

El análisis elemental de las superficies de los sólidos mediante las espectroscopías Auger y de fotoelectrones de rayos X

P. Bartolo-Pérez^a y J.L. Peña

*Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional
Unidad Mérida, Departamento de Física Aplicada*

Apartado postal 73, Cordemex, 97310 Mérida, Yucatán, Mexico

^a *Programa de Posgrado en Física de Materiales, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada
Apartado postal 2681, 22800 Ensenada, B.C., Mexico*

M.H. Farías

*Instituto de Física, Laboratorio de Ensenada, Universidad Nacional Autónoma de México
Apartado postal 2681, 22800 Ensenada, B.C., Mexico*

Recibido el 6 de noviembre de 1996; aceptado el 1 de septiembre de 1997

Actualmente las técnicas de análisis de superficies son utilizadas por un gran número de investigadores para entender varias propiedades físico-químicas de la superficie de los materiales sólidos. Los análisis de superficies son usados, frecuentemente, para identificar las fases presentes en la superficie de una muestra, para determinar las concentraciones atómicas relativas de los elementos o compuestos de dichas fases y para medir la variación de la composición química en función de la posición, ya sea paralela o perpendicular a la superficie. Las técnicas de superficies usadas con más frecuencia son la espectroscopía electrónica Auger (EEA) y la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (EFRX). En el análisis cuantitativo con EEA, el efecto de la resolución instrumental es de gran importancia para obtener resultados con alta precisión, de tal forma que los errores en la cuantificación elemental en sistemas simples bien caracterizados son menores del 5%. En este trabajo hacemos una revisión del procedimiento general para llevar a cabo un análisis de superficies y los pasos típicos para resolver un problema mediante EEA y EFRX. Además, se presenta la forma de obtener resultados cuantitativos con alta precisión en EEA. Como ejemplo, se presentan los espectros Auger de Ag, Cd y Te obtenidos con alta resolución. En estos espectros se puede observar la estructura fina de los picos, a partir de los cuales, con la ayuda de un procedimiento de corrección, se pueden determinar valores confiables de los factores de sensibilidad Auger.

Descriptores: Espectroscopías AES y XPS, composición e identificación de fases

Surface analysis techniques are utilized, nowadays, by a number of researchers to understand physical and chemical properties related to the surface of solid materials. These analysis are employed frequently, to identify phases present on the surface of a sample, to measure relative atomic concentrations of the elements or compounds of such phases and to determine the variation of chemical composition as a function of position, both parallel or perpendicular to the surface. The most used surface techniques are Auger electron spectroscopy (AES) and X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS). For quantitative analysis with AES, in order to obtain high precision results, the effect of instrumental resolution plays an important role, so that quantification errors in simple systems, well characterized, become smaller than 5%. In this work, the general procedure to perform a surface analysis and the typical steps to solve a problem by means AES and XPS is reviewed. In addition, a routine to obtain high precision quantitative results with AES is presented. As an example, high resolution Auger spectra of Ag, Cd, and Te showing the fine structure of each transition, are presented. In these spectra reliable values of Auger sensitivity factors can be determined from the fine structure of the peaks, with the help of a correction procedure.

Keywords: AES and XPS spectroscopies, composition and phase identification

PACS: 68.55.Nq

1. Introducción

La superficie de un material sólido se define como la interfaz que separa la región del volumen de la región del vacío. Entonces, la superficie está formada por las primeras capas atómicas exteriores del sólido, las cuales en la gran mayoría de los casos, difieren en estructura y propiedades de modo significativo del interior del mismo. Los átomos de la superficie se encuentran en un medio notablemente diferente del de los átomos del interior del sólido, están rodeados de menos

vecinos que los del interior y hay una distribución anisótropa de dichos átomos vecinos, lo cual es una característica particular de la superficie. Debido a que los materiales interactúan con el ambiente exterior a través de su superficie, es de gran importancia conocer las propiedades de ésta, debido a que en la superficie se presentan varios fenómenos de gran importancia, tanto de ciencia básica como aplicada.

En la actualidad existe una gran cantidad de técnicas de análisis de superficies que permiten estudiar una variedad de tipos de materiales sólidos. Cada técnica proporciona cier-

to tipo de información, y el uso combinado de varias de ellas permite obtener una caracterización completa del problema de superficies que se desea resolver. Las técnicas de análisis de superficies que se utilizan con más frecuencia, posiblemente debido a la relación cercana entre la investigación básica y las aplicaciones industriales [1-6], son la espectroscopía electrónica Auger (AES: Auger electron spectroscopy), la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS: X-ray photoelectron spectroscopy), también conocida como espectroscopía de electrones para análisis químico (ESCA: electron spectroscopy for chemical analysis) y la espectroscopía de masas por iones secundarios (SIMS: secondary ion mass spectroscopy).

Un análisis de superficie requiere una serie de operaciones que típicamente incluye aspectos instrumentales, preparación y montaje de la muestra, así como adquisición, manipulación y análisis de datos. Estas operaciones involucran una secuencia de mediciones que son combinadas y/o comparadas con otros datos para obtener un resultado experimental. Este resultado será la detección de un elemento o compuesto particular, la determinación de la distribución de especies, ya sea paralela o perpendicular a la superficie, la comparación del espectro de una muestra con otro de referencia o un análisis elemental cuantitativo. En el resultado de un análisis elemental cuantitativo con la espectroscopía Auger de sistemas simples bien caracterizados se puede tener un error menor del 5% [7].

Para realizar el análisis elemental cuantitativo con la espectroscopía Auger, primero se obtiene un espectro del número de electrones secundarios emitidos por la muestra, la cual fue previamente estimulada con un haz electrónico energético, *versus* la energía cinética de dichos electrones. Se toma, entonces, la derivada de este espectro y se toma la amplitud pico-pico como la intensidad de la señal Auger correspondiente [1, 8]. Para la gran mayoría de los picos Auger, la intensidad en el modo derivado depende de la resolución del espectrómetro. Cuando no se trabaja con alta resolución, se deben aplicar procedimientos de corrección para hacer que las amplitudes de las derivadas sean verdaderamente representativas de la concentración atómica [9].

En este trabajo, se presenta una descripción del proceso general para realizar adecuadamente un análisis de superficies con las espectroscopías AES y XPS. Se ejerce especial interés en los aspectos generales para llevar a cabo una cuantificación con alta precisión. En la Secc. 2 se hace una descripción de las espectroscopías AES y XPS, y se presentan los fenómenos físicos fundamentales asociados a las mismas. En la Secc. 3 se presenta un método general para obtener un análisis de superficies y se describe cada uno de los pasos típicos involucrados en la estrategia para resolver los problemas que se presentan en la superficie de los materiales sólidos. En la Secc. 4 se hace una descripción del papel que juega la resolución instrumental, utilizada en la espectroscopía AES, para determinar, correctamente, la amplitud de la señal Auger derivada. También, se presenta un método universal, por medio del cual las amplitudes de las señales

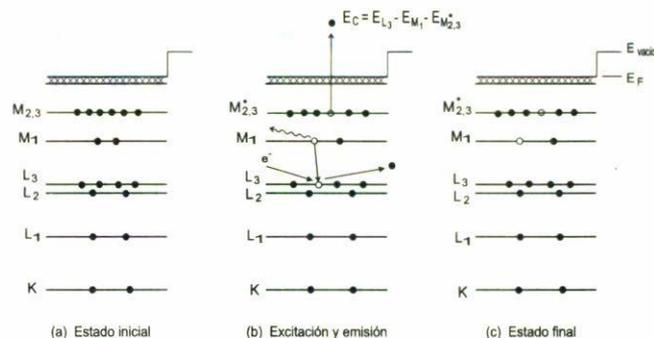


FIGURA 1. Proceso de emisión de electrones Auger en un sólido: (a) estado inicial, (b) excitación y emisión, y (c) estado final.

Auger derivadas se pueden corregir fácilmente hasta que representen los valores verdaderos de las amplitudes. Finalmente, en la Secc. 5 se presentan los espectros Auger con alta resolución de la plata, el cadmio y el telurio, obtenidos en el modo XPS. En estos espectros se puede observar la estructura fina de los picos, a partir de los cuales se pueden determinar valores confiables de los factores de sensibilidad Auger para Ag, Cd y Te.

2. Las espectroscopías AES y XPS

En la espectroscopía AES, los electrones son detectados después de su emisión desde una muestra como resultado de un decaimiento no radiativo de un átomo excitado en la región cercana a la superficie. El proceso interatómico involucrado en la producción de un electrón Auger de Cu se muestra en el centro de la Fig. 1. El átomo se excita por la creación de un hueco en un nivel profundo, L_3 , como resultado de la interacción con radiación electromagnética de alta energía (rayos X) o un haz de electrones de alta energía (10^3 – 10^5 eV). A continuación, baja un electrón de un nivel superior, M_1 , para cubrir este hueco profundo, y el exceso de energía puede aparecer como un fotón de energía $h\nu = (E_{L_3} - E_{M_1})$ o como energía cinética de un electrón Auger que se emite por el átomo desde el nivel $M_{2,3}^*$. Para el ejemplo de la Fig. 1, la energía cinética del electrón Auger expulsado está dada por

$$E_c = E_{L_3} - E_{M_1} - E_{M_{2,3}}^*$$

En la expresión anterior, $E_{M_{2,3}}^*$ es la energía de enlace del nivel $M_{2,3}$ en presencia de un hueco en M_1 , y por lo tanto es diferente de $E_{M_{2,3}}$, la energía de enlace del estado base. A la derecha de la Fig. 1 se muestra, también, el estado final doblemente ionizado.

