Técnicas Espectroscópicas para el Análisis de Superficies y Películas Delgadas

Dr. Leonel Cota Araiza
Universidad Autónoma de México
Centro de Ciencias de la Materia Condensada

1. Conceptos básicos

1.1 Alcances de la física de superficies

Cuando un sólido interacciona con el medio, lo hace mediante su superficie. y, por lo tanto, es necesario conocer de qué depende dicha reactividad. Un aspecto importante, entonces, es determinar la naturaleza de los enlaces químicos en la superficie; si se trata de enlaces que implican a un solo electrón dando lugar a enlaces covalentes, o bién, si se trata de pares de electrones generando enlaces tipo ácido-base. Asimismo, es necesario determinar las característica direccionales de dichos enlaces. Desde un punto de vista más físico, se requiere conocer la energía de los estados implicados, denominados estados de superficie. Un estado de superficie es un estado electrónico localizado en la superficie, esto quiere decir, que no es solución de la Ec. de Schrödinger que gobierna las propiedades tridimensionales del sólido. Para las propiedades electrónicas, definir si se trata de estados que aceptan electrones, o bién, de estados que donan electrones, lo que resulta de primordial importancia en muchas aplicaciones, particularmente, en el caso de los materiales semiconductores. Por otra parte, la interacción con especies químicas extrañas puede ocasionar cambios importantes en dichos estados. La producción de la superficie misma puede generar una reconstrucción, es decir, un reacomodo de los átomos de la superficie, derivada de la necesidad termodinámica de minimizar la energía superficial, misma que repercute de modo directo en la configuración de los estados electrónicos de superficie.

Desde el punto de vista de su reactividad superficial, los sólidos se pueden clasificar de acuerdo a un solo parámetro, su ionicidad (electronegatividad entre el catión y el anión). Los sólidos iónicos abarcan un amplio espectro, desde los típicamente iónicos com los halogenuros alcalinos hasta los que, con ionicidad decreciente, se confunden con los de carácter covalente. En este grupo tendremos típicamente aislantes hasta semiconductores de gap moderado. El segundo grupo es el de los sólidos covalentes o metálicos. En

este grupo se lo forman típicamente los semiconducores simples (Si,Ge), algunos de los seminconductores compuestos III-V, y se incluyen los metales.
El enlace con la superficie de estos materiales ocurre mediante orbitales dirigidos hacia la superficie con electones no apareados ("dangling bonds") que estarían apareados si no fuera por la presencia de la superficie que trunca la estructura tridimensional del sólido cristalino.
Este tipo de clasificación general, iónico/covalente tiene algunas ventajas sobre una clasificación de metal / semiconductor / aislante cuando se trata de estudiar efectos que ocurren en la superficie. Para los semiconductores iónicos, las propiedades eléctricas de la superficie se pueden estudiar mediante una gran variedad de técnicas experimentales. Naturalmente, no es difícil relacionar estas propiedades a superficies de aislantes, en donde la investigación experimental es más difícil. Análogamente, la física de superficies de semiconductores covalentes, para los que existe también una amplia variedad de técnicas experimentales, puede extenderse al estudio de superficies metálicas, donde la investigación es más difícil.
Esta división simple de los sólidos entre iónicos y covalentes resulta útil también para entender las diferencias entre las propiedades electrónicas de la superficie comparadas con las del volumen del material. De esta manera, el concepto de ionicidad ha resultado muy útil para interpretar las bandas prohibidas, correspondientes al volumen de materiales compuestos. Sin embargo, la interpretación de los estados de superficie en términos de la ionicidad del volumen, es algo de interés actual. Por ejemplo, la adsorción de oxígeno con un enlace covalente aumenta por varios órdenes de magnitud, entre semiconductores muy iónicos, como el ZnO comparado con semiconductores tipicamente covalentes como el Si.

En general, los sólidos iónicos y los covalentes se encuentran bien diferenciados, sin embargo existe algunos casos en la frontera entre ambos. En términos de la barrera de potencial superficial que se forma en la superficie de un sólido cuando se le evapora una capa de metal, resulta que materiales tales como ZnS, AlN,SiO_2, ZnO y Al_2O_3 son típicamente iónicos,
Los típicamente covalentes resultan ser Ge, Si, InSb, InP, diamante y GaAs. Existe un grupo intermedio, en donde se encuentran, CdS,SiC,GaP y CdTe. En algunos casos difíciles, como el GaAs, el caracter covalente o iónico dependerá del tipo de estados de superficie que se encuentren presentes y que dominen la reactividad de la superficie.

1.2 Concepto de superficie limpia.

Cuando se estudia la física de superficies es fundamental aclarar que entendemos por superficie. Esta definición tiene como marco de referencia la estructura cristalográfica del volumen. De esta manera, denominamos "sustrato" la parte del material que mantiene dicha estructura cristalográfica tri-dimensional, particularmente, que mantiene la periodicidad en la dirección **z** definida como perpendicular a la superficie. En este sentido, la estructura de la superficie estará relacionada con un plano paralelo del sustrato por medio de un pequeño desplazamiento, o bien, mediante una "reconstruccion" que implica desplazamientos más complicados. Esta zona de transición entre la estructura volumétrica tridimensional y la superficie la podemos denominar "región o vecindad de la superficie" (selvedge). Esta región de transición generalmente es gradual y puede implicar varios planos atómicos. Así, la superficie es estrictamente el último plano atómico del sólido que constituye la interface sólido - vacío. Por esta definición, entonces, la estructura de la superficie es diperiódca, i. e. presente periodicidad en dos dimensiones únicamente. En el siguiente capítulo se presentarán definiciones y notaciones específicas para la superficie

El concepto de superficie "limpia" se refiere entonces a las características de esta última capa de átomos del sólido considerada idealmente. En la realidad, resulta inevitable que esta superficie contenga al menos tres tipos de contaminación: (a) Una segunda fase, separada, como es el caso de un óxido sobre un metal. (b) gases adsorbidos físicamente (fisisorbidos) e impurezas. (c) Daño mecánico a la estructura, incluyendo implantación de iones. Para muchos estudios de física de superficies, el punto de partida es asegurar que se tiene una superficie limpia, o bien, caracterizar la superficie real. En muchos casos se tienen que hacer ambas cosas.

1.3 Procesos de adsorción en superficies.

Resulta interesante imaginar la superficie de un sólido desde el punto de vista de la energía potencial asociada con los átomos que se encuentran en dicha superficie. Esta energía potencial se deriva de las fuerzas de enlace interatómico no satisfechas o no saturadas (valencias libres). En la Fig. 1.1 se presentan dos esquemas simplificados de esta energía potencial, el primero (a) para una superficie ideal y (b) para una superficie irregular. En el caso regular simple, la altura entre máximos y mínimos dependerá del sólido de que se trate y, de modo muy importante, de la naturaleza del gas que interaccione con dicha superficie. Si el sólido presenta una gran afinidad para un gas particular, la diferencia entre máximos y mínimos será mayor que cuando dicha afinidad

no existe. las moléculas del gas serán adsorbidas en los puntos de mínima energía potencial y tenderán a quedarse allí, ya que para moverse a otros sitios de la superficie, tendrán que transponer la barrera de potencial que los separa del siguiente mínimo. Una superficie con pequeñas variaciones del potencial permitirá que las moléculas se muevan libremente sobre la superficie. Por otra parte, la energía potencial presentará fluctuaciones con el tiempo, debido a las vibraciones térmicas de los átomos que constituyen el sólido, en donde la amplitud de las fluctuaciones dependerá de la tremperatura. De esta forma, algunas moléculas serán rechazadas inmediatamente al incidir sobre la superficie, mientras que otras serán retenidas durante algún tiempo, denominado tiempo de adherencia, hasta ser "desorbidas". Si existe una afinidad fuerte entre el gas y la superficie, de modo que el tiempo de adherencia es muy largo, se dice que ocurrió una qumisorción. Un ejemplo típico de quimisorción es la afinidad que existe entre el oxígeno y la mayoría de los metales y que conduce a la oxidación.

En la Fig. 1.2 se presentan los cambios que ocurren en el diagrama de energía potencial durante un proceso típico de adsorción. La curva (1) representa la interacción entre un átomo de la superficie, M, y una molécula AB de gas. En la medida que la molécula AB se aproxima a la superficie desde el infinito, experimenta las fuerza de interacción atractiva tipo Van der Waals y la energía total del sistema, átomo de la superficie y molécula del gas, disminuye hasta un mínimo reprentado por $\mathbf{q_p}$. Si la molécula tuviera un excedente de energía cinética, podría ir mas allá de ese mínimo y sentiría las fuerzas de repulsión que producen un aumento en la energía potencial que obligaría al sistema a permanecer en el mínimo de energía potencial. Así, $\mathbf{q_p}$ es conocido como el calor de adsorción física o fisisorción. La curva (2), por otra parte, representa el cambio en energía potencial que ocurre cuando la molécula AB se disocia y forma dos radicales A + B. La energía es grande y positiva por efecto de la disociación y cuando estos radicales se aproximan al átomo M de la superficie, la energía potencial disminuye hasta alcanzar el mínimo $\mathbf{q_e}$, que representa el calor de adsorción química o quimisorción. Debido a que este mínimo es mayor (más profundo), las especies adsorbidas tienden a permanecer a la distancia de equilibrio d_c. Se puede ver, asimismo, que si a la molécula AB fisisorbida se le proporciona una energía adicional E, existe la probabilidad de que podría superponer la barrera representada por el punto P y pasar a un estado de quimisorción.

