starch distribution: (a) spatial distribution of a protein fragment at m/z 44.05 (positive ion mode) by ToF-SIMS; (b) infrared image of the amide II band (1540 cm<sup>-1</sup>) of proteins (integrated intensity from 1505 to 1585 cm<sup>-1</sup>); (c) spatial distribution of a polysaccharide fragment at m/z 59.01 (negative ion mode) by ToF-SIMS; (d) infrared image of the starch 1079 cm<sup>-1</sup> band (integrated intensity from 1067 to 1096 cm<sup>-1</sup>).

ELSEVIER

Chemical imaging techniques for the analysis of complex mixtures: New application to the characterization of ritual matters on African wooden statuettes

Peak assignments and possi	ble corresponding substances in negative and positive
TOF-SIMS spectra of the p	patina

ANALYTICA CHIMICA

ACTA

www.elsevier.com/locate/aca

Assignment	Measured $m/z$	Calculated $m/z$	Substance
Negative ions			
CHO <sub>2</sub> -	45.00	44.997	Polysaccharides
$C_2H_3O_2^-$	59.01	59.013	Polysaccharides
$C_3H_3O_2^-$	71.01	71.013	Polysaccharides
(SiO <sub>2</sub> )OH <sup>-</sup>	76.97	76.969	Clays, quartz
$C_3H_2N_3O^-$	96.01	96.019	Uric acid
C4H3O3 <sup>-</sup>	99.01	99.008	Polysaccharides
$C_4H_2N_3O_2^-$	124.01	124.014	Uric acid
C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> -	167.02	167.020	Uric acid
(AI <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )(SiO <sub>2</sub> )OH <sup>-</sup>	178.92	178.917	Clays
C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> O <sub>2</sub> -	255.2	255.232	Palmitic acid
C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	283.2	283.263	Stearic acid
C <sub>20</sub> H <sub>39</sub> O <sub>2</sub> -	311.3	311.295	Arachidic acid
Positive ions			
CH <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	30.03	30.034	Proteins
$C_2H_6N^+$	44.05	44.050	Proteins
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sup>+</sup>	84.08	84.081	Proteins
C5H12N <sup>+</sup>	86.10	86.097	Proteins
$C_5H_8N_3^+$	110.07	110.072	Proteins
C5H3N4O3KNa+	228.9	228.974	Urate salts
$C_5H_3N_4O_3K_2^+$	244.9	244.948	Urate salts
C5H2N4O3K2Na <sup>+</sup>	266.9	266.930	Urate salts
$C_5H_2N_4O_3K_3^+$	282.9	282.904	Urate salts
C <sub>21</sub> H <sub>41</sub> O <sub>3</sub> +	341.3	341.305	Monoacylglycerol
			of stearic acid
C <sub>39</sub> H <sub>75</sub> O <sub>4</sub> +	607.6	607.566	Diacylglycerol of
			stearic acid





\*CIENCE
$$d$$
direct"

NIM B Beam Interactions with Materials & Atoms

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 239 (2005) 51-64

ELSEVIER

#### The use of ultra-low-energy dynamic SIMS in the study of the tarnishing of silver

M.G. Dowsett <sup>a,\*</sup>, A. Adriaens <sup>b</sup>, M. Soares <sup>c</sup>, H. Wouters <sup>d</sup>, V.V.N. Palitsin <sup>a</sup>, R. Gibbons <sup>a</sup>, R.J.H. Morris <sup>a</sup>





- Aplikace
  - Mikroelektronika polovodiče, optoelektronika kontrola při výrobě
  - Materiálový výzkum
  - Biologické a biomedicinské aplikace
  - Farmakologie
  - Geologie
  - Předměty kulturního dědictví