

ESPECTROSCOPIAS

Espectroscopía de electrón Auger (AES)

Técnica superficial específica mediante emisión de electrones de baja energía en el proceso Auger.

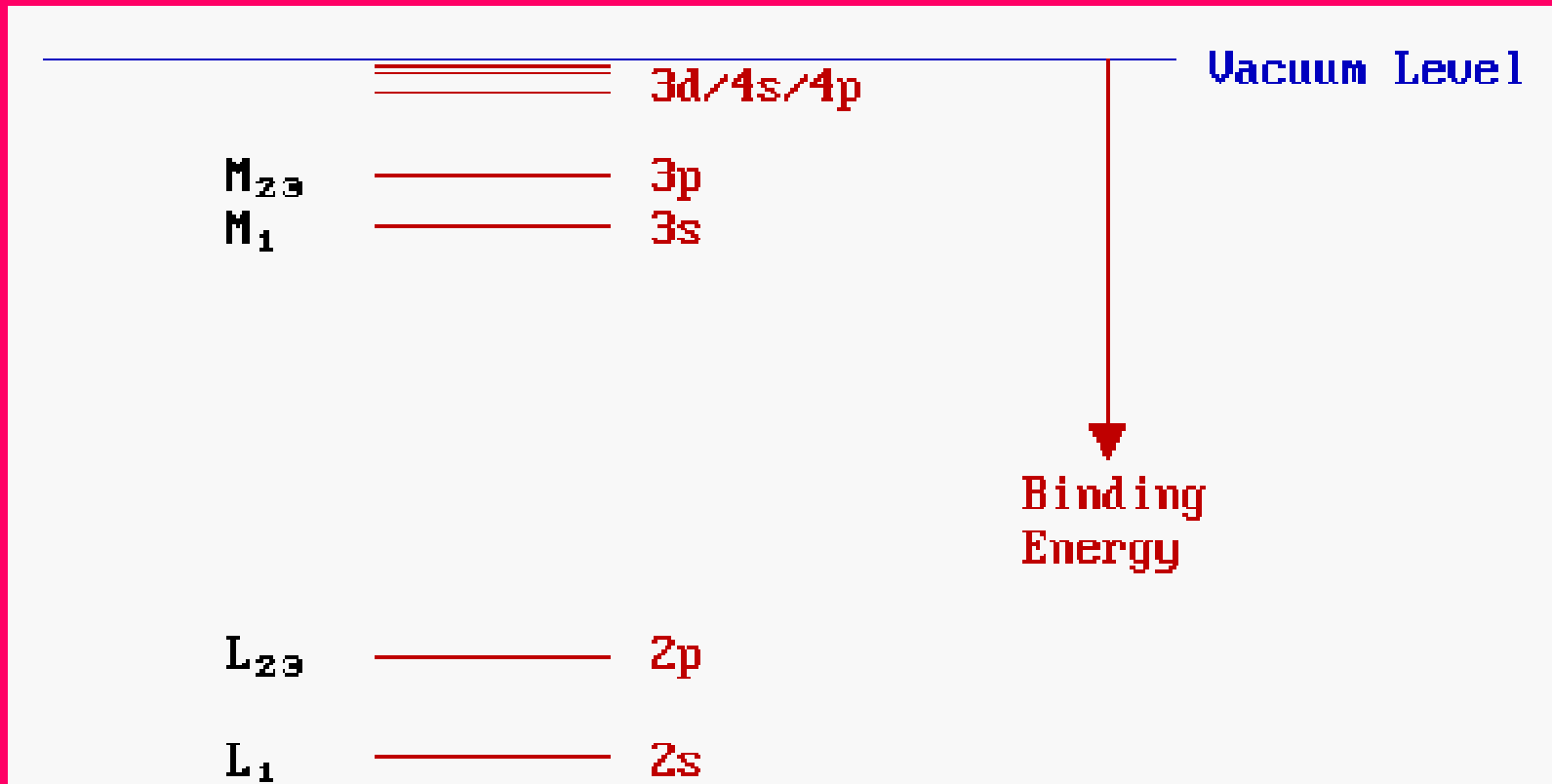
Determinación de composición de las capas superficiales

