

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
PRESIDENCIA DE LA NACION

PROYECTO MULTINACIONAL DE TECNOLOGIA DE MATERIALES
(Programa Regional de Desarrollo Cientifico y Tecnológico - OEA)

ANALISIS DE SUPERFICIES

Cristina Oviedo de González y Eduardo A. García *

* Comisión Nacional de Energía Atómica

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
PRESIDENCIA DE LA NACION

PROYECTO MULTINACIONAL DE TECNOLOGIA DE MATERIALES
(Programa Regional de Desarrollo Cientifico y Tecnológico - OEA)

ANALISIS DE SUPERFICIES

Cristina Oviedo de González y Eduardo A. García *

* Comisión Nacional de Energía Atómica

ANALISIS DE SUPERFICIES

Cristina Oviedo de González* y Eduardo A. García**

* Comisión de Investigaciones Científicas de la
Provincia de Buenos Aires.

** Comisión Nacional de Energía Atómica.

INTRODUCCION

En los últimos años han surgido nuevas técnicas de análisis superficial y otras, ya conocidas, extendieron sus aplicaciones. Este avance en la tecnología de superficies está directamente ligado al progreso registrado en la obtención de vacíos cada vez más altos que permiten la preparación, análisis y mantenimiento de superficies limpias, en condiciones estables, durante períodos prolongados.

En este trabajo se mencionarán, en forma comparativa, aquellas técnicas de uso más corriente en la actualidad para la caracterización de superficies sólidas.

Las técnicas de ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) y AES (Auger Electron Spectroscopy) serán desarrolladas con mayor amplitud. Dichas técnicas pueden aplicarse actualmente en el Laboratorio de Análisis de Superficies del Centro Atómico Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica, donde se dispone de un equipo ESCA 3 Mark II provisto por Vacuum Generator Scientific, de Inglaterra. También se incluirá una somera descripción de dicho equipo, mencionando el tipo y calidad de información que proporciona y las posibilidades suplementarias que ofrece mediante la utilización de dispositivos adicionales. Finalmente, se incluirán ejemplos de las aplicaciones más usuales de ESCA y AES para el laboratorio y la industria.

1. NUEVAS TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE SUPERFICIES

1.1 Superficies Sólidas:

La descripción completa de una superficie implica poder precisar:

- Especies atómicas presentes en las últimas capas.
- Cómo están ubicadas dichas especies.
- Cómo están distribuidos sus electrones de valencia.

Respuestas a estas preguntas pueden ser provistas por una o varias técnicas. La decisión sobre cuál aplicar está condicionada por la disponibilidad de instrumental o por la existencia y/o simplicidad del modelo teórico que la fundamenta.

1.2 Técnicas de Análisis Superficial

Mencionaremos algunas de las técnicas de uso más corriente en la actualidad para la caracterización de superficies sólidas. Dos aspectos generales de la preparación de las muestras son comunes a todas ellas:

- Las muestras deben ser preparadas en alto vacío ($p = 10^{-10}$ a 10^{-12} mmHg), de forma tal que el estado de la superficie permanezca constante para un experimento de aproximadamente 1 hora de duración.
- Muestras monocristalinas son en general necesarias dada la dificultad de caracterizar muestras policristalinas.

Otra característica que comparten es la planaridad de la superficie analizada.

La Tabla 1.1 agrupa las nueve técnicas que son específicas para el análisis de superficie. Están clasificadas de acuerdo al tipo de partícula que se hace incidir sobre la muestra y al tipo de partícula emergente, llevando, esta última, información de la superficie analizada.

TABLA 1.1

PARTICULA INCIDENTE	PARTICULA EMERGENTE		
	Rayos X	e ⁻	iones
UV	-	UPS	PD
Rayos X	XRF	XPS	-
e ⁻	APS	AES, IS	ED
iones	IEX	INS	ISS, SIMS
UPS - Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy XPS - X-Ray Photoelectron Spectroscopy APS - Appearance Potential Spectroscopy AES - Auger Electron Spectroscopy IS - Ionisation Spectroscopy IEX - Ion Excited X-Rays INS - Ion Neutralisation Spectroscopy ISS - Ion Scattering Spectroscopy SIMS - Secondary Ion Mass Spectroscopy			

UPS Las partículas incidentes son fotones de luz ultravioleta. En general se utiliza He I y II y Ne I y II (Tabla 1.2.).

Provee información sobre la estructura de la banda de valencia.

Las bandas de valencia en los elementos sólidos no son suficientemente características para que cada elemento tenga un único espectro UPS. Sin embargo, cambios en el espectro de banda de valencia por reacciones superficiales son bien notables. Esta técnica por lo tanto provee información de naturaleza química pero no composicional.

XPS Sobre esta técnica y la anterior versará el próximo capítulo.

Permite la medida directa de las energías de ligadura de los electrones de las capas interiores por lo que es muy adecuada para análisis composicional.

La posición en energía de los picos del elemento estudiado depende del estado de combinación del mismo. Una adecuada medición de las posiciones y corrimientos de dichos picos brindará información sobre el entorno químico del átomo.

- APS Esta técnica permite el análisis composicional y químico. Dado que mide el umbral de producción de rayos X blandos característicos de la superficie sólida, en principio es posible obtener con ella información sobre la composición de la misma, y en ciertos casos ha sido usada para tal fin. Sin embargo se ha encontrado que algunos elementos no dan espectros APS, mientras que otros muestran umbral débil, es así que la utilidad de la técnica para obtener información composicional es limitada. La aplicación más importante de APS es la de obtener información sobre la densidad de estados no ocupados por encima del nivel de Fermi.

- AES Esta técnica será desarrollada con amplitud en otro capítulo. Los electrones característicos Auger son producidos como el resultado final de la ionización de una capa interior por un electrón o fotón incidente. La vacancia creada en la capa electrónica interna es llenada por un electrón de otra capa y la diferencia de energías puede dar lugar a la emisión de un fotón de rayos X (APS), o un electrón característico Auger. Se trata de electrones de baja energía que son frenados por la materia si provienen de capas atómicas profundas. Esta técnica provee entonces información sobre la composición de las capas más superficiales de la muestra. Es posible el análisis de cualquier elemento salvo H y He donde el proceso Auger no puede tener lugar. Esta técnica permite también formar la imagen de la distribución de un elemento en superficie y comparar la misma con una micrografía convencional de SEM (Scanning Electron Microscopy).
- IS En este caso, al igual que en XPS, se determina la energía de ligadura de las capas internas del átomo, pero la partícula incidente es un electrón.

El espectro está formado por escalones y se recurre a la

doble diferenciación para acentuar sus características. Este método permite el análisis composicional pero no el químico. Proporciona información similar a XPS pero su sensibilidad y rango de aplicación son mucho menores.

- LEX En esta técnica se bombardea la muestra con iones pesados o protones (PIX) (Proton Induced X-Rays) y se analiza la radiación X característica. La ventaja que presenta sobre idéntico análisis, usando electrones (microsonda electrónica) es que no hay en el caso de los iones un fondo continuo debido a la radiación de frenado "bremsstrahlung" acompañando la radiación X característica. Permite así analizar los elementos más livianos de la tabla periódica.

Esta técnica provee el análisis composicional en forma directa y sencilla.

La energía de los protones incidentes varía, en general, entre 150 y 500 eV. Los iones, en cambio, poseen energías entre 20 y 100 eV y permiten efectuar análisis de alta sensibilidad sobre elementos predeterminados, aún cuando estén en muy baja concentración, si se selecciona adecuadamente el ión incidente.

- INS En este caso se bombardea la superficie a estudiar con átomos ionizados lentos. Se forma un sistema excitado entre el átomo y las primeras capas del sólido.

El sistema decae cuando la vacancia, en los niveles interiores del átomo, es llenada por un electrón proveniente de una capa llena del sólido y se excita un segundo electrón. Se obtiene un espectro que refleja la "densidad de transiciones", que es función de la densidad de estados de la banda completa y de la probabilidad de transiciones involucradas.

No es una técnica composicional pero sí produce información de naturaleza química puesto que considera las alteraciones por reacciones químicas en las bandas completas de los sólidos en superficie.

- ISS En este caso los iones incidentes poseen energías suficientes para producir una interacción con los átomos superficiales tipo colisión de dos cuerpos. El ión incidente es retrodifundido con una energía que es función de las masas de ambas partículas y del ángulo de difusión, el que en general es de 90° .

Si la superficie está compuesta por diversos tipos de átomos con diferentes masas, el espectro estará constituido por una serie de picos netos.

Si los iones incidentes poseen energías muy altas, pueden penetrar más profundamente y perder energía por otras colisiones. El resultado será el ensanchamiento de los picos. Es necesario utilizar iones de baja energía.

Esta técnica brinda sólo información sobre la composición de la superficie.

SIMS En esta técnica los iones incidentes frenan su trayectoria cerca de la superficie transfiriendo su energía a átomos de la misma. Estos son eyectados en forma de gas y se analizan considerando sus masas diferentes.

Los iones analizados serán representativos de los elementos superficiales si la velocidad de remoción de los mismos es tan baja que permita el análisis de fracciones de monocapa.

Para ello la corriente de iones primarios debe ser del orden de 10^{-9} A/cm² sobre superficies de varios mm². Permite análisis químico y composicional de todos los elementos presentes en la superficie, inclusive el H pero sólo brinda, en el estado actual de la técnica, información cualitativa. Los compuestos son difícilmente identificables.

Para facilitar la comparación de estas técnicas y resumir sus características principales, se confeccionó la Tabla 1.2. En ella figura, 1) las partículas incidentes y emergentes con sus respectivas energías; 2) el "volumen" de la región analizada definido por la profundidad de análisis (en monocapas) y la resolución espacial y 3) la sensibilidad de dichas técnicas.

TABLA 1.2

Técnica	Partícula incidente	Energía	Partícula emergente	Energía	Profundidad de análisis (monocapas)	Resolución espacial	Sensibilidad (monocapas)
UPS	Fotones	He I = 21,2 eV He II = 40,8 eV	fotoelectrones	0 a 20 eV	1 a 6	gran área	0,5
XPS	Fotones	Mg K α = 1253,6 eV Al K α = 1486,6 eV	fotoelectrones (electrones Auger)	0 a 1500 eV	1 a 8	0,1 a 30 mm ²	$\sim 10^{-3}$
APS	Electrones	0 a 1500 eV	fotones rayos X blandos	0 a 1500 eV	1 a 5	gran área	$\sim 10^{-2}$
AES	Electrones	2 a 5 KeV	electrones Auger	0 a 2000 eV	1 a 4	10 ⁻⁶ a 0,1 mm ²	$\sim 10^{-3}$
IS	Electrones	0 a 1500 eV	disminución característica de electrones	0 a 1000 eV	1 a 6	10 ⁻⁸ a 0,1 mm ²	$\sim 10^{-2}$
IEX	Iones Fotones	20 a 500 KeV	fotones Rayos X	0 a 10000 eV	1 a 50	1 a 6 mm ²	$\sim 10^{-5}$
INS	Iones	~ 5 eV	electrones Auger (banda de valencia)	0 a 20 eV	1 a 6	gran área	$\sim 5 \cdot 10^{-2}$
ISS	Iones	2 a 40 KeV	iones difundidos elásticamente	Ei/Ep = 0 a 1	1	1 a 3 nm ²	$\sim 10^{-3}$
SIMS	Iones	1 a 4 KeV	iones secundarios, positivos o negativos.	0 a 500 amu*	1 a 2	3 mm ²	$\sim 10^{-6}$

E_i = energía del ión difundido

E_p = energía primaria

* En esta técnica no interesa la energía de las partículas emergentes sino su masa.

Volumen Analizado (Profundidad de análisis):

En esta columna se intenta reflejar hasta qué punto cada técnica es representativa de la superficie que analiza y cuál es la influencia que sufre de las capas subsuperficiales (se considera como "superficie" a la capa de aproximadamente 30 Å de profundidad).

En el caso de los electrones se conoce que la profundidad

de escape de los mismos en los diversos materiales es función de su energía cinética y que por arriba de 500 eV la profundidad de escape aumenta rápidamente. Eso implica que en todas las técnicas donde los electrones superen esa energía cinética, habrá contribución de las capas subsuperficiales.

La técnica IEX presenta un rango de profundidad de análisis de 1 a 50 monocapas. Esta dispersión se explica considerando que para cada elemento se debe elegir el tipo, energía y ángulo de incidencia adecuados del ión primario y que no todos los elementos son igualmente bien analizados.

Resolución Espacial:

En este caso la resolución espacial está relacionada con el área analizada.

En AES, el diámetro del haz de electrones primarios puede reducirse a $\sim 1000 \text{ \AA}$, permitiendo el análisis de pequeños precipitados, inclusiones, etc.

Sensibilidades relativas:

La sensibilidad superficial está expresada en monocapas, considerando un análisis bidimensional. Sin embargo, conociendo la densidad del elemento analizado, la resolución espacial y la profundidad de análisis, se puede efectuar la conversión a microgramos o a partes por millón.

De lo expuesto anteriormente se infiere que no hay ninguna técnica que provea toda la información requerida sobre una superficie sin registrar influencia de las capas subyacentes, sin dañar la superficie, con alta sensibilidad y buena resolución espacial.

En general es necesaria la aplicación de más de una técnica y muchos equipos están contruidos con ese criterio. En una misma cámara de vacío se implementan dos o más técnicas complementarias. En especial, las técnicas de XPS y AES se combinan frecuentemente para obtener información composicional y química de grandes áreas (XPS) e información composicional de áreas muy pequeñas (AES).

11. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES PRODUCIDOS POR RAYOS X (ESCA)

11.1 Introducción

Esta técnica, además del nombre de ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) con que la designó el Profesor Kai Siegbahn de Uppsala suele ser designada como:

XPS: X-Ray Photoelectron Spectroscopy
HEPS: High Energy Photoelectron Spectroscopy
IEES: Induced Electron Emission Spectroscopy
PESIS: Photoelectron Spectroscopy of the Inner Shell

Al igual que otras técnicas basadas en la espectroscopía electrónica, fue desarrollada por físicos y luego ampliamente aplicada por los químicos para el estudio de estructuras y ligaduras atómicas.

El grupo de Uppsala trabajó durante los últimos veinte años tendiendo al desarrollo y mejoramiento de esta técnica. También contribuyó a ello el progreso registrado en la obtención de altos vacíos y en la fabricación de espectrómetros con mayor resolución y sensibilidad. Se trata de una herramienta de análisis muy útil, con un amplio rango de aplicaciones:

- 1) Puede analizar muestras sólidas, líquidas o gaseosas.
- 2) Es esencialmente no destructiva.
- 3) Permite analizar pequeñas cantidades de muestras: 1 mg de sólidos; 0,1 μ l de líquidos o 0,5 cc de gas a PTN.
- 4) La técnica tiene alta sensibilidad y es independiente de las propiedades de spin de los núcleos. Es aplicable, en principio, a cualquier elemento de la tabla periódica. El H y He son excepciones, dado que en estos elementos los electrones interiores son a la vez electrones de valencia.
- 5) La información que proporciona está directamente relacionada con la estructura electrónica de la molécula y la interpretación teórica es relativamente sencilla.
- 6) Da información, tanto de los electrones interiores, como de los de valencia.

11.2 Fundamentos de la técnica

La muestra a analizar es expuesta a un flujo de fotones

monoenergéticos de energía $h\nu$. El espécimen emitirá fotoelectrones, electrones Auger y electrones secundarios. En el caso de analizarse solo fotoelectrones, se pueden determinar sus energías cinéticas, direcciones de emisión o susspines electrónicos. Usualmente se analizan energías cinéticas, para lo cual se requiere un espectrómetro de electrones. Generalmente se utiliza un ángulo fijo de emisión de electrones, respecto a la fuente de fotones.

En una distribución dada de energías cinéticas, es posible determinar la posición en energía de los picos de fotoelectrones, característicos de los elementos de la muestra y sus intensidades relativas.

La ecuación de balance de energías de un átomo libre o molécula sobre el que incide un fotón $h\nu$ puede escribirse como:

$$h\nu + E^i = E_{\text{cin}} + E^f(K) \quad (1)$$

donde: E^i es la energía inicial total del átomo o molécula,

E_{cin} es la energía cinética del fotoelectrón

$E^f(K)$ es la energía final total del átomo o molécula después de eyectar uno de sus electrones del nivel K.

Con K se representa el conjunto de números cuánticos n, l, j que caracteriza a un electrón en el átomo. Respecto a E^i , se supone que su valor es único y se desprecian las contribuciones de las excitaciones provenientes de todos los tipos de movimientos (vibracional, rotacional, traslacional y electrónico) que son pequeñas respecto a la contribución del instrumento al ancho de línea (0,5 - 1 eV).

La energía final $E^f(K)$ está compuesta también por la suma de las contribuciones de todos los tipos de movimiento. En este caso y por aplicación de ecuaciones de conservación del momento, también existe una energía de retroceso proveniente del hecho que el átomo o molécula debe retroceder en dirección contraria a la del electrón que emite. Este término es mayor para los elementos más livianos y solo tiene una magnitud significativa para H, He y Li. En todos los demás casos se lo puede despreciar.