El número de moléculas de gas que se adsorben en una unidad de área de superficie, a un tiempo cualquiera, queda dado por:

donde es el número de moléculas que chocan con un 1 cm^2 de superficie cada segundo y es el tiempo promedio que la molécula permanece adherida a la superficie. De la teoría cinética de los gases se puede derivar, como se verá más adelante, que depende solo de la presión p, de la temperatura T y del gas que se considere.

1.4 Probabilidad de adherencia y formación de monocapas.

Idealmente se desearía tener control de todas las variables que pueden influir en el resultado de la medición. En el caso de la física de superficies, resulta indispensable garantizar que la superficie en cuestión se mantenga estable, sin cambios fisicoquímicos apreciables, al menos durante el tiempo que tarda la medición. Se reconoció, sin embargo, desde hace mas de 50 años, que una de las limitantes en el estudio de las superficies es la formación de capas de adsorbatos resultado de la continua interacción de la superficie con el ambiente en que se encuentra. Aún en las condiciones de vacío que eran alcanzables en los años 50's, del orden de 10^{-6} torr, el tiempo requerido para formar una monocapa de átomos extraños sobre la superficie, resulta del orden de fracciones de segundo. Este resultado se obtiene de una aplicación simple de la teoría cinética de los gases. Considerando un cm^2 de superficie limpia, conteniendo aproximadamente $N_A^{2/3} = 10^{15}$ átmos, donde N_A es el número de Avogadro y expuesta a una presión p de gas en un contenedor, el tiempo necesario para formar una monocapa resulta ser

$$t = n_s /$$

donde $n_s = N_A^{2/3}$, es el número de moléculas del gas que chocan con la superficie (1 cm^2) cada segundo (frecuencia de choques) y es la probabilidad de adherencia a la superficie de cada molécula que choca con élla. Esta probabilidad de adherencia varía entre 0.1 y 1 para la mayoría de los gase sobre metales. De la teoría cinética de los gases, la frecuencia de choques resulta ser.

$$= p / (2\ mkT)^{1/2}$$

Por ejemplo, para nitrógeno a 300ºK en un recipiente a presión de 10^{-6} torr, la frecuencia de choques o razón de impacto resulta ser = $5x10^{14}$ (moléculas / cm^2 seg.). Tomando el caso = 1, la superficie sera cubierta por una monocapa de nitrógeno en segundos (2 segs. aprox.)

1.5 Necesidad de ultra-alto vacío.

Resulta evidente que una superficie limpia se contaminará muy rápidamente por los gases del ambiente en las condiciones de los vacíos más convencionales. Considerando el tiempo de formación de una monocapa, como función de la presión, se obtiene una gráfica como la que se muestra en la Fig. 1.3. De dicha gráfica resulta muy fácil extrapolar que si consideramos admisibles tiempos de formación de monocapas del orden de 10^{4} segs., es decir, mas de 4 horas, entonces, las presiones en la cámara de vacío tendrán que estar en el orden de 10^{-10} torr, régimen que conocemos como ultra-alto vacío. Por lo tanto, el ultra-alto vacío resulta ser una condición *si ne qua non* para el estudio de superficies y, consecuentemente, los espectrómetros sensibles a dichas propiedades deberán construirse de modo tal que las medidas se hagan bajo esas condiciones de vacío.

2. Determinación de la estructura cristalina de la superficie

La superficie de un sólido es, en sí, una imperfección o defecto en donde se destruye la periodicidad tridimensional de la estructura cristalina. Esta región del sólido, sin embargo, mantiene una periodicidad bidimensional (paralela a la superficie) y juega un papel muy importante en las propiedades físicas de la superficie. Dicha periodicidad es indispensable para que mediante difracción de electrones se pueda obtener información acerca de la estructura de la superficie, así como de sus propiedades electrónicas.

2.1 Superficies ideales.

La posibilidad de estudiar la capa atómica más externa de los sólidos ha sido uno de los objetivos fundamentales de la física de superficies en los últimos 30 años. En la actualidad, existen espectroscopías sensibles a la superficie de los sólidos y para apreciar mejor su contribución es necesario precisar algunos conceptos.

Una definición matemática de la superficie de un sólido resulta de poca utilidad, pues un ente bidimensional sin estructura no tiene realidad física. por lo tanto, se entiende por superficie de un sólido a la región cercana a la superficie matemática. esta capa superficial contiene 10^{15} átomos/cm^2, mientras que la densidad típica en el resto del sólido (volumen) es de 10^{22} átomos/cm^2 Cualquier intento experimental para estudiar la superficie debe

tener en cuenta que se trata de determinar las propiedades de unos cuantos átomos en la superficie, teniendo como fondo o sustrato una concentración muy grande de átomos en las capas inferiores subyacentes.
De las propiedades importantes que es necesario determinar de la superficie, probablemente la más fundamental sea la correspondiente a su estructura. Por lo tanto, la pregunta importante a resolver es: ¿Dónde están colocados los átomos de la superficie?. ¿Cuál es su posición relativa a las capas atómicas subyacentes?. Dicho de otra forma mas concreta, ¿Cuál es la cristalografía de la región de la superficie?.
El problema de determinar una notación sistemática para las estructuras cristalográficas correspondientes a la superficie fue resuelto por Wood (J. Appl. Phys. 35, 1306, 1964) y en la actualidad se ha tomado com estándar.

En la Fig. 2.1 se muestra un diagrama con la nomenclatura utilizada para referirse a la región de la superficie. El sustrato es considerado com un monocristal, es decir, una estructura periódica tridimensional. En particular, es importante subrayar que es periódica en la dirección **z**, dirección perpendicular a la superficie. Así, las estructuras asociadas con la superficie se pueden definir en relación con una sección plana paralela al sustrato, de modo que podrá consistir de pequeños desplazamientos de los átomos ó, en el caso más general, de desplazamientos reconstructivos que no guardan relación alguna con el sustrato. Esta constituye la superficie más extensa del sistema y es la superficie propiamente dicha, por otro lado, la superficie del sustrato tambien sufre una pérdida gradual de la periodicidad del mismo.
La adsorción de átomos de una especie distinta al material considerado, ocasionará un cambio en la estructura de la superficie más externa. Si esta adsorción constituye una película relativamente gruesa (varias monocapas), podrá desarrollar su propia periodicidad en la dirección **z** y, por lo tanto, tendrá su propia superficie. En muchos casos es importante establecer la relación entre la estructura de la superficie y la del sustrato.
Si la superficie tiene una estructura cristalina, con periodicidad en dos dimensiones, es decir, diperiódica, los puntos de la red forman una malla y la esructura unitaria de dicha malla, es decir, la equivalente a la celda unitaria tridimensional, se denomina malla unitaria.

2.2 Redes de Bnravais en 2-D.

En dos dimensiones, las 14 redes de Bravais se reducen a 5 mallas que se ilustran en la Fig. 2.2. Estas 5 mallas se derivan de las operaciones de simetría invariantes y de sus mutuas restricciones que permiten establecer solo 5 mallas distintas. Estas son:

(i) Traslaciones T, con $T = n_1 \underline{\mathbf{a}}_1 + n_2 \underline{\mathbf{a}}_2$
donde $\mathbf{a}_1$ y $\mathbf{a}_2$ son los vectores que forman los lados de la malla unitaria.

(ii) Rotación por un ángulo (2 / n)
con n = 1,2,3,4 y 6

(iii) Reflexiones especulares.

Para puntos en un plano, existen 10 grupos puntuales que determinan los arreglos cristalográficos posibles. En la Figs. 2.3 se muestran algunos de los arreglos más comunes para caras de bajo índice correspondientes a cristales cúbicos centrados en las caras y cúbicos centrados en el cuerpo.

2.3 Nomenclatura para estructuras de superficies.

Para describir la estructura de una superficie reconstruída o que simplemente no corresponde con la de un plano truncado que repita la estructura volumétrica tridimensional, es necesario establecer una nomenclatura que relacione una malla cuya celda unitaria tiene una área A (capa de adsorbato), con otra malla (superficie limpia) cuya celda unitaria tiene área B. La relación entre ambas mallas se puede representar por una matriz $\underline{\underline{\mathbf{M}}}$, tal que:

$$\underline{\underline{\mathbf{M}}} = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix}$$

Por lo tanto, los vectores de traslación se relacionan en la forma:

$$\underline{\mathbf{a}}_1 = m_{11} \underline{\mathbf{b}}_1 + m_{12} \underline{\mathbf{b}}_2$$

$$\underline{\mathbf{a}}_2 = m_{21} \underline{\mathbf{b}}_1 + m_{22} \underline{\mathbf{b}}_2$$

o bien, en forma abreviada,

$$\underline{\mathbf{a}} = \underline{\underline{\mathbf{M}}} \cdot \underline{\mathbf{b}} \qquad \textbf{con} \quad \underline{\underline{\mathbf{M}}} = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix}$$

Las áreas de las correspondientes celdas unitarias estarán dadas por:

$$A = \left| \underline{\mathbf{a}}_1 \times \underline{\mathbf{a}}_2 \right|$$

y

$$B = \left| \underline{\mathbf{b}}_1 \times \underline{\mathbf{b}}_2 \right|$$

tal que:

$$A = (m_{11} \underline{\mathbf{b}}_1 + m_{12} \underline{\mathbf{b}}_2) \times (m_{21} \underline{\mathbf{b}}_1 + m_{22} \underline{\mathbf{b}}_2)$$

$$= (m_{11} m_{22} (\underline{\mathbf{b}}_1 \times \underline{\mathbf{b}}_2) + m_{12} m_{21} (\underline{\mathbf{b}}_1 \times \underline{\mathbf{b}}_2)$$

$$= B \det \underline{\underline{\mathbf{M}}}$$

Los valores que tenga, det $\underline{\underline{\mathbf{M}}}$, determinarán las características de la superposición de las mallas definidas por $\underline{\mathbf{a}}$ y $\underline{\mathbf{b}}$.
Así, por ejemplo:

si det $\underline{\underline{\mathbf{M}}}$ = entero existe una relación simple entre a y b

si det $\underline{\underline{\mathbf{M}}}$ = fracción racional relación racional entre a y b o de sitios coincidentes conmensurados

si det $\underline{\underline{\mathbf{M}}}$ = fracción irracional relación irracional entre a y b y la superposición resulta incoherente o inconmensurada

Por lo tanto, para los dos primeros casos, la superposición de mallas puede representarse por una sola malla **C**, tal que,

$$\underline{\mathbf{C}} = \underline{\underline{\mathbf{M}}} \cdot \underline{\mathbf{a}} = \underline{\mathbf{P}} \cdot \underline{\mathbf{b}}$$

Resulta conveniente escoger la malla $\underline{\underline{\mathbf{C}}}$ con la celda unitaria mínima. Por lo tanto, $\underline{\underline{\mathbf{M}}}$ y $\underline{\underline{\mathbf{P}}}$ deberán ser enteros sin factor común.

Notación para las estructuras superficiales

La representación matricial de la superposición de mallas se utiliza frecuentemente para denotar la estructura cristalográfica superficial. En la Fig. 2.4, se presenta un ejemplo. En este caso la periodicidad de la superficie permanece invariante respecto al volumen. Por lo tanto,

$$\underline{\underline{\mathbf{C}}} = \underline{\underline{\mathbf{P}}} \cdot \underline{\mathbf{b}} \qquad \text{y} \qquad \underline{\underline{\mathbf{P}}} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

En el siguiente ejemplo, Fig. 2.5, la estructura superpuesta tiene una celda cuyo tamaño es el doble en una dirección e igual en la otra. Por lo tanto, existen dos posibilidades:

$$\mathbf{P}_1 = \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad \text{o bien,} \qquad \mathbf{P}_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}$$

En la Fig.6, se muestra un caso en el que la malla superpuesta está girada 45º y el vector de traslación tiene una magnitud de 2 veces repecto a la malla de referencia.En este caso, la notación será,

$$\underline{\underline{\mathbf{P}}} = \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$$

Las áreas se relacionan en la forma C = A = B det $\underline{\underline{\mathbf{P}}}$ = 2B
Existe otra notación de uso más frecuente debida a Wood. En esta notación la superposición se representa por el cociente de las longitudes de los vectores de traslación de ambas mallas y la rotación R de una malla respecto a la otra (si existe), en la forma siguiente:

$$(a_1/b_1 \times a_2/b_2) R$$

Esta notación sólo puede usarse si los ángulos internos en las celdas unitarias de cada malla, son iguales. Utilizando esta notación, los ejemplos anteriores quedarían denotados de la siguiente forma:

Fig. 2.4 (1 x 1) o p (1 x 1), donde p = primitiva

Fig. 2.5 (2 x 1) o p (2 x 1)

Fig. 2.6 ($\bar{2}$ x $2\bar{}$) 45º o c (2x2) donde c = centrada

Comunmente en la literatura, la notación que se utiliza no hace referencia a mallas primitivas sino a mallas unitarias. En este caso la noatación queda como :

Fig. 2.4 p (1 x 1)

Fig. 2.5 p (2 x 1)

Fig. 2.6 c (2 x 2), donde c denota centrada.

2.3 Difracción de electrones de estructuras diperiódicas.

El método físico más común para estudiar las posiciones relativas de átomos en estructuras periódicas es la difracción. Para el caso de la estructura de la superficie, la difracción de electrones constituye una poderosa técnica. De hecho, se utilizan dos formas distintas: la difracción de electrones de baja energía o por sus siglas en inglés LEED (Low Energy Electron Difraction), o bien, difracción por reflexión de electrones de alta energía, o RHEED (Reflection High Energy Electron Difraction). Evidentemente, la energía cinética de los electrones, E, es distinta en cada caso. En LEED, $E < 500eV$. En el caso de RHEED, E se encuentra en el intervalo de 10 a 100 KeV. La geometría del experimento también resulta significativamente diferente, ya que en LEED el haz incidente es normal a la superficie, en tanto que en RHEED, el haz incidente es rasante a la superficie.
En ambas técnicas, se observan los electrones elásticamente retrodispersados en la superficie del material. En la Fig. 2.7 se muestran las características más

importantes de la técnica. La sensibilidad a la superficie se deriva, en el caso de LEED, a la muy corta trayectoria media libre entre colisiones inelásticas de los electrones retrodispersados, de 3 a 10 Å. En el caso de RHEED, el ángulo de incidencia rasante <5º con respecto a la superficie, limita la penetración del haz electrónico. Por otra parte, el fenómeno de retrodispersión elática, en sí, asegura una alta sensibilidad a la superficie ya que la sección trasversal correspondiente a la interacción del electrón con la coraza electrónica de los átomos de la superficie es muy grande, del orden de $1Å^2$, de modo que las capas atómicas más profundas van recibiendo cada vez un menor flujo de electrones incidentes y contribuyen cada vez menos a la retrodispersión. Estos dos efectos contribuyen en igual proporción a generar un alto grado de especificidad o sensibilidad a los átomos que se encuentran en la superficie.
En los experimentos de LEED, un haz monoenergético de elctrones incide sobre la superficie del cristal.. Los parámetros importantes del experimento son: la energía del haz, ell ángulo del haz respecto a los ejes cristalinos. Los ángulos que especifican esta dirección son : el ángulo de incidencia, , con respecto a la normal de la superficie y, el ángulo acimutal, , con respecto a un vector unitario de la red cristalina, paralelo a la superficie, como se ilustra en la Fig. 2.8.
La energía del haz, E, se relaciona con el vector de propagación $\underline{\mathbf{k}}$, en la forma,

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \qquad con \qquad k = \frac{2}{\quad}$$

y, por lo tanto, transformando de unidades,

$$(Å) = 12.26 / E^{1/2} (eV)$$

El vector $\underline{k}$ se puede expresar convenientemente en términos de sus componentes $\underline{\mathbf{k}}_{||}$ y $\underline{\mathbf{k}}_{\mathbf{z}}$ paralela y perpendicular a la superficie respectivamente, de modo que,

$$\underline{\mathbf{k}} = (\underline{\mathbf{k}} \ , \underline{\mathbf{k}}_{\mathbf{z}})$$

y en términos de los ángulos y se obtiene,

$$k_Z = k \cos \qquad y \qquad \underline{\mathbf{k}} \cdot \underline{\mathbf{a}}_{\mathbf{1}} = k_{||} \cos$$

Las cantidades observadas experimentalmente, son las direcciones y las intensidades de los haces retrodifractados. Como en el caso anterior, el haz difractado se caracteriza por el vector $\underline{\mathbf{k}}'$ y los ángulos ' y '. El proceso de difracción en sólidos volumétricos (3-D) da lugar a una serie de haces difractados que se pueden explicar en términos de la conservación de la energía (el proceso es elástico) y la conservación del momentum hasta un vector de la denominada red recíproca. Así, para un sistema tridimensional si el vector de onda del haz incidente está dado por $\underline{\mathbf{k}}$ y el vector de onda del haz difractado por $\underline{\mathbf{k}}'$, por la consrvación de la energía,

$$k = k'$$

y la conservación del momentum quedará como,

$$\underline{\mathbf{k}}' = \underline{\mathbf{k}} + \underline{\mathbf{g}}_{kkl}$$

donde $\underline{\mathbf{g}}_{hkl}$ es un vector de la red recíproca definido por,

$$\underline{\mathbf{g}}_{hkl} = h\,\underline{\mathbf{a}}_1^* + k\,\underline{\mathbf{a}}_2^* + l\,\underline{\mathbf{a}}_3^*$$

donde $\underline{\mathbf{a}}_1^*$, $\underline{\mathbf{a}}_2^*$ y $\underline{\mathbf{a}}_3^*$ son los vectores base de la red recíproca. Estos vectores se relacionan con los vectores base de la red cristalina (real) por medio de,

$$\underline{\mathbf{a}}_1^* = \frac{2}{V}(\underline{\mathbf{a}}_2 \times \underline{\mathbf{a}}_3), \quad \underline{\mathbf{a}}_2^* = \frac{2}{V}(\underline{\mathbf{a}}_3 \times \underline{\mathbf{a}}_1), \quad \underline{\mathbf{a}}_3^* = \frac{2}{V}(\underline{\mathbf{a}}_1 \times \underline{\mathbf{a}}_2),$$

donde $V = \underline{\mathbf{a}}_1 \quad \underline{\mathbf{a}}_2 \times \underline{\mathbf{a}}_3$ = volumen de la celda unitaria

