

LA ESPECTROMETRIA DE MASAS EN EL ESTUDIO DE VACIOS RESIDUALES

José L. de Segovia

Instituto de Física de Materiales del CENFA "L. Torres Quevedo".
C.S.I.C. Madrid.

RESUMEN

En el presente trabajo, después de unas breves notas históricas sobre el desarrollo de la espectrometría de masas, presentamos las características más sobresalientes de los diferentes espectrómetros más comunmente utilizados en el reconocimiento y control de los vacíos residuales.

Se indican los espectros más frecuentemente encontrados en sistemas de vidrio y metálicos, así como en procesos de aplicaciones concretas: películas delgadas, fusión en vacío, etc. También se describe la evolución del vacío residual en presencia de algunos gases activos.

(1) INTRODUCCION

Los trabajos sobre masas atómicas de los elementos llevados a cabo en el último cuarto del siglo pasado, con el descubrimiento de los diferentes "isótopos" y la conclusión de que la masa atómica representaba el valor correspondiente a los pesos de los diferentes isótopos de cada elemento, establecía las bases para el advenimiento de un "instrumento analítico" capaz de determinar e identificar las diferentes "masas elementales" que formaban el elemento químico. Como casi siempre ocurre en Ciencia, la trama de conocimientos básicos que permitirían llegar a esa realización, estaba "echada". Ya se conocían las leyes del electromagnetismo que gobiernan el movimiento de partículas cargadas, se conocía la posibilidad de "ionizar" átomos y moléculas. Los experimentos de J.J. Thomson, en el Cavendish Laboratory, con su analizador de "rayos positivos" fue decisivo en esa época.

Los trabajos de Crookes (1886), Curie, Roentgen, etc. sobre radiactividad y la existencia de "isótopos", aumentaban el interés hacia el problema de determinar inambiguamente la masa de los distintos constituyentes. Interminable y vano sería el intento de resumir en unas pocas líneas la serie de investigaciones y descubrimientos

que condujeron a la definitiva realización del "Espectrómetro de Masas"^(*) en 1916 por F.W. Aston, del Cavendish Laboratory en Cambridge y contemporáneo de Thomson. Concluimos diciendo que la necesidad impulsa el desarrollo. Aquí la "necesidad" estaba representada por el problema de la masa atómica de los elementos y la identificación de los diferentes isótopos de los mismos.

Como era de esperar la tecnología de aquellos tiempos estaba preparada para que el primer espectrómetro fuese de deflexión magnética. Imanes y electroimanes tenían un eficiente grado de desarrollo y, por ello, no podía ocurrir de otra forma. A pesar de que hoy día, en que disponemos de tan sofisticados medios de medida de corrientes iónicas, no nos debe sorprender que como elemento detector se utilizara la "placa fotográfica". El espectrómetro original (Aston) no disponía de rendija imagen, en la placa se recogían las "huellas" dejadas por las diferentes masas, sus desplazamientos relativos, junto con la intensidad del campo magnético, identificaron sin ambigüedad alguna la masa atómica del proyectil que produjo esa huella.

La capacidad de ingenio, diría ilimitada, de los investigadores, les llevó, en una segunda etapa, a relacionar la intensidad de la señal con la concentración del gas en la fuente de iones, y hacer que el instrumento fuera cuantitativo.

De esta forma, concluido su descubrimiento, siguió una intensa etapa de desarrollo que finalizó en el primer instrumento comercial realizado en 1943 por la Consolidated Engineering Corporation en Pasadena (U.S.A.). El mayor impulso lo recibió durante la segunda guerra mundial, a través del profesor Nier (Oak Ridge) que culminó con los instrumentos desarrollados por la General Electric Co, de deflexión magnética 60° y 15 cm de radio. Este interés surgió del Proyecto Manhattan de desarrollo de armas nucleares y la imperiosa necesidad de determinar exactamente la relación entre el U^{235} y U^{238} , así como su separación. Los problemas de difusión estaban en sus comienzos. Otro aspecto que impulsó el desarrollo de la espectrometría de masas fue la obtención de cauchos sintéticos.

(*) Una recopilación sobre espectrometría de masas y fragmentos de ionización puede verse en:

F.A. White, "Mass Spectrometry in Science and Technology". John Willey and Sons 1968

Varios autores: "Le Vide", 159-160 (1972)

Durante la década de los 40 los espectrómetros se beneficiaron del desarrollo de la tecnología: emisión de electrones, medida de bajas corrientes, estabilización y control de las corrientes en electroimanes, etc. La industria química solicitaba instrumentos con rangos de masas cada vez mayores, que condujeron a equipos cada vez mas voluminosos y de alto costo.