La energía de ligadura de un electrón dado, se define como la energía positiva necesaria para enviarlo a infinito con energía cinética nula (nivel de vacío). Representando la energía de ligadura del electrón K con $E_b(K)$ debe cumplirse que $E_b(K) = E^f(K) - E_i$. La ecuación (1) resulta entonces:

$$h\nu = E_{cin} + E_b(K)$$

Esta ecuación es directamente aplicable para gases diluidos. En el caso de sólidos, las muestras deben estar conectadas eléctricamente al espectrómetro, a fin de mantenerlas a un potencial fijo conocido, durante la fotoemisión. La Fig. 1 muestra los niveles de energía cinética para una conexión de ese tipo en que, tanto la muestra como el espectrómetro, son metálicos.

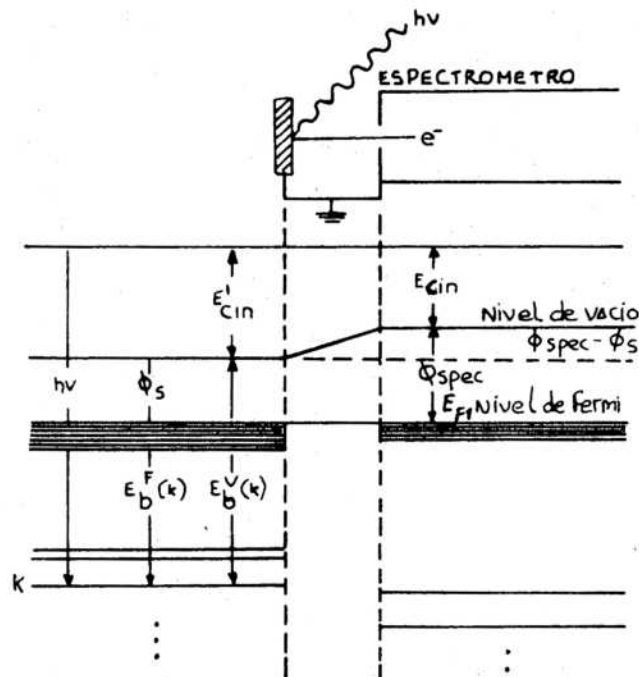


FIG. 1

E_F es el nivel más alto ocupado por electrones a cero absoluto o nivel de Fermi.

ϕ es la función de trabajo de la muestra.

ϕ_s^s es la función trabajo del espectrómetro.

La función trabajo de un sólido se define como la diferencia de energía entre el nivel de vacío y el nivel de Fermi.

En una conexión muestra-espectrómetro, como la de la Fig. 1, se igualan los niveles de Fermi (no necesariamente los niveles de vacío). Por lo tanto, un electrón que sale de la muestra con una energía cinética E'_{cin} , sufrirá una aceleración o retardo al entrar al espectrómetro de $(\phi_s - \phi_{esp})$ y la energía medida en el aparato será:

$$E_{cin} = E'_{cin} + \phi_s - \phi_{esp}.$$

De la Fig. 1 se deduce que se puede determinar directamente $E_b^F(K)$ respecto al nivel de Fermi, en sólidos metálicos, utilizando la relación:

$$h\nu = E_{cin} + E_b^F(K) + \phi_{esp}$$

En el caso de semiconductores o aisladores, el nivel de referencia no se determina tan simplemente. En el diagrama de niveles de energía para los no conductores hay una separación de energías entre las bandas de valencia y de conducción, "gap", cuya magnitud (1 a 4 eV) es mayor que KT a temperatura ambiente. Sólo para algunos semiconductores o aisladores intrínsecos se conoce con precisión la estructura de bandas y se define el nivel de Fermi ubicándolo en la posición media del "gap" de energías. Para la mayoría de las sustancias no conductoras analizadas en el laboratorio la estructura de bandas y el "gap" de energía no son bien conocidos y la posición del nivel de Fermi se determina en forma arbitraria.

Además del problema del nivel de referencia, los no conductores se cargan eléctricamente durante el análisis por ESCA. Los fotoelectrones que salen de la superficie de la muestra dejan a ésta cargada positivamente. Dicha carga produce un corrimiento de los niveles de energía de la muestra respecto del nivel de Fermi del espectrómetro. Si no hay un camino de baja resistencia disponible para que electrones del espectrómetro neutralicen

la carga de la muestra, ésta puede alcanzar voltajes de varios cientos de volts. En la actualidad, los espectrómetros están e quipados para proveer esa corriente de retorno hacia la muestra.

11.3 Propiedades de los orbitales interiores

Hasta hace pocos años, en los estudios sobre la estructura electrónica de las moléculas, solo se tenían en cuenta los electrones de valencia, sin considerar los electrones de las capas interiores ("core" del átomo). Esto era debido a que los electrones internos no están explícitamente involucrados en las ligaduras y a que la capacidad de las computadoras no permitía cálculos en los que estos electrones fueran directamente considerados. Sin embargo, aunque estos electrones no intervienen en las ligaduras los niveles de energía internos de la molécula, contienen una considerable cantidad de información relacionada con la estructura y las ligaduras.

En la Fig. 2 se ilustra el átomo de carbono según Durham (1), donde se observan las energías de los orbitales, los radios máximos calculados no-empíricamente en una base Gaussiana y las integrales de superposición entre orbitales de 2 átomos de carbono adyacentes.

CARBONO		
ORBITALES	RADIO MAXIMO	INTEGRALES DE SUPERPOSICION
1s -11.3255	• • •	1s-1s 0.38×10^{-6}
2s -0.7056	• • •	2s-2s 0.3835
	• •	2p-2p σ 0.2816
2p -0.4333	• •	2p-2p π 0.2962

Energías en au
1au = 27.2107 eV = 627.5 Kcals/mol

FIG. 2

(1) Hullet L., Carlson T., Fish B. and Durham J., Proceeding of the Symposium on Air Quality, Los Angeles, USA, April, 1971.

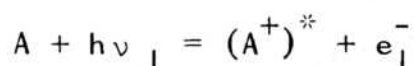
El nivel 1s (interior) tiene energía mucho menor que los niveles 2s y 2p (valencia). El radio máximo del orbital 1s está en las proximidades del núcleo, mientras que para 2s y 2p los radios máximos son varios órdenes de magnitud mayores. El orbital 1s presenta una integral de superposición despreciable dada su cercanía al núcleo, lo que implica que no está involucrado en la ligadura.

La Tabla II.1 muestra las energías de ligadura aproximadas de los electrones internos de las dos primeras filas de elementos de la tabla periódica. Se aprecian los valores característicos identificatorios de cada elemento.

II.4 Procesos involucrados en XPS

Los procesos que tienen lugar en el átomo A cuando el fotón $h\nu$ incide sobre él son:

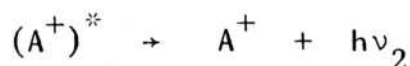
- 1) Fotoionización. El átomo emite un electrón característico de la capa interior y queda ionizado:



En la Fig. 3 se esquematiza este proceso, mostrando las bandas de energía y la formación de vacancias en las capas K y L por fotoemisión de electrones o absorción de radiación X.

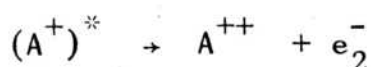
- 2) Relajación electrónica, que puede producirse por:

- a) emisión de radiación X:



El átomo ionizado se relaja emitiendo fotones $h\nu_2$ de radiación X.

- b) Proceso Auger:



Un electrón de un nivel alto de energía ocupa el nivel vacío de la capa interior y cede su energía a un segundo electrón (e_2^-), el cual es emitido, dejando al átomo doblemente ionizado.

TABLA II-1								
Energías de ligadura aproximadas (en eV)								
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1s	55	111	188	284	399	532	686	867
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
1s	1072	1305	1560	1839	2149	2472	2823	3203
2s	63	89	118	149	189	229	270	320
2p _{1/2}	31	52	74	100	136	165	202	247
2p _{3/2}			73	99	135	164	200	245

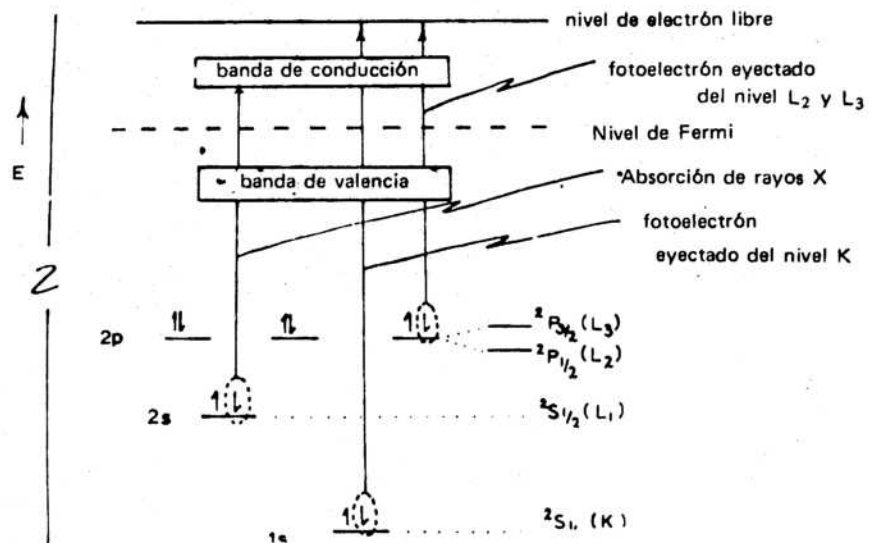


FIG. 3

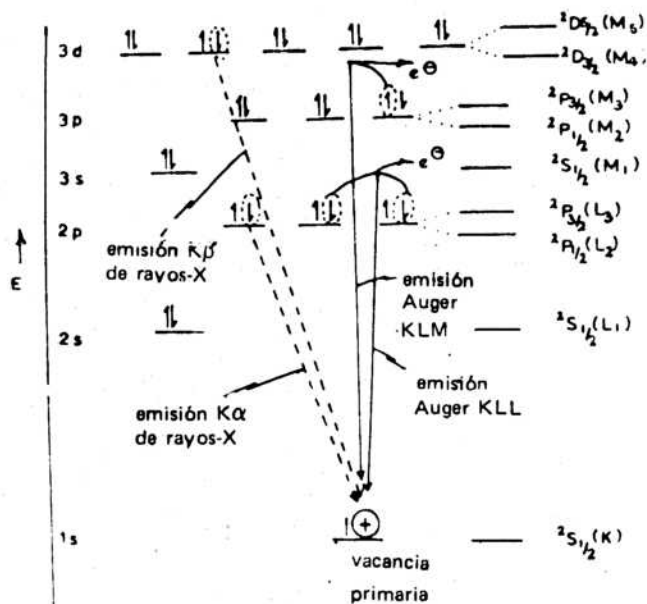


FIG. 4

Ambos procesos de relajación se muestran en la Fig. 4.

La probabilidad relativa de que la relajación electrónica se produzca por uno u otro proceso, depende del número atómico del elemento. En la Fig. 5 se observa que para elementos livianos ($Z \sim 10$) solo hay emisión Auger y que para $Z \geq 32$ la fluorescencia por rayos X es más probable.

Dado que el espectrómetro recibe y analiza todos los electrones emitidos por la muestra, el espectro XPS estará formado por picos de fotoelectrones y picos de electrones Auger.

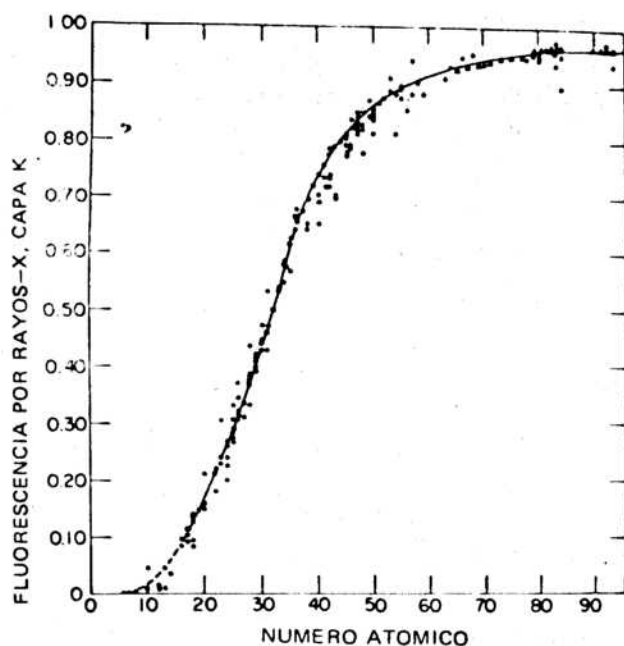


FIG. 5

11.5 Instrumentación

La técnica ESCA consiste en determinar las energías de ligadura de los electrones (tanto de las capas interiores como de valencia) midiendo las energías cinéticas de los electrones eyectados por la molécula al ser excitada por un haz de rayos X. Para ello se utiliza un espectrómetro de electrones, el cual consta de varias etapas: un generador de los rayos X, que inciden sobre la muestra; un analizador que separa los electrones eyectados por la muestra según sus energías (y momentos); un de tector que realiza el conteo y una etapa de almacenamiento de datos. En la Fig. 6 se esquematiza el conjunto.

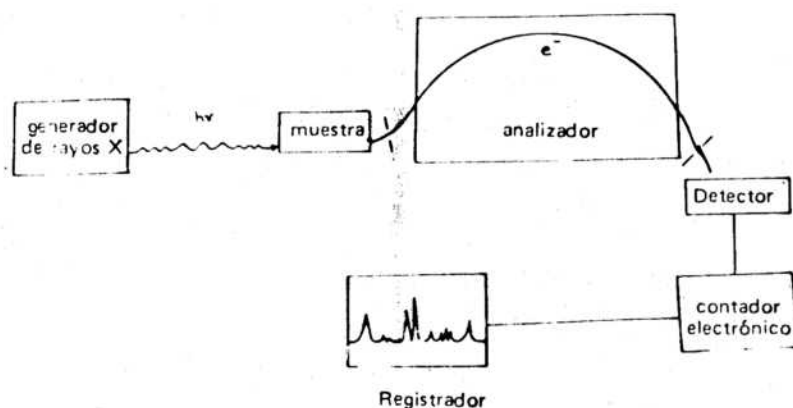


FIG. 6

Las dos fuentes más importantes de rayos X usadas en ESCA son las radiaciones características $K\alpha_{1,2}$ de Mg y Al. Las energías de fotones son de 1253 eV para el Mg y 1486,6 eV para el Al, siendo los anchos de línea de 0.7 eV y 1 eV respectivamente. Estos elementos proveen la radiación característica K con menor ancho de línea que se puede obtener en la práctica. Al mismo tiempo, poseen suficiente energía para permitir el estudio de los niveles de valencia 1s de la primera fila de elementos, los niveles 2s y 2p de la segunda, etc. Algunas aplicaciones especiales de ESCA pueden requerir radiación X más energética. Es el caso, por ejemplo, de la determinación de energías de ligadura de las capas más internas en e-

lementos pesados. Sin embargo, mayor penetración en los rayos X implica mayor ancho natural de línea por lo que los espectros obtenidos con esas fuentes poseen menor resolución.

La Tabla 11.2 resume las fuentes de rayos X más usadas en espectroscopía electrónica, con sus energías características y anchos de línea naturales.

TABLA 11.2

Fuentes de rayos X usadas en espectroscopía electrónica

RAYOS X		ENERGIA, eV	ANCHO DE LINEA NATURAL, eV
Cu	$K\alpha_1$	8048	2,5
Ti	$K\alpha_1$	4511	1,4
Al	$K\alpha_{1,2}$	1487	0,9
Mg	$K\alpha_{1,2}$	1254	0,8
Na	$K\alpha_{1,2}$	1041	0,7
Zr	$M\zeta$	151,4	0,77
Y	$M\zeta$	132,3	0,47

En los equipos, el tubo de rayos X se ubica próximo a la muestra y a la entrada al analizador, con el objeto de asegurar mayor ángulo sólido entre el tubo y la muestra y entre ésta y la ventana de entrada del analizador.

Es importante que el tubo de rayos X posea un sistema de vacío independiente del resto del equipo (es imprescindible en caso del estudio de gases). El pasaje de los rayos X se efectúa a través de una ventana de Be (0,5 mil de espesor) o Al (0,1 mil), de alta pureza. Esta ventana impide el paso de electrones desde el tubo y la entrada a éste de los gases analizados.

11.5.2. Analizador

Hay dos tipos básicos de analizadores: con potencial re-

tardador y dispersivos.

- a) Grilla retardadora. El principio de funcionamiento de este analizador es simple. Los electrones a ser analizados pasan a través de un potencial retardador antes de ser colectados. Si el potencial negativo neto es mayor que la energía cinética del electrón, éste no emerge, pero si es menor, el electrón emerge y es contado. Este tipo de analizador es altamente eficiente y fácil de construir pero la resolución que se alcanza es considerablemente menor que con instrumentos dispersivos.