Estas relaciones se encuentran implícitas en la Ley de Bragg para la difracción en estructuras periódicas. Se puede demostrar que los vectores $\underline{\mathbf{g}}_{hkl}$ resultan ser perpendiculares a los planos cristalinos identificados por los índices de Miller (h,k,l). Por lo tanto, los haces difractados quedan caracterizados por puntos en la red recíproca dados por la terna (h,k,l) y su posición en el espacio (patrón de difracción) podrá relacionarse con los vectores base de la red cristalina, mediante una transformación inversa de las relaciones anteriores. Lo anterior se puede apreciar gráficamente mediante un dispositivo gráfico denominado Esfera de Ewald. que se muestra en la Fig. 2.9. En dicha figura. el vector de la onda incidente $\underline{\mathbf{k}}$ termina en un punto de la red recíproca y a partir de dicho punto se traza una esfera de radio k. Los puntos de la red recíproca que son intersectados por dicha esfera, definirán direcciones posibles de los haces difractados y de la figura se puede apreciar que se cumple con la forma vectorial de la ley de Bragg, a saber,

$$\underline{\mathbf{k}}' - \underline{\mathbf{k}} = \quad \underline{\mathbf{k}} = \underline{\mathbf{g}}_{hkl}$$

Para los procesos de difracción relacionados exclusivamente con la superficie de un sólido, la situación física es muy similar, excepto que como la

periodicidad solo existe en el plano paralelo a la superficie, solo la componente paralela a la superficie del momentum se conserva. Esta condición se puede apreciar gráficamente en la proyección bidimensional de la esfera de Ewald que se construye en el espacio recíproco, misma que se muestra en la Fig. 10. En dicha figura, por los puntos del espacio recíproco, definidos por los vectores $\mathbf{g_{hk}}$ de la malla recíproca, se trazan un conjunto de líneas perpendiculares a la mallarecíproca correspondieeente a la superficie. Si el vector $\underline{\mathbf{k}}$ termina en el origen de la malla recíproca y si la magnitud del vector $\underline{\mathbf{k}}$ es el radio de la esfera de Ewald, entonces, las intersecciones de las normales a la malla con la superficie de la esfera constituyen las direcciones permitidas de los haces los difractados, de modo que,

$$k^2 = k'^2 \quad y \quad E = E'$$

Vectorialmente,

$$\underline{\mathbf{k}}' = \underline{\mathbf{k}} + \mathbf{g_{hk}}$$

es decir, la componente paralela a la superficie del momentum es la que se conserva. El vector de propagación de la onda difractada queda dado en la forma,

$$\underline{\mathbf{k}}^{\pm} = (\underline{\mathbf{k}} + \mathbf{g}_{\mathbf{hk}} , \underline{\mathbf{k_Z}}) \quad y \quad k_Z = [k^2 - (k_{||} + g_{hk})^2]^{½} \quad (k_Z \text{ real})$$

Los vectores $\underline{\mathbf{k}}^-$ son los que se observan en le patrón de LEED. Dicho patrón revela las características de simetría de la malla unitaria de la red recíproca. A partir de esta información, por lo tanto, se puede deducir la simetría y tamaño de la celda unitaria de la malla directa. Las especies químicas presentes, i.e., tipos de átomos y sus posiciones relativas, pueden obtenerse de un estudio de las intensidades de los haces difractados. Esto implica, en los efoque actuales, proponer un modelo plausible de la estructura de la superficie y realizar un cálculo capaz de predecir el comportamiento de un haz difractado en particular, como función de la energía del haz incidente (denominadas curvas I-V). Para relizar los cálculos de las intensidades en el proceso de difracción de electrones de baja energía (LEED), se han desarrollado diversas metodologías teóricas. Los métodos más utilizados en la actualidad se encuentran publicados en los libros: J.B. Pendry, "*Low Energy Electron Diffraction*" (Acadenic Press, Londres, 1974) y M.A. Van Hove y S.Y. Tong "*Surface Crystallography by LEED*" (Springer-Verlag, Berlín, 1979. Estas teorías comprenden, como ingredientes comunes, descripciones apropiadas de:

(a) la dispersión por las corazas iónicas, (b) dispersión múltiple, (c) dispersión inelástica y (d) efectos térmicos. La comparación directa de estos cálculos con las curvas experimentales de las mismas variables (Intensidad vs. Energía), validan los modelos propuestos. De esta forma, en la actualidad es posible determinar algunas estructuras de superficies limpias con precisición del orden de las centécimas de Angstrom (10^{-12} m).

2.4 Ejemplos de estructuras resueltas.

3. Composición química de la superficie.

Los sólidos interaccionan con el resto del universo por medio de su superficie. Procesos tan importantes como la oxidación, la corrosión y la catálisis son característicos de la superficie. Por esta razón, existe un gran interés por conocer que tipo de átomos se encuentran en la superficie de un sólido y como interaccionan entre sí o con átomos del ambiente. El poder determinar la composición elemental de la superficie , o bien, los compuestos químicos que se forman en élla, constituye una de las actividades más fructíferas de la espectrocopía de superficies.
Las metodologías experimentales para estudiar la superficie de los sólidos, fueron desarrolladas en los últimos 30 años. esencialmente consisten en lanzar partículas de algun tipo a la superficie, en donde, como producto de su interacción con los átomos de la superficie, se generan partículas que son emitidas desde la superficie y que son portadoras de la información requerida. Un caso particular muy importante, es la interacción de un haz de electrones incidentes que a su vez produce electrones emitidos por la superficie. En general, las energías de los electrones que participan en estos procesos se encuentra en el intervalo de 5 - 5000eV. Su sensibilidad a las propiedades de la superficie se deriva de la alta probabilidad de interacción inelástica produciendo dispersión del haz de elctrones, de modo tal que al medir su energía mediante algún tipo de detector, no deberá mostrar cambios debidos al paso de los electrones por la región de la superficie. Es decir, la trayectoria recorrida por los electrones antes de sufrir una interacción inelástica, deberá ser menor que la de la región de la superficie en consideración. Las técnicas analíticas tendrán, por lo tanto, especificidad o sensibilidad a la superficie. Esto define un prámetro fundamental en el estudio de las espectroscopías de superfice, a saber, la trayectoria libre promedio entre colisiones inelásticas, $_{e\text{-}e}$. Los electrones con energías cinéticas entre y 2000 eV, al interaccionar con el sólido, pueden perder energía mediante varios procesos. Sin tomar en

cuenta la interacción electrón-fonón, que es del orden de milécimas de electron-volt y, por lo tanto, se encuentran por debajo del poder de detección de la mayoría de los espectrómetros utilizados en la actualidad, los procesos más importantos son: dispersión por excitación de plasmones, excitacion de electrones individuales (excitaciones de una sola partícula) de la banda de valencia, así como ionizaciones de niveles profundos de los átomos que componen al sólido.

Para la dispersión por plasmones o por excitaciones electrónicas individuales, que son las que conducen a valors de $_{e-e}$ apropiados, se han hecho algunos cálculos aplicables a materiales que se ajustan al modelo de "gas de electrones libres" (Quinn, 1962). La comparación con resultados experimentales ha llevado a introducir el concepto de "distancia de atenuación", como el parámetro que realmente determina la sensibilidad a la superficie. Este concepto se ilustra en la Fig. 3.1 en donde se muestra una película delgada, de espesor t, sobre un sustrato y los electrones emitidos son el resultado de la interacción de un haz de electrones o de rayos-x incidentes. En este caso se considera la contribución del sustrato y de la película a la atenuación efectiva del haz de electrones emitido, utilizando un modelo exponencial simple. En este modelo, la corriente del haz retrodispersado se compone de dos contribuciones:

$I_{sub} = I_s \exp(-t/\ _1)$ y $I_{pel} = I_p\ \ 1 - \exp(-t/\ _2)$

donde $_1$ y $_2$ son las distancias de atenuación efectivas del material de la película delgada a la energías E_1 y E_2 respectivamente. En los cálculos, las distancias de atenuación pueden diferir hasta en un 40% de las correspondientes trayectorias libres promedio para colisión inelástica, de modo que $_{ae} <\ _{e-e}$ y depende de : el espesor de la película, el ángulo de salida,el ángulo sólido de entrada al analizador y a los números atómicos de la película y del sustrato. Estas distancias son las que actualmente se utilizan para determinar la sensibilidad a la superficie de las espectroscopías electrónicas Auger y XPS que analizaremos mas abajo. En la Fig. 3.2 se presenta una compilación de datos experimentales (Seah y Dench, 1979) para diferentes materiales. En la Tabla 1, se resumen las técnicas espectroscópicas más utilizadas en la actualidad y su sensibilidad a la superficie. Se presenta cual es la partícula incidente y cual la emitida por la superficie y los prámetros de la superficie que se pueden determinar con cada una de ellas. Se mantiene sus nombres y siglas en inglés, pues así se les conoce a nivel internacional.

TABLA 1 Espectroscopías más utilizadas para el estudio de superficies y películas delgadas.