La década de los 50 se caracteriza por el extraordinario desarrollo de la tecnología de ultra alto vacío y sus aplicaciones: películas delgadas, física de superficies, aceleradores de partículas, anillos de almacenamiento, investigación espacial, etc. Todos ellos, plantearon la común pregunta de ¿qué composición presenta el vacío residual de los sistemas? Su contestación no es un capricho científico, ya se suponía la influencia del vacío residual, sobre todo los gases activos, en todas las aplicaciones, incluso, la obtención de vacíos cada vez mayores estaba condicionado por la presencia de los gases residuales.

La conclusión era evidente, se requería una nueva era de espectrómetros de masas. No es que los existentes no pudieran cumplir esa misión, pero eran costosos, voluminosos y necesitaban personal muy cualificado. Precisamente aquí, en Barcelona, se encuentra el grupo de espectrometría de masas que dirige el Dr. Rivera con una amplísima experiencia y conocimiento de esa clase de instrumentos. Pero la nueva tecnología iba dirigida a obtener las características siguientes:

- * alta sensibilidad (10^{-10} torr presión mínima detectable)
- * pequeño volumen
- * desgasificable a 350°C
- * gran estabilidad
- * proporcionalidad de la señal de salida hasta, por lo menos, presiones parciales de 10^{-4} torr.
- * pequeña liberación de gases en la fuente de iones

A estos requerimientos respondió la investigación con el desarrollo de una nueva era de la espectrometría que cumplía con ellas. El primer impacto lo produjeron Sommer, Thomas y Hipple (2) en 1951, con el omegatrón, más tarde desarrollado y perfeccionado por Alpert (3) en 1954 para el estudio de ultra alto vacío. Klopler (4), en 1961, introduce una muy sofisticada modificación y el autor (4) propone y desarrolla una nueva versión tomando como base el modelo de Alpert.

Al mismo tiempo los espectrómetros clásicos de deflexión magnética se perfeccionan para adaptarlos a esas exigencias: Reynolds (7) y Davis (6), simplifican el diseño de los de 60° y 90° respectivamente, e incorporan los primeros fotomultiplicadores para la medida de la corriente iónica. Por último, aparece el primer espectrómetro sin campos magnéticos, el cuadrupolo, complementado con el de tiempo de vuelo. Casi todos estos instrumentos fueron desarrollados en ámbitos universitarios y centros de investigación. Posteriormente, la industria de instrumentación de vacío los comercializó, produciendo espectrómetros muy competitivos, hasta el punto que, actualmente, parece que no son motivo de desarrollo a nivel de laboratorio. Habremos de esperar nuevas exigencias de presiones más bajas que reclamen una nueva etapa en la espectrometría de masas útil en el reconocimiento de vacíos residuales.

(2) ESPECTROMETROS UTILES EN U.A.V.

En la Tabla I resumimos los espectrómetros más ampliamente utilizados en alto y ultra alto vacío. El rango de masas se extiende hasta los 300, suficiente para estos propósitos, incluso hasta masa 100 u.a.m. sería más que suficiente, raramente se encuentran masas superiores a ésta en un sistema de alto o ultra alto vacío. En la misma se indica la ecuación básica que relaciona el valor de la tensión de aceleración (V), campo magnético (B) o frecuencia f, con la m/e que determinan. La dimensión relevante se refiere a aquella más característica del instrumento: radio, dimensión máxima, etc. Por resolución indicamos la masa a la cual $\Delta M = 1$ u.a.m. Después, la corriente electrónica de la cámara de ionización, seguido de la sensibilidad y la presión mínima detectable. Todos incluyen multiplicador de electrones, excepto el omega-trón, aún a pesar de lo cual llega a 10^{-12} torr como presión mínima detectable.

No insistiremos en que el espectrómetro se caracteriza por tres regiones perfectamente diferenciadas: fuente productora de iones, generalmente un haz de electrones que ioniza el gas frente a la cámara; región analizadora, donde se produce la separación de las masas y la detección, que incluye desde la simple caja de Faraday hasta los más sofisticados sistemas de adquisición de datos.

Un ejemplo de este último aparece en la Figura 1, que representa el esquema de bloques de un sistema de adquisición de datos. Además de medir la intensidad correspondiente a la masa detectada, incluye un procesador que analiza el espectro e

ALGUNOS ESPECTRÓMETROS DE MASAS TIPOICOS PARA A.V. Y U.A.V.

TIPO	ESQ. DE MASAS (W/e-)	RESOLUCION RELATIVA (m)	RESOLUCION (M/ u)	CORRIENTE ELECTRÓNICA (A)	SEÑAL LÍQUIDA (A/Torr)	PRESION SEÑAL (Torr)	REF.
ORBITACION	$K B/x$	2	30	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	10^{-12}	(8) (9)
(DEFL. MAG. 90° 5 cm)	$K B^2/2V$	5	60	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-18}$	(6)
(DEFL. MAG. 90° 11,5 cm)	$K B^2/2V$	11,5	150	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-6}	10^{-14}	(7)
(DEFL. MAG. 180°)	$K B^2/2V$	5	75	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-11}$	(10)
QUADRUPOLO	$K V_{pp}/W_0^2$	20	57	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-13}$	(11)
	$K/V_{pp} - 1/5$						
TIPO DE VUELTO	$K L^2/V$	60	50	10^{-3}	$4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-13}$	(12)

TABLA I.- Algunas características más sobresalientes de los espectrómetros de masas más utilizados en el análisis de gases residuales (alto y ultra alto vacío).