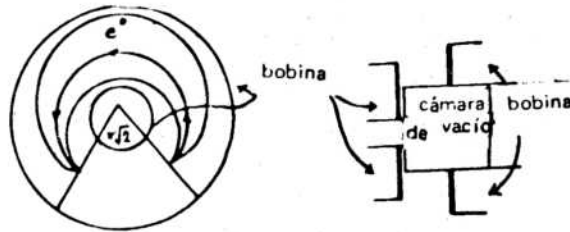
El espectro que se obtiene es complicado de analizar puesto que en estos analizadores el fondo se va sumando sobre todas las energías por debajo de la del potencial retardador (en los dispersivos solo pasan los electrones con energías dentro de un ΔE). Recientemente se efectuaron mejoras en estos instrumentos que permiten usarlos en estudios de alta resolución.

- b) Dispersivos. Los electrones pueden ser dispersados o separados, de acuerdo a su energía, haciéndoles mover en un campo magnético o electrostático. Un analizador dispersivo debe tener la capacidad de enfocar en un punto (o línea) un haz de electrones de igual energía cinética. Tanto los magnéticos como los electrostáticos tienen características de funcionamiento y poder de resolución comparables. El costo de los primeros, sin embargo, es un orden de magnitud mayor.

Magnéticos:

En general son del tipo "doble enfoque" y están contruídos en aluminio o bronce, con un radio de alrededor de 30 cm. El doble enfoque está provisto por un campo magnético inhomogéneo producido por cuatro bobinados cilíndricos colocados alrededor de la trayectoria del electrón. El espectrómetro tiene un gran plano focal lo que proporciona excelente resolución y permite ubicar detectores sensibles a la posición.

En la Fig. 7 se observa un diseño con la ubicación de las bobinas.



Magnético

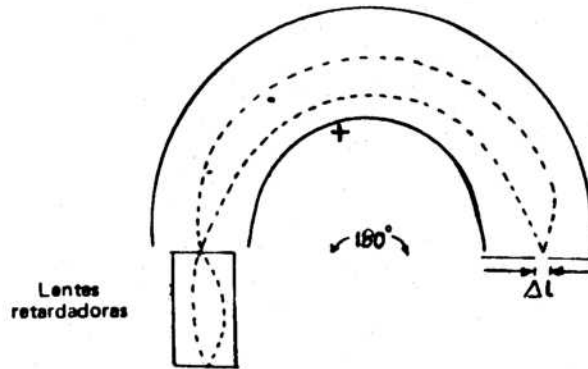
FIG. 7

Electrostático:

La mayoría de estos equipos utilizan un diseño que consta de dos hemisferas concéntricas y tienen la particularidad de poseer un doble enfoque de los electrones. Las dimensiones del analizador pueden ser reducidas empleando un potencial retardador de electrones que actúa sobre éstos antes que entren al analizador. El diámetro de las semiesferas es del orden de 25 cm y se construyen, en general, de acero inoxidable. Las placas esféricas son más fáciles de maquinar que las cilíndricas, de allí la diferencia de costos entre los equipos magnéticos y los electrostáticos.

Para apantallar campos magnéticos externos se suele utilizar blindajes con μ metal.

Un diseño básico de estos analizadores se ve en la Fig. 8.



Electrostático

FIG. 8

Los electrones son enfocados por las placas hemisférica a 180° de la fuente.

La resolución para los analizadores cilíndricos o esféricos es proporcional al ancho de la ranura Δl y a la inversa del radio de la trayectoria circular en el analizador.

$$\frac{\Delta E}{E} \propto \frac{\Delta l}{R}$$

11.5.3. Detector

Con los analizadores a potencial retardador usualmente se utiliza un medidor de electrones que puede analizar un área grande. Su sensibilidad es menor que la de un multiplicador e-

lectrónico ya que, para detectar señales por encima del fondo, necesita del orden de 10^4 electrones. Los multiplicadores electrónicos en uso actualmente (por ej. el channeltron de Bendix), son de vidrios impregnados en metales (plomo o vanadio) y la aplicación de un campo produce en ellos una importante cascada electrónica.

Pueden ser expuestos a presión atmosférica durante bastante tiempo sin que se deterioren. Tienen, además, alta eficiencia de conteo y el fondo es reducido: 0,1 cuentas/seg. o menos. La única desventaja es que se saturan con altas velocidades de conteo (20.000 cuentas/seg.).

11.5.4. Barrido del espectro

Un espectro puede generarse por un barrido en forma continua o por pasos. En el primer caso, el campo (magnético o eléctrico) es aumentado en forma continua y la señal enviada por el detector es recibida por un contador. Cuando la relación señal-fondo es suficientemente grande, se obtiene un espectro que puede ser directamente graficado.

Si el campo es aumentado por pasos puede, para cada valor del mismo, determinarse el tiempo que demora en alcanzar un número fijo de cuentas o medirse las cuentas en un tiempo predeterminado. El primero es el método adecuado cuando la relación señal-fondo no es buena.

En los análisis superficiales se acostumbra tomar un espectro "amplio" (wide) que implica un barrido de energías en un rango del orden de 1000 eV y luego, para un estudio más detallado, registrar espectros "estrechos" (narrow) de las regiones de interés, cada una de ellas de 10 a 20 eV.

11.6. Espectros XPS

En esta sección se analizarán dos espectros característicos obtenidos por XPS: el de un conductor y el de un aislador.

11.6.1. Metales

El espectro del elemento conductor, oro, fue tomado u-

sando radiación $Al_{K\alpha}$ 1,2 de 1486,6 eV (Fig. 9). Sobre el fondo creciente se observan picos estrechos producidos por la fotoionización de las capas interiores de los átomos de la muestra. Estos picos son característicos del material analizado y su ubicación en el eje de energías permite la inmediata identificación del elemento que les dio origen.

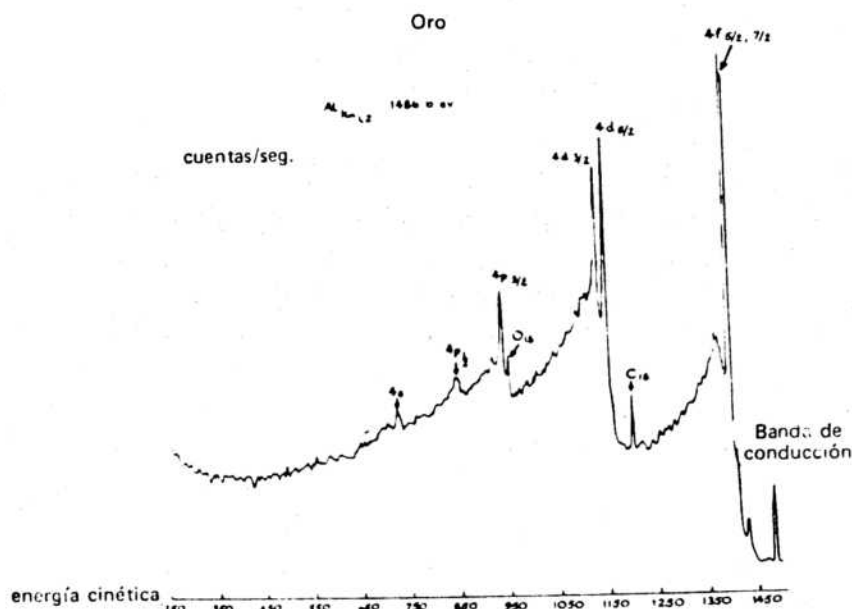


FIG. 9

Cada pico presenta una cola del lado de menor energía cinética, producida por la contribución de fotoelectrones que perdieron parte de su energía en difusión (scattering) inelástica, restando así intensidad al pico elástico. En los niveles 4p y 4d se observa el desdoblamiento spin-órbita, dando lugar a los picos $4p_{1/2}$, $4p_{3/2}$, $4d_{3/2}$, $4d_{5/2}$, respectivamente.

En este espectro están presentes los picos O_{1s} y C_{1s} del oxígeno y carbono provenientes de contaminación superficial de la muestra con agua e hidrocarburos.

La Fig. 10 a y b representa dos espectros "estrechos" correspondientes a los niveles $4f$ y a la banda de conducción del oro, obtenidos con alta resolución.

En la figura (a) se aprecia el desdoblamiento spin-órbita que da lugar a los picos $4f_{5/2}$ y $4f_{7/2}$. Hacia el lado de energías cinéticas mayores (menores energías de ligadura), cada pico tiene un satélite producido por la radiación $Al K\alpha_{3,4}$ excitada en el generador de rayos X. Estos picos están a una distancia fija y poseen una relación de intensidad conocida, respecto a los picos principales $Al K\alpha_{1,2}$. La adición de un monocromador al equipo generador de rayos X elimina estos picos satélites y favorece la obtención de espectros más netos.

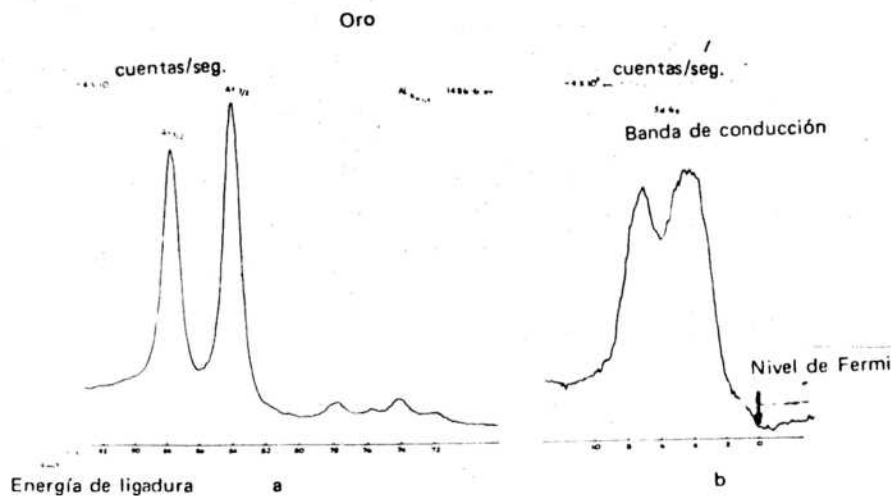


FIG. 10

11.6.2. Aisladores

La Fig. 11 muestra los espectros de politetrafluoroetileno, PTFE, obtenidos utilizando $Mg K\alpha_{1,2}$ y $Al K\alpha_{1,2}$.

Se observan los picos netos debidos a los niveles $1s$ del F y del C. La posición de estos picos en el eje de las energías está desplazada, entre uno y otro espectro, en 232,9 eV, exactamente la diferencia de energía entre ambas radiaciones X usadas. Hay también un grupo de tres picos cuya energía cinética es la misma, cualquiera sea la energía de los fotones incidentes. Esta es una propiedad característica de los picos Auger. De los valores tabulados se puede identificar a estos picos como producidos por la desexcitación Auger del átomo de fluor (nivel $1s$).

Finalmente, se observa en la figura que los picos Auger son más anchos que los picos XPS. En general, se cumple que la resolución con electrones Auger es menor que la resolución con XPS.

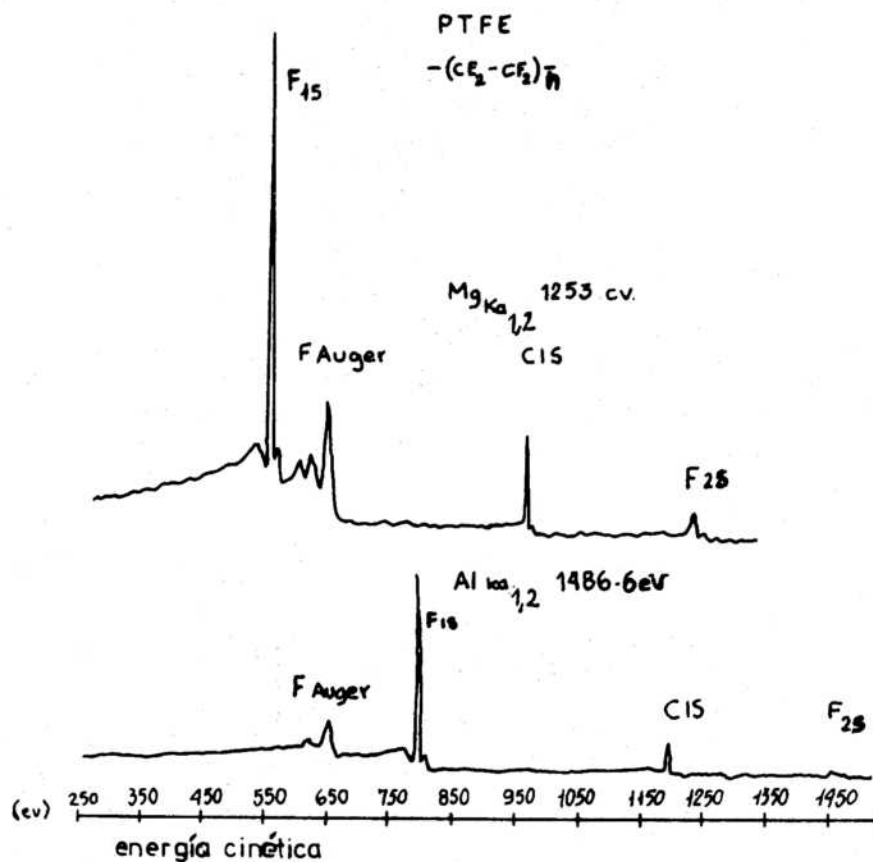


FIG. 11

11.6.3. Ancho de Línea

Varias son las contribuciones al ancho de línea de los picos de fotoelectrones de los niveles interiores: la sensibilidad del instrumental, el ancho natural de la fuente de rayos X, el ancho natural de la sub capa estudiada, efectos de carga del sólido, etc.

Se pueden expresar estas contribuciones como:

$$(\Delta E_m \dots)^2 = (\Delta E_x)^2 + (\Delta E_s)^2 + (\Delta E_{ci})^2$$

donde:

- ΔE_m es el ancho total del pico, medido a mitad de altura máxima (FWHM).
- ΔE_x es FWHM de la fuente de rayos X.
- ΔE_s es la contribución del analizador.
- ΔE_{ci} es el ancho natural de las capas interiores estudiadas.
- ΔE_x puede reducirse, con el uso de monocromadores adecuados, a 0.2 eV, por lo que su influencia puede despreciarse.
- ΔE_s también es despreciable en analizadores bien calculados.

El ancho inherente al nivel mismo, ΔE_{ci} depende del tiempo de vida de los estados con vacancias en las capas interiores, los que a su vez están influenciados por la naturaleza de la capa de valencia. El principio de incerteza establece que $\Delta E \Delta t \geq \frac{h}{4\pi}$ lo que significa que, para un tiempo de vida del estado con vacancia en las capas interiores de $\sim 6.6 \times 10^{-6}$ segundos, la incerteza en energías (o ancho de línea) es del orden de 1 eV.

En la Tabla 11.3 se resumen los anchos de línea naturales (aproximados) de algunas capas interiores de varios elementos.

Se observa la gran variación de valores para distintos niveles de un mismo elemento y es evidente que no tiene sentido estudiar las capas más internas de los elementos pesados. Por ejemplo, en el caso del oro, el ancho de línea del nivel 1s es de 54 eV por lo que apantallaría cualquier corrimiento de picos que ocurriese.

Los tiempos de vida de los estados excitados con huecos en

las capas interiores están en el rango de 10^{-14} a 10^{-17} segundos.

TABLA 11.3

Ancho natural aproximado de algunos niveles interiores
(en eV)

Nivel	Á t o m o							
	S	A	Ti	Mn	Cu	Mo	Ag	Au
1_s	0.35	0.5	0.8	1.05	1.5	5.0	7.5	54
$2p_{3/2}$	0.10	-	0.25	0.35	0.5	1.7	2.2	4.4
1_s	0.04	0.07	0.2	0.33	0.65	3.6	6.0	50
1_s	0.1	0.14	0.22	0.31	0.43	0.72	0.8	0.93

11.7 Características de las determinaciones con XPS

La espectroscopía fotoelectrónica es básicamente un estudio de los átomos de la superficie, o muy próximos a ella, ya que el camino libre medio de los fotoelectrones para colisiones inelásticas es normalmente de 10 a 30 Å. La Tabla 11.4 muestra profundidades de escape (camino libre medio) promedio, determinadas experimentalmente, para electrones de energías entre 100 y 1500 eV.

O sea que la técnica ESCA es considerada como de "análisis superficial" o "semisuperficial" ya que analiza los átomos de la primera capa superficial y de unas pocas por debajo de éstas, dependiendo de la energía cinética de los fotoelectrones emitidos.

TABLA 11.4

Camino libre medio para electrones de energías desde
100 a 1500 eV

MATERIAL	E_e eV	λ_a , Å
Be	60	4,7
Be	355	10,0
Be	935	12,7
C	920	15
C	1169	18
Si	321	13
Si	554	23
Si	1178	39
Ag	110	9,4
Ag	362	8
GeO ₂	234	6,1
GeO ₂	266	6,8
W	1455	13
WO ₃	1450	26
Au	1405	22

11.7.1. Profundidad de análisis

Siegbahn y su grupo determinaron experimentalmente que la profundidad de escape de los fotoelectrones que contribuyen a los picos elásticos, sin pérdida de energía, están en el rango de 0 a 100 Å, dependiendo del nivel atómico estudiado y de la energía de los rayos X incidentes.