Debido a que cada elemento químico, a partir del Li, tiene un espectro Auger característico, al medir la energía cinética y la intensidad de los picos de la función de distribución de electrones Auger, se puede identificar cada uno de los elementos que componen la superficie del material y se puede determinar la concentración atómica relativa, lo que permite realizar un análisis químico cualitativo y cuantitativo. La téc-

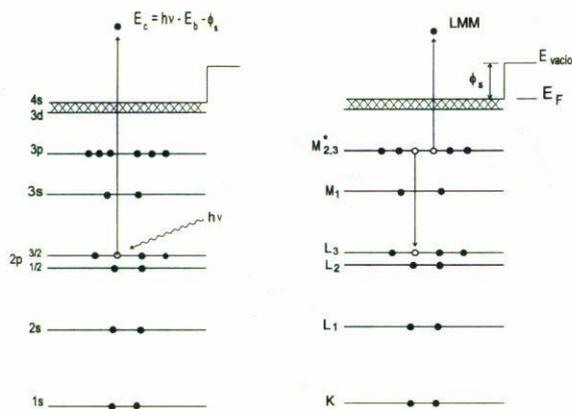


FIGURA 2. Procesos generados por la excitación de rayos X o electrones: (a) fotoeléctrico y (b) Auger.

nica AES es preferida en situaciones donde se requiere alta resolución espacial, la cual está determinada por el tamaño del haz de electrones. Generalmente, para facilitar el análisis, las muestras deben ser conductoras y, preferentemente, tolerantes al daño causado por el haz de electrones incidente. Para poder analizar satisfactoriamente muestras semiconductoras y aislantes se deben tomar en cuenta algunas consideraciones adicionales, tales como usar un bombardeo de electrones con una densidad de corriente baja y tiempos de análisis cortos.

En la espectroscopía XPS, se bombardea la superficie de la muestra con un flujo de rayos X, de preferencia con la energía necesaria para poder excitar a todos los elementos químicos. Las fuentes de fotones que se usan con más frecuencia son las líneas de rayos X $MgK\alpha$ (1253.6 eV) y $AlK\alpha$ (1486.6 eV). Los fotones interactúan con los átomos en esta región de la superficie por el efecto fotoeléctrico, causando la emisión de electrones. Como se muestra en la Fig. 2, los electrones expulsados tienen una energía cinética dada por

$$E_c = h\nu - E_b - \phi_s,$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón, E_b es la energía de enlace del orbital atómico desde el cual son originados los electrones y ϕ_s es la función trabajo (cuyo valor preciso depende de la muestra y del espectrómetro). La función trabajo de la superficie uniforme de un metal se define como la diferencia de energía potencial de un electrón entre el nivel de vacío y el nivel de Fermi.

La energía de enlace se puede considerar como la energía de ionización del átomo para el nivel particular involucrado. Debido a que hay una variedad de posibles iones para cada tipo de átomo, hay una correspondiente variedad de energías cinéticas para los electrones emitidos. Sin embargo, hay una probabilidad diferente, o sección eficaz, para cada proceso. En adición a los fotoelectrones emitidos en el proceso fotoeléctrico, también se emiten electrones Auger debido a la relajación de los iones después de la fotoemisión. Esta emisión del electrón Auger ocurre aproximadamente 10^{-14} s después del evento fotoeléctrico. Como se muestra a la derecha de la Fig. 2, en el proceso Auger, el electrón de un orbital superior

($M_{2,3}^*$) cae al nivel de la vacancia inferior (L_3), y se emite un electrón secundario, con el exceso de energía. La energía cinética del electrón Auger es igual a la diferencia entre la energía del ion inicial y el ion final doblemente ionizado, y es independiente de la forma en que se realiza la ionización inicial. Entonces, la fotoionización normalmente conduce a la emisión de dos electrones: un fotoelectrón y un electrón Auger.

Los electrones que abandonan la muestra se detectan con un espectrómetro de electrones de acuerdo con su energía cinética. El analizador, normalmente, se opera como una ventana de energía, aceptando sólo aquellos electrones que tienen una energía dentro del intervalo fijado en la ventana, referida como la energía de paso. Los electrones se detectan como eventos discretos, y el número de electrones para una energía y un tiempo de detección dados se almacenan digitalmente.

Al medir la energía de enlace y la intensidad de los picos de los fotoelectrones que provienen de la muestra, se puede identificar cada uno de los elementos químicos que componen la superficie y se puede obtener la concentración atómica relativa. La forma y energía de cada uno de los picos de fotoelectrones permiten determinar los tipos de enlaces entre los diferentes átomos que se encuentran en la superficie del material. En general, la espectroscopía Auger se usa principalmente para conocer las concentraciones atómicas, mientras que la espectroscopía XPS se utiliza, comúnmente, para determinar los tipos de compuestos que se forman en la superficie de un material [1].

Tanto en AES como en XPS es de gran importancia el uso de un cañón de iones de Ar^+ [10], mediante el cual se puede erosionar la superficie del material para quitar las capas atómicas más externas y de esta manera eliminar la posible existencia de contaminación debida al contacto con el ambiente [11]. También, se utiliza el cañón de iones para obtener perfiles de concentración, como función de la profundidad, de forma tal que la erosión se puede realizar de manera simultánea o alternada con el análisis [12]. Al realizar perfiles de concentración, se debe tomar en cuenta que la razón de erosión depende del material y de las condiciones del cañón de iones. Por ejemplo, al bombardear con un haz de iones de argón, con una energía de 2 keV y densidad de corriente de $100 \mu A/cm^2$, sobre Ta_2O_5 y SiO_2 , se obtiene una razón de erosión que es de 100 y $85 \text{ \AA}/\text{min}$, respectivamente. Además, se debe tomar en cuenta que al utilizar el cañón de iones se pueden provocar modificaciones físico-químicas considerables en la superficie del sólido, ya sea por factores instrumentales [13] (tales como efectos por la forma del cráter, impurezas en el haz de iones, falta de uniformidad en la intensidad del haz), por las características propias de la muestra [14] (tales como la rugosidad inicial en la superficie, la estructura cristalina y los defectos, la presencia de dos o más fases con diferente razón de erosión), o por efectos inducidos por los iones [15] (tales como la implantación de iones, la mezcla de átomos, la descomposición de compuestos, la difusión y los efectos de carga eléctrica).

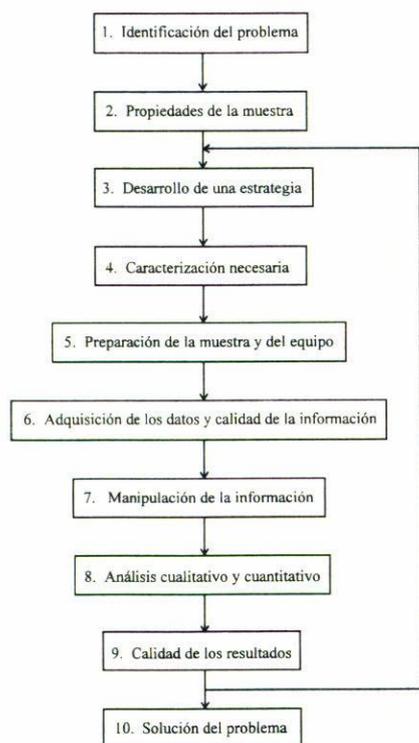


FIGURA 3. Pasos típicos seguidos en el análisis de superficies con las espectroscopías AES y XPS.

3. Los métodos de análisis mediante las espectroscopías AES y XPS

A pesar de que actualmente se puede lograr una adecuada precisión en los análisis de superficies, hay muchos factores que pueden complicarlo e intervienen en el error sistemático del resultado final [16]. Estos factores pueden ser clasificados dentro de los tres grupos siguientes: (a) complejidad de la muestra, (b) factores instrumentales y (c) metodología y datos.

Dependiendo del problema de superficies que se desea resolver y de la naturaleza de la información de que se dispone acerca de la muestra, se desarrolla una estrategia conveniente para la solución del problema. En la Fig. 3 se presenta una secuencia de los pasos típicos involucrados en la estrategia para resolver un problema mediante el análisis de superficies con las espectroscopías AES y XPS. Los pasos típicos muestran la enorme complejidad de un análisis de superficies, por lo que se debe formular una estrategia eficiente y efectiva. El resultado final de un análisis tendrá una incertidumbre que generalmente depende del tipo de muestra y de la estrategia analítica; también, puede depender del cuidado con el que se desarrolle la estrategia. En el resto de esta Sección se describirá cada uno de los pasos típicos.

3.1. Identificación del problema

Los análisis de superficie se usan como apoyo para resolver una gran variedad de problemas en la ciencia básica y aplica-

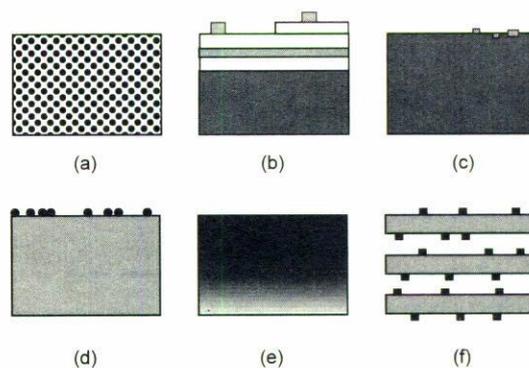


FIGURA 4. Configuraciones comunes de tipos de muestras que se analizan con AES y XPS: (a) homogénea, (b) estructuras largas bien definidas que varían lateralmente y en profundidad, (c) estructuras pequeñas bien definidas que varían lateralmente y en profundidad, (d) monocapas segregadas y capas absorbidas, (e) gradiente de composición, (f) catalizadores colocados sobre capas.

da [1–6]. Los resultados del análisis se aplican en la industria para el control de calidad y de procesos, en el análisis de fallas, en el desarrollo de dispositivos y en otras áreas de la industria de semiconductores, metalúrgica y petroquímica. El resultado de un análisis, típicamente, se correlaciona con ciertas propiedades físicas o químicas del material bajo estudio.