DIAGRAMA DE BLOQUES DE MEDIDA DE LA CORRIENTE IONICA

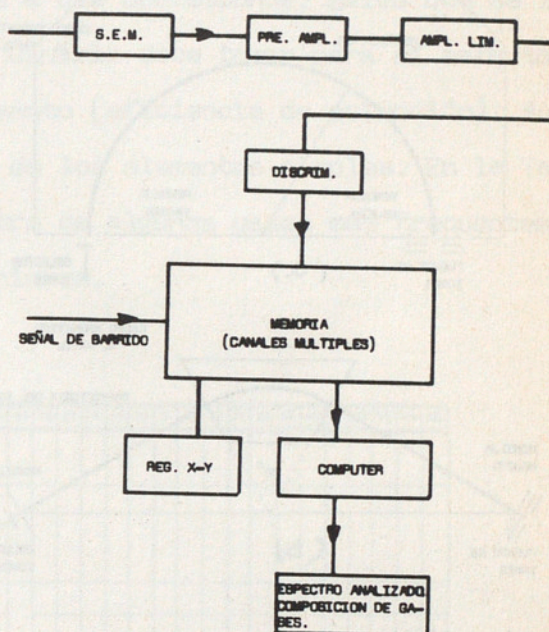


FIG. 1.- Diagrama de medida de las corrientes iónicas y análisis de gases.

identifica el gas correspondiente. Ya se comprende que una cosa es la determinación de la m/e y otra decir a que gas corresponde, pues cada uno de ellos al ser bombardeado da iones que son, de una parte, los correspondientes a los diferentes isótopos y, de otra, a una serie de fragmentos que forman el espectro característico.

En la Figura 2 se representan esquemáticamente los espectrómetros más útiles en el reconocimiento de vacíos residuales o el control de gases en procesos específicos a esas presiones. Incidentalmente diremos que estos espectrómetros también pueden utilizarse, con determinadas precauciones, al análisis de gases a alta presión en medicina (respiración) y análisis de contaminantes atmosféricos, entre otros. Respecto de ellos señalamos que, mientras las tres zonas indicadas anteriormente están separadas físicamente, en el omegatrón ocurren todos los procesos en el mismo volumen

(3) IDENTIFICACION DE GASES

Un gas determinado formado por isótopos en diversas concentraciones, al ser bombardeado con electrones, da lugar a una serie de fragmentos que forman la "huella dactilar" del gas correspondiente. Es necesario determinar a priori este espectro