Técnica	entra sale	sensibilidad a la superficie (Å)	parámetros medidos
1) LEED (Low Energy Electron Diffraction	electrones electrones difractados	3 - 20	Estructura cristalina Defectos en superficies
2) AES (Auger Electron Spectroscopy)	electrones electrones Auger	3 - 20	Composición química elemental
3) XPS, ESCA (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis	rayos - x electrones	5 - 50	Composición química, estados de oxidación
4) UPS, (UV Photoelectron Spectroscopy)	luz UV electrones	5 - 50	Estados de superficie Estados de oxidación Dirección de enlaces
5) ELS, (Electron Loss Spectroscopy)	electrones electrones inelásticos	3 - 10	Plasmones, Energías de ionozación, transiciones de banda.
6)SIMS,(Secondary Ion Mass Spectrometry)	iones iones secundarios	50	Composición química elemental y de compuestos. Sensibilidad al H.
7) ISS, (Ion Scattering Spectroscopy)	Iones iones inelásticos	3	Composición química movimientos atómicos, difusión.
8) EDX, EDS (Electron Dispersred X -Rays)	electrones rayos x	10^4	Composición química elemental
9) EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)	rayos-x rayos-x	10^3	estructura atómica (cristalografía) local
10) RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) etc.	protones, part. protones, part. retrodispersados	10^3	Composición química de películas delgadas. Interdifusión.

3.4 Espectrómetros de electrones.

Un elemento esencial en los instrumentos dedicados al estudio de las propiedades físicas y químicas de las superficies lo constituye el dispositivo utilizado para determinar la energía cinética de los electrones que provienen

de la superficie misma. En las últimas tres décadas se han desarrollado varios tipos de espectrómetros de los cuales aquí se presentarán los dos más importantes : (a) el analizador de campo retardante y (b) los espectrómetros de deflexión electrostática.

(a) Espectrómetro de campo retardante

El diseño de sistemas para el estudio de la difracción de electrones de baja energía (LEED), que implican la selección de los electrones elásticamente retrodispersados por la superficie, introdujo el concepto de campo retardante que consiste en colocar una rejilla con un campo eléctrico que evite el paso de electrones cuyas energías cinéticas no sean suficientemente altas para sobrepasar dicho campo. El esquema más sencillo se muestra en la Fig. 3.3 La muestra se coloca en el centro de un sistema de rejillas esféricas concéntricas. La primera rejilla se coloca a potencial de tierra, igual que la muestra, de modo tal que el espacio entre la muestra y la primera rejilla queda libre de campos y los electrones retrodispersados pueden viajar en línea recta, manteniendo la geometría radial. Las siguientes dos rejillas, constituyen el sistema retardador. En el experimento de LEED se colocan a un potencial ligeramente inferior al del haz incidente, de modo que aquellos electrones cuyas energías estan por abajo de la delos electrones incidentes, no llegarán a la pantalla fluorescente donde se proyecta el patrón de difracción. Por lo tanto, en el experimento de difracción de electrones lentos (LEED), las rejillas constituyen un filtro que solo deja pasar a los electrones elásticos. Si las rejillas retardadoras se colocan a otro potencial más bajo, entonces, los electrones con energías más altas podrán llegar a la pantalla fluorescente que ahora juega el papel de un collector de electrones.

Así, si la distribución de electrones dispersados como función de su energía se denota como N(E) y si el potencial retardador se ajusta a V_0, lo que corresponderá a una energía de paso de $E_0 = eV_0$, entonces, la corriente que llegue al colector corresponderá a:

$$\int_{E_0}^{\infty} N(E)\, dE$$

o bien, como la máxima energía de los electrones retrodispersados corresponderá a la de los elásticamente dispersados, es decir, a la de los electrones incidentes, E_i ,entonces, la corriente es:

$$\int_{E_0}^{E_i} N(E)\, dE$$

Como se puede ver, si la corriente (como función de la energía) se deriva de alguna manera, se obtendrá la distribución de energías N(E) que se desea.
Una forma común de obtener la derivada de la corriente que se recibe en el colector, consiste en introducir una modulación en el voltaje retardador. Por facilidad, se utiliza una modulación senoidal en la forma $V_0 +$ V sen t. Se puede demostrar inmediatamente que si se realiza una expansión en serie de Taylor de la corriente como función del voltaje retardador, para valores pequeños de la modulación en torno a V_0, la corriente en el colector se puede expresar como una suma de armónicos (sen t, sen 2 t, ..etc.) y resulta que el primer armónico es proporcional a N(E) y el segundo armónico es proporcional a la primera derivada de N(E), que se denota como N'(E). Experimentalmente, esto se logra con un amplificador con amarre de fase ("lock in"). En particular, para la espectroscopía electrónica Auger, convencionalmente se presenta una gráfica de N'(E) vs. E, puesto que de esta forma se anula el fondo constante de emisión secundaria y se pone énfasis en las transiciones Auger. Este efecto se ilustra en la Fig. 3.2. Si V se mantiene pequeña, los armónicos de orden mayor se pueden despreciar. Mientras que en este tipo de espectrómetro, la transmisión es grande, la resolución en energía queda limitada por la magnitud de la modulación y los defectos en la esfericidad de las rejillas, su tamaño y el espaciamiento entre éllas. Para un sistema de rejillas con un radio de curvatura de ~ 50mm, con un espaciamiento de ~ 2-3 mm, resulta en un poder de resolución: E/ E ~ 100 - 200. (Taylor, 1969).

(b) Espectrómetros de deflexión electrostática

Otro enfoque para medir la energía cinética de los electrones, es ubicarlos en una "ventana de energía" particular. esto se consigue haciendo pasar el haz de electrones por un campo electrostático dispersor, en donde la deflexión del haz es función de su energía cinética. Para electrones con muy altas energías es común utilizar campos magnéticos para desviar a los electrones, sin embargo, para las bajas energías características de la física de superficies resulta más conveniente utilizar analizadores electrostáticos que requieren diferencias de potencial facilmente alcanzables y que son compatibles con el ultra alto vacío.
Un par de placas paralelas con una diferencia de potencial entre éllas sería suficiente para desviar un haz de electrones. Para una diferencia de potencial

dada, aquellos electrones con menor energía cinética sufrirían la máxima desviación, mientras que, correspondientemente, aquellos de mayor energía cinética sufrirían la mínima desviación, como se ve en la Fig. 3.4 . Por lo tanto, bastaría construir una pequeña apertura en el sistema de placas paralelas para seleccionar a los electrones con una velocidad o energía cinética específica. Desde luego, el tamaño físico de la apertura determinará la resolución en energía del sistema.

Lo anterior es válido para una fuente puntual de electrones que emite el haz en una dirección perpendicular al campo entre las placas paralelas. Sin embargo, si el haz incide en esta región a un cierto ángulo con respecto a la dirección perpendicular al campo y, por lo tanto, dicha dispersión angular se traduce en una dispersión de las trayectorias que siguen los electrones debido al campo electrostático y, entonces, los electrones que pasen por la apertura ya no tendrán todos la misma energía, por el contrario, habrá una dispersión en la energía debida a la dispersión angular del haz incidente, como se aprecia en la Fig. 3.4(a) . Considerando lo anterior, un buen sistema analizador deberá ser capaz de "enfocar" a los electrones de una misma energía sobre la apertura de salida, independientemente de los ángulos de incidencia de los electrones a la entrada del espectrómetro comno se observa en la Fig. 3.4(b). Esto llevó al diseño de instrumentos "optoelectrónicos" en los que la capacidad de enfoque se puede describir en términos de una serie de potencias de el ángulo de divergencia del haz incidente. Las condiciones geométricas se escogen de modo que el término de primer orden en se anule, el de segundo orden determine el enfoque y los de orden superior constituyan las aberraciones del instrumento. De esta forma se desarrollaron instrumentos como: Analizador Hemiesférico Concéntrico (CHA), Analizador de Espejo Cilíndrico (CMA) y el Analizador de Sector de 127º, que se ilustran en las Figs. 3.5 (a), (b) y (c). El analizador hemiesférico y el de espejo cilíndrico, son los que más se usan en los espectrómetros comerciales.

Los parámetros más importantes que definen el diseño de un analizador para una aplicación particular so: la resolución en energía y el ángulo sólido de entrada. Ambos parámetros determinan también, la sensibilidad del instrumento. La resolución en energía la determina el tamaño físico del analizador, ya que si el poder de resolución de un instrumento se define como E_0 / E y excluyendo aberraciones, este factor queda determinado por las dimensiones de la trayectoria total que sigue el electrón, dividida por el tamaño de la apertura hacia el detector. Para el caso del CHA, este valor es $2R_0 /s,$ donde R_0 es el radio de la órbita electrónica en la parte central del espectrómetro y s es el tamaño de las aperturas de entrada y salida. Para el

CMA, el poder de resolución es de $5.6R_1/s$, donde R_1 es el radio del cilindro interior y s es la apertura definida entre la fuente (muestra) y la entrada al espacio entre los dos cilindros. Practicamente se reduce al tamaño de la fuente donde se originan los electrones y su correspondiente imagen. Este punto constituye la diferencial fundamental en el funcionamiento de ambos espectrómetros. Los espectrómetros hemiesféricos tienen una apertura circular que subtiende un ángulo menor de 5º respecto a la fuente. Por lo tanto, el ángulo sólido sólido de entrada es menor que 10^{-2} ester-radianes. En un CMA, por el contrario, la geometría de entrada es tal, que acepta electrones dentro de un cono de 6º con respecto a un ángulo medio de 42.3º con respecto al eje del cilindro. Esto da lugar a un ángulo sólido de casi un ester-radián. Por lo tanto, un analizador tipo CMA tiene un angulo de entrada casi 100 veces mayor que CHA y por lo tanto, se podría esperar que la señal sea más intensa y la relación s/r muy favorable. El CHA, por otra parte, tambien tiene una ventaja en relación con su poder de resolución. Si de alguna manera los electrones que entran al analizador son retardados, haciendo E_0 pequeña, el poder de resolución aumenta, ya que E tambien se reduce. En términos más cuantitativos, un CMA con un cilindro exterior de diámetro entre 100 y 150mm, puede operar con un poder de resolución de 200 y una distancia de trabajo de 5mm. Un CHA de dimensiones similares, con un sistema de retardamiento a la entrada, puede operar con un poder de resolución entre 1000 y 2000 a una distancia de trabajo de 25-50mm. Por lo tanto el CMA se utiliza con mejores resultados cuando se desea una eficiencia grande de colección de electrones a una resolución moderada o baja. El CHA posee una eficiencia de colección baja pero con muy alta resolución y sin restricciones serias en cuanto a la distancia de trabajo. Como se mencionara más adelante, el CMA resulta más apropiado para AES, mientras que el CHA resulta óptimo para XPS.