3.2. Propiedades de la muestra

Para lograr un análisis más rápido y eficiente, es conveniente conocer ciertas propiedades de la muestra, tales como la rugosidad de la superficie, la presencia de fases, la resistividad eléctrica y la presión de vapor. Una muestra puede consistir de una combinación de diversas regiones con diferente fases de rugosidad variable y varios tipos de defectos superficiales. En la Fig. 4 se presentan algunas de las configuraciones más comunes de tipos muestras que se analizan con las espectroscopías AES y XPS. Por simplicidad, en ocasiones, se asume que la señal se origina desde una superficie plana y una sola fase homogénea (tanto paralela como perpendicularmente a la superficie). Las fases presentes en una superficie se identifican, principalmente, por medio de la forma y energía de los picos correspondientes de los espectros AES o XPS. En una muestra con una resistividad eléctrica grande, la superficie tiende a cargarse durante el análisis, generando un potencial sobre la superficie que puede variar de una fase a otra en la superficie e incluso de un punto a otro en una fase particular. La acumulación de carga eléctrica en la superficie provoca corrimientos en la energía de los picos Auger y de los de fotoemisión. Estos corrimientos deben ser tomados en cuenta cuando se lleva a cabo un análisis ya sea cualitativo y/o cuantitativo [17].

Debido a que la información, en la espectroscopía Auger, proviene de las capas atómicas más externas del sólido, cualquier cambio inducido por el haz de electrones, ya sea en

la concentración o en el estado de oxidación de los átomos de la superficie, puede detectarse fácilmente. Además de los cambios producidos en el espectro Auger, el daño ocasionado a la muestra puede generar un aumento de la presión de gases residuales en el sistema de ultra-alto vacío y contaminación de la cámara de análisis y/o de las muestras adyacentes [18]. Dependiendo de las condiciones experimentales y del tipo de material estudiado, el bombardeo con electrones puede causar excitación electrónica y procesos de difusión conduciendo a oxidación, reducción, carburación, polimerización y descomposición o erosión de la superficie. En general, las muestras metálicas no sufren descomposición durante los análisis Auger. En cambio, los compuestos con valencia máxima, tales como SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , V_2O_3 y MoO_3 , son susceptibles de descomposición [19]. Por ejemplo, al bombardear con un haz de electrones con una energía de 2 keV y una densidad de corriente de 1 mA/cm², en 10 min. se detecta un cambio del 10% en la concentración del silicio en SiO_2 , mientras que el cambio correspondiente en TeO_2 se observa en sólo 20 s [18].

Para la superficie de algunos materiales aislantes, un efecto perjudicial en el análisis AES es el calentamiento joule de la parte analizada por el haz de electrones intenso, el cual puede causar interdifusión, segregación y aun evaporación. El incremento de temperatura de una muestra [20] para un haz de electrones de potencia $P = E_p \cdot I_p$ está dada aproximadamente por

$$\Delta T \approx \frac{2}{\kappa\pi} \left(\frac{P}{d_e} \right), \quad (1)$$

donde κ es la conductividad térmica ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) y d_e es el diámetro del haz de electrones. En la Tabla I se muestran los valores del incremento de temperatura, $\Delta T(\text{K})$, para diferentes materiales durante un análisis AES, calculados a partir de la Ec. (1). En general, el calentamiento es pequeño en materiales cerámicos debido a su buena conductividad térmica, pero puede ser muy perjudicial en vidrios y para partículas con un área de contacto pequeña con el sustrato. El efecto de calentamiento puede ser reducido bajando la densidad de potencia, P/d_e , con una correspondiente disminución en la resolución espacial y/o sensibilidad de detección.

3.3. Desarrollo de una estrategia

Para la solución de un problema, en física de superficies, se debe desarrollar una estrategia de trabajo que tome en cuenta las propiedades de la muestra y las características del equipo de análisis. Por ejemplo, si se cuenta con poca información acerca de las propiedades de la muestra, se lleva a cabo el análisis de tal forma que se adquiera una gran variedad de datos necesarios para poder resolver el problema. Por otro lado, si se conoce la composición de la superficie, puede ser conveniente desarrollar una estrategia de trabajo simple para confirmar o refutar una hipótesis particular.

La estrategia debe ser optimizada, para obtener la cantidad de información necesaria para resolver el problema en el

TABLA I. Incremento de temperatura, ΔT , para diferentes materiales durante un análisis AES ($E_p = 10$ kV, $I_p = 10$ nA, $d_e = 0.1 \mu\text{m}$) [19].

Material	$\kappa(\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1})$	$\Delta T(\text{K})$
Cu	390	2
Al	221	3
SiC	100	6
AlN	100	6
Si_3N_4	25	25
Al_2O_3	17	40
Vidrio	0.8	880

menor tiempo posible (por ejemplo, debido a limitaciones en el tiempo antes del cual la muestra sufre un daño considerable o en el tiempo disponible para usar el espectrómetro). Para algunas muestras, muchas de las metas deseadas en un análisis no se pueden cumplir, por ejemplo, puede no ser factible obtener, simultáneamente, espectros de buena calidad estadística con alta resolución espacial sin dañar a la muestra [18].

3.4. Caracterización necesaria

En física de superficies, una de las primeras técnicas que se utilizan, frecuentemente, es la microscopía electrónica de barrido (SEM: scanning electron microscopy), con la cual se obtiene información acerca de la topografía y de algunos tipos de inhomogeneidades de la superficie de la muestra [21]. También, esta técnica se usa para seleccionar el punto o la región de análisis. Si para resolver un cierto problema se necesitan aplicar varias técnicas de análisis de superficies, éstas se deben realizar en orden creciente de posible daño de la muestra durante el análisis. El orden en el que frecuentemente se procede en las técnicas de superficies es el siguiente: SEM, XPS y AES.

Cuando se utiliza AES para conocer la composición elemental, hay varias formas en que se puede llevar a cabo la medición. Los tipos de análisis que se desarrollan más frecuentemente con esta espectroscopía son los siguientes: a) el análisis en uno o varios puntos, cuya resolución espacial la determina el diámetro del haz del cañón de electrones; b) el análisis en una región sobre la cual se realiza un rastreo con el haz del cañón de electrones; c) el análisis a través de una línea sobre la superficie; y d) el mapeo de elementos sobre una región de la superficie.

También puede requerirse un análisis elemental de volumen, es decir, la determinación de la variación de la composición química en función de la profundidad, para lo cual se bombardea la superficie con un haz de iones, como se mencionó anteriormente. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que al utilizar un cañón de iones para este método de análisis, se pueden provocar cambios físico-químicos en la superficie

del sólido [22]. Por ejemplo, Malherbe *et al.* [23] reportan la disminución de As al bombardear una muestra de GaAs con iones de Ar^+ con una corriente de $\sim 2 \mu\text{A}$ y energía de 0.65 a 3 keV. Dependiendo de las condiciones experimentales, el GaAs_x varía de $\text{GaAs}_{0.86}$ a $\text{GaAs}_{0.69}$. También, Bertóli *et al.* [24] reportan cambios producidos en varios tipos de óxidos, desde los muy estables, como el MgO , hasta los fácilmente reducibles, como el TiO_2 , al bombardear con iones de Ar^+ y N_2^+ . Los iones de Ar^+ inducen pérdida de O en TiO_2 y V_2O_5 , ocasionando que, por ejemplo, el TiO_2 adquiera una composición cercana a la del Ti_2O_3 .

3.5. Preparación de la muestra y del equipo

El tamaño inicial de la muestra indicará si es necesario cortarla o utilizar algún procedimiento especial para colocarla sobre la montura e introducirla en la cámara de análisis [25]. Un método que se utiliza frecuentemente para la montura de polvos, sobre todo cuando se cuenta con una cantidad pequeña, consiste en colocar algunas capas del material sobre un sustrato de In; otro método consiste en hacer una pastilla con el polvo. Al analizar las partículas pequeñas de polvos, colocados sobre un sustrato de In o en forma de pastillas, se deben considerar los posibles corrimientos de energía en los espectros debido a la acumulación de carga eléctrica en la superficie ocasionada por el mismo método de análisis.