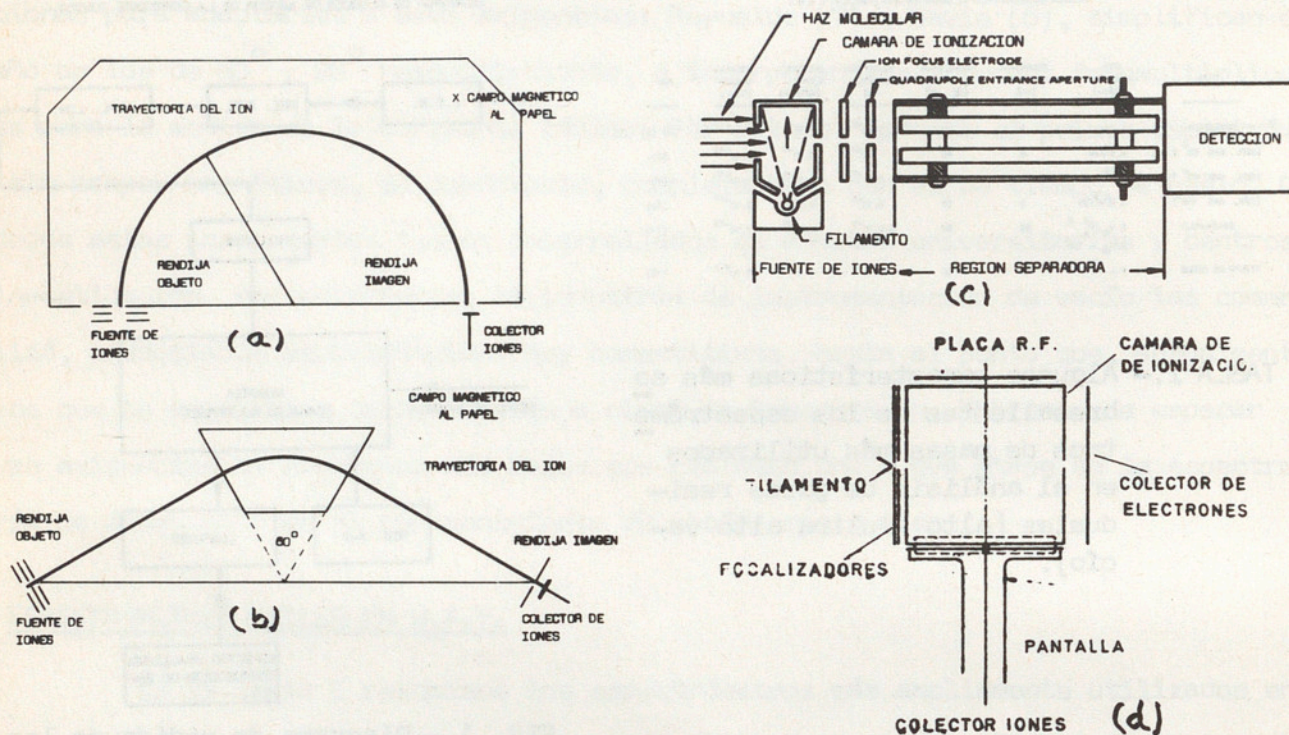


FIG. 2.- Representación esquemática de espectrómetros de masas más frecuentemente utilizados en el análisis de gases residuales (alto y ultra alto vacío). (a) Espectrómetro de deflexión magnética de 180°. (b) Espectrómetro de deflexión magnética de 60°. (c) Filtro de masas de tipo cuadrupolo. (d) Resonancia magnética tipo omegatrón.

y la abundancia relativa de sus productos, para poder identificar posteriormente ese gas, sobre todo cuando aparece mezclado con otros productos o gases.

ESPECTRO DEL BUTANO (P.M. 58)^(a)

M/e	PRODUCTO	RELACION			
43	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ ⁺	100	100	100	100
29	CH ₃ -CH ₂ ⁺	34	44	43	41
41	CH ₃ -CH ₂ -C ⁺	26	28	28	28
28	CH ₃ -CH ⁺	25	32	32	29
27	CH ₃ -C ⁺	22	37	38	31
58	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ ⁺	17	12	12	20
42	CH ₃ -CH ₂ -CH ⁺	13	12	13	11
39	CH ₃ -C-C ⁺	9	12	13	11
44	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃ ⁺	3	-	-	-
26	CH ₂ -C ⁺	2	6	6	-
15	CH ₃ ⁺	5	6	2	-

TABLA II.- Espectro típico del butano obtenido por autores diferentes.

(4) APLICACION AL ESTUDIO DE VACIOS RESIDUALES

Ya hemos indicado que el reconocimiento de los gases presentes en un sistema de vacío es absolutamente necesario, dentro de la aplicación que se le está dando. En un sistema de fusión nuclear es importante para determinar, por ejemplo, los causantes del "enfriamiento" drástico que puede sufrir el plasma y la procedencia de los gases dentro del propio sistema. También se comprende que el "vacío residual" será función de la clase de aplicación a que se destine y estará condicionado por: el sistema de bombeo y los materiales de que está construido. Los gases que se introduzcan en el sistema también pueden cambiar drásticamente la composición de ese vacío residual. Unos pocos ejemplos clarificarán la situación.

Un sistema de ultra alto vacío, construido en vidrio pyrex, incorporando manómetros y un espectrómetro de masas de tipo omegatrón, bombeado con difusora de aceite (Dow Corning 705), presenta un espectro típico de estos sistemas representado en la Figura 3 (14). Los filamentos eran de wolframio puro. El sistema estaba atrapado con zeolita a temperatura ambiente. Las masas 28 (CO) y 44 (CO₂) son los únicos gases presentes. Tengan en cuenta que la presión residual total era de 7.10^{-11} Torr. El

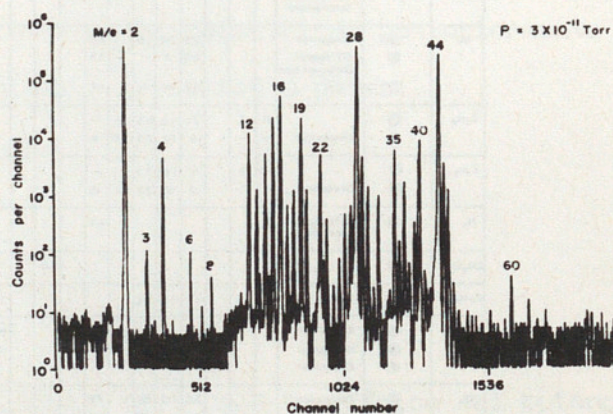
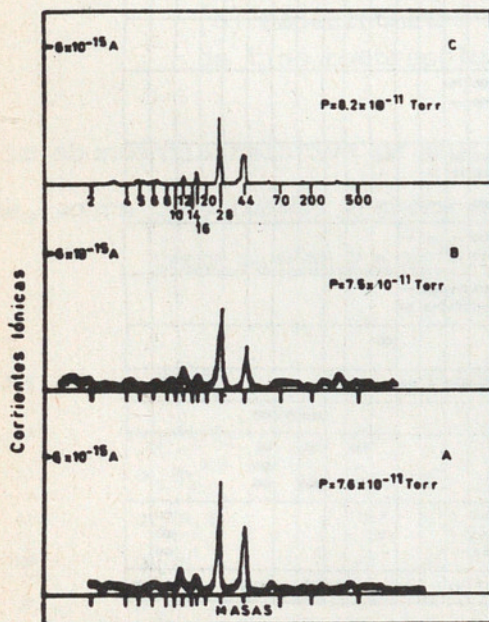