La experiencia consistió en depositar capas dobles de ácido esteárico iodo- α iodo y efectuar mediciones del pico 1 3d_{5/2} luego de la deposición de cada capa. Cada capa doble tenía 40 Å de espesor.

Al pasar de una a tres capas depositadas, el número de cuentas del pico se incrementó al doble, aproximadamente. Cuando el número de capas fue de diez, la intensidad sólo había aumentado en un factor 3,5 respecto a la de una sola capa.

Esto indica que los fotoelectrones provenientes de profundidades mayores que 100 Å, en promedio, son frenados y no contribuyen a la intensidad del pico.

Esta experiencia se esquematiza en la Fig. 12.

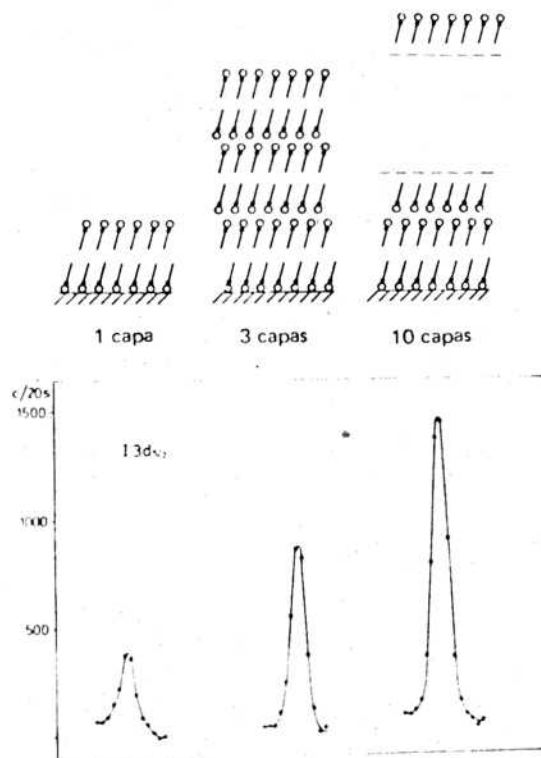


FIG. 12

Un gráfico típico de profundidad de escape versus energía del fotoelectrón se muestra en la Fig. 13.

En el rango de 200 a 2000 eV, que es el de mayor interés en XPS, la profundidad de escape es proporcional a $E_C^{1/2}$; para energías por debajo de 10 eV aumenta rápidamente debido a que la difusión inelástica es casi inexistente.

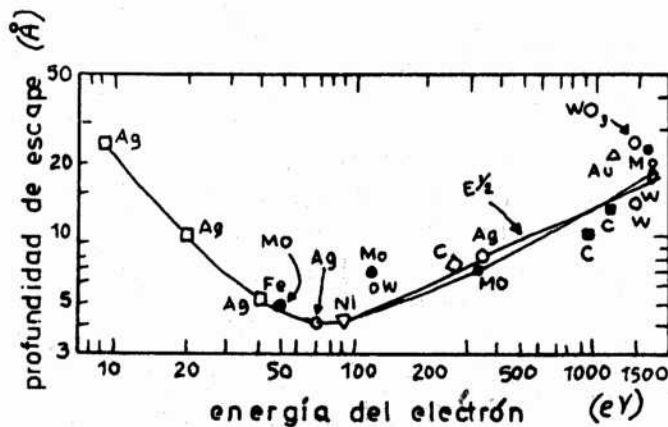


FIG. 13

11.7.2. Angulo de emisión de los fotoelectrones θ .

Otro parámetro experimental que influye en el estudio de las capas más superficiales del sólido es el ángulo de emisión de los fotoelectrones θ .

En la Fig. 14 se grafica la relación de la señal producida por la primera monocapa superficial respecto a la señal total, en función de dicho ángulo. Se observa que para ángulos rasantes, altos porcentajes de la señal detectada provienen de la monocapa exterior. En este caso se supuso una superficie plana con reflexión y refracción despreciable de los rayos X.

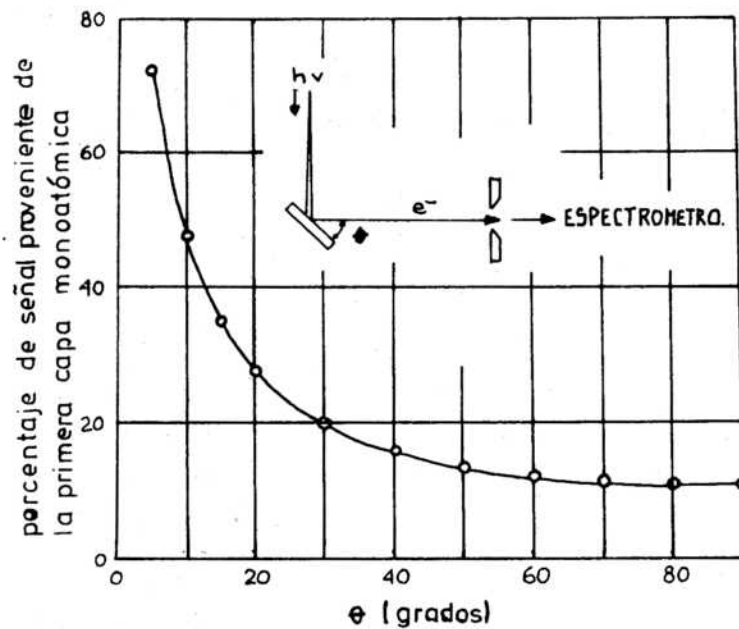


FIG. 14

11.7.3. Sensibilidad

En la experiencia de SIEGBAHN con ácido esteárico iodo- α Fig. 12, se obtuvieron espectros de una capa superficial que con tenía un átomo de iodo por $10 \text{ \AA}^2$ de superficie o sea menos de una monocapa. Por lo tanto, con la técnica XPS es posible analizar submonocapas de elementos superficiales. Se ha establecido la sensibilidad con XPS en $\sim 10^{-3}$ monocapas (Tabla 1.2).

11.8 Análisis cuantitativo

Además del análisis cualitativo o semicuantitativo que es

factible llevar a cabo por XPS, esta técnica puede brindar información cuantitativa, teniendo en cuenta ciertos factores que influyen en las mediciones:

- 1) Factores instrumentales.
- 2) Factores que dependen de la muestra.

Las determinaciones cuantitativas consisten, básicamente, en la medición de las áreas de los picos bajo estudio y su comparación, entre sí o con alguna referencia adecuada. Previamente, debe efectuarse la deconvolución de los espectros y la eliminación del fondo.

11.8.1. Factores instrumentales

- a) Contribución del analizador al ancho de línea para picos de diferentes energías cinéticas.

La transmisión del analizador varía al aumentar la energía cinética de los fotoelectrones recibidos. Dado que esta variación se traduce en una diferente contribución al ancho de línea de los diferentes picos comparados, se han incluido mejoras en los equipos, tendientes a unificar esa contribución. Para ello se incluye un potencial retardador de electrones que varía de tal forma, durante el barrido en energías cinéticas, que favorece la entrada al analizador de electrones con igual energía. Esto asegura que la contribución del analizador al ancho de línea total sea constante.

- b) Eficiencia del detector.

La intensidad total de un pico determinado depende del número de electrones que lleguen al detector y de las energías cinéticas de los mismos. De allí que la sensibilidad del detector y su capacidad de resolución para diferentes energías, influirá en el resultado final.

- c) Monocromaticidad de los rayos X

Como ya se vio en la Fig. 10, las radiaciones $K\alpha_{3,4}$ del Al

o Mg producen picos satélites. Estos pueden superponerse a los picos bajo estudio y hacer una contribución al área medida. Una solución de este problema es la incorporación de un monocromador en el generador de rayos X.

11.8.2. Factores que dependen de la muestra

a) Contaminación superficial.

La atmósfera residual del espectrómetro puede producir contaminación superficial de la muestra. Se crea una capa de hidrocarburos o de humedad que puede interaccionar con la superficie analizada o generar una contribución propia al área medida. En algunos casos el pico de C_{1s} , uno de los contaminantes usuales, sirve como referencia.

Las mejoras conseguidas en los sistemas de vacío de los espectrómetros modernos han reducido en gran medida la contaminación de las muestras durante el análisis. En la sección 11.8.3 se desarrolla el factor que tiene en cuenta la contribución de la contaminación superficial en el cálculo de las concentraciones.

b) Profundidad de escape de los fotoelectrones λ

En la Tabla 11.4 se resumen las profundidades de escape de algunos niveles para ciertos elementos.

Se observa que distintos niveles de un mismo elemento pueden diferir considerablemente en la profundidad de escape de sus fotoelectrones. Esto hace que la información que proveen provenga de la capa más superficial o de algunas capas subyacentes de la muestra. Dado que el estado químico del elemento en la primera capa puede diferir (por oxidación, por ejemplo) del de las capas subsiguientes y que las áreas de los picos a comparar están influenciadas por el estado químico del elemento, la profundidad de donde provienen los fotoelectrones debe ser tomada en cuenta en los cálculos cuantitativos.

c) Sección eficaz de fotoionización, σ

Este parámetro, que depende de la energía del fotón inci-

dente y del nivel del electrón eyectado, interviene en los cálculos cuantitativos de intensidades por XPS.

- d) La geometría de la muestra, así como el estado de rugosidad superficial, también deben ser tenidos en cuenta en los cálculos cuantitativos.

11.8.3. Cálculo cuantitativo

Estos cálculos consisten en la determinación de intensidades relativas midiendo la relación de áreas entre el pico bajo estudio y un pico tomado como patrón. Ambos elementos pueden pertenecer a la misma muestra, con lo cual se eliminan influencias provenientes de la geometría de la misma y de su estado de rugosidad superficial. Se supone, en caso contrario, que las dos muestras presentan idénticas características experimentales.

El cálculo se basa en que el flujo (absoluto) de fotoelectrones está directamente relacionado con σ y λ para los niveles involucrados.

La probabilidad de que un fotoelectrón escape desde una profundidad Z por debajo de la superficie del sólido A es proporcional a e^{-Z/λ_A} donde λ_A es el camino libre medio (o profundidad de escape) para los electrones en el sólido A . Puesto que la penetración de los rayos X es muy grande comparada con λ_A , la intensidad total del pico para ese nivel de ionización, I_A , es proporcional a $\int_0^\infty e^{-z/\lambda_A} dz$ y también a la sección eficaz de ionización por átomo σ_A y al número de átomos N_A por unidad de volumen.

$$I_A = K \cdot N_A \cdot \lambda_A \cdot \sigma_A$$

K = cte. dependiente de las condiciones experimentales y geométricas.

Relacionando para dos elementos:

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{N_A \lambda_A \sigma_A}{N_B \lambda_B \sigma_B} \quad (2)$$

Una aproximación razonable para la variación de la profundidad de escape con la energía cinética λ (E) en el rango de interés, como ya se vio, es una función.

$$\lambda \propto E^{0,5}$$

Si se considera una capa contaminante de espesor D, se puede suponer que en ella, al igual que en la muestra, λ varía con la raíz cuadrada de la energía de los fotoelectrones. Se debe agregar a la fórmula un término que tenga en cuenta la contaminación superficial: $cE^{-0,5}$ donde c es una constante que depende del instrumento. Esta constante se determina empíricamente y se usa $c = 14.3$.

En el caso de los analizadores hemisféricos con potencial retardador (como el instalado en la CNEA), la transmisión varía muy aproximadamente con $E^{-0,5}$ (J.E. Castle and R.H. West, J. of Electron.Spectry,19 (1980) 409), lo cual compensa la contribución de λ .

Finalmente, la expresión (2) queda:

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \cdot \frac{N_A}{N_B} \cdot \frac{\exp(-c E_A^{-0,5})}{\exp(-c E_B^{-0,5})}$$

A partir de mediciones de áreas y aplicando esta relación, se han calculado secciones eficaces de fotoionización, las cuales figuran en la Tabla 11.5 y coinciden con las determinadas por otras técnicas.

Con estos datos, para realizar el análisis cuantitativo de una muestra, se calcula para cada elemento presente:

$$N_x = \frac{I_x}{\sigma_x \exp(-c E^{-0,5})}$$

y se aplica la fórmula:

$$\% \text{ Ci} = \frac{\text{Ni}}{\sum \text{Ni}} \times 100$$

11.9 Desdoblamiento de los niveles de energía

Los espectros XPS presentan algunas características que contribuyen a brindar información sobre los elementos analizados y su estado químico, a la vez que permiten la interpretación de espectros más complejos. Entre ellas se puede mencionar: el desdoblamiento de líneas por la presencia de dos o más estados de oxidación de un elemento y la aparición de picos satélites por procesos intrínsecos de la fotoionización, como el "shake-up", o el desdoblamiento de intercambio debido a electrones no apareados.

11.9.1. Estado químico

La energía de ligadura de un fotoelectrón depende de la magnitud y distribución de la carga en el átomo que origina dicho fotoelectrón.

Si esta relación carga atómica-estado químico puede ser cuantificada, las medidas de energías de ligadura por XPS pueden usarse como medidas directas del estado de oxidación y de la distribución electrónica en las moléculas.

Gran cantidad de cálculos de cargas atómicas se efectuaron en diferentes compuestos químicos y sus resultados se compararon con las energías de ligadura medidas experimentalmente. Uno de los modelos usados, el del potencial, se basa en la siguiente formulación.

Para un fotoelectrón, la energía de ligadura está dada por la expresión:

$$E_B = k Q_a + L + V_a \quad (3)$$

donde:

E_B : energía de ligadura de un electrón interno del átomo a

Q_a : estado de carga inicial del átomo a

k : cte. determinada por el nivel k de interés en el átomo a

L : cte. que depende del nivel de referencia

V_a : potencial sobre un átomo a debido a las cargas de todos los átomos que lo rodean.

$$V_a = \sum_{b \neq a} \frac{Q_b}{r_{a,b}}$$

donde Q_b es el estado de carga inicial del átomo b, $r_{a,b}$ es la distancia entre los átomos a y b.

La suma se hace sobre todos los átomos de la muestra distintos de a.

De la ecuación (3) se desprende que $(E_B - V_a)$ es función lineal de Q_a .

El cálculo de V_a es complicado para los sólidos, salvo para el caso que posean una estructura conocida. Afortunadamente, se conoce empíricamente que su contribución en la ecuación (3) es despreciable o constante y por lo tanto, existe una buena relación lineal entre E_B y Q_a .

Varios factores pueden contribuir a que la relación entre E_B y Q_a no sea tan buena:

- Variación de V_a entre una muestra y otra.
- Efecto del estado de carga final. En el cálculo anterior solo se consideró el estado de carga inicial Q_a del átomo a. Sin embargo, en la definición de energía de ligadura, se considera también el estado de carga final:

$$E_B = E_I - E_F$$

E_i y E_f energías totales de los estados inicial y final, respectivamente.

El no considerar el estado de carga final implica suponer que el proceso de fotoionización es tan rápido, que los electrones del átomo (o la matriz) no tienen tiempo de relajarse en el hueco dejado en la capa interna. Mediciones más recientes indican que puede haber relajación de otros electrones del mismo átomo o de átomos vecinos.

El efecto de esta relajación es apantallar al fotoelectrón de la carga positiva del núcleo, por lo que aquél tendrá mayor energía cinética (menor E_B) que si no hay relajación.

El efecto de los corrimientos químicos en ESCA se ilustra en la Fig. 15.

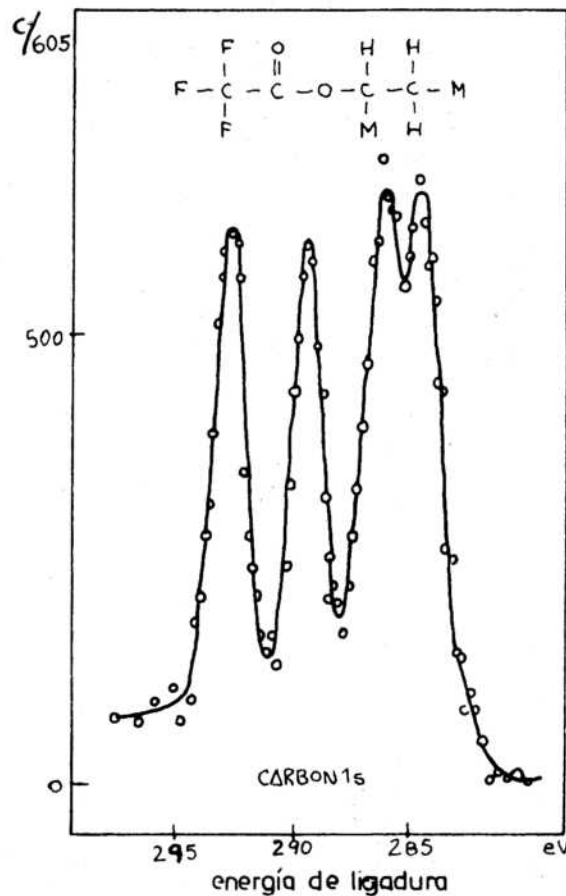


FIG. 15

Este espectro del pico 1s del C en etil trifluoroacetato, obtenido por Siegbahn, muestra la influencia del entorno químico sobre los cuatro átomos de carbono. La posición en energías de cada uno de los picos depende de los átomos que rodean al átomo de C correspondiente.