Las técnicas de análisis de superficies AES y XPS se basan en la emisión de electrones. Estos electrones, en su viaje al espectrómetro, deben encontrarse con el menor número posible de moléculas del gas residual, ya que de otra manera se dispersan y se pierden durante el análisis. Para las dimensiones típicas de los espectrómetros comunes ($\sim 1 \text{ m}$) se requiere de un vacío de $\sim 10^{-5}$ Torr para tener un camino libre medio electrónico suficiente. Sin embargo, al estudiar superficies, es común la necesidad de trabajar a un nivel de vacío mucho mejor que 10^{-5} Torr, la cual se origina en la sensibilidad a la superficie de la misma medición. Seah y Dench estudiaron la relación entre la energía cinética del electrón y el camino libre medio inelástico [1] en varios sólidos y observaron que para los intervalos de energías cinéticas empleados en las espectroscopías AES y XPS (es decir, de aproximadamente 50 a 1500 eV) las dos técnicas generan electrones cuyas profundidades de escape son de unas cuantas capas atómicas. Si se toma el límite de detección elemental del orden de 0.1% de monocapa atómica, entonces, las técnicas AES y XPS son altamente sensibles a la contaminación de la superficie. Esta contaminación superficial es muy común y puede provenir de orígenes muy diversos. Por ejemplo, se genera un óxido superficial en un metal al ser expuesto al aire ambiental, o azufre superficial obtenido por segregación del volumen. En muchos problemas de superficies es necesario iniciar el análisis a partir de una superficie limpia bien caracterizada. De acuerdo con la teoría cinética de los gases, y suponiendo que la probabilidad de adherencia para las moléculas del aire al chocar contra la superficie sea de uno, a la presión base de 10^{-6} Torr y a temperatura ambiente, se

forma una monocapa de contaminación superficial en aproximadamente 1 s. A esta dosis se le llama 1 Langmuir ($1\text{L} = 10^{-6}$ Torr-s). Entonces, para muchas aplicaciones se requiere que la contaminación superficial durante el tiempo de análisis sea tan pequeña que permanezca por debajo de los límites detectables por AES y XPS. En estos casos, considerando que a temperatura ambiente la probabilidad de adherencia es menor que uno y tomando como límite aceptable de contaminación no más de 0.05 de capa atómica en 30 min., se puede calcular que la presión adecuada para realizar un análisis de superficies es del orden de 10^{-10} Torr. Este nivel de presión corresponde al régimen llamado de ultra-alto vacío.

Ordinariamente, todo material volátil debe ser removido de la superficie antes del análisis, aunque en algunos casos, cuando la capa volátil es de interés, la muestra puede ser enfriada para el análisis. La remoción de materiales volátiles se puede lograr colocando la muestra durante un tiempo prolongado dentro de un sistema de vacío, lavando con un solvente adecuado o mediante tratamientos térmicos. Por otro lado, estando la muestra ya dentro de la cámara de análisis, pueden removerse los elementos contaminantes de la superficie mediante erosión con un cañón de iones. Asimismo, para evitar la contaminación por el ambiente y poder estudiar una superficie "fresca", el material puede ser fracturado dentro de la cámara de análisis bajo condiciones de ultra-alto vacío.

Para llevar a cabo un análisis de superficies correcto se deben realizar diversos procedimientos de calibración del espectrómetro [26]. Las calibraciones más importantes son la escala de energía y la intensidad del analizador [27, 28]. La calibración de la escala de energía, frecuentemente, se realiza tomando como referencia a metales de alta pureza, tales como Cu y Au. Esta calibración es necesaria para medir correctamente los corrimientos de energía de los picos Auger y de fotoemisión. Para corregir los corrimientos producidos por la acumulación de carga en muestras de resistividad eléctrica alta, frecuentemente se usa como referencia el pico 1s del carbono [29]. Para un análisis cuantitativo, se calibra la respuesta del espectrómetro en función de la energía de los electrones para determinadas condiciones particulares de operación.

Cuando algunos de los elementos químicos de la superficie en estudio tienen concentración atómica baja, se puede incrementar la sensibilidad del analizador aumentando la energía del haz de electrones. En este tipo de análisis, se debe tomar en cuenta que tanto en el espectro Auger directo como en el derivado, la intensidad de la señal depende de la energía del haz de electrones, si el analizador opera en el modo $\Delta E/E$ constante y valores típicos de otros parámetros [30], donde ΔE es la resolución absoluta. La decisión relacionada con el modo de operación del espectrómetro (tales como el uso del modo ΔE constante o $\Delta E/E$ constante, energía de paso, aperturas y espectro directo o diferenciado) afecta la medición de la exactitud y la precisión. Los análisis en XPS normalmente se realizan en el modo ΔE constante, lo cual da excelente repetibilidad. Por otro lado, los análisis en AES normalmente se realizan en el modo $\Delta E/E$ constante.

3.6. Adquisición de los datos y calidad de la información

Inicialmente, se obtienen espectros generales sobre un intervalo amplio de energía, tanto como sea posible por el espectrómetro (0–2500 eV en AES y 0–1500 eV en XPS), con la finalidad de determinar los elementos químicos que están presentes en la superficie de la muestra. Posteriormente, se llevan a cabo barridos en intervalos cortos de energía (~ 20 eV), llamados ventanas en XPS, para identificar los diversos estados de oxidación de los elementos detectados. En ocasiones, es importante obtener la variación de la composición química en función de la profundidad desde la superficie de la muestra en el modo llamado perfiles de concentración. Sin embargo, si no se tienen los suficientes cuidados, debido a los efectos de la erosión con el cañón de iones, se pueden originar modificaciones indeseables a los perfiles [31]. Existen varias causas: (a) los factores instrumentales tales como los efectos por la forma del cráter, algunas impurezas en el haz de iones, o la falta de uniformidad en la intensidad; (b) las características de la muestra como la rugosidad inicial de la superficie, la estructura cristalina y sus defectos, o la presencia de dos o más fases con diferente razón de erosión; y (c) los efectos inducidos por los iones del mismo haz, tales como la implantación iónica, la mezcla de átomos, la descomposición de compuestos, la difusión y los efectos de carga eléctrica [22].

La calidad de la información puede afectarse por las condiciones de operación del instrumento o por la respuesta de la muestra bajo dichas condiciones. La precisión de la medición de la intensidad de la señal, tanto en AES como en XPS, depende de la razón señal-ruido. En física de superficies es común definir la razón señal-ruido como el cociente entre la señal y la desviación estándar de la señal [32]. En ausencia de fuentes de ruido originadas por la electrónica del equipo, la razón señal-ruido se incrementa de manera proporcional a la raíz cuadrada de la corriente del haz de electrones o a la intensidad del flujo de rayos X. Bajo condiciones de alta resolución espacial en la espectroscopía Auger, la razón señal-ruido varía entre 20 y 20000 para la mayoría de las muestras. Por otro lado, para fuentes de rayos X no monocromáticas en XPS, la razón señal-ruido es ~ 500 [33].

La dependencia con el tiempo y la variación local de la carga de una superficie distorsiona fuertemente el análisis AES. Afortunadamente la condición de carga estable se logra frecuentemente, la cual es una condición necesaria para el análisis. Usando el modelo de capacitor, la corriente del haz de electrones incidente, I_p , es balanceada por la corriente absorbida, I_A , a través de la muestra y la corriente de emisión secundaria total, I_S . De acuerdo con las ecuaciones de Kirchhoff, y tomando en cuenta la ley de Ohm para $I_A = U_c/R$ en una muestra con resistividad R , la relación fundamental para el potencial de la superficie, U_c , en condiciones de carga estacionaria [20] está dada aproximadamente por

$$U_c \approx \rho z j_p (1 - \delta), \quad (2)$$

donde ρ es la resistividad y z es el grosor de la muestra, $j_p = 4I_p/(d_e^2\pi)$ es la densidad de corriente del haz de elec-

trones incidente y $\delta = I_S/I_p$ es el coeficiente de emisión secundaria total. De acuerdo con la Ec. (2), en un material aislante ($\rho \rightarrow \infty$) se pueden distinguir los tres casos siguientes:

1. $\delta = 1$ ($I_S = I_p$), no hay acumulación de carga;
2. $\delta > 1$ ($I_S < I_p$), hay acumulación de carga positiva;
3. $\delta < 1$ ($I_S > I_p$), hay acumulación de carga negativa.

Un potencial eléctrico positivo en la superficie hace que los picos Auger se corran hacia energías más bajas. Entonces, es importante evitar, o al menos reducir, por métodos experimentales convenientes, la carga acumulada. La reducción de j_p se obtiene disminuyendo I_p e incrementando d_e , desenfocando el haz. Una desventaja de lo anterior es la disminución es la resolución espacial. La reducción de ρ se logra con el uso de impurezas y en ocasiones también por defectos inducidos por irradiación. Otro método consiste en calentar adecuadamente la muestra para incrementar la conductividad intrínseca. De acuerdo con la Ec. (2), la manera más efectiva para reducir la carga es lograr que $\delta \geq 1$. Además, para algunos materiales, la irradiación adicional con electrones de baja energía ocasiona que δ se incremente, y con ello se reduce la carga de la superficie. Por otro lado, la pérdida de electrones debida al proceso de fotoemisión en XPS, causa que la superficie se cargue positivamente y que los picos se corran hacia energías de enlace más altas.

3.7. Manipulación de la información

En la espectroscopía Auger, se ha convenido determinar la intensidad de los picos, midiendo la señal pico-pico en el espectro de energía diferenciado. Se usa la derivada para remover el fondo de los electrones secundarios y para mejorar la detección de los picos Auger mediante su amplificación. Sin embargo, esta forma de determinar la intensidad de los picos puede originar errores considerables en el análisis cuantitativo, sobre todo cuando los espectros se obtienen con baja resolución y no se aplican procedimientos de corrección [34]. Se ha demostrado que utilizando este método, la intensidad de la gran mayoría de los picos puede depender fuertemente de la resolución del espectrómetro [9]. En la próxima Sección se analizará con detalle la importancia de la resolución instrumental en la medición de la intensidad de los picos en la espectroscopía Auger. Por otro lado, actualmente, es común utilizar la altura del pico o su área bajo la curva en el espectro directo. El método que posiblemente da la mayor exactitud es el del área del pico. Similarmente, en XPS es común usar el área del pico, aunque frecuentemente, también, se utiliza la altura del pico.