FIG. 3.- Análisis de gases residuales obtenido con un espectrómetro omegatrón, en un sistema de vidrio a la presión más baja del sistema (7.10^{-11} torr)

FIG. 4.- Espectro de masas de un sistema de ultra alto vacío, obtenido mediante la técnica de impulsos y análisis de gases con computador.

espectrómetro es suficientemente sensible aún sin contar con fotomultiplicador, hecho significativo que contrasta con el espectro obtenido por Miyake et al (15), obtenido mediante la técnica de "impulsos" y proceso de datos a una presión de $3 \cdot 10^{-11}$ torr, Figura 4. Es de señalar, la presencia de las masas 35 (Cl) y 19 (F1), que, generalmente, provienen de gases adsorbidos en las paredes de la cámara de ionización. La presencia de la masa 2 (H_2), es típica de sistemas metálicos, como el utilizado en este caso.

La ayuda y ventaja que se obtiene de los espectrómetros incorporados a los sistemas de vacío, para identificar la posibilidad de fugas reales es muy importante, salvando tiempo e inversión. En sistemas de procesos superficiales o en los grandes aceleradores, son indispensables. Por ejemplo, el "anillo de almacenamiento de protones" del CERN en Ginebra, incluye hasta 20 espectrómetros. Un sistema modesto como los utilizados en nuestro laboratorio que presentaba fuga, tenía un espectro residual (9) como el indicado en la Figura 5. La masa 28 se identifica con N_2 , debido a la presencia de la masa 14 (N^+ , N_2^{++} y el escaso valor de la 12 (C^+). La masa 40 (Ar) juntamente con la 32 (O_2^+), además del N_2 , son claros índices de la presencia de una fuga en el sistema. La presión total durante el espectro fué de $1.35 \cdot 10^{-7}$ torr. Aparte de esto, se puede sintonizar el espectrómetro a la masa 4 (He) y repasar con este gas el sistema hasta detectarla.

La exposición de un sistema de vacío a la presión atmosférica puede afectar a la normal composición del vacío residual, si aquella está contaminada y el sistema cuenta con materiales "activos" para contaminantes específicos, tales como NO, SO_2 , etc. En uno de los sistemas de vacío contábamos con filamentos de Ni y Pt, que podían ser calentados posteriormente. Este sistema, una vez expuesto a la presión atmosférica, reveló el vacío residual (16) que aparece en la Figura 6. La presión total residual fue de $1.35 \cdot 10^{-10}$ y el espectro registrado con un omegatrón: La presencia de la masa 18 (H_2O) depende del ciclo de horneado del sistema, si éste es largo, más de 48 horas a $350^\circ C$, la masa llega a desaparecer. La masa 28 tiene un comportamiento similar a los anteriores. Sin embargo el hecho más significativo lo representan las masas 64, 48 y 30, que son atribuidas a SO_2 y NO, juntamente con la inusual intensidad de la 44 (CO_2). Este es un ejemplo típico de interacción gas-superficie. Estos gases, creemos, son adsorbidos en el Ni y Pt, que, después, en vacío y con el aumento de temperatura producido por el filamento del omegatrón (estaban situados en su proximidad),

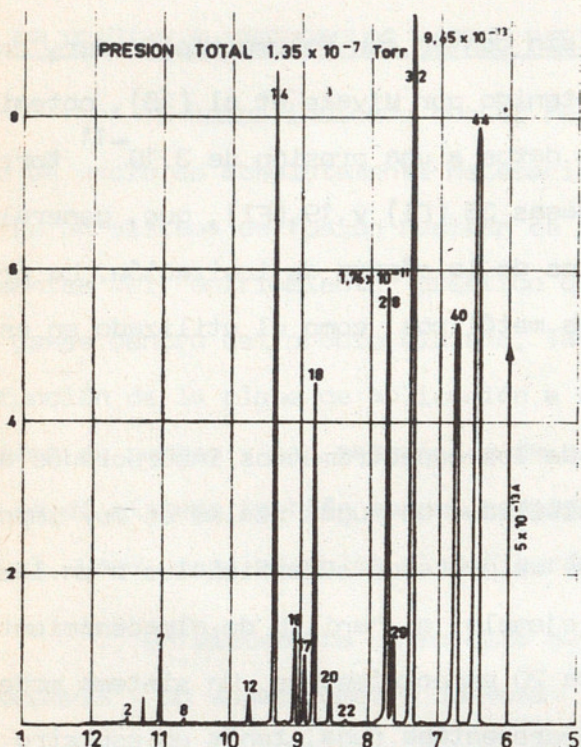


FIG. 5.- Espectro de masas de un sistema de ultra alto vacio de vidrio con fuga de aire, obtenido con espectrómetro omegatrón ($P_T = 1.35 \cdot 10^{-7}$ torr).