Principios fundamentales

- Etapas:**
- (1) Ionización atómica (por remoción de e- central**
 - (2) Emisión de e- (proceso Auger)**
 - (3) Análisis de los e- Auger emitidos (detección de partículas cargadas con alta sensibilidad, $E_{\text{cinética}}$)**

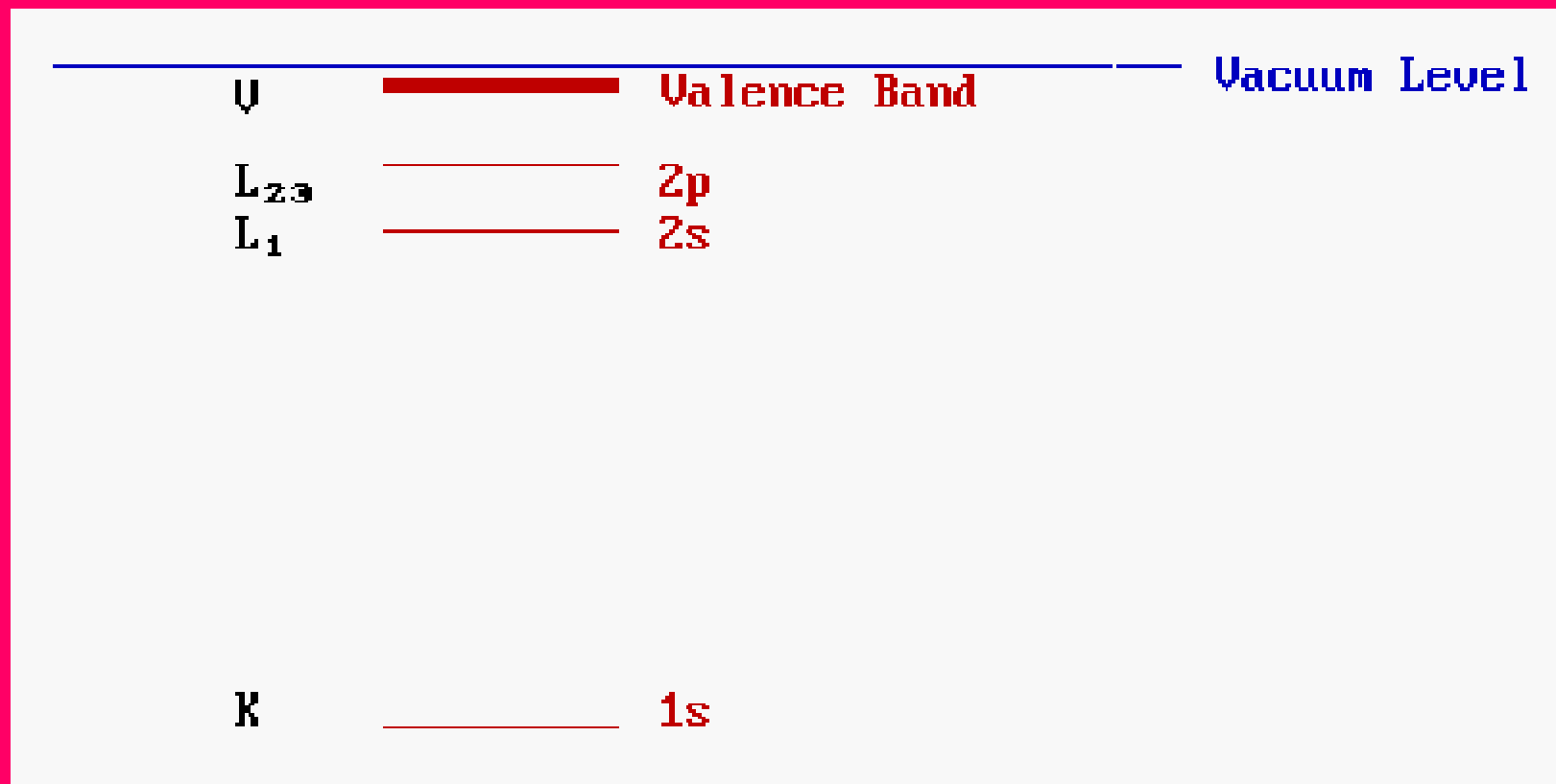
Estructura electrónica – Átomos aislados

Niveles de energía de los electrones en un átomo multi-electrónico aislado, como capas K, L, M,.. (números cuánticos principales 1,2,3,..)