11.9.2. Diferentes estados finales

Considerando que $E_{\text{cin}} = h\nu - (E_i - E_f)$, la existencia de más de un estado final implicará que más de una energía cinética de los fotoelectrones emergentes será posible y más de un pico se observará en el espectro. Dos fenómenos inherentes al proceso de fotoionización son los principales responsables de la posibilidad de múltiples estados finales.

a) Shake-off/up

En el proceso de fotoionización, al crearse una vacancia en un orbital interior, los demás electrones "sufren" un cambio repentino en la carga nuclear efectiva, debido a la alteración del apantallamiento electrónico. Ese cambio puede dar lugar a un estado excitado y producir la transición de otro electrón al continuo (shake-off) o a otro orbital no completo (shake-up).

Las transiciones tipo shake-off aparecen como un espectro continuo y probablemente desaparecen en el fondo. Las transiciones shake-up se pueden ver como líneas bien resueltas en el espectro XPS. Unas y otras producen así corrimientos de los picos principales o aparición de picos satélites, hacia el lado de las energías cinéticas menores (mayores E_B). La diferencia de energía entre el pico principal y el satélite es la energía de la transición; la relación entre las áreas de ambos picos da la probabilidad de que se produzca una transición shake-up.

Los picos satélites de shake-up proveen información química. Por ejemplo, estudios en gran cantidad de compuestos de Cu han mostrado que aparecen satélites por shake-up de los picos $2p_{1/2} - 3/2$ de todas las especies Cu^{II} pero no aparecen satélites en los compuestos de Cu^I y Cu^0 . También difiere la forma de los picos satélites, en pequeña cantidad, entre diferentes compuestos, tanto para el Cu como para el Ni.

Estas diferencias contribuyen, al efectuar un análisis, a

identificar las especies químicas presentes.

En la Fig. 16 se observan los satélites producidos por transiciones shake-up en los picos $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ del Ni en NiCl_2 y NiO .

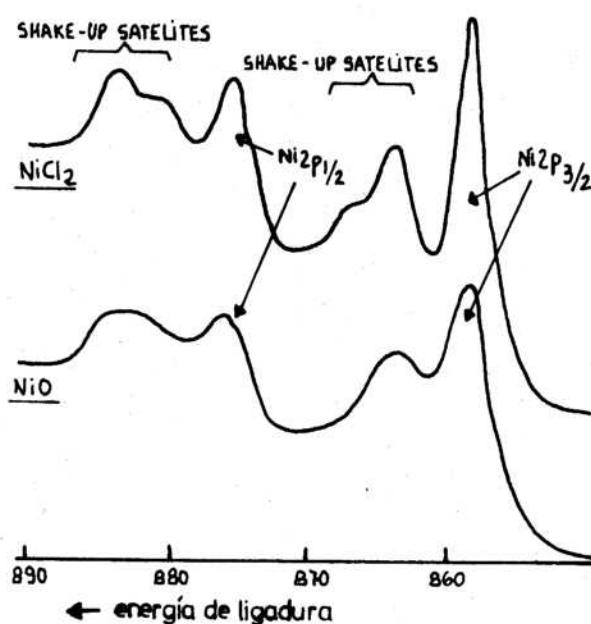


FIG. 16

b) Desdoblamiento de intercambio

En los metales de transición, donde los orbitales d no están completos o en las tierras raras, donde son los orbitales f los que no están llenos, hay electrones no apareados con spin no nulo.

Cuando se produce una vacancia en las capas interiores por fotoionización, quedan en ellas electrones no apareados que pueden acoplarse con los de las capas no completas. La forma en que se cumple ese acoplamiento da lugar a varios estados finales.

En la Fig. 17 se esquematiza el desdoblamiento de intercambio en Fe^{3+} producido por fotoionización.

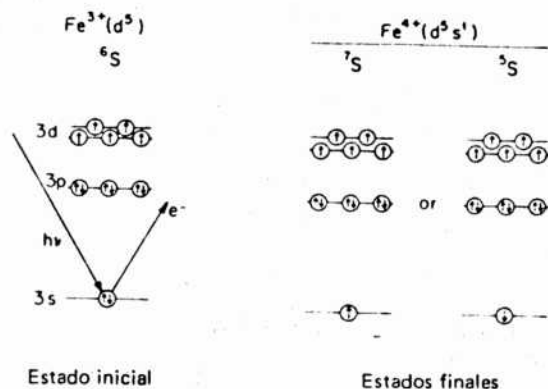


FIG. 17

Hay cinco electrones no apareados en la capa $3d$. Luego de fotoionización en la capa $3s$ hay dos estados finales posibles: 7S y 5S . Si el electrón que quedó en la capa s tiene su spin paralelo a los electrones d , se tiene el estado final 7S ; si quedó el electrón con spin antiparalelo, es el estado 5S . La energía del estado 7S es levemente menor que la del estado 5S puesto que la interacción de intercambio entre electrones con spines paralelos reduce la repulsión coulombiana electrón-electrón.

La existencia de varios estados finales se traduce en múltiples picos en el espectro electrónico. La separación entre los picos 7S y 5S es igual a la diferencia de energía entre ambos estados finales.

En la Fig. 18 se observan los picos 5S y 7S para el es-

pectro $\text{Mn}3s$.

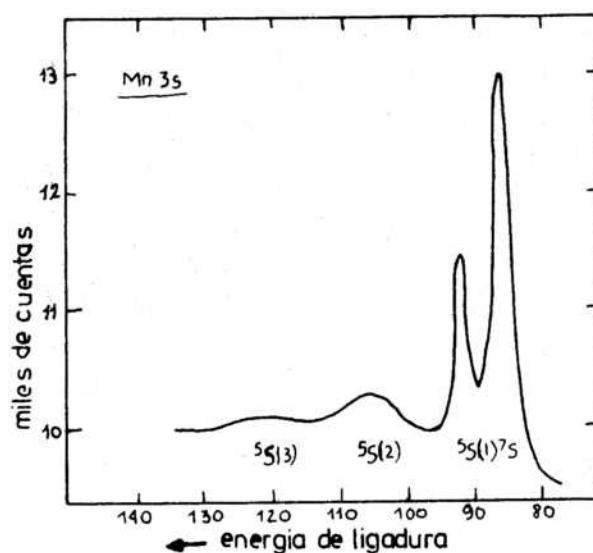


FIG. 18

11.10 Espectroscopía electrónica con radiación ultravioleta UPS

Los fundamentos de esta técnica son los mismos que los de XPS: el fotón incide sobre el átomo del elemento a analizar y lo fotoioniza, haciéndole emitir un electrón, cuya energía de ligadura es característica del material. En este caso, sin embargo, se utiliza radiación ultravioleta, o sea fotones con energía menor que la de los rayos X usados en XPS.

Las bajas energías de los fotones incidentes y el ancho de línea pequeño de los mismos, hacen a esta técnica especialmente apta para el estudio de los electrones de valencia o de las capas exteriores de las moléculas. Estos electrones se caracterizan por estar débilmente ligados y poseer radios gran-

des. Ambos hechos contribuyen a que, normalmente, formen parte de uniones químicas y sea muy difícil caracterizarlos individualmente. A diferencia de los orbitales interiores, característicos del átomo en sí, la capa exterior es considerada como representativa de la molécula toda. Las energías de ligadura de las capas moleculares exteriores normalmente no exceden los 50 eV y en la mayoría de los casos son menores que 25 eV.

Las radiaciones incidentes más usadas en UPS son las líneas de resonancia del He I (21,22 eV) y He II (40,8 eV) ya que: a) cubren el rango de energías de ligadura de la mayoría de las capas externas moleculares; b) poseen anchos naturales de unos pocos milivolts; c) se pueden producir con intensidades altas.

La Tabla II.5 resume las fuentes de fotones de uso más frecuente en UPS, con sus energías y longitudes de onda.

TABLA II.5

FUENTE	ENERGIA, eV	λ° Å
He II	40,8	303,8
He I	21,22	584,3
Ne I	16,85	735,9
Ar I	11,83	1048,2

He I (21,22 eV). Los fotones se producen por una transición de tipo $2p (^1P) \rightarrow 1s (^1S)$ en átomos de He excitados al estado de resonancia.

El método clásico para producir la línea de resonancia del He I es por descarga en el gas He. Se coloca un capilar de cuarzo, por donde se hace circular el gas He a una velocidad controlada, entre dos electrodos. La entrada del tubo está a un potencial positivo o negativo y la salida está conectada a tierra. Los voltajes típicos de operación son del orden de 2 KV.

El ancho de línea natural de esta radiación es del orden de 4 mV y permite obtener espectros de fotoelectrones donde, además de resolverse los diferentes estados electrónicos de los

elementos, se aprecia la estructura vibracional y hasta la rotacional, si el equipo está puesto a punto.

Esta radiación está libre, en buena medida, de otras radiaciones, por lo que no es necesario adicionar un monocromador al equipo.

He II (40,8 eV). Con condiciones experimentales adecuadas variando especialmente la presión, es posible obtener en forma predominante esta radiación He.

Al igual que con He I, se produce descarga eléctrica en gas He. La posibilidad de utilizar la radiación de He II amplió el campo de estudio de la espectroscopía electrónica permitiendo analizar moléculas con capas exteriores más ligadas, sin pérdida de resolución. También facilitó el estudio del comportamiento de las capas menos ligadas en función de la energía incidente.

11.11 Información obtenida con XPS y UPS

En esta sección se resume el tipo de información brindada por las técnicas XPS y UPS en base a mediciones en los niveles interiores del átomo o en la banda de valencia.

11.11.1 Electrones interiores

- a) Medición de energía de ligadura característica de un nivel dado en un elemento determinado. Se utiliza para análisis.
- b) Determinación de energía de ligadura absoluta, característica de una distribución estructural particular. Los corrrimientos pueden relacionarse con la distribución electrónica y ofrecer información sobre el estado químico de los elementos.

11.11.2 Electrones de valencia

- a) Estudios de energía de niveles de valencia en sólidos y

gases.

Permiten la determinación de la densidad de estados y bandas de conducción en metales.

- b) Posibilita la determinación de cambios diferenciales en la sección eficaz de la interacción fotón-átomo.

Tanto para los electrones interiores como para los de valencia, se puede analizar:

- c) Desdoblamientos de multipletes. Proveen información de los estados de spin del átomo y de los electrones no apareados.
- d) Satélites "shake-up" y "shake-off". Dan información sobre los estados excitados por la formación de vacancias en sus capas interiores.

III. ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER (AES)

III.1 Introducción

En 1923 Pierre Auger, estudiando la trayectoria de los electrones provenientes de átomos de un gas bombardeado con rayos X, descubrió que frecuentemente la emisión de un fotoelectrón se acompañaba de la emisión de un segundo electrón. La dirección de este último no guardaba relación con la del fotoelectrón, era mucho más lento y su energía era independiente de la energía de los rayos X incidentes.

Recién en 1953 Lander sentó las bases de una nueva técnica de análisis superficial en los sólidos, estudiando la distribución de energías de los electrones secundarios y atribuyendo los pequeños picos característicos del espectro a los electrones Auger.

La técnica tuvo su impulso mayor a partir de los trabajos de Harris en los que se favorecía la observación de los pequeños picos, aún en presencia de un gran fondo, efectuando la diferenciación electrónica de la distribución de energías obtenidas.

III.2 Electrones Secundarios

Cuando se bombardea una superficie sólida con un haz de electrones primarios, tienen lugar varios tipos de interacciones con la materia, que dan por resultado la emisión de electrones secundarios. Entre ellos, son de especial interés los electrones Auger, cuyas energías son características de los átomos que componen la superficie del sólido.

En la Figura 19 se observa una distribución de energías de electrones secundarios $N(E)$ emitidos por un sólido bajo la acción de un haz de electrones primarios de energía cinética E_p .

Se observan varios picos que pueden agruparse en:

- a) Aquéllos cuya posición en energías no depende del valor de E_p o verdaderos secundarios. Tales son los que constituyen el pico lento (I) o los electrones Auger (II). Si bien la posición en energía de los verdaderos secundarios no depende de E_p , la magnitud de cada distribución de picos varía con E_p .

- 2) Los picos cuya posición depende de E_p , tales como el pico elástico (III) o el pico de "pérdida", (IV), cuya energía es igual a la del pico elástico menos una cantidad constante, característica del mecanismo que lo produce.

La forma típica de distinguir entre los verdaderos secundarios y los de tipo 2) es variar la energía del haz primario. Ambos espectros presentarán picos cuya posición en energías no cambió y otros en que se aprecia un corrimiento igual a la diferencia de energías de ambos haces primarios.

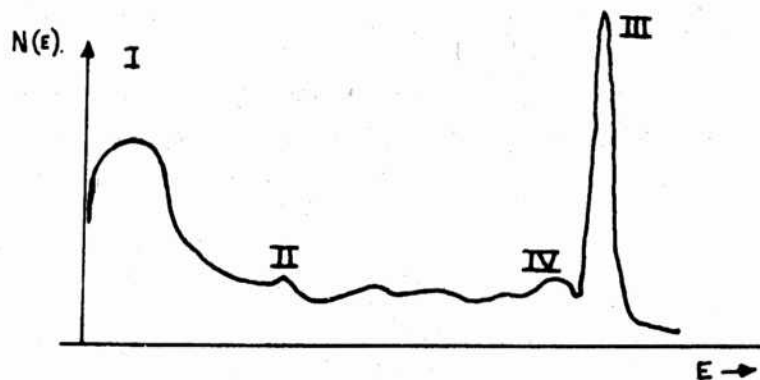


FIG. 19

- Pico "lento": Se extiende entre 0 y alrededor de 50 a 100 eV. El haz primario excita electrones de la banda de valencia de la superficie del sólido, los cuales a su vez poseen energía suficiente para excitar otros electrones. Se produce una reacción tipo cascada con electrones de energías decrecientes. Los que superan la barrera de potencial de salida del material escapan y son medidos. Los electrones experimentan numerosas interacciones antes de escapar por lo que se considera que pierden la "memoria" del haz primario que les dio origen y su energía es independiente de la de aquél.

- Pico elástico: Está ubicado en la posición de mayor energía del espectro de electrones secundarios. Lo constituyen electrones primarios que han sufrido colisiones con iones, sin mayor pérdida de energía. Su posición en energías, por lo tanto, es E_p , dentro de los límites de resolución del analizador. Se lo utiliza a los fines de calibración y control del funcionamiento del analizador.
- Picos de pérdida de energía: Se trata de picos ubicados a distancias fijas y cercanas del pico elástico. Al moverse el electrón primario en el sólido produce perturbaciones en el potencial las que normalmente se traducen en oscilaciones colectivas de los electrones de valencia a la frecuencia de plasma ω_p . Los electrones primarios pueden perder una cantidad de energía igual a la energía del plasmón $\hbar\omega_p = E'$. Se puede observar así un pico ubicado en posición $E_p - E'$ y suelen aparecer picos adicionales a distancias $2E'$, $3E'$ ó $4E'$ de E_p con amplitudes decrecientes.
- Picos Auger: Son pequeños picos cuya energía es independiente de E_p para un mismo material. Su número, energía e intensidad son diferentes de un material a otro.

III.3 El proceso Auger

El proceso de emisión de un electrón Auger ya fue brevemente esbozado en la sección II.4.

Cuando un átomo es excitado por un haz primario de fotones o electrones de energía suficiente, es emitido un fotoelectrón y se crea un hueco en una de las capas interiores. El átomo queda así excitado y tiende a relajarse, pasando a un estado de menor energía, por medio de una redistribución electrónica.

Un electrón de una capa más externa ocupa el lugar vacío en la capa interior y el excedente de energía liberado puede producir la emisión de un electrón Auger o de un fotón de rayos X. Estos son los dos únicos procesos posibles, por lo que la suma de la probabilidad de producción de un electrón Auger de la capa K (α_k) y de fluorescencia de rayos X característica de dicha capa, ω_k , es la unidad: $\alpha_k + \omega_k = 1$.

La producción de un electrón Auger se muestra en la Fig. 20.

En a) la partícula incidente produce un hueco en la capa K. En b) un átomo de la capa L_1 ocupa ese hueco liberando una energía $E_K - E_{L_1}$. Esta energía es provista a un electrón de la capa L_2 (c) que es eyectado con una energía $E_K - E_{L_1} - E_{L_2}$, característica del átomo.

Se trata de un electrón Auger, que se designa como $K L_1 L_2$ dado que el proceso se inició con la creación de una vacancia de la capa K la cual fue llenada con un átomo de la subcapa L_1 y se eyectó un electrón de la subcapa L_2 . El estado final es indistinguible del producido en un proceso $K L_2 L_1$ (vacancias en dos subcapas L). Por ello, se designan en general electrones Auger KLL a todos los provenientes de la desexcitación de un átomo ionizado K cuando sólo intervienen electrones de las subcapas L.