El suavizado de un espectro es un proceso que trata de incrementar la correlación entre puntos mientras suprime ruido no correlacionado. En general, es mucho mejor usar datos no suavizados, ya que cualquier procedimiento para suavizar introduce alguna clase de distorsión en el espectro. El mejor

procedimiento para suavizar un espectro es el propuesto por Savitsky y Golay [35]. En el mejor de los casos, este proceso de suavizado origina una distorsión en el espectro de $\sim 2\%$.

El fondo de una señal ha sido definido por la ASTM (American Society for Testing and Materials), para una medición específica, como toda señal, presente en una posición particular, debida a procesos u otras fuentes diferentes a aquellas de interés primario [36]. Tanto en AES como en XPS, la substracción del fondo debido a electrones secundarios y dispersados inelásticamente, del espectro obtenido, permite medir la intensidad debida a electrones que no han sido dispersados inelásticamente. Ésta es la intensidad de la señal que se utiliza para determinar la concentración atómica.

Otro aspecto importante que se debe considerar es que la mayoría de los picos Auger de interés práctico, resultan de transiciones de electrones de valencia, por lo cual, tanto la forma como la posición de las líneas observadas puede cambiar dependiendo del estado de oxidación de un elemento químico particular [37]. Además, aun si se desprecian los efectos químicos, el uso de las señales pico-pico para cuantificar un espectro Auger en el modo derivado, a menudo generan valores de concentraciones atómicas relativas incorrectas.

3.8. Análisis cualitativo y cuantitativo

El análisis cualitativo consiste en asociar los picos en los espectros, tanto en AES como en XPS, con sus correspondientes elementos químicos. La identificación de los picos se realiza más rápida y eficientemente usando la información reportada en manuales [8, 26] (véanse Tablas II y III), en los cuales se presentan espectros de elementos puros o de compuestos con estequiometría conocida. Para ilustrar lo anterior, en la Fig. 5 se presenta el espectro Auger derivado de una muestra superconductora de YBaCuO + Ag. En la Fig. 5a se muestra el espectro Auger sin erosión, en el cual después de realizar el análisis cualitativo, además de Y, Ba, Cu, O y Ag, se observan algunos de los elementos contaminantes más comunes como S, Cl y C. En la Fig. 5b se muestra el espectro Auger con 2 min. de erosión. Con este tiempo de erosión se decapan aproximadamente 200 Å, y como se observa se han eliminado totalmente los elementos contaminantes.

La identificación del estado químico de los elementos en una superficie se puede realizar, en ocasiones, con la espectroscopía Auger [38]. Frecuentemente se usan dos estrategias para obtener el estado químico en la espectroscopía Auger: (i) la medición y el análisis de los corrimientos, en energía, de los picos Auger; y (ii) el aprovechamiento de la forma de los picos Auger para determinar el ambiente químico. Por otro lado, la identificación del estado elemental químico se hace de manera cotidiana con XPS [39]. En un espectro XPS, además de la estructura principal formada por los picos Auger y de fotoelectrones, pueden aparecer otros picos de intensidad pequeña, tales como los picos satélites y fantasmas, los cuales en general son indeseables.

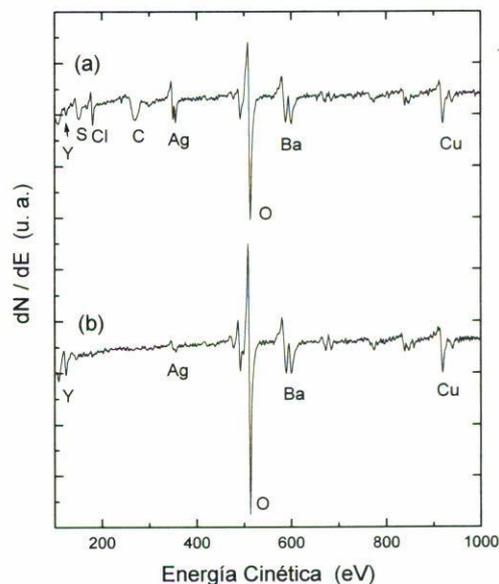


FIGURA 5. Espectro Auger derivado de una muestra superconductora de YBaCuO + Ag: (a) sin erosión y (b) con 2 min. de erosión.

El análisis cuantitativo, tanto en AES como en XPS, se lleva a cabo después de asociar cada pico con un elemento para obtener las concentraciones elementales relativas y se desarrolla de acuerdo a los siguientes pasos: (1) Se selecciona un algoritmo para el análisis basado en la morfología de la muestra, en la técnica y en el tipo de análisis; (2) se buscan los factores de sensibilidad para cada uno de los elementos químicos que aparecen en el espectro; y (3) se hacen correcciones a los factores de sensibilidad en los casos en que se necesitan considerar los efectos de matriz. Algunos de los factores de matriz más importantes son los siguientes: (a) los efectos químicos (la energía y la forma de los picos puede cambiar con el ambiente químico); (b) la difracción, tanto del haz incidente como de los electrones (Auger o fotoelectrones) que salen de la superficie; y (c) las pérdidas de energía, tales como la ionización y la excitación de plasmones, en las cuales las secciones eficaces (para procesos inelásticos) pueden cambiar con la composición de la superficie, que a su vez modifican a la probabilidad de ionización, a la probabilidad de escape y a la forma de los picos.

Uno de los problemas más grandes en el análisis cuantitativo de superficies, tanto con AES como con XPS, es obtener la medición exacta del número de electrones Auger o de fotoelectrones que contribuyen a los picos en los espectros. En este sentido, en un artículo de revisión reciente, Grant [40] describe los diferentes métodos de adquisición y procesamiento de los datos usados para medir las intensidades de la señal en un análisis cuantitativo. Otro aspecto muy importante que se debe considerar es que la intensidad de la señal depende de una manera compleja de algunos parámetros instrumentales y de la forma en que se lleva a cabo el análisis.

Para llevar a cabo un análisis cuantitativo, en ocasiones se utilizan factores de sensibilidad reportados en algunos ma-

TABLA II. Energía cinética de picos de electrones Auger para excitación con $E_p = 3$ keV [8].

Número atómico	Elemento	Pico	Energía (eV)	Número atómico	Elemento	Pico	Energía (eV)
3	Li	KLL	43	42	Mo	LMM	186
4	Be	KLL	104	44	Ru	LMM	273
5	B	KLL	179	45	Rh	LMM	302
6	C	KLL	272	46	Pd	LMM	330
7	N	KLL	379	47	Ag	LMM	351
8	O	KLL	503	48	Cd	LMM	376
9	F	KLL	647	49	In	LMM	404
11	Na	KLL	990	50	Sn	LMM	430
12	Mg	KLL	1186	51	Sb	LMM	454
13	Al	KLL	1396	52	Te	LMM	483
14	Si	LMM	92	53	I	LMM	511
15	P	LMM	120	54	Xe	LMM	532
16	S	LMM	152	55	Cs	LMM	563
17	Cl	LMM	181	56	Ba	LMM	584
18	Ar	LMM	215	57	La	LMM	625
19	K	LMM	252	58	Ce	LMM	661
20	Ca	LMM	291	59	Pr	LMM	699
21	Sc	LMM	340	60	Nd	LMM	730
22	Ti	LMM	418	62	Sm	LMM	814
23	V	LMM	473	63	Eu	LMM	858
24	Cr	LMM	529	64	Gd	LMM	895
25	Mg	LMM	589	65	Tb	LMM	1073
26	Fe	LMM	703	66	Dy	LMM	1126
27	Co	LMM	775	67	Ho	LMM	1175
28	Ni	LMM	848	68	Er	LMM	1393
29	Cu	LMM	920	69	Tm	LMM	1449
30	Zn	LMM	994	70	Yb	LMM	1514
31	Ga	LMM	1070	71	Lu	LMM	1573
32	Ge	LMM	1147	72	Hf	LMM	1624
33	As	LMM	1228	73	Ta	LMM	1680
34	Se	LMM	1315	74	W	LMM	1736
35	Br	LMM	1396	75	Re	LMM	1799
37	Rb	LMM	1565	77	Ir	LMM	1908
38	Sr	LMM	1649	78	Pt	LMM	1967
39	Y	MNN	127	79	Au	LMM	2024
40	Zr	MNN	147	80	Hg	LMM	2078
41	Nb	MNN	167				

nuales [8, 26, 41, 42]. En el cálculo de la concentración atómica en materiales formados por varios elementos químicos, se pueden cometer errores considerables al utilizar dichos factores de sensibilidad, debido a que se determinaron a partir de elementos puros o de compuestos con estequiometría conocida. La divergencia entre los factores de sensibilidad obtenidos con diferentes espectrómetros se debe

a diferencias en la resolución del analizador, a factores geométricos, a la limpieza del material usado como estándar y a diferencias en el tiempo de uso de los espectrómetros. Para disminuir el error en la cuantificación se deben usar factores de sensibilidad determinados con el mismo espectrómetro en condiciones experimentales similares a las utilizadas para la superficie bajo estudio.

TABLA III. Energía de enlace de picos de fotoelectrones para excitación con rayos X de Mg [26].