Estructura electrónica – Estado sólido

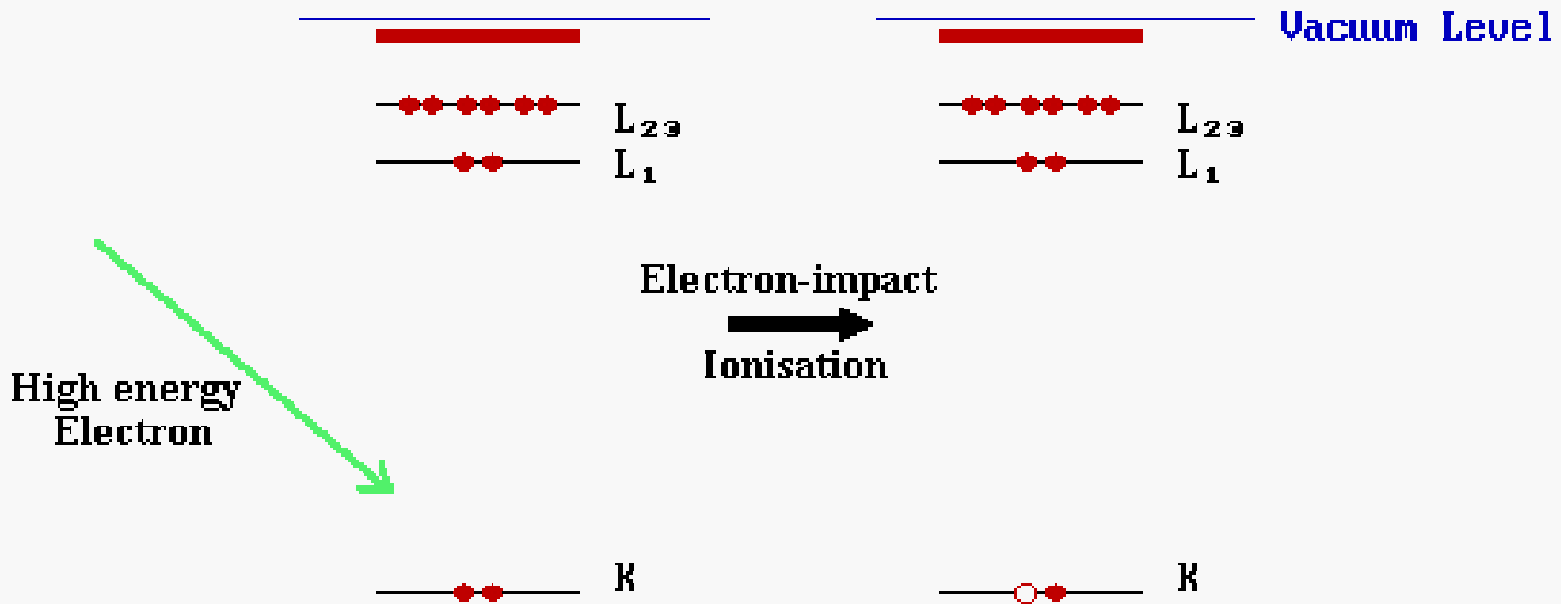
Niveles de energía discretos localizados y solapamiento entre orbitales de valencia de átomos vecinos generando BANDAS de niveles de energía espacialmente deslocalizados (niveles cercanos al nivel del vacío).



EL PROCESO AUGER Y LA ESPECTROSCOPIA AUGER

1) Ionización

Creación de un hueco central al exponer la muestra al haz de e⁻ de alta energía (2-10 keV). Estos e⁻ tienen Energía suficiente para ionizar todos los niveles de los elementos mas livianos y los niveles centrales superiores de los elementos mas pesados.