Usualmente se designan las transiciones con las denominaciones de los tres niveles que participan, utilizando la notación de rayos X:

$$\begin{aligned} K \rightarrow 1s; L_1 \rightarrow 2s; L_2 \rightarrow 2p^{1/2}; L_3 \rightarrow 2p^{3/2}; M_1 \rightarrow 3s; M_2 \rightarrow 3p^{1/2}; \\ M_3 \rightarrow 3p^{3/2}; M_4 \rightarrow 3d^{3/2}; M_5 \rightarrow 3d^{5/2}; \text{ etc.} \end{aligned}$$

La vacancia inicial puede estar en las capas L o M, pero en esos casos deben tenerse en cuenta otros procesos no radiactivos que pueden producirse: las transiciones Coster-Kronig. Se trata de transiciones entre subcapas de una capa determinada. Cuando están permitidas, son muy fuertes y modifican la distribución de huecos en las capas interiores, influyendo en las intensidades relativas de las líneas L y M.

III.4 Energía cinética de los electrones Auger

La medida de la energía de los electrones Auger es la herramienta que posibilita su uso como método de análisis de las especies atómicas presentes en un sólido. Es necesario conocer, lo más exactamente posible, el valor de esta energía. La energía de la transición KL_1L_2 está dada por:

$$E_{KL_1L_2}^A = E_{\text{inicial}}^A - E_{\text{final}}^A$$

E_{inicial} es la energía de ligadura de la vacancia del nivel K del átomo A.

E_{final} estaría dada por la suma de $E_{L_1}^A + E_{L_2}^A$ en una primera

aproximación. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el electrón L_2 no escapa de un átomo sino de un ión, del cual falta un electrón L_1 . Las energías de ligadura de los otros electrones aumenta, dado que disminuye el apantallamiento electrónico de la carga nuclear.

O sea que la energía $E_{KL_1L_2} = E_K - (E_{L_1} + E_{L_2})$ es una determinación en exceso.

En el caso del Si, $E_K = 1839$ eV y $E_{L_1} + E_{L_2} = 248$ eV.

La energía del proceso Auger KL_1L_2 en Si sería de 1591 eV, la cual es 40 eV más grande que la medida. Burhop propuso una aproximación que consiste en utilizar como energía de ligadura del electrón en el ión (con una sola carga), la energía de ligadura de un electrón equivalente (igual subcapa) del átomo del elemento siguiente de la tabla periódica ($Z + 1$). Se tiene así en cuenta la carga positiva en exceso del ión. O sea que la energía de la transición KL_1L_2 está dado por:

$$E_{KL_1L_2}^A = E_K^A - (E_{L_1}^A + E_{L_2}^{A+1})$$

En el caso del Si, se tiene una energía Auger de 1551 eV o 1558 eV, dependiendo si se produce un intercambio KL_1L_2 o KL_2L_1 .

Chung y Jenskins propusieron tomar un promedio de ambos valores, dado que los dos estados finales son equivalentes. El promedio 1554,5 eV para la transición KL_1L_2 del Si está en buena coincidencia con los valores experimentales.

III.5 Modos de excitación del espectro Auger

Si bien el proceso Auger es independiente del tipo de partícula incidente que crea la vacancia en la capa interior del átomo, cabe hacer una comparación entre las características de los espectros Auger obtenidos por excitación con rayos X y con electrones y la información provista por unos y otros.

a) Ionización inducida por electrones.

El haz primario es de electrones, con energías variables entre algunos cientos de eV y 5 KeV o más. Se obtienen intensidades de corrientes altas ($\sim 100 \mu A$) y el haz es focalizado o deflectado con lentes electrostáticas, permitiendo seleccionar la zona a analizar. La alta intensidad y la sección eficaz de ionización relativamente grande aseguran buena sensibilidad. Sin embargo, la excitación electrónica produce un gran fondo, sobre el que están ubicados los picos Auger. Dicho fondo se elimina por métodos de diferenciación electrónica, pero su dependencia con la energía es el verdadero límite a la sensibilidad del método para el análisis superficial.

Los electrones primarios pueden ser retrodifundidos, dando lugar a una corriente capaz de producir ionización secundaria. Esta contribución adicional hace muy complicada la aplicación de la técnica para determinaciones cuantitativas.

b) Ionización con rayos X

El haz primario es de rayos X, con rangos de energías semejantes a los usados en ESCA. En este caso no hay electrones retrodifundidos que contribuyan al fondo por lo que se puede medir directamente $N(E)$. La interacción de los rayos X con la materia es menor que la de los electrones, produciéndose menor daño superficial en la muestra analizada.

Entre las desventajas respecto a la excitación con electrones, cabe mencionar que no es posible obtener haces de rayos X tan colimados y con energías tan altas. Ello implica que las zonas analizadas son más amplias (menos selectivas) y que la velocidad de medida es mucho menor. En términos comparativos, un espectro con electrones es tomado en algunos segundos y uno producido con rayos X demora varios minutos.

III.6 Instrumentación

Por tratarse de una técnica de análisis superficial donde se recogen electrones poco energéticos, provenientes de las primeras capas superficiales, las muestras deben ser cuidadosamente manipuladas, estar muy limpias y las mediciones deben efec

tuarse en condiciones de alto vacío. En efecto, en presencia de O_2 , H_2 o H_2O , aún a presiones del orden de 10^{-6} mm Hg, una superficie metálica limpia se cubre de una capa de moléculas contaminantes adsorbidas en unos pocos segundos. Por ello, para asegurar una superficie no contaminada durante el tiempo que requiere una experiencia (varios minutos), la presión en el recipiente de análisis debe ser del orden de 10^{-10} mmHg.

III.6.1 Analizadores

Existe gran cantidad y variedad de dispositivos destinados a analizar la distribución de energías de los electrones secundarios. Como características generales, deben permitir el fácil acceso de las muestras y ser suficientemente sólidos para adaptarse a las bajas presiones internas.

Tres parámetros principales caracterizan un analizador: la transmisión, la resolución en energías y la resolución angular.

a) Transmisión:

Es la relación entre el número de electrones que atraviesan el analizador y son medidos y el número total de electrones emitidos por la fuente. Si bien es importante que su valor sea grande, normalmente ello implica deterioro de otros parámetros (resolución, ancho de línea) por lo que se debe adoptar un compromiso en el valor de la transmisión al diseñarse los equipos.

b) Resolución en energías:

Representan la posibilidad del equipo de separar dos picos vecinos. Se define como $R = \Delta E/E$, donde E es la energía de análisis y ΔE es el ancho total a altura mitad (FW HM) del pico (Fig. 21a).

En los analizadores dispersivos se cumple una relación lineal entre E y ΔE , a partir de un valor de $E = E_0$.

$$\Delta E = c \cdot E \quad c = \text{cte.}$$

En este tipo de espectrómetros, una resolución del 0.3% significa que para $E = 1000$ eV $\Delta E = 3$ eV (ΔE no es constante y varía con E). (Fig. 21b).

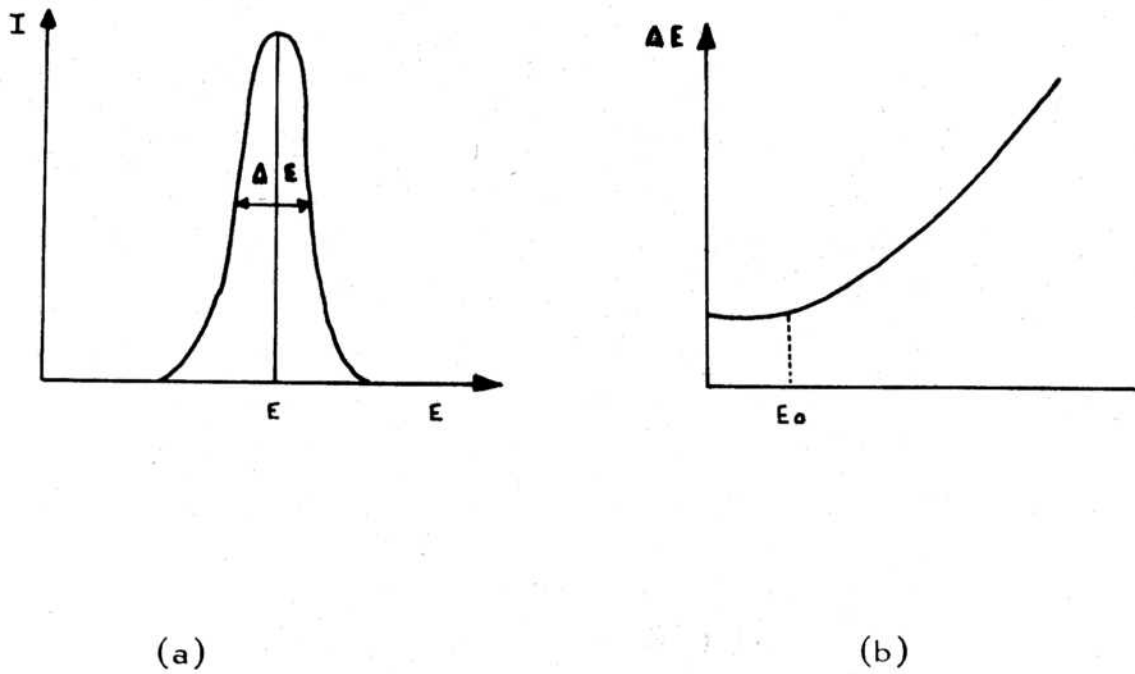


FIG. 21

c) Resolución angular:

Es la capacidad del analizador para diferenciar electrones de igual energía pero que siguen distintas trayectorias.

En espectroscopía Auger este parámetro no es importante y se considera emisión electrónica secundaria cuasi-isotrópica.

Tipos de analizadores

Los analizadores más utilizados son de dos tipos:

- No dispersivos, con grillas esféricas retardadoras.
- Dispersivos, analizadores cilíndricos (CMA).

III.6.2 Analizadores con campo retardador

Se los utilizó originalmente como equipo para LEED (Low Energy Electron Diffraction) en el análisis de la estructura atómica de muestras monocristalinas.

La Fig. 22 muestra esquemáticamente un analizador a grillas retardadoras.

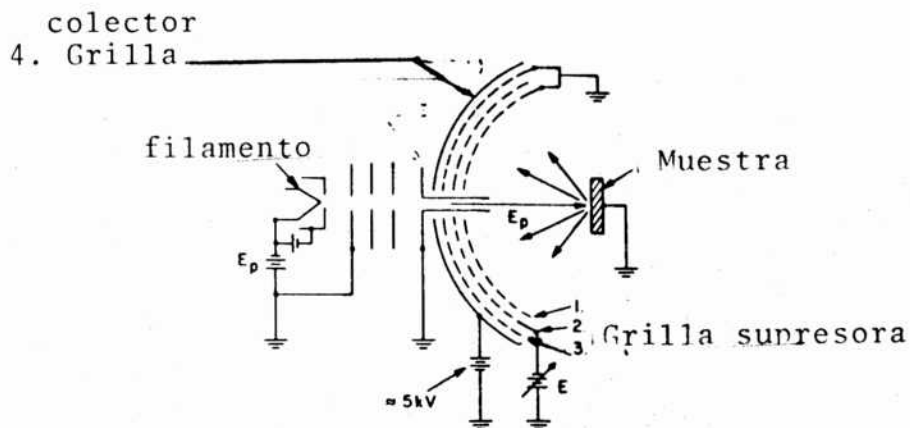


FIG. 22

Los electrones primarios, de energía E_p , inciden perpendicularmente o en forma rasante, sobre la superficie de la muestra, la cual está a potencial cero. Los electrones secundarios salen radialmente hacia la 1ª. grilla, también a tierra, atravesando una zona sin campo.

La grilla 2 (supresora) a potencial negativo $E \sim -E_p$, impide el pasaje de los electrones con energías menores que E_p . Este potencial se puede variar para medir la distribución integral del haz $I = f(E)$.

Los electrones que superaron el potencial retardador son acelerados hacia el colector (grilla 4). La grilla 3 está a potencial de tierra y su función es reducir la influencia del potencial acelerador en la zona retardadora.

La resolución energética de este analizador, en general, es 0,4 a 0,7%.

La transmisión es grande porque se recogen todos los electrones emitidos en un semiespacio. Se suele reducir el ángulo de apertura a 100° con lo que la transmisión es $T \sim 17\%$.

El colector, en los equipos de LEED, poseen un recubrimiento fluorescente para ubicar las zonas con refuerzos de intensidades que componen los diagramas.

La corriente medida en el colector en función del potencial retardador, $I_c(E)$, estará relacionada con la distribución de energía por:

$$I_c = T I_p \int_E^{E_p} N(E) dE$$

donde: I_p = corriente primaria de la muestra

T = transmisión del espectrómetro.

O sea que, midiendo $I_c(E)$, por diferenciación electrónica se puede conocer $N(E)$.

Si se considera un valor $E = E_0$, al variar levemente E la corriente $I_c(E_0)$ pasa a un valor $I_c(E)$ que se puede obtener por desarrollo en serie de Taylor:

$$I_c(E) = I_c(E_0) + \left. \frac{dI_c(E)}{dE} \right|_{E=E_0} (E - E_0) + \left. \frac{d^2 I_c(E)}{dE^2} \right|_{E=E_0} (E - E_0)^2 + \dots$$

Reemplazando $I_c(E)$

$$I_c(E) = I_c(E_0) - I_p N(E) (E - E_0) - I_p \left. \frac{dN(E)}{dE} \right|_{E=E_0} \frac{(E - E_0)^2}{2!} + \dots$$

Si se modula E tal que $E - E_0 = k \sin \omega t$ y se mide la componente $I_c(E)$ a la frecuencia ω , se tiene $N(E)$. En este caso es necesario derivar para obtener $N(E)$. Los picos Auger tienen, en general, una intensidad débil respecto al fondo. Sin embargo, el cambio de pendiente es importante y se puede utilizar la derivada del espectro en lugar de la distribución directa. Ello implica que es necesario derivar dos veces I_c para tener un espectro característico bien marcado.

La Fig. 23 muestra un diagrama donde se observan I , $\frac{dI}{dE}$ y $\frac{d^2 I}{dE^2}$, en función de la energía E .

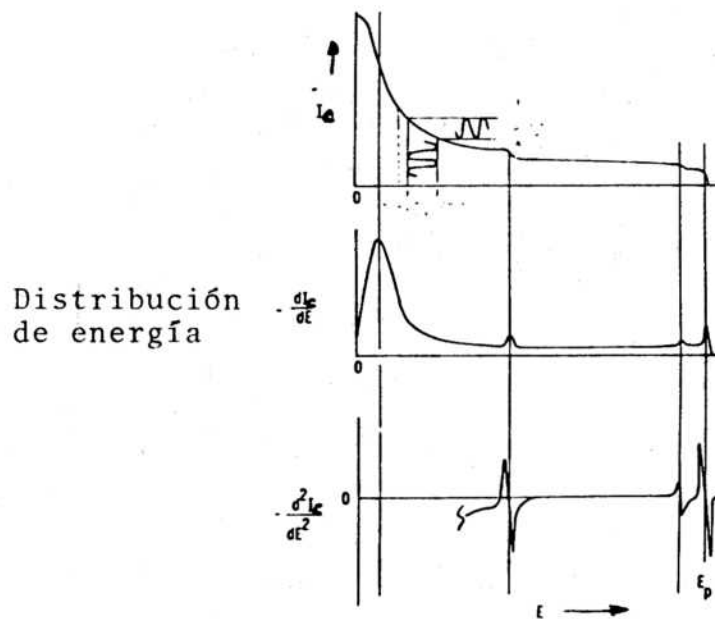


FIG. 23

III.6.3 Analizadores cilíndricos (CMA)

Ofrecen ventajas sobre los analizadores de grilla retardadora, tanto por la mayor simplicidad de su construcción y utilización, como por la información que proporcionan.

Consisten de dos cilindros coaxiales: el interior conectado a tierra y el exterior a un potencial negativo V . La muestra se ubica sobre el eje de los cilindros y también se encuentra a potencial cero.

Los electrones emitidos por la región de la muestra próxima al eje del analizador pasan a través de un par de aperturas cilíndricas del cilindro interior, son deflectados y enfocados en otro par de aperturas de salida (Fig. 24).

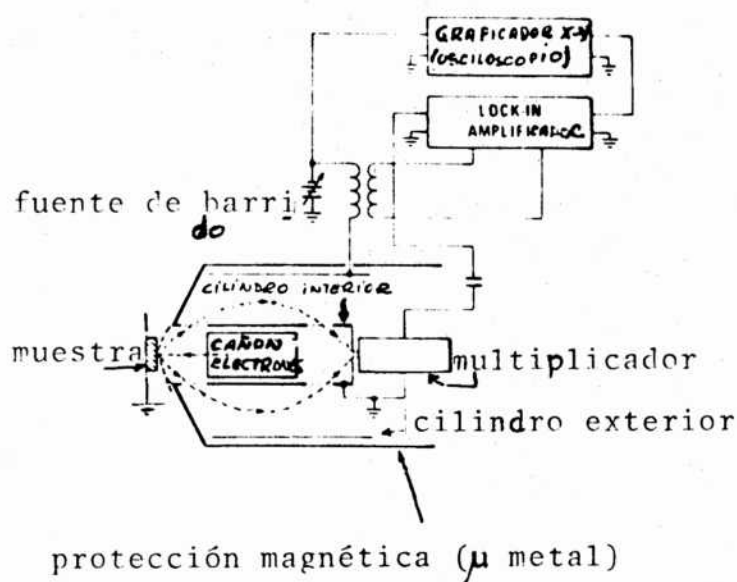


FIG. 24

Para un voltaje V determinado del cilindro exterior, sólo los electrones con energía eV son enfocados en la salida. Sin embargo, a pesar de tratarse de un analizador dispersivo, su transmisión es tan alta que alcanza la mitad de la de un analizador a grillas retardadoras. Ello se debe a que admite electrones provenientes de los 360° del cono de semiángulo α y que el sistema de doble enfoque posibilita la llegada al sistema de detección de electrones provenientes de tan diversas direcciones. Se estima que recoge y analiza el 10% de todos los electrones que salen de la muestra (distribución angular isotrópica).

Los analizadores cilíndricos colectan solo los electrones de energía eV mientras que los analizadores a campo retardador reciben todos los electrones con energías mayores que V_{retard} , los cuales no proveen información sobre la distribución de energía a la energía de corte, pero sí contribuyen al ruido de fondo. Por esta razón, la relación señal-ruido en el CMA es un factor 100 superior a la de los analizadores a grilla retardadora.

La corriente colectada en la apertura de salida: en el CMA es:

$$I_c = T_2 I_p \Delta E \cdot N(E)$$

T_2 = transmisión del espectrómetro.

La resolución del analizador $\frac{\Delta E}{E}$ es una constante, de donde se deduce la dependencia lineal de ΔE con E :

$$\Delta E = C \times E$$

Finalmente:

$$I_c = K \cdot I_p \cdot E \cdot N(E)$$

K = cte. geométrica.

Haciendo el desarrollo de I_c para una energía E_0 se tiene:

$$I_c(E) - I_c(E_0) = K I_p \left\{ E_0 \left(\frac{dN(E)}{dE} \right)_{E=E_0} + N(E_0)(E-E_0) \right\}$$

Si se aplica una modulación $k \sin \omega t$ se tiene:

$$I_c(\omega, E) = K \cdot k I_p \left\{ E \frac{dN(E)}{dE} + N(E) \right\}$$

O sea que, en el caso de CMA, la medida de la corriente I_c permite conocer $N(E)$ directamente. Sin embargo, dado que los picos Auger tienen, en general, una intensidad muy débil respecto al fondo, conviene utilizar la derivada del espectro en lugar de la distribución directa. En el caso del CMA es

$$\frac{dI_c}{dE} = \frac{dN(E)}{dE}$$

Como ventaja adicional del CMA, está el hecho de que permite la ubicación del cañón de electrones dentro del cilindro interior, lo cual produce un haz incidente a lo largo del eje del analizador.

Se reducen así, considerablemente, los problemas de alineación de la muestra.

En la Fig. 24 se muestra este tipo de distribución.

III.7. Características de las determinaciones Auger

III.7.1 Profundidad de análisis

En el caso de la espectroscopía electrónica Auger, al igual que en ESCA, donde la profundidad de penetración del haz primario es mucho mayor que la profundidad de escape $\lambda_e(E)$ de los electrones emitidos, la profundidad analizada es del orden de $\lambda_e(E)$. Esto es debido a que, si bien son emitidos electrones Auger de átomos ubicados a profundidades equivalentes a la de penetración del haz primario, ellos sufren pérdidas de energía por difusión inelástica y no contribuyen al pico Auger.

O sea que el camino libre medio de la difusión electrón-electrón λ_e es el parámetro que determina desde qué profundidad los electrones secundarios podrán emerger sin haber sufrido pérdidas de energía por difusión inelástica y contribuir así a la señal característica. La alta sensibilidad superficial de estas técnicas radica en el pequeño valor de λ_e .

Como ya se vio en la sección II.7.1, dentro del rango de energías de interés en estas técnicas (0-2 keV) los valores

de $\lambda_e(E)$ varían poco para los diferentes elementos de la tabla periódica. Ello lleva a generalizar atribuyendo a la técnica de espectroscopía electrónica Auger una profundidad de análisis de alrededor de 30 Å.

III.7.2 Angulo de incidencia del haz primario

Si bien la posición en energías de los picos Auger no dependen de la energía del haz primario, su magnitud es función de E_p . Esta dependencia se conoce como el "rendimiento" Auger del pico observado.

El rendimiento Auger varía con el ángulo de incidencia del haz primario y, en general, todo el espectro Auger es aumentado cuando el haz de electrones primarios incide formando pequeños ángulos (en forma casi rasante) con respecto a la superficie de la muestra. Ello se debe a que, con un ángulo rasante, los electrones primarios recorren mayor camino en la zona de la cual los electrones Auger que escapan alcanzan a salir y ser contados, aumentando así la posibilidad de producir ionización en esa zona.

En la Fig. 25 se esquematiza el camino seguido por los electrones primarios, $\frac{\lambda_e}{\sin\theta}$, en la capa de espesor λ_e .

III.7.3 Sensibilidad

La sensibilidad superficial de la técnica está determinada por la posibilidad de separar un pico característico pequeño del gran fondo de emisión electrónica secundaria. Este problema está ligado a la relación señal-ruido, que no es la misma para los dos tipos de analizadores detallados anteriormente.

Las principales fuentes de ruido son:

- 1) el ruido térmico debido a la agitación de los electrones en los conductores;
- 2) el ruido asociado a los semiconductores que forman parte del sistema de amplificación. Es función de $1/f$ y puede minimizarse utilizando frecuencias elevadas;
- 3) el ruido "estadístico"

Puede expresarse como: $I_R^2 = 2 I_c \cdot e \cdot \Delta F$

donde: I_c = corriente en el colector

e = carga del electrón

ΔF = ancho de banda equivalente del ruido.

Con una constante de tiempo de 3 segundos, si $I_c = 10^{-8}$ A se tiene $I_R = 10^{-14}$ A.

Si la sección eficaz de ionización de un material es $\sigma = 10^{-19}$ cm² y se considera una monocapa, la corriente medida es del orden de 10^{-11} A.

La relación señal/ruido es, entonces:

$$S/R = \frac{10^{-11} \text{ A}}{10^{-14} \text{ A}} = 1000$$

Ello significa que, para $S/R = 1$, el límite de detección es 10^{-3} de una monocapa.

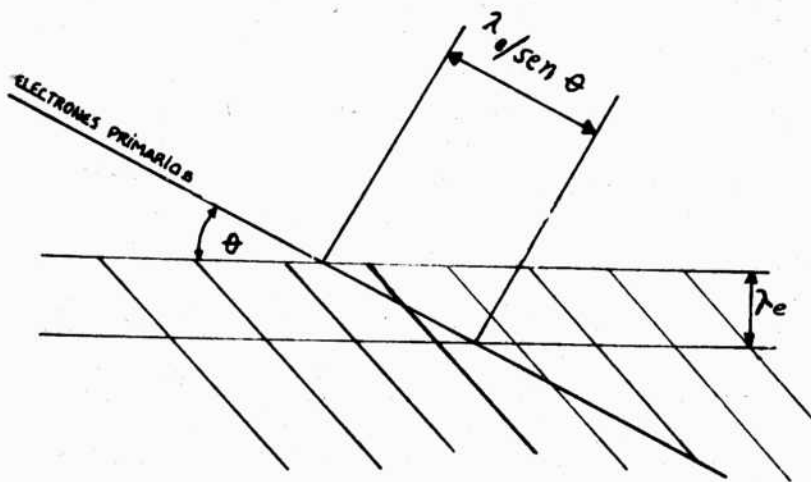


FIG. 25

Las transmisiones y resoluciones energéticas de los analizadores a grilla retardadora y CMA son equivalentes pero la relación señal/ruido es la principal diferencia entre ambos sistemas. Esta diferencia puede ponerse en evidencia considerando las relaciones de corrientes de colector.

En el analizador a campo retardador es

$$I_c(E) = C_1 I_p \int_E^{E_p} N(E) dE \cong C_1 I_p (E_p - E) N(E)$$

En el CMA:

$$I_c(E) = C_2 I_p \int_E^{E+\Delta E} N(E) dE \cong C_2 I_p \Delta E N(E)$$

La relación:

$$\frac{I_c}{I_c'} = \frac{C_1}{C_2} \frac{(E_p - E)}{\Delta E} \cong \frac{E_p - E}{\Delta E} \quad \text{con } C_1 \cong C_2$$

Considerando que $E_p \sim 5E$ (o sea analizando un pico ubicado en $E = 500$ eV con un haz primario de 2,5 KeV) y si $\Delta E \cong 5 \times 10^{-3} E$, resulta:

$$\frac{I}{I_c'} \cong 10^3 \text{ o más.}$$

Se vio que $I_R = f(\sqrt{I_c})$, o sea que en el CMA, la relación señal/ruido será de 10 a 100 veces mayor que en el otro analizador.

III.4.8 Análisis en profundidad

Usualmente, aún extremando el cuidado en el manipuleo de las muestras, las mismas presentan una contaminación superficial por hidrocarburos que se traduce en la presencia de pi-

cos característicos de C y O en el espectro. Esta capa de átomos o moléculas contaminantes impide el análisis de la superficie verdadera. Es necesario, entonces, efectuar una limpieza de la muestra luego de haberla introducido en el recipiente de vacío.

El método más usado es el bombardeo de la superficie con iones de gases inertes. Se utiliza, en general, A^+ a temperatura ambiente. La energía, el número de iones y el tiempo de bombardeo pueden regularse para eliminar sólo los elementos adsorbidos. Si el tiempo de bombardeo se aumenta o se incrementa la energía de los iones, puede producirse erosión controlada de la muestra.

El proceso de erosión es el resultado de la colisión de los iones A^+ con los átomos de la superficie, los cuales son arrancados.

Para estimar el espesor eliminado en cada barrido, es necesario tener en cuenta parámetros que dependen del haz incidente y de la muestra. Entre los primeros están la energía, masa, estructura atómica y ángulo de incidencia respecto a la superficie, de los iones incidentes. Entre los últimos debe considerarse la estructura cristalina, distribución electrónica, energía de unión del átomo superficial y la rugosidad superficial de la muestra. Es posible, intercalando análisis Auger (o ESCA) luego de cada barrido, trazar el perfil de concentración de cada elemento analizado, en función de la profundidad. En la Fig. 26 se muestra un análisis en profundidad de una muestra de acero. Los elementos analizados son Fe, C y O, y se efectuaron doce barridos.

Las determinaciones de perfiles de concentración utilizando el método de erosión con iones deben ser cuidadosamente realizadas, dado que hay efectos colaterales que deben tenerse en cuenta.

En el caso de muestras inhomogéneas, los iones pueden remover material en forma selectiva y dejar la muestra con escalones. En algunos materiales el bombardeo con iones puede producir cambios estructurales o en la composición: enterrar átomos superficiales, implantar iones A^+ en el material, etc.

Otra aplicación de la erosión con iones es la eliminación de impurezas que tienden a segregarse a la superficie. En este caso, se intercalan barridos con calentamientos: durante el calen-

tamiento la impureza migra a la superficie por difusión y durante el barrido es eliminada. Se crea un gradiente de concentración de impurezas que se opone al proceso de difusión por lo que la superficie se satura con la formación de solo una monocapa de impurezas. El barrido con iones elimina esa capa y deja la superficie limpia, favoreciendo la siguiente segregación. Este proceso es lento ya que se necesitan unos 50 ciclos para eliminar 10 ppm de impurezas segregables. El proceso se acelera efectuando los barridos a alta temperatura.

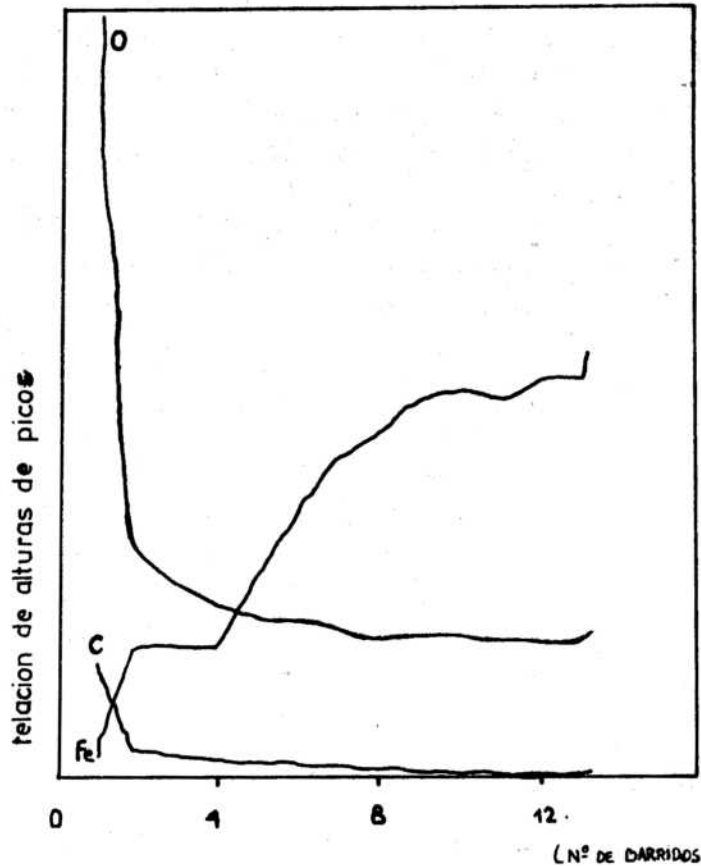


FIG. 26

III.9 Distribución superficial de elementos

En 1973 se creó la llamada microsonda Auger de barrido. Consiste en adicionar a un espectrómetro Auger tipo CMA, un haz de electrones primarios que barren la superficie. El diámetro de este haz es del orden de $1\ \mu$, lo que asegura buena resolución espacial. Los electrones secundarios emitidos se recogen con un detector suplementario (multiplicador electrónico) y se forma una imagen "física" de la topografía superficial (semejante a la obtenida en SEM). Estas imágenes son visualizadas en una pantalla de televisión y permiten la ubicación y selección de la zona a analizar.

Se puede obtener una imagen "química" de la muestra seleccionando un pico Auger determinado de un elemento y usándolo como señal moduladora de la pantalla cuando el haz de electrones barre la superficie. Ello permite ubicar las zonas de la muestra donde se encuentra presente el elemento analizado (mapping).

En la Fig. 27 se muestra la imagen topográfica obtenida con electrones secundarios (a) y las imágenes de los elementos Fe y Cu (b y c) en una muestra de hierro-cobre.

Es posible también obtener la distribución de concentraciones de un elemento dado sobre una línea. Ello se consigue representando la amplitud de la señal Auger seleccionada, cuando el haz primario barre una línea en la región de interés.

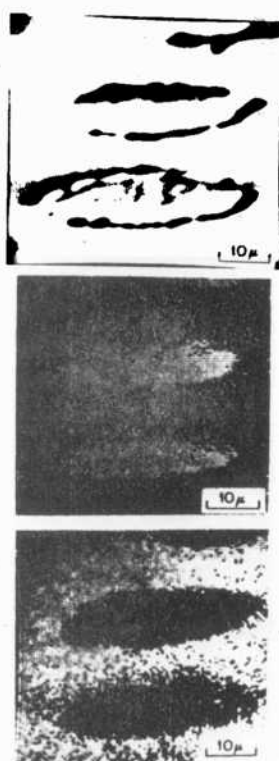


FIG. 27

IV. APLICACION DE XPS Y APS A ESTUDIOS SUPERFICIALES

Ambas técnicas son específicas para estudios superficiales y han sido extensamente utilizadas en los últimos años para resolver problemas en muy diversas áreas. La metalurgia, la química orgánica, la microelectrónica y las ciencias fundamentales de superficies han ampliado, mediante su aplicación, sus campos de estudio y análisis, contribuyendo al mismo tiempo al desarrollo y mejoramiento de las mismas.

En este capítulo se dará un breve panorama del campo de aplicaciones de XPS y AES, en estudios básicos sobre superficies y en la industria.

IV.1. Aplicaciones de XPS

a) Análisis Químico.

La energía de ligadura de los electrones de las capas interiores es característica del elemento. Por ello, la determinación de la posición en energía de los picos del espectro, provee información de los elementos que componen la capa superficial. Se trata de información cualitativa, obtenida en forma directa y muy rápida (algunos minutos). También es posible determinar la forma química en que se encuentra el elemento. En el caso de oxígeno, por ejemplo, establecer si se trata de O_2 adsorbido o si está combinado formando óxidos.