Número atómico	Elemento	Pico	Energía (eV)	Número atómico	Elemento	Pico	Energía (eV)
3	Li	1s _{1/2}	56	43	Tc	3d _{5/2}	253
4	Be	1s _{1/2}	112	44	Ru	3d _{5/2}	280
5	B	1s _{1/2}	190	45	Rh	3d _{5/2}	307
6	C	1s _{1/2}	285	46	Pd	3d _{5/2}	335
7	N	1s _{1/2}	398	47	Ag	3d _{5/2}	368
8	O	1s _{1/2}	531	48	Cd	3d _{5/2}	405
9	F	1s _{1/2}	685	49	In	3d _{5/2}	444
10	Ne	1s _{1/2}	863	50	Sn	3d _{5/2}	485
11	Na	1s _{1/2}	1071	51	Sb	3d _{5/2}	528
12	Mg	2p _{3/2}	50	52	Te	3d _{5/2}	573
13	Al	2p _{3/2}	73	53	I	3d _{5/2}	620
14	Si	2p _{3/2}	99	54	Xe	3d _{5/2}	669
15	P	2p _{3/2}	133	55	Cs	3d _{5/2}	724
16	S	2p _{3/2}	164	56	Ba	3d _{5/2}	780
17	Cl	2p _{3/2}	200	57	La	3d _{5/2}	835
18	Ar	2p _{3/2}	241	58	Ce	3d _{5/2}	882
19	K	2p _{3/2}	293	59	Pr	3d _{5/2}	930
20	Ca	2p _{3/2}	347	60	Nd	3d _{5/2}	980
21	Sc	2p _{3/2}	402	61	Pm	3d _{5/2}	1034
22	Ti	2p _{3/2}	454	62	Sm	3d _{5/2}	1083
23	V	2p _{3/2}	512	63	Eu	3d _{5/2}	1136
24	Cr	2p _{3/2}	574	64	Gd	3d _{5/2}	1186
25	Mn	2p _{3/2}	639	65	Tb	4d _{3/2}	150
26	Fe	2p _{3/2}	707	68	Er	4d _{3/2}	169
27	Co	2p _{3/2}	778	72	Hf	4f _{7/2}	14
28	Ni	2p _{3/2}	852	73	Ta	4f _{7/2}	22
29	Cu	2p _{3/2}	932	74	W	4f _{7/2}	31
30	Zn	2p _{3/2}	1021	75	Re	4f _{7/2}	40
31	Ga	3d _{5/2}	18	77	Ir	4f _{7/2}	61
32	Ge	3d _{5/2}	29	78	Pt	4f _{7/2}	71
33	As	3d _{5/2}	41	79	Au	4f _{7/2}	84
34	Se	3d _{5/2}	55	80	Hg	4f _{7/2}	100
35	Br	3d _{5/2}	69	81	Tl	4f _{7/2}	118
36	Kr	3d _{5/2}	88	82	Pb	4f _{7/2}	137
37	Rb	3d _{5/2}	110	83	Bi	4f _{7/2}	157
38	Sr	3d _{5/2}	134	90	Th	4f _{7/2}	333
39	Y	3d _{5/2}	156	92	U	4f _{7/2}	377
40	Zr	3d _{5/2}	179	93	Np	4f _{7/2}	402
41	Nb	3d _{5/2}	202	95	Am	4f _{7/2}	449
42	Mo	3d _{5/2}	228	96	Cm	4f _{7/2}	473

3.9. Calidad de los resultados

En el análisis de superficies para las espectroscopías descritas (AES y XPS), una precisión del 1% o menor en la medición

de la intensidad de los picos más intensos es satisfactoria para muchos propósitos. La precisión global, o la reproducibilidad de un análisis de superficies, depende notablemente del grado de uniformidad de las diferentes regiones de la muestra (si se

repite las mediciones), de la estabilidad instrumental, de la habilidad para reajustar parámetros sensibles (tales como la posición de la muestra), de la calidad estadística de los datos espectrales adquiridos y de la posibilidad de cambios en la composición química de la muestra durante la adquisición de los datos. Entonces, un intento de mejoramiento en la precisión mediante un incremento en el tiempo de medición, se puede compensar por una disminución en la exactitud, si la composición química de la superficie cambia.

La concentración atómica en metales de transición en aleaciones, se puede determinar con una exactitud mejor del 5%, usando factores de sensibilidad determinados con el mismo instrumento a partir de muestras estándar. Existen afirmaciones de alta exactitud, pero se han determinado a partir de cálculos de primeros principios, donde muchos de los problemas instrumentales han sido ignorados.

La precisión en la determinación de la composición química puede mejorarse considerablemente, pero usualmente a expensas de la exactitud. Por ejemplo, en XPS se pueden obtener espectros con bajo nivel de ruido usando una resolución baja en el espectrómetro, y en AES midiendo la señal pico-pico en la derivada del espectro. De esta forma en una muestra se miden fácilmente cambios del 2% atómico en la composición. Existen muchos estudios de la estructura de los picos, sobre todo para metales y aleaciones, donde la raíz cuadrada media del ruido es menor del 0.1% del valor del pico más intenso.

El criterio para la detección de una señal, tanto en AES como en XPS, es que el pico sea dos o tres veces mayor que el nivel de ruido. Los picos pequeños se pueden determinar con un 95% de confianza para una intensidad de aproximadamente dos veces la raíz cuadrada media del nivel de ruido (el cual se ha encontrado que tiene un comportamiento gaussiano).

3.10. Solución del problema o desarrollo de otra estrategia

Los pasos anteriores muestran la gran cantidad de opciones disponibles para la adquisición de datos durante un análisis de superficies. La calidad de los resultados es determinante en la solución del problema planteado. Si éste no se resuelve, se debe tomar en cuenta toda la información disponible para desarrollar otra estrategia que permita resolver el problema satisfactoriamente.

Uno de los pasos de mayor importancia, entre los que se han descrito anteriormente, es el que se refiere al análisis cualitativo y cuantitativo. Los progresos en la cuantificación con la espectroscopía Auger han sido rápidos en los últimos años, de tal forma que los errores en la cuantificación en sistemas simples bien caracterizados son menores del 5% [7].

En los esfuerzos para el desarrollo de procedimientos, datos y materiales de referencia deben participar varios laboratorios. Los esfuerzos internacionales para la generación de estos servicios han sido iniciados principalmente por el Comité E-42 en análisis de superficies de la ASTM, por el grupo de trabajo técnico para el análisis químico de superficies

del proyecto VAMAS (Versailles Project on Advanced Materials and Standards) y por el subcomité en análisis de superficies de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). La información aprobada por el Comité E-42 en análisis de superficies de la ASTM es publicada en el Vol. 3.06 del libro anual de la ASTM Standards [25].

4. La importancia de la resolución instrumental

Por su rapidez, facilidad y relativa alta precisión, actualmente, es una práctica cotidiana usar la espectroscopía de electrones Auger para la determinación cuantitativa de las concentraciones atómicas de los elementos que forman la superficie de un material sólido. Para hallar estas concentraciones, usualmente, se mide la amplitud pico-pico de la señal Auger derivada, $dN(E)/dE$, llamada amplitud de la derivada, donde $N(E)$ es la distribución de energía de la intensidad de electrones Auger. Despreciando los efectos de matriz (como son los efectos químicos, la difracción del haz de electrones incidente, la difracción del electrón Auger, y el factor de retrodispersión), para determinar las concentraciones atómicas relativas en una superficie homogénea se utiliza la siguiente expresión:

$$C_x = \frac{(I_x/S_x)}{\sum_i (I_i/S_i)}, \quad (3)$$

donde I_x y S_x son la amplitud de la derivada y el factor de sensibilidad del elemento x , respectivamente, y la suma se hace sobre todos los elementos presentes en la superficie. La ecuación anterior, también se aplica en la espectroscopía XPS, en cuyo caso I_x es la altura del pico o el área debajo del pico de fotoelectrones.

Aun si las amplitudes de las derivadas, para hallar las concentraciones atómicas con la espectroscopía Auger, se determinan correctamente, una pregunta importante en esta cuantificación es qué tan exactamente las amplitudes de las derivadas representan a las concentraciones atómicas relativas en una muestra dada. A continuación, se presenta un análisis simple para ver la influencia de la resolución del analizador en la amplitud de la derivada de la señal Auger [9]. Asumiendo formas de líneas gaussianas, tanto para la línea Auger como para la función resolución del analizador. Con estas suposiciones, la distribución (en energía) del electrón Auger $N_i(E)$ medida en la vecindad del i -ésimo pico es proporcional a

$$N_i(E) \propto C_i \int \exp \left[\frac{-(\varepsilon - E_i)^2}{2\sigma_i^2} \right] \exp \left[\frac{-(\varepsilon - E)^2}{2\sigma_r^2} \right] d\varepsilon, \quad (4)$$

donde C_i es la concentración atómica correspondiente al i -ésimo pico Auger, E_i es la energía, σ_i es la anchura natural (intrínseca) de la línea Auger y σ_r es la anchura de la línea de la función resolución; la integración se realiza en la vecindad del i -ésimo pico. La anchura natural de la línea Auger está relacionada con la vida media, τ_i , del estado excitado a través del principio de incertidumbre de Heisenberg, $\sigma_i = h/\tau_i$,

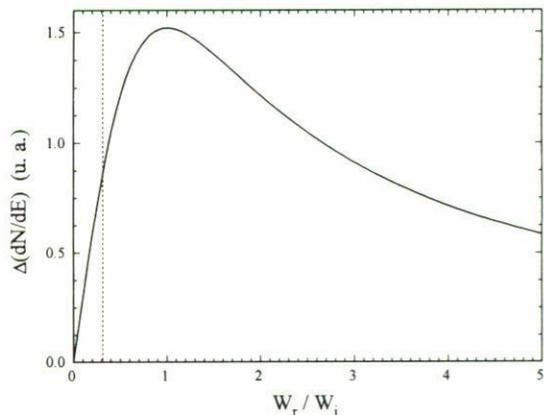
TABLE IV. Anchura natural de las líneas Auger KL_2L_2 para varios elementos [2].