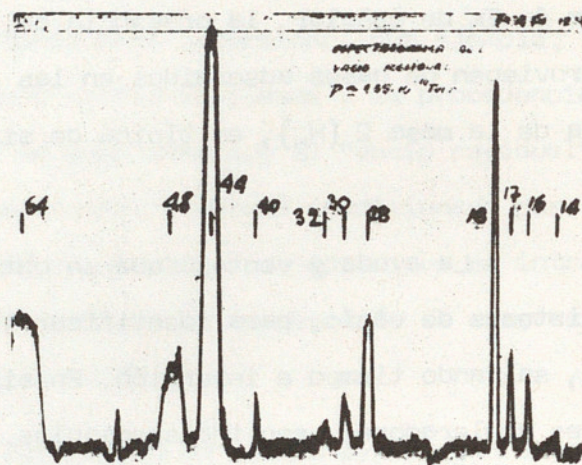


FIG. 6.- Espectro del vacio residual de un sistema de vidrio expuesto a la presión atmosférica (con contaminación).

desorben estos gases representativos de la contaminación ambiental. En la Figura 7 se representa la variación que experimentan las intensidades en función del tiempo para cada uno de ellos, mientras que el CO se estabiliza a las pocas horas, los contaminantes disminuyeron a valores por debajo del límite de sensibilidad del espectrómetro.

Otro ejemplo típico de espectro de vacio residual es el correspondiente a la Figura 8 (17), correspondiente a un sistema totalmente metálico, bombeado con bomba de pulverización catódica ionización de 250 l.s^{-1} y un volumen de 50 l, aplicado a la obtención de películas delgadas extremadamente limpias. El espectro cambia drásticamente respecto a los sistemas de vidrio: aquí los gases residuales están formados por hidrocarburos $C_x H_y$, especialmente CH_4 y $C_4 H_{10}$, juntamente con el H_2 . La presencia de H_2O , como siempre, está condicionada por el ciclo de horneado. Estos gases tienen una influencia decisiva en el crecimiento epitaxial de determinadas películas delgadas.

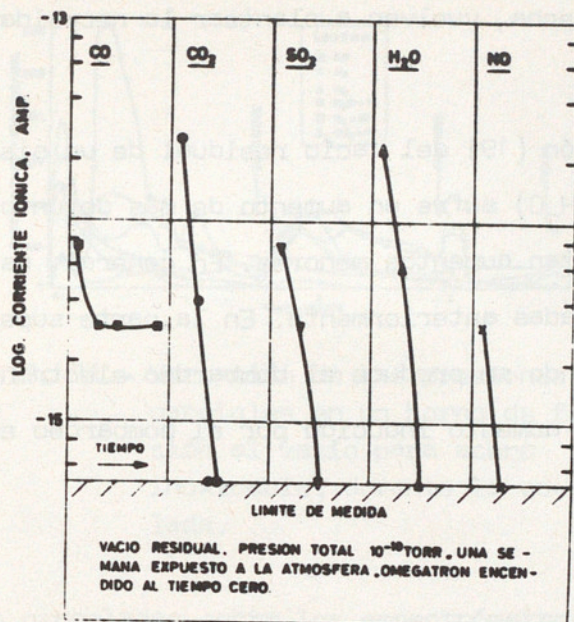


FIG. 7.- Variación de la presión parcial de los componentes residuales de un sistema expuesto previamente a una atmósfera contaminada, en función del tiempo, después de encender el espectrómetro.

(5) EVOLUCION DE VACIOS RESIDUALES

Otro aspecto básico de la utilización de los espectrómetros de masas, es el de seguir la evolución que experimenta el vacío residual, bien cuando se introduce un gas activo, H_2 , O_2 , etc., o cuando se realiza un proceso con una desorción muy activa; hornos de fusión o desgasificación, etc.