4. Espectroscopía de Electrones Auger (AES).

Este tipo de análisis consiste en lanzar un haz de electrones con energías típicamente entre 1000 y 10,000 eV, energía suficiente para disociar electrones de niveles internos en átomos cercanos o en la superficie. Existen varias formas como los átomos pueden recuperar estos electrones de capas profundas, entre éllas, emisión de fotones (UV o rayos x) y otros procesos más complicados en los que la energía se comparte entre electrones emitidos, excitación de fonones, plasmones y radiación. Existe un proceso, sin embargo, que conduce a la emisión de electrones con una energía cinética característica, denominado efecto Auger. Mediante este proceso, un electron de un nivel

externo del átomo cae y llena el hueco generado en la capa profunda donde se realizó la ionización original y el total de la energía liberada en ese proceso, es absorbida por otro electrón en alguna de las capas externas. Con la energía adquirida de esta manera, este último electrón es emitido del átomo con una energía característica. A este electrón se le denomina electrón Auger. El proceso se ilustra en la Fig. 4.1 . El proceso de desexcitación puede ocurrir de varias formas. Supongamos que el haz incidente produce una ionización en el nivel K. El átomo excitado de esta manera tiende a desexcitarse transfiriendo un electrón del subnivel L_1 al nivel K. La energía liberada en este paso es absorbida por el otro electrón en el mismo subnivel L_1 y éste es emitido al vacío con una energía cinética dada en primera aproximación, simplemente por,

$$E_{KL_1L_1} = E_K - E_{L_1} - E_{L_1}$$

Este tipo de proceso es comunmente conocido como una transición Auger KLL.

Si la vacancia inicial se origina en la capa L, un electrón del subnivel M_1 puede desexcitarse y pasar a ocupar el hueco y provocar la emisión del otro electron en el nivel M_1. Esta es la transición Auger LMM y la energía del electrón auger estaría dada por,

$$E_{LM_1M_{1_1}} = E_{L_1} - E_{M_1} - E_{M_1}$$

Existe una tercera posibilidad, denominada transición Coster - Kronig. En este caso, los niveles implicados son todos diferentes. Se ilustra el caso de la transición $L_1L_2M_1$. Generalmente, por la intensidad de las interacciones electrón-electron en el mismo subnivel, las transiciones más probables son las KLL o las LMM como se ilustra en la Fig. 4.2 , que muestra las transiciones Auger más probables para toda la tabla periódica. Evidentemente, dado que el proceso implica a tres electrones distintos, el hidrógeno y el helio son incapaces de producir un electrón Auger y por lo tanto son indetectables por esta técnica.

La aplicación de estos principios al caso de sólidos, complica un tanto esta explicación en términos de niveles de energía, ya que en en un sólido los niveles más externos de los átomos tienden a traslaparse y formar bandas. Los estados electrónicos en las bandas, particularmente los que corresponden a la banda de valencia, revelan la interacción química de los elementos. En

algunos casos, como en Al, Si, y Mg, entre otros, la energía de los electrones Auger puede variar considerablemente cuando ocurre en el metal puro, con respecto al metal oxidado. Dichos cambios debidos al estado químico, se ilustran en las Figs. 4.3 y 4.4.

La emisión de electrones Auger ocurre simultaneamente con la emisión de otros electrones, denominados electrones secundarios, que abarcan toda la gama de energías cinéticas posibles en el proceso. Estos electrones secundarios constituyen un fondo sobre el cual se superponen los provenientes de la transición Auger. El diseño de los dispositivos experimentales para registrar la distribución de la energía de los electrones emitidos, ha permitido separar convenientemente a los electrones Auger del resto. Una forma muy efectiva de hacerlo es tomando la derivada de la curva N(E) vs. E, lo que permite eliminar el fondo constante, como se muestra en la Fig.4.5 .

Un aspecto muy importante de la espectroscopía Auger, como ya se mencionó antes, es la sensibilidad a la superficie. Este factor queda determinado por la distancia de atenuación efectiva, $_{ae}$ que recorren los electrones Auger en el sólido, antes de ser emitidos al vacío y esta distancia depende de la energía cinética de los electrones Auger. Para los metales, el comportamiento típico se ilustra en la Fig. 4.6 . Como se podrá observar, la máxima sensibilidad a la superficie ocurre para electrones Auger cuya energía cinética se encuentra en el intervalo de 50 a 1000 eV, para la mayoría de los metales. en estos casos la $_{ae}$ varía entre 3 y 20 Å aproximadamente.

Una vez garantizado que los electrones Auger constituyen una sonda ideal para obtener información acerca de la superficie, es importante considerar las condiciones indispensables bajo las que se debe realizar el experimento, de modo tal que podamos recibir información de la superficie real de interés.

En la Fig. 4.7 se presenta un diagrama esquemático de un espectrómetro Auger convencional que consiste básicamente de tres partes. 1) La cámara de ultra alto vacío con su sistema de bombeo, medidores de vacío, sistema portamuestras y sistema para introducción rápida de muestras. 2) Analizador de energías de los electrones emitidos, tipo espejo cilíndrico, (CMA), para la separación electrostática de los electrones con diferentes energías cinéticas y contador-multiplicador de electrones que proprciona la intensidad de la señal Auger. 3) Sistema electrónico para el control de la óptica electrónica del analizador, del cañón de electrones y el procesamiento y despliegue de la señal.

4.4 **Aspectos cuantitativos**

En las expresiones utilizadas anteriormente para la energía de los electrones Auger de un elemento dado, las energías asociadas con los estados electrónicos corresponden niveles atómicos, cuyos valores y nomenclatura se obtiene de ionizaciones con rayos-x. Para poder cuantificar la señal Auger correspondiente a una transición entre estados electrónicos específicos, es necesario determinar una serie de factores que se derivan de la descripción detallada del proceso Auger y de la interacción del haz de electrones con la muestra. Por lo tanto, la intensidad total, N_i, asociada con un pico Auger correspondiente a transiciones entre niveles *ABC* del *i*-ésimo elemento que se encuentra en la posición *x,y,z* de la superficie de una muestra dada, se integrará con los siguientes factores:

dN_i = *(Flujo incidente de electrones de energía* E_p *en el punto x,y,z)*
- *x (Nº de átomos de la especie-i en el punto x,y,z)*
- *x (Sección trasversal de ionización del nivel A de la especie-i a la energía* E_p*)*
- *x (Factor de retrodispersión para el electrón de energía* E_p *en la dirección de incidencia)*
- *x (Probabilidad de decaimiento del nivel A de la especie-i para producir la transición Auger ABC)*
- *x (Probabilidad de escape sin pérdida de energía de los electrones del punto x,y,z)*
- *x (Ángulo sólido de entrada al analizador)*
- *x (Eficiencia de detección del instrumento)*

Algunos de estos términos se repetirán cuando se considere la cuantificación de los espectros de fotoemisión por rayos-z. Desde luego, los factores más importantes y más difíciles de evaluar son las secciones trasversales de ionización y se ha intentado obtener comportamientos generales mediante estudios teóricos (Glupe y Mehlhorm, 1967) y experimentales (Vrakking y Meyer, 1975). Una conclusión importante de estos estudios es que el máximo rendimiento en la producción de electrones Auger se obtiene cuando la energía del haz incidente es, aproximadamente, tres veces la energía de enlace del nivel más profundo que se desea ionizar. Por lo tanto, resulta normal utilizar energías entre 3 y 5 KeV lo que asegura la excitación de los niveles de interés en la mayoría de los elementos químicos con máxima probabilidad. Un factor de complicación lo constituyen los electrones retrodispersados y las probabilidades que estos tienen de ionizar niveles atómicos y a su vez generar

electrones Auger. En algunos casos, inclusive, este factor puede ser dominante y por lo tanto debe tomarse en cuenta en cualquier proceso de cuantificación. Los factores instrumentales también juegan un papel fundamental en la cuantificación, particularmente la geometría del analizador y los ángulos de incidencia y emergemcia de los electrones en la muestra. Por otra parte, obtener valores precisos de la probabilidad de escape sin pérdidad de energía de los electrones Auger, tambien constituye un problema que solo se ha resuelto parcialmente. Experimentalmente, se han determinado las distancias de atenuación, a partir de depósitos de películas delgadas de un material (i.e. un metal) sobre algún sustrato bien caracterizado (limpio). En este caso, se estudia como desaparece la señal del sustrato por efecto de la película, como se ilustra en la Fig. 4.8. Si el analizador es un espejo cilíndrico, se ha observado que la intensidades de las señales Auger sufren una atenuación exponencial de acuerdo con las relaciones:

$$I_{sub} = I_s \exp(-t/\ _1) \quad y \quad I_{pel} = I_p [1-\exp(-t/\ _2)$$

donde t es el ancho de la película, $_1$ y $_2$ son las distancias de atenuación efectivas en el material de la película a las energías E_1 y E_2 de los electrones. Las desviaciones observadas con respecto a este comportamiento, se atribuyen a defectos en la uniformidad del depósito de las películas delgadas.