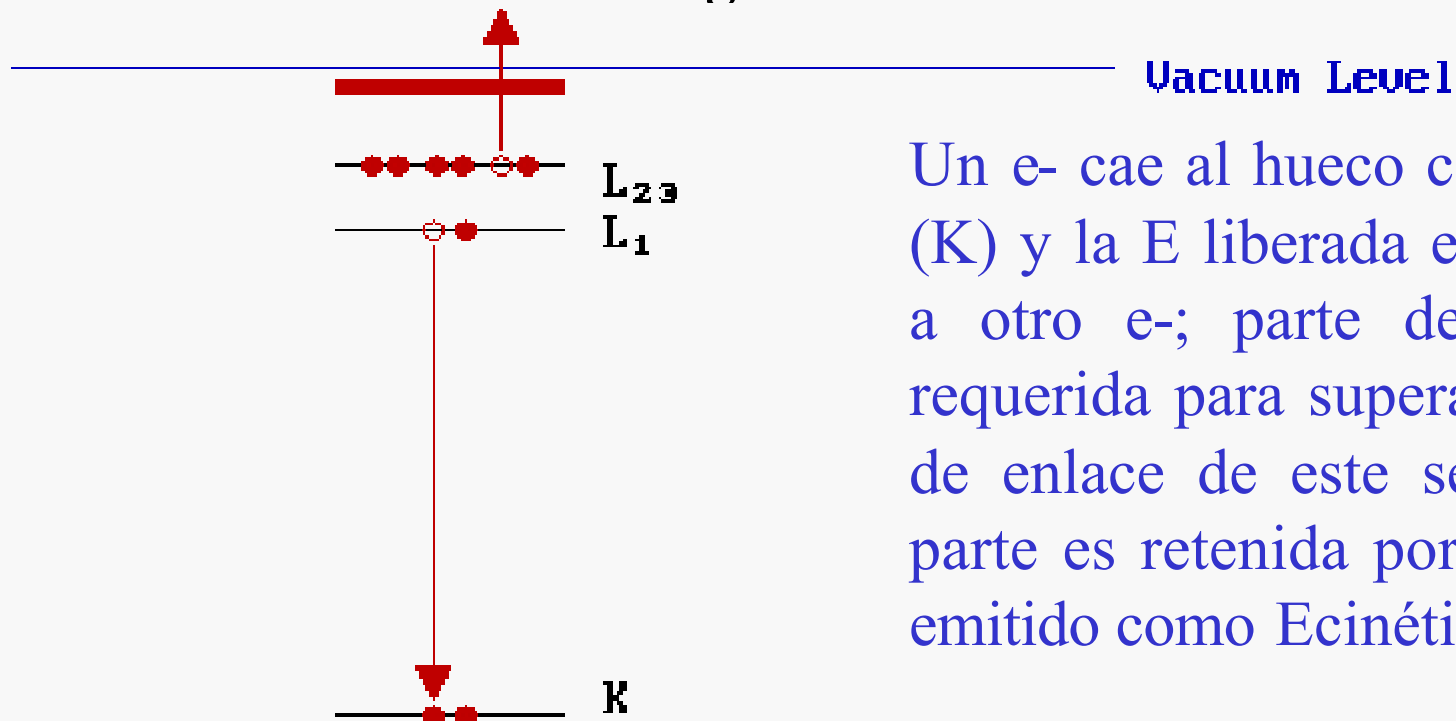


2) Relajación y emisión Auger

El átomo ionizado permanece en un estado excitado y rápidamente se relaja volviendo a un estado de menor energía por --> fluorescencia de rayos X

--> emisión Auger.

Considerando emisión Auger:



Un e⁻ cae al hueco central inicial (K) y la E liberada es transferida a otro e⁻; parte de esta E es requerida para superar la energía de enlace de este segundo e⁻ y parte es retenida por el e⁻ Auger emitido como E_{cinética}.

Estado final => átomo doblemente ionizado

$$E_c \text{ en este ejemplo: } KE = (E_K - E_{L1}) - E_{L2,3} = E_K - (E_{L1} + E_{L2,3})$$

Una transición Auger es caracterizada primariamente por:

-localización del hueco inicial

-localización de los dos huecos finales

La existencia de diferentes estados electrónicos del átomo doblemente ionizado puede dar una estructura fina en los espectros de alta resolución.