Todos los sistemas se caracterizan por poseer dispositivos activos: filamentos incandescentes, adsorbentes, bombardeo con electrones e iones, radiación, etc. que, en presencia de determinados gases, pueden ocasionar reacciones que conducen a otros componentes, son típicos los ciclos descritos por Alpert:

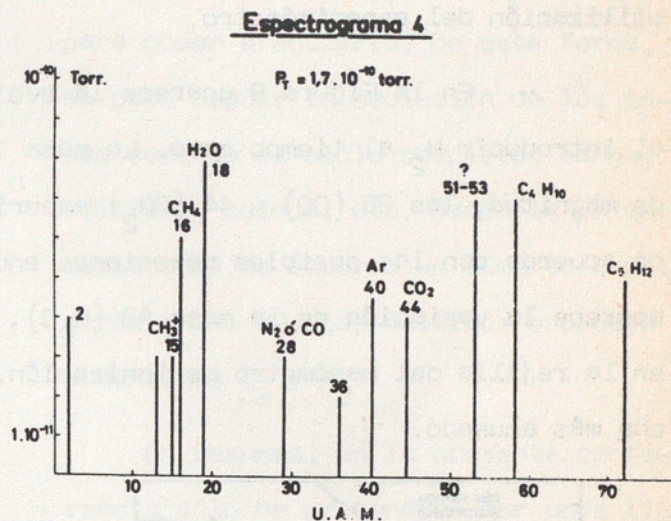
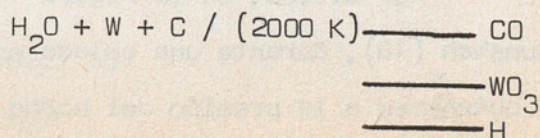
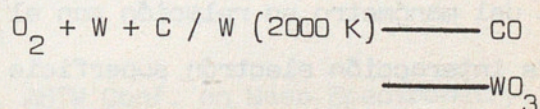
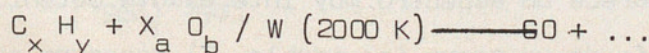
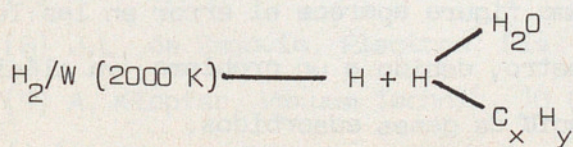


Fig. 9 Composición de la atmósfera residual del sistema

FIG. 8.- Espectro del vacío residual de un sistema metálico, bombeado con bomba de pulverización catódica-ionización. (Sistema para obtención de películas delgadas en ultra alto vacío).

La simple revisió de los productos de la derecha, vuelven a plantear la necesidad de utilizaci3n del espectr3metro.

En la Figura 9 aparece la evoluci3n (19) del vacio residual de un sistema al introducir H_2 al tiempo cero. La masa 18 (H_2O) sufre un aumento de m3s de un orden de magnitud, las 28 (CO) y 44 (CO_2) experimentan aumentos menores. En general, est3 de acuerdo con las posibles reacciones enumeradas anteriormente. En la parte superior aparece la variaci3n de la masa 18 (H_2O), cuando se produce el bombardeo electr3nico en la rejilla del man3metro de ionizaci3n. El aumento inducido por el bombardeo es mucho m3s acusado.

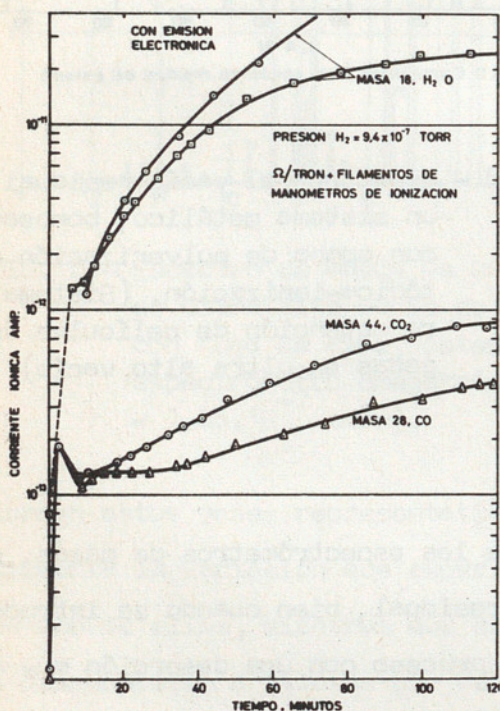


FIG. 9.- Variaci3n de la composici3n de un sistema de ultra alto vacio al introducir H_2 al tiempo cero.

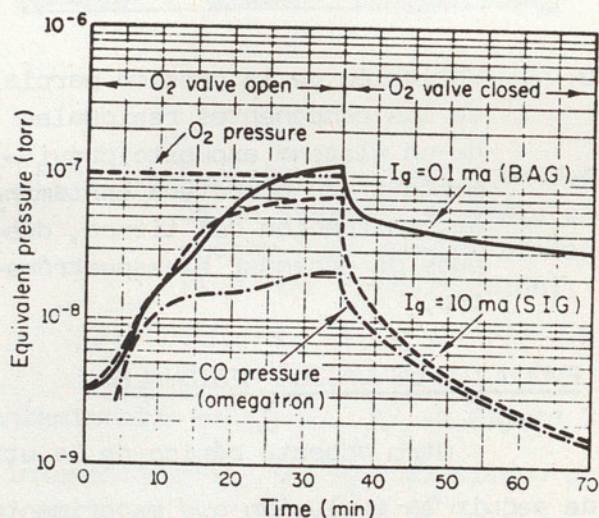


FIG. 10.- Variaci3n de la presi3n de CO en un sistema de vidrio al introducir O_2 al tiempo cero.