Respecto a la concentración mínima detectable de un elemento, depende de varios factores relacionados con el instrumental y con la muestra. En los casos más favorables, pueden detectarse concentraciones del 0.1%. No es, por lo tanto, una técnica de sensibilidad mayor que otras técnicas clásicas de análisis, salvo que se trate de elementos específicamente concentrados en la superficie.

b) Análisis semicuantitativo

Es posible hacer, mediante comparaciones, determinaciones semicuantitativas con XPS. Pueden establecerse, en forma aproximada, estequiometrías de varios componentes, establecer diferencias de concentraciones de un mismo elemento en distintas muestras o entre la composición superficial y en volumen de una misma muestra.

En problemas de catálisis en química, es fundamental establecer la composición de las primeras capas de la muestra, lo que no puede hacerse con las técnicas de análisis clásicas.

Un ejemplo de aplicación en catálisis puede ser determinar la composición de los productos finales, si hay más de uno y establecer si la composición estequiométrica de la superficie coincide con la composición en volumen. Puede usarse ESCA para detectar la presencia de algún ión en particular y determinarse su concentración en volumen. Ello contribuye a establecer la cinética de la reacción y los elementos que la catalizan.

Asociada a problemas de la industria, la técnica de ESCA tiene amplia aplicación.

En el caso de la fabricación de láminas de teflón, dos tecnologías eran factibles: sinterizado del polvo a alta presión entre láminas de Al, a baja temperatura o calentamiento a temperaturas del orden de los 300°C a baja presión. La composición en volumen no difería en ambos productos finales pero se detectó, por ESCA, contaminación superficial con alúmina en las láminas fabricadas a alta presión.

Aplicaciones semejantes de ESCA en problemas de fricción y lubricación, donde la composición de la superficie de la muestra es determinante, se llevan a cabo en forma cada vez más extendida en la industria.

c) Contaminación superficial

Dada la gran sensibilidad superficial de ESCA, es factible detectar la presencia de impurezas, generalmente provenientes de contaminación exterior, que no son registradas por otras técnicas. Un ejemplo de esta aplicación es el control de muestras puras fabricadas por síntesis inorgánica. Los análisis con ESCA de muestras consideradas "puras" permitió detectar contaminación superficial, la cual no había sido registrada por espectroscopía infrarroja ni por Mössbauer.

d) Recubrimientos superficiales

Existe gran variedad de recubrimientos cuya resistencia al uso es mayor que la del acero, su dureza es superior a la del Cr puro, son eléctricamente conductores y resistentes a la oxidación por exposición al aire.

Entre ellos, figuran los compuestos Ni-B cuyas propiedades de recubrimiento dependen de las condiciones de fabricación (tratamientos térmicos en diferentes atmósferas). La obtención de espectros ESCA (1) luego de cada serie secuencial de tratamientos térmicos permitió establecer una mayor concentración superficial de B y una capa de óxido de B que pasiva el recubrimiento y ofrece una barrera para la oxidación posterior.

e) Oxidación

La formación de óxidos superficiales al estar expuestos al aire, es un proceso inevitable en una gran variedad de elementos, que van desde los metales (Fe, Cr, etc.) a los semiconductores (Si). El estudio y control de la oxidación es objeto de interés en fábricas y laboratorios.

En el caso del Fe, durante corrosión acuosa en condiciones alcalinas se forman diferentes óxidos o hidróxidos. La identificación de tales óxidos y la determinación de las condiciones bajo las cuales se producen, es motivo de estudio por ESCA en varios laboratorios del mundo.

f) Contaminación ambiental (polución)

Un problema de actualidad donde se recurrió a análisis ESCA es el de la contaminación ambiental. Usualmente se realizaba separadamente el estudio de la fase gaseosa y de las partículas sólidas del aire. Sin embargo, es de gran importancia correlacionar la interacción de ambas fases ya que hay tendencia a que las partículas sólidas absorban algunos compuestos agresivos que son así más peligrosos que en fase gaseosa. Tal es el caso de compuestos de S adsorbidos en partículas de humo, en especial dióxido de azufre. Con ESCA se analizaron las superficies de las partículas sólidas (2).

IV.2. Aplicaciones de AES

Las primeras aplicaciones de AES estuvieron ligadas a estudios con LEED: con LEED se determinaba la estructura atómica y con AES se identificaban los átomos componentes. Mayor versatilidad en la instrumentación y mejoras en la sensibilidad y resolución de los equipos ampliaron el campo de aplicación de AES, pasando de

los problemas fundamentales de superficie a una mayor aplicación tecnológica.

IV.2.1 Ciencias de materiales

Numerosas propiedades químicas y mecánicas dependen de las propiedades superficiales del material: corrosión, tensión de corrosión, oxidación, actividad catalítica, fatiga, resistencia al uso y a la deformación. También la composición en los límites de granos influye en propiedades mecánicas, como ductilidad y fatiga, en propiedades químicas, como corrosión intergranular o en propiedades eléctricas del material. La energía libre de las superficies interfases (límites de granos, por ejemplo) es diferente de la del material en volumen y se modifica por adsorción de impurezas o segregación de éstas desde el interior del material.

- a) Influencia de la segregación superficial y en borde de grano en propiedades mecánicas.

Se comprobó por Auger que la segregación superficial de B contribuye a la fragilización de los aceros. En tratamientos de precipitación de aceros (3) se observó máxima segregación de B en superficie en el rango de 700 a 800°C. También se observó segregación de N y S.

En el caso del Zircalloy, la presencia de un pico de C y su posterior análisis, permitieron determinar la existencia de segregación superficial de C y la formación de carburos a temperaturas superiores a 300°C.(4). Se atribuye a esta capa superficial frágil la disminución de la ductilidad del Zircalloy observada bajo ciertas condiciones de deformación, en el rango de 300° a 350°C. En general, la segregación superficial y la formación de fases superficiales, influye en el comportamiento del material durante el procesado posterior. Se efectuaron estudios por AES en Al y Cu que permitieron determinar las causas de la mayor resistencia al laminado, la aparición de defectos superficiales en productos terminados o la pobre adherencia de recubrimientos finales (5).

La aplicación de análisis Auger al estudio de la composición de los límites de granos, se realiza luego de producir la fractura intergranular de la muestra mediante un dispositivo de

fractura ubicado en el espectrómetro. Ello permite efectuar el análisis de interfases frescas, creadas en vacíos de $\sim 10^{-10}$ mmHg, libres de contaminación.

En el caso de aceros o compuestos ferrosos, se comprobó la segregación Sb a borde de grano en procesos de fragilización (6). Se estableció la presencia de impurezas (P, Sn) en pequeñas regiones (1-4 capas atómicas) alrededor de los límites de grano.

Se determinó con microsondas Auger la distribución lateral de elementos segregados en superficies de fractura, en acero 3340. Se observó una distribución uniforme de P en todos los límites de granos y segregación preferencial de Ni y Sb en ciertas facetas del grano. En muchos casos, la fragilidad del material está directamente relacionada con la segregación de determinados elementos a los límites de granos.

Finalmente, por Auger se determinó que la fragilización de aleaciones Fe-P o Fe-P-S, es debida a la segregación irreversible de P y S a los bordes de grano en ferrita. No se produce segregación en austenita. En general la presencia de P, S o Sb en los límites de grano provocan la fragilización del hierro.

La fragilización del W obtenido a partir de polvo, se atribuía a la segregación de oxígeno a los límites de grano. Por AES se determinó que no había enriquecimiento en O_2 en los materiales frágiles pero sí que la concentración de P en los bordes de grano era función de la temperatura de transición frágil-dúctil (7). La concentración de P era función del tamaño de grano y la zona rica en P se localizaba a menos de 20 Å del borde de grano.

Se estudió también la fragilización del Cu por segregación de Bi o Te a los límites de grano.

b) Corrosión y Oxidación

Se efectuaron estudios con AES sobre las etapas iniciales de oxidación en diversos materiales. En el caso de la aleación Sn-19,6% Al, se comprobó que la superficie se recubría totalmente con óxido de aluminio a 700°C de temperatura y en vacío de 5×10^{-4} mmHg. Pudo asociarse un proceso de difusión térmicamente activada a la formación del óxido (8).

Durante la oxidación al aire de diversos aceros, se efectuaron análisis AES y estudios en profundidad de los óxidos formados, en función de la temperatura (9). Se observó que, a temperaturas inferiores a 200°C, se formaban óxidos de hierro en una delgada región superficial y a temperaturas mayores, los óxidos eran ricos en Cr.

Se analizó la acción inhibidora de la corrosión del Zr. En aleaciones Nb-1% Zr se comprobó por AES que la segregación superficial de O aumentaba con la temperatura hasta un máximo a 1300°C (10).

Dicha segregación, así como las de Zr y N, que también se producían, se limitaba a unas pocas capas atómicas. El Zr formaba compuestos estables que explicaban su acción inhibidora de la corrosión.

Existen evidencias que la corrosión intergranular bajo tensión depende de las impurezas presentes. Por ello, estudios por AES de la composición en los límites de granos, combinados con ensayos de corrosión bajo tensión, son necesarios para definir la influencia de las impurezas.

En el caso de acero inoxidable austenítico, se observó corrosión intergranular a temperaturas entre 450 y 900°C. Se atribuyó esta disminución en la resistencia a la corrosión a la creación de zonas empobrecidas en Cr, que serían más propensas a corroerse. Se comprobó por AES (11) en superficies de fractura producidas in situ, que el S segregaba a los bordes de granos durante los tratamientos térmicos, y en este caso, las propiedades de corrosión se relacionaban con la concentración de S y no dependían del empobrecimiento en Cr. Se estimó en 13% en peso el contenido mínimo de Cr para proveer buena resistencia a la corrosión en límite de grano.

La adición de pequeñas cantidades de MgO al Al_2O_3 favorece el sinterizado de este último. Se consideraba que este hecho era debido a la segregación de Mg a los límites de granos, lo cual inhibiría el movimiento de los mismos. Por análisis con microsonda Auger de superficies facturadas in situ, se determinó que la señal de Mg provenía de precipitados ubicados en los puntos de convergencia de varios límites de granos (5).

IV.2.2 Catálisis

La actividad catalítica de los materiales es función de la estructura y composición superficiales. La química de la superficie puede alterarse por adsorción desde el ambiente, por segregación superficial desde el interior del material o por contaminación.

Se han efectuado numerosos estudios con AES de la actividad catalítica en superficies de Pt y aleaciones de Pt. Luego de pulir y atacar, se comprobó que la superficie de Pt estaba cubierta por varias capas atómicas de S y C (12). Se estudió la cinética de oxidación de Pt (13) con AES y LEED y se observaron a bajas y altas temperaturas dos reacciones catalíticas diferentes.

Se analizaron por AES los diferentes comportamientos de diversos catalizadores de Cu en reacciones de oxidación y deshidrogenación (14). Se comprobó la presencia de Pb cerca de la superficie en los catalizadores con bajo rendimiento.

En catalizadores de 50% Ni-50% Al se observaba una disminución de la actividad catalítica debida a la presencia de S superficial. Por microsonda Auger se comprobó (5) que las zonas ricas en S lo eran también en Ni. Ello sugiere que el S era absorbido preferencialmente o segregado a las zonas ricas en Ni. Los análisis en profundidad indicaron que el S se encontraba en una capa de aproximadamente 30 Å de espesor desde la superficie.

IV.2.3 Microelectrónica

Es una de las ramas de la tecnología para la cual la técnica AES se adapta mejor, tanto en el análisis de fallas en los componentes como para el control de los procesos.

a) Análisis de fallas

El bajo rendimiento de un dispositivo semiconductor puede deberse a la contaminación de las superficies con impurezas en alguna de las etapas del proceso de fabricación.

Restos de grasas e hidrocarburos luego de los procedimientos de limpieza, pueden afectar la adherencia posterior de los

films metálicos evaporados. Igual efecto pueden tener residuos de resinas mal eliminados de los procesos de fotolitografía. La remoción incompleta del elemento pasivante (SiO_2 en el caso del Si) en la zona de un contacto metálico, puede producir una soldadura con poca resistencia mecánica y alta resistencia eléctrica de contacto.

Es frecuente la formación de óxidos metálicos durante el proceso de recocido del film de oro evaporado. Ello se traduce en fallas en el proceso de soldadura por termocompresión (bonding) ya que los elementos metálicos activos presentes en el oro son inhibidores potenciales de la soldadura.

Se detectó por AES la formación de una capa superficial de óxido de Cu en un film de oro de pureza 99% (15). Se observó también que soldaduras por ultrasonido de alambres de Al tenían baja resistencia mecánica y se comprobó la existencia de impurezas (C, Ca, Ag, Cd, y O) en la superficie del film de oro, luego del recocido que se les hace normalmente a los conductores evaporados para mejorar la adherencia de los mismos.

En otro estudio por AES (16), se determinó que la poca resistencia mecánica de soldaduras con alambres de Au recubiertos de Pb, se debía a la presencia de Tl en superficie. Se efectuaron análisis en profundidad y se comprobó la presencia de Tl en unas pocas capas atómicas superficiales. Se estableció una correlación directa entre la calidad de la soldadura y la cantidad de Tl presente. Morabito, usando AES (17) detectó que una capa de unos pocos Angströms de óxido de Zn en la superficie del film de oro, aumentaba la resistividad eléctrica en el área de contacto.

En el caso de contactos Al/Si, los estudios en profundidad demostraron que los contactos con alta resistencia eléctrica presentaban una capa de óxido en la interface Al/Si. Se estimó que la contaminación de la superficie de Si se producía en la campana de evaporación, previo al depósito del aluminio.

b) Evaluación de procesos

AES ha sido extensamente usada para la evaluación del estado superficial de las obleas luego de los procesos de limpieza habituales. También se utilizó esta técnica para comparar la efectividad de diversos procesos de limpieza. Henderson (18) utilizó AES y HEED para evaluar el estado superficial de Si lim-

piado por inmersión en soluciones ácida y básica de peróxidos de hidrógeno. Observó la formación de un film, de alrededor de 15 Å de espesor, rico en B. La contaminación con C, que se produce luego de recocidos a más de 800°C, se redujo notablemente con este proceso de limpieza.

Yang y col. (19) compararon por AES el estado químico de superficies de Si limpiadas por distintos métodos: inmersión en diversos reactivos, bombardeo iónico y tratamiento con plasma. Los reactivos favorecen la contaminación posterior con C de la superficie, salvo los oxidantes. La limpieza por bombardeo iónico deja la superficie muy activada y con tendencia a adsorber impurezas de la atmósfera al ser expuesta al aire. El método más adecuado es el de limpieza en plasma ya que minimiza la contaminación con C.

También fue de utilidad la técnica de AES en la mejora del proceso de metalización. La adición de Ti y Cr al Au mejora la adherencia del mismo a los sustratos de alúmina. Con análisis en profundidad es posible evaluar la interdifusión de Cr y Ti en función de la temperatura de recocido. Al comparar los perfiles es posible determinar la penetración del Cr en el film de Au. Este perfil puede servir como monitor de control de calidad del espesor del film de Cr, en dispositivos producidos en diferentes oportunidades.

REFERENCIAS

- (1) Swingle R.S., Ginnard C.R. and Madden G.I., ESCA Studies of Nickel-Boron Electroless Coatings. Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry, Cleveland, March 1975.
- (2) Hulett L.D., Carlson T.A., Fish R. and Durham J., Proceedings of the Symposium on Air Quality, Los Angeles, California, Abril 1-2, 1971.
- (3) Bishop H.E. and Rivière J.C., Acta Met., 18 (1970), 813.
- (4) Dooley G.J.III, J. Vac. Sci. Technol. 9 (1972) 145.
- (5) Analytical Service Laboratory, Physical Electronics Industries Inc., Eden Prairie, Minnesota.
- (6) Marcus H.L. and Palmberg P.W., Trans. AIME, 245 (1969) 1164.

- (7) Joshi A. and Stein D.F., Met. Trans. 1 (1970), 2543.
- (8) Ferrante J., NASA Tech. Note, TND 7479, 1973.
- (9) Betz G., Wehnev G.K., Toth L.E. and Joshi A., J. Appl. Phys., 45 (1974), 5312.
- (10) Joshi A., Varma M. and Strongin M., Met. Trans., 5 (1974), 861.
- (11) Joshi A. and Stein D.F., Corrosion, 28 (1972) 321.
- (12) Pignet T., Schmidt L. and Jarvis N., J. Catal. 31 (1973), 145.
- (13) Bonzel H.P. and Ku L., J. Vac. Sci. Technol. 9 (1972), 663.
- (14) Bhasin M., J. Catal., 34 (1974), 356.
- (15) Wagner N., Hart A. and McQuitty D., Government Microelectronics Conf., Boulder, Colorado, Junio 1974.
- (16) McDonald N. and Riach G., Electron Packaging Prod. 13 (1973), 50.
- (17) Morabito J.M., Thin Solid Films, 19 (1973), 21.
- (18) Henderson R.C., I. Electrochem. Soc.: Solid State Science and Technology, Vol. 119, N° 6 (1972), 772.
- (19) Yang M., Koliwad K. and McGuire G.E., J. Electrochem. Soc. Vol. 122, N° 5 (1975), 675.