En este caso la transición es $KL_1L_{2,3}$. Pero si se consideran las posibles transiciones Auger entre estos niveles:

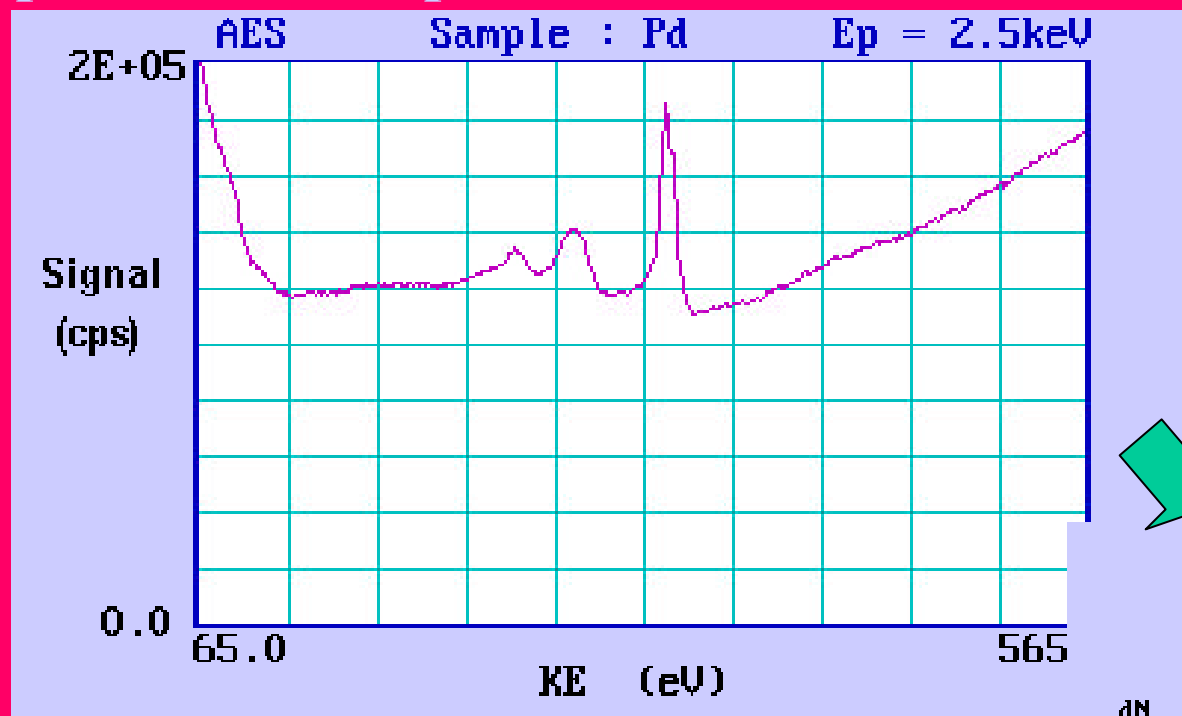
KL_1L_1

$KL_1L_{2,3}$

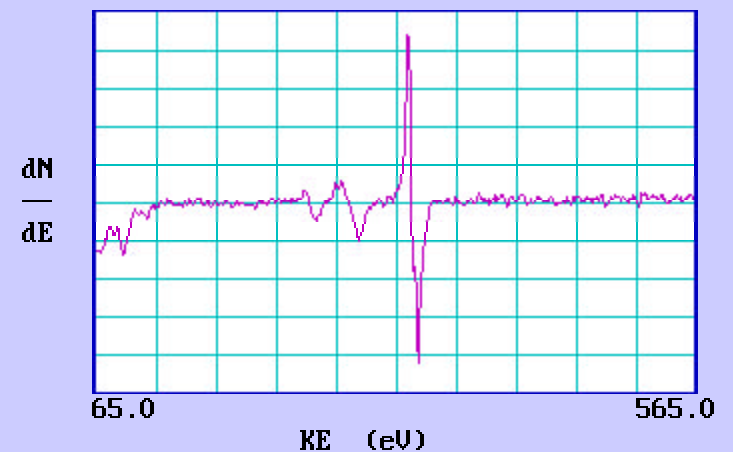
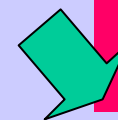
$KL_{2,3}L_{2,3}$

• Para un dado elemento hay varias transiciones Auger posibles, algunas débiles y otras fuertes en intensidad.

La ESPECTROSCOPIA AUGER se basa en la medición de las E_k de los e^- emitidos. Cada elemento dará un espectro característico a varias E_k con un background que proviene de los electrones secundarios generados por una multitud de procesos de dispersