

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº	AÑO

REPUBLICA ARGENTINA  
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
Dependiente de la Presidencia de la Nación

PMIM/A - 26  
CNEA-AC 24/82

01,82.44

INTRODUCCION AL ANALISIS DE SUPERFICIES

Dr. A. BARAGIOLA

*León Antonio*

Buenos Aires  
1982

## INTRODUCCION AL ANALISIS DE SUPERFICIES

La importancia de las superficies estriba en que son el medio de comunicacion entre los cuerpos. El interés científico intrínseco es entender sus propiedades singulares, muchas de las cuales se encuentran entre los aspectos menos conocidos de la física del sólido. El enorme crecimiento en el estudio de las superficies en los últimos años ha sido posible gracias al desarrollo de modernas técnicas de ultra-alto vacío y de análisis, las que han possibilitado que estos estudios se transformen de un arte en una ciencia.

Una descripción completa de la superficie debe contestar varias preguntas:

- 1) ¿Qué especies atómicas se encuentran en la superficie?
- 2) ¿Cómo están dispuestas?
- 3) ¿Cómo están distribuidos sus electrones de valencia?
- 4) ¿Cómo evolucionan con el tiempo?

La respuesta unívoca a estas preguntas sólo puede lograrse, en general, ensamblando los resultados de varias técnicas de análisis. Para que estos resultados puedan ser comparables, es necesario trabajar en condiciones controladas, sobre superficies reproducibles. Esto es sólo posible en general para las superficies entre sólidos y gases (o vacío) y para interfaces entre sólidos, preparadas en ultravacío. El ultravacío también es requerido por las técnicas más exitosas de análisis de superficie, que son las que proveen de la información indicada arriba, a nivel atómico. Estas técnicas tienen en común la excitación del sólido con partículas atómicas o radiación, y la observación de electrones o iones emitidos del sólido.

En esta introducción describiremos brevemente distintas técnicas de análisis que se usan en el laboratorio o en forma rutinaria. Más adelante discutiremos en profundidad algunas de estas técnicas, que hemos elegido por ser de uso más general, y de interpretación más directa.

## 1. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES

Esta técnica se basa en la relación de energías para el efecto fotoeléctrico, postulada por Einstein hace 70 años. La energía  $E$  del electrón liberado en el efecto fotoeléctrico en sólidos, está dada por:

$$E = h\nu - U$$

donde  $h\nu$  es la energía del fotón incidente y  $U$  la energía de unión del electrón al sólido. Ya en 1914 fue observado por Ravlinson que si la irradiación se efectuaba con rayos  $\gamma$ , se emitía un "espectro de líneas de rayos corpusculares secundarios". Estos rayos secundarios fueron luego identificados como electrones provenientes de distintos niveles del átomo, donde estaban ligados con energías  $U$  características del elemento irradiado. La técnica de fotoemisión por rayos X o XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), conocida también como ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), comenzó a ser desarrollada por Sieghlan en los años 60.

El esquema básico de esta técnica es muy simple; lo ilustramos en la Fig. 1.1. Se hace incidir sobre la muestra radiación aproximadamente monocromática de una fuente de rayos X. Los electrones emitidos son analizados en energías por medio de su deflexión en un campo electrostático, y luego detectados. La medición consiste en obtener la distribución de electrones emitidos en función de su energía (espectro de energías) (Fig. 1.2). Los electrones de mayor energía son los que pertenecen a la banda de valencia del sólido y a electrones Auger, que discutiremos más adelante. Los picos están superpuestos a una distribución continua producida por electrones que han perdido energía dentro del sólido, y electrones secundarios excitados por los fotoelectrones.

Las energías de unión de los electrones internos son características del átomo emisor, y permiten identificarlo. Adicionalmente, la medición de pequeños corrimientos en energías de estos electrones (corrimientos químicos), da información sobre la distribución de los electrones de valencia en la

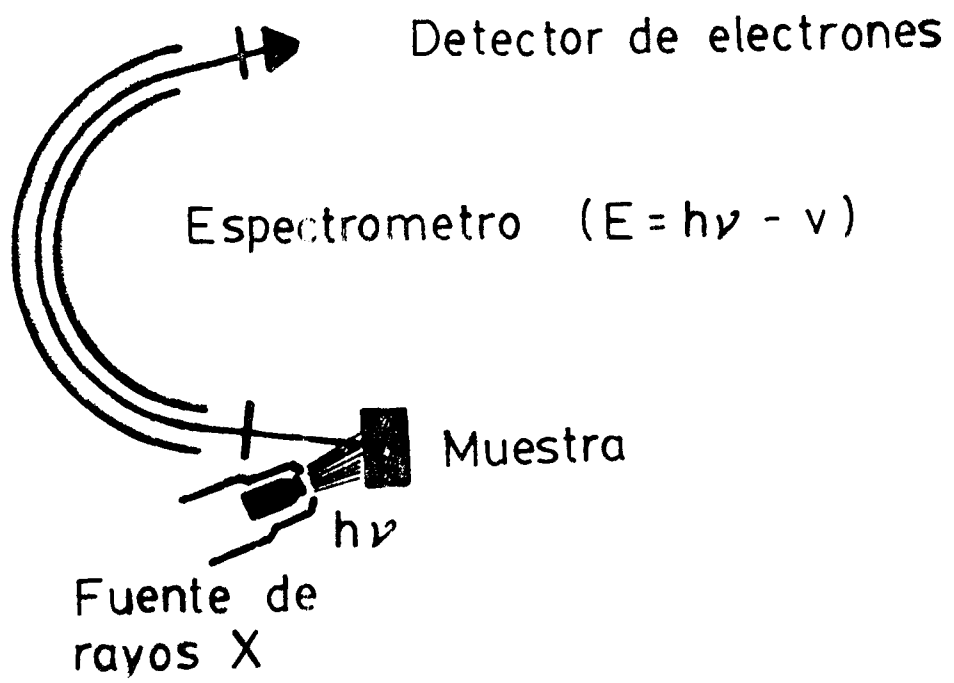


Figura 1.1

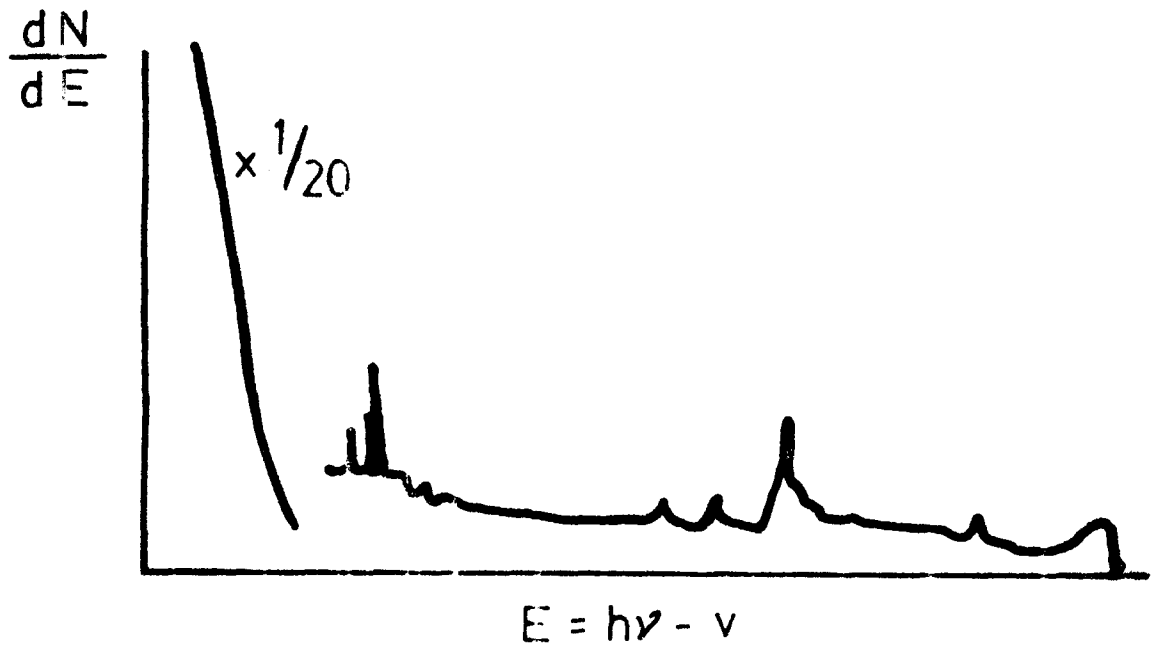


Figura 1.2

cercanía del átomo excitado. El estudio de los electrones de la banda, que se observan a las mayores energías, permite obtener la densidad de estados electrónica, con una resolución moderada ( $\sim 1$  eV) en energías. La intensidad de los picos de fotoelectrones es proporcional a la concentración del elemento emisor, con lo que es posible con esta técnica hacer análisis cuantitativo. La información obtenida con XPS proviene de las primeras 2-20 capas superficiales, debido al pequeño camino libre medio de atenuación que tienen los electrones excitados en el sólido.

Si en vez de rayos X se usa radiación ultravioleta monocromática, sólo son accesibles los electrones más externos, pero es posible observar la banda con alta resolución y así obtener información más detallada sobre los electrones responsables del comportamiento físico-químico de la superficie. Esta es la técnica UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy). Recientemente han florecido estudios angulares de UPS en monocristales, que permiten la obtención de detalles de la estructura de bandas. Analizando el espín de los fotoelectrones es posible obtener, con UPS, información de propiedades magnéticas de la superficie.

Recientemente ha comenzado a usarse la radiación sincrotrónica, que anteriormente sólo se consideraba una pérdida de energía indeseable en el uso de aceleradores de partículas. Esta luz es sumamente intensa y colimada. Si uno inserta un monocromador en el camino del haz, puede obtener una fuente de energía sintonizable que cubre el rango del ultravioleta hasta los rayos X blandos (cientos de eV). Esta fuente de radiación es así muy superior a las convencionales, pero desafortunadamente poco accesible por su alto costo y complejidad.

## 2. ESPECTROSCOPIA AUGER (AES)

La espectroscopía Auger o AES (Auger Electron Spectroscopy) ha pasado a ser en los últimos años la técnica

más difundida de análisis de superficies. Las razones de la popularidad de esta técnica son una alta sensibilidad en el análisis de las primeras capas (5-20 Armstrongs) de sólidos, la rapidez del análisis y la habilidad de detectar todos los elementos más pesados que el He. En muchos casos, AES permite además información semicuantitativa y conocer el estado químico de la superficie.

El efecto Auger fue descubierto por Pierre Auger en 1925, y comenzado a usar para análisis a partir de la demostración, en 1967, de la facilidad de su uso mediante técnicas de modulación, en equipos ya existentes de difracción de electrones lentos (LEED). Los electrones Auger pueden producirse por bombardeo con electrones, rayos X, o iones energéticos. Sólo la excitación con electrones es de uso generalizado, por la facilidad con la que se pueden producir y manipular hacer electrónicos intensos.

La Fig. 2.1 muestra un esquema de este tipo de técnica. El bombardeo se hace usualmente con electrones acelerados a algunos keV. A estas energías los electrones penetran algunas decenas de capas atómicas hasta frenarse por colisiones con los electrones del sólido. La excitación de electrones de valencia es la más probable y produce la eyección de electrones al vacío, la mayor parte de los cuales son de baja energía (Fig. 2.2), llamados comúnmente electrones secundarios. En aisladores, la excitación de los electrones externos puede producir daño por radiación, en la forma de rotura de enlaces químicos y una posterior decomposición del sólido. La excitación de los niveles internos decae al llenarse estos con electrones de niveles más externos. La energía así liberada puede ser llevada por un rayo X, o por otro electrón externo (electrón Auger). Este último es el modo más favorable de decaimiento en el caso que nos ocupa, de excitación por electrones poco energéticos.

La excitación de las capas internas es un hecho relativamente improbable, y los electrones Auger aparecen como pe-

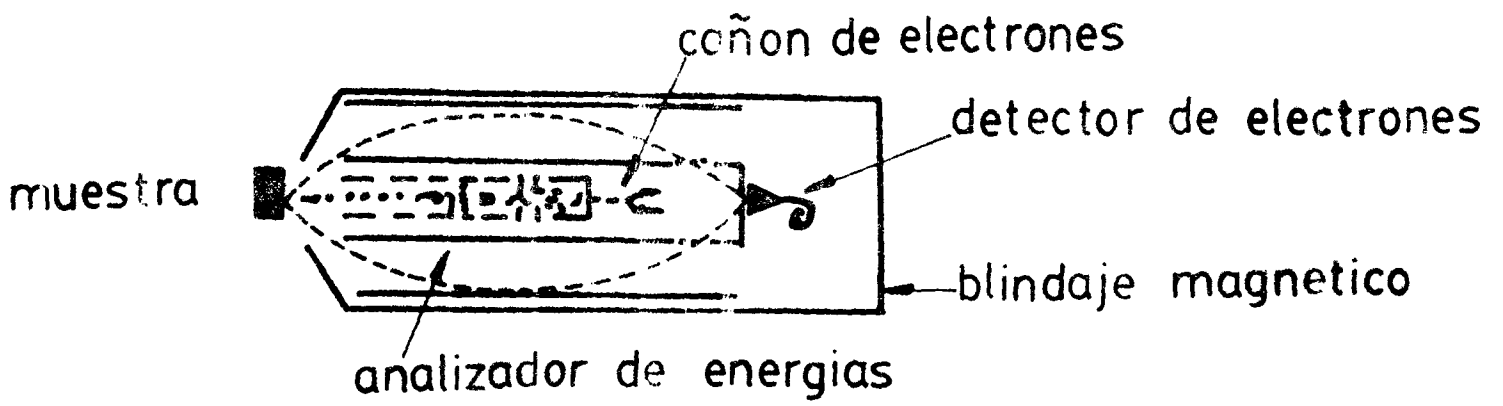
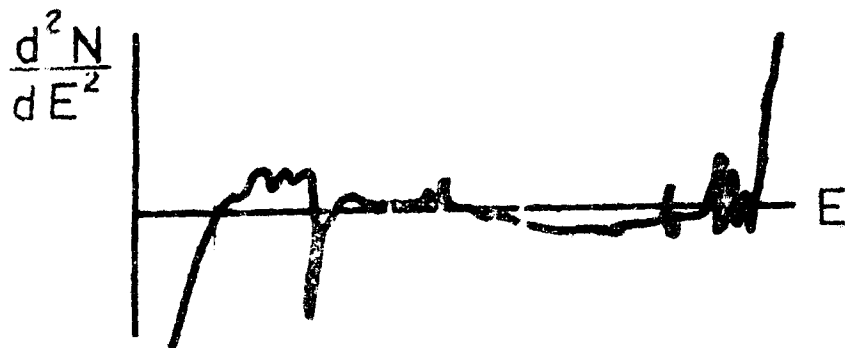
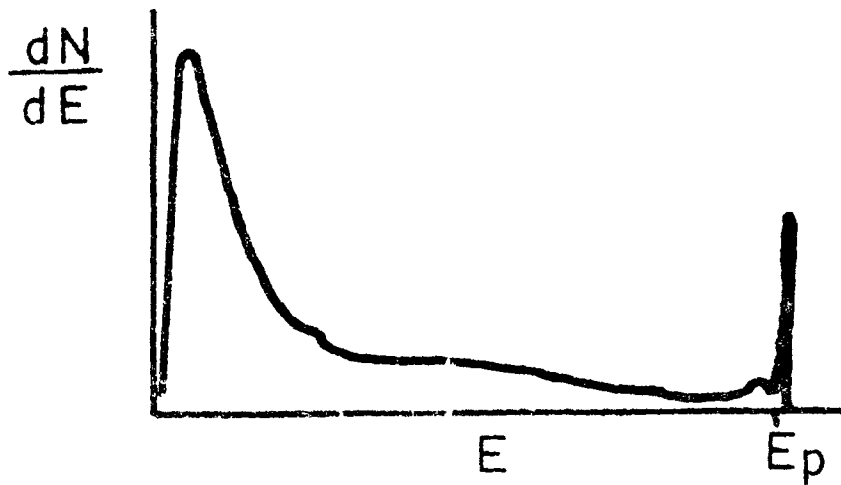


Figura 2.1



queños picos superimpuestos sobre el fondo continuo de electrones secundarios. Para resaltarlos, es común obtener la derivada de la distribución en energías. Esto se consigue modulando la energía de paso del analizador de energías de electrones y detectando la corriente de salida. La energía de estos electrones Auger es característica de los niveles atómicos involucrados, y por lo tanto de la especie atómica excitada. La altura de los picos Auger es, en general, proporcional a la concentración del elemento en la zona superficial. De este modo, el estudio de la posición y altura de los picos Auger, puede proveer información sobre la composición de las capas superficiales del sólido.

En la Fig. 2.2 también puede apreciarse un pico en la distribución de energía de los electrones eyectados, que corresponde a electrones reflejados elásticamente del sólido. La estructura en el espectro, a energías por debajo del pico elástico, se debe a electrones que han perdido cantidades discretas de energía en excitaciones de electrones externos. estas pérdidas de energía también son características del blanco bombardeado, y su estudio se conoce con el nombre de espectroscopía de pérdida de energía electrónica o EELS (electron energy loss spectroscopy). Es posible, como en XPS, medir la energía de unión de los niveles internos de los átomos, aunque con mucha menor sensibilidad. La técnica EELS de alta resolución ( $< 0.1$  eV), posible con haces monoenergéticos de electrones, provee información sobre fonones y niveles vibracionales de especies adsorbidas.

### 3. DIFRACCION DE ELECTRONES LENTOS

El método de difracción de electrones lentos o LEED (Low Energy Electron Diffraction), consiste en el estudio de la difracción de electrones de baja energía (50-500 eV) reflejados elásticamente del sólido. El aparato usado comunmente

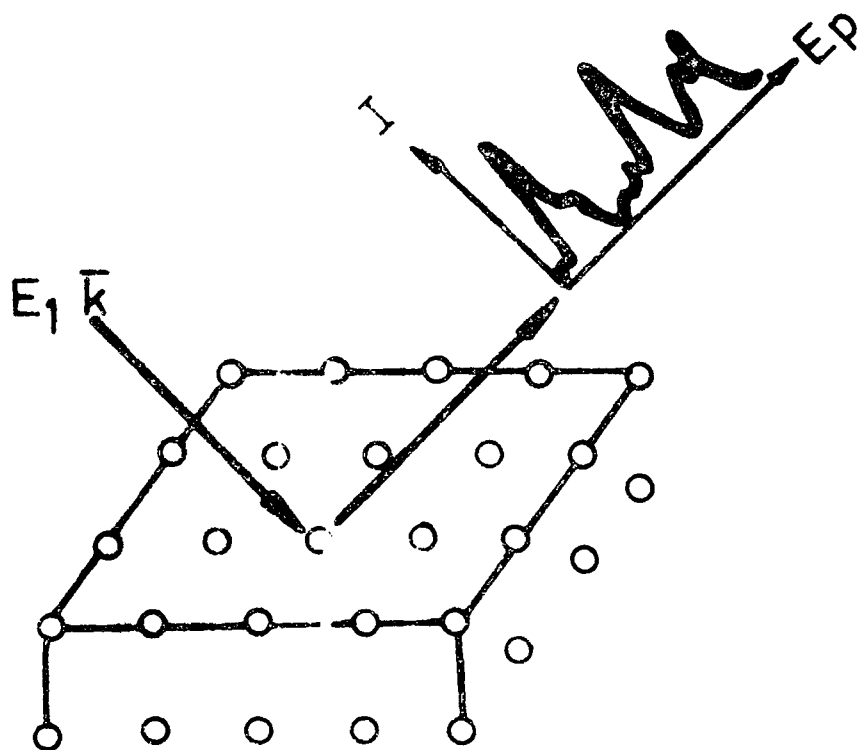
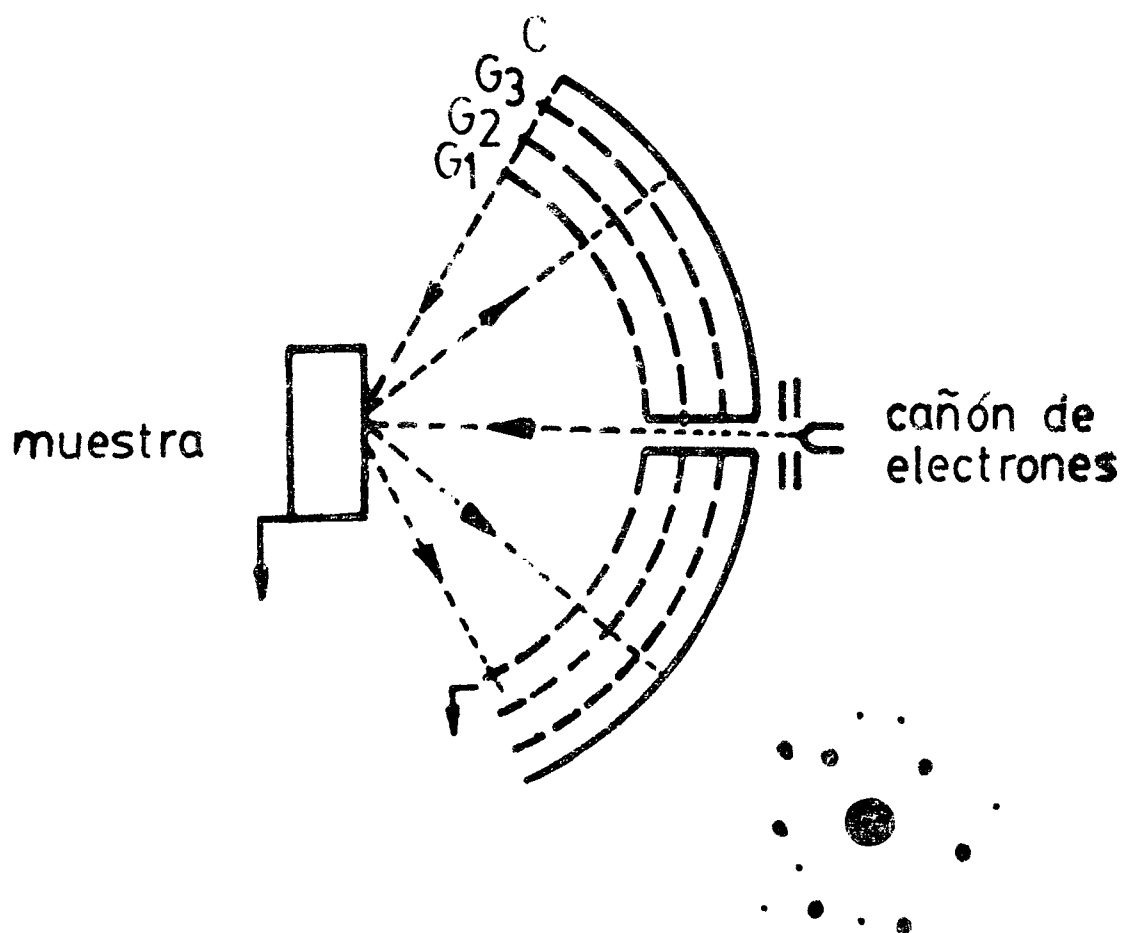


Figura 3.1

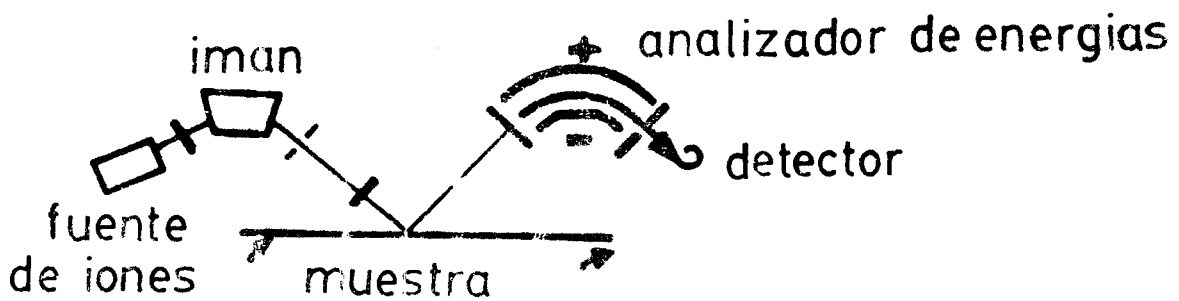
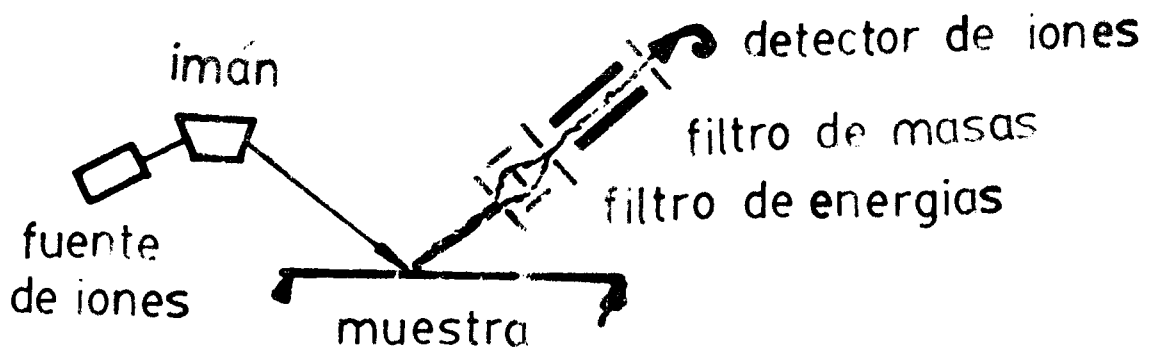
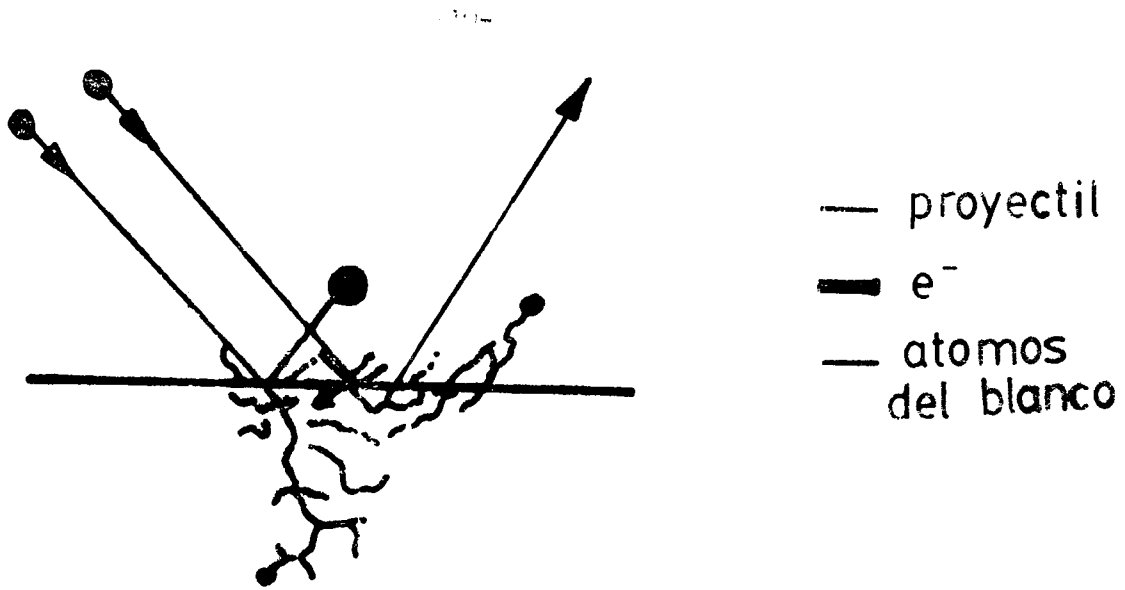
para este propósito está ilustrado esquemáticamente en la Fig. 3.1. La longitud de onda asociada a un electrón de velocidad  $v$ , está dada por:

$$\lambda = h/mv$$

donde  $m$  es la masa del electrón. Para electrones acelerados a una energía  $E$  expresada en eV,  $\lambda = (150/E)^{1/2}$  en Armstrongs, con lo que la longitud de onda asociada a un electrón de 100 eV es del orden de magnitud de las distancias entre átomos en el sólido. Si la superficie de la muestra es monocristalina, se observa una figura de difracción. La profundidad del sólido de donde proviene la información es de unas pocas capas atómicas, debido a la gran probabilidad de atenuación inelástica de los electrones que penetran el sólido, ya que la medición se hace sobre los electrones reflejados elásticamente. El estudio de la figura de difracción da información sobre la estructura de la superficie. Las posiciones de los átomos pueden obtenerse a partir de estudios de las intensidades de los haces difractados, mediante la comparación con cálculos para estructuras propuestas. Estos cálculos son muy complejos debido a la existencia de colisiones múltiples y efectos inelásticos, y sólo ha sido posible hasta ahora estudiar estructuras relativamente sencillas.

#### 4. BOMBARDEO IONICO DE SUPERFICIES

La interacción de un ion energético con un sólido produce una gran variedad de efectos (Fig. 4.1). El ion incidente, al penetrar el material, pierde energía al desplazar átomos y al excitar electrones. Si la trayectoria del ion es tal que lo lleva a la superficie, es reflejado del sólido; en caso contrario es implantado como impureza. El desplazamiento de átomos del sólido produce daño por radiación, visible en monocristales en la forma de desorden. Los átomos desplazados, si son energéticos, pueden producir nuevos desplazamientos al



chocar con otros átomos del sólido, produciéndose así una cascada de colisiones. Algunos de estos átomos pueden cruzar la superficie y ser eyectados. Este proceso, conocido como sputtering, produce la erosión progresiva de la superficie durante el bombardeo. El sputtering es usado en las técnicas de análisis de superficies para obtener perfiles de concentración en función de la profundidad.

La mayor parte de los átomos arrancados por sputtering son neutros. La pequeña fracción emitida como iones puede ser analizada en masas para obtener información sobre la composición de la superficie. Esta técnica se la conoce como espectrometría de masa de iones secundarios o SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) (Fig. 4.2). La señal de SIMS es extremadamente sensible al estado químico de la superficie, en particular al grado de oxidación, por lo que es muy difícil hacer estudios cuantitativos. Por otro lado, los espectros de masas son complicados, observándose especies moleculares que no existen sobre la superficie, sino que son sintetizadas en la cascada de colisiones. A pesar de esto, la técnica de SIMS es usada debido a su sensibilidad, varios órdenes de magnitud mayor que la de los otros métodos de análisis de superficies. Esto permite determinar pequeñas cantidades de impurezas, lo que es de importancia, por ejemplo, en la tecnología de semiconductores. SIMS también permite la detección del H, lo que es inaccesible en la mayoría de las otras técnicas de análisis.

Los átomos del sólido también pueden eyectarse en estado excitado, y decaer fuera por emisión de luz. Analizando esta luz puede identificarse a los átomos, y por ende inferirse la composición del sólido. Esta técnica tiene las mismas limitaciones que SIMS, pero una ventaja particular sobre todas las otras técnicas de análisis elemental. Si se usan proyectiles neutros, es posible analizar aisladores, sin preocuparse por efectos de carga superficial debidos a los electrones secundarios. Esto es porque tanto los proyectiles como los átomos

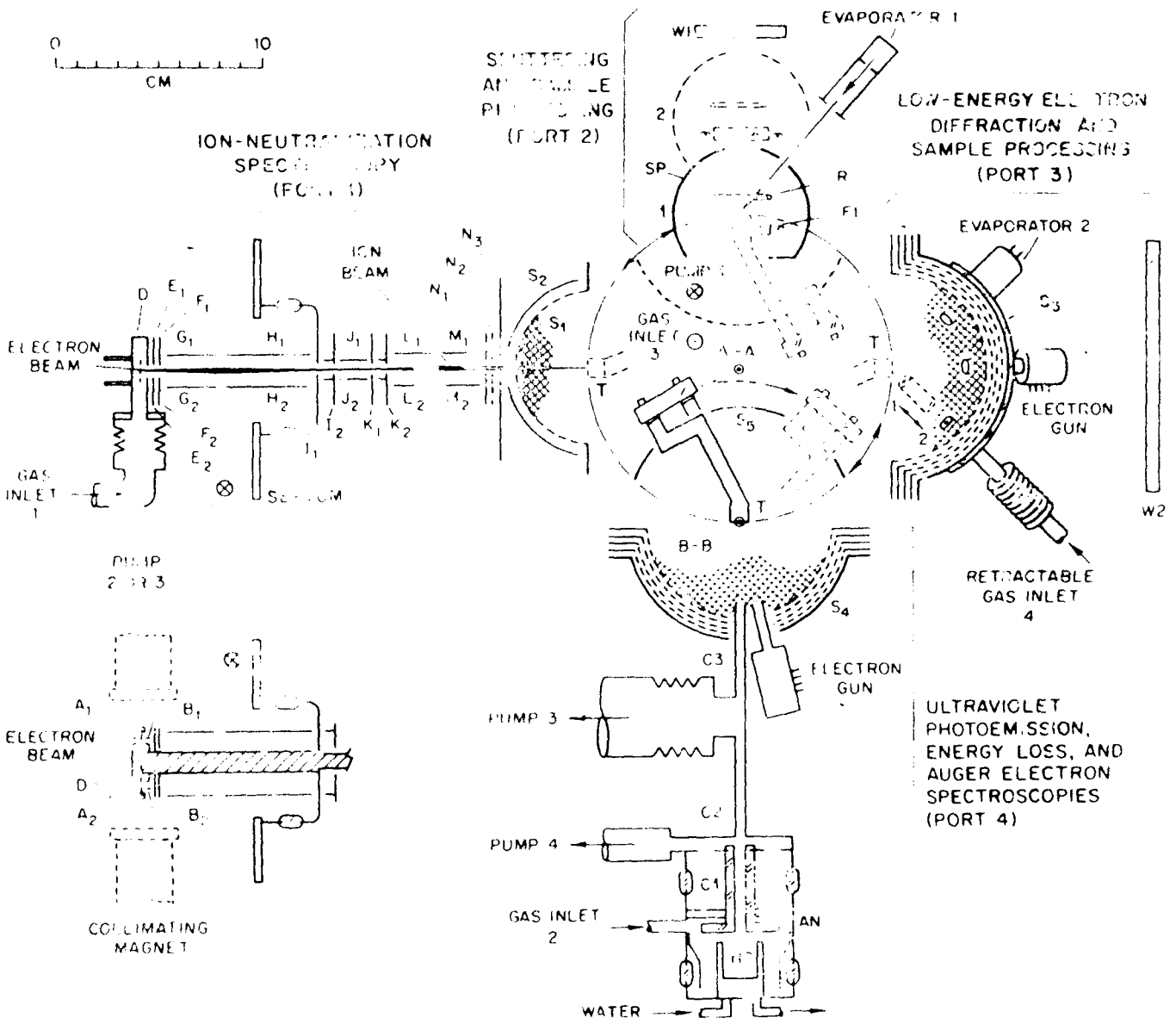
neutros excitados no son influenciados por los campos eléctricos resultantes.

Entre las partículas emitidas del sólido se encuentran iones reflejados. A bajas energías (100-5000 eV), la reflexión a ángulos grandes ocurre como resultado de una, o a lo sumo dos colisiones con átomos de la superficie (Fig. 4.3). La energía de los iones reflejados depende, a través de una relación sencilla, de la energía del proyectil, el ángulo de reflexión y la relación de masas entre el proyectil y el átomo del blanco. La medición del espectro de energías de los iones reflejados se conoce como técnica de espectroscopía de iones reflejados o ISS (Ion Scattering Spectroscopy). La posición de cada pico en el espectro indica la masa de un átomo superficial, y su intensidad es proporcional a la concentración de estos átomos. Una gran ventaja de ISS sobre otras técnicas es que, en muchos casos, sólo es sensible a la primera capa superficial. Esta técnica también permite obtener información de estructura en la forma de correlaciones de pares en la posición de átomos superficiales.

Una técnica relacionada es el análisis por reflexión de iones livianos de altas energías (0,5-3 MeV), llamada también RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy). En este caso el proyectil puede penetrar varios miles de Armstrongs en el material antes de sufrir una improbable retrodispersión por una colisión de Rutherford con un átomo blanco. La energía del proyectil reflejado estará dada por un relación cinemática igual a la usada en ISS, menos la pérdida de energía por excitación inelástica del blanco. Los espectros de energía de los iones llevan información de la composición del material en función del espesor. Esta técnica tiene ventajas importantes, como dar información cuantitativa absoluta y perfiles de profundidad en forma no destructiva. Sus limitaciones principales son la dificultad de analizar impurezas más livianas que el sustrato, y el alto costo. Recientemente se han obtenido avances con respecto a sensibilidad superficial (hasta  $\sim 20$

Armstrongs) y a la derivación, por técnicas de canalización y conos de sombra, de información estructural de capas de gases absorbidos.

En el otro extremo del rango de energía, iones de He de unos pocos eV han sido usados en la técnica de neutralización de iones o INS (Ion Neutralization Spectroscopy) ideada por Hagstrum (Fig. 4.4). Esta consiste en analizar los espectros de energía de los electrones emitidos por la neutralización Auger de iones  $\text{He}^+$  cerca de la superficie. Estos espectros de energía dan información sobre la densidad de estados de valencia, como lo hace UPS, pero con una insuperable sensibilidad superficial. En INS, los iones se neutralizan a algunos Armstrong afuera de la superficie. Esto, junto al carácter local del proceso Auger, hacen que INS sirva para analizar la estructura electrónica de la zona exterior de la superficie, la más afectada por la adsorción de gases.



## I - PRINCIPIOS DE ESPECTROSCOPIA ELECTRONICA.

### 1 - ENERGIAS DE ORBITALES EN ATOMOS

Dentro de la descripción aproximada de los átomos en términos de orbitales electrónicos independientes, se pueden definir operacionalmente las energías de estos orbitales. Ello se consigue a través de experimentos de fotoemisión, donde se hace incidir sobre el átomo fotones de energía  $h\nu$  y se mide la energía cinética  $E_k$  de los electrones eyectados. La energía de unión se define como:

$$U = h\nu - E_k$$

en vez de la diferencia entre la energía total antes y después de la fotoionización.

La observación muestra que las energías de unión experimentales difieren mucho de los autovalores derivados del modelo Hartree-Fock para el electrón correspondiente en el estado inicial del átomo. La diferencia representa la energía liberada por el átomo al relajarse para aceptar el agujero interno. La energía que se calcula en la aproximación "brusca", donde todos los otros orbitales permanecen "congelados", se llama energía de Koopmans. Aunque ésta no corresponde a ningún estado real, tiene significado físico y puede, al menos en principio, ser medida. Para ver como esto ocurre, describamos el proceso de fotoemisión en dos pasos: 1) excitación del estado de Koopmans y 2) proyección sobre los autoestados finales del átomo con una vacancia interna. De estos autoestados, el de menor energía está separado por el estado de Koopmans en la energía de relajación la que se identifica como la energía de unión, pero existen estados excitados de mayor energía que también son excitados. Una derivación simple muestra que el valor medio de la distribución de población de estados excitados debe coincidir con el estado de Koopman. Los estados excitados, llamados usualmente "satélites", aunque entendidos en principio, han sido identificados convincentemente en sólo

unos pocos casos. El problema aquí es que los satélites representan estados excitados de un átomo con una vacancia interna, que no son accesibles por medios espectroscópicos normales.

La energía de unión de un electrón interno está determinada por el potencial atractivo del núcleo y la repulsión con los otros electrones. Podemos escribir el potencial que siente el electrón a un radio  $r$  del núcleo de carga  $Z$ , en uno interno dado por  $Z$  y el apantallamiento interno  $Z_i$ :

$$V_i = (-Z+Z_i)/r = Z/r - 4\pi \int_0^r n(r) r^2 dr \quad (1.1)$$

y un potencial externo debido a los electrones que quedan fuera de  $r$ :

$$V_o = \langle q/r \rangle = \int_r^\infty n(r) dr^3/r = 4\pi \int_r^\infty n(r) r dr \quad (1.2)$$

donde  $n(r)$  es la densidad electrónica.

## 2 - ENERGIAS DE ORBITALES EN SÓLIDOS Y CORRIMIENTOS QUÍMICOS

En el caso de sólidos (y también para moléculas), hay modos adicionales de relajación, comparados con los átomos libres, y es necesario considerar todos los grados de libertad. Por ejemplo, la relajación electrónica no está confinada al átomo excitado, sino que los átomos vecinos contribuyen pues son polarizados por la presencia de la carga adicional. Los modos vibracionales de la red pueden ser excitados por las fuerzas resultantes. En un metal los electrones de conducción reaccionan para apantallar (neutralizar) el agujero interno. Estos fenómenos se manifiestan en la energía de unión  $U$  a través de la variación del potencial externo  $V_o$  (Eq. 1.2).

Los corrimientos de los niveles electrónicos al pasar de un átomo libre a sólidos, o de un compuesto a otro, se los conoce comunmente con el nombre de "corrimientos químicos".

Resulta conveniente para el análisis, entender la contribución de distintos términos a estos corrimientos  $\Delta$  /2.1/. Podemos descomponer  $\Delta$  en contribuciones debidas a cambio de configuración, al corrimiento químico del estado inicial y a relajación de electrones externos:

$$\Delta = \Delta_{\text{conf}} + \Delta_{\text{qi}} + \Delta_{\text{relaj}}$$

$\Delta_{\text{conf}}$  se debe al cambio de configuración (la distribución de los electrones en estados s, p, d ...) debido al cambio de estado, lo que produce un reacomodamiento espacial de los electrones externos.

$\Delta_{\text{qi}}$  es el desplazamiento del nivel interno debido a cambios en el ambiente químico antes de que el electrón sea removido del nivel. Es de esperar que este corrimiento sea grande sólo para variaciones grandes del apantallamiento externo, como por ejemplo el producido por un cambio en el grado de ionización.

$\Delta_{\text{relaj}}$  se origina en el corrimiento del nivel debido a la remoción del electrón. Este término es el de mayor importancia al pasar de un átomo libre al sólido debido a que en el primer caso no hay relajación extratómica.

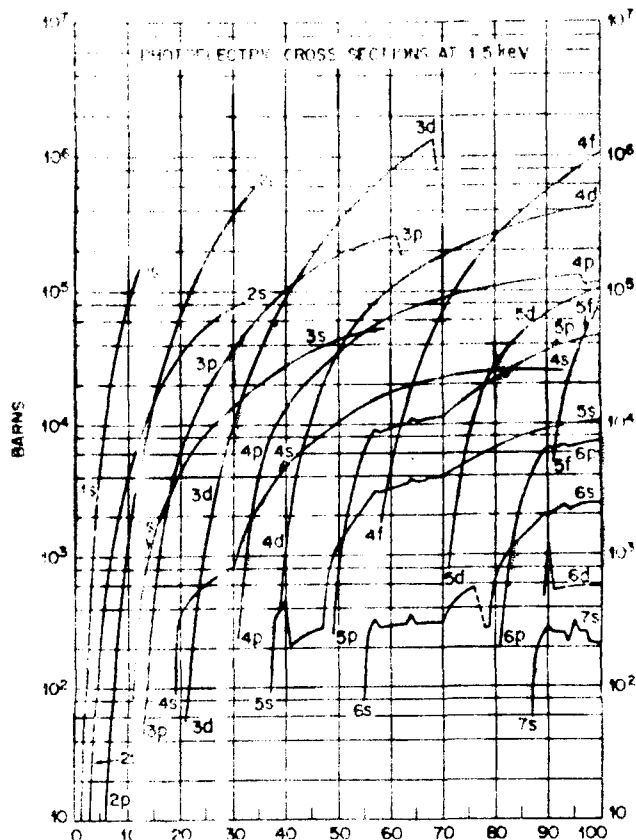
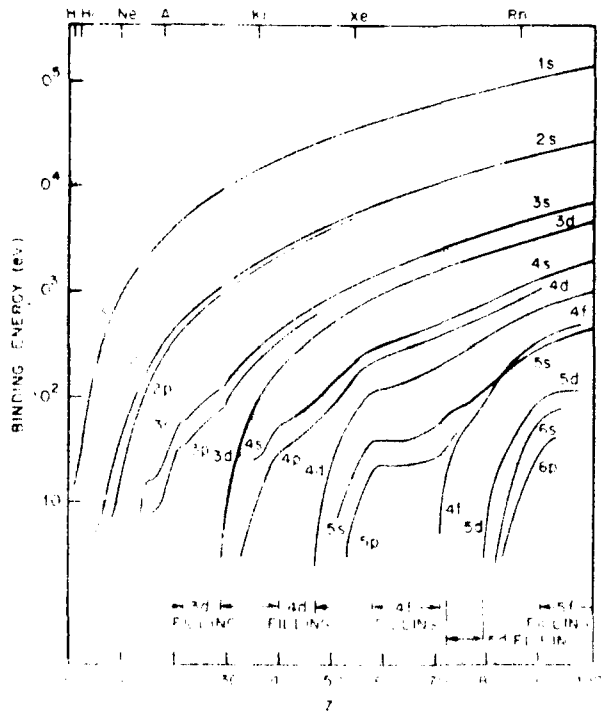
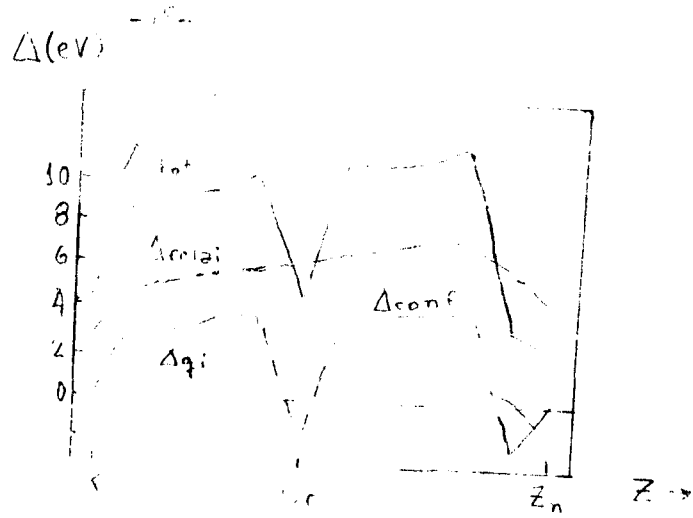
La Fig. 2.1 muestra cálculos de estas tres contribuciones, para el corrimiento de niveles de los elementos K al Zn, al pasar de la fase gaseosa a la sólida. El término  $\Delta_{\text{qi}}$  es pequeño debido a una cancelación aproximada entre dos efectos grandes: el corrimiento hacia abajo debido al potencial de la capa dipolar en la superficie, y el corrimiento hacia arriba debido a la compresión de la carga de valencia dentro del menor volumen que ocupa en el sólido. La magnitud típica de ambos efectos es de 2-5 eV.

### 3 - EXCITACION DE CAPAS INTERNAS

#### 3A - POR RAYOS X

A las energías de rayos usuales en análisis por fotoemisión pueden excitarse la mayor parte de las capas internas

Figura 2.1



de todos los elementos químicos, como puede apreciarse en la Fig.3.1 que muestra las energías de unión de los distintos orbitales, en función del número atómico Z.

La detectabilidad de los elementos está dada en su mayor parte por las secciones eficaces de fotoemisión, las que han sido calculadas por Scofield /3.1/ para fotones de energía entre 1 keV y 1.5 MeV. La fig. 3.2 muestra los valores para 1.5 keV, energía cercana a la de la radiación Al K $\alpha$ . De esta figura resulta claro que, excepto para elementos livianos, son accesibles las capas internas con secciones eficaces  $\sim 10^5$  barns para la detección de la mayoría de los elementos. En la figura también se puede observar que las secciones eficaces son pequeñas para las capas exteriores. El origen de ésto es el poco impulso del fotón, con lo que es necesario para que ocurra la fotoemisión, que el átomo retroceda recibiendo el impulso del fotoelectrón. Este intercambio de impulso será más eficiente para electrones fuertemente ligados que para electrones exteriores. Las bajas secciones eficaces para las capas externas traen como consecuencia que la mayoría de las aplicaciones de la técnica de fotoemisión con rayos X (XPS) sean hechas con capas internas, y que estos estudios se vean poco afectados por efectos secundarios causados por el daño por ruptura de los enlaces químicos.

### 3B - POR ELECTRONES

Las secciones eficaces de excitación de capas internas bajo bombardeo electrónico son en general poco conocidas. El comportamiento típico es el indicado en la Fig. 3.3: la sección eficaz crece muy rápidamente con la energía electrónica E a partir de un umbral igual a la energía de unión U del nivel interno, alcanza un máximo para  $E \sim 3U$ , y decae luego lentamente para altas energías, la forma específica de la curva depende del impulso angular del electrón interno. El comportamiento a altas energías ( $E > 5U$ )

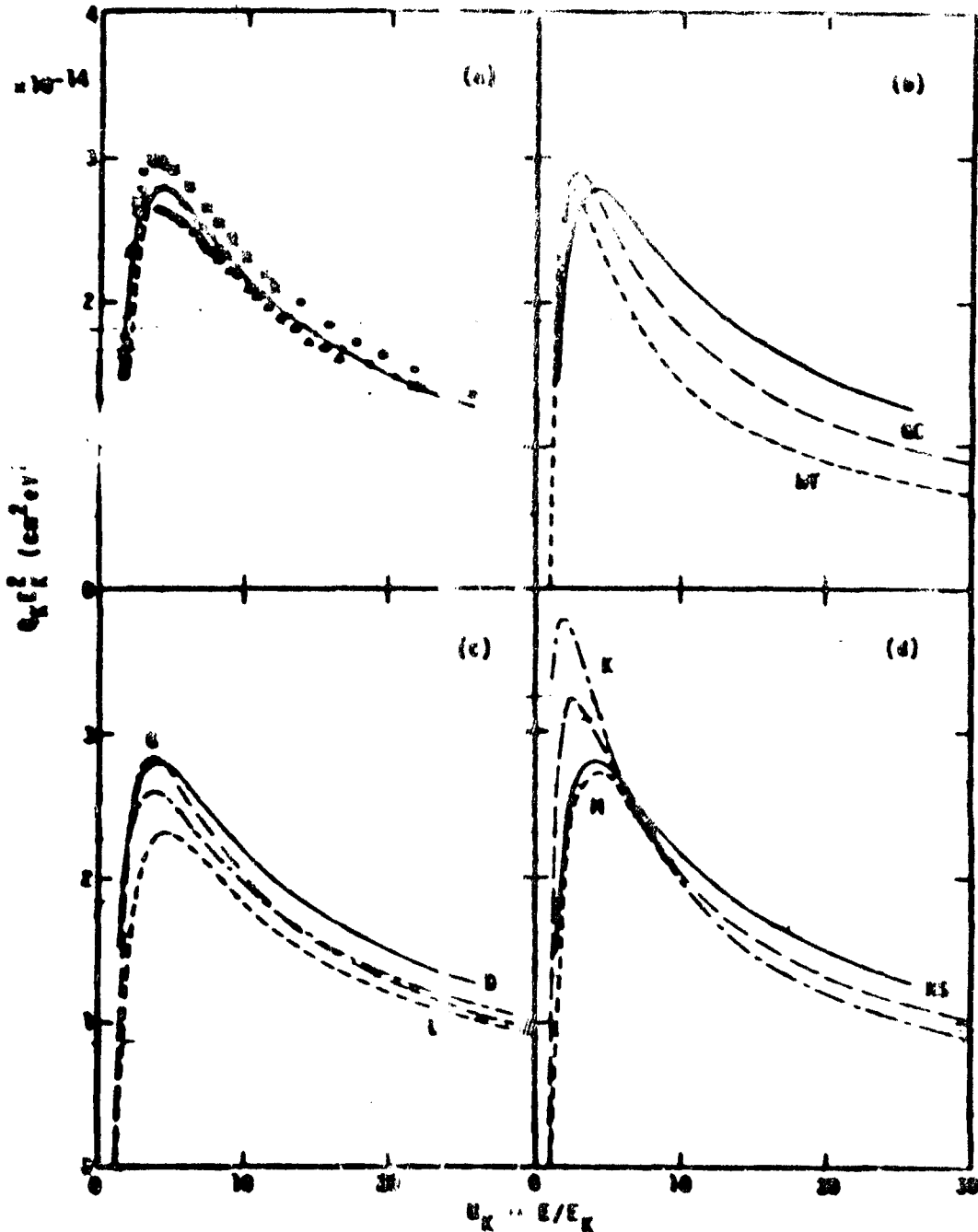


Figure 1. Plot of  $Q_K E_K^2$  against  $U_K = E/E_K$ . (a) Measurements of Sluiter and H. Althorn and Behr (26) Fe-C ( $\circ$ ), Fe ( $\square$ ), Ni ( $\triangle$ ), and O ( $\bullet$ ). The solid line is a smooth curve through the experimental points and has been redrawn in the other three panels. The dashed curve is the Bethe equation (eq. (2)) with  $b_K = 0.9$  and  $c_K = 0.65$ . (b) The short-dashed curve denoted BT is the Northington-Yellin equation (eq. (3)), and the long-dashed line denoted BC is the Green and Casslett equation (eq. (4)). (c) The short-dashed line denoted L is the result of Letz (eq. (16)) with  $a_K = 4 \times 10^{-15}$  cal<sup>2</sup>ev<sup>2</sup>,  $b_K = 0.75$ , and  $c_K = 0.5$ , the long-dashed curve denoted G is the result of Gryzinski (eq. (11)), and the dot-dashed curve denoted D is the result of Dravin (eq. (9)). (d) The short-dashed curve denoted M is the result of calculations by McGuire [13, 22] for Fe, C, and O, the long-dashed line denoted KS is the result of Kohn and Schwartz (eq. (7)), and the dot-dashed curve denoted A is the result of Kolbenstvedt (eq. (8)).

Figure 1.3

es bien descripto por la aproximación de Born. A energías intermedias se suelen usar fórmulas semiclásicas cuya validez no es general /3.2/.

### 3C- POR IONES

En la excitación por bombardeo iónico se pueden distinguir dos límites, los de pequeñas y grandes perturbaciones de los orbitales atómicos durante la colisión. El primer caso es el de proyectiles de bajo número atómico (H, He) a velocidades mayores que las velocidades características de los electrones del blanco. Aquí la excitación es bien descripta por la aproximación de Born (en este límite las secciones eficaces para protones y electrones a la misma velocidad son aproximadamente iguales). El caso de perturbaciones fuertes es el que ocurre para proyectiles pesados y para bajas velocidades. En este caso, las excitaciones se tratan como transiciones electrónicas en la "cuasimolécula" formada transitoriamente durante la colisión. Las secciones eficaces dependen fuertemente de la combinación proyectil-blanco, pero es posible efectuar en muchos casos predicciones teóricas satisfactorias /3.3/.

### 4 - TRANSPORTE Y ESCAPE DE ELECTRONES EXCITADOS

El proceso de fotoexcitación y el de emisión Auger produce electrones excitados en regiones muy energéticas de la banda de conducción donde la densidad de estados no posee estructura discernible.

Los electrones pueden ser observados luego de que han salido del sólido, y de que han sufrido, en su camino a la superficie, colisiones que producen la degradación de su número y de su energía. Las colisiones que ocurren con los carozos iónicos son elásticas y cuasielásticas (con muy pequeñas pérdidas de energía en excitación de fonones); ellas determinan en su mayor parte la trayectoria de los electrones. En las

colisiones con los otros electrones del sólido se producen en promedio pérdidas de energías apreciables por excitación de pares electrón-agujero o de oscilaciones colectivas de densidad electrónica (plasmones). Estas colisiones inelásticas electrón-electrón determinan el frenamiento de los electrones. La Fig. 4.1 muestra valores de la inversa de los caminos libres medios en función de la energía electrónica para blancos de aluminio. Las distancias medias de escape de los electrones está dada por el camino libre medio inelástico y por las colisiones elásticas que determinan cuan tortuoso es el camino del electrón desde que fue excitado hasta la superficie. Esta distancia media de los electrones excitados, en el rango de interés en XPS y AES, es de 5 a 30 Armstrongs (Fig. 4.2); y en general mucho menor que la longitud de penetración del haz excitador, especialmente en el caso de Rayos X, que pueden llegar a penetrar varios micrones. Por lo tanto, el espectro de energía de electrones eyectados va a estar dominado por electrones degradados en energía (Fig. 4.3). La razón de que la pequeña parte de la emisión debida a electrones no degradados en energía se pueda observar, es que está restringidos a un pequeño ancho, mientras que los electrones degradados están repartidos en todo el espectro.

El pequeño camino libre medio de excitación es el que da a las técnicas de espectroscopía electrónica su gran sensibilidad superficial. Debe considerarse que la información del seno del material no está suprimida puesto que las propiedades del material son en general indistinguibles del interior, ya a unas 2 capas atómicas de profundidad. Para aumentar la contribución de electrones provenientes de la superficies, se pueden emplear dos métodos: la medición de los electrones eyectados a pequeños ángulos respecto de la superficie, y el uso de energías de fotoelectrones o electrones Auger en la región de mínimo camino libre medio.

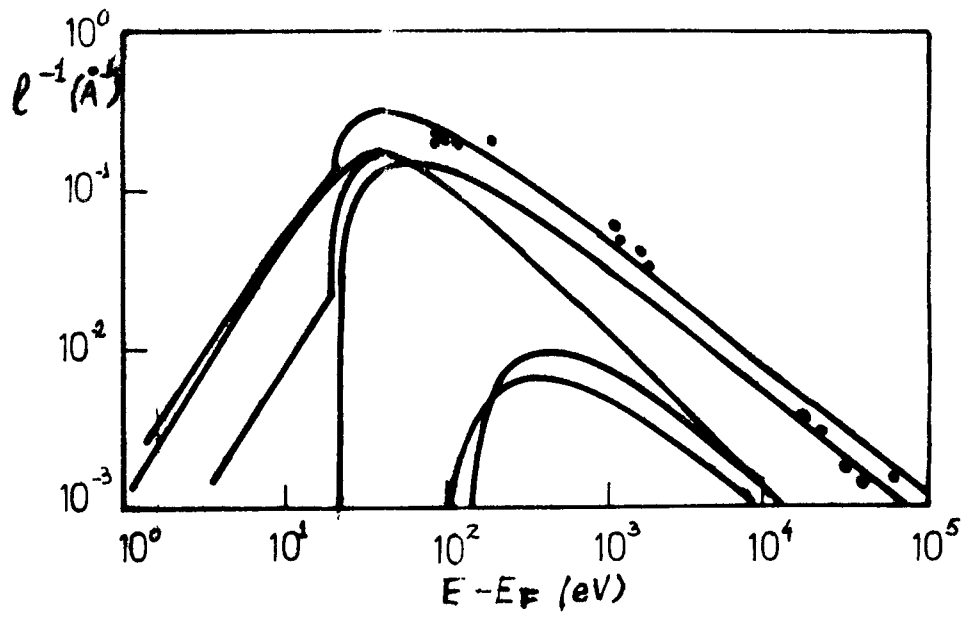


Figure 4.1

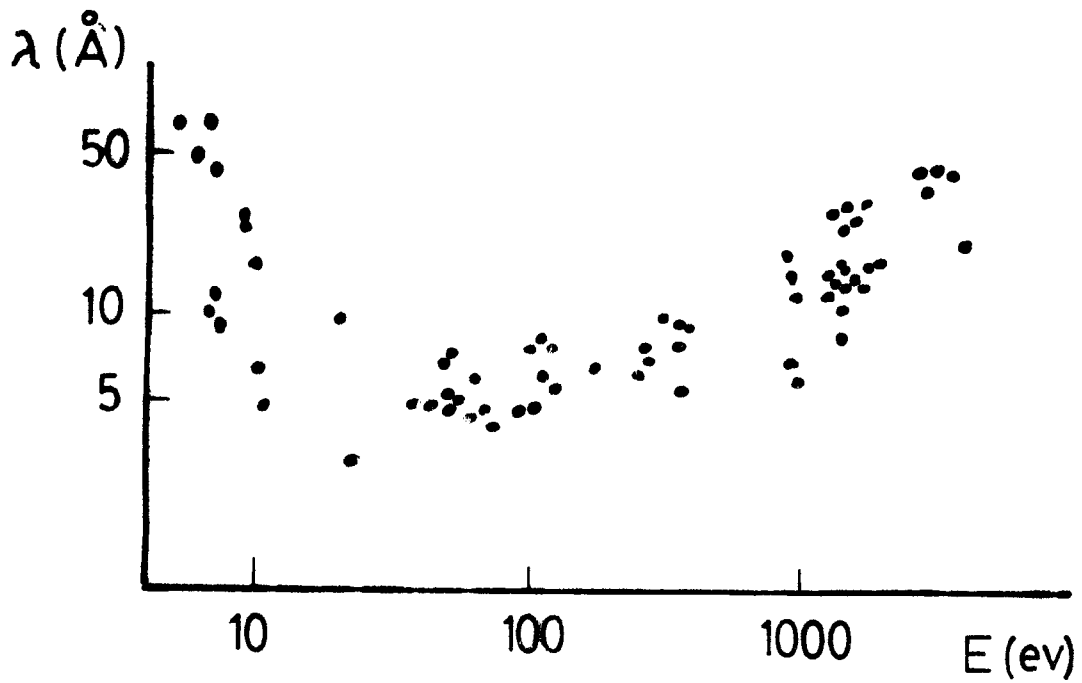


Fig. 4.2

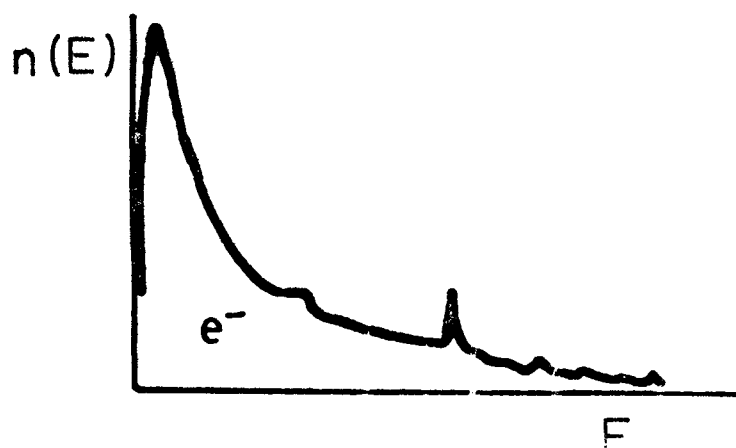


Figure 4.3

## REFERENCIAS

### ARTICULOS DE REVISION Y LIBROS SOBRE ESPECTROSCOPIA ELECTRONICA

- D.Berenyi, "Recent applications of electron spectroscopy".  
Adv. Elec.Electron Phys. 42, 55 (1976).
- C.R.Brundle, "The application of electron spectroscopy to surface studies", J.Vac.Sci.Technol. 11, 212 (1974).
- L.Fiermans, J.Vennik & W.Dekeyser, Editores, "Electron and ion spectroscopy of solids" (Plenum, NY, 1978).
- H.Ibach, Ed. "Electron spectroscopy for surface analysis" (Springer, Heidelberg, 1977).
- K.D.Sevier, "Low energy electron spectrometry" (Wiley, NY, 1972).

### Referencias en el texto

- 2.1 - A.R.Williams & N.D.Lang, Phys.Rev.Letters 40, 954 (1978). N.Martinson & B. Johansson, Solid. St.Comm. 32, 791 (1979).
- 3.1 - J. H. Scofield, J. Electron Spectrosc. 8, 129 (1976).
- 3.2 - C.J. Powell, Rev.Mod. Phys. 48, 33 (1976).
- 3.3 - M Barat & W.Lichten, Phys.Rev.A6, 211 (1972).  
N.Stolterfoht, en Structure and Collisions of Ions and Atoms, ed. I.A. Sellin (Springer, Berlin, 1978) p. 155.

## ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRICA CON RAYOS X

### I - INTRODUCCION

Hemos visto como la energía de unión  $U$  de los niveles electrónicos internos de los átomos es característica de cada elemento. En la técnica de fotoemisión por rayos X (XPS o ESCA) (Fig. 1) se determinan estas energías a través de las energías cinéticas  $E$  de los electrones eyectados del sólido por rayos X incidentes de energía  $h\nu$ :

$$U = E - h\nu$$

La Fig. 2 muestra un espectro típico de energías de fotoelectrones en XPS. Midiendo la energía de los picos podemos identificar los átomos que componen la muestra, más precisamente sólo las primeras 2-10 capas atómicas de la superficie, debido a la pequeña profundidad de escape de los fotoelectrones. La altura de los picos es una medida de la cantidad de átomos de cada elemento dentro de esta zona de emisión, con lo cual se pueden realizar análisis cuantitativos. Adicionalmente, se puede obtener información sobre el estado químico de la muestra a través de la medición del valor de la diferencia entre la energía de los picos y las correspondientes a los elementos puros.

La técnica puede combinarse con el decapado por erosión iónica para obtener perfiles de concentración en función de la profundidad.

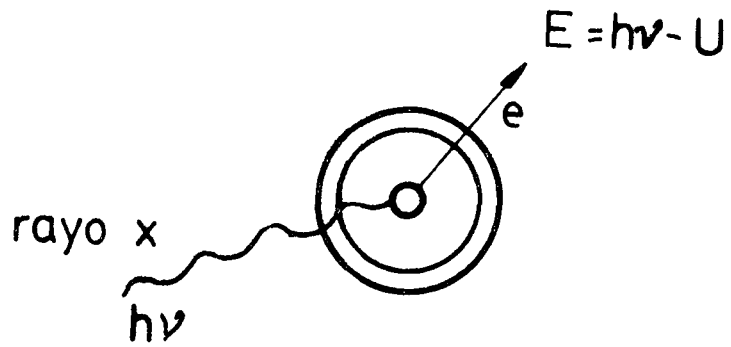
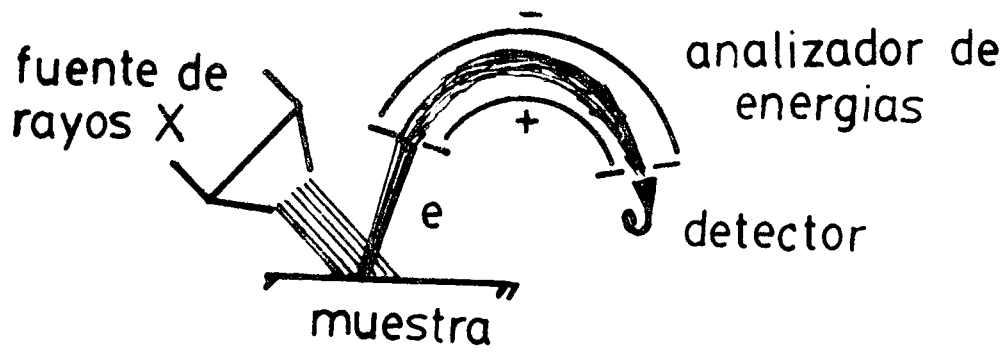


Figura 1



Referencias - Artículos de revisión y libros

- W.M.Riggs & M.J.Parker, "Surface analysis by XPS", en Methods of Surface Analysis, A.W.Czanderna, ed. (Elsevier, Amsterdam, 1975) p.103.
- R.S.Swingle & W.M.Riggs, "ESCA", CRC Crit. Revs.Sol. St.Sci. 5, 267 (1975).
- C.D.Wagner, W.M.Riggs, L.EW.Davis, J.F.Moulder & G.E. Mullenberg, "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy" (Perkin Elmer Corp., Physical Electronics Div., Eden Prairie, Minn., USA, 1979)
- G.K.Wertheim, "XPS of solids", en "Electron and Ion Spectroscopy of Solids", ed. L. Fiermans et al. (Plenum, NY, 1978)p. 192.

## II - METODOS EXPERIMENTALES

### 1 - REQUERIMIENTOS DE VACIO

Hay dos requerimientos de vacío en espectroscopía electrónica. Uno está dado por la necesidad de asegurar que el camino libre medio de los electrones por colisiones con el gas residual sea mucho mayor que las dimensiones del espectrómetro para que no se distorsionen los espectros de energía. Para equipos de dimensiones ordinarias, esto se cumple para vacíos mejores que  $10^{-6}$  Torr. El requerimiento principal de vacío está determinado por la necesidad de evitar la contaminación de la muestra a analizar, en forma significativa, durante el tiempo de análisis. El tiempo necesario para la adsorción de un 1% de monocapa está dado por la presión parcial del contaminante,  $P_p$ , y por el coeficiente de pegado de las moléculas a la superficie,  $C_p$ , como:

$$t \text{ (seg)} \sim 1/(P_p(10^{-8} \text{ Torr}) \times C_p)$$

El coeficiente  $C_p$  depende de muchos parámetros, como la combinación gas-muestra, la rugosidad de la muestra, su temperatura, grado de contaminación con otros gases, etc. Para los gases residuales usualmente encontrados en equipos de alto vacío: monóxido de carbono, hidrógeno y agua,  $C_p$  varía entre 0,01 y 1. El grado de vacío requerido en XPS, donde el tiempo de medición es del orden de los 1000 segs. es de  $10^{-9}$ - $10^{-11}$  Torr.

Sobre lo expuesto, debe enfatizarse que lo importante no es la presión total, sino la presión parcial de los gases fácilmente adsorbibles. Así, puede ser tolerada la presencia de gases inertes a presiones relativamente altas, como las que pueden existir durante la limpieza por bombardeo iónico.

El ultravacío es obtenido por dos tipos principales de bombas de vacío. El más usual es la combinación de bomba de

adsorción con bomba iónica. La bomba de adsorción consiste en un recipiente con zeolita refrigerada a temperaturas de aire líquido, con la que puede evacuarse el sistema desde presión atmosférica hasta unos 0.01 Torr. Para mejorar esta presión y disminuir el tiempo de evacuado, es conveniente preevacuar el sistema con una bomba mecánica desde atmósfera hasta alrededor de 1 Torr (no menos de 0,5 Torr debido al peligro de contaminación por retro-difusión de aceite). Si luego de esto se usa la bomba de adsorción, se puede lograr vacíos de  $10^{-5}$  Torr y mucho ciclos de bombeo sin requerir la regeneración del adsorbente. Para presiones menores, esta bomba es aislada del sistema y se usa la bomba iónica, la que bombea mediante la ionización del gas, la aceleración de estos iones y su incrustación en cátodos de metales reactivos (Ti, Mo, Zr). Estas bombas requieren únicamente energía eléctrica para operar y a muy baja potencia en condiciones de ultravacío. Esto permite tener un sistema muy confiable mediante alimentación a baterías, para prevenir la pérdida del vacío frente a cortes de suministro de energía eléctrica. Las bombas iónicas no extraen el gas a la atmósfera, lo que ocasiona problemas de reemisión de gas previamente bombeado, especialmente si se operan a altas presiones. Otros problemas son su baja eficiencia para bombear hidrógeno y gases nobles, y el uso de imanes que deben ser blindados para que su campo magnético no afecte la trayectoria de los electrones a analizar. Normalmente se combinan con bombas a sublimación de titanio, que son muy efectivas para remover hidrógeno.

El otro sistema usado es el clásico con bomba difusora de aceite, sostenida por una bomba mecánica rotativa, equipadas con trampas para evitar la contaminación del sistema por retrodifusión de aceite. Estos sistemas requieren agua de refrigeración, y alrededor de 1 kW para calentamiento. Son por lo tanto muy sensibles a cortes del suministro eléctrico. Poseen en cambio la ventaja sobre las bombas iónicas, de bombear eficientemente todos los gases extrayéndolos del sistema.

Otras bombas de vacío de uso creciente son la turbomolecular, que permite bombear todos los gases (con dificultad el hidrógeno en ultravacío) pero tiene el inconveniente de su complejidad (y fragilidad) mecánica, y la criogénica, muy conveniente si la carga de gas a bombear es reducida, aunque no apta para bombear helio o hidrógeno.

Para la obtención de ultravacío es necesario calentar previamente el equipo a 120-250 grados centígrados para desorber el vapor de agua que se adsorbe en la superficie al exponer el equipo a la atmósfera. Si la muestra a analizar no puede calentarse (por ejemplo porque se alteraría su composición o porque se evaporaría), deben usarse otros métodos como evitar exponer el equipo a la atmósfera (mediante el purgado constante con un gas seco, cuando está abierto), la refrigeración de la muestra durante el horneado, o el uso de compuertas de vacío.

## 2 - TECNICAS DE PREPARACION DE MUESTRAS

Las muestras que han sido expuestas a la atmósfera antes de su análisis están cubiertas por una capa de contaminantes debido a la polución atmosférica, consistente en su mayor parte en hidrocarburos. La muestra debe así limpiarse antes del análisis, lo que puede ser hecho en la cámara de muestras, o en una cámara auxiliar. El modo normal de limpieza es por erosión iónica con iones de argón de baja energía (algunos cientos de eV a algunos keV). Otras técnicas de preparación de muestras son el clivaje y la fractura.

La limpieza de la muestra tiene como consecuencia secundaria el daño a su superficie, en la forma de defectos extendidos, rugosidad superficial, etc. En los casos en que este daño afecte el estudio posterior, puede recoderse por tratamiento térmico, si el tipo de muestra lo permite.

### 2A - CAMARAS AUXILIARES

Para cierto tipo de estudios es necesario el uso de cámaras especiales. En particular, este requerimiento apa-

rece cuando se desean estudiar reacciones químicas en ambientes corrosivos que pueden dañar al espectrómetro, o reacciones a altas presiones. También resulta útil el empleo de una cámara auxiliar para varios tratamientos previos que se le deseen hacer a la muestra, tales como limpieza por erosión iónica, raspado, deposición de películas delgadas, y fractura para exponer superficies frescas.

## 2B - COMPUERTAS DE VACIO

Para análisis es conveniente el uso de compuertas de vacío, que permiten introducir la muestra desde la atmósfera exterior a la cámara de ultravacío, en el menor tiempo posible (unos pocos minutos) y evitando romper el vacío de la cámara de muestras. Esto es particularmente importante para laboratorios donde el flujo de muestras para análisis es alto. La compuerta puede combinarse con una cámara auxiliar para preparación de muestras. Normalmente, el uso de estas compuertas limita la configuración geométrica del equipo en la zona cercana a la muestra y no permite el uso de manipuladores goniométricos o de alta precisión.

## 3 - FUENTES DE RAYOS X

En la fuente de rayos X usada normalmente, electrones emitidos por un cátodo de tungsteno caliente son acelerados hasta potenciales de alrededor de 10 kV sobre un ánodo. Los electrones generan Rayos X al chocar con los átomos del ánodo, por dos procesos distintos. La excitación de capas internas da lugar a líneas de emisión de Rayos X con energías características del material del ánodo. Los electrones al frenarse rápidamente dentro del sólido generan un espectro continuo de radiación de frenamiento ("Bremsstrahlung"), el que cubre todo el espectro de frecuencias hasta una energía máxima igual a la

energía del electrón incidente. La radiación de frenamiento, al ser continua, produce un espectro también continuo de fotoelectrones, lo que es de relativa poca utilidad (por otro lado esta radiación continua es usada para excitar la muestra en la técnica de análisis por fluorescencia). Como el cociente entre la intensidad de Bremsstrahlung y la de los rayos X característicos es aproximadamente proporcional al cubo del número atómico del material del ánodo, esta radiación continua se minimiza usando ánodos de materiales de número atómico bajo, como el magnesio y el aluminio. La forma combinada del espectro se muestra en la Fig. 3.1; se puede observar que el máximo de la distribución continua ocurre para una energía de aproximadamente  $2/3$  de la energía máxima.

Los ánodos usados normalmente para estudios de XPS son de Mg y Al, los que deben ser refrigerados (usualmente con agua) debido a las altas potencias que son necesarias (algunos KW) por la baja eficiencia de la conversión de electrones energéticos a rayos X. Las líneas de rayos X más intensas emitidas por estos materiales son la (en realidad un doblete)  $K_{\alpha}$  de 1253.6 eV (Mg) y 1486.6 eV (Al), con las que son posible excitar la mayoría de los niveles electrónico de todos los elementos. El uso de un ánodo doble, que permita seleccionar rayos X de dos elementos distintos, permite separar los fotoelectrones de los electrones Auger (cuya energía no depende de la energía de excitación), lo cual es conveniente para ayudar en la interpretación de espectros complejos.

Para minimizar la luz indeseada emitida por el filamento del tubo de rayos X se coloca una lámina ("ventana") delgada de aluminio (o berilio) entre la muestra y el blanco, la que presenta una curva de absorción de radiación como lo indica la Fig. 3.1. Esta ventana también es útil al evitar el paso de electrones espúreos de la zona de la fuente hacia la muestra.

Debido a que el ancho de línea de la radiación usada contribuye al ancho de los picos de fotoemisión resultantes, es deseable usar rayos X monoenergéticos. El ancho de la línea  $KZ$  es de 0,7 eV y 0,85 eV para el caso de blancos de Mg y

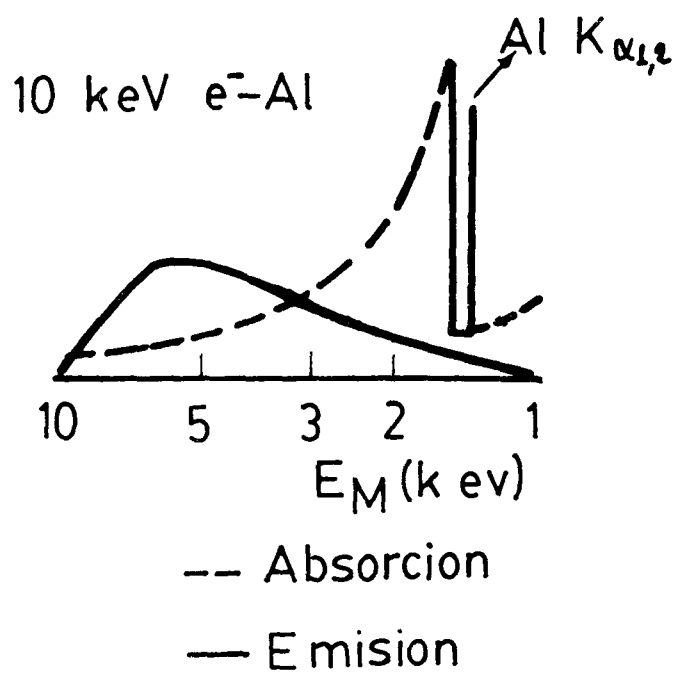


Figure 3.1

Al respectivamente, y mayor para la mayoría de las líneas de interés de los elementos más pesados. Para obtener mayor resolución se puede usar un monocromador de rayos X. Con este es posible llegar a anchos de línea de 0.4 eV pero con más del 99% de pérdida de la intensidad. Mucho mejor es usar radiación sincrotónica con la que no sólo es posible una monocromaticidad mejor que el ancho natural de los niveles internos de los átomos, sino que también puede ser sintonizada sobre un amplio rango de energías. Si bien esta forma de excitación no está obviamente al alcance de la mayoría de los laboratorios, el número de facilidades de radiación sincrotónica se ha expandido mucho en los últimos años en varias partes del mundo. Este tipo de fuente se usa casi exclusivamente en investigación.

#### 4 - ANALIZADORES DE ENERGIA DE ELECTRONES

Los fotoelectrones eyectados de la muestra deben ser analizados en energía. Si bien originalmente este análisis fue hecho casi exclusivamente con analizadores magnéticos (como extensión de la espectrometría nuclear de rayos beta), en la actualidad han sido casi enteramente reemplazados por analizadores que usan campos electrostáticos puros. De estos, los más usados en XPS son los del tipo dispersivo que describimos a continuación, donde los electrones son obligados a realizar trayectorias bien definidas mediante un campo eléctrico producido al aplicar una diferencia de potencial entre electrodos metálicos.

##### 4A - CMA

El analizador a espejo cilíndrico (CMS o cylindrical mirror analyzer) es uno de los más usados en la actualidad. Una disposición típica usando este analizador, es la del equipo de análisis Auger del INTEC (Fig. 4.1). Este analizador presenta el inconveniente para XPS de aceptar un área de emisión electrónica desde la muestra mucho

menor que el tamaño del haz de rayos X en condiciones de alta resolución en energía. Su uso es muy difundido en espectrometría Auger, y posponemos su discusión para cuando tratemos ese tema.

#### 4B - ESFERICO

El analizador a sector esférico es el más usado para trabajos de alta resolución, como por ejemplo en estudios de XPS. Si bien es posible operar también a un analizador CMA doble a altas resoluciones, esto resulta en que el analizador acepte una muy pequeña área sobre la muestra. Esto no es importante en microscopía Auger de barrido, donde el tamaño de haz es pequeño, pero sí en XPS, donde el haz de rayos X es de gran área ( $\sim 1$  cm de diámetro). Con este tipo de analizador es posible el uso de lentes electrostáticas para transportar los electrones desde la muestra al analizador, permitiendo así un gran acceso a la muestra para el uso de otras sondas y accesorios de análisis. Una disposición típica con este analizador, es la mostrada por los equipos de análisis de la CNEA (Fig. 4.2).

Es usual operar al analizador en dos modos diferentes: a energía de paso constante (CAE) y a relación de frenamiento constante (CRR). En el modo CAE, los electrones son retardados hasta una energía fija antes de entrar al analizador, y por lo tanto, la resolución de trabajo es constante sobre el espectro de energías. En el modo CRR, los electrones son retardados en un factor constante, con lo que la resolución relativa ( $\Delta E/E$ ) se mantiene constante sobre el espectro. En este modo la transmisión del analizador es proporcional a la energía de los electrones, y análoga al del CMA, aunque con un valor absoluto menor.

La Fig. 4.3. muestra una comparación de espectros XPS de Cu, obtenidos usando estos dos modos. Se pueden observar dos diferencias principales. 1) el fondo continuo tiende a

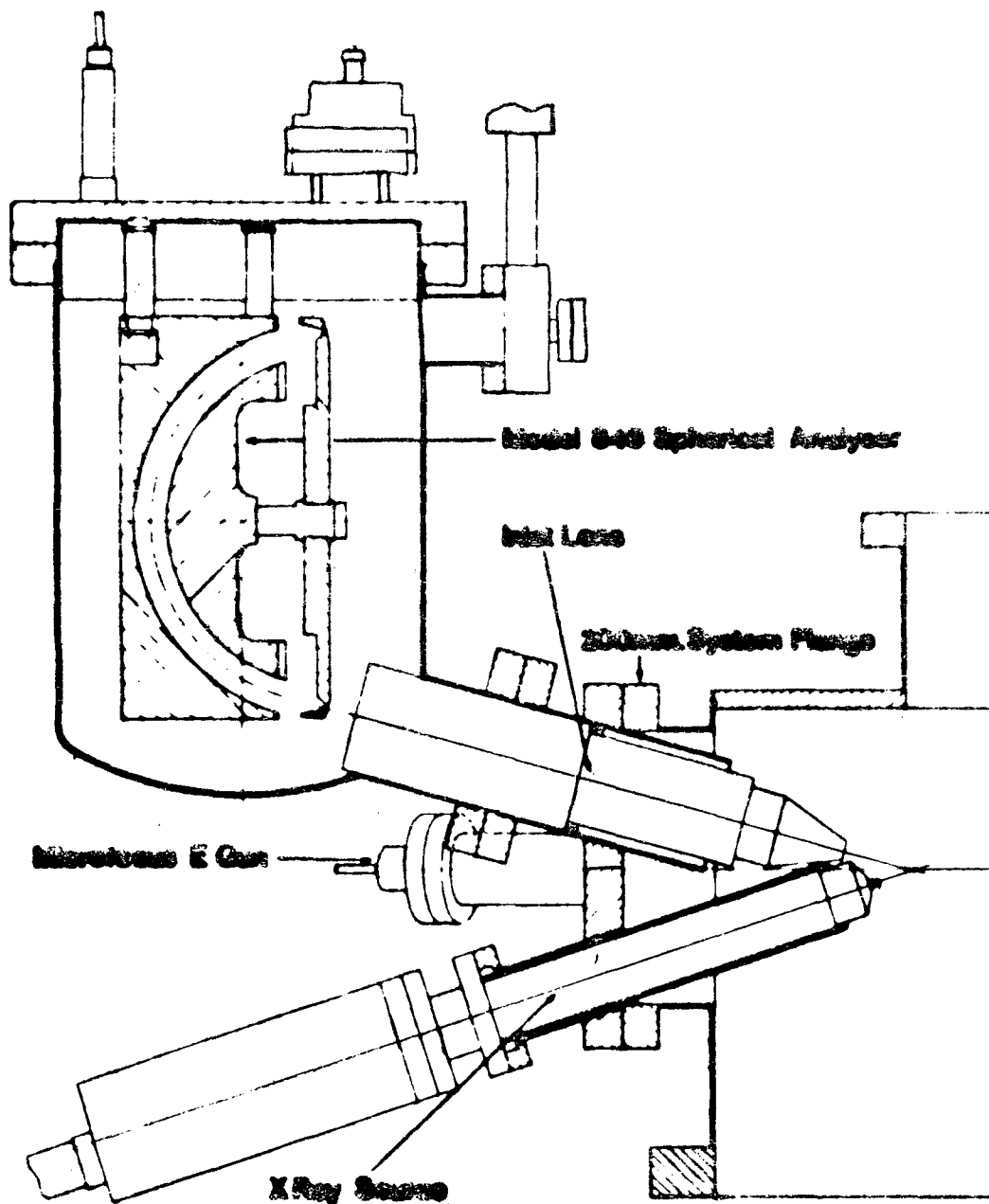


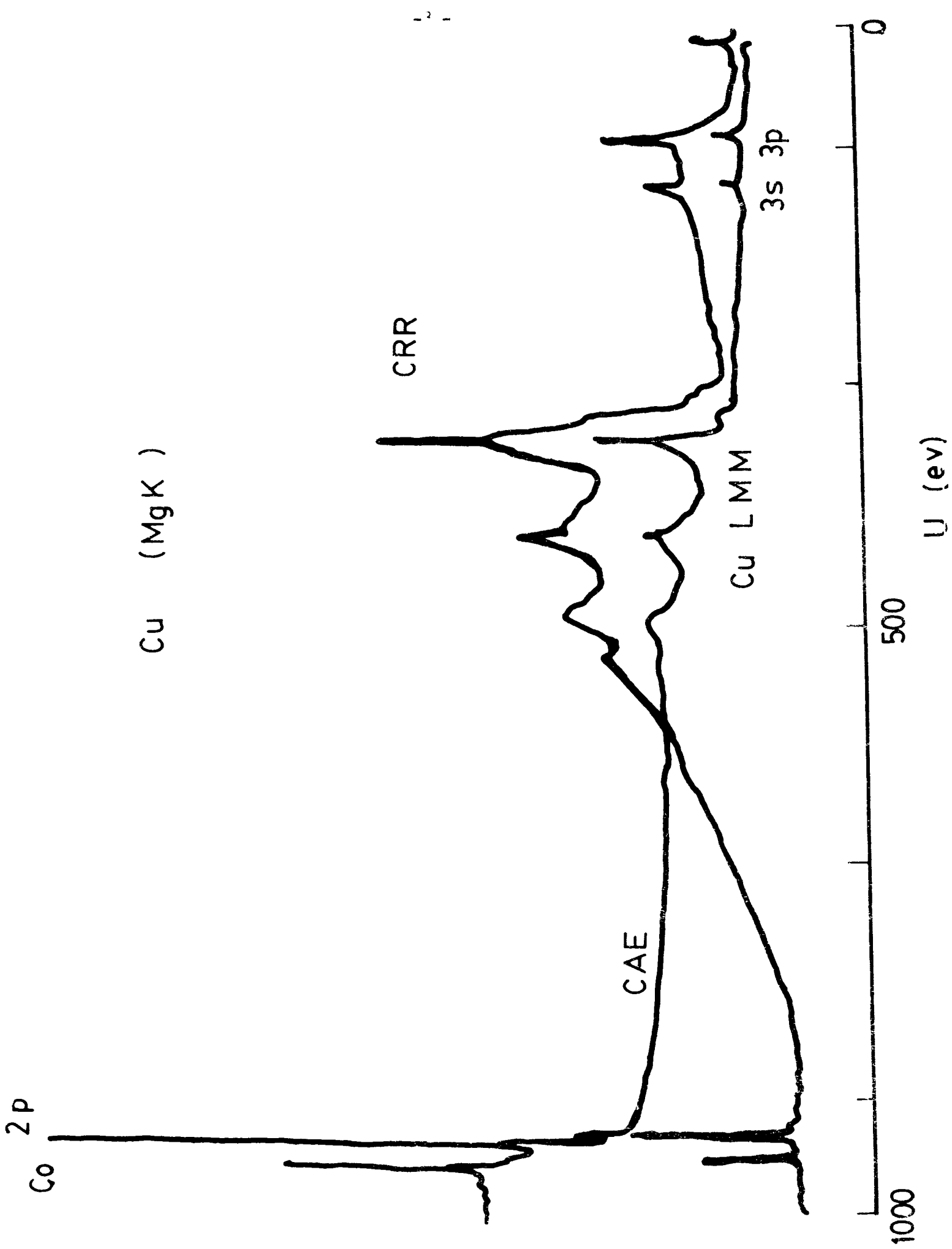
Figura 4.2

decrecer en el modo CAE, y permanecer constante, o decrecer lentamente, en el modo CRR. 2) la altura relativa de los picos es distinta en los dos casos. En particular, en el modo CRR, el pico Auger principal (LMM) aparece más intenso que los fotoelectrones 2p. Esto aparenta ser anómalo, puesto que el número de electrones Auger LMM no puede exceder el número de electrones 2p eyectados, pues la transición Auger se origina en una vacancia 2p. Este comportamiento se debe al aumento de la longitud de escape de los electrones y de la transmisión del analizador en modo CRR, que acompaña al aumento de energía de los electrones. En modo CAE, hay una cancelación aproximada entre las variaciones de la transmisión y de la longitud de escape con la energía.

Es debido a la más fácil estimación semicuantitativa, que es común usar el modo CAE en espectros XPS. Otro factor que influye es el hecho de que es normal trabajar con alta resolución, en donde el ancho de los picos de fotoelectrones está limitado por el ancho de línea de los rayos X (típicamente  $\sim 0.8$  eV). En estos casos, el modo CAE, donde la resolución es constante para todo el espectro, ofrece la mayor eficiencia de medición.

## 5 - DETECTOR DE ELECTRONES

El detector comunmente usado en espectroscopía electrónica con analizadores dispersivos es el multiplicador de electrones. Su forma más común es la de canal continuo (Fig. 5.1.). En XPS se opera en modo de pulsos, donde por cada electrón que incide sobre el detector se produce un pulso de salida que es amplificado y detectado por un contador electrónico de pulsos convencional. La eficiencia de detección es función de la energía; la Fig. 5.2 muestra una curva típica. El comportamiento para energías menores de 100 eV depende críticamente de la configuración de campos eléctricos en la zona de



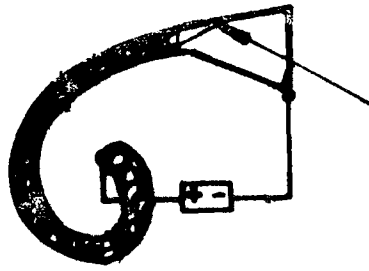


Figura 5.1: Multiplicador de electrones

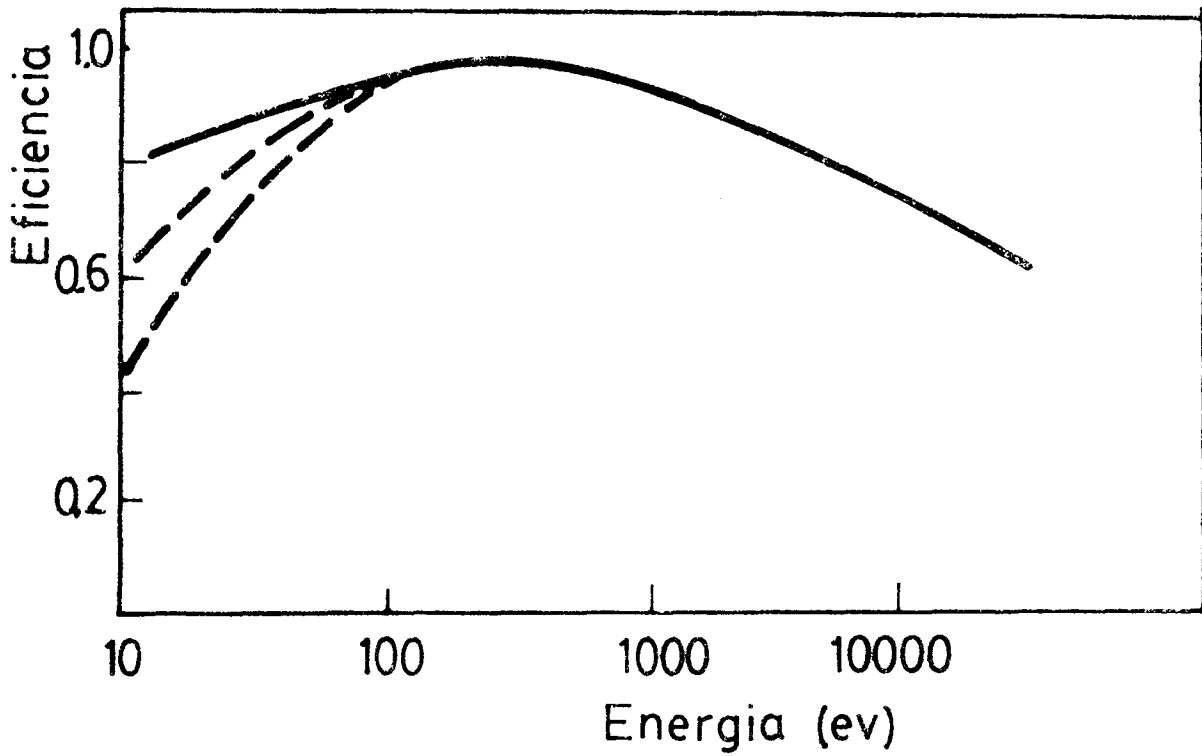


Figura 5.2

entrada. Estos detectores son de vida limitada ( $10^{10}$ - $10^{11}$  electrones).

Los analizadores esféricos, que poseen un plano focal bien definido, pueden usar un detector múltiple que permite cubrir un rango amplio de energías en forma simultánea. La Fig. 5.3 muestra este detector en la variante típica del intensificador de imágenes. El uso de estos detectores, que aumenta enormemente la sensibilidad del espectrómetro, no está aún generalizado por su alto costo.

## 6 - ADQUISICION DE DATOS POR COMPUTADORA

La adquisición de espectros de energía electrónica se presta fácilmente al uso de técnicas de computación. Son varias las ganancias que es posible obtener del uso de computadoras, principalmente la facilidad de archivo de la información para su posterior procesamiento matemático, y la facilidad para promediar espectros con barridos repetitivos con el objeto de disminuir el ruido.

El uso más avanzado de la computadora es la de la adquisición de datos en forma selectiva, con el objeto de optimizar el tiempo de medición. Una forma es la de medir solamente algunas partes del espectro, que son las de interés. Esta es una técnica usual en espectrometría de masas de alta resolución, donde los picos son, en general, mucho más angostos que la zona entre picos. En XPS y AES, donde en general las zonas de interés son relativamente más anchas, es posible obtener, no obstante, ventajas significativas en estudios de espectros que abarcan un gran rango de energías.

Una mayor optimización es posible midiendo únicamente la información de interés, descartando toda información superflua. Es por lo tanto una generalización de lo indicado arriba. El modo principal de operación sería la medición a relación señal/ruido constante, lo que implica menor tiempo de medición en regiones de mayor intensidad espectral en favor de

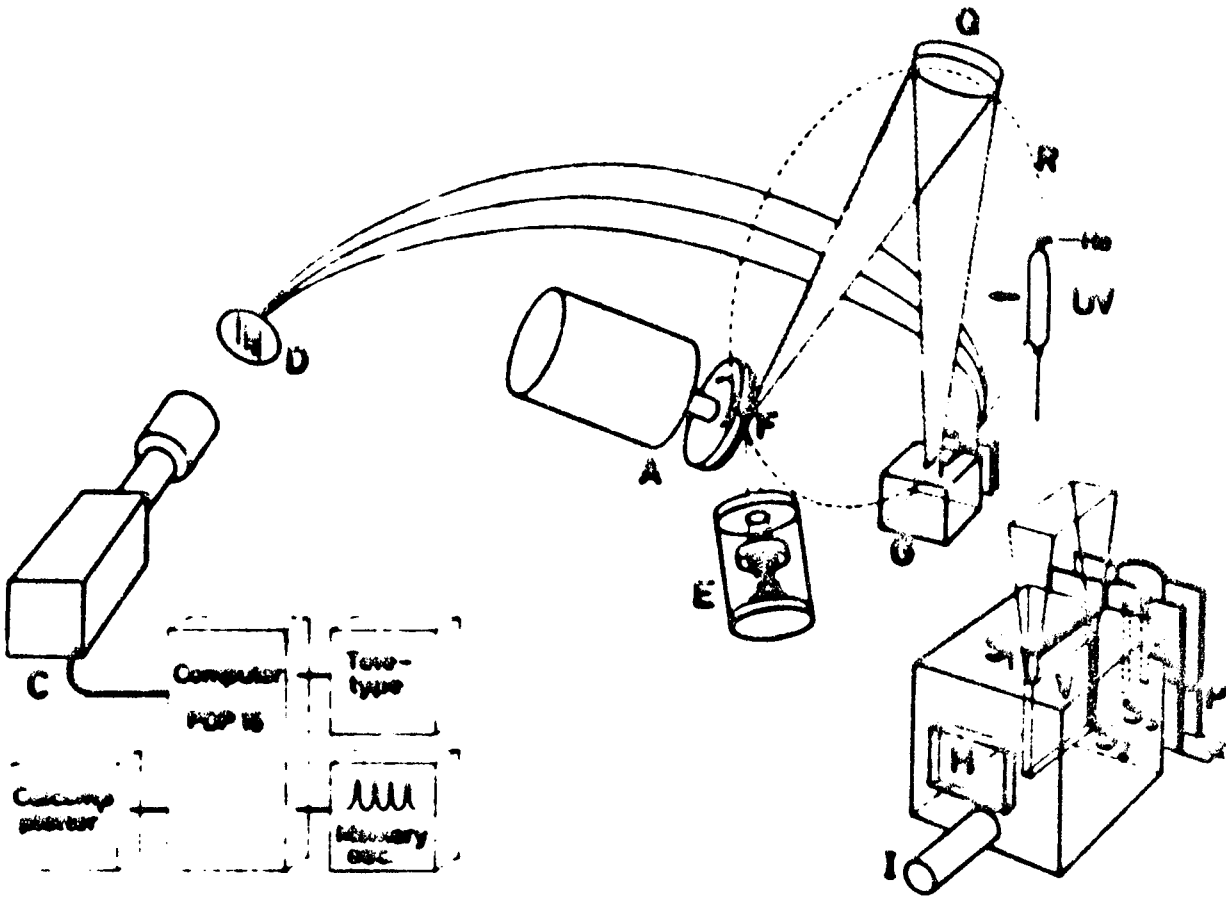


Fig. 5.3 The prototype ESCA instrument (1972) for gases and solids with monochromatized AlK $\alpha$  radiation ( $\Delta h\nu = 0.2$  eV).

Figura 5.3

aquellas de menor intensidad. Para mediciones de parámetros específicos, por ejemplo anchos o formas de línea, la optimización puede realizarse eligiendo los "canales" de energía, y el tiempo de permanencia en cada uno, para obtener unos pocos parámetros (p.ej. ancho y posición del máximo de una gaussiana) con un error prefijado.

Para las tareas mencionadas arriba sólo es necesaria una microcomputadora del tipo de las llamadas "personales", junto con fuentes de tensión programables digitalmente para comandar el espectrómetro, y una entrada simple de contaje de pulsos. Resulta conveniente contar con una pantalla gráfica para mostrar los espectros que se adquieren, y una unidad de almacenamiento (normalmente discos flexibles). Para estudios más elaborados, que requieran procesamiento de datos "en-línea" (en "tiempo-real"), el método más económico es el uso de dos microcomputadoras interconectadas, una dedicada al control, presentación visual y almacenamiento temporario de los datos, y otra al cálculo y al almacenamiento permanente. El uso de computadoras más poderosas sólo se justifica en equipos muy elaborados, que usen detectores múltiples o distintas técnicas simultáneas.

## 7 - CARGA DE AISLADORES

Los aisladores presentan un problema en XPS porque la conductividad eléctrica puede ser tan baja que la carga que se pierde de la superficie por la fotoemisión no es reemplazada. El aislador adquiere pues un potencial superficial positivo que reduce la energía cinética de los fotoelectrones. Si este potencial no es uniforme se produce, además del corrimiento, un ensanchamiento de los picos fotoeléctricos, Esto es usualmente conocido como "problema de carga". Se han propuesto varias soluciones, desde mezclar la superficie con grafito, hasta la medición independiente del potencial de la superficie. Lo primero no es compatible con trabajos en superficies bien definidas, y lo último no resuelve necesariamente el

problema pues el potencial puede ser una función fuerte de la posición en la superficie.

Dos enfoques han probado ser útiles. En uno, la superficie es bañada con electrones de baja energía para reemplazar los electrones emitidos. Esto es usualmente suficiente para obtener datos en aisladores (Fig. 7.1), pero generalmente queda una ambigüedad con respecto a las energías de unión. El segundo método consiste en evaporar una sobrecapa metálica, típicamente oro, que se supone define el nivel de Fermi del blanco subyacente. Aunque este método da resultados reproducibles, está basado en suposiciones dudosas. En particular, el nivel de Fermi de un aislador puede estar en cualquier lado de la brecha y es definible sólo en condición de equilibrio térmico, por lo que no debiera ser usado como nivel de referencia bajo excitación por rayos X. Es mejor referir todos los datos al borde de la banda de valencia, la que puede relacionarse con el nivel de vacío a través de mediciones ópticas.

## 8 - METODOS NUMERICOS

Si los datos han sido obtenidos en forma digital, ya están en una forma conveniente para ser procesados numéricamente. Los espectros adquiridos en forma analógica, a través de un registrador X-Y pueden ser almacenados en una computadora, mediante el uso de una tableta digitalizadora de alta resolución (0,1 mm), que recientemente han comenzado a estar disponibles a bajo precio.

Los usos típicos de la computadora en el procesamiento de datos de XPS son: a) el suavizado de los espectros, para disminuir el ruido y rescatar detalles espectrales; b) el restado de fondo de electrones continuos para determinar las energías con precisión y permitir la integración del área de los picos; c) la diferenciación del espectro para resaltar detalles; d) la corrección de los espectros para evitar picos espúreos producidos por satélites de la línea principal de excitación de rayos X; e) la corrección de los espectros por

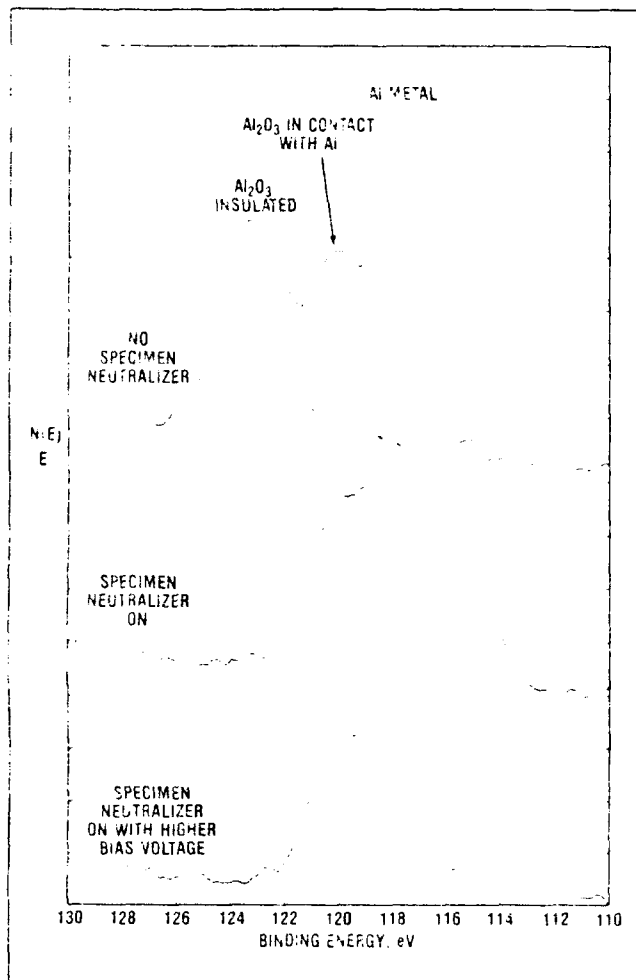


Figure 7.1 Use of specimen neutralizer to shift the partial spectrum from insulating domains (Al 2s lines from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on aluminum sample).

Figure 7.1

la función transmisión del espectrómetro, para estudios cuantitativos; y e) el aumento de la resolución de los picos por deconvolución de anchos instrumentales debido a la fuente de rayos X y al espectrómetro.

### III - INTERPRETACION DE LOS DATOS Y ANALISIS CUALITATIVO-XPS

#### 1 - LINEAS POR EXCITACION DE CAPAS INTERNAS

Las líneas de fotoelectrones provenientes de capas internas son en general relativamente simétricas. Sin embargo, se encuentra frecuentemente que éstas no son simplemente líneas Lorentzianas con ancho por vida media finita convolucionadas con el ancho debido a factores externos (excitación con radiación no monocromática, pérdidas de energías, cargado diferencial, o a la resolución del analizador). Las líneas de los metales, en particular, muestran una pronunciada asimetría hacia bajas energías, debido a la respuesta colectiva de los electrones de conducción a la creación de agujero interno. En general, los anchos de las líneas aumentan con la energía de unión. En aisladores, las líneas son del orden de 0,5 eV más anchas que en los sólidos conductores, debido en parte a excitaciones tipo Frank-Condon en la red. Adicionalmente, las líneas de fotoemisión pueden desdoblarse por efectos de multipletes y estar acompañadas por estructura que no tiene contrapartida en el estado inicial, y que se suele denominar "satélites".

Parte de la estructura de satélites se debe a efectos instrumentales. Como lo muestra la Fig. 1.1, por cada fotoelectrón debido a la radiación  $K_{\alpha}$ , existe una familia de picos pequeños, con energía de unión aparentemente menor, y con una separación característica del material del ánodo de la fuente de rayos X. Estos satélites son debidos a satélites de emisión en fuentes de rayos X no monocromáticas. Otro efecto instrumental se origina en impurezas en el material del ánodo, lo que agrega líneas de rayos X de otras energías, y produce líneas "fantasmas" de fotoelectrones.

##### 1A - SATELITES DE "SACUDIDA"

Los satélites intrínsecos ocurren aún con radiación monocromática. Poseen energías más altas que la de la

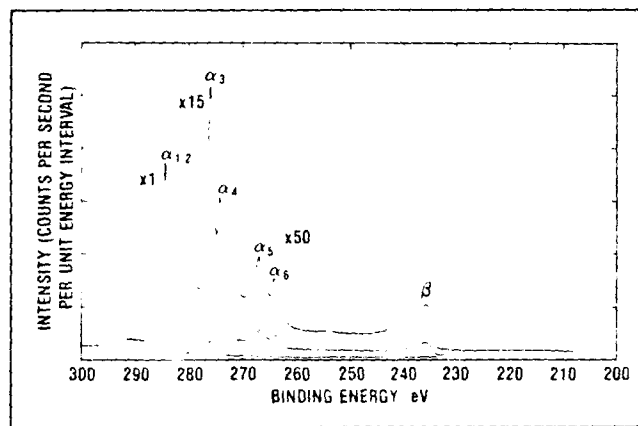


Figure 1.1 Mg x-ray satellites (C1s graphite spectrum).

Figura 1.1

línea fundamental y por lo tanto deben involucrar procesos en los que se usa energía adicional (Fig. 1a.1). Se ha mostrado que esta estructura no puede ser descripta en términos de transiciones electrónicas del átomo o sólido en el estado inicial.

La transición fotoeléctrica ocurre entre un estado inicial definido y estados finales con un electrón eyectado. Las propiedades del estado final se deducen de la conservación de la energía:

$$h\nu = E + U$$

donde E es la energía cinética del fotoelectrón, y U la energía del estado final. Vimos que es usual denominar a U la "energía de unión" del electrón que ha sido fotoexcitado, lo que es apropiado desde un punto de vista operativo. Esta energía no es igual, sin embargo, al autovalor de la energía del electrón en el átomo original, no perturbado. La diferencia entre estas dos energías no es despreciable, y contiene contribuciones de la relajación electrónica del átomo y de la red alrededor del agujero recién creado. Esta relajación no va, sin embargo, siempre al estado fundamental del sistema ionizado. Cuando hay energía suficiente como para causar una transición electrónica, el estado final excitado aparece en el espectro como un satélite a energías de unión más grande. Estos son los llamados satélites de "sacudida".

Para niveles suficientemente profundos, el espectro de estados excitados no depende de cuál nivel es excitado. Esto es verdad cuando son pequeños, tanto el acoplamiento de multiplete como el solapamiento entre electrones de valencia e internos. La medida en que son poblados los estados excitados depende de la magnitud de la energía de relajación, la que es menor para agujeros próximos a la banda de valencia. En algunos casos, particularmente en compuestos paramagnéticos, la intensidad de los satélites

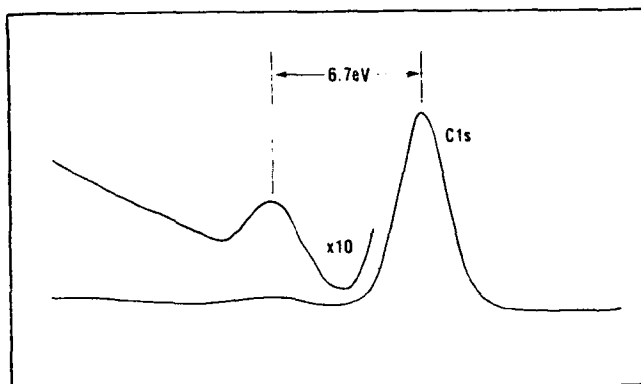


Figure 1 The  $\pi$ -bond shake-up satellite for the C1s line in polystyrene.

Figura 1.a.1

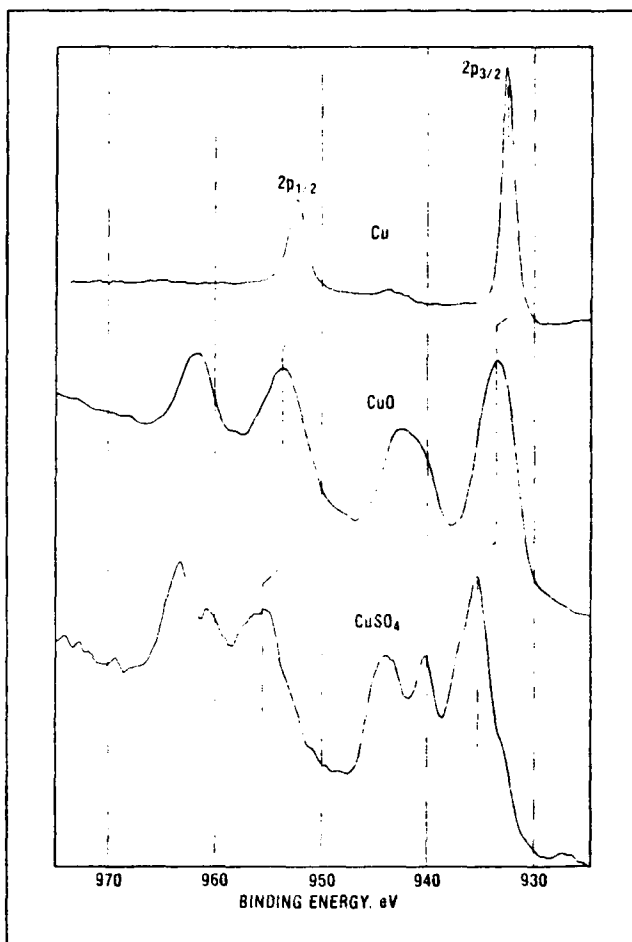


Figure 2 Examples of shake-up lines observed with the copper 2p spectrum.

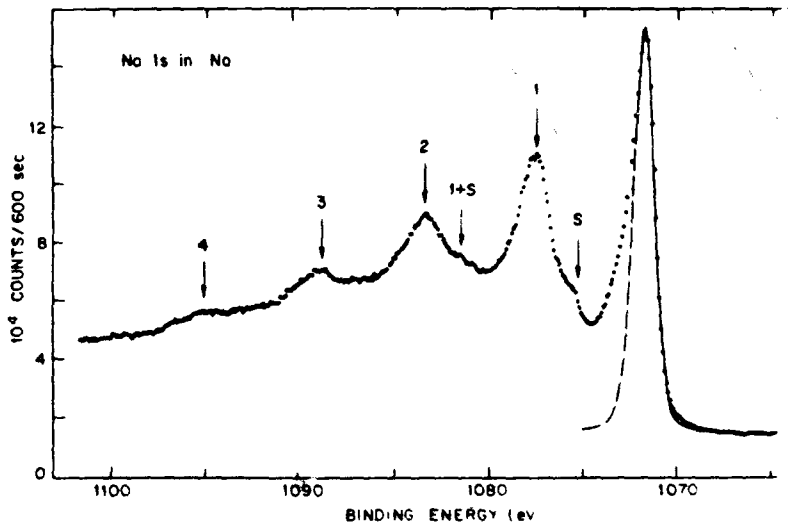
Figura 1.a.2

de sacudida puede ser mayor que la de la línea principal (Fig. 1a.2). Las energías e intensidades de estos satélites pueden ser útiles para identificar compuestos químicos por comparación con espectros patrones. La interpretación de éstos es en general difícil debido a que la estructura electrónica del estado inicial no es una buena guía para deducir la del estado final con un hueco en una capa interna y porque además, la descripción atómica del estado final debe incluir la transferencia electrónica de los electrones de enlace al átomo ionizado.

Una variedad particular de satélites de sacudida es la debida a la excitación de plasmones de superficie y volumen, creados por la súbita formación del agujero interno (plasmones intrínsecos) y por la pérdida de energía del fotoelectrón en excitaciones en camino a la superficie (plasmones extrínsecos). Es posible observar varias líneas correspondientes a la excitación de plasmones múltiples, particularmente notables en metales tipo electrón-libre (Fig. 1a. 3).

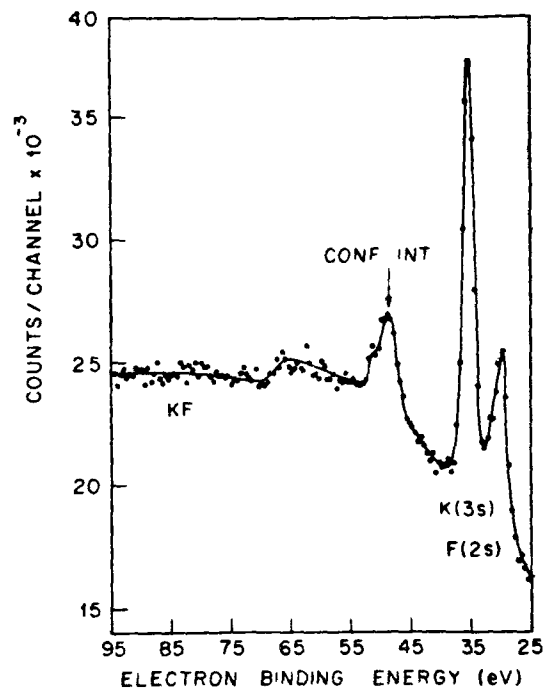
## 1B - INTERACCION DE CONFIGURACIONES

La Fig. 1b.1 muestra un satélite intenso acompañando la línea K 3s en KF, que no tiene contrapartida en otras líneas de este átomo. Este satélite es debido a un estado final de 2 agujeros en donde un electrón es promovido a un orbital d normalmente vacío. La propiedad singular aquí es que el agujero interno correspondiente a la línea fundamental, está lleno en la configuración de satélite. En el caso mostrado, la línea 3s corresponde al estado final  $3s^1 3p^6$  con simetría  $2s$ ; el satélite a  $3s^2 3p^4 3d$ , también acoplado dando una simetría  $2s$ . Lo idéntico de las dos simetrías es una condición esencial para la ocurrencia de estos satélites, puesto que el estado final de 2 agujeros no puede ser excitado directamente en la interacción fotoeléctrica. El proceso puede ser caracterizado como debido



Plasmon loss tail accompanying the Na 1s photoemission line in metallic Na. From Citrin, Phys. Rev. B 20, 5545 (1979)

Figure 1.1.



Configuration interaction satellite of the potassium 3s shell in KF. The satellite corresponds to the configuration  $3s^2 3p^4 3d, ^2S$ . Its separation from  $3s^1 3p^6$  is in good accord with atomic spectra.

a la interacción de configuración en el estado final. La energía del estado final de 2 agujeros debe ser próxima a la del estado "padre", de un agujero, para que la intensidad del satélite sea apreciable. Estas condiciones facilitan una rápida búsqueda en la tabla de energías de unión para identificar aquellos niveles que debieran exhibir este tipo de satélites. Ellos son el 3s desde el argón a los metales de transición del grupo 3d, el 4s desde el kriptón hasta los metales de transición del grupo 4d, el 4p en la vecindad de las tierras raras, etc.

Las intensidades de estos satélites son muy débiles para estados finales que involucran la excitación de una capa a la próxima, por ej. estados finales como el  $3s^2 3p^4 4s^2 S$ , aunque satisfagan los requerimientos de energía y de simetría.

Estos satélites son completamente compatibles con una descripción en dos pasos del proceso de fotoemisión: excitación del estado de Koopman y la proyección sobre autoestados finales. La simetría del estado de Koopman determina la simetría de los estados finales.

#### 1C - DESDOBLAMIENTO DE MULTIPLETES

Cuando se excitan niveles internos de iones con capas externas incompletas (con espín neto), se producen dos estados finales diferentes (con energías diferentes) dependiendo de que el espín del carozo sea paralelo o antiparalelo al espín de la capa externa. Este efecto es en general más visible en líneas de simetría s (Fig. 1c.1). Para otros orbitales, la presencia de tanto el espín como el impulso angular orbital tanto en la capa interna como en la externa puede resultar en espectros muy complejos.

#### 1D - EFECTOS DE MUCHOS CUERPOS EN METALES

Las transiciones que ocurren en el proceso de fotoemisión discutidas arriba, que hemos clasificado en procesos

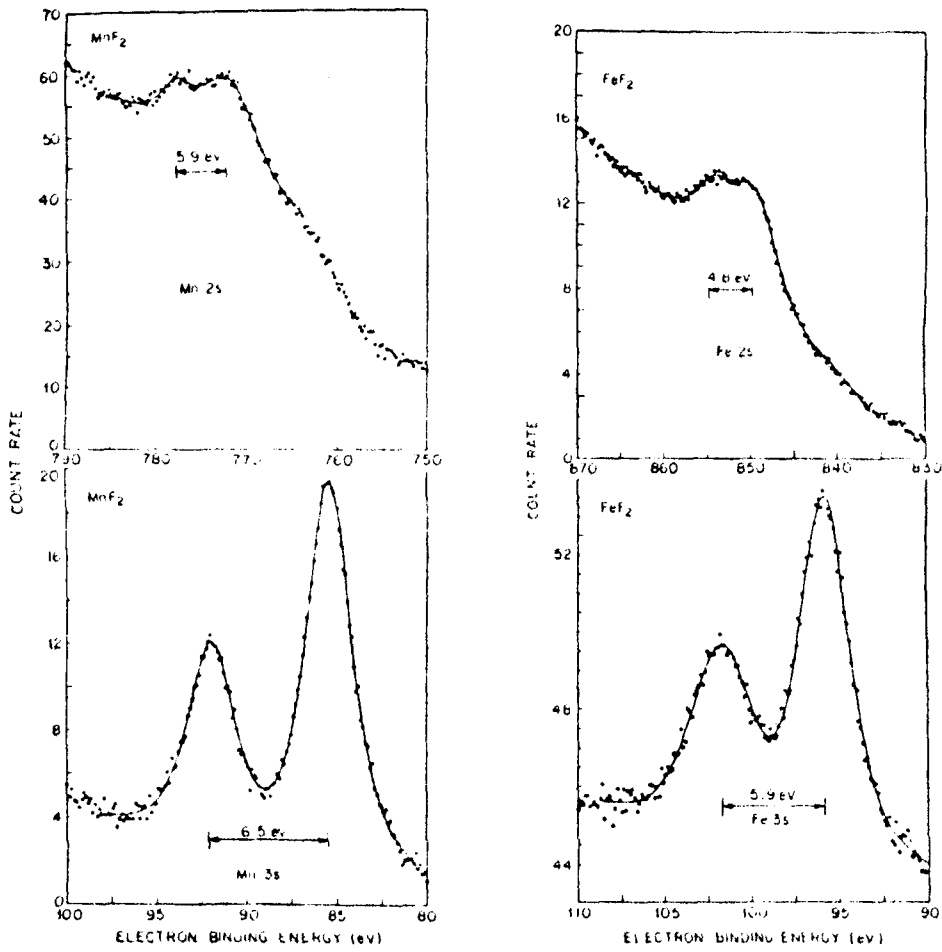


Figure 1c.1 Multiplet structure of core 2s and 3s electrons of divalent ion in MnF<sub>2</sub> and FeF<sub>2</sub>. Note that the orbital angular momentum in FeF<sub>2</sub> does not produce additional structure. From Wertheim, Hüfner and Guggenheim, Ref. 37, and Hüfner and Wertheim, Ref. 40.

Figura 1.c.1

de sacudida, de interacción de configuraciones, transferencia de carga, etc., tienen todas en común el resultar de la interacción electrostática de los electrones en el sólido, normalmente llamada correlación interelectrónica.

La ausencia de efectos de sacudida en metales fue interpretada originalmente como una muestra de que las excitaciones de capas externas era inhibidas por el rápido apantallamiento del agujero interno por los electrones de conducción. Este apantallamiento involucra la excitación de electrones en la superficie de Fermi y es por lo tanto, en un sentido, análogo al proceso de sacudida. La energía que va a esos pares electrón-agujero es tomada del fotoelectrón y puede medirse en XPS.

Históricamente la importancia de este fenómeno fue apreciada primero en conexión con las formas anómalas del borde de absorción de rayos X en metales. La Fig. 1D. 1 muestra como ejemplo la banda de emisión LV del Aluminio. Aquí se aprecia que la densidad de estados de valencia está desdibujada por un pico en el nivel de Fermi (también se puede observar el ancho notable en el fondo de la banda, que se debe a la vida media finita del estado final de un agujero en la banda).

La Fig. 1D.2 muestra las líneas de XPS del Al obtenidas con alta resolución. El ancho de la línea está determinado (aparte de limitaciones instrumentales) por la excitación de fonones y por la vida media del agujero en el nivel interno. La simetría de la línea hacia bajas energías es producida por la respuesta colectiva de los electrones de valencia ante la súbita creación del agujero interno, produciendo pares electrón-agujero cerca del nivel de Fermi.

## 2 - BANDA DE VALENCIA

En el límite de altas energías cinéticas se observa en XPS una estructura de baja intensidad, que se extiende desde el nivel de Fermi hasta unos 10-15 eV de energía de unión, que

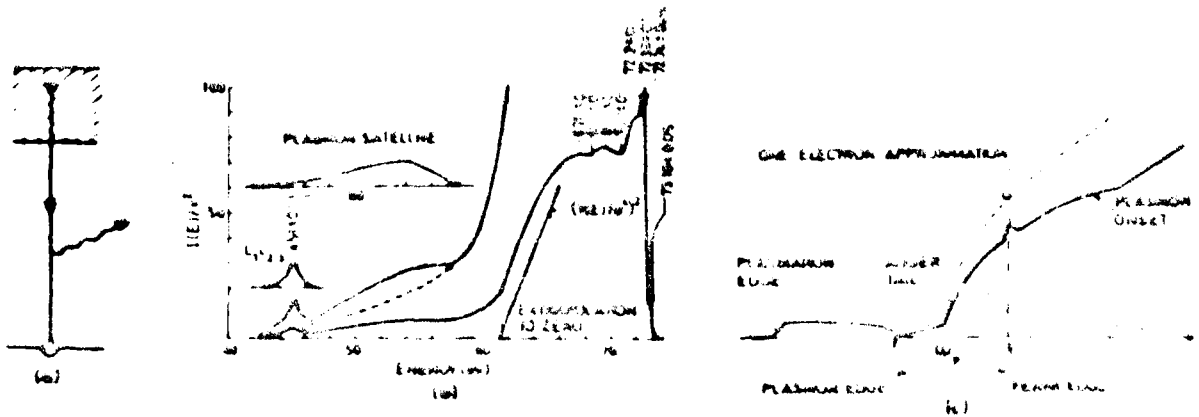


FIG. 1. (a) SXS spectrometer. (b) Magneto-optical satellite of the Al  $L_{2,3}$  satellite (credit: Hasegawa et al., World Sci.). (c) Density of states for conduction electrons.

Figure 1.d.1

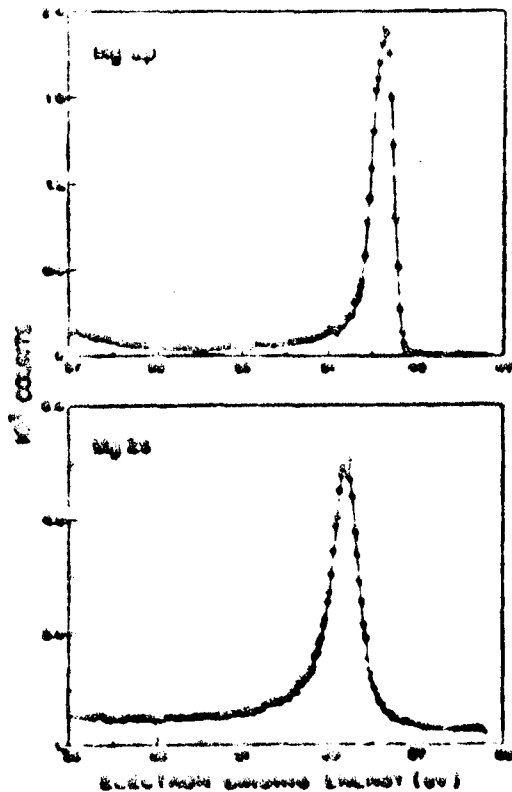


Figure 13. Many-body effects in the 2s and 2p electron spectra of metallic magnesium. From Citria, Berthelm and Beer (to be published).

Figure 1.d.2

se debe a los electrones de valencia del sólido. Los estudios de la banda de valencia por fotoemisión se hacen tradicionalmente con fotones de baja energía en la técnica UPS (ultraviolet photoelectron spectroscopy). UPS permite una gran resolución en energía y estudios angulares detallados de las simetrías de la banda, pero los estudios se complican por la estructura del estado final en la banda de conducción, a las energías relativamente bajas de los electrones excitados. Para energías de estados finales mayores de 100 eV, que se estudian con XPS con fuentes de rayos X convencionales o con radiación sincrotrónica, la densidad de estados de la banda de conducción no tiene estructura discernible, y la probabilidad de transición depende en gran parte en la densidad de estados ocupados. De hecho, uno puede visualizar que el proceso de fotoexcitación genera una réplica de la densidad de estados ocupados, en el espacio de energía cinética, aunque con un factor de intensidad que depende del impulso angular de los estados ocupados.

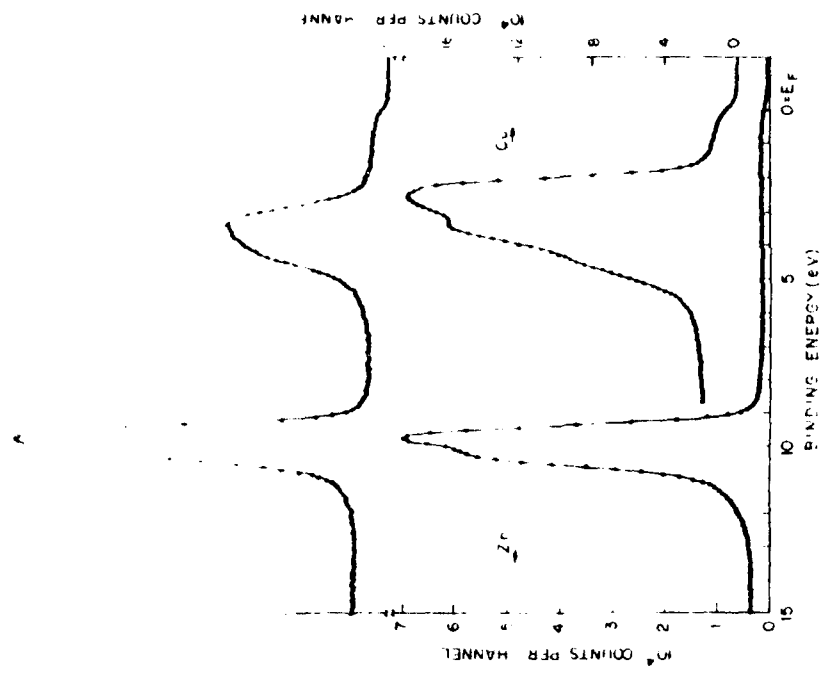
## 2A - METALES Y ALEACIONES

La banda de valencia de los metales es la más fácil de interpretar, debido a que la relajación y el apantallamiento son relativamente poco importantes para un electrón delocalizado. Por ello se espera que los espectros de XPS reflejen la estructura de la densidad de estados ocupados. Para los metales nobles se ha demostrado repetidamente el acuerdo excelente entre cálculos de estructura de bandas y datos de XPS, al menos en la ubicación de picos prominentes en la densidad de estados. El acuerdo es menor en las intensidades, debido a la mezcla s-d que aumenta hacia el fondo de la banda, y al ancho por la vida media finita de los agujeros en la banda de valencia. Esta vida media, que es función de la posición del agujero en la banda, produce un ancho progresivamente mayor hacia el fondo de la banda. Las intensidades de las componentes de la banda dependen

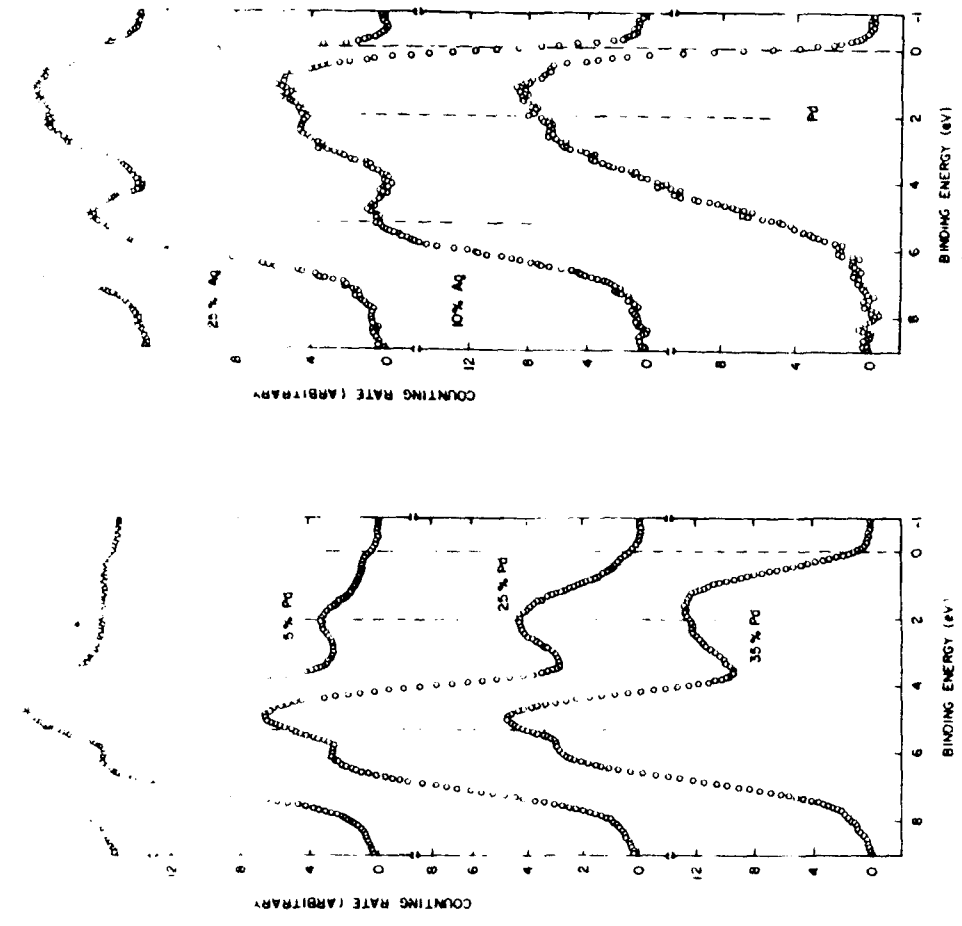
de la dirección cristalográfica, lo que está relacionado con la composición de las funciones de onda para cada parte particular de la banda. Actualmente existe buen acuerdo global entre mediciones de XPS y cálculos recientes de estructura de bandas para todo tipo de metal, incluyendo metales de transición y los álcalis.

En el caso de aleaciones, el estudio por XPS permite obtener información acerca de transferencia de carga. Un ejemplo instructivo lo da la comparación de la estructura de banda XPS de Cu, Zn y bronce beta mostrada en la fig. 2a.1. Las bandas d mantienen su identidad en la aleación y se enangostan levemente. Puesto que el ancho es principalmente debido al solapamiento de las bandas d en el sólido periódico, la "dilución" con átomos diferentes enangosta las bandas. La segunda observación es que las bandas se corren levemente, especialmente la del Cu, que se corre hacia mayores energías (usando el nivel de Fermi como el de referencia). La interpretación en términos de transferencia de electrones del Cu al Zn, está en contra de lo que se espera en base a las electronegatividades. El problema es que el nivel de vacío, y no el de Fermi (conveniente desde el punto de vista experimental), es el nivel de referencia adecuado. Usando funciones trabajo medidas, se muestra que hay, a lo sumo, una muy pequeña transferencia de carga hacia el Cu, y un muy pequeño cambio en la energía de unión.

La aleación Ag-Pd es un sistema interesante pues mantiene la estructura fcc sobre todo el rango de composiciones, y porque las bandas d de los metales puros se superponen en energía entre 4 y 6 eV. Las propiedades de esta aleación habían sido discutidas frecuentemente con un modelo en el que la adición de Ag al Pd llena el agujero fraccionario en la banda d del Pd, y que explica la disminución de la densidad de estados en el nivel de Fermi, para composiciones cerca de 50-50. Los espectros XPS (Fig. 2a.2) llevan a una interpretación diferente al mostrar que



Comparison of the band structures of copper, zinc and silver. Note the shift of the Cu 2d band in the alloy. From Wertheim, Carapagnis and Hüfner, Ref. 12.



Band structure of the silver-palladium alloys. Note the virtual bound state of dilute palladium 2 eV below the Fermi energy. From Wertheim, Wertheim and Werneck, Ref. 13.

Figure 6.1

las dos bandas d mantienen su identidad, y no se mezclan como se suponía. Además, muestran que la banda del constituyente minoritario se enangosta pero no se corre. En el límite de aleación diluida, la banda del Pd se reduce a una angosta línea situada 2 eV por debajo del nivel de Fermi y superpuesta a la banda 5s de la Ag. Esta línea puede asociarse a la resonancia o estado virtual ligado descrito por Friedel.

## 2B - AISLADORES

La banda de valencia de los aisladores iónicos, por ejemplo los haluros alcalinos, dan espectros XPS simples. En primera aproximación, estos espectros pueden interpretarse en términos de los espectros de los iones libres, con todas las energías corridas por la energía de Madelung. Los detalles más finos dependen de correcciones de polarización y de relajación que reflejan las propiedades de la red. La resolución en energías posible con XPS no basta generalmente para observar detalles de la banda de valencia derivada del electrón del anión.

## 3 - CAPAS ABIERTAS

### 3A - TIERRAS RARAS

El comportamiento de los electrones 4f de las tierras raras contrasta con el de los estados de banda de los metales, incluyendo las bandas 5s y 6d de las tierras raras). Aunque las energías de unión de los electrones 4f son de sólo unos pocos eV, estos electrones permanecen localizados debido a que su extensión radial es muy limitada, típicamente 0.5 armstrongs. La fotoemisión de la banda de valencia de las tierras raras pesadas, muestra un espectro complejo que no puede ser interpretado como una réplica de la banda 4f puesto que se sabe que estos estados son muy angostos. La fotoemisión de un electrón 4f produce una capa f con  $n-1$  electrones, no necesariamente

en el estado fundamental. El espectro de estados finales es muy similar al del elemento que lo precede en la tabla periódica, y puede ser sacado de estudios ópticos de tierras raras trivalentes, pues el entorno cristalino tiene poco efecto en la capa  $4f$ . En otras palabras, el espectro de estados finales del elemento trivalente  $Z$ ,  $4f^n$ , tiene las mismas componentes que el espectro óptico del elemento  $Z-1$ ,  $4f^{n-1}$ . La única corrección es un aumento del 10% a todas las energías, debido a la diferencia de la carga unidad, en  $Z$ . Este análisis ha sido aplicado exitosamente a la interpretación de compuestos de tierras raras, y al fenómeno de las fluctuaciones de valencia.

### 3B - METALES DE TRANSICION

La gran universalidad que tipifica a las tierras raras se pierde en los compuestos de metales de transición pues el desdoblamiento por el campo cristalino puede ser del mismo orden de magnitud que el acoplamiento de intercambio. Además, los electrones  $d$  están hibridizados con las funciones de ondas ligantes, y contribuyen a los orbitales ligantes y antiligantes. En los metales, estos electrones  $d$  se solapan lo suficiente como para formar bandas de ancho considerable. El problema de la estructura del estado final es por lo tanto más compleja y el comportamiento está sujeto a amplias variaciones, aún para un ión dado. La interpretación de los datos dependen de cuán bien se estime la magnitud del campo cristalino en el estado final. Una discusión detallada puede encontrarse en el artículo de Wertheim y en las referencias allí citadas.

#### Referencias

- G. K. Wertheim, en "Electron and Ion Spectroscopy of Solids", eds. L. Fiermans et al. (Plenum, NY, 1978) p. 192.
- C.D. Wagner et al., "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy" (Perkin Elmer Corp., Physical Electronics Div., Eden Prairie, Minn., USA, 1979).

#### IV - ANALISIS CUANTITATIVO-XPS

Para resolver muchos problemas de análisis, por ejemplo la determinación de causantes de fallas, sólo es necesario realizar análisis comparativos, determinando sólo en forma cualitativa los componentes principales sobre la superficie y, en algunos casos, características químicas como el grado de oxidación. Para otras aplicaciones es importante determinar las concentraciones relativas de los distintos constituyentes de la superficie. Para ello se usa un método basado en factores de sensibilidad que derivamos ahora.

El haz de rayos X usado en análisis tiene normalmente un área grande, del orden de 1 cm<sup>2</sup>. El área de análisis es normalmente un factor 4 a 100 veces menor debido al área de aceptación del analizador de energía de los electrones. Sobre este área, uno debe suponer a priori que la muestra es inhomogénea en tres dimensiones. La información obtenida será pues un promedio lineal sobre las dos dimensiones del área de análisis y un promedio exponencial sobre la profundidad (debido a la atenuación exponencial de los fotoelectrones en su camino a la superficie). En XPS no es posible, como en otras técnicas, medir con facilidad el flujo de partículas incidentes, por lo que no se intenta el análisis absoluto. El área de una línea de fotoelectrones  $i$ , estará dada por:

$$A_i \sim \sigma_i \iint C(z) r_i(\theta) \exp(-z \cos(\theta)/l_i) G_i(\theta) dz d\theta \quad (1.1)$$

donde:

- $\sigma_i$  = sección eficaz de excitación del nivel  $i$
- $C(z)$  = concentración atómica del elemento
- $z$  = profundidad
- $r$  = factor de corrección por rugosidad de la muestra
- $l_i$  = longitud de atenuación de los electrones
- $\theta$  = ángulo de emisión
- $G_i(\theta)$  = eficiencia de colección del espectrómetro

En el caso de muestras de composición homogénea, la ecuación (1.1) se simplifica, obteniéndose:

$$A_i \sim C F_i \sigma_i \left\{ \int r_i(z) \exp(-z \cos(\theta)/l_i) G_i(\theta) dz \right\} \quad (1.2)$$

Promediando sobre profundidades y ángulos de emisión se obtiene:

$$A_i \sim C \sigma_i r_i L_i G_i A = C F_i \quad (1.3)$$

donde  $L_i$  es la longitud efectiva de escape de los electrones,  $A$  es el factor angular del equipo y donde introducimos  $F_i$ , el factor de sensibilidad elemental. Discutiremos ahora cada uno de los términos.

$G_i$ . El factor geométrico de colección es la fracción de electrones eyectados que son detectados. Es función del tipo de espectrómetro usado y de su transmisión en función de la energía del electrón de la línea  $i$ . El factor incluye la eficiencia del detector de electrones.

$C$ . La fórmula vale únicamente para muestras de composición homogénea dentro de la longitud de escape de los electrones. En el caso de variaciones de la concentración  $C$  con la profundidad, no es posible hacer determinaciones cuantitativas en forma directa sino que son necesarios estudios angulares, o comparaciones entre líneas de alta y baja energía.

$\sigma_i$ . La sección eficaz de fotoionización de la capa interna  $i$  depende de la energía de los rayos X. La hemos discutido anteriormente.

$r$ , el factor que da cuenta de la rugosidad de la muestra  $/l/$ . Depende de los ángulos del haz primario y de la dirección de observación, debido a efectos de apantallamiento sobre los electrones emitidos y sobre el haz primario (Fig. 1.1). Si bien es sabido desde hace mucho que las muestras con superficies rugosas dan menor señal XPS que con superficies lisas, el efecto, aunque importante, es poco conocido dado la extrema dificultad de caracterizar la rugosidad de superficies, a escala microscópica (longitudes del orden o menores que la longitud de escape de los electrones).



## V - APLICACIONES DE XPS

La técnica de XPS ha encontrado aplicaciones en muchos campos, en particular en estudios de adsorción, segregación, fricción, desgaste, adhesión, corrosión, catálisis y dispositivos electrónicos. Mostraremos algunos ejemplos de estas aplicaciones.

XPS es muy usada en el área de catálisis, donde interesa conocer mecanismos de activación, catálisis y envenenamiento. La figura 1 ilustra estudios sobre catalizadores para hidrogenación, consistentes en rodio sobre carbón /1/. Los espectros de Rh metálico y del sesquióxido sirven para referencia. Los tres catalizadores muestran la misma composición en un análisis de volumen. Uno de ellos muestra bajo rendimiento, que puede relacionarse, a través de XPS, con el hecho de que el rodio metálico es el componente mayoritario en la superficie. En este sistema, la actividad catalítica está entonces asociada a una alta relación óxido/metal.

La figura 2 muestra el análisis de catalizadores usados para remover azufre del petróleo /2/. Si bien los dos catalizadores fueron preparados en condiciones supuestamente iguales, y tienen la misma composición en volumen, muestran diferente actividad catalítica. Las diferencias en los espectros sugieren que el fósforo y el molibdeno son activos; lo que es una base sobre la que pueden construirse otros experimentos.

La figura 3 muestra un análisis de contactos eléctricos cobre-bronce, para un sistema de distribución de voltaje medio /3/. Luego de la operación a altas temperaturas, se observa una capa superficial sobre el cobre. El análisis con XPS muestra que se debe a la migración del plomo.

La figura 4 muestra un análisis de contaminantes sobre un aislador cerámico para operar en vacío /4/. El contaminante, en la forma de una capa sumamente delgada, era suficiente para crear caminos conductores de electricidad. El contaminan-

$L_i$ . La longitud de escape efectiva de los electrones está relacionada con el camino medio de atenuación por colisiones inelásticas, de la que nos ocupamos al tratar sobre el transporte de electrones en sólidos. Debido a que los electrones recorren un camino tortuoso hasta cruzar la superficie, la longitud de atenuación será menor que el camino libre medio.  $L$  puede determinarse realizando mediciones del decaimiento de la intensidad de picos XPS del substrato al depositar espesores conocidos de capas supuestamente homogéneas sobre la muestra. La información existente para todos los materiales es normalmente graficada junta, con miras a observar un comportamiento común. De esa forma se habla de la curva "universal" de longitudes de atenuación (¡especialmente en gráficos logarítmicos!), pero esto representa más una expresión de deseo que la realidad. La figura 1.2 muestra valores medidos de  $L$  en función de la energía electrónica. El camino libre medio de los electrones depende del material (en general es mayor en los aisladores que en los metales, pues en el primer caso se suprimen las excitaciones que llevarían a estados finales en el "gap"). Esta variación con la composición /2/, que puede estar dentro de un factor 2, y que es poco conocida, limita fuertemente la posibilidad de estudios cuantitativos con estimaciones a partir de primeros principios.

$A$  es el factor angular del instrumento. El ángulo de incidencia del haz primario,  $\alpha_p$ , determina el número de átomos encontrados en la capa de espesor  $L$ , que varía aproximadamente como la función  $\sec(\alpha_p)$ . El ángulo de observación  $\alpha_o$  determina sobre qué valores se promedian las trayectorias de los electrones en el sólido para obtener la probabilidad de escape. Para una distribución isotrópica de electrones dentro del sólido, se espera que la distribución de los electrones eyectados sea proporcional a  $\cos \alpha_o$ .

$\sigma_i$  y  $L_i$  dependen no sólo de la especie atómica sino de la composición, es decir, de la matriz donde se encuentra esta especie. Si puede despreciarse el efecto de matriz en estos parámetros, podemos definir un "factor de sensibilidad atómi-

ca" a través de la medición de señales XPS en elementos puros. De este modo la concentración está dada por:

$$C_j = (A/F)_j / \sum_k (I/F)_k$$

La Fig. 1.3 muestra factores de sensibilidad  $F_i$  obtenidos para un tipo de analizador cilíndrico de doble paso. La precisión de este método es de un 30% y mejor si se tienen en cuenta variaciones de  $L_i$  con la matriz. Los factores  $F_j$  pueden tomarse de tablas siempre que correspondan al mismo tipo de dispositivo y técnica experimental. Esto es importante pues los factores del espectrómetro G y A dependen fuertemente del equipo y del modo de operación. Aún si estos parámetros pueden ser controlados, queda la variación del factor de rugosidad que no ha sido definido en la generación de los valores de referencia.

Otra forma de obtener los factores de sensibilidad relativa es usando un patrón de composición similar a la de la muestra a analizar. Este método ha mostrado tener éxito, pero siempre quedan dudas sobre la composición superficial del patrón. Es simple preparar una aleación de composición conocida, pero la superficie de este patrón necesita ser limpiada in situ. El método usual es fracturar dentro del equipo de análisis /3,4/ y suponer que la superficie así formada es típica de la composición del seno del material. Sin embargo, si la fractura es intergranular, la superficie expuesta puede muy bien presentar impurezas que han segregado a los bordes de grano, un proceso bien conocido en metalurgia y que ha sido extensamente estudiado por espectroscopía electrónica. Otros métodos son el raspado de la superficie /5/, difícil de hacer sin contaminar la muestra, y el bombardeo iónico, conocido, sin embargo, por alterar la composición superficial.

Debido a que no es posible en general determinar la existencia o no de variaciones de concentración con la profundidad, se debe tener en cuenta que, tanto XPS como AES, no son por sí mismas técnicas de análisis cuantitativo de la superfi-

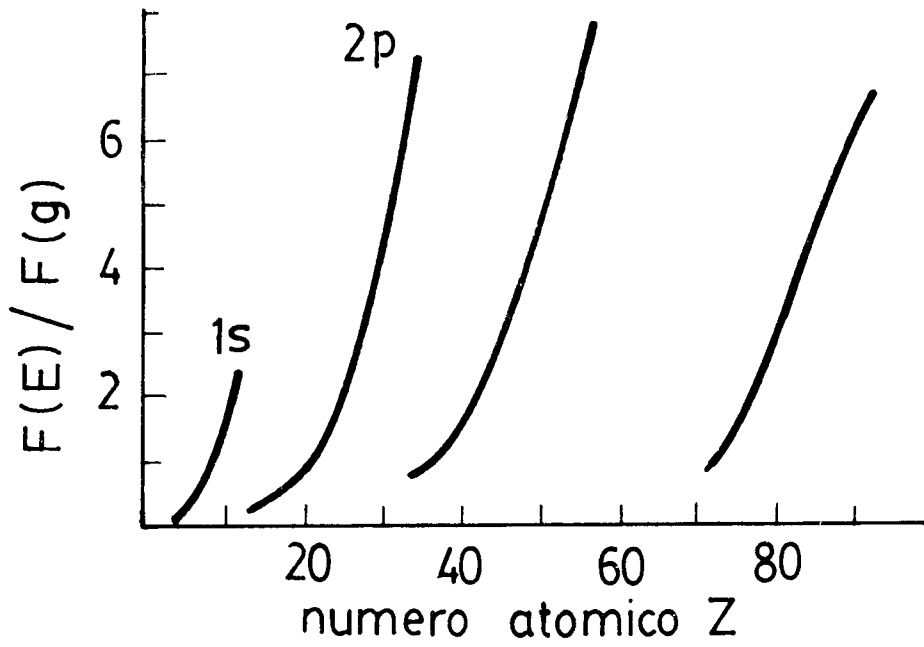


Figura 1.3

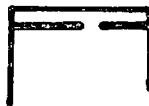
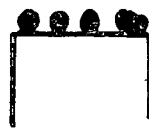


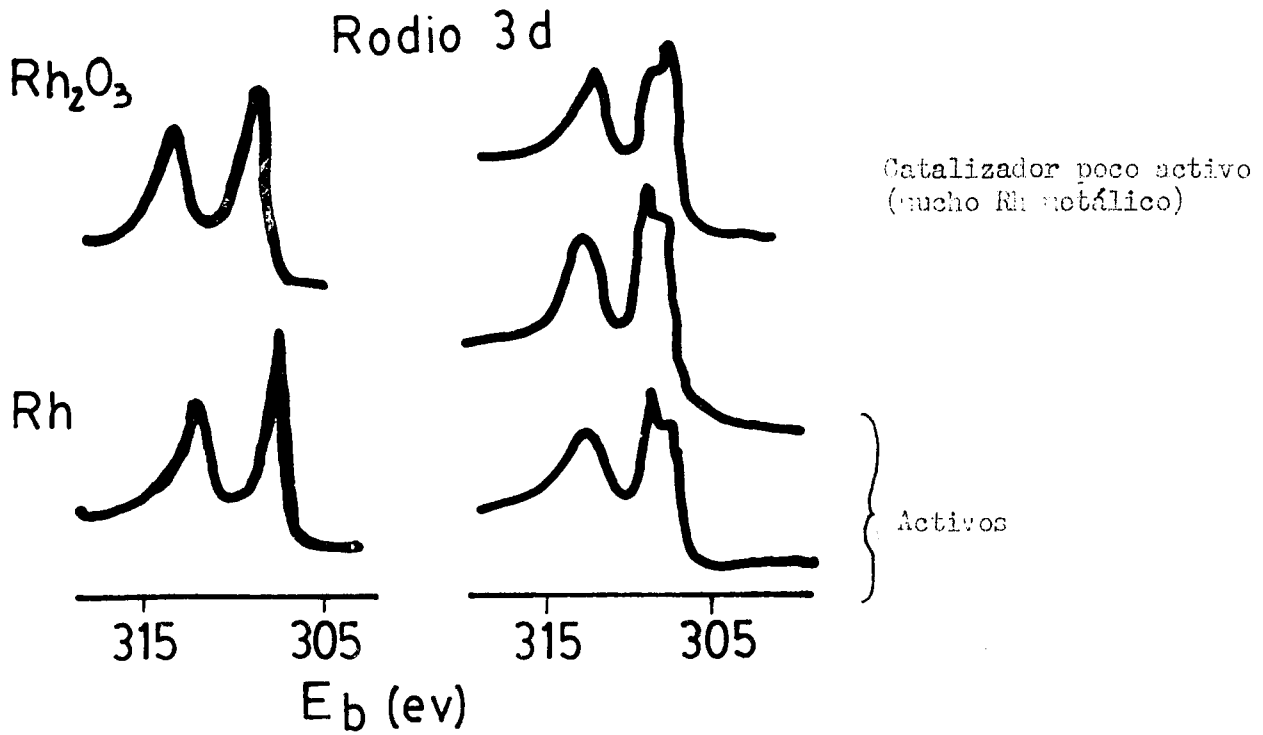
Figura 1.4

Configuraciones de concentración que dan lugar a señal.

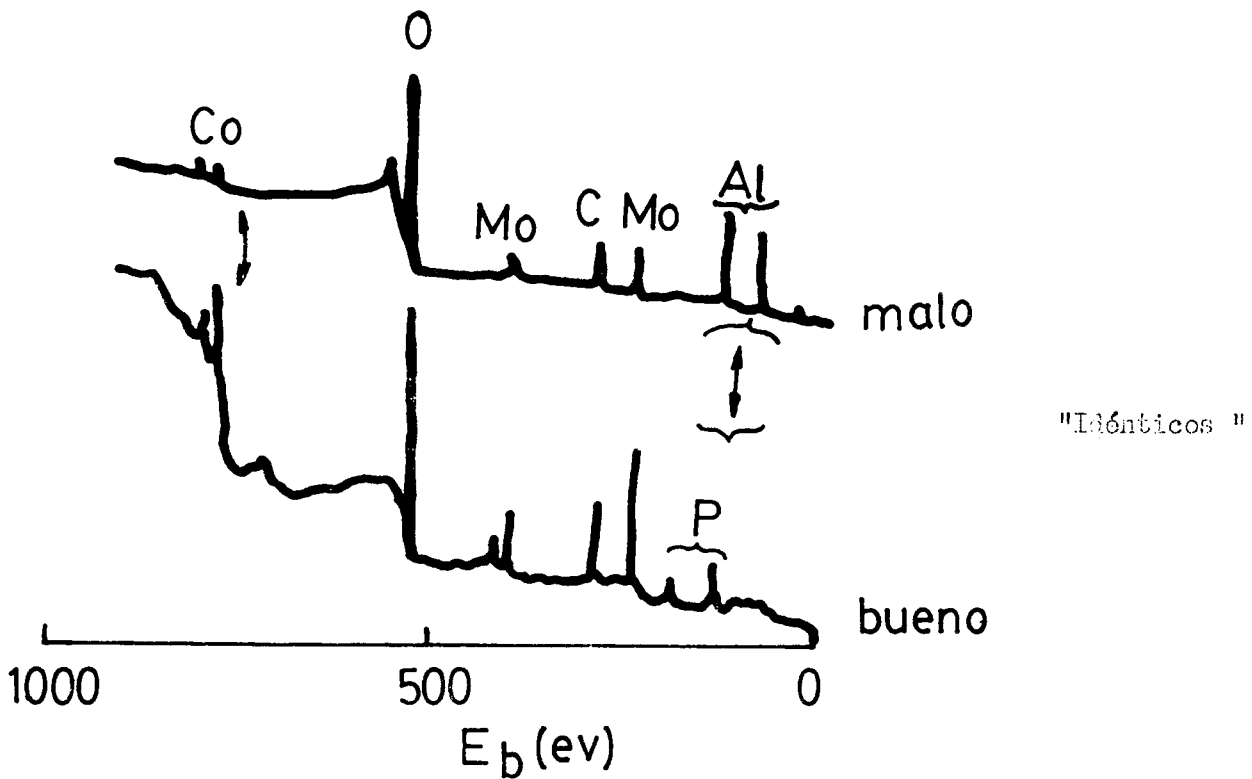
cie. En la figura 1.4 ilustramos las indeterminaciones existentes; parte de las cuales pueden resolverse usando mediciones angulares /1,6/.

#### Referencias

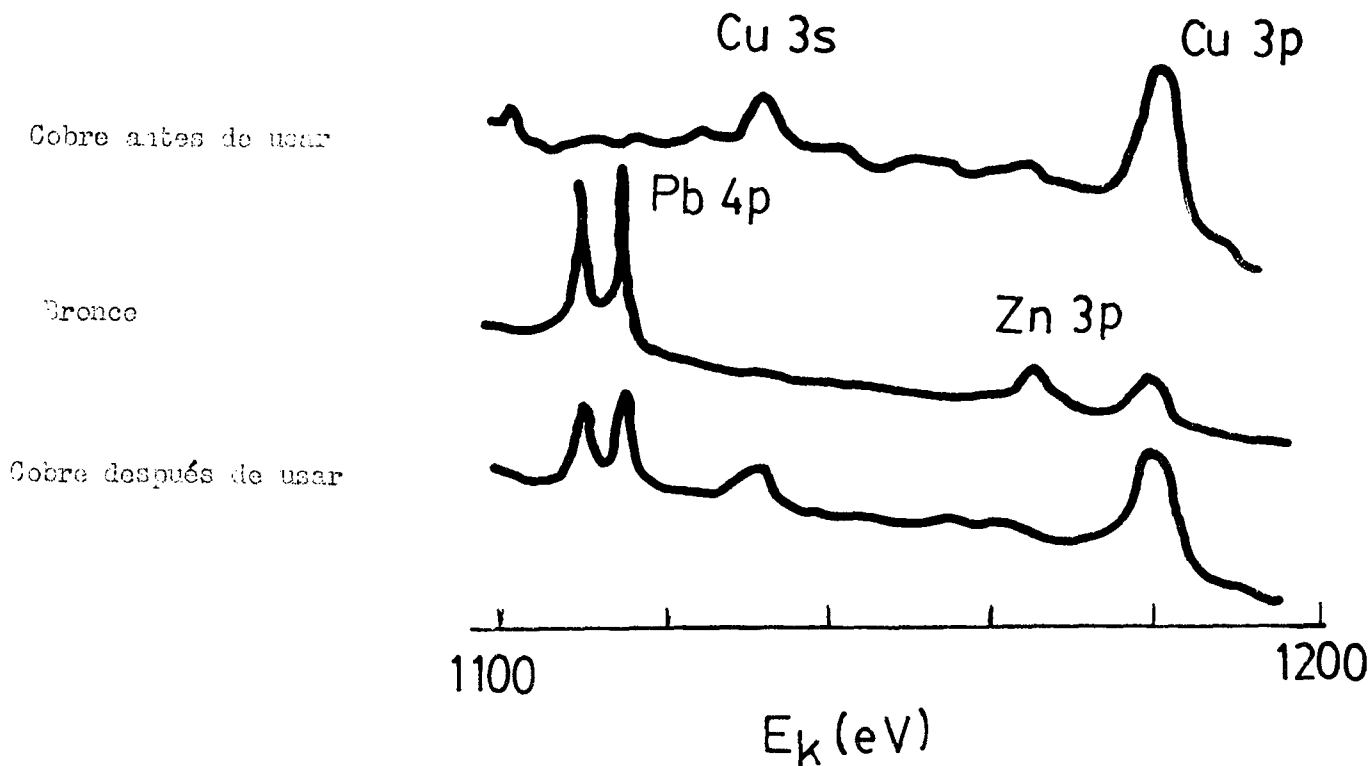
1. C.S. Fadley et al., J. Electron Spectr. 4, 93 (1974)
2. R.S. Swingle, II, Analytical Chem. 47, 21 (1975)
3. R.A. vonSanter et al., Surf.Sci. 47, 64 (75)
4. J.P.Rynd & A.K. Rastogi, Surf.Sci. 48, 22 (75)
5. P. Braun & W. Farber, Surf. Sci. 47, 57 (75)
6. D.M. Hercules, Physica Scripta 16, 169 (1977).



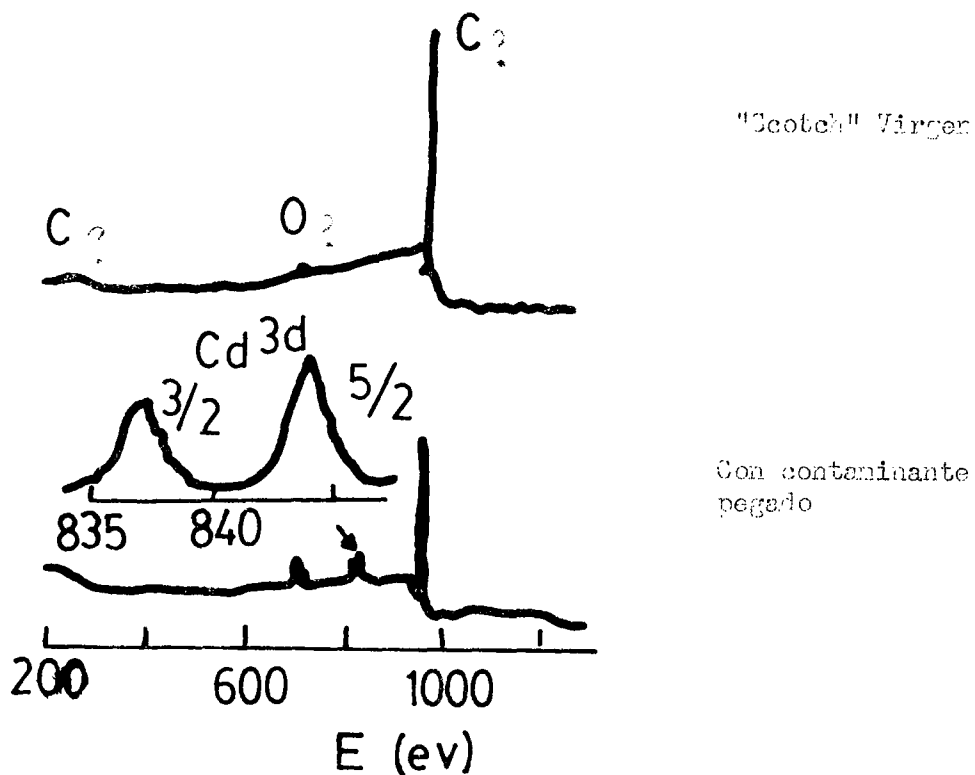
1) Ej.: Catalizadores con idéntica composición "bulla"



2) Co - Mo sobre alúmina para remoción de S de petróleo



3 Análisis de contactos eléctricos



4 Contaminación de aisladores

te es removido con una cinta adhesiva "Scotch", la cual al ser analizada indica la presencia de cadmio. El origen del contaminante fue luego encontrado en el uso indebido de soldadura conteniendo cadmio, el que fue evaporado durante el horneado del equipo de vacío.

#### Referencias

1. J.S. Brinen & A. Melera, J.Phys.Chem. 76, 2525 (1972)
2. J.S. Brinen, Proc. Int. Conf. Electron Spectrosc. Namur, Bélgica 1974 (Elsevier, Amsterdam).
3. T.Eeles & T.Farrel, KRATOS Sci. Inst.Data Sheet 210 (1979)
4. I.W. Drummond, Surf. Interface Anal. 1, 71 (1979)

## I - PRINCIPIOS DE ESPECTROSCOPIA AUGER

La transición Auger de un átomo excitado está causada por la interacción coulombiana entre electrones. Si uno hace la aproximación que sólo dos electrones participan en la transición, y si escribimos las funciones de onda inicial y final como productos de orbitales de electrones independientes, la probabilidad de transición estará dada por /1/:

$$P_{if} = (2\pi/h) \left\{ \left\{ \int \chi_f^*(\vec{r}) \chi_i(\vec{r}_1) (e^2/|\vec{r}-\vec{r}_2|) \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \psi_f^*(\vec{r}_2) \psi_i(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right\}^2 N(E_f) \right. \quad (1)$$

donde los índices  $i$  y  $f$  denotan el estado inicial y final,  $\vec{r}_k$  la coordenada del electrón  $k$  y  $N(E_f)$  es la densidad de estados finales (Fig.1). Puede suponerse que el electrón 1 es el que llena el agujero interno y el 2 es el electrón Auger, y luego simetrizar (1) para tener en cuenta la indistinguibilidad de los electrones. Podemos ver a (1) como la interacción coulombiana entre las dos nubes electrónicas representadas a ambos lados del término  $e^2/|\vec{r}_1-\vec{r}_2|$ . La primera está localizada en el átomo excitado pues  $\chi_f(\vec{r}_1)$  representa el orbital interno. El término coulombiano se apantalla dentro del sólido por los electrones de valencia. Por lo tanto, el proceso Auger prueba la densidad electrónica local en el átomo excitado.

El proceso Auger requiere al menos 2 niveles de energía con 3 o más electrones, dos de ellos ubicados en niveles exteriores al del nivel excitado. Por ello, los átomos aislados de hidrógeno y helio no pueden dar electrones Auger. Análogamente, tampoco da emisión Auger el Li atómico en estado fundamental  $1s^2 2s$  ya que cuenta con un solo electrón externo; aunque si en moléculas, donde pueden ocurrir transiciones cruzadas (interatómicas) entre niveles "centrados" en distintos átomos. En el estado sólido es siempre posible el efecto Auger dada la disponibilidad de electrones externos; aún en el caso del H son de esperar transiciones Auger dentro de la banda, aunque aún no han sido observadas. Existen numerosos

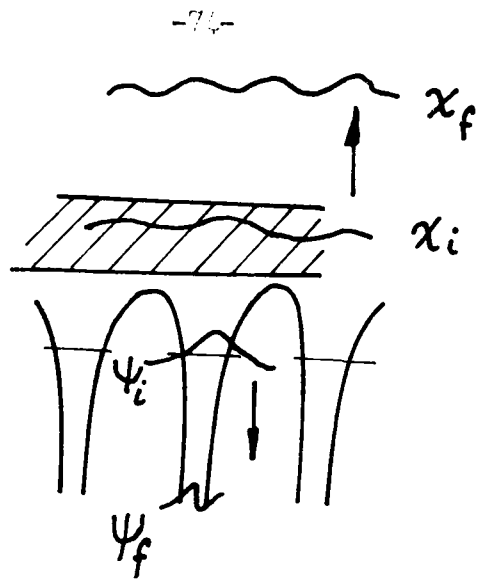


Figura 1: Efectos Auger

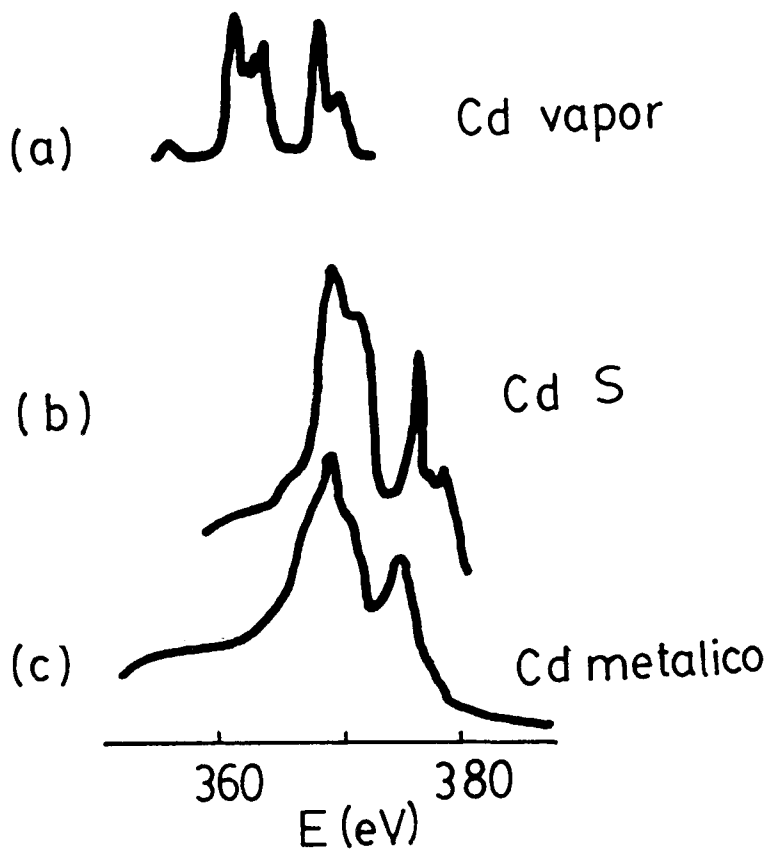


Figura 2.1: Espectros  $M_{45} N_{45} N_{45}$  del Cd

estudios de transiciones Auger a partir de vacancias en He ( $\text{He}^+$ ) en la superficie de sólidos y de transiciones KVV en Li metálico. (V denota un nivel de valencia y C uno interno, en la terminología de AES).

## 1. ENERGÍAS - ATOMOS LIBRES

Antes de considerar el efecto Auger en sólidos es conveniente discutir primero el caso de átomos libres. La consideración de los factores que intervienen en el valor de las energías Auger será de utilidad en la interpretación de los espectros Auger en sólidos.

Usamos la aproximación de electrones independientes, y suponemos que sólo tres niveles intervienen: el nivel de agujero inicial A y dos niveles de agujero finales B y C. Escribimos la energía Auger como  $E(\text{ABC})$ . Pueden usarse varios métodos con distintos grados de exactitud y facilidad, para calcular esta energía.

a) Cálculo a partir de primeros principios, Dentro de las aproximaciones enunciadas, podemos escribir la energía como:

$$E(\text{ABC}) = E(\text{A}) - E(\text{B,C}) \quad (1.1)$$

donde  $E(\text{A})$  es la energía del átomo ionizado en el nivel A, y  $E(\text{B,C})$  la energía del estado final con el átomo ionizado y con posible excitación adicional; ambas energías están referidas a un mismo valor, por ejemplo la energía del átomo neutro. Los pocos cálculos que existen de estas energías se basan en modelos Hartree-Fock del átomo. Los que permiten mayor exactitud (unos pocos eV), incluyen efectos relativistas y de correlación interelectrónica.

b) Métodos semiempíricos. Estos se basan en valores precisos de energías de unión de un electrón obtenidas de XPS o de emisión de rayos X. Aquí se escribe a la energía como:

$$E(\text{ABC}) = E(\text{A}) - E(\text{B}) - E(\text{C}) - H(\text{B,C}) \quad (1.2)$$

donde  $E(A)$ ,  $E(B)$  y  $E(C)$  son energías de unión experimentales y  $H(B,C)$  es la energía de interacción entre los agujeros finales. Esta última puede obtenerse a partir de cálculos que la desdoblan en términos:

$$H(B,C) = F(BC) - P(BC) \quad (1.3)$$

donde  $F(BC)$  es la energía calculada suponiendo al átomo con orbitales "congelados" y  $P(BC)$  es una corrección que tiene en cuenta la relajación por la polarización de los orbitales pasivos. De este modo se trata la emisión Auger como si fuera un proceso de dos pasos. Han sido publicadas tablas /1.1, 1.2/ calculadas usando este método, las cuales tienen una precisión de algunos eV para átomos livianos hasta decenas de eV para átomos pesados.

c) Métodos empíricos. Si el proceso Auger involucra electrones de valencia, todas las energías en (1.1) pueden obtenerse a partir de datos experimentales tabulados para las energías de niveles internos /1.3/ y valores de energías de los estados finales de tablas de espectroscopía óptica /1.4/. Aquí,  $E(BC)$  se obtiene sumando los potenciales de ionización y energía de excitación, para pasar del átomo neutro al estado final con dos agujeros. Con estos valores de  $E(BC)$  puede obtenerse la energía de interacción entre los agujeros:  $H(BC) = E(BC) - E(B) - E(C)$ , si calculamos  $E(B)$  y  $E(C)$  a partir de los valores ópticos. Como ejemplo, mostramos la siguiente tabla /1.5/.

TABLA I - Energías (eV) de transiciones Auger en gases nobles.

<u>ABC</u>	<u>E(A)</u>	<u>E(BC)</u>	<u>E(A)-E(BC)</u>	<u>E(ABC)</u>	<u>H(BC)</u>
Ne $KL_{2,3}L_{2,3}^1D$	870.1	65.8	804.3	804.8	22.7
Ar $L_3M_{2,3}M_{2,3}^1D$	248.4	45.1	203.3	203.5	13.6
Kr $M_5N_{2,3}N_{2,3}^1D$	93.8	40.4	53.4	53.4	12.4

Cuando no se disponen de valores de energías de estados finales para un elemento (con número atómico  $Z$ ), se suelen estimar las energías Auger usando datos del elemento que lo sigue en la tabla periódica (con número atómico  $Z+1$ ), los que tienen en cuenta el aumento de la ligadura de los electrones externos debido al menor apantallamiento de la carga nuclear producido por el agujero interno. En su forma simétrica frente al intercambio electrónico /1.6/, la energía Auger se escribe como:

$$E(ABC)_Z = E(A)_Z - \frac{1}{2} \left[ (E(B)+E(C))_Z + (E(B)+E(C))_{Z+1} \right]$$

lo que da un acuerdo moderado con la experiencia.

## 2. ENERGIAS - ATOMOS EN SOLIDOS

Para demostrar las diferencias entre el efecto Auger para átomos libres y para sólidos, mostramos en la Fig.2.1 el espectro Auger  $M_{45}N_{45}N_{45}$  del Cd en fase vapor (a), en el metal puro (b) y en CdS (c). Los efectos más aparentes al pasar del gas al sólido son un corrimiento de las líneas Auger ( $\sim 11.8$  eV para el metal y  $\sim 7.9$  eV para CdS), y un ancho que, en el caso del CdS, borra virtualmente la estructura de multiplete.

Como hemos visto al tratar de las energías de unión, el corrimiento de las líneas debe atribuirse a la polarización del medio creado por la presencia de los dos agujeros en el estado final. Esta polarización, que produce un apantallamiento más o menos efectivo, dependiendo del sólido, lleva a una reducción de la energía del estado final y por consiguiente a un aumento en la energía del electrón Auger. Esta reducción de la energía se puede visualizar como producida por un potencial efectivo  $U_{ef}$  que, según la ec.(1.3), resulta ser igual a la suma entre la repulsión de los agujeros y la energía del polarización.

Si las energías  $E(A)$ ,  $E(B)$  y  $E(C)$  son tomadas de mediciones XPS, éstas incluirán, desde luego, una energía de polarización, pero sólo aquella producida por un agujero simple. Puesto que la energía de polarización es proporcional al cuadrado de la carga, para el caso Auger será unas 4 veces mayor que para XPS, con lo que el término  $P$  en la Ec.(1.3) deberá ser aproximadamente el doble de las correcciones en las energías de unión.

Tomando como ejemplo la línea KLL del Na, se obtiene que la energía de polarización  $P$  es de 2.3 eV en el átomo, mientras que para sólidos depende del tipo de enlace, valiendo 11.5 eV para el metal, 6.4 eV para NaI, 3.7 eV para NaF y 5.4 eV para NaO. El mayor valor para sólidos proviene del hecho que no solamente puede ocurrir relajación interatómica, e.d. de los demás orbitales del mismo átomo, sino que existe una relajación extraatómica, por polarización de los electrones de los átomos vecinos. Esta polarización será mayor para un metal, donde los electrones están casi libres que para un compuesto iónico.

### 3. CORRIMIENTOS QUÍMICOS

Hemos visto que los enlaces químicos producen corrimientos de los niveles internos de energía debido a transferencias efectivas de electrones y cambios de configuración. Los niveles de valencia pueden sufrir transformaciones más grandes, con lo que los efectos químicos son particularmente importantes para los electrones Auger CCV y CVV, y pueden observarse corrimientos de hasta 10 eV. A primera vista, si todos los niveles en un sólido subieran una cantidad  $\Delta E$ , la energía de la transición Auger que involucra a esos niveles debería reducirse también en esa cantidad. Si bien esta relación simple se encuentra a veces, en la mayoría de los casos no debe esperarse esto, sino más bien corrimientos mayores que aquellos en

las líneas XPS. En la Tabla II, mostramos corrimientos entre algunos elementos y sus óxidos.