Por todo la anterior, se han buscado métodos más pragmáticos tales que, para un instrumento dado, en condiciones espécificas de energías de incidencia particulares, conduzcan a factores que incluyan todos los efectos antes mencionados. En este sentido, se publicó un compendio de espectros Auger para elementos puros y para un instrumento particular en base a un analizador de espejo cilíndrico (Davis et al., 1976), en donde se determinan factores de sensibilidad que permiten determinar la concentración C_x de un elemento dado mediante la relación:

$$C_x = \frac{\frac{I_x}{S_x d_x}}{\sum_j \frac{I_j}{S_j d_j}}$$

Las intensidades I se miden pico-pico en el espectro derivado y la suma en el denominador se realiza sobre todos los elementos que se pueden resolver en un espectro dado. Si los espectros se tomaran a diferentes escalas para resaltar aquellos picos cuya intensidad es menor, deberán incluirse los factores de escala d_i en la relación anterior.
En el manual citado, se incluyen los factores de sensibilidad para energías incidentes de 3,5 y 10 KeV. Desde luego, esta no es la solución final. Para muestras inhomogéneas y aquellas en que la retrodispersión juega un papel importante, es necesario realizar experimentos de calibración y, mejor aún, tener estándares propios que permitan verificar si los factores instrumentales han cambiado con el tiempo, lo que usualmente sucede.

5. Espectroscopía de Fotoemisión de Rayos-x (XPS).

A pesar de que la espectroscopía de electrones Auger ha sido aplicada con muy buenos resultados a innumerables casos prácticos, presenta limitaciones importantes ya que un análisis cuantitativo no es inmediato, requiere de cierta especialización para la interpretación de los resultados y la técnica no puede aplicarse sistemáticamente a materiales aislantes u orgánicos como compuestos poliméricos. Por esta razón, desde los años 70's, se desarrolló muy rapidamente la espectrocopía por fotoemisión de rayos x, introducida primeramente por K. Siegbahn en los años 60's y por lo que recibió el premio Nobel de física en 1981.

5.1 El efecto fotoeléctrico

Sobre la superficie del sólido incide un haz de rayos x, monocromático, el cual, mediante el efecto fotoeléctrico, es capaz de ionizar algún nivel interno de los átomos del material, emitiendo un electrón. La sensibilidad a la superficie de XPS queda establecida de modo similar al caso de AES, pues el electrón fotoemitido de un átomo particular, deberá de recorrer la trayectoria libre media entre colisiones inelásticas, $_{\mathbf{e\text{-}e}}$,dentro del sólido para poder ser detectado con su energía característica. Así, a pesar de que los rayos x incidentes pueden penetrar miles de angstroms dentro del sólido, los electrones emitidos con la energía característica sólo pueden provenir de una profundidad dada por su energía cinética y, como ya vimos, esta distancia de escape se encuentra entre 5 y 20 Å. para electrones con energías entre 50 y 1000 eV.

Las fuentes de rayos x más utilizadas son las líneas K de Mg (1253.6 eV) y la K de Al (1486.6 eV). La energía cinética (E_C),de los electrones fotoemitidos quedará determinada por la relación de Einstein del efecto fotoeléctrico,

$$E_C = h \quad - E_A \; -$$

en donde, h es la energía del fotón incidente, E_A es la energía de amarre o enlace del orbital atómico donde se origina el fotoelectrón y es la función trabajo del espectrómetro. La energía de amarre o enlace se define como la diferencia de energías entre los estados inicial y final del fotoelectrón emitido. El nivel de Fermi del sólido se considera como el nivel de energía de amarre cero. La intensidad de los picos correspondientes a los fotoelectrones, dependerá, esencialmente, de la sección trasversal de ionización del nivel de que se trate.
El proceso de fotoemisión también puede generar electrones Auger, como parte de los procesos de desexcitación. Desde luego, la suma total de las energías cinéticas de los electrones emitidos, fotoelectrón y Auger, no puede ser mayor que la energía del fotón que produce la ionización.

5.2 Estados químicos y la energía de enlace
Los electrones que se originaron en el mismo nivel electrónico del mismo tipo de átomos, serán detectados con la misma energía cinética y de esta forma se identifica a la especie química presente en el material. De particular utilidad resultan los pequños cambios en la energía de los electrones fotoemitidos, debidos a cambios en la valencia de los átomos por la formación de compuestos químicos. Esto se debe a que la energía de enlace o de amarre de un electrón se vuelve más grande (más negativa), en la medida que el ión se vuelve más positivo. De esta forma, esta técnica resulta particularmente sensible a cambios químicos en el entorno del átomo ionizado por los rayos x incidentes. La capacidad de poder determinar estos cambios dependerá, evidentemente, de la resolución del analizador de energías utilizado para detectar a los fotoelectrones. En los aparatos comerciales más comunes. esta resolución es del orden de 1 eV, por lo que los cambios químicos deberan producir variaciones mayores de 1 eV para poder ser detectados inequivocamente. En sistemas que tienen monocromadores especiales del haz de rayos x, la resolución puede mejorarse hasta 0.3-0.5eV. En estos casos, cada pico de fotoemisión correspondiente a un estado electrónico de algún elemento componente de la muestra, deberá ser analizado con detalle en

cuanto a su forma, pues podría ser susceptible de una deconvolución que proporcione información acerca de varios tipos de enlace para un mismo elemento. Este tipo de información es muy importante para entender procesos químicos que ocurren en la superficiede un material. En los ejemplos de aplicaciones se mostrará un caso donde este tipo de análisis es importante.

5.3 Sistema experimental

El sistema experimental para detectar los fotoelectrones emitidos es esencialmente el mismo que se describió en el caso de la espectroscopía Auger. Sin embargo, dado que para XPS la demanda de alta resolución para determinar la forma de los picos es más exigente, se prefiere el analizador electrostático de simetría esférica. El modo de operación es diferente, ya que el espectrómetro se emplea como una ventana de energía, es decir, existe una energía de paso tal que sólo aquellos elctrones con la energía dentro de esa ventana podrán ser contados. Para mantener la resolución en energía constante, la energía de paso también se mantiene constante. Esto implica que los electrones al llegar al analizador sufren un ajuste en su energía para colocarlos a la energía de paso, es,decir, son retardados a la entrada. Esto se logra con una rampa de voltaje retardador que puede variar entre cero y la energía de los rayos x empleados. En la Fig. 5.1, se muestra un espectro típico y se anexan los corrimientos químicos que pueden ser observados.

Dado que la radiación incidente consiste de rayos x suaves, los problemas de carga o de daños por radiación se minimizan y la aplicación de XPS a sólidos aislantes, materiales poliméricos e inclusive bio-materiales, por lo que esta técnica se ha convertido rapidamente en una herramienta fundamental para la física de materiales.

5.4 Aspectos cuantitativos

La utilidad de una técnica espectroscópica como XPS (como en el caso de AES) en la determinación de la composición química de la superficie de un material, depende esencialmente de dos factores: la sensibilidad de la técnica (se refiere a la mínima concentración un elemento en la superficie que puede ser detectada) y a la posibilidad de poder hacer determinaciones cuantitativas. En general, si la intensidad total de un pico de fotoemisión particular la denotamos por N_i y se integra de componentes dN_i, que se originan en un punto x,y,z de la superficie, entonces se puede escribir:

dNi = (flujo del haz de rayos x en el punto x,y,z)
x (Nº de átomos tipo i en x,y,z)
x (sección trasversal del nivel electrónico relevante de la especie i)
x (probabilidad de escape sin pérdida de energía de los electrones que se originan enel punto x,y,z)
x (ángulo sólido de entrada al analizador de electrones)
x (eficiencia de detección del instrumento)

Normalmente la distancia de penetración de los rayos-x incidentes es muy grande, por lo que el volumen de muestra que es excitado puede ser muy grande también. Sin embargo, el cuarto término de la relación anterior es sumamente importante ya que la distancia que recorre el fotoelectrón antes de perder energía por colisiones inelásticas, $_{\mathbf{e\text{-}e}}$, es comparativamente muy pequeña. Por lo tanto, concentraciones grandes de un elemento que se encuentra varias capas atómicas por debajo de la superficie, generará una señal más pequeña que una concentración menor de un elemento que se encuentra en la superficie.
Resulta evidente que el conocimiento exacto de los factores antes mencionados resulta difícil para todos los elementos, particularmente en lo referente a las secciones trasversales de ionización. Por esta razón, con frecuencia se adoptan metodologías empíricas que dependen de calibraciones con estándares para instrumentos particulares. De esta forma, se pueden determinar "factores de sensibilidad" que contienen los términos antes mencionados. Por ejemplo, si una muestra contiene dos señales de fotoemisión intensas correspondientes a los elementos 1 y 2, entonces, si n_i es el número de átomos por cm^3 del i-ésimo elemento, deberá cumplirse:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1 \,/\, S_1}{I_2 \,/\, S_2}$$

donde las I_i se refieren a la intensidad del pico y las S_i al factor de sensibilidad correspondientes. Estas relaciones son validas para muetras homogéneas, en las que la relación S_1/S_2 es independiente de la matriz para todos los materiales. Teniendo estos factores de sensibilidad para un instrumento específico, se puede plantear una expresión para la concentración de un elemento x, C_x , en una muestra dada, como:

$$C_x = \frac{\frac{I_x}{S_x}}{\sum_j \frac{I_j}{S_j}}$$

C.D. Wagner et. al., 1981, publicaron una tabla de valores de *S* para un tipo particular de espectrómetro. Los errores que se pueden cometer en un análisis cuantitativo, dependerá de la presición con que se determinen los factores *S*. Por lo tanto, dichos errores suelen fluctuar entre 10 y 50 %.