No. atómico	Elemento	σ_i (eV)
10	Ne	0.23
11	Na	0.29
12	Mg	0.36
13	Al	0.40
14	Si	0.44
15	P	0.48
16	S	0.51
17	Cl	0.54
18	Ar	0.58
20	Ca	0.65
22	Ti	0.69
24	Cr	0.72
26	Fe	0.75
28	Ni	0.78
32	Ge	0.83
36	Kr	0.89
40	Zn	0.94
46	Pd	0.99
52	Te	1.04

donde h es la constante Planck. En la Tabla IV se presentan los valores de la anchura natural de las líneas Auger KL_2L_2 para varios elementos. Debido a que en la espectroscopía Auger se trabaja frecuentemente con los espectros derivados, en lugar de los parámetros σ_i y σ_r , es más conveniente usar la separación en energía para cada gaussiana entre los picos positivo y negativo de la derivada, que son llamadas la anchura natural Auger, W_i , y la anchura de la resolución, W_r , y están dadas por $W_i = 2\sigma_i$ y $W_r = 2\sigma_r$, respectivamente. De la Ec. (4) se obtiene que la amplitud de la derivada, $\Delta(dN_i/dE)$, la cual es igual a la diferencia entre el máximo y el mínimo de dN_i/dE , es proporcional a

$$\Delta \left[\frac{dN_i(E)}{dE} \right] \propto \frac{\sqrt{8\pi} \exp(-\frac{1}{2}) C_i (W_r/W_i)}{1 + (W_r/W_i)^2}. \quad (5)$$

La relación universal dada por la Ec. (5) y graficada en la Fig. 6, muestra que la amplitud de la derivada $\Delta[(dN_i/dE)]$ varía linealmente con el incremento de la anchura de la resolución para $W_r/W_i \leq 0.3$, llega a un máximo en $W_r/W_i = 1$, y disminuye para valores mayores de dicho cociente. Este comportamiento es el resultado de dos procesos que compiten, por un lado, $N(E)$ aumenta con el incremento de la anchura de la resolución, y por otro, al mismo tiempo, la línea medida también se ensancha y la derivada decrece eventualmente. Entonces, la amplitud de la derivada es una medición directa de la concentración atómica, C_i , sólo en el rango li-

FIGURA 6. Amplitud de la derivada Auger $\Delta(dN/dE)$ en función de W_r/W_i .

neal, asumiendo, por supuesto, que las sensibilidades usadas en la cuantificación han sido medidas con $W_r/W_i < 0.3$.

Del análisis presentado previamente se observa que, cuando la anchura de la resolución instrumental utilizada en la espectroscopía AES es comparable o mayor que la W_i , la intensidad de la señal ya no es una función lineal de la resolución. Esto es, sólo si la razón de la anchura de la resolución instrumental con la anchura natural de línea, para todos los elementos bajo estudio, es menor que 0.3 ($W_r/W_i < 0.3$), las magnitudes de las amplitudes de las derivadas son verdaderamente representativas de las concentraciones atómicas.

De acuerdo con la Ec. (3), para obtener la concentración atómica, además de medir la amplitud de la derivada, se necesitan factores de sensibilidad Auger confiables de los elementos químicos presentes en el espectro. Usualmente se utilizan factores de sensibilidad reportados por varios grupos de investigadores [8, 41, 42]. Desafortunadamente, la mayoría de estos factores fueron determinados con una resolución en energía de $\sim 0.5\%$ de la energía de la transición Auger, correspondiendo, por ejemplo, a 5 eV para una energía de 1000 eV. Con esta resolución la forma de las líneas Auger puede distorsionarse notoriamente y se pueden cometer errores considerables en la medición de las amplitudes de las derivadas. De lo anterior se concluye que se debe hacer una revisión de los factores de sensibilidad para hacer una cuantificación adecuada. El mejor procedimiento es determinar estos factores *in situ*, para lo cual se utilizan elementos químicos de alta pureza o compuestos de estequiometría conocida.

Sin embargo, hay un procedimiento simple para corregir las amplitudes de las derivadas medidas experimentalmente para el caso $W_r/W_i > 0.3$, de tal forma que los resultados sean significativos. Lo que se hace es multiplicar la amplitud de la línea medida de cada elemento, El , por $\{1 + [W_r(El)/W_i(El)]^2\}$, donde $W_i(El)$ es la anchura natural (intrínseca) de la línea y $W_r(El)$ es la anchura de la resolución instrumental para la misma energía [43]. Entonces, la sensibilidad corregida, S_{corr} , relativa a una línea estándar, S_t , (frecuentemente se usa la plata) está relacionada con la

correspondiente sensibilidad medida, S_{meas} , por medio de la relación

$$S_{\text{corr}} = FS_{\text{meas}}, \quad (6)$$

donde el factor de corrección, F , está dado por

$$F = \frac{\{1 + [W_r(EI)/W_i(EI)]^2\}}{\{1 + [W_r(St)/W_i(St)]^2\}}. \quad (7)$$

La anchura de la resolución instrumental, W_r , se determina de la señal diferenciada de los electrones dispersados elásticamente para una energía de bombardeo primaria suficientemente alta (~ 2 keV). Además, W_r también se determina midiendo la anchura de una línea Auger de anchura intrínseca estrecha conocida. La anchura medida, W_m , está relacionada con W_r y W_i por medio de

$$W_m^2 = W_i^2 + W_r^2. \quad (8)$$

Obviamente, de la relación anterior se obtiene que $W_m = W_i$ en el límite de resolución infinitamente buena ($W_r \ll W_i$), mientras que para una línea infinitesimalmente estrecha ($W_i \ll W_r$), $W_m = W_r$. Ya que W_r es proporcional a la energía, su valor para cualquier línea Auger puede ser evaluado rápidamente.

5. Los espectros Auger de alta resolución

Para ilustrar los conceptos de la Sección anterior, se presentan espectros Auger de Ag, Cd y Te obtenidos con alta resolución. Las muestras estudiadas se colocaron dentro de la cámara de ultra-alto vacío (presión base $\sim 5 \times 10^{-10}$ Torr) de un sistema ESCA/SAM modelo 560 de Perkin-Elmer. La contaminación superficial de las muestras fue eliminada mediante la erosión de la superficie con un cañón de iones de Ar^+ . Fueron usados dos modos de operación en las mediciones AES, el modo Auger tradicional y el modo XPS (o ESCA). En ambos modos se utilizó un haz de electrones para excitar las transiciones Auger. La energía del haz de electrones fue de 5 keV y la corriente de 0.2 μA .

El análisis de la energía de los electrones Auger se realiza mediante tres filtros de energía arreglados en serie, primero un sistema de rejillas retardantes hemisféricas, y posteriormente, dos analizadores de espejo cilíndrico [44]. En el modo Auger no se usan las rejillas retardantes y los electrones entran al analizador de espejo cilíndrico de doble paso con su energía cinética inicial. En el modo XPS, por medio de las rejillas retardantes, se aplica un campo eléctrico a los electrones antes de que entren al analizador. Debido a que la resolución en la energía del analizador ($\Delta E/E$) es constante, la resolución absoluta, ΔE , puede mejorarse con el uso de las rejillas retardantes. La resolución obtenida en el modo XPS fue de 60 meV, con la cual se puede medir sin error aprecia-

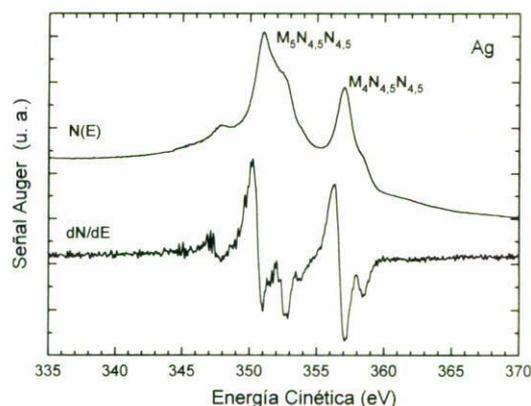


FIGURA 7. Líneas $M_4N_{4,5}N_{4,5}$ y $M_5N_{4,5}N_{4,5}$ de la plata obtenidas con alta resolución en el modo XPS utilizando excitación electrónica.

ble, tanto la forma como la anchura intrínseca de todas las líneas Auger, cuyo ancho es generalmente mayor de 1 eV.

El campo retardante introduce pérdidas en la intensidad del haz y, debido a esto, en el modo XPS es inconveniente medir las intensidades para llevar a cabo un análisis cuantitativo. Las pérdidas tienen una dependencia complicada con la energía y la comparación cuantitativa de las amplitudes de las derivadas para diferentes líneas Auger es prácticamente irrealizable. Debido a lo anterior las amplitudes de las derivadas se miden en el modo Auger tradicional.