TABLA II - Corrimientos de energía entre metales y óxidos (eV)

Elemento	Líneas XPS				Líneas Auger		
	1s	2p	3d	4d	KLL	LMM	MNN
Na	4.9	0.1			5.1		
Zn		0.4	0.6			4.2	
Ga		1.7	2.2			6.2	
Ge		3.0	3.3			6.7	
As		2.3	3.6			6.4	
Cd			0.4	0.9			5.5
In			0.8	0.9			2.6
Sn			1.5	1.2			3.9

Las diferencias entre los corrimientos en XPS y en AES pueden explicarse con las consideraciones hechas precedentemente. En el caso de metales, la disminución de la energía Auger por el apantallamiento del estado final producido por los electrones de conducción es muy importante. En el caso del óxido, los agujeros del estado final también van a polarizar el dieléctrico que los rodea, pero el apantallamiento será menor y por lo tanto la energía Auger se correrá menos y será cercana a la de átomos libres. Las líneas XPS también serán disminuidas en energía por la polarización pero el efecto para un solo agujero será menor.

#### 4. ANCHOS DE LINEA

Hemos visto que las líneas Auger se ensanchan al pasar del átomo libre al sólido. Este ancho es relativamente pequeño ( $\sim 1$  eV) para metales, donde puede todavía resolverse la estructura fina, pero llega a ser varias veces mayor para aisladores. El origen de este ancho no es comprendido totalmente, pero se han identificado contribuciones debidas a una menor vida media, a la excitación de fonones, a la variación de la energía de polarización con la profundidad, al efecto Stark y a cargas superficiales no uniformes sobre la muestra.

#### 4.a. POR VIDAS MEDIAS

Para niveles profundos podría esperarse que la vida media del estado inicial sea similar entre gases y sólidos, mientras que debiera haber grandes diferencias para los estados finales, particularmente si estos pertenecen a orbitales externos. En el caso en que los dos agujeros finales pertenezcan a niveles de valencia, el proceso Auger en átomos puede dejar como estado final un ion doblemente ionizado en su estado fundamental (e.d. con vida media infinita). El proceso análogo en metales da dos agujeros en la banda de valencia, los cuales son llenados en un tiempo corto por otros electrones de la banda. Este tipo de proceso interatómico también se da en aisladores, aunque en menor medida /4.1/, y no puede dar cuenta del ancho extra en estos materiales.

#### 4.b. POR EXCITACION DE FONONES

El acoplamiento de la red a través de vibraciones generadas por el proceso Auger puede ensanchar considerablemente las líneas XPS y Auger en el caso de los sólidos iónicos. El efecto es función de la temperatura, y ha sido estudiado sobre todo en el caso de los haluros alcalinos /4.2/. La figura 4.1. muestra esquemáticamente el origen de la excitación de fonones.

#### 4.c. VARIACION DE LA ENERGIA DE POLARIZACION

En un aislador, el apantallamiento del estado final no es eficiente como en los metales, y el efecto de los dos agujeros finales se hace sentir en una región relativamente extensa del sólido. La Fig.4.2 muestra que en el caso de capas delgadas de argón condensado, el ancho de línea aumenta con el espesor de la capa. El entorno de

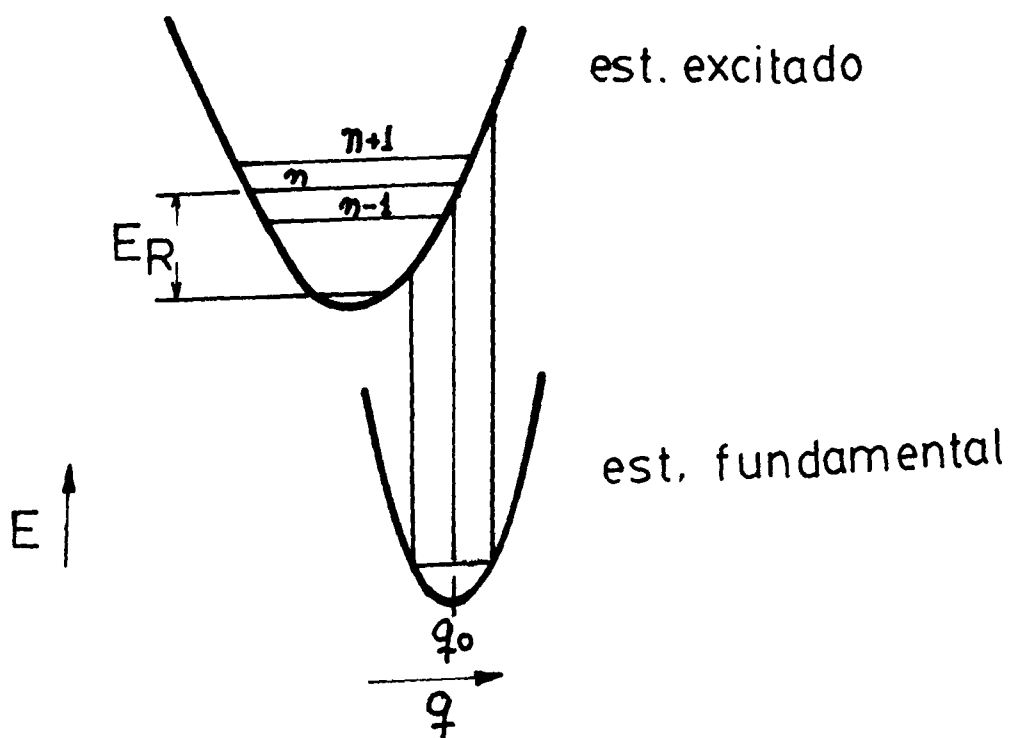


Figura 4.1: Excitación de fonones

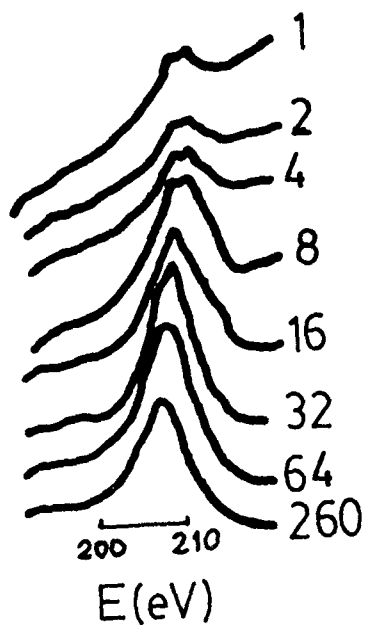


Figura 4.2: Espectro  $I_{23}$  de Ar sólido para distintos espesores.

los átomos de cada capa son diferentes, y por lo tanto lo serán también las energías Auger. El efecto de sumar sobre las contribuciones de cada capa será de ensanchar globalmente el espectro.

#### 4.d. EFECTO STARK EN SUPERFICIES

Debido a la distribución de carga no uniforme cerca de la superficie y en el caso de campos internos en aisladores, se puede producir el desdoblamiento de niveles por efecto Stark, el cual aparece como un ancho adicional en la presencia de otros mecanismos (vida media finita, fonones, etc.). El valor de este ancho puede estimarse en el orden de 0.3 eV, para Al LVV y sólo será detectable en pocos casos.

#### 4.e. CARGADO NO UNIFORME

Las líneas de mayor ancho se encuentran en aisladores. Una causa probable es que el haz electrónico usado en la excitación produzca cargas superficiales no uniformes. Sin embargo, también muestran anchos apreciables los espectros Auger de aisladores, tomados con excitación por rayos X, donde se ha neutralizado la carga superficial mediante electrones de baja energía, con lo que se espera que este efecto sea de poca importancia relativa.

#### 5. TRANSICIONES COSTER KRONIG

En un tipo especial de transiciones Auger, llamadas transiciones Coster-Kronig, el agujero en la capa interna es llenado por un electrón de la misma capa (es decir, con el mismo número cuántico principal  $n$ ), pero de una subcapa diferente. Un ejemplo es la transición  $L_1L_{2,3}M_{4,5}$ . Estas transiciones son energéticamente posibles sólo en regiones limitadas

de la tabla periódica, debido a que la diferencia de energías  $U(L_1) - U(L_{2,3})$  debe, en primer lugar, ser suficiente para ionizar la subcapa  $M_{2,3}$ . Cuando este tipo de decaimiento es permitido, el nivel de agujero tiene un ancho relativamente grande, como ocurre, por ejemplo, para el nivel 2s de los elementos livianos.

## 6. TRANSICIONES QUE INVOLUCRAN LA BANDA DE VALENCIA

Un caso particular de las transiciones Auger en sólidos son aquellas que involucran electrones de la banda, como las CCV y las CVV. De estas, las más probables y estudiadas son las CVV. Dentro de la aproximación de electrones independientes, el espectro de la línea CVV está dado por:

$$dn(E-U)/dE = K \times \begin{cases} \int_0^z g(z+w) g(z-w) dw & 0 < z < z_1/2 \\ \int_0^{z_1-z} g(z+w) g(z-w) dw & z_1/2 < z < z_1 \end{cases} \quad (6.1)$$

donde  $g(z+w)$  es la probabilidad de transición a partir de un estado ubicado a una energía  $(z+w)$ . El proceso está esquematizado en la Fig.6.1, donde se indican  $z$ ,  $w$ , y  $z_1$ . La energía Auger está dada por  $E = U - 2(z + \phi)$  donde  $U$  es la energía de unión del electrón y  $\phi$  la función trabajo del sólido.  $g(x)$  está dada por la densidad de estados inicial en  $x$ , por la densidad de estados finales, y por la probabilidad de transición por estado  $P$  (ec.1). Como hemos indicado, las transiciones más probables son aquellas en la que los electrones externos se encuentran en la vecindad del agujero en el nivel interno. Dicho de otro modo, el efecto Auger prueba la densidad local de electrones de valencia en el átomo excitado, a diferencia de otras técnicas que, como XPS y UPS, prueban en promedio zonas extensas del sólido.

- -

Dado que las energías Auger son altas en la mayoría de los casos, podemos desprestigiar variaciones de la densidad de estados finales. Si suponemos que la probabilidad de transición  $P$  es constante en la banda, obtenemos que el espectro  $n(E)$  es proporcional a la autoconvolución de la densidad de estados. Esto sugiere que los espectros Auger pueden ser deconvolucionados para obtener la densidad de estados locales (que puede ser distinta a la densidad de estados promedio en el seno del material). En forma análoga, las transiciones CCV deberían dar, dentro de la misma aproximación, directamente la densidad de estados. Los espectros CVV tienen ancho  $2z_1$  y los CCV,  $z_1$ .

En AES es común medir la derivada de la señal. Cerca del borde de Fermi, donde ocurre la transición negativa en estos espectros, la derivada de la ecuación (6.1) da:

$$d^2N/dE^2 = g(0) \left\langle g(2z) + z(dg/dz)(0) \right\rangle \quad (6.2)$$

lo que es una deconvolución aproximada de (6.1).

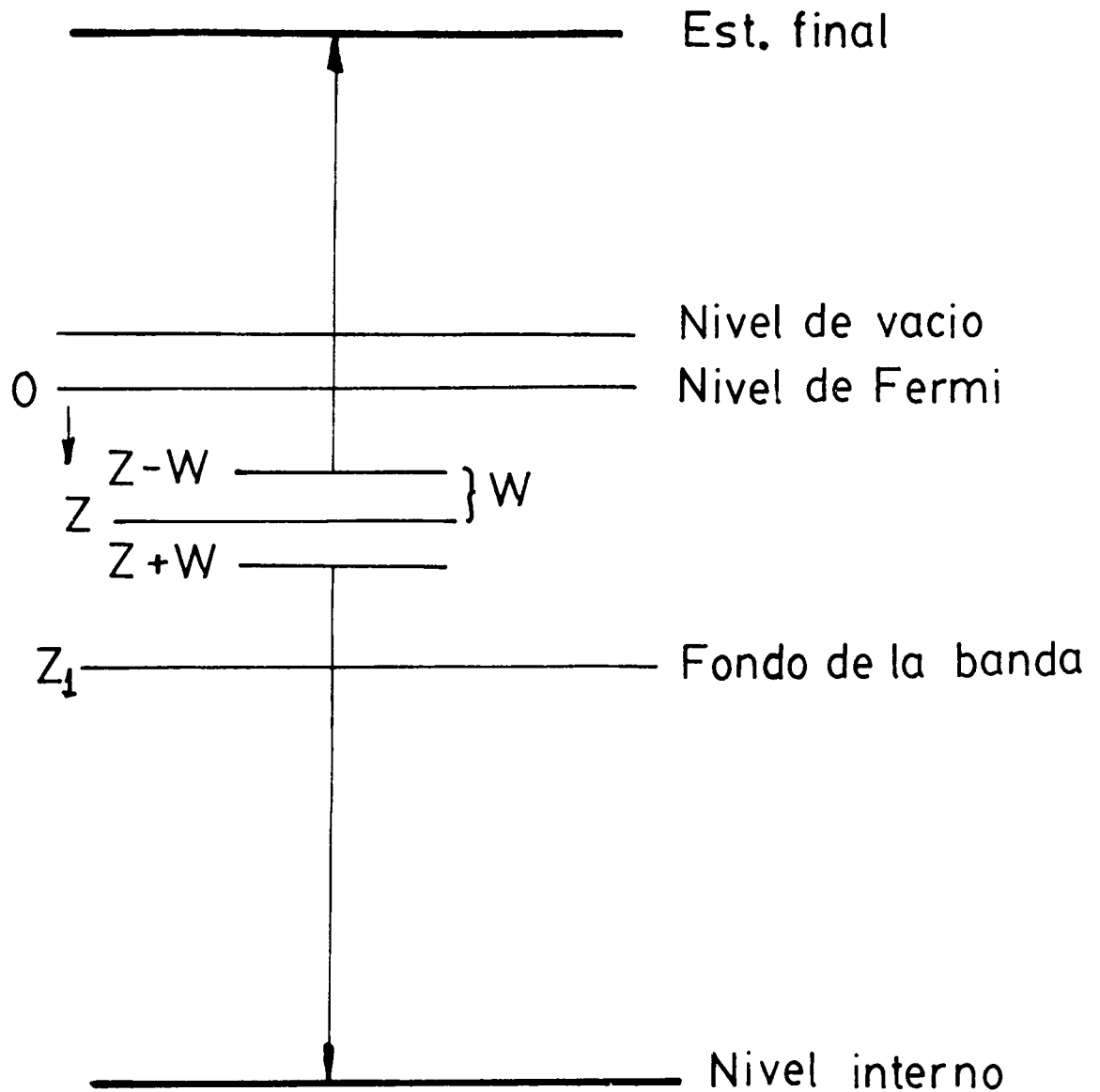


Figura 6.1: Diagrama de niveles de energía para una transición UV

## Referencias

1. D. Chatarji, "The theory of Auger transitions" (Academic, London, 1976).
  - 1.1. D.A. Shirley, Phys. Rev. A7, 1520 (1973).
  - 1.2. F.P. Larkins, J. Phys. B9, 47 (1976).
  - 1.3. K.D. Sevier, Atomic Data and Nuclear Data Tables 24, 323 (1979).
  - 1.4. C.E. Moore, Atomic Energy Levels, Natl. Bureau of Standards Circ. N° 467, vols.1-3 (Washington, 1949-58).
  - 1.5. J.A.D. Matthew, Surface Sci. 40, 451 (1973).
  - 1.6. M.F. Chung & L.H. Jenkins, Surface Sci. 22, 479 (1970).
- 4.1. P.H. Citrin, Phys. Rev. Lett. 31, 1164 (1973);  
J.A.D. Matthews & Y. Komminos, Surface Sci. 53, 716 (1975).
- 4.2. P.H. Citrin, P. Eisenberger, D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 33, 965 (1974).

## II - TECNICAS EXPERIMENTALES EN AES

La excitación de electrones Auger puede producirse por varios métodos. Uno de éstos es la irradiación con rayos X; es así que se obtienen picos Auger como subproducto en estudios de XPS. En este caso se tiene la ventaja de un reducido número de electrones de fondo, pero la desventaja de largos tiempos de análisis. La excitación primaria ocurre tanto por las líneas características como por el bremsstrahlung, y los picos Auger no se ven afectados por el ancho de línea de la radiación, como los de fotoelectrones. Es posible, por lo tanto, maximizar la señal Auger usando ánodos de elementos de alto número atómico que dan mayor rendimiento global de rayos X. Otro método de excitación que se ha estudiado muy poco aún, es el bombardeo iónico /1/. Podría ofrecer ventajas en el caso que se desee aumentar el límite de detección de un elemento mediante la excitación selectiva. El método más usado por su facilidad, universalidad, rapidez de análisis y alta resolución espacial es la excitación por bombardeo electrónico. Discutiremos ahora los requerimientos experimentales de esta técnica.

En su forma más simple AES involucra un sistema de vacío, un portamuestra, un cañón de electrones para excitar la muestra, un analizador de energía de los electrones emitidos y electrónica de control y medición. Adicionalmente, la mayoría de los espectrómetros cuentan con un cañón de iones para limpieza de la muestra y medición de perfiles de impureza en función de la profundidad, un manipulador para posicionar la muestra, con facilidades para calentarla y enfriarla y, en algunos casos, cámaras o dispositivos auxiliares para la preparación previa de la muestra (clivaje, fractura, exposición controlada a gases a alta presión, etc.).

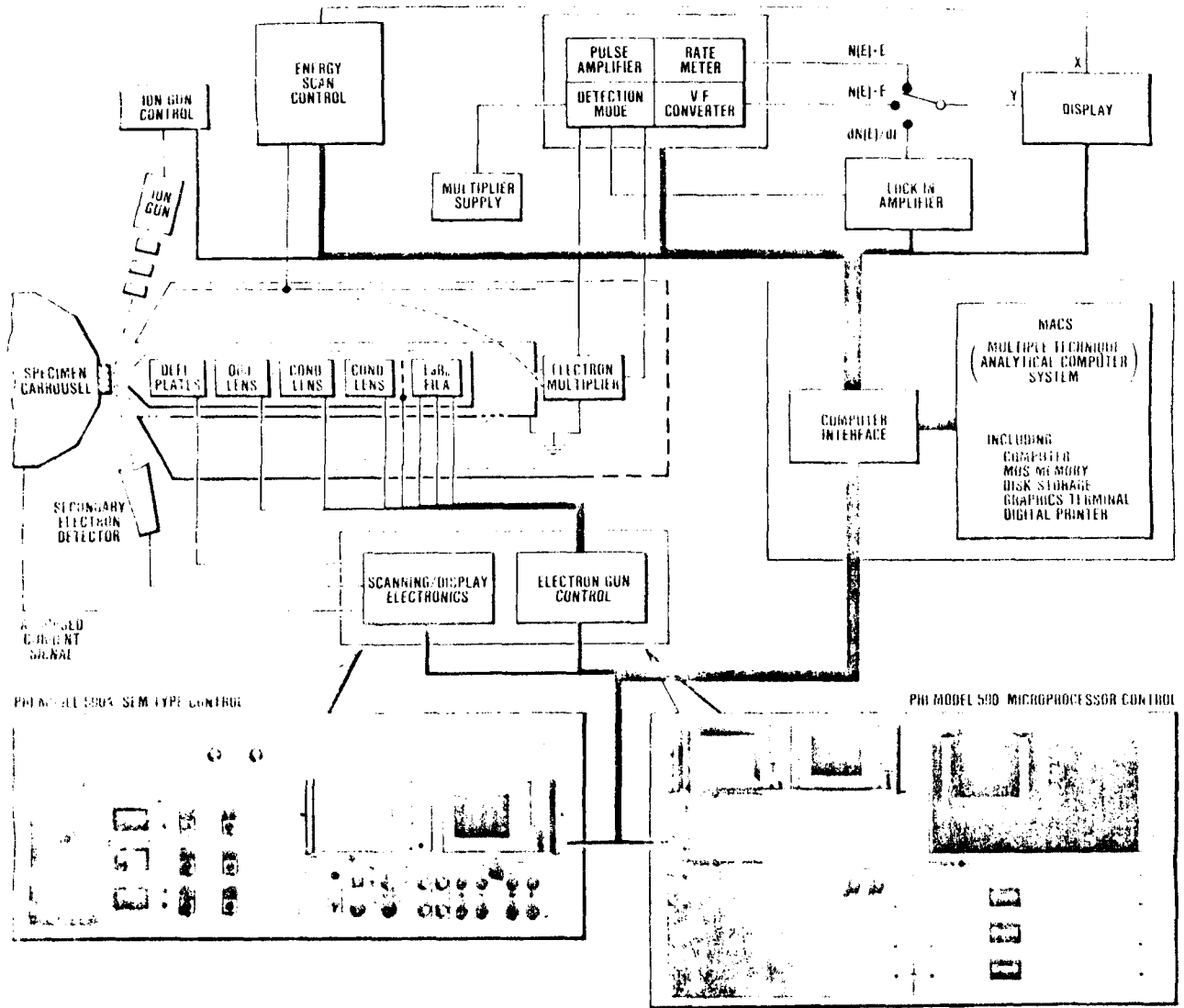
En el capítulo sobre XPS nos hemos ocupado de la preparación de muestras y de los requerimientos de vacío. Estos últimos son válidos en el caso de AES, aunque algo menos críticos debido a que los tiempos de análisis en AES son normalmente menores. Las presiones de análisis están usualmente en el rango entre  $10^{-8}$  y  $10^{-10}$  Torr.

## 1 - CAÑÓN DE ELECTRONES

La fuente de electrones consiste en un cátodo caliente de tungsteno o  $\text{LaB}_6$ , lentes electrostáticas de enfoque y placas electrostáticas de deflexión para posicionar el haz sobre la superficie de la muestra. Los electrones son acelerados con un potencial  $V$  hasta una energía  $eV+kT$ , donde  $kT$  es la energía térmica más probable con que sale del cátodo.

AES puede proveer análisis en dos dimensiones sobre la superficie de la muestra, haciendo uso de técnicas similares a las de la microscopía electrónica de barrido. Un sistema típico se muestra en la figura 1.1. Se usa un cañón de electrones que provee haces electrónicos de pequeño diámetro (desde 500 Angstroms hasta algunos micrones), el que es barrido en forma uniforme sobre la superficie a analizar. El espectrómetro es sintonizado a la energía Auger de interés y en forma alternada se mide la señal en el pico Auger y fuera de él, la que se resta de la primera. Esta señal resultante se usa para comandar el brillo de un monitor de video (u osciloscopio) de almacenamiento.

Esta técnica puede mejorarse sensiblemente usando memorias semiconductoras en lugar de los osciloscopios de almacenamiento. Esto es posible dada la gran caída en los precios de los circuitos integrados (¡gracias, en parte al uso de AES!). Para almacenar una imagen con resolución análoga a la televisión, se requieren aproximadamente 300 x 500 puntos. Para obtener la imagen propia de un osciloscopio de almacenamiento, sólo se requiere un bit por punto, o sea un total de 16 Kbytes. Para obtener tonos de gris, suponiendo que se requiera observar variaciones relativas de intensidad de hasta un 2%, y cubrir rangos absolutos de variación de intensidades de hasta 4 ordenes de magnitud, se pueden obtener imágenes de gran calidad con 8 bits por punto, para un total de 128 Kbytes por imagen. El almacenamiento de estas imágenes permite su posterior realzado por computadora. Esta técnica no es aún



Basic schematic diagram of the Model 590 series instruments. (1/11)

Figura 1.1

fácilmente accesible, aunque es previsible su uso generalizado en el futuro cercano.

El uso de haces de dimensiones inferiores al micrómetro es de utilidad en las nuevas tecnologías de integración en microelectrónica a alta escala, en continuo desarrollo en electrónica. Su uso en otras áreas ha sido limitado hasta ahora.

## 2 - ANALIZADORES DE ENERGIA ELECTRONICA

Dentro de la gran variedad existente de analizadores de energía electrónica, los más usados en AES son los de campo retardador o RFA (retarding field analyzer), de espejo cilíndrico o CMA (cylindrical mirror analyzer) y de sector hemisférico o HSA (hemispherical sector analyzer). Cada uno de estos analizadores ofrece ventajas y desventajas con respecto a los otros, lo que hace que todos sean usados en la actualidad. No hemos ocupado del HSA al tratar las técnicas usuales en XPS. Discutiremos ahora los analizadores RFA y CMA.

### 2A - RFA

Inicialmente, la técnica de AES se implementó con la óptica de 3 ó 4 grillas usada en LEED. Un sistema típico es el existente en el CAB (CNEA), que se muestra en la Fig. 2A. 1.

### 2B - CMA

Este tipo de analizador es el más empleado en espectroscopía Auger bajo impacto electrónico, por su superior sensibilidad para pequeñas áreas de análisis. Un sistema típico que usa este analizador es el del laboratorio de superficies del INTEC, mostrado en la Fig. 2B.1. Este equipo cuenta con un cañón axial de electrones de 10 KV, dentro del CMA. El analizador CMA presenta dificultades en el acceso a la muestra, al no permitir el uso de lentes

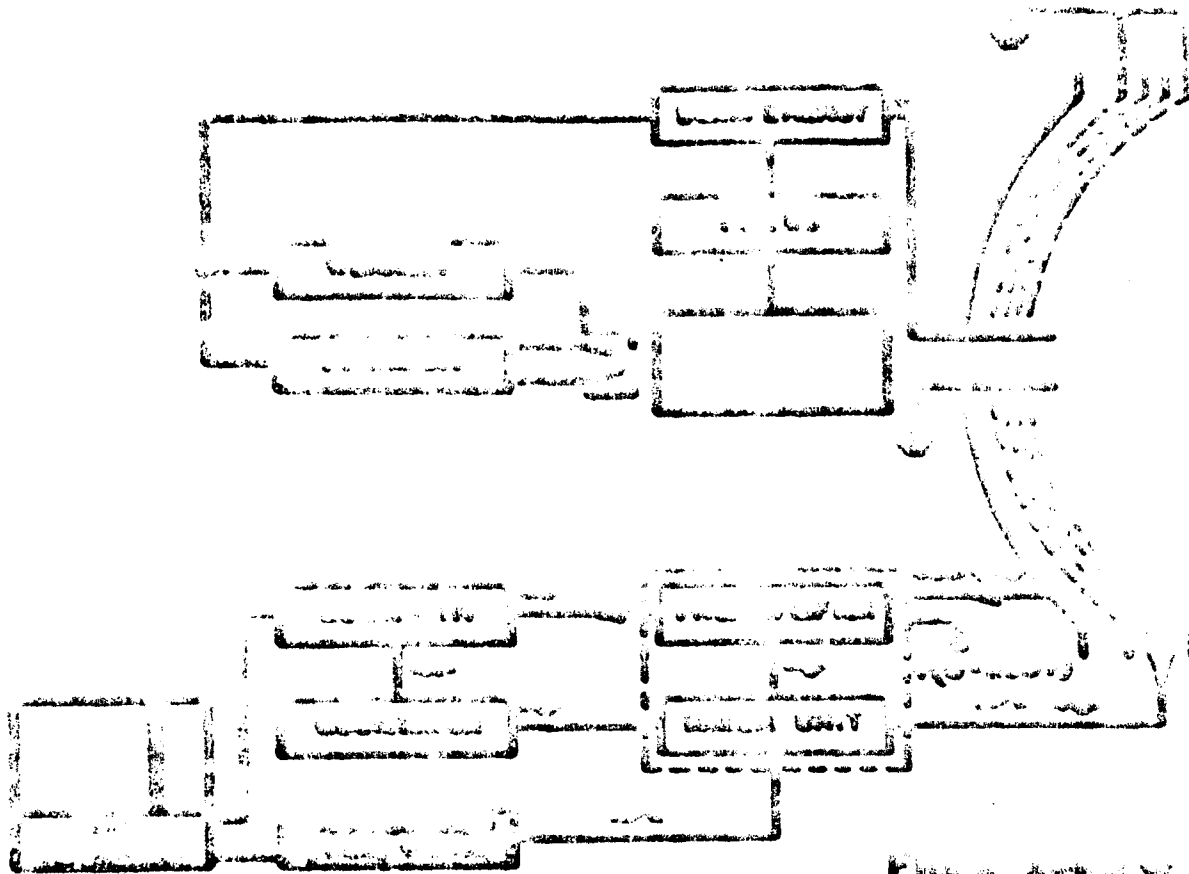


Figure 2.1.1

Figure 2.1.1

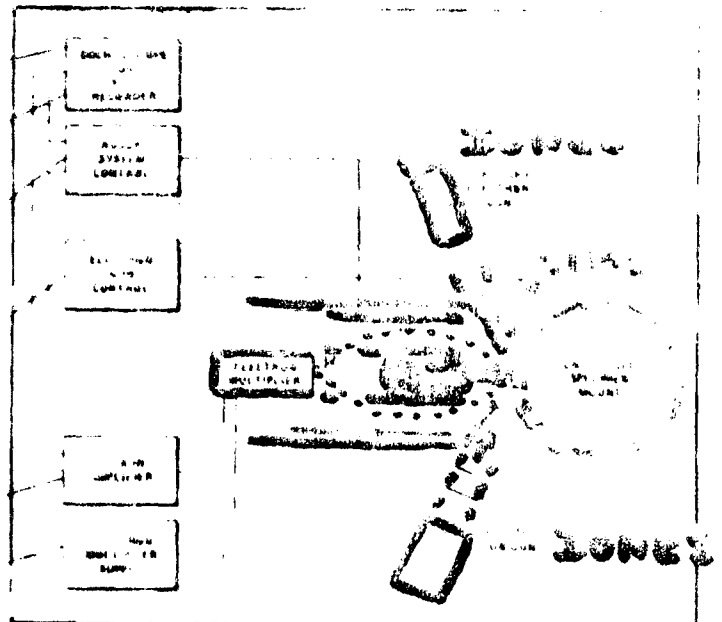
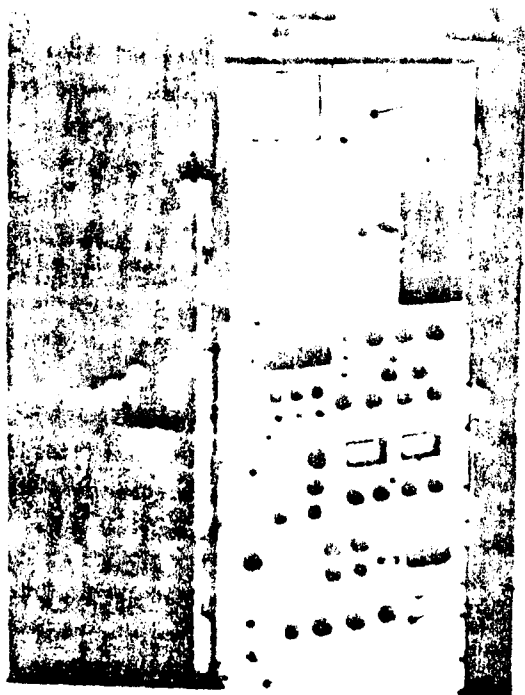


Figure 2.1.1

electrostáticas de transferencia. Esto puede apreciarse en la figura donde se ven las limitaciones para efectuar estudios angulares o para colocar otros dispositivos que puedan acceder a la superficie de la muestra (cañones de electrones auxiliares, fuente de evaporación, etc.) si bien es posible conseguir soluciones aceptables a algunos de estos requerimientos.

Los electrones emitidos por una pequeña región de la muestra (usualmente décimas de mm de diámetro) y que debe coincidir con el foco del CMA, se mueven libremente hasta que atraviesan una abertura en el cilindro interno del analizador. El cilindro exterior lleva aplicada una tensión negativa que fuerza a los electrones a recorrer una trayectoria curva entre los cilindros. Aquellos electrones que tienen una cierta energía de paso, dada por el producto de la tensión en el cilindro externo por un factor que depende de las dimensiones del CMA, pueden escapar a través de otra apertura en el cilindro interno, y ser colectados en un multiplicador de electrones. El rango de energías  $E$  alrededor de la energía de paso, que pueden tener los electrones y todavía ser transmitidos, es igual a la energía de paso por una constante que depende del cociente entre el tamaño de las aperturas de entrada y salida de los electrones, y el diámetro de los cilindros. La resolución del CMA,  $E/\Delta E$  aumenta entonces con la disminución del tamaño de las aperturas, o sea a la inversa de la transmisión. Se ha mostrado que el medio más efectivo para aumentar la resolución y al mismo tiempo optimizar la transmisión, consiste en frenar a los electrones antes de su análisis. Esto se consigue aplicando un potencial retardador antes de la entra al espectrómetro.

El CMA presenta una gran sensibilidad de la energía de paso de los electrones (para un dado potencial entre cilindros), a la posición de la fuente de electrones Auger (dada por la posición del haz de electrones y la muestra). Se han medido variaciones de señal del 10% y de energía de 10

eV para cambios de posición de sólo 0.5 mm /2.1/. Debido a ésto, es necesario efectuar calibraciones previas al análisis, y es difícil obtener errores menores de 1 eV en la medición de la energía. Este problema puede resolverse usando dos analizadores CMA en serie (llamado CMA de doble paso /2.2/).

## 2C - COMPARACIONES

Las características más importantes al comparar los analizadores son la sensibilidad y la resolución alcanzable.

La sensibilidad depende de la transmisión, luminosidad y relación señal-ruido del espectrómetro. La transmisión  $T(x,y)$  está definida como la probabilidad que un electrón originado en un punto  $(x,y)$  de la muestra sea transmitido a través del analizador. La luminosidad se define como  $L(x,y) = \iint T(x,y) dx dy$ . La señal colectada será:

$$I = \iint j(x,y) T(x,y) dx dy \quad (2C.1)$$

donde  $j(x,y)$  es la distribución espacial de los electrones Auger sobre la muestra.

Cuando el blanco es excitado sobre una gran área (como es el caso de irradiación con rayos X, o bien cuando se barre un pequeño haz de electrones sobre una extensa área de la muestra, la ecuación 2C.1 se reduce a  $I = j L$ , donde  $j$  es la densidad de corriente Auger emitida sobre el área que acepta el analizador. En este caso, el parámetro de importancia en el espectrómetro es su luminosidad. Cuando el tamaño del haz excitador es mucho menor que el área de aceptación, la ecuación 2C.1 se reduce a  $I = T J$ , donde  $J$  es la corriente Auger total emitida por la muestra. En este caso, la mayor señal será obtenida con el instrumento de mayor transmisión.

Una vez que los electrones son colectados, debemos considerar las limitaciones en la medición de esta corriente. Los analizadores dispersivos, como el CMA y el esférico, permiten el uso natural de un multiplicador de electrones como detector. En este caso, la mínima corriente que se mide con facilidad, por sobre el ruido del detector y la electrónica asociada, es del orden de  $10^{-18}$  a  $10^{-19}$  Amperes (6-60 electrones/seg). Por el contrario, un analizador del tipo RFA, que colecta electrones sobre una gran área, requiere la medición directa de corriente, normalmente limitada por ruido a  $10^{-14}$  A. De este modo, la desventaja de la baja transmisión de los analizadores dispersivos se ve más que compensada por la ventaja en la menor señal que pueden detectar.

La sensibilidad también está limitada por ruido intrínseco al proceso de medición, que es el ruido "shot" originado en la naturaleza discreta de la carga eléctrica. Este ruido está dado por  $I_r = (2eIB)^{1/2}$  donde  $I$  es la corriente total medida (no sólo los electrones Auger),  $e$  la carga de un electrón y  $B$  el ancho de banda de frecuencias.

El analizador RFA es el que más ruido posee pues  $I$  comprende, además de la señal requerida, toda la corriente de electrones de energía mayor que la de paso. En el caso de los analizadores dispersivos, donde se selecciona una ventana de energía  $DE$ , la relación señal ruido está limitada por el "fondo" de electrones secundarios o reflejados que aparecen a esa energía, como resultado, en general, de colisiones inelásticas con los electrones del blanco.

La gran sensibilidad del CMA permite obtener espectros muy rápido, y es posible usar la presentación en osciloscopio. Esto es particularmente útil para estudios de cinética, como la difusión de átomos que segregan en la superficie, la observación de las primeras etapas en la adsorción de gas y en la oxidación, etc.

En condiciones óptimas de operación, debe adaptarse el ancho de la ventana de energías del analizador para que

sea similar al ancho natural de la línea Auger. Esto es así pues para  $E$  menores) se pierde señal, y para mayores  $E$  aumenta el fondo sin aumentar la señal. En estas condiciones, la relación señal ruido es del orden de /2.3/:

$$I_s/I_r \sim R (I_p T E_p / e \gamma B)^{1/2}$$

donde  $I_p$  y  $E_p$  son la corriente y energía de los electrones primarios,  $R$  el rendimiento de electrones Auger por electrón incidente,  $T$  la transmisión del analizador (fracción de electrones que pueden ser colectados) y  $\gamma$  es el ancho en energías de la línea Auger. Poniendo parámetros típicos para el CMA:  $I_p = 10^{-5}$  A,  $T = 0.1$ ,  $E_p = 5000$  eV,  $R = 10^{-4}$ ,  $\gamma = 3$  eV y  $B = 1$  Hz, se obtiene una relación señal ruido  $I_s/I_r \sim 10.000$ , lo que da un límite de detectabilidad de 100 ppm (0.01 %).

Los anchos típicos de líneas Auger son del orden de 3 a 10 eV, con lo que se requieren resoluciones  $\Delta E/E$  mejores de 0.5% sobre todo el rango de energías, para estudios detallados de la forma de las líneas. La resolución máxima del RFA es de  $\sim 1\%$ . Con el CMA simple, puede lograrse hasta  $\sim 0.4\%$ , y con el de doble paso,  $\sim 0.1\%$  con preretardación. Usando un analizador de sector esférico, hemos trabajado con resoluciones de hasta 0.05% (1eV a 2000 eV) en espectros de pérdida de energía de electrones reflejados. Para mediciones Auger CVV no se requiere más de 0.5-1% de resolución en las líneas importantes (debajo de los 300 eV), lo que permite obtener información sobre densidades de estado y corrimientos químicos.

### 3 - TECNICAS DE MODULACION

Los picos Auger excitados por bombardeo electrónico aparecen generalmente ocultos dentro del ruido de un fondo continuo de magnitud mucho mayor. Para facilitar su detección se mide la derivada de la señal en función de la energía, usando técnicas de modulación y sistemas de detección "lock-in".

En el caso del RFA, es necesario derivar dos veces la señal, una para obtener la distribución energías y la segunda para hacer resaltar los picos Auger. La derivada se logra superponiendo a la tensión de retardo, una pequeña señal sinusoidal ( $k \sin \omega t$ ), y sintonizando la segunda armónica de la señal colectada con un amplificador "lock-in" y detector sensible a la fase. Una expansión de Taylor de la señal, y posterior rearrreglo, muestra que las amplitudes de la primera y segunda armónica están dadas por:

$$k \, dI/dV + k^3/8 \, d^3I/dv^3 + \dots \text{ y}$$

$$k^2/4 \, d^2I/dv^2 + k^4/4B \, d^4I/d^4v^4 + \dots$$

respectivamente. Luego, si aseguramos que  $k \ll V$ , las alturas de los picos serán proporcionales a las derivadas primera y segunda de la corriente colectada. La sensibilidad puede incrementarse aumentando la amplitud, pero solamente al costo de degradar la resolución y, para  $k$  grande, de que aparezca distorsión. Por ello, es siempre necesario un compromiso entre la sensibilidad y la fidelidad de la medición.

#### 4 - EFECTOS SECUNDARIOS DEL HAZ DE ELECTRONES

El haz de electrones de alta energía usado para producir los electrones Auger, también puede cambiar el blanco que se quiere analizar, por procesos de excitación de electrones externos. Entre estos efectos está el incremento en la probabilidad de adsorción de gases residuales, la desorción de moléculas adsorbidas, la migración de iones móviles en semiconductores o aisladores, el cargado de aisladores, la decomposición de polímeros y el craqueo o la polimerización molécula de especie adsorbida /4.1/.

Todos estos efectos, nocivos para el análisis, ocurren en mucha menor medida usando excitación por rayos X dada la baja probabilidad de fotoexcitación de las capas externas de

los átomos. En caso de que AES se necesario, conviene usar técnicas digitales de medición. Estas permiten el uso de corrientes de haz varios órdenes de magnitud menores que las necesarias en el modo normal de diferenciación analógica.

#### Referencias

1. R.A. Baragiola, Springer Ser.Chem. Phys. 17, 38 (1981);  
R.A. Baragiola, Rad. Effects 61, 47 (1982).
- 2.1 E.N.Sickafus & D.M.Holloway, Surf.Sci. 51, 131 (1975)
- 2.2 P.W. Palmberg, J. Electron.Spectrosc. 5, 691 (1974)
- 2.3 A.Joshi, L.E.Davis & P.W.Palmberg, en "Characterization of Solid Surfaces:", ed. A.W.Czanderna (Elsevier, 1975) p. 159.
- 4.1 P.H.Holloway, Adv.Electron.Electron Phys. 54, 241 (1980).

### III - INTERPRETACION Y ANALISIS CUALITATIVO - AUGER

De modo análogo a XPS, los espectros Auger pueden proveer información química sobre la muestra. En este caso no sólo la energía de los niveles internos involucrados es alterada por el medio, sino que en muchos casos los decaimientos Auger involucran los mismos niveles de valencia que son fuertemente modificados al pasar de un compuesto a otro. Es así que se observa, como en XPS, corrimientos químicos y, adicionalmente, en el caso de espectros CCV y CVV, cambios en la forma de los picos Auger que reflejan cambios en la estructura de densidad de estados de valencia.

Existen algunos estudios sistemáticos de corrimientos químicos en AES. En el caso de óxidos de vanadio /1/, se ha encontrado que los corrimientos de los niveles CCC varían linealmente con el número de oxidación, pero que los de los espectros CCV son más complejos. También se han hecho recientemente estudios preliminares sobre la variación de la forma de espectros de gases adsorbidos sobre distintas superficies.

Los espectros CCC son del tipo atómico y no arrojan directamente información para análisis aparte de los corrimientos químicos, que son en general más simples de estudiar con XPS.

Los espectros en los que intervienen electrones de la banda de valencia permiten en principio obtener directamente información sobre la densidad de estado a través de espectros CCV o de la deconvolución de espectros CVV. Si bien esto puede proveer potencialmente información más detallada de la distribución local de los niveles de valencia, se está muy lejos todavía de poder realizar este tipo de estudios en forma rutinaria. En el caso de metales, donde los agujeros en el estado final están delocalizados, podemos esperar que las energías de interacción entre agujeros y la de relajación sean chicas:  $U_{ef} \sim 0$ .

#### 1 - METALES SIMPLES

Para estudiar la posibilidad de obtener distribuciones de electrones de valencia mediante AES, se han realizado experi-

mentos en metales tipo electrón libre, como el Al, donde se tiene un buen conocimiento de la densidad de estados en el seno del metal, la que es aproximadamente parabólica. La Fig. 1.1 muestra el espectro Auger LVV del aluminio, y la comparación con la convolución de la densidad de estados de este material /1.1/. Si bien el ancho de ambas distribuciones es similar, hay marcadas diferencias en la forma. En particular, el máximo del espectro Auger se encuentra a una energía mayor que el de la autoconvolución de la densidad de estados. Se han obtenido resultados similares en Mg y en Li. La diferencia entre el experimento y la teoría no pudo ser explicada por variaciones de probabilidad de transición o de la densidad de estados cerca de la superficie (Fig. 1.2). Mostramos recientemente /1.2/, a través de espectros derivados de alta resolución (Fig. 1.3), que las discrepancias se deben en gran parte a la falla de la teoría de electrones independientes, debido a la respuesta dinámica de los electrones que apantallan al agujero 2p cuando el potencial debido a este agujero se aniquila de repente. Este es un proceso similar al que ocurre en emisión de rayos X y en XPS, ya mencionados.

Las transiciones CCV en Na y en Mg no sólo son diferentes a lo esperado a partir de mediciones de la banda de valencia hechas con UPS y XPS, sino que los espectros  $KL_1V$  y  $KL_{2,3}V$  resultan diferentes entre sí /1.3,1.4/. Estos experimentos muestran la importancia del agujero interno que modifica la densidad de estados que se desea observar, y el efecto de la simetría de los orbitales sobre la probabilidad Auger.

Los picos Auger van usualmente acompañados de satélites. La Fig. 1.4 muestra la zona del espectro LVV (derivado) del Aluminio. El satélite ubicado a  $\sim 15$  eV por debajo del pico principal se debe a electrones que han perdido energía excitando un plasmón de volumen. Por razones que aún se desconocen, los plasmones de superficie no aparecen o son apenas visibles, en contra de lo que ocurre en EELS (Fig. 1.5). El pequeño pico que ocurre a altas energías ha sido identificado como un satélite de doble ionización,  $L_{23}^{2VV}$  producido por el

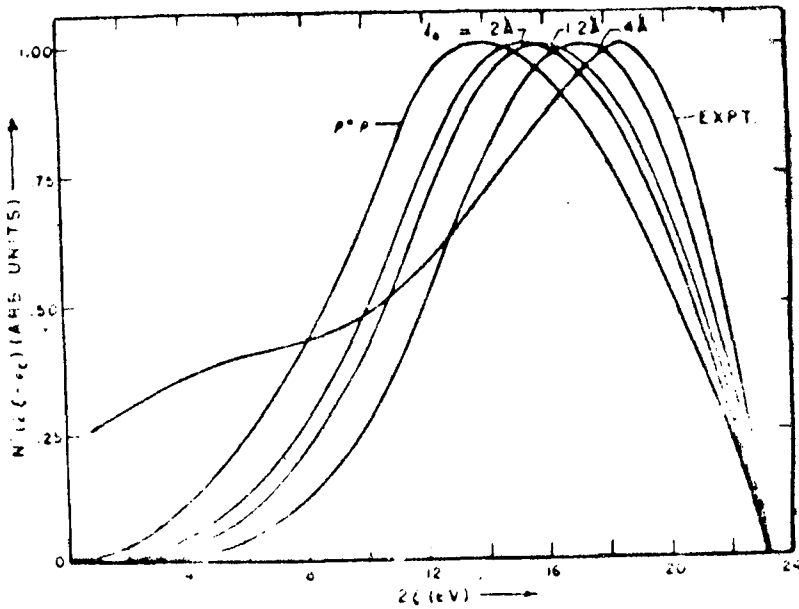


Fig. 1.1. The  $L_{23}$  electron spectrum of Al using various mean free paths in a three electron model [78]

Figura 1.1

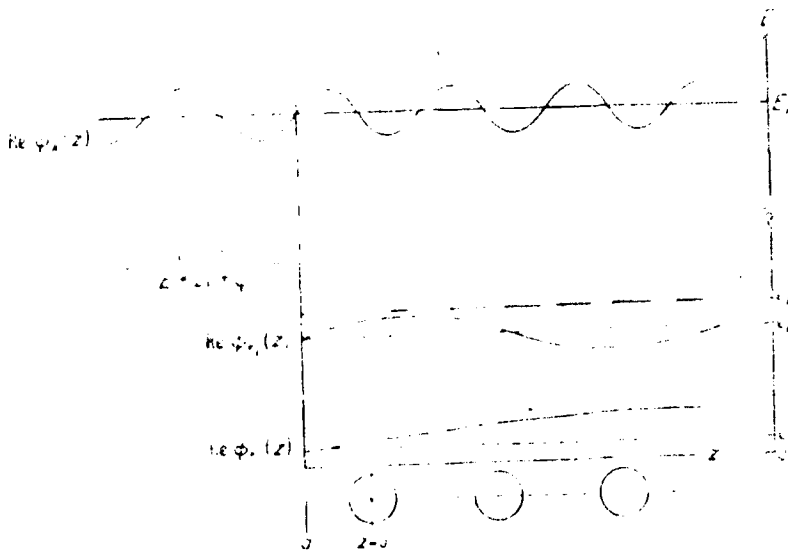


Figure 1.2. Free electron states at the surface

Figura 1.2

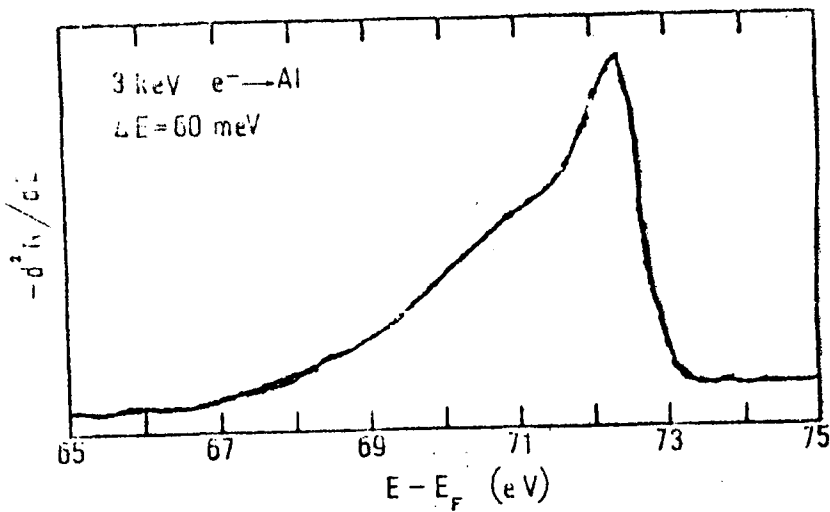


Figura 1.3: Derivada (-) de la línea L<sub>23</sub> del Al

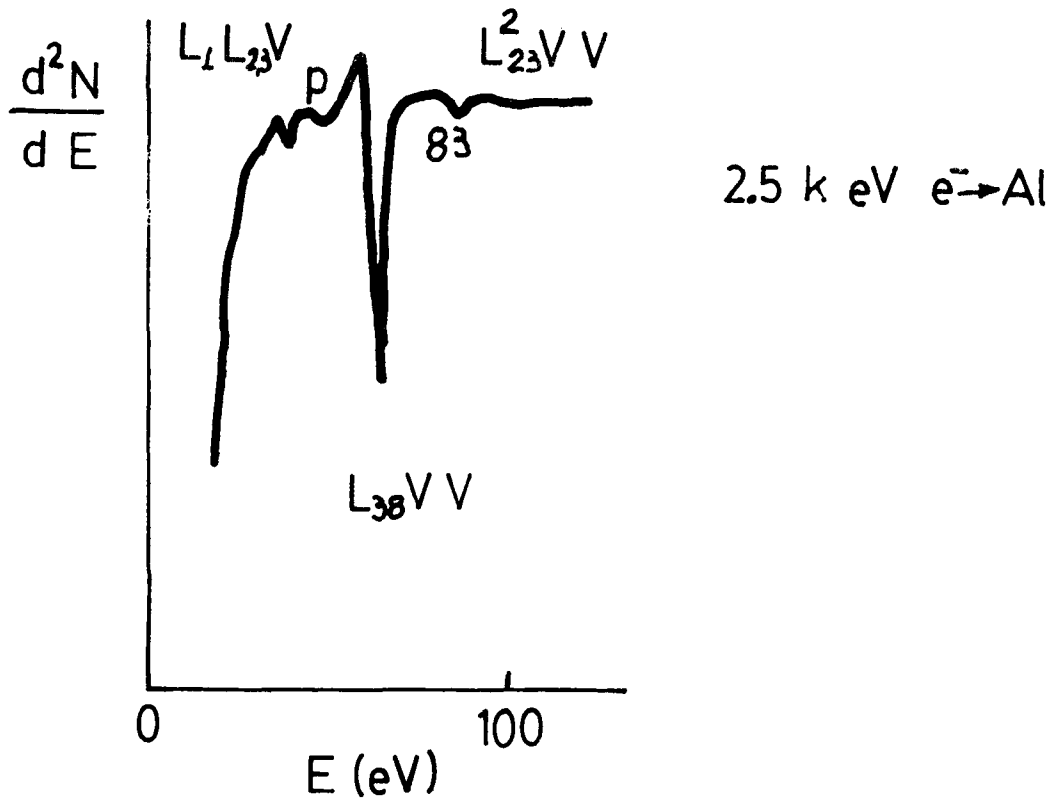


Figura 1.4

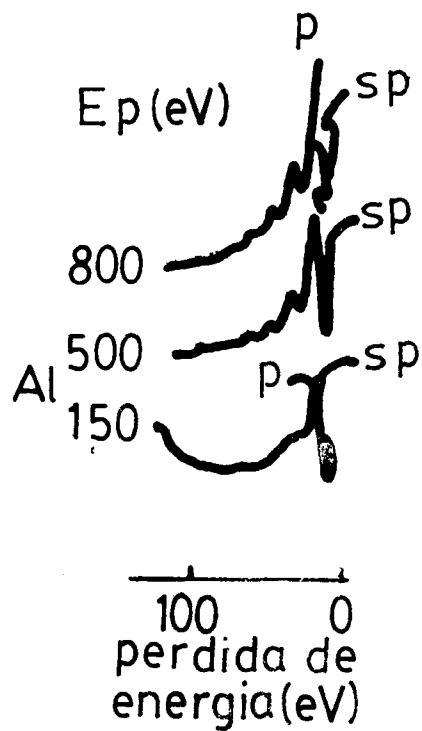


Figura 1.5

decaimiento de un átomo que posee dos vacancias en su capa 2p, como resultado de una rara colisión de excitación de dos electrones. La estructura de este satélite y su variación con el entorno químico no son comprendidos aún.

## 2 - SOLIDOS COVALENTES

Debido a su gran importancia tecnológica, numerosos estudios se han realizado sobre el Si, con el propósito de obtener su estructura de banda con AES. Se ha encontrado que los cálculos Auger con densidad de estados locales tipo atómica /2.1/ da un acuerdo razonable con la experiencia, y mejor que el obtenido usando cálculos de bandas /2.2/.

## 3 - SOLIDOS IONICOS

Los espectros Auger en estos materiales muestran aspectos que no pueden interpretarse simplemente a partir de datos de las bandas. La Fig. 3.1 muestra el espectro KLL (CVV) del oxígeno en MgO /3.1/. Se han podido explicar estos espectros con un modelo atómico que muestra que la estructura fina proviene del desdoblamiento de multiplete en el estado final. Si a este modelo se le incluye procesos de pérdida de energía de los electrones en el sólido, se pueden explicar todos los picos, salvo el pequeño que ocurre a la mayor energía, el cual puede atribuirse a una transición interatómica con agujeros finales en átomos de oxígeno vecinos; este pico es entonces un vestigio de las transiciones en el modelo de bandas. Este tipo de espectros cuasi-atómicos han sido observados, entre otros casos, para oxígeno en distintos óxidos de metales de transición /3.2/, para varios adsorbatos en metales de transición /3.3/, etc.

En contraste con lo expuesto, el espectro CVV del elemento metálico, en los óxidos, como p.ej. Mg en MgO, muestra transiciones a partir de la banda de valencia, lo cual se explica en término de transiciones interatómicas entre el

nivel interno del  $Mg^{++}$  y electrones externos localizados en los iones  $O^{--}$  vecinos /3.4/.

#### 4 - METALES CON BANDA D

Los espectros Auger de estos metales, que involucran uno o dos electrones de la banda d, muestran considerable estructura fina. En el Cu y el Ni, la banda d cae 2 - 3 eV por debajo del nivel de Fermi, mientras que para Zn, cae 10 eV debajo de  $E_f$ . Los estudios XPS muestran en los tres casos que la banda d no tiene prácticamente estructura, y que la banda más profunda del Zn es la que tiene el menor ancho. Sin embargo se encuentra que para estos tres materiales, los espectros Auger  $L_{23}M_{23}M_{45}$  y  $L_{23}M_{45}M_{45}$  son similares y cuasi-atómicos, con una estructura fina que puede explicarse en término del desdoblamiento del estado final en multipletes (Fig. 4.1) En el caso del Zn, donde también se ha medido el espectro del metal en estado de átomo libre, se observa que la estructura es similar en los dos casos.

La diferencia con los metales simples radica en la naturaleza localizada (excitónica) de los agujeros d en el estado final. La interacción coulombiana entre estos dos agujeros, en relación con el doble del ancho de la banda /4.1/, es la que determina en qué caso el estado final será "extraído" de la banda para dar espectros Auger atómicos.

#### Referencias

1. F.J. Szalkowski & G.A.Somorjai, J.Chem.Phys. 56, 6097 (1972).
- 1.1 C.J.Powell, Phys.Rev.Lett. 30, 1179 (1973).
- 1.2 R.A.Baragiola & M.M.Jakas, Abstracts Int.Conf.Phys.X-Ray Spectra, Eugene, Oregon (1982).
- 1.3 A. Barrie & F.J. Street, J. Elec.Spec 7, 1 (1975).
- 1.4 R. Lasser & J.C.Fuggle, Phys.Rev. B22, 2637 (1980).

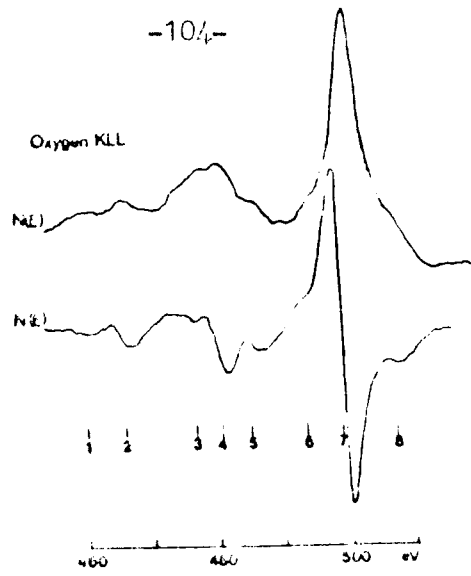
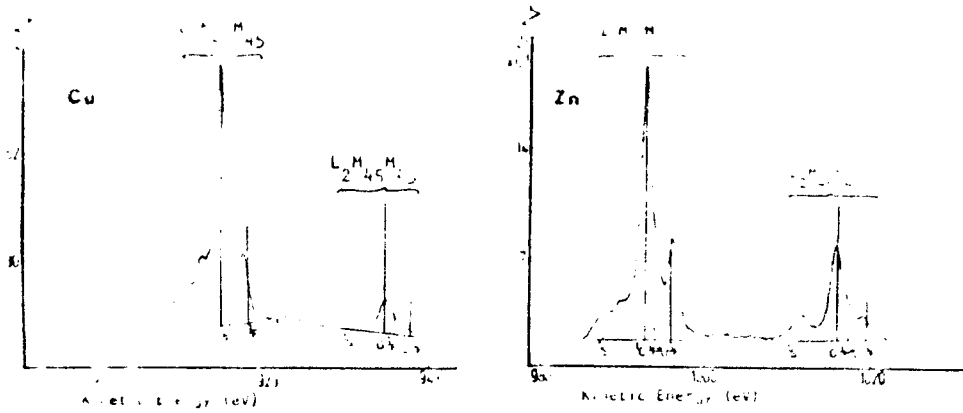
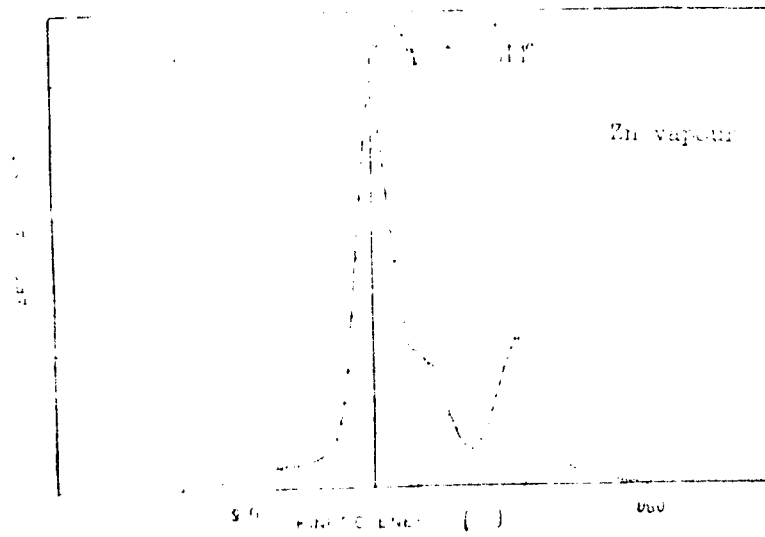


Fig. 3.1 Auger spectra from  $\text{FeO}(100)\text{O}_2$ . Peaks 4 and 5 are for  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{3+}$ .

Figura 3.1



The  $L_{23}M_{45}M_{45}$  Auger spectra from solid Cu, Zn

Figura 3.2

- 2.1. D.R.Jenninson, Phys.Rev.Lett. 40, 807 (1978).
- 2.2 P.J.Feibelman et al., Phys. Rev. B 15, 2202 (1977).
- 3.1 P.J.Bassett et al., Surf.Sci. 33, 213 (1972)
- 3.2. L. Fiermans et al., Surface Sci. 47, 1 (1975).
- 3.3 M. Salmeron et al., Phys. Rev. B 13, 4348 (1976).
- 3.4 M. Salmeron et al., Surf. Sci. 53, 689 (1975).
- 4.1 G.A.Sawatzky, Phys. Rev. Lett. 39, 504 (1977).

IV - ANALISIS CUANTITATIVO-AES

La mayoría de las primeras aplicaciones de AES fueron cualitativas, pero se han hecho muchos esfuerzos recientes en obtener métodos cuantitativos y en evaluarlos. La relación entre la señal Auger y la concentración de los elementos, es similar al caso de XPS, aunque más complicada. Por otra parte, es posible normalmente en AES despreocuparse de variaciones de composición sobre la superficie mediante el uso de haces de electrones enfocados en un área suficientemente pequeña como para suponer homogeneidad superficial. En este caso, y suponiendo que la concentración y el estado químico de los constituyentes de la muestra varían con el espesor, la corriente total Auger para una línea dada (integral sobre el pico Auger)  $I_i$  estará dada por:

$$I_i = \iint J_p(E, z) C(z) N(z) \sigma_i(E) f_i(z) r_i(\theta) \exp(-z \cos(\theta)/l_i) G_i(\theta) dz d\theta \quad (1)$$

donde:

$J_p(E, z)$  = flujo de electrones con energía E a la profundidad z

$C(z)$  = concentración atómica del elemento en cuestión

$N(z)$  = densidad atómica de la muestra

$\sigma_i(E)$  = sección eficaz de excitación de la capa interna

$f_i(z)$  = fracción de todos los decaimientos que van a la línea i

r = factor de corrección por rugosidad de la muestra

$l_i$  = longitud de atenuación de los electrones

$\theta$  = ángulo de emisión

$G_i(\theta)$  = eficiencia de colección del espectrómetro

En el caso de muestras de composición homogénea, la ecuación (1) se simplifica, obteniéndose:

$$I_i = C N f_i \iint J_p(E, z) \sigma_i(E) r_i(\theta) \exp(-z \cos(\theta)/l_i) G_i(\theta) dz d\theta \quad (2)$$

Factorizando en partes de excitación y de emisión, promediadas sobre profundidades y ángulos de emisión:

$$I_i = \left[ I_p C N \sigma_i(E_p) f_i M_i(E_p, \alpha_p, \alpha_o) \right] \left[ r_i L_i G_i O \right] \quad (3)$$

donde:

$$\begin{aligned} I_p &= \text{corriente del haz primario} \\ M_i(E_p, \alpha_p, \alpha_o) &= \text{factor de multiplicación de la excitación} \\ L_i &= \text{longitud de escape efectiva de los electrones} \\ O(\alpha_o) &= \text{factor angular} \end{aligned}$$

Si además la señal medida no es la corriente Auger, sino su derivada,  $I'$ , debe aplicarse un factor de corrección:  $D_i(V_m, \Delta E) = I_i / I'_i$ .

Algunos de estos factores, como  $r$ ,  $L$  y  $G$ , los hemos discutido ya en el caso de XPS. De estos,  $r$  en general va a ser distinto debido a la diferencia en el recorrido del haz excitador cerca de la superficie.  $r$  ha sido estudiado específicamente para el caso de AES /1/. Discutiremos ahora los otros factores.

$I_p$ . La corriente del haz primario puede presentar problemas en su medición debido a la emisión de electrones secundarios. Esta emisión puede suprimirse si aplicamos una tensión positiva a la muestra, en una geometría que prevenga la colección de electrones espúreos (provenientes de bombas iónicas, manómetros, electrones primarios no enfocados, etc.).

$\sigma_i(E_p)$ . La sección eficaz de excitación de la capa interna que produce la transición  $i$ , y que depende de la energía del electrón. La hemos discutido anteriormente. Para análisis se suelen usar fórmulas semiempíricas del tipo:  $\sigma_i(E_p) = (\sigma_{\max} / V_i^2) \times f(E_p / V_i)$ . La forma de la función  $f$  difiere levemente para distintos modelos pero crece rápidamente en el umbral ( $E_p = V_i$ ), tiene un máximo para  $E_p = 3 - 4V_i$  y decae lentamente a mayores energías. No se conoce bien el comportamiento para orbitales con impulso angular alto ( $f$ ,

g...)). La Fig.1 muestra secciones eficaces aparentes de las capas K y L a 3 keV, junto con el efecto del substrato, que discutiremos más adelante.

$f_i$  está dado por el producto de dos términos  $(1-\omega_i) B_i$ , donde  $\omega_i$  es la tasa de fluorescencia del nivel interno y  $B_i$  es la fracción de los decaimientos Auger que van a la línea  $i$  ( $B=1$  si se suma sobre todas las líneas Auger que provienen de un dado nivel). Ambos términos dependen de la composición química de la muestra.

$M_i(E_p, \alpha_p, \alpha_o)$ , el factor de multiplicación, es uno de los términos menos conocidos. Da cuenta de la excitación adicional del nivel interno por: 1) incidencia no normal del proyectil, 2) la cascada Auger de niveles más energéticos y 3) los electrones primarios reflejados y secundarios (cascada de colisiones en el sólido). Depende del nivel, de la energía del proyectil, del ángulo de incidencia  $\alpha_p$  y de observación  $\alpha_o$ .

El primer término se origina por el mayor recorrido del proyectil para ángulos de incidencia fuera de la normal, con lo que encuentra más átomos para excitar dentro de la zona de escape de los electrones (Fig.2). Para ángulos no muy rasantes, donde la atenuación y la reflexión del haz primario son importantes, el número de átomos excitados varía  $\sim \sec \alpha_p$ . Por lo tanto resulta conveniente realizar los análisis con un ángulo de incidencia elevado, para obtener alta sensibilidad.

El segundo término puede deducirse a partir de las intensidades de las líneas Auger "madres". Es en general pequeño pues los niveles que generan las líneas madre son en general débiles, dada la fuerte dependencia  $\sim U_i^2$  de la sección eficaz de excitación.

El tercer término, llamado factor de reflexión  $R$ , que incluye la multiplicación por los secundarios, puede estudiarse a través de mediciones en sistemas que pueden hacerse crecer por capas. Mostramos algunas mediciones en la Fig.3 /2/.  $R$  es mayor para matrices de elementos con alto número atómico

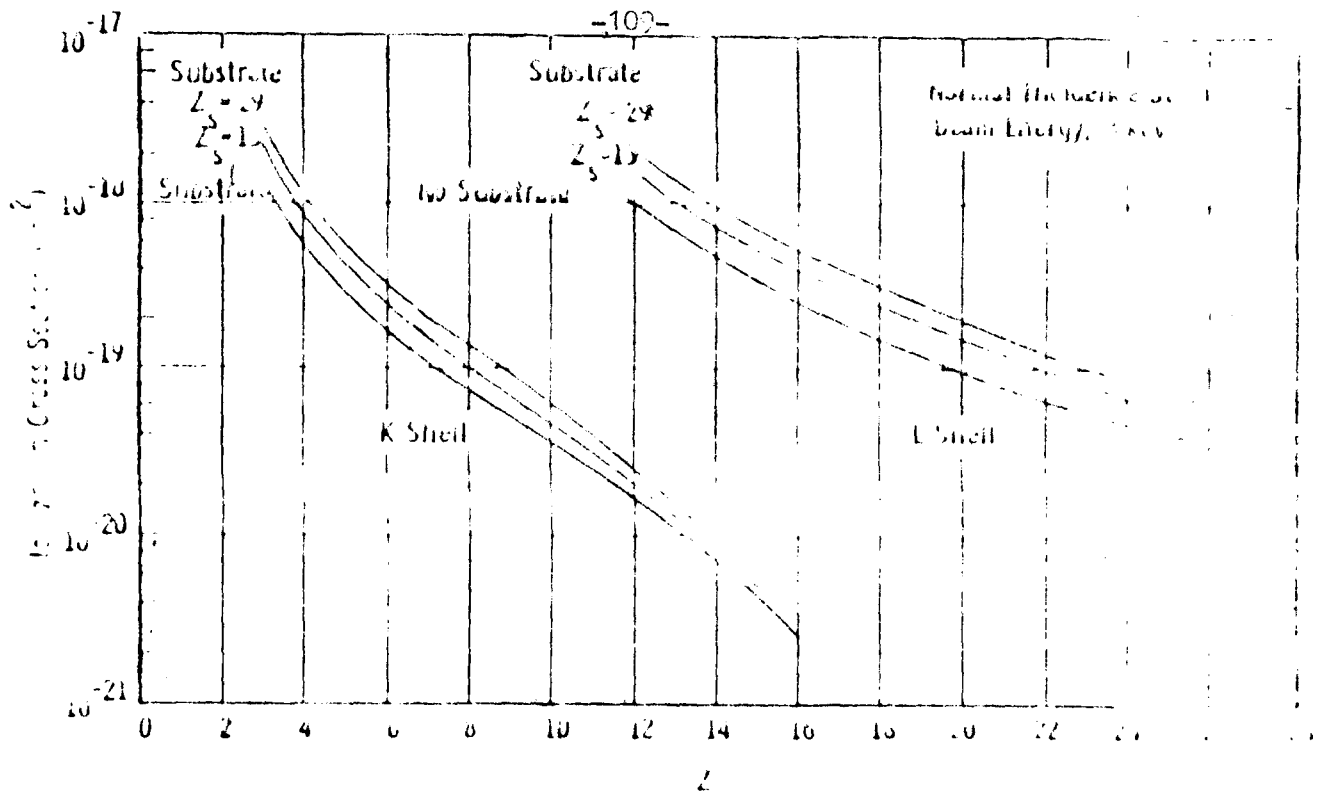


Fig. 2 Cross Section for Ionization of Surface Atoms of Atomic Number  $Z$  for Different Substrate Materials (Source: Norman Taylor, Private Communication.)

Figura 1

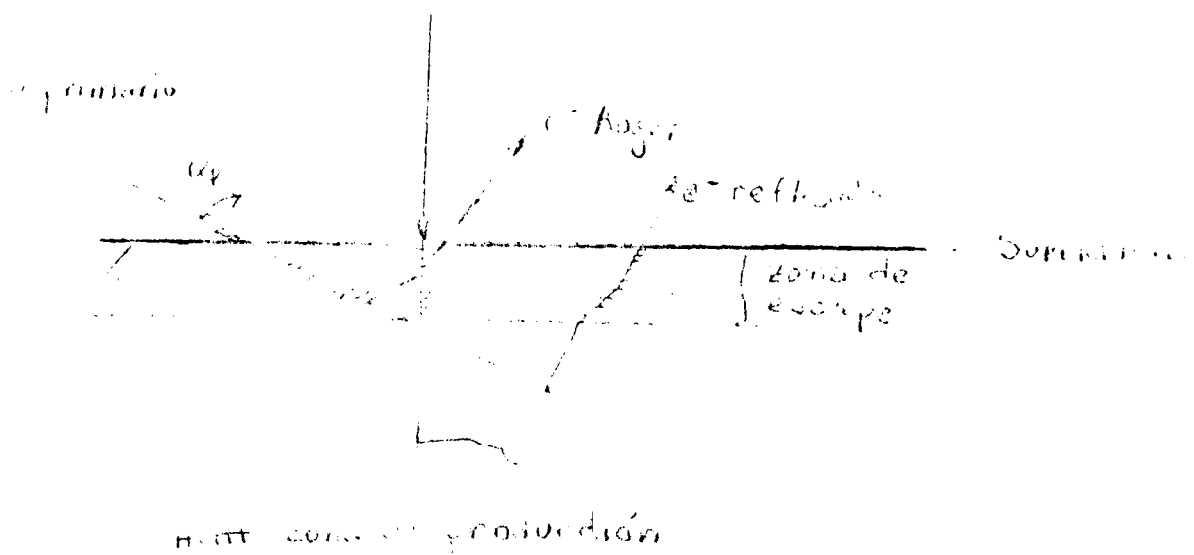


Figura 2: Efecto del ángulo de incidencia

debido a la mayor intensidad relativa de las colisiones elásticas con los átomos de la red (que causa reflexión) frente a las inelásticas (que causan atenuación de la energía electrónica).  $R$  es muy pequeño en el umbral de excitación, aumenta con la energía del electrón primario, y depende del ángulo de incidencia /3/.

$O(\alpha_0)$ , es el factor angular en el escape de los electrones; una parte del factor geométrico  $A$  usado en XPS ( $O \sim A \cos \alpha_p$ ).

$D_i(V_m, \Delta E)$  es el factor que convierte la señal pico-a-pico a intensidad total, cuando se mide en modo derivada, en caso contrario es  $\approx 1$ . Depende de factores instrumentales como el voltaje de modulación  $V_m$  y la resolución en energía del espectrómetro:  $\Delta E$ . Debido al cambio de la forma de las líneas Auger con variaciones en el entorno químico, este factor depende de la composición de la muestra (Fig.4).

Finalmente notemos que la determinación de la intensidad de la línea Auger,  $I_i$ , requiere restar el llamado fondo inelástico, producido por el fondo continuo de electrones secundarios y por los electrones Auger que han perdido energía en la excitación de pares electrón-agujero y de plasmones (Fig.5). Existen métodos aproximados para restar este fondo continuo. La incerteza de estos métodos es generalmente menor que la de los otros parámetros.

Hemos visto que varios parámetros dependen no solo de la especie atómica sino de la composición, e.d. la matriz donde se encuentra esta especie. Si tenemos en cuenta el cambio de la forma de los picos cuando medimos en el modo derivada, las variaciones con la composición, particularmente si las transiciones no involucran electrones de valencia, son aquellas en los parámetros  $M$  y  $L$ . Si puede desprejarse el efecto de matriz en estos parámetros, podemos definir un "factor de sensibilidad atómica" a través de medir la señal Auger en elementos puros. De este modo la concentración está dada por:

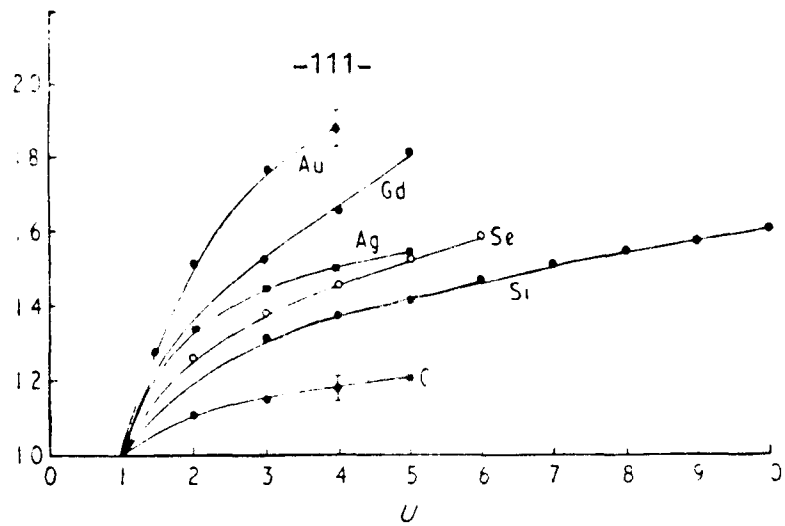


Figure 3. Backscattering factors for elements with a range of Z

Figura 3

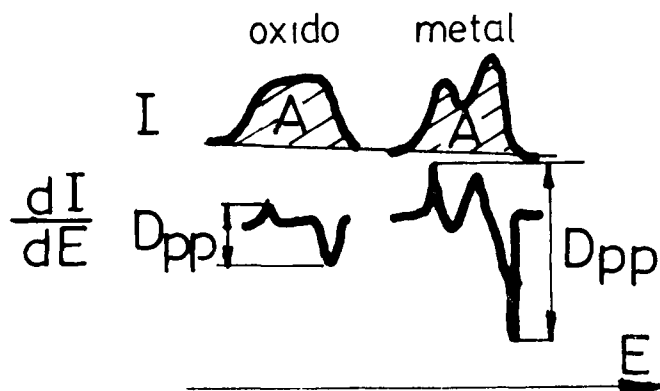


Figura 4: Efecto del cambio de forma, en la señal pico a pico

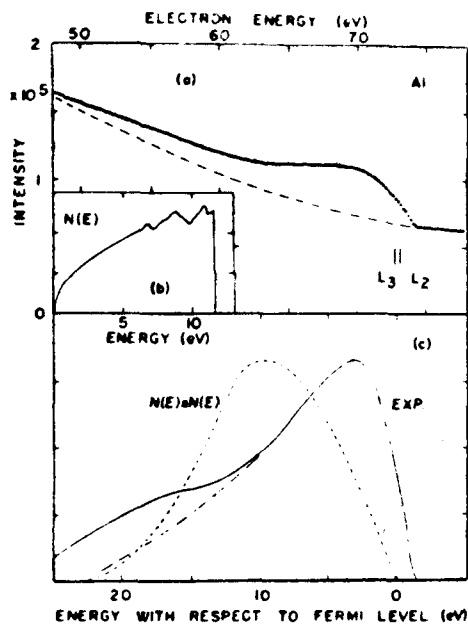


Fig. 5

- (a)  $L_{23}VV$  Auger spectrum of Al
- (b) shows a calculated density of states
- (c) compares the self convolution of the density of states with the Auger profile minus background

Figur

$$C_j = (I/S)_j / \sum (I/S)_k$$

La Fig. 6 muestra factores de sensibilidad  $S_i$  obtenidos para un tipo de analizador tipo CMA. La precisión de este método ha sido estimada en un 30% y mejor si se tienen en cuenta variaciones con la matriz. Los factores  $S_j$  pueden tomarse de tablas siempre que correspondan al mismo tipo de dispositivo y técnica experimental. Esto es importante pues el factor del espectrómetro  $G$ , angular  $A$  (y  $M(A)$ ) y de conversión de altura pico-a-pico de derivada  $D$ , dependen fuertemente del equipo y del modo de operación. Aun si estos parámetros pueden ser controlados, queda la variación del factor de rugosidad que no ha sido definido ni estudiado en la generación de los valores de referencia. Además, la variación de la concentración con el espesor, que es más bien la regla que la excepción, hace que las estimaciones de precisión de la literatura parezcan exageradas. En el caso de AES también se puede hacer uso de patrones, y valen las observaciones que hiciéramos para XPS; en particular aquella de que no es posible obtener directamente concentraciones superficiales si las muestras son inhomogéneas. En estos casos, son necesarios estudios angulares /4/, o comparaciones entre líneas Auger de alta y baja energía /5/.

#### Referencias

1. P.H. Holloway, J.Elec.Spectr. 7, 215 (1975).
2. D.M. Smith & T.E. Gallon, J. Phys.D5, 822 (1972).
3. J.J. Vrakking & F.Meyer, Surface Sci. 47, 50 (1975).
4. P.W. Palmberg, Appl. Phys. Lett. 13, 163 (1968).
5. P.M. Hall et al., Surface Sci.62, 1 (1977).

$E_p = 3 \text{ keV}$

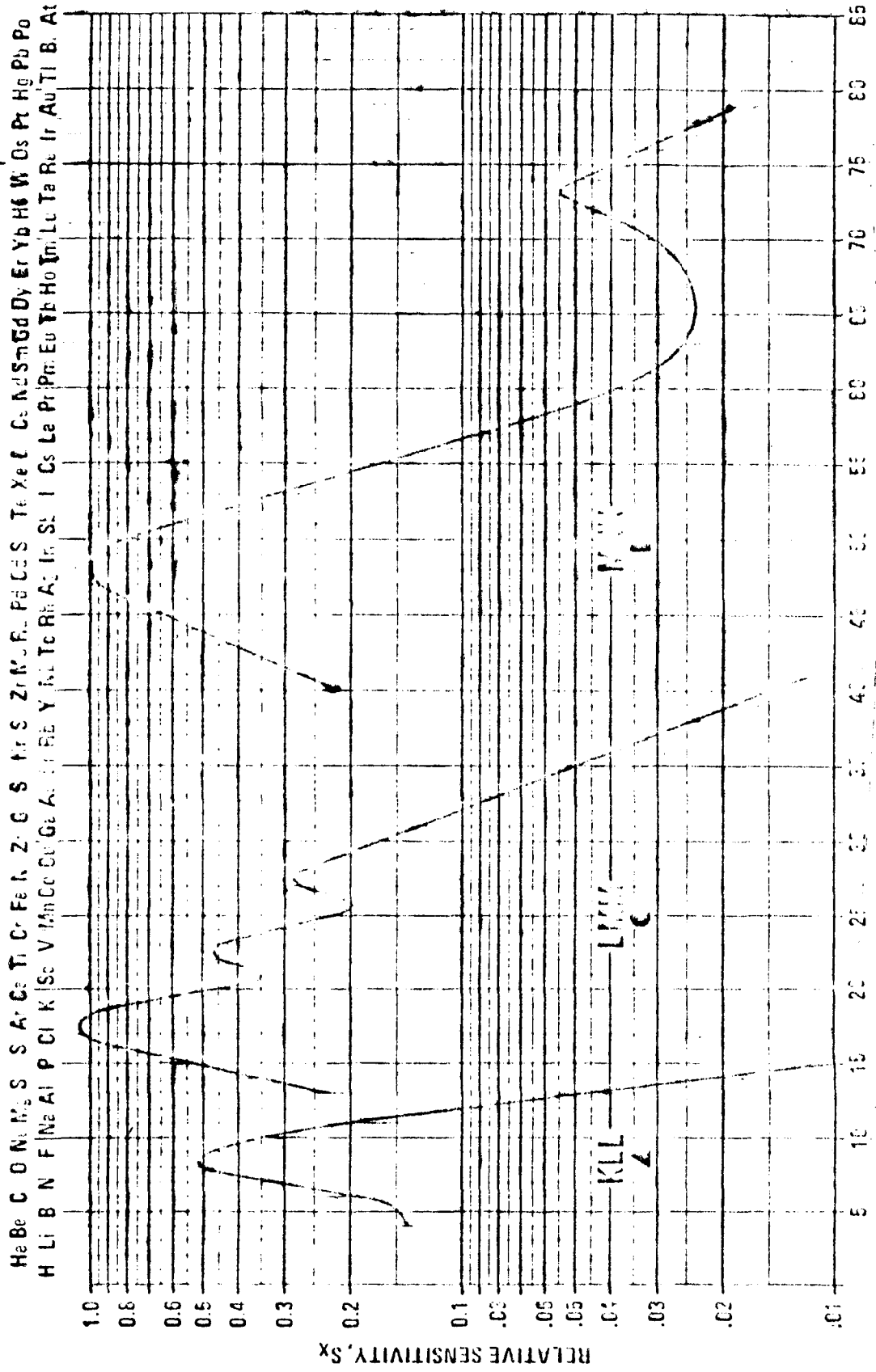


Figura 6

## V - APLICACIONES

La espectrometría Auger ha tenido una enorme cantidad de aplicaciones, en una multitud de campos distintos. En estudios básicos de superficie, se usa normalmente AES para la determinación del grado de limpieza de las superficies. Además, se ha usado esta técnica para el estudio de las etapas iniciales de la oxidación de materiales y para el estudio de segregación de impurezas en superficies.

En el área de ciencia de materiales, AES ha sido usada para estudiar procesos de fractura, corrosión, segregación en bordes de grano, fricción, desgaste, adhesión, efectos del maquinado, etc.

En catálisis, el análisis Auger ha sido usado para estudiar la composición de los catalizadores, los procesos de quimisorción y reacciones superficiales, y mecanismos de desactivación y envenenamiento.

El área donde el uso de AES ha sido mayor es el de la microelectrónica, donde se ha aplicado en todas las etapas de la fabricación de dispositivos. Una de las ventajas de AES en esta área reside en la posibilidad de efectuar análisis puntuales mediante microsondas de electrones.

Referimos al lector a la siguiente literatura para referencias sobre aplicaciones específicas.

### Referencias

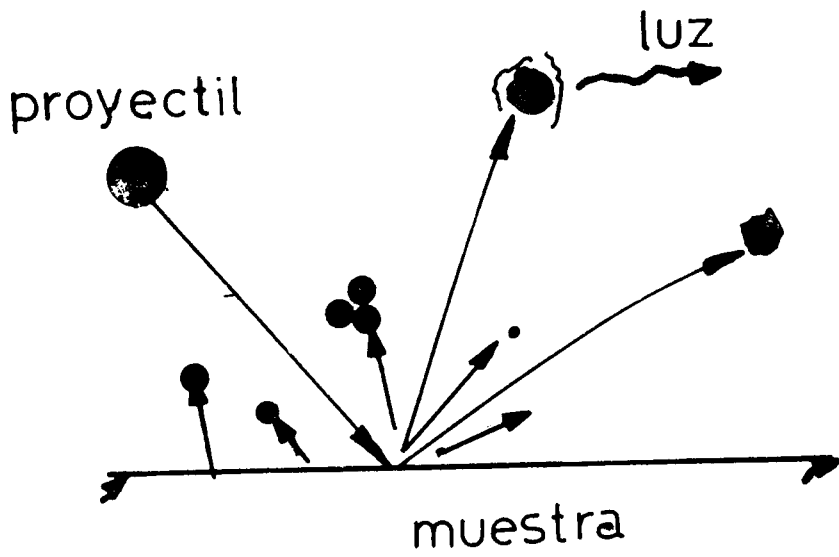
1. A.Joshi, L.E. Davis & P.W. Palmberg, en "Methods of Surface Analysis", ed. A.W. Czanderna (Elsevier, NY, 1975) Cap.V.
2. P.H. Holloway, Adv.Electron. Electron Phys. 54, 241 (1980).
3. J. Le Hericy & J.P. Langeron, Le Vide 36, 37 (1981).

## I - PRINCIPIOS DE BOMBARDEO IONICO DE SOLIDOS

Cuando un proyectil atómico de algunos keV incide sobre un sólido, se producen una gran variedad de efectos secundarios (Fig.1). En primer lugar, el proyectil puede reflejarse o bien ser implantado dentro del sólido. La profundidad de implantación depende del poder de frenamiento, que es la pérdida de energía por unidad de camino recorrido. El poder de frenamiento está originado en dos tipos de colisiones básicamente distintas, elásticas e inelásticas.

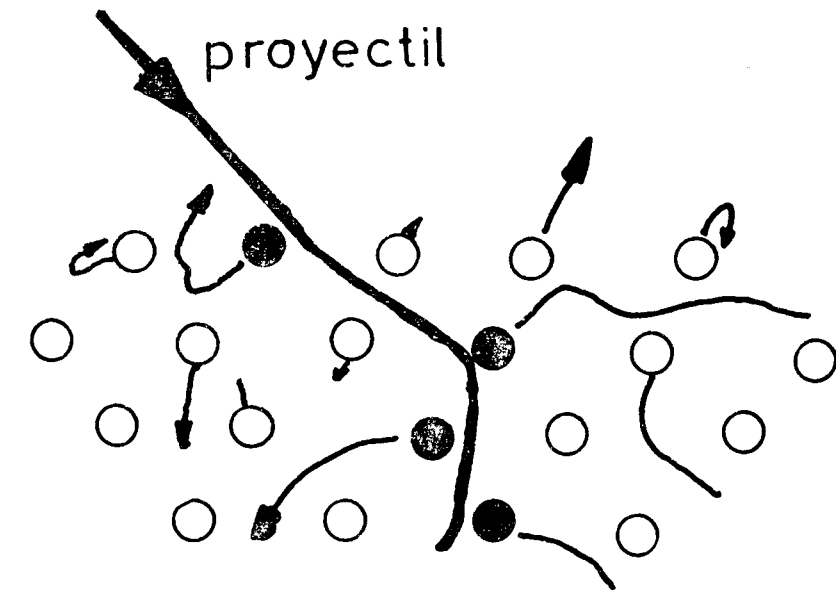
Las colisiones elásticas están gobernadas por el potencial de interacción entre los átomos. A las energías de interés para las técnicas a describir, hay considerable interpenetración de los átomos durante las colisiones. El potencial de interacción, que puede considerarse entonces como puramente repulsivo, es descrito con buena precisión por el modelo de Thomas-Fermi. Dentro de este modelo, suele usarse la aproximación de Moliere, con la que se obtiene buen acuerdo entre cálculos y experimentos de penetración de iones, daño por radiación, erosión iónica, etc.

En las colisiones inelásticas, el proyectil pierde energía en la excitación de electrones del blanco, alguno de los cuales puede ser eyectado del sólido. A bajas velocidades, una buena descripción del sistema colisionante es en términos de orbitales moleculares de la "cuasi-molécula" formada transitoriamente durante la colisión. En el caso general, los electrones se ajustan adiabáticamente al movimiento cambiante de los núcleos, y la colisión es elástica. Durante la colisión, ocurre la promoción de electrones, que es el aumento del número cuántico principal de ciertos orbitales moleculares al disminuir la distancia internuclear. Durante la promoción, ciertos orbitales pueden acercarse mucho en energía, de modo que la pequeña perturbación causada por el movimiento atómico causa la transición. En el caso de sólidos, donde ocurren colisiones múltiples, un átomo puede excitarse en una colisión



- Electrones
- Iones
- Neutrones

1 - Emisión secundaria



- — AR primario
- AR secundario

2 - Cascada de colisiones

y llegar en ese estado a una colisión posterior. De ese modo pueden producirse ciertos procesos inelásticos que no pueden ocurrir en la fase gaseosa, para proyectiles en estado fundamental.

Una estimación aproximada de la importancia de los procesos elásticos e inelásticos se obtiene a través del cociente de la energía del proyectil (en keV) con su masa (en u.m.a.). Si este número es mayor que la unidad, predominan, en general, los procesos inelásticos. En caso contrario, el frenamiento será principalmente por colisiones elásticas.

En un sólido, el proyectil sufre múltiples desviaciones que lo hacen recorrer un camino tortuoso hasta detenerse. En esas colisiones, entrega energía a los átomos del blanco. Si esta energía es menor que la de desplazamiento, se excitan vibraciones de la red; si es mayor, se produce el desplazamiento del átomo del blanco. Este átomo desplazado, llamado átomo de retroceso de primera generación, puede producir nuevos átomos desplazados, si tiene suficiente energía cinética. Estos, a su vez, pueden generar nuevos desplazamientos y así sucesivamente hasta que la máxima energía transferida en una colisión no sea suficiente para poner en movimiento un nuevo átomo del blanco. El conjunto de átomos de retroceso así creado constituye la cascada de colisiones (Fig.2). La interacción de esta cascada de colisiones con la superficie, provoca la eyección de átomos del sólido.

#### Referencias generales

- R.A. Baragiolas, "Principles and Applications of Ion-Induced Auger Electron Emission from Solids", Rad.Effects. 61, 47 (1982).
- R. Behrisch, ed., "Sputtering by Particle Bombardment" (Springer, Berlin, 1981).
- G. Carter & D.G. Armour, "The relationship between vacuum and atomic collisions in solids", Vacuum 30, 1 (80).

- L. Fiermans, J. Vennik & W. Dekeyser, eds., "Electron and Ion Spectroscopy of Solids" (Academic, NY, 1977).
- E. Taglauer & W. Heiland, eds., "Inelastic Particle-Solid Collisions" (Springer, Berlin: 1981).
- N.H. Tolk, J.C. Tully, W. Heiland & C.W. White, etc., "Inelastic ion-surface collisions" (Academic, NY, 1977).

## II - SPUTTERING

Como resultado de la cascada de colisiones se produce daño en los sólidos cristalinos y "sputtering". El fenómeno de pulverización catódica (sputtering) es la eyección de material de la superficie de la muestra, debido a los desplazamientos producidos por el bombardeo iónico (excluye así la eyección por efectos térmicos). Este es uno de los efectos más estudiados de colisiones atómicas en sólidos, debido a su importancia tecnológica en la producción de láminas delgadas, decapado, adelgazamiento y limpieza de materiales, fuentes de iones, micromaquinado, y fusión nuclear.

La medida del sputtering es la tasa o coeficiente de emisión SY, definida como el total de átomos arrancados del blanco por cada ión incidente. La Fig. 1 muestra varias propiedades del sputtering. La dependencia con la energía sigue la del frenamiento por colisiones elásticas, el que crece suavemente con la energía en el rango de los keV. El sputtering tiene un umbral de algunas decenas de eV, que corresponde a la mínima energía requerida para poder desplazar un átomo fuera del sólido. La tasa de sputtering SY es aproximadamente proporcional a la inversa de la energía de sublimación del átomo eyectado. Esta tasa crece con el ángulo de incidencia del proyectil, debido al crecimiento en la densidad de energía entregada a átomos de retroceso. Para ángulos mayores de 60 a 80 grados, SY decrece debido a que aumenta la proporción de átomos que se reflejan del sólido, depositando sólo una fracción de su energía. Como lo indica la figura, la mayor parte de los átomos son arrancados con bajas energías, del orden de los eV. Sin embargo, la distribución de energías decae muy lentamente, con lo que la energía media de los átomos eyectados puede alcanzar más de 100 eV. En las técnicas de análisis de superficie, el sputtering cumple dos funciones importantes. Primero, es el método más universal de limpieza de materiales, compatible con el alto vacío. En este caso se usan haces de

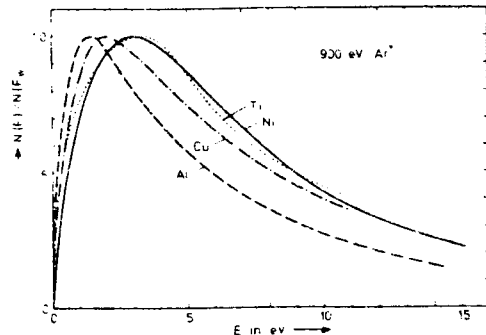
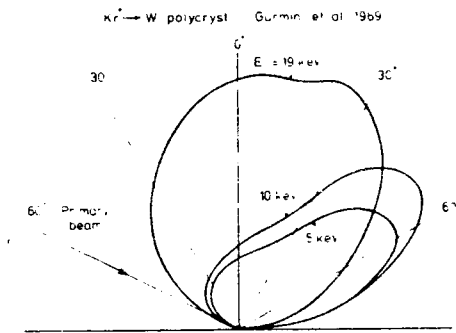
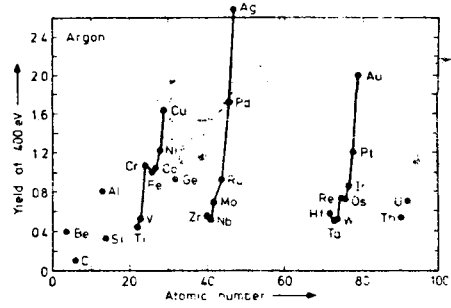
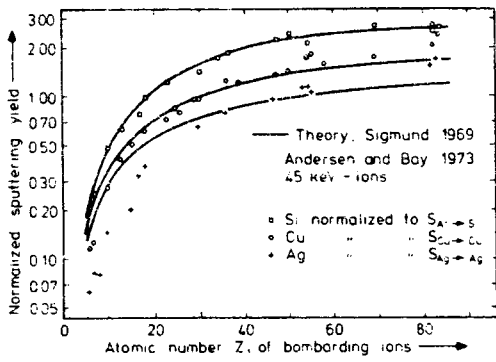
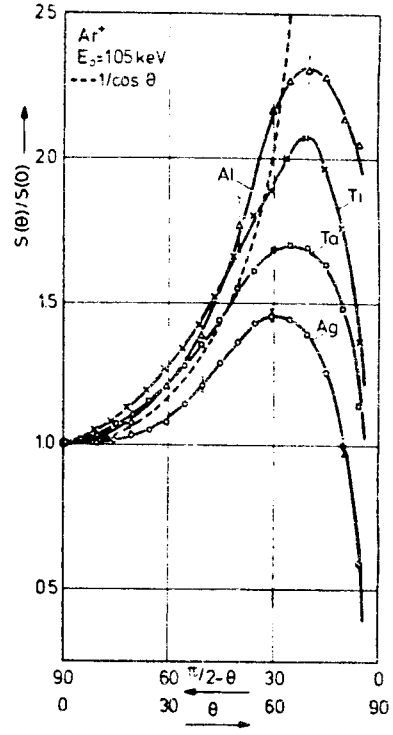
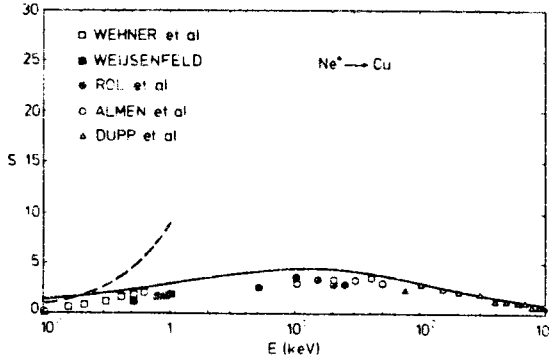
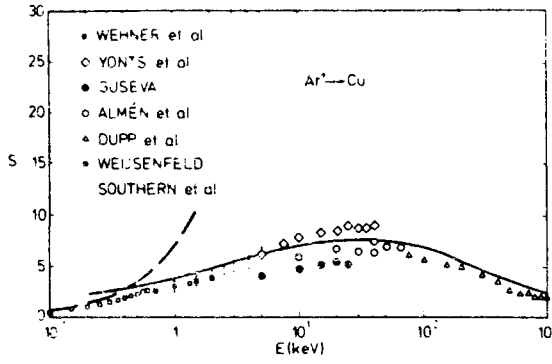


Figura 1 - Sputtering

iones de Argón de algunas decenas de microamperios a energías de algunos cientos de eV hasta algunos keV, con lo que se remueven los óxidos superficiales y la contaminación atmosférica, en unos pocos minutos. Esta técnica tiene efectos secundarios indeseados, como el daño, la creación de rugosidad superficial, y la alteración de la composición de la muestra.

Los dos primeros efectos se minimizan usando las energías más bajas posibles. El efecto de la variación de la concentración es debido al sputtering preferencial de un componente de la muestra con respecto a otro. Puede minimizarse eligiendo cuidadosamente el tipo de proyectil, su energía y su ángulo de incidencia.

Para la medición de perfiles de profundidad (usando XPS, AES, SIMS, etc.), se "decapa" la muestra con un haz de iones de densidad de corriente uniforme. La velocidad de decapado es:

$$V = 0.06 SY J A / \rho \quad (\text{Armstrongs/min})$$

donde A es la masa molecular del blanco (g/mol),  $\rho$  la masa específica (g/cm<sup>3</sup>) y donde J se mide en  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Se intenta que la erosión sea uniforme buscando que el haz sea uniforme sobre la zona de análisis. Esto se consigue usando un haz de gran área o barriendo un haz pequeño en forma homogénea sobre la muestra. Aún así, el haz no remueve espesores uniformes en la superficie. Esto se debe en parte a la naturaleza estadística del proceso de sputtering. Para muestras policristalinas, la no uniformidad se debe también a la variación de SY con la estructura cristalina, orientación y topografía de cada grano.

Un factor que debe tenerse en cuenta en algunos casos es la presencia de átomos del proyectil que quedan implantados dentro del sólido. El bombardeo iónico en muestras compuestas produce otros cambios indeseables. Debido a las diferencias de masas entre los distintos componentes, las colisiones transfieren distintas cantidades promedio de energía. Esto, junto con diferentes energías de unión superficial, produce el sputtering diferencial para cada componente. Además, en la

cascada de colisiones se produce una mezcla espacial de las distintas componentes, que altera el perfil inicial de concentración. A este mecanismo se le suma el de difusión promovida por el bombardeo iónico, dependiendo el efecto de las características del bombardeo, del tipo de material y de su temperatura.

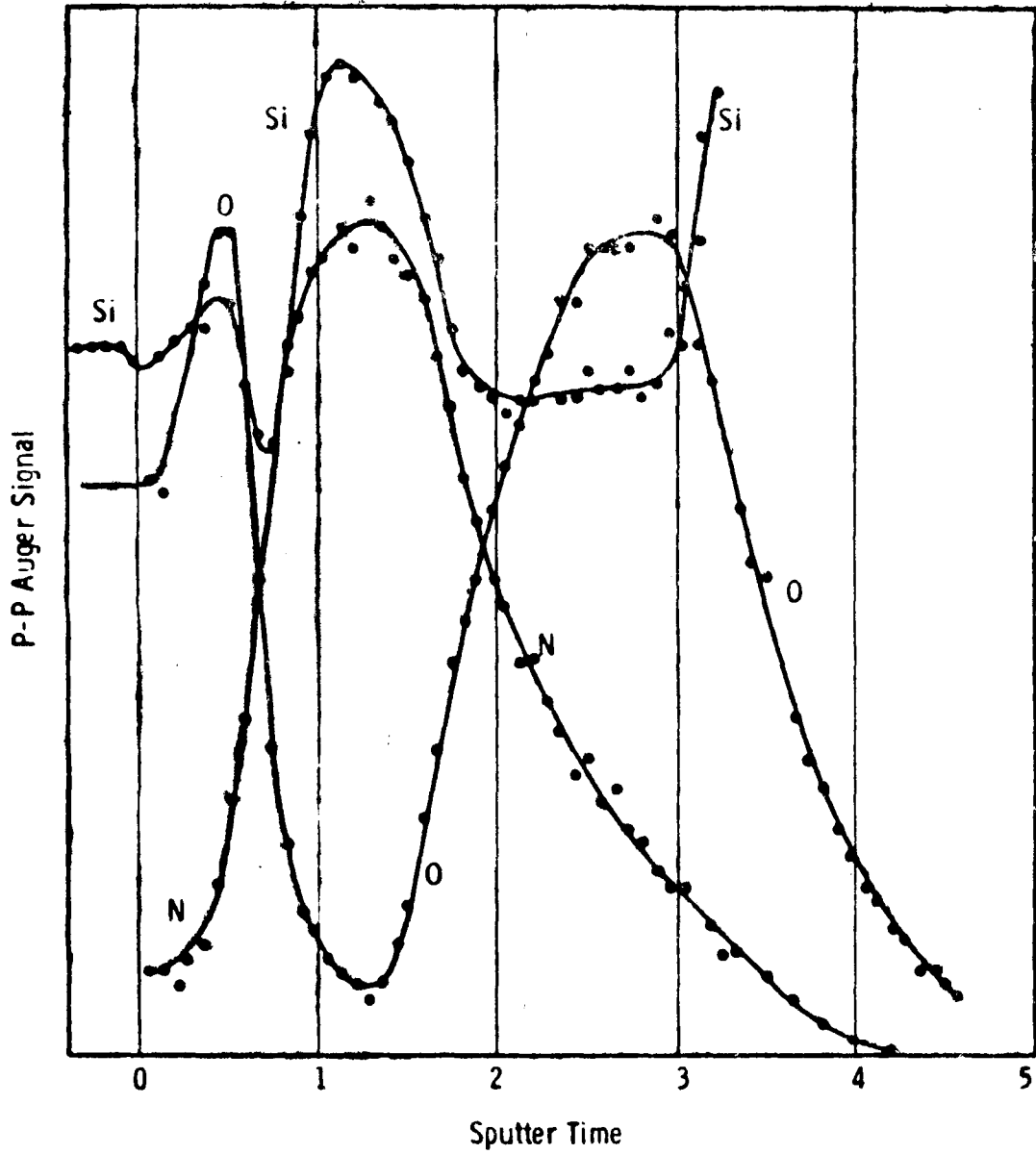
Estos efectos aún no son bien comprendidos pues su importancia relativa depende fuertemente de la muestra y de las condiciones de irradiación /1,2/. Sin embargo, se han encontrado recientemente guías generales para minimizarlos. Un parámetro que sirve para medir la eficiencia del decapado iónico, con la simultánea minimización del mezclado por bombardeo es:

$$E_f = SY(E)/E$$

ya que el mezclado se puede suponer a priori proporcional al número total de átomos desplazados, el que es aproximadamente proporcional a la energía del proyectil. Así se obtiene que la energía de bombardeo óptima para átomos de Ar está entre 0.2 y 2 keV.

Una mayor optimización se encuentra para ángulos de incidencia fuera de la normal. De ese modo aumenta SY mientras que el número total de desplazamientos baja levemente debido a la fracción de energía que no queda en el sólido por la reflexión de proyectiles y la emisión de átomos rápidos de retroceso de primera generación, que escapan sin generar una completa cascada de colisiones.

Las máximas resoluciones en profundidad se obtienen para energías de impacto menores de 2 keV, y pueden ser del orden de 10 a 50 Armstrongs, dependiendo del material y del espesor removido. En la práctica, el sputtering es útil para obtener perfiles de concentración hasta espesores del orden del micrón. La figura 2 muestra un análisis típico en profundidad usando AES.



Depth Profile of  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$

Figura 2

## Referencias

1. G.K. Wehner, en "Methods of Surface Analysis", ed. A.W. Czanderna (Elsevier, Amsteden, 1975), Cap.I.
2. H.H. Andersen. Appl. Phys. 18, 131, 1979.

### III - CAMBIO DE CARGA EN SUPERFICIES

Los iones eyectados del sólido por procesos de reflexión o de sputtering son usados en las técnicas de ISS y SIMS que discutiremos más adelante. La posibilidad de análisis cuantitativo de estas técnicas depende de nuestra habilidad de comprender un factor clave. Esta es la probabilidad de transferencia de electrones que ocurre entre una superficie y un ion o átomo excitado a bajas velocidades. Los principales procesos que han sido identificados, los ilustramos en los diagramas de la Fig. 1, donde se muestran las energías electrónicas para una distancia particular entre el ion y la superficie /1/.

a) indica la neutralización resonante (RN) a un estado excitado del átomo neutralizado que yace debajo del nivel de Fermi, y donde un electrón pasa por efecto túnel del nivel lleno del sólido al nivel excitado que tiene la misma energía. Este proceso también puede ocurrir al estado fundamental, si este yace opuesto a la banda llena del sólido. Si la energía del agujero con respecto al nivel de vacío es mayor que dos veces la función trabajo, se puede producir emisión de electrones por procesos Auger dentro de la banda.

b) muestra el proceso de ionización resonante (RI) que puede ocurrir para un átomo cerca de una superficie, si posee electrones en un nivel opuesto a la banda vacía del sólido.

c) muestra otro proceso resonante donde el electrón proviene de un nivel interno de un átomo superficial. El agujero resultante puede decaer por un proceso Auger con la participación de dos electrones de la banda de valencia.

Una segunda categoría de procesos involucra transiciones Auger de dos electrones en el primer paso. En la neutralización Auger (AN) indicada en el Fig. 1d, ocurre una transición por efecto túnel de un electrón del sólido al nivel fundamental atómico; la energía así liberada es llevada por otro electrón de valencia. Este electrón puede ser eyectado al vacío

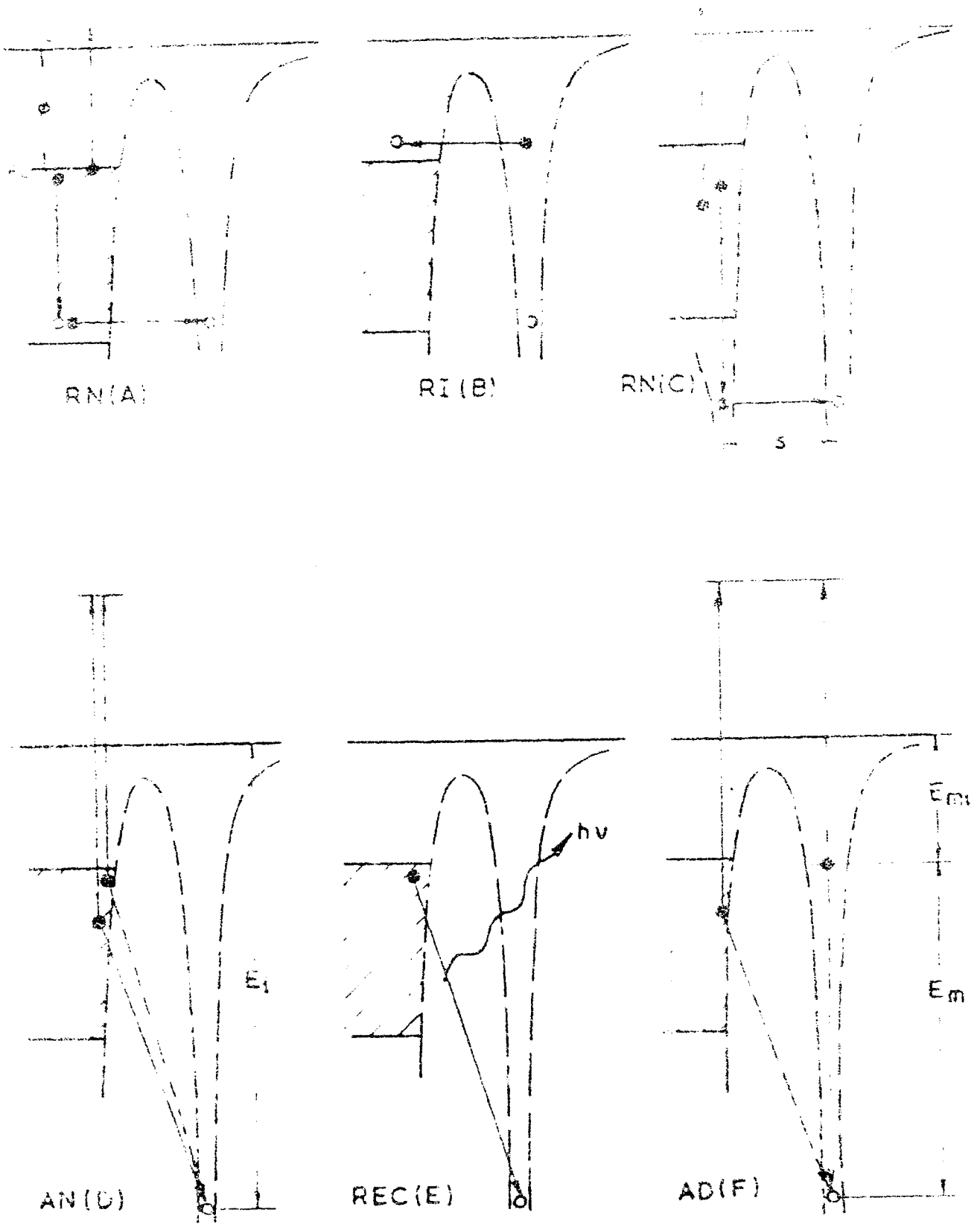


Figura 1

si tiene la dirección correcta y si la energía de recombinación del ión es mayor que dos veces la función trabajo. El proceso competitivo de captura electrónica radiativa e) (REC) es tan lento que la AN domina completamente el decaimiento. El estudio de los electrones Auger producidos en AN ha evolucionado en un técnica apta para el estudio de la estructura electrónica de sólidos en la región "externa" a la superficie /1/. Esta técnica es conocida con el nombre de INS (Ion neutralization spectroscopy).

Finalmente, la Fig. 1f muestra el proceso de desexcitación Auger para átomos excitados cerca de la superficie, que puede resultar en eyección electrónica si la energía de excitación excede la función trabajo del sólido.

Los procesos de cambio de carga en superficies aisladoras dejan cargas superficiales no balanceadas que pueden dar lugar a la difusión de impurezas /2/. Este efecto puede falsear el análisis hecho con SIMS, ISS u otras técnicas que usan el bombardeo iónico para obtener perfiles de profundidad. Debido a la naturaleza local de la carga superficial, el efecto no puede suprimirse bañando a la muestra con electrones de baja energía. En estos casos, la solución debe buscarse neutralizando el haz iónico incidente en una cámara de gas auxiliar.

La probabilidad de neutralización en superficie ha sido estudiada teóricamente para el caso de neutralización resonante y neutralización Auger. Para una partícula que es eyectada del sólido, esta probabilidad se escribe como:

$$P_0 = \exp(-A/av) = \exp(-v_c/v)$$

donde A representa una probabilidad de transición por unidad de tiempo, a mide la extensión de las funciones de onda del electrón en la superficie y en el átomo, y v es la componente de la velocidad del ion perpendicular a la superficie. Como era de esperar, la probabilidad de supervivencia aumenta a medida que disminuye el tiempo de permanencia del ion cerca de la superficie.

La velocidad característica para iones reflejados en ISS ha sido estimada en  $v_c \sim 10^6$  cm/s. Para el caso c) descrito en la Fig. 1, de neutralización resonante desde niveles internos, el proceso de transferencia de carga es similar al estudiado en colisiones de cambio de carga entre átomos libres. En estos casos, se observan oscilaciones de  $P_0$  con la velocidad del proyectil. La amplitud, período (en velocidades) y atenuación de estas oscilaciones, dependen de los detalles de la variación de los niveles electrónicos con la distancia interatómica /3/.

#### Referencias

1. R.A. Baragiola, "Principles and Applications of Ion-Induced Auger Electron Emission from Solids", Rad. Effects. 61, 47 (1982).
2. D.V. McCaughan & R.A. Kushner, "Impurity-movement problems in analysis methods using particle bombardment", en P.F. Kane & G.B. Larrabee, eds., Characterization of Solid Surfaces (Plenum, NY, 1974).
3. T.W. Rusch & R.L. Erickson, "Oscillatory scattered ion yields in low energy ion-surface scattering", en "Inelastic ion-surface collisions", ed. por N.H. Tolk et al. (Academic, NY, 1977) p.75.

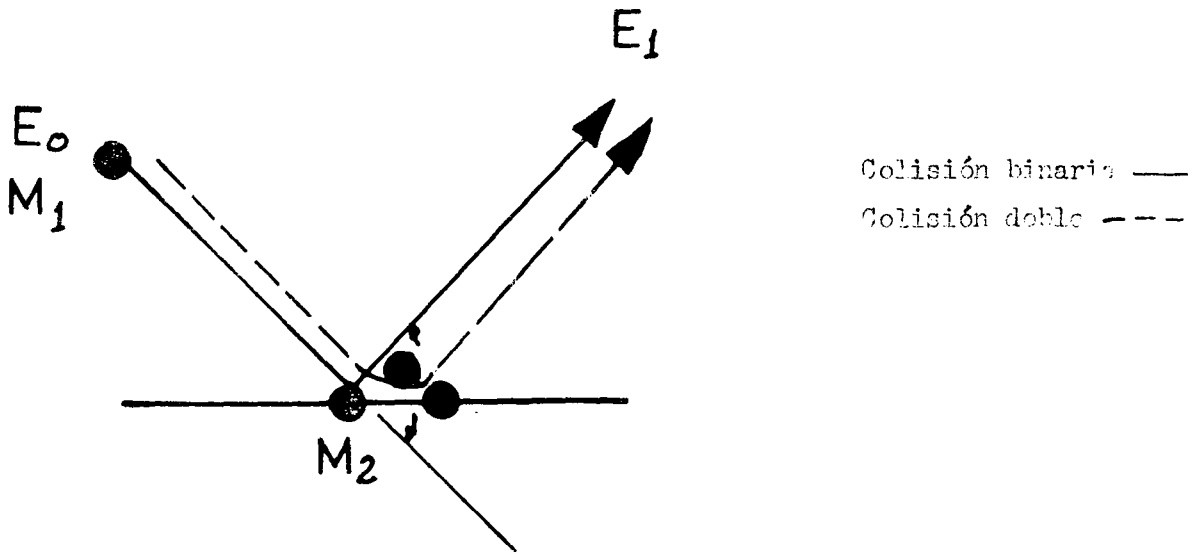
#### IV - ESPECTROCOPIA DE IONES REFLEJADOS

##### 1. PRINCIPIOS

La espectroscopía de iones reflejados de superficies (ISS - "ion-scattering spectroscopy") es una de las técnicas de análisis que más apropiadamente puede llamarse "de superficies", ya que prácticamente toda la información que suministra es de la capa superficial de átomos. ISS permite conocer la composición de la superficie, no sólo en cuanto a las especies de los átomos superficiales, sino también detalles de su disposición geométrica. La técnica se basa en bombardear la muestra con iones monoenergéticos de baja energía (0.3-5 keV) y de tipo definido, y analizar en energías los iones reflejados en un ángulo definido (60-150 grados) (Fig. 1.1). Dado que en buena aproximación, la reflexión puede considerarse como producida por colisiones elásticas individuales entre el proyectil y uno de los átomos de la superficie, se pueden aplicar simples consideraciones cinemáticas para determinar la masa del átomo en la superficie, a partir de la energía del ion reflejado. Un proyectil de masa  $M_1$  y energía  $E_0$ , dispersándose en un ángulo  $\theta$  con un átomo blanco de masa  $M_2$  ( $M_2 > M_1$ ) tendrá una energía final  $E_1$  dada por:

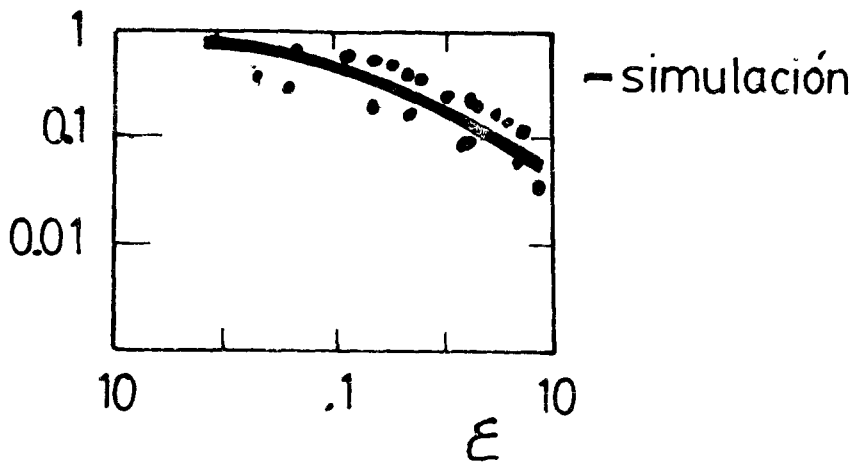
$$E_1/E_0 = \left[ \frac{M_1^2}{(M_1 + M_2)^2} \left\{ \cos^2 \theta \pm \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} - \sin^2 \theta \right\}^{1/2} \right]^2 \quad (1.1)$$

La energía final es independiente del potencial de interacción entre los átomos, pero el número de dispersados depende de este potencial, a través de la sección eficaz de dispersión. La ecuación 1.1 muestra que la masa del blanco puede ser determinada a partir de la energía del ion reflejado. El valor mínimo de  $M_2$  que permite la reflexión a un ángulo  $\theta$  en



$$\frac{E_1}{E_0} = \left( \frac{M_1}{M_1 + M_2} \right)^2 \left\{ \cos \theta \pm \left[ \left( \frac{M_1}{M_2} \right)^2 - \sin^2 \theta \right]^{1/2} \right\}^2$$

Figura 1.1



Probabilidad de reflexión vs.  $E = a E_Y / Z_1 Z_2 e^2$

Figura 1.a.1

una colisión binaria, está dado por:

$$M_2 \text{ (min)} = M_1 / \text{sen } \theta \quad (1.2)$$

Para condiciones de análisis típicas,  $\theta \sim 90^\circ$ ,  $M_2 \text{ (min)} \sim M_1$ .

#### 1A - PROBABILIDAD DE REFLEXION

El número de partículas dispersadas en el ángulo  $\theta$  está dado por:

$$I = I_0 N_i (d\sigma/dE_1) S P(v_i) d\Omega \quad (1a.1)$$

donde  $I_0$  es el flujo de proyectiles,  $N_i$  la densidad superficial de átomos del tipo  $i$  y  $d\sigma/dE_1$  la sección eficaz para la colisión que lleva la energía final, en un rango  $dE_1$  alrededor de  $E_1$  y que corresponde a la dispersión en un ángulo sólido  $d\Omega$ .  $S$  es un parámetro que da cuenta de la sombra (apantallamiento) que los átomos superficiales pueden hacerse entre sí. La función  $P(v_i)$  representa a la fracción de partículas que se reflejan (con velocidad  $v_i$  perpendicular a la superficie) como iones y pueden, por lo tanto, ser analizadas por medios electrostáticos o magnéticos. En caso de usar un espectrómetro de energías por tiempo de vuelo, que permite analizar las energías de átomos neutros reflejados,  $P = 1$ .

La probabilidad total de reflexión se puede determinar por experimentos que miden la magnitud complementaria: la probabilidad de atrapamiento en experimentos de implantación de iones. La Fig. 1a.1 muestra cómo la probabilidad de reflexión total para incidencia normal de iones livianos, crece al disminuir la energía del proyectil. Aquí se ha medido a la energía en unidades reducidas  $aE_1/Z_1Z_2e^2$ , donde  $a$  es la longitud de a-

A

$$\frac{M_2}{\Delta M_2} = \frac{E_1}{\Delta E_1} g(A, \theta) ; A > 1$$

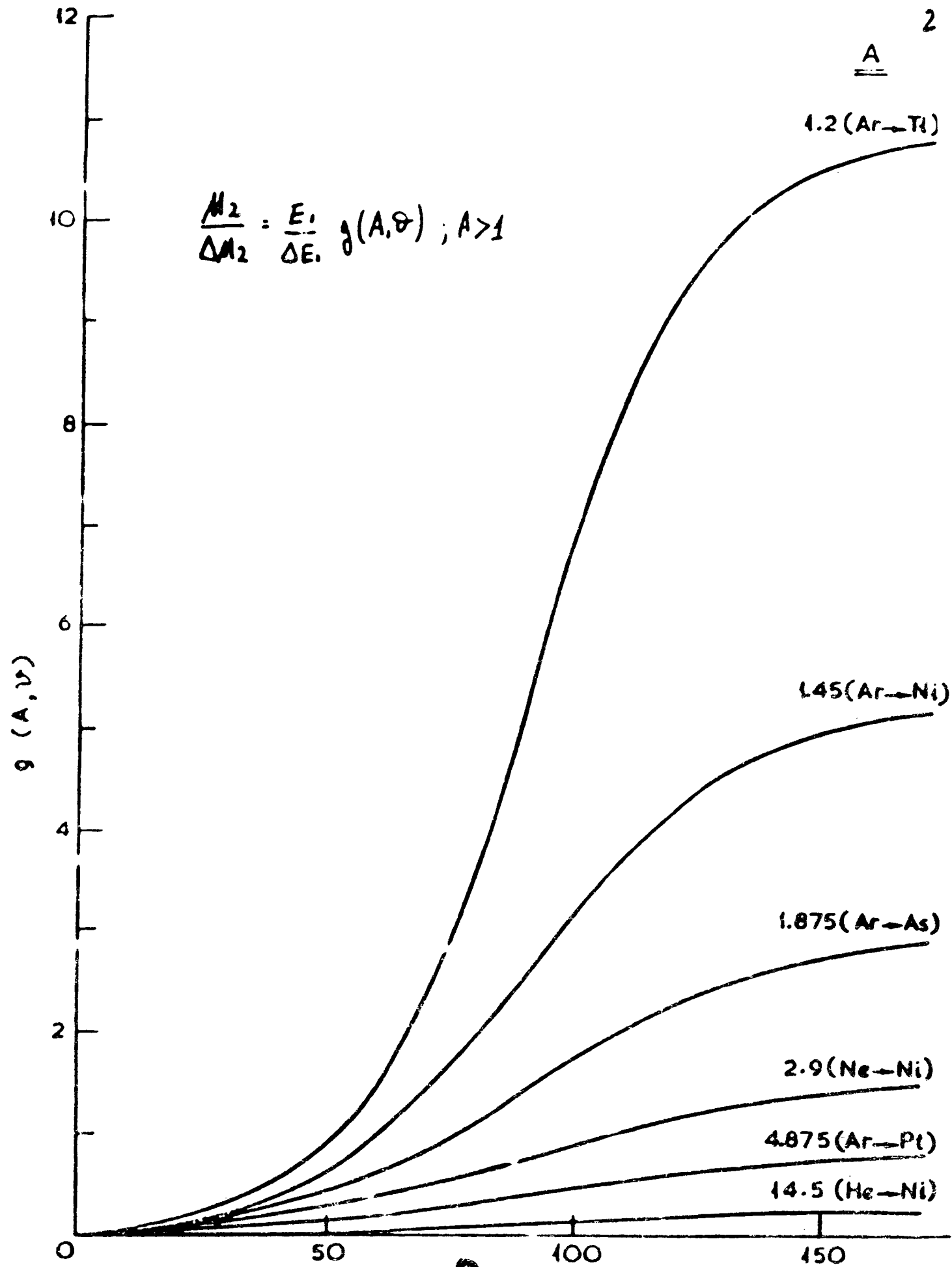


Figura 1.e.1

antallamiento del potencial entre átomos de número atómico  $Z_1$  y  $Z_2$ , y donde  $E_r$  es la energía en el centro de masas. El acuerdo es razonable entre experimentos y simulaciones por computadora.

La Figura 1a.2 muestra espectros de energía para distintos iones reflejados de sólidos. En el caso de hidrógeno, se observa una energía máxima, que corresponde a reflexión en la superficie, y un continuo hacia bajas energías, que corresponde a iones que han penetrado en el blanco, perdiendo energía antes de salir. Para iones más pesados, las secciones eficaces de dispersión elástica son tan grandes que atenúan fuertemente el flujo reflejado, para iones que han penetrado el sólido. Este fenómeno, juntamente con la mayor probabilidad de neutralización para partículas que provienen del interior, contribuyen a formar un nítido pico superficial. Estudios de espectros ISS a varios ángulos de incidencia y observación, en superficies cristalinas, han mostrado que la probabilidad de reflejarse como ion, en la segunda capa atómica, es de a lo sumo unos pocos %. De este modo, ISS es, de entre las técnicas más usuales de análisis de superficies, la que provee información menos afectada por el seno del material.

## 1.B - NEUTRALIZACION

La probabilidad de neutralización es el parámetro menos conocido en ISS. Como hemos visto, esta probabilidad está dada aproximadamente por  $P(v_i) = \exp(-v/v_i)$ , con lo que la proporción de partículas que se reflejan como iones aumenta con la energía del proyectil. Este efecto actúa así en forma opuesta a la reflexión total, que vimos que disminuía para energías crecientes (Fig. 1b.1).

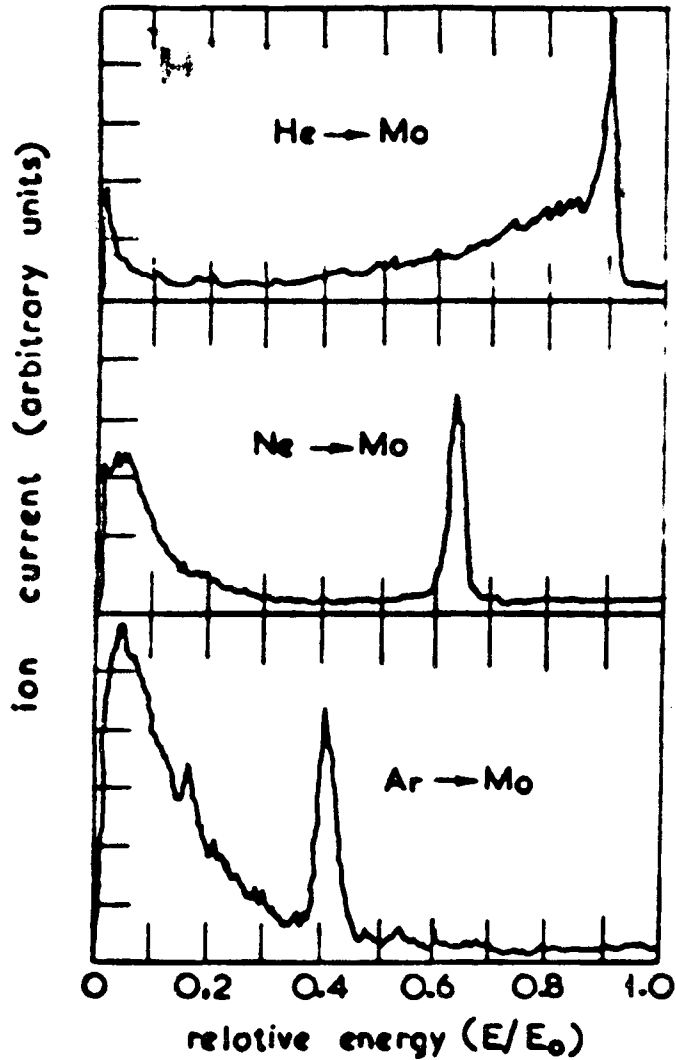


Fig. 1  
1a.2 Energy distributions of positive ions ejected from polycrystalline Mo by 4.8 keV  $\text{He}^+$ ,  $\text{Ne}^+$ , and  $\text{Ar}^+$  primary ions. The scattering angle was  $90^\circ$ .

Recientemente se han comenzado a realizar estudios con iones alcalinos, lo que muestran una probabilidad de neutralización ( $\sim .3$  para  $\text{Li}^+$ ,  $\sim .01$  para  $\text{K}^+$ ) en general mucho menor que para iones de gases nobles ( $\sim 90-99\%$ ). Este efecto era esperado porque el potencial de ionización de átomos alcalinos es menor que la función trabajo de la mayoría de los sólidos, lo que inhibe la neutralización resonante desde la banda de valencia y favorece la ionización resonante a la banda de conducción.

#### 1.6 - DISPERSION MULTIPLE

La ecuación 1.1 es usualmente válida para proyectiles de He, para ángulos de incidencia y reflexión no muy apartados de la normal a la superficie. Para proyectiles más pesados, como Ne, Ar y los álkalis, los experimentos suelen mostrar evidencia de colisiones múltiples. Con el uso de proyectiles alcalinos, cuyos espectros de energía de iones reflejados están muy poco influenciados por la neutralización, ha sido posible recientemente obtener mayor información sobre colisiones múltiples. Esto permite esperar muchas aplicaciones futuras sobre microestructura y vibraciones térmicas en la superficie.

Un fenómeno importante en interacciones elásticas, ion-superficie es la existencia de "conos de sombra". Estos están formados por los átomos del blanco e impiden colisiones con pequeños parámetros de impacto para otros átomos situados detrás (Fig. 1c.1). La existencia de este efecto permite el análisis estructural de superficies hasta energías de impacto de algunos MeV. A bajas energías, los conos de sombra son muy grandes. En el caso de iones de He de 600 eV sobre Ni, el radio del cono de sombra

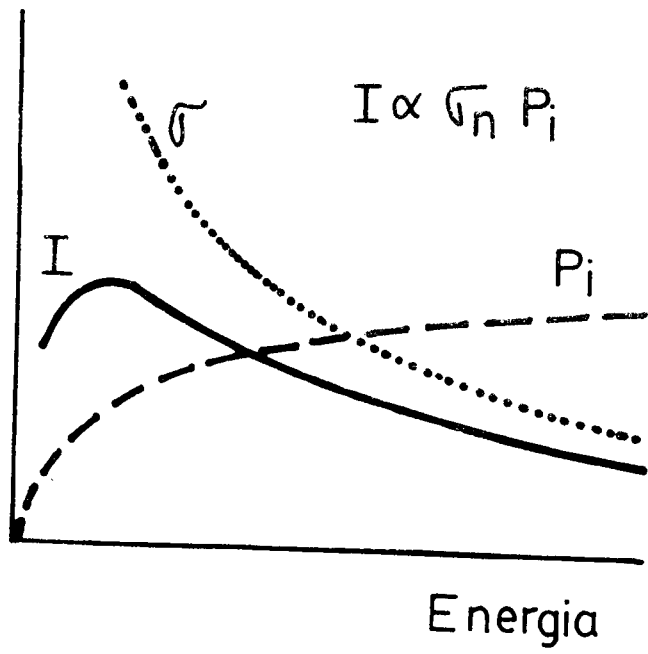


Figura 1.b.1

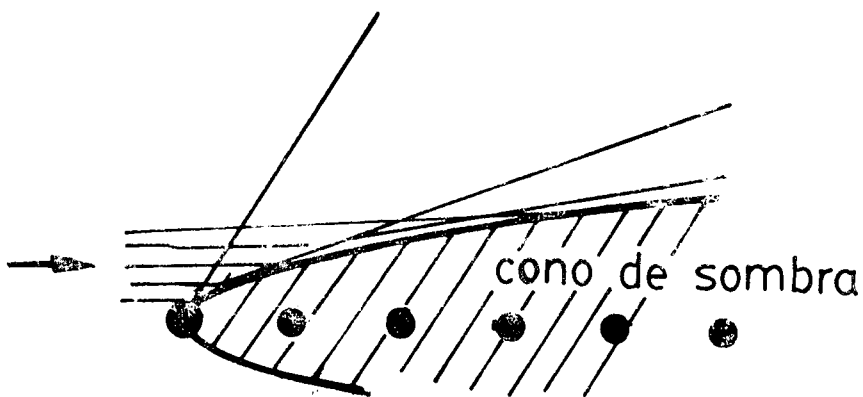


Figura 1.c.1

es de  $\sim 1.4$  Armstrongs, a una distancia de una capa atómica (3.22 Armstrongs) detrás del primer átomo. La consecuencia visible de la existencia del cono de sombra es la anisotropía en la reflexión en superficies con adsorbatos (Fig. 1c.2).

El fenómeno de colisiones múltiples, que se desea evitar en el análisis de composición, pone un límite inferior en la energía del proyectil, que depende de la geometría experimental y la combinación proyectil/blanco, y es del orden de algunos cientos de eV.

Para estudios de estructuras, donde la información está dada por la energía del ion reflejado en colisiones correlacionadas, se busca aumentar la probabilidad de dispersión múltiple disminuyendo el ángulo de reflexión. La información estructural sobre correlación de pares se obtiene de comparar espectros de energías medidos, con simulaciones numéricas para configuraciones propuestas para la superficie. Esto constituye una metodología similar a la empleada en la técnica de difracción de electrones lentos (LEED). La dificultad principal en estos estudios en ISS radica en la complejidad de las simulaciones numéricas, y en el poco conocimiento actual sobre el efecto de la trayectoria del proyectil en la probabilidad de su neutralización.

#### 1.D - RESOLUCION EN MASAS

A partir de la simple relación (1.1) puede determinarse la resolución en masas de la técnica, en función de la relación de masas blanco/proyectil  $A = M_2/M_1$ , del ángulo de reflexión  $\theta$  y del ancho relativo del

pico de iones reflejados,  $E/\Delta E$ :

$$M_2 / \Delta M_2 = g(A,B) E / \Delta E \quad (1d.1)$$

En la Figura 1e.1 mostramos la función  $g$ , calculada para distintos valores de  $A$ , en función del ángulo de reflexión. Allí puede observarse que la resolución aumenta con la masa del proyectil y el ángulo de reflexión. El ancho de los picos depende de otros factores, además de la resolución angular y en energías del espectrómetro. Estos factores son las fluctuaciones en la pérdida de energía inelástica, la dispersión múltiple y la agitación térmica. En la práctica, para ángulos de reflexión mayores que 90 grados, la resolución en masas está limitada a  $\sim 20-30$ , de modo que por ejemplo, no pueden separarse las señales de Cu y Zn en una aleación de estos metales.

## 2. INSTRUMENTAL

Mostramos un equipo para ISS en la figura 2.1. El haz primario es producido por una fuente de iones de bombardeo electrónico, la que produce iones con una dispersión de  $\sim 1$  eV en energías. El haz es luego enfocado con lentes electrostáticas y analizado en masas pasándolo a través de un campo magnético (no en el caso mostrado del equipo comercial 3 M). El análisis en masas es necesario pues la existencia de contaminantes daría picos espúreos en el espectro de energías. El haz es luego colimado dentro de  $\sim 1$  grado y dirigido sobre la muestra. Es conveniente que la cámara que contiene la fuente de iones sea bombeada por separado de la cámara principal, y que la conexión entre éstas sea una alta impedancia de vacío. De este modo se minimizan los efectos nocivos de alta presión sobre

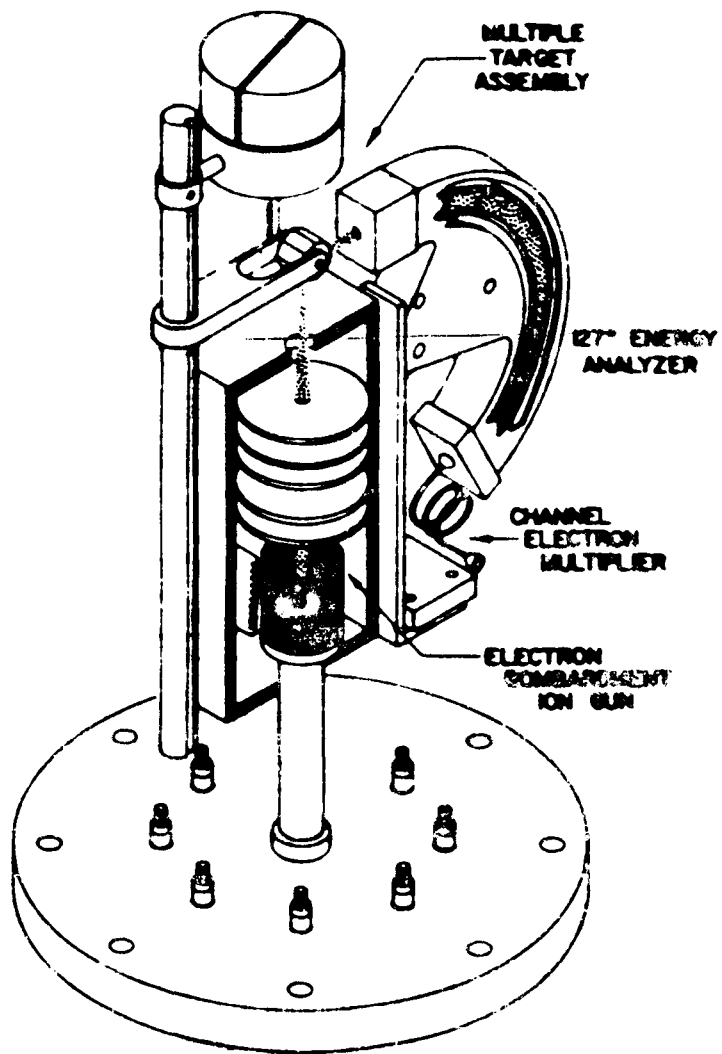


FIG. 2.1

Fig. 2.1

la muestra, el espectrómetro, y el detector de iones.

Los iones reflejados a un ángulo definido, son analizados en su energía por un analizador electrostático. En estos casos se usan deflectores análogos a los que ya han sido descritos para espectroscopía electrónica, con dos diferencias básicas: los potenciales aplicados deben invertirse para los iones positivos y es necesaria una mayor colimación angular de las partículas a analizar. Aquí no son de consideración los mismos parámetros de transmisión que se buscan maximizar en XPS o en AES, donde es deseable el mayor ángulo sólido compatible con la resolución (fijada en parte por el diafragma de entrada). En ISS, el ángulo de reflexión debe estar muy bien definido para asegurar una razonable resolución en masas. Los analizadores comunes en ISS son los de sector esférico o cilíndrico. Los iones son detectados por un multiplicador de iones a canal continuo, cuya eficiencia crece fuertemente con la energía del ion.

Dado que la mayoría de las partículas reflejadas son neutras, es de interés un método para analizar a éstas en energías. Esto se logra pulsando el haz de iones primarios por medio de placas deflectoras, y midiendo el tiempo de arribo de los átomos al detector. El tiempo de tránsito  $t$  está dado por:

$$t = L/v = 23 \text{ ns } L \text{ (cm) } \left[ M \text{ (amu)}/E \text{ (keV)} \right]^{1/2}$$

donde  $L$  es la longitud de vuelo,  $v$  la velocidad del átomo,  $M$  su masa, y  $E$  su energía cinética. La resolución temporal de los pulsos de salida de un multiplicador de electrones es de  $\sim 10$  ns, con lo que la resolución en energías será, suponiendo un haz primario monoenergético y una perfecta colimación:

$$\Delta E/E = 2 dt/t \sim 2 dL/L + L^{-1} (E/M)^{1/2} = L^{-1} [2dL + (E/M)^{1/2}]$$

donde  $dL$  es la imprecisión debida al tamaño finito del haz y la geometría del detector. La resolución aumenta así con las dimensiones lineales del espectrómetro. Para valores típicos:  $dL \sim 0.5\text{cm}$ ,  $E \sim 1\text{keV}$ ,  $M > 4$ , no es importante el término debido al detector, y  $\Delta E/E \sim 2dL/L$ . En este caso se obtiene, para una longitud típica  $L \sim 50\text{cm}$ , una resolución del 2%, la cual es aceptable para análisis.

### 3. APLICACIONES

La técnica de ISS es particularmente útil en estudios de adsorción. Para este uso, su sensibilidad es comparable a AES, pero posee la ventaja de detectar sólo la última capa, en vez de 2 ó 3 como en AES, y de poder dar información estructural.

La figura 3a.1 muestra la gran discriminación de ISS contra las capas atómicas ubicadas debajo de la superficie. Allí se indica, para la oxidación de Ni (111), la variación de las señales de Ni y de O obtenidas por ISS y AES. El resultado de ISS muestra un decremento en la señal del sustrato a medida que aumenta la exposición, debido a que los átomos son apantallados por el oxígeno adsorbido. Por otra parte, AES no muestra ninguna variación en la señal del Ni, a pesar de que el máximo cubrimiento por oxígeno en este experimento alcanza a 2/3 de una monocapa atómica.

Debido a la naturaleza clásica de las trayectorias de los iones reflejados, se puede hacer uso del efecto ya indicado de sombra de átomos en la superficie (para ángulos fuera de la normal), para estudiar la ubi-

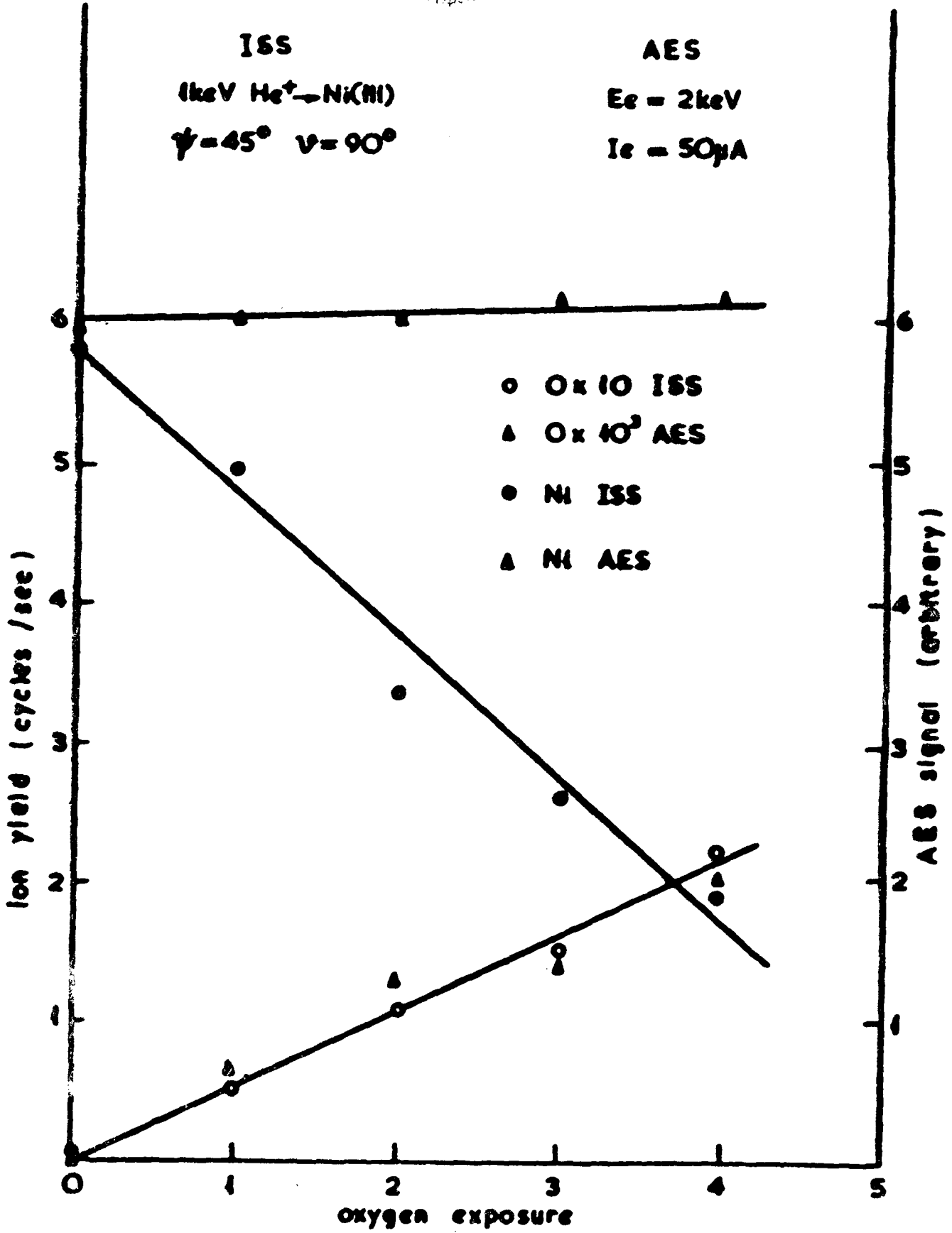


Figura 3.a.1

cación cristalográfica de los átomos adsorbidos. Esto lo describimos gráficamente en la Fig. 3a.2, donde se muestran resultados de un experimento dirigido a determinar la posición del azufre segregado al calentar una muestra de cobre monocristalina.

La técnica de ISS ha sido aplicada también al análisis de fracturas de aceros, de películas delgadas, en la catálisis y en distintos aspectos de la tecnología de dispositivos semiconductores.

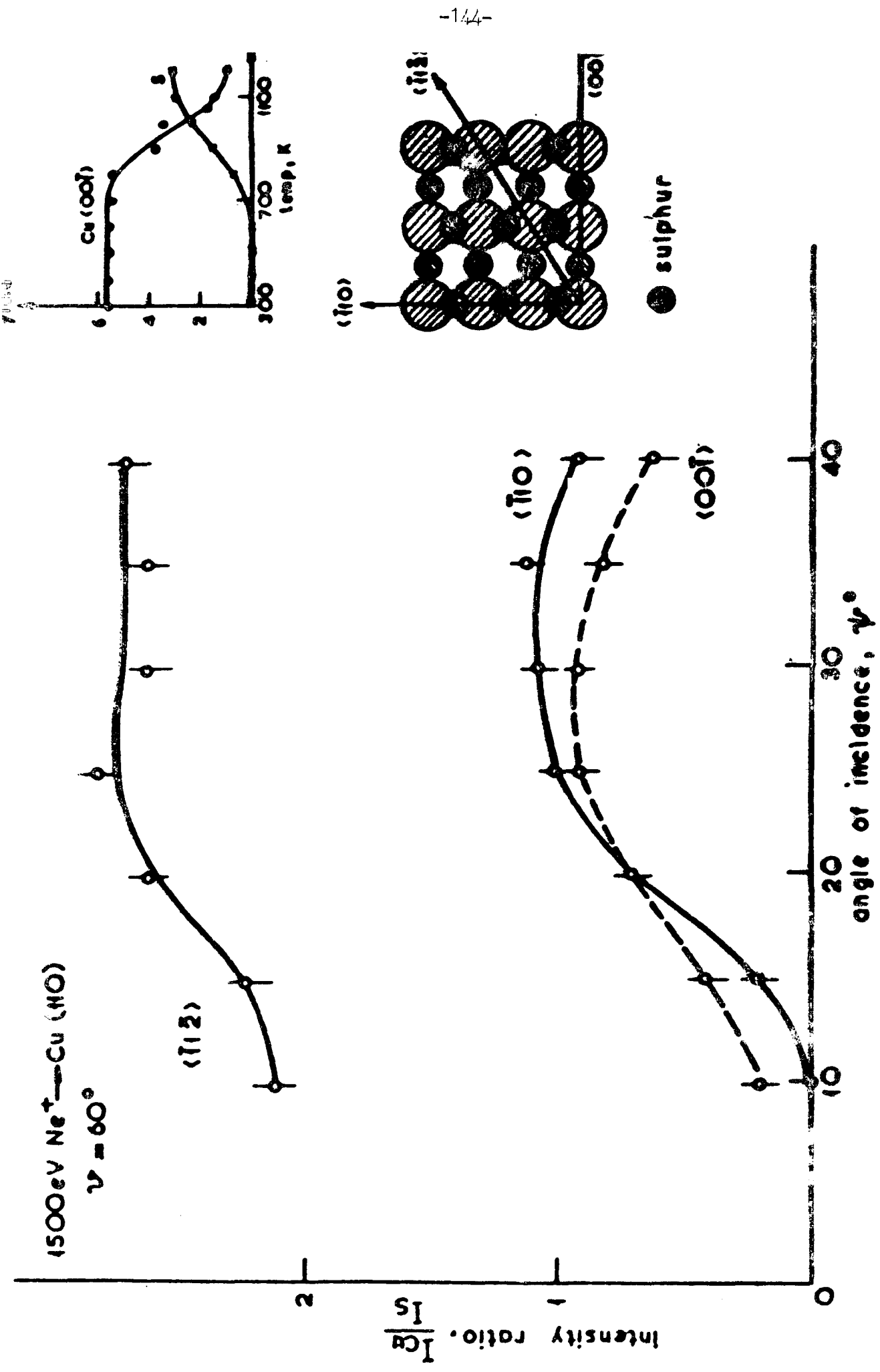


Figure 3.a.2

4. BIBLIOGRAFIA GENERAL SOBRE ISS

- T.M.Buck, "Low-energy ISS", en *Methods of Surface Analysis*, ed. A. Czander  
na (Elsevier, Amsterdam, 1975) p.75
- T.M.Buck, "Neutralization behaviour in medium energy ion scattering", en  
Tolk et al., op. cit., p.47
- W.Heiland & E.Taglauer, "Neutralization and inelastic energy losses in low-  
energy ion scattering", en Tolk et al., op. cit., p.27
- R.J.Mc Donald, "ISS", *Aust. J. Phys.* 33, 843 (80)
- T.W.Rusch & R.L.Erickson, "Oscillatory scattered ion yields in low energy  
ion-surface scattering", en Tolk et al., op. cit., p. 73
- M.H. Tolk et al., ed. "Inelastic Ion Surface Collisions" (Academic, NY 1977)
- J.A.Van den Berg & D. Armour, "Low energy ion scattering (LEIS) and the  
compositional and structural analysis of solid surfaces", *Vacuum*  
31, 259 (81)

## V - ESPECTROMETRIA DE MASAS DE IONES SECUNDARIOS

La técnica de espectrometría de masas de iones secundarios o SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) consiste en bombardear la muestra con un haz de iones energéticos y observar los iones eyectados por sputtering, mediante un espectrómetro de masas. Para estudios de superficies, el rango de energías del proyectil es entre 0.5 y 5 keV. Esta técnica es la más sensible (en promedio) de las técnicas de análisis de superficie, con lo cual es posible realizar análisis superficial removiendo mucho menos de 1% de monocapa. A altas corrientes de haz primario, es posible lograr con esta técnica, límites de detección de hasta  $10^{-9}$ , en casos favorables.

A pesar de esta enorme sensibilidad, el uso de esta técnica está limitado. Esto es debido a la escasa comprensión actual de la razón por la cual una cierta fracción de los átomos eyectados por sputtering, lo son en la forma de iones.

Ya discutimos anteriormente que se encuentra que la probabilidad de ionización es del tipo  $P_i = e^{-vc/v}$ . En el caso de ISS,  $v_c$ , muestra poca variación con el elemento a analizar, y con la matriz. Lo contrario ocurre en SIMS, donde se observa que  $P_e$  varía hasta cinco de órdenes de magnitud sobre la tabla periódica, y donde los efectos de matriz llegan a cambiar los rendimientos de ionización en factores de hasta 1000 para el caso de la oxidación (Fig.1). La falta de comprensión de estos efectos de matriz hace que la técnica SIMS no sea apta, por el momento, para estudios cuantitativos.

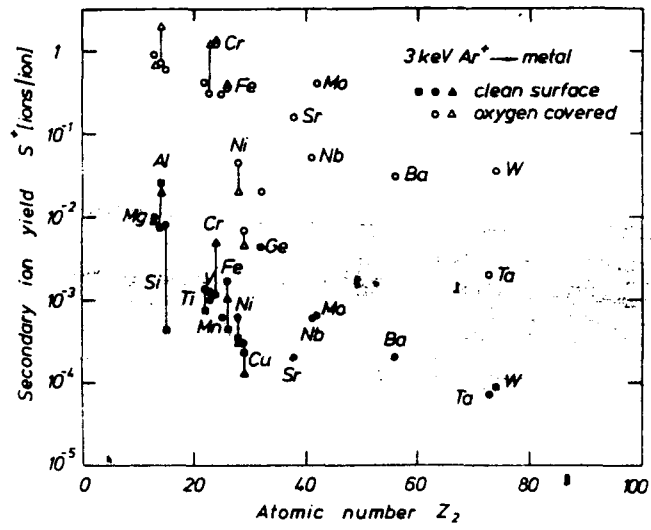


Figura 1

Por el contrario, se ha obtenido un éxito moderado en la cuantificación de SIMS para análisis en volumen. En este caso se satura la muestra con oxígeno mediante bombardeo con iones de este elemento. Se obtienen así condiciones reproducibles y se ha podido relacionar la probabilidad de ionización con valores de afinidad electrónica, funciones trabajo y potenciales de ionización. Las figuras 2 y 3 muestran dos equipos comerciales (CAMECA y ARL, respectivamente) que permiten hacer análisis SIMS de volumen y con resolución espacial del orden del micrón.

El uso como técnica de análisis de superficies, está limitado al tipo de análisis de falla, donde interesan hacer estudios comparativos entre un dispositivo exitoso y otro fallido. Así por ejemplo se usa para indicar contaminantes responsables de la falla de contactos o de aislación de óxidos en dispositivos semiconductores.

Un tipo especial del uso de SIMS como sólo indicador de la presencia de un elemento, se encuentra en la detección de hidrógeno. Esto es así pues SIMS es, de entre las técnicas usuales de análisis de superficies, la única capaz de detectar este elemento.

Con estas aclaraciones, describiremos ahora un típico equipo SIMS para estudios cualitativos de superficies (Fig.4).

Los iones son producidos en una fuente por el bombardeo de gases con electrones de energías cercanas a los 100 eV. Es usual aplicar un campo magnético a la fuente de iones a fin de promover la formación de una descarga de alta densidad de iones. El haz de iones se forma luego mediante

lentes electrostáticos de extracción y enfoque. Este haz está constituido mayoritariamente con iones del gas introducido a la fuente de iones, pero contiene también impurezas propias de este gas o productos del sputtering en la fuente. Si SIMS es usado para análisis de trazas de impurezas, es necesario evitar que éstas vengan con el haz. Para ello se hace uso del análisis de masas por medio de la desviación del haz en un campo magnético (sector magnético), o usando campos magnéticos y electrostáticos perpendiculares (filtro de Wien). El haz puede ser luego enfocado hasta diámetros de  $\sim 1$  micrón y ser barrido en forma homogénea sobre la muestra usando pares de placas deflectoras ortogonales.

Los iones secundarios provenientes de la muestra tienen un espectro de energías como el indicado en la Figura 5, con energías más probables entre 5 y 25 eV.

En equipos de análisis de superficies es usual analizar la masa de estos iones con un filtro cuadrupolar ya que no usan campos magnéticos que afectarían el uso combinado de técnicas de espectroscopía electrónica. El cuadrupolo consiste de cuatro barras a las que se les aplica voltajes de continua y de radiofrecuencia. Los iones que se inyectan en el cuadrupolo se mueven sobre trayectorias oscilatorias. Solamente aquellos iones que poseen una cierta masa, pueden pasar por el cuadrupolo, para una dada relación entre los voltajes de continua y alterna. Variando esta relación se obtiene un espectro de masas. Estos espectrómetros pueden ser operados con flexibilidad, pudiendo fácilmente optimizarse, por medios electrónicos, la transmisión, resolución y rango de masas. En SIMS es común operar con resolución constante  $\Delta M \sim 1$  u.m.a y un rango de masas entre 1 y 350 u.m.a.

La muestra emite además proyectiles reflejados e iones secundarios de alta energía. Estos no son adecuadamente analizados en masa, sino que pueden chocar contra las barras del cuadrupolo y arrancar iones de ellas. Estos iones producen un fondo en el espectro de masas que impide la detección de pequeñas señales. Para evitar esto, y el fondo debido a átomos neutros energéticos (que son detectados pero no analizados en masas), se hace uso de un filtro de energías. Este se ubica entre el cuadrupolo y la muestra, e impide el paso de átomos neutros e iones energéticos.

Luego del paso por el filtro de masas, los iones son detectados por un multiplicador de electrones, cuya eficiencia aumenta fuertemente con la velocidad de los iones. Por ello es conveniente, para aumentar la sensibilidad de SIMS, acelerar los iones a energías mayores de 5 keV, antes de detectarlos.

El espectro de masas consiste no sólo de iones atómicos, sino de especies moleculares. Estas últimas podrían dar información sobre la composición química de la muestra. Se desconoce, sin embargo, en qué grado estas especies existen sobre la muestra o son en cambio sintetizadas por el bombardeo iónico.

Las especies moleculares también provocan interferencia en el espectro, cuando poseen una masa muy similar a la de un ion atómico que se quiera detectar. Un ejemplo es la interferencia de la molécula  $^{29}\text{Si}^{30}\text{Si O}^+$  con el  $\text{As}^+$ , una impureza de importancia en los dispositivos de silicio. Ambas especies tienen 75 u.m.a.

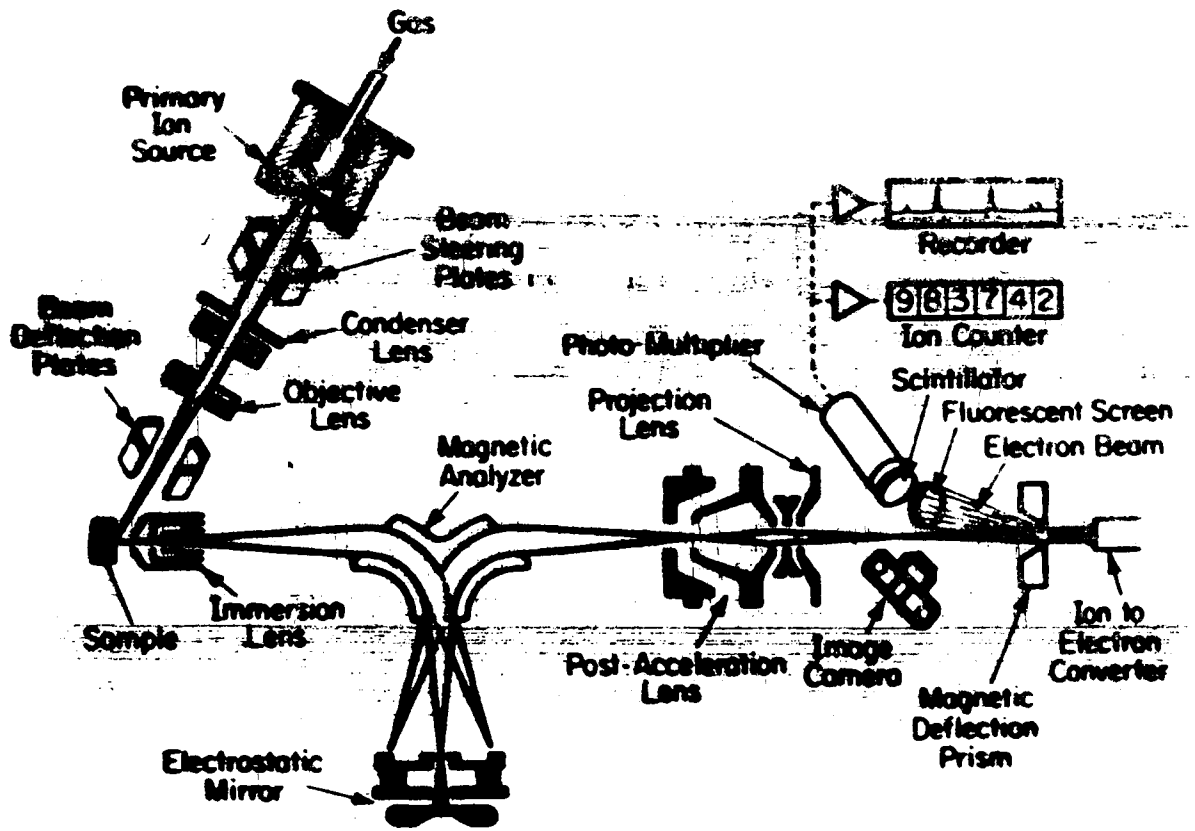


Figura 2

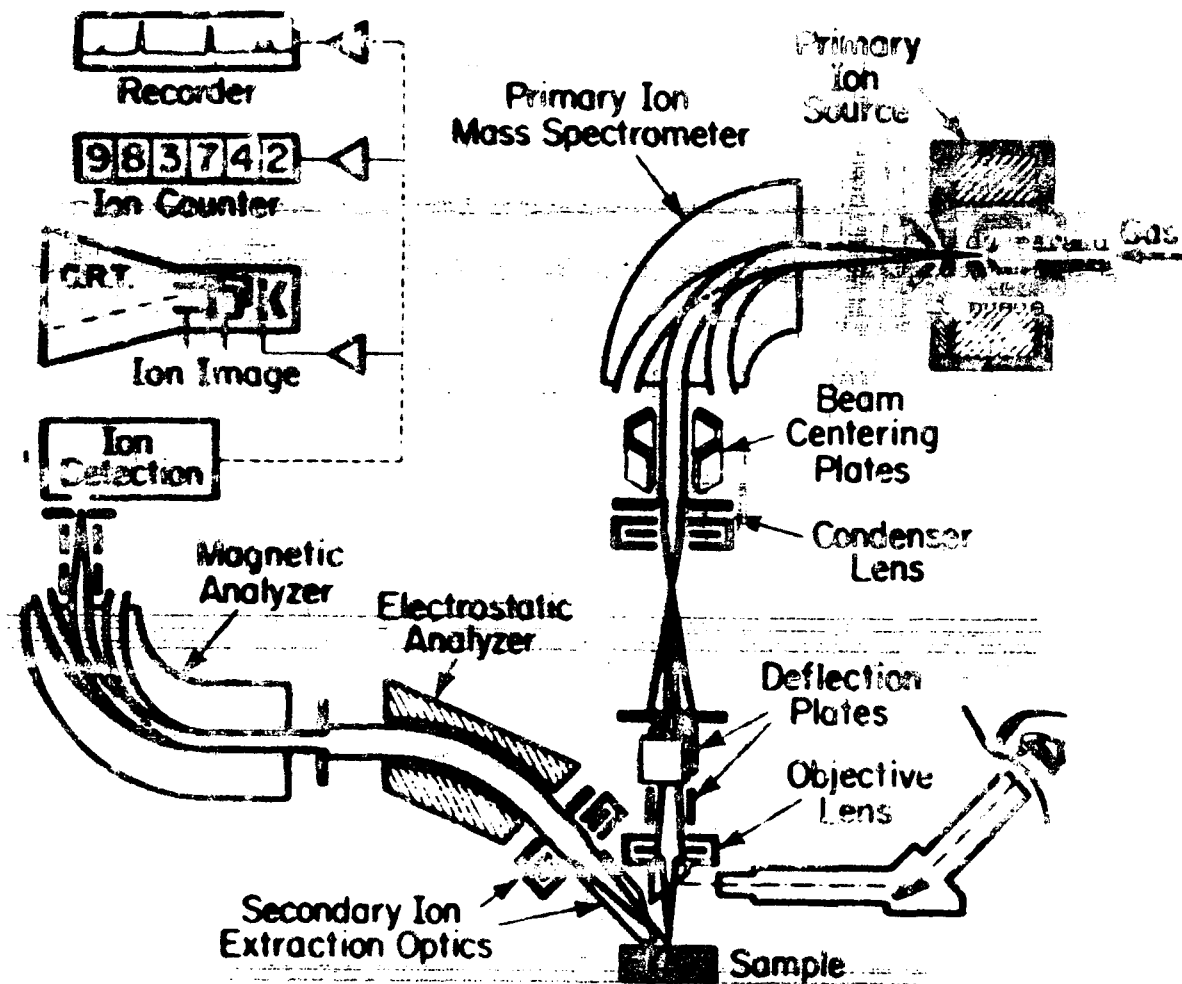


Figura 3

- 1 Primary ion gun
- 2 Beam formation
- 3 Turbomolecular pump
- 4 Mass separation
- 5 Gate valve
- 6 Pressure step
- 7 Fine focussing and raster scanning
- 8 Secondary ion optics
- 9 Quadrupole mass filter
- 10 Detector
- 11 Sample manipulator
- 12 Air lock
- 13 Ion pump
- 14 View port

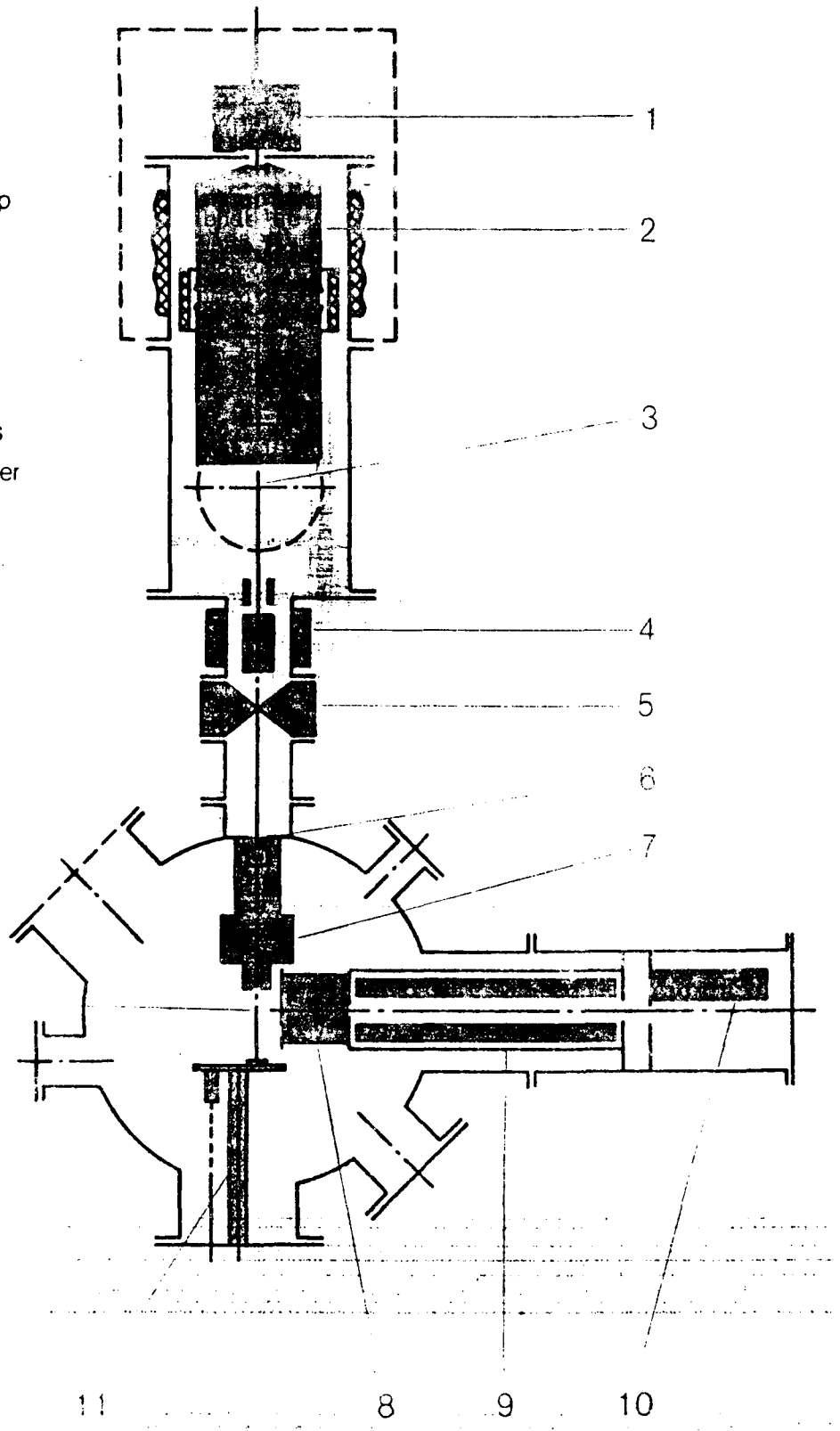


Figure 4

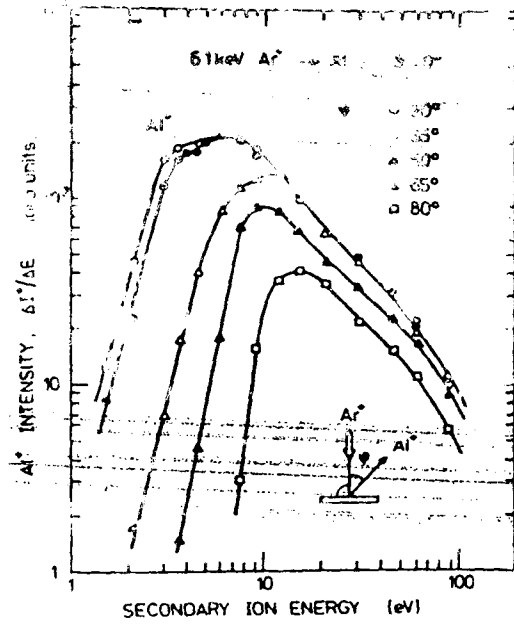


Figure 5

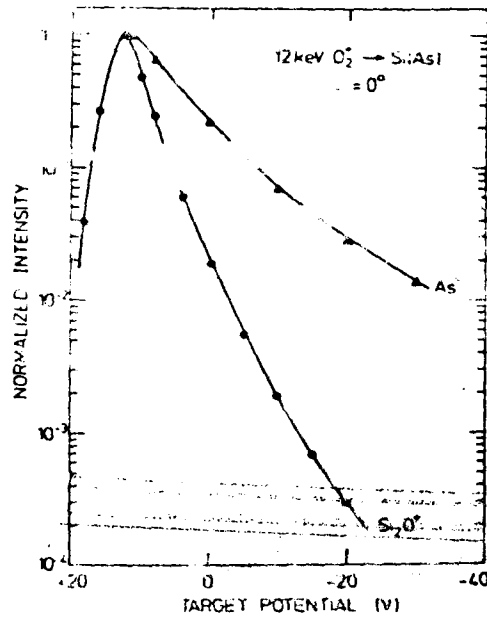


Figure 6

Figure 6. Uncorrected energy distributions of  $As^+$  and  $Si_2O^+$  emitted from an oxygen-bombarded Si sample homogeneous in As concentration. The energy spectra were recorded at a fixed bias energy of the energy analyser by sweeping the target bias. The secondary ion energy spectra are shown in Figure 5.

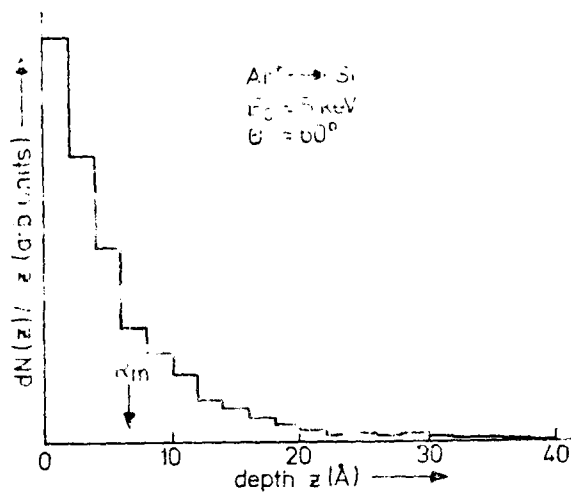


Fig. 7: Distribution of the original depth of sputtered atoms versus depth (after T. Ishitani and R. Shimizu)

Es posible, a expensas de perder sensibilidad, de discriminar en contra de los iones moleculares. Estos iones tienen en general baja energía debido al requisito de baja energía relativa con que deben ser eyectados sus átomos constituyentes, para que la molécula no se disocio. Es posible entonces bajar la interferencia molecular, aceptando para el análisis los iones de mayor energía cinética, como lo indica la Figura 6. Aquí se aprecia que se puede atenuar relativamente la señal molecular en un factor 100, a costa de una reducción de la señal en un factor 20.

Por último destacamos que la selectividad superficial de SIMS es de 2-3 capas atómicas (Figura 7), como resultado del pequeño camino libre medio dentro del sólido, de los átomos de retroceso de baja energía.

REFERENCIAS

- T. Ishitani y R. Shimizu, *Appl. Phys.*, 6, 241 (1975)
- J.M. Mc Hugh, "SIMS", en "Methods of Surface Analysis", ed. A. Czanderna (Elsevier, Amsterdam: 1975) p. 223
- R.W. Werner, "Introduction to SIMS", en "Electron and Ion Spectroscopy of Solids", ed. L. Piermans et al. (Academic, NY: 1977) p. 324
- L. Wittmaack, "Secondary ion production due to ion-surface bombardment", en "Inelastic Ion-Surface Collisions", ed. N. Tolk et al. (Academic NY 1977) p.153
- L. Wittmaack, *Vacuum* 32 , 65 (1982)

## VI - COMPARACIONES

En este capítulo final compararemos entre sí las técnicas descritas, para guiar su elección en problemas específicos de análisis. Remarcando lo expuesto en la introducción, es importante combinar varias técnicas de análisis sobre la misma muestra, dadas las limitaciones de cada técnica.

### 1 Rango de elementos

Es importante que la técnica pueda identificar todos los elementos presentes. SIMS es la única técnica que puede detectar hidrógeno. AES y XPS identifican elementos más pesados que el Litio. ISS detecta elementos más pesados que el proyectil, pero tiene poca resolución para elementos pesados (baja resolución de masas).

### 2 Información química

XPS permite identificar compuestos a través de estudios de corrimientos químicos. AES permite hacerlo por comparación con patrones. SIMS provee información a través de la eyección de moléculas, pero ésto no es bien comprendido en general. ISS no provee directamente información química.

### 3 Daño a la muestra

Todas las técnicas de análisis alteran la muestra. De ellas, XPS

es la menos destructiva por la débil interacción de los rayos X con los electrones de valencia. AES puede ser muy destructiva en compuestos orgánicos y aisladores en virtud de la rotura de enlaces químicos por ionización. AES también puede destruir la muestra en el modo de análisis microscópico, debido a la alta densidad de potencia del haz.

Las técnicas ISS y SIMS, si bien causan sputtering, son poco destructivas en análisis superficiales.

#### 4 Información estructural

Aparte de LEED, la técnica ISS provee de información de las posiciones de los átomos en la superficie. Recientemente se ha mostrado como obtener esta información en SIMS, a través de estudios de la distribución angular de los iones secundarios.

#### 5 Microscopía

Mediante el uso de microsondas es posible obtener resoluciones laterales de hasta 500 Amstrongs en AES y  $\sim 1$  micrón en SIMS. En ISS la resolución alcanzada hasta ahora es de 0,1  $\mu\text{m}$ , pero es posible mejorarla, en principio. La técnica XPS convencional permite resoluciones laterales de hasta  $\sim 1$   $\mu\text{m}$ .

#### 6 Sensibilidad

La técnica más sensible es SIMS, que permite llegar a 0.1-100 ppm en estudios de superficies, dependiendo fuertemente del elemento

y su configuración química. Para AES e ISS, el límite de detección promedio es del orden del 0.1% y, para XPS, del 1%.

## 7 Análisis cuantitativo

Las técnicas de XPS e ISS pueden proveer información cuantitativa dentro de un factor 2 o mejor en casos favorables. En AES es posible este grado de precisión, con cuidados adicionales.

En el caso de análisis SIMS en volumen, con iones de oxígeno, se logra cuantificar la composición dentro de un factor dos. En estudios de superficies de composición arbitraria se pueden esperar incertezas de hasta un factor 1000. Es posible sin embargo, que el estudio comparativo de todas las líneas del espectro permita, en algunos casos, estudios cuantitativos con un error dentro de un orden de magnitud.