5.5 Ejemplos de aplicaciones

6. Espectroscopía de masas de iones secundarios SIMS).

6.1 Principios básicos

Cuando se bombardea una superficie con partículas masivas, como iones de argón, Ar^+, ocurre un desprendimiento de átomos de la superficie que se conoce como espurreo, erosión iónica, pulverización catódica o por su nombre en inglés "sputtering". Este material arrancado de la superficie es portador de información sobre la composición química de la superficie del sólido de que provienen, Fig. 6.1. En particular, las especies ionizadas (cargadas) que forman parte del material erosionado, pueden ser estudiadas mediante espectrómetros de masa convencionales (espectrómetros magnéticos o de cuadrupolo electrostático) dando lugar a la técnica de SIMS. Esta técnica resulta particularmente útil en el estudio de películas delgadas ya que al tiempo que se remueve material de una recubrimiento, se puede determinar el perfil de composición como función de la profundidad. Por otra parte, en la instrumentación más moderna, se aprovecha la propiedad que tienen los haces iónicos, al igual que los electrónicos, de poderse enfocar en regiones muy pequeñas, del orde de 10-50 nm, y producir imágenes de la composición química de la superficie. Desde luego, la técnica es intrínsecamente destructiva de la región de la superficie en donde incide. Este efecto, sin embargo, se puede reducir al mínimo, desenfocando el haz y removiendo fracciones de "monocapas atómicas" de la superficie. A este tipo de análisis se le llama SIMS estático, para diferenciarlo del método en que se emplean haces con densidad de corriente más alta, enfocados, y que desde luego proveen mayor sensibilidad para la detección de especies químicas presentes en la superficie y que se conoce como SIMS dinámico.

6.2 Fuentes de iones

Las primeras fuentes de iones que se utilizaron para los experimentos de SIMS fueron cañones de argón de alta pureza, parecidos a los utilizados para erosión iónica de superficies en los espectrómetros Auger. Para el caso de SIMS se puso mayor énfasis en controlar el tamaño del haz, incluyendo mejoras a las lentes objetivo y condensadoras de tipo electrostático. Para poder manejar presiones más altas del gas utilizado para formar el haz de iones, se diseñó un sistema de vacío diferencial capaz de mantener presiones del orden de 10^{-5} torr en la cámara de ionización del cañón de iones y 10^{-9} torr en la cámara de análisis. En los últimos 10 años se han diseñado otro tipo de fuentes, capaces de producir haces pulsados o dc, de diámetro más pequeño y más intensos. Estas fuentes son de Ga (metal líquido) y emiten los iones por efecto de campos aplicados. El haz incidente, al ser barrido sobre la superficie de la muestra, puede generar imágenes con los iones secundarios y, consecuentemente, mapas de composición química.

6.3 Espectrómetros de masas

Los primeros espectrómetros utilizados en SIMS fueron los cuadrupolares, como los utilizados para análisis de gases residuales en cámaras de ultra alto vacío. Estos espectrómetros fueron equipados con sistemas optoelectrónicos, como lentes de extracción, para hacer más eficiente la colección de iones de iones de la muestra y enfocarlos hacia la entrada del espectrómetro mediante un sistema electrostático que funciona como filtro de energía de los iones secundarios. Un esquema de este sistema se muestra en la Fig. 6.2

Más recientemente, se ha incorporado otro tipo de espectrómetro de masa que tiene la virtud de extender el intervalo de masas que pueden ser detectadas a varios miles de unidades. Esto ha permitido extender las aplicaciones a recubrimientos poliméricos y biomateriales de gran interés tecnológico. Estos espectrómetros son denominados de tiempo de vuelo o por sus siglas en inglés TOF-SIMS. En estos sistemas, los iones secundarios son inyectados al espectrómetro de masa a energía cinética constante, mediante filtros electrostáticos, de modo que los iones o fragmentos iónicos más ligeros tendrán una velocidad mayor y llegarán en tiempos más cortos al detector, que mide el denominado “tiempo de vuelo” en la región del espectrómetro libre de campos.

6.4 Aspectos cuantitativos

La producción de iones secundarios como resultado de la interacción de un haz de iones incidentes en la superficie de un sólido es un fenómeno

complicado porque implica interacciones muy diversas, como neutralización en la vecindad de la superficie, autoionización por condiciones resonantes, caracter electropositivo o electronegativo de las especies presentes en la superficie,etc. Existe un enfoque más simple, (Andersen y Hinthorne, 1973), de este proceso, por ser menos específico de los procesos físicos que se llevan a cabo en la superficie y que permite llegar a relaciones cuantitativas. Este enfoque considera la región erosionada por el haz incidente, como un plasma localizado en equilibrio termodinámico. Utilizando la ley de acción de masas a la relación:

$$X^{o} \qquad X^{+} + e$$

para obtener una ecuación que relaciona la concentración de iones, n_{x+} , electrones, n_e , y especies neutras n_{X^o} , en la forma:

$$\frac{n_{X^+} n_e}{n_{X^0}} = K_{n^+}$$

La constante K_{n+} se puede obtener de la mecánica estadistica y se presenta como la ecuación de Saha-Eggert:

$$K_{n^+} = \left(\frac{2\pi}{h^2} m_e k_B T\right)^{\frac{3}{2}} \frac{2B_{X^+}}{B_{X^0}} \exp\left(-\left(I_p - \Delta E\right)/kT\right)$$

donde m_e es la masa del electrón, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, h, la constante de Planck e I_p es la energía de ionización de un átomo neutro, la cual se reduce por E en el plasma debido a las interacciones coulombianas. De esta ecuación se puede determionar el coeficiente de erosión iónica o espurreo, (n_{x+} / n_{x^o}), utilizando dos parámetros: la temperatura del plasma y la densidad de electrones. En la Fig. 6.3 se presenta una gráfica de esta relación, donde se aprecia su utilidad.

REFERENCIAS

LIBROS:

D. P. Woodruff y T.A. Delchar
"Modern Techniques of Surface Science"
Cambridege University Press, Cambridege, U.K. 1986

H. Lüth
"Surfaces and Interfaces of Solid Materials"
3a. Edición, Springer-Verlag, Berlín, 1996

J.B. Pendry
"Low Energy Electron Diffraction"
Academic Press, Londres, 1974

M.A. Van Hove y S.Y. Tong
"Surface Crystallography by LEED"
Springer-Verlag, Berlín, 1979

B. Feuerbacher, B. Fitton y R.F. Willis (editores)
"Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces"
Wiley, Chichester, 1978

L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach y R.E. Weber
"Handbook of Auger Electron Spectroscopy"
2a. Edición, Physical Electronics Inc., Eden Prarie Minn.

J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben
"Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy"
Perkin Elmer Corp. Physical electronics Div., Eden Prarie, Minn.

C.R. Brundle y A,D. Baker (editores)
" Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications"
Academic Press, Londres, 1978

N.W. Robinson
"The Physical Principles of Ultra-High Vacuum Systems and Equipment"
Chapman & Hall, Londres, 1968

H.W. Werner
"Electron and Ion Spectroscopy of Solids"
NATO Advance Study Institute Series, Physics B
Plenum Press N.Y., (1978), 32, 324

N.H. Tolk, J.C. Tully, W. Heiland y C.W, White (editores)
"Inelastic Ion-Surface Collisions"
Academic Press, Londres, 1977

ARTÍCULOS:

E.A. Wood, J. Appl. Phys. 35, 1306, (1964)
M.P. Seah y W.A. Dench, Surf. Interface Analysis, 1, 2, (1979)
J.J. Quinn, Phys. Rev.,126, 1453, (1962)
N.J. Taylor, Rev. Sci. Instrum., 40, 792, (1969)
G. Glupe y W. Melhorn, Physics Letters, 25A, 274, (1967)
J.J. Vrakking y F. Meyer, Surface Sci., 47, 50 (1975)
A. Benninghoven, Surface Sci., 53, 596, (1975)
K. Wittmaack, Surface Sci. 89, 668, (1979)