La plata es el estándar usual con respecto al cual se comparan las sensibilidades de los otros elementos, por lo cual, en la Fig. 7, se presentan los modos $N(E)$ y $dN(E)/dE$ de la línea MNN de la plata. Los resultados se obtuvieron de mediciones con alta resolución en el modo XPS. Las dos líneas principales de la plata, correspondientes a las transiciones Auger $M_5N_{4,5}N_{4,5}$ y $M_4N_{4,5}N_{4,5}$, muestran hombros en el espectro $N(E)$. Además de la estructura anterior, aparece un pico satélite pequeño con una energía de 3.25 eV menor que la de la primera línea. Este último pico puede deberse al plasmón de la plata [45]. En el espectro dN/dE , las dos líneas principales aparecen muy estrechas, con anchos de 0.7 y 0.85 eV para las líneas $M_5N_{4,5}N_{4,5}$ y $M_4N_{4,5}N_{4,5}$, respectivamente, y los hombros se convierten en picos separados. Esta estructura fina desaparece totalmente cuando se trabaja con una resolución baja ($\sim 0.5\%$, que corresponde a un ancho de ~ 1.7 eV a esta energía), como en el modo Auger tradicional [8].

En la Fig. 8 se presenta los modos $N(E)$ y $dN(E)/dE$ de la línea MNN del Cd. Las dos líneas principales de Cd, correspondientes a las transiciones $M_5N_{4,5}N_{4,5}$ y $M_4N_{4,5}N_{4,5}$, muestran hombros en el espectro $N(E)$. También, aparece un pico satélite pequeño con una energía de 3.4 eV menor que la de la primera línea. En el espectro dN/dE , las líneas $M_5N_{4,5}N_{4,5}$ y $M_4N_{4,5}N_{4,5}$, tienen la anchura de 0.7 y 1 eV, respectivamente, y los hombros se convierten en líneas separadas.

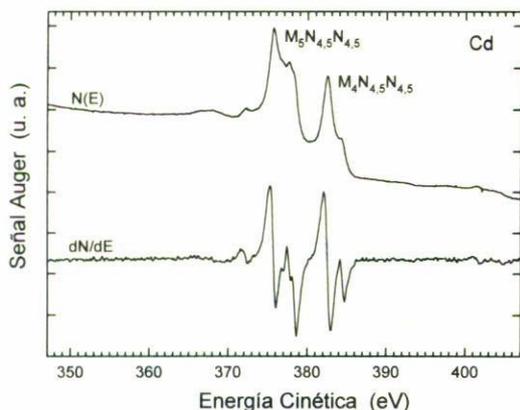


FIGURA 8. Líneas $M_4N_{4,5}N_{4,5}$ y $M_5N_{4,5}N_{4,5}$ del cadmio obtenidas en el modo XPS utilizando excitación electrónica.

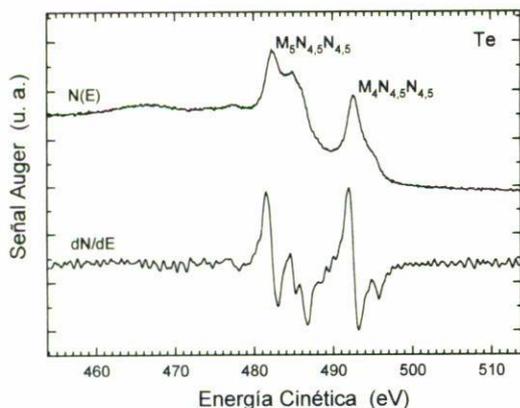


FIGURA 9. Líneas $M_4N_{4,5}N_{4,5}$ y $M_5N_{4,5}N_{4,5}$ del telurio obtenidas en el modo XPS utilizando excitación electrónica.

Finalmente, en la Fig. 9 se muestra, también, la línea MNN del Te. La forma general de la curva del Te es parecida a la del Cd. En el espectro $dN(E)/dE$, las líneas $M_5N_{4,5}N_{4,5}$ y $M_4N_{4,5}N_{4,5}$ tienen la anchura de 1.2 y 1.3 eV, respectivamente.

En las Figs. 7, 8 y 9 se observa que al trabajar con alta resolución aparece la estructura fina de las transiciones Auger de la plata, el cadmio y el telurio, respectivamente. Esta estructura fina desaparece gradualmente al degradar la resolución, hasta obtener picos Auger de la forma tradicional, en los cuales, en vez de tener todos los picos observados en estos espectros, aparece sólo un doblete, o un solo pico en el caso extremo de baja resolución (por ejemplo, véanse los espectros de la Ref. 8).

Conclusiones

La revisión del procedimiento general para llevar a cabo un análisis de superficies mediante la espectroscopía electrónica Auger y la de fotoelectrones de rayos X indica que se deben seguir, cuidadosamente, cada uno de los pasos típicos en la estrategia para resolver un problema, que son: identificación del problema, propiedades de la muestra, desarrollo de una estrategia, caracterización necesaria, preparación de la muestra y del equipo, adquisición y calidad de la información, análisis cualitativo y cuantitativo, calidad de los resultados y solución del problema. Además, los aspectos relacionados con la cuantificación y la forma de obtener resultados con alta precisión en la espectroscopía electrónica Auger muestran que la resolución instrumental utilizada es de gran importancia para lograr que la intensidad de la señal sea representativa de la concentración atómica, aun para transiciones de no muy alta energía, como es el caso de las transiciones MNN de Ag, Cd y Te.

1. D. Briggs and M.P. Seah (Eds.), *Practical Surface Analysis*, (Second edition), Volume 1: *Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, (John Wiley, Chichester, England, 1994).
2. L.C. Feldman and J.W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Films Analysis*, (North-Holland, 1986).
3. D.J. O'Connor, B.A. Sexton, and R. St.C. Smart (Eds.), *Surface Analysis Methods in Materials Science*, (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992).
4. C.J. Powell, *Aust. J. Phys.* **35** (1982) 769.
5. Graham C. Smith, *Surface Analysis by Electron Spectroscopy: Measurement and Interpretation*, (Plenum Press, New York, 1994).
6. T.L. Barr, *Modern ESCA: The Principles and Practice of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, (CRC Press, Inc., Boca Raton, 1994).
7. P.H. Holloway and T.D. Bussing, *Surf. Interface Anal.* **18** (1992) 251.
8. L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, and R.E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, 2nd edition, (Physical Electronics, Eden Prairie, Minnesota, 1976).
9. A. Many, Y. Goldstein, S.Z. Weisz, and O. Resto, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 192.
10. C. Hart *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 2078.
11. O. Zelaya *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.* **7** (1989) 245.
12. Fang Wang *et al.*, *J. Appl. Phys.* **62** (1987) 1469.
13. A. Zalar and S. Hofmann, *Surf. Interface Anal.* **2** (1980) 183.
14. A. Zalar and S. Hofmann, *Vacuum* **37** (1987) 169.
15. H.H. Andersen, *Ion Implantation and Beam Processing*, edited by J.S. Williams and J.M. Poate, (Academic Press, Sydney, 1984), p. 128.
16. C.J. Powell, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** (1986) 1532.
17. W. Wei, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** (1988) 2576.
18. C.G. Pantano and T.E. Madey, *Appl. Surf. Sci.* **7** (1981) 115.

19. M.L. Knotek and P.J. Feibelman, *Phys. Rev. Letters* **40** (1978) 964.
20. S. Hofmann, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **59** (1992) 15.
21. T. García *et al.*, *Mater. Lett.* **28** (1996) 65.
22. S. Pignataro, *Surf. Interface Anal.* **19** (1992) 275.
23. J.B. Malherbe, W.O. Barnard, I. Le R. Strydom, and C.W. Louw, *Surf. Interface Anal.* **18** (1992) 491.
24. I. Bertóli, R. Kelly, M. Mohai, and A. Tóth, *Surf. Interface Anal.* **19** (1992) 291.
25. ASTM Standard E 1078-90, "Specimen Handling in Auger Electron Spectroscopy, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, and Secondary Ion Mass Spectroscopy", *1996 Annual Book of ASTM Standards*, (ASTM, Philadelphia, 1996), Vol. 3.06, p. 884.
26. C.D. Wagner *et al.*, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, (Physical Electronics, Eden Prairie, Minnesota, 1979).
27. M.P. Seah and G.C. Smith, *Spectrometer Energy Scale Calibration*, Ref. 1, p. 531.
28. M.P. Seah, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **91** (1995) 191.
29. M.P. Seah, P. Swift and D. Shuttleworth, *Charge Referencing Technique for Insulators*, Ref. 1, p. 541.
30. M.P. Seah, *Surf. Interface Anal.* **9** (1986) 85.
31. S. Hofmann, *Depth Profiles in AES and XPS*, Ref. 1, p. 143.
32. M.P. Seah and C.P. Hunt, *Rev. Sci. Instrum.* **59** (1988) 217.
33. M.P. Seah and G.C. Smith, *Surf. Interface Anal.* **11** (1988) 69.
34. M.H. Farías *et al.*, *AIP Conference Proceedings No. 378. Surface, Vacuum, and Their Applications*, (Woodbury, New York, 1996) p. 76.
35. A. Savitzky and M.J.E. Golay, *Anal. Chem.* **6** (1964) 1627.
36. STM Standard E 673-95c, *Standard Terminology Relating to Surface Analysis*, referencia 25, p. 845.
37. A. Zapata-Navarro *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol A* **15** (1997) 2537.
38. H.H. Madden, *J. Vac. Sci. Technol.* **18** (1981) 677.
39. A. Zapata-Navarro *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** (1994) 714.
40. J.T. Grant, *Surf. Interface Anal.* **14** (1989) 271.
41. G.E. McGuire, *Auger Electron Spectroscopy Reference Manual*, (Plenum, New York, 1979).
42. T. Sekine *et al.*, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, (JEOL, Tokio, 1982).
43. Y. Goldstein *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **67** (1994) 511.
44. P.W. Palmberg, *J. Vac. Sci. Technol.* **12** (1975) 379.
45. S. Das *et al.*, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 11251.