Otra reacci3n t3pica es cuando se introduce O_2 (20), Figura 10, en que la presi3n de CO crece considerablemente. En la misma figura aparece el error en las lecturas del man3metro en relaci3n con el espectr3metro, debido a un problema, ya cl3sico, de interacci3n electr3n superficie en presencia de gases adsorbidos.

Por 3ltimo, en la Figura 11, aparece un espectro muy interesante obtenido por Bunshah (18), durante una colada en vacio de un acero inoxidable. El espectro no pod3a obtenerse a la presi3n del horno y era necesario una serie de manipulaciones

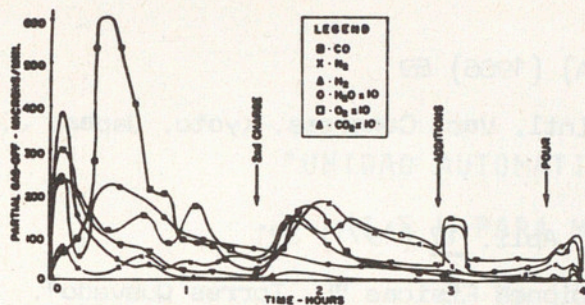


FIG. 11.- Variación de las presiones parciales en un horno de fusión al vacío para acero inoxidable, durante la colada.

con válvulas de reducida conductancia para poder efectuarlo. De esta forma, se pudo seguir la evolución de los gases durante el ciclo completo, carga, aditivos, colada, etc. Hacia la primera media hora se observa un aumento considerable del CO. Los aditivos producen aumento de O_2 y H_2 .

En resumen, en la presente conferencia sólo he pretendido dar unas lige-

ras pinceladas sobre los espectrómetros de masas más útiles en el reconocimiento de vacíos residuales, su potencialidad y unos cuantos ejemplos acerca de su aplicabilidad. Actualmente, las empresas comerciales ofrecen una gama de instrumentos que pueden satisfacer casi todas las exigencias. Sin embargo, será el propio investigador el que, en definitiva, establecerá las condiciones óptimas de trabajo y el reconocimiento de los gases presentes en el sistema, mediante un estudio previo de los fragmentos de los gases puros.

REFERENCIAS

- (1) F.W. Aston. Isotopes, Arnold, London (1922)
- (2) H. Sommer, M.A. Thomas, J.A. Hipple. Phys. Rev. 82 (1951) 687
- (3) D. Alpert, R.S. Buritz, J. Appl. Phys. 25 (1954) 202
- (4) J.L. de Segovia. "La espectrometría de masas en la región de ultra alto vacío. Estudio teórico-experimental de un omegatron y sus aplicaciones". Tesis. Universidad Complutense. Facultad de Ciencias. Madrid. Abril 1964.
- (6) W.D. Davis. Trans. A.V.S. Vac. Symp. 9 (1962) 363
- (7) J.H. Reynolds. Rev. Sci. Instr. 27 (1956) 928
- (8) J.L. de Segovia. Electron. Fís. Apli. 9 (1966)
- (9) A. Klopfer. Vakuum Technik, 10 (1961) 113
- (10) E. Farrar, R.A. Mc Intyre, D. York. Proc. ASTM Conf. on Mass Spectrometry 12 (1964) 194
- (11) H.J. Bültemann, L. Delgmann. Vacuum 15 (1965) 301
- (12) B.R.F. Kendall. J. Sci. Instr. 39 (1962) 267

- (13) Ch. Biguenet. Le Vide 159-160 (1972) 161
- (14) J.L. de Segovia. Anales R.S.E.F.Q., 62 (A) (1966) 69
- (15) H. Miyake, M. Michijima. Proc. of Sixth Intl. Vac. Congress. Kyoto. Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt 1 (1974) 171
- (16) J.L. de Segovia, E. Román. Electrón. Fís. Apli. 17 (1971) 321
- (17) J.L. Sacedón. Tesis. Centro de Investigaciones Físicas "L. Torres Quevedo". Madrid. 1970.
- (18) R.F. Bunshah. "Vacuum Metallurgy". Reinhold Publishing Co. New York (1958) 199
- (19) J.L. de Segovia, D. Cervera. Electron. Fís. Apli. 14 (1971)
- (20) W.C. Schuemann, J.L. de Segovia, D. Alpert. Trans. A.V.S. Vac. Symp. 10 (1963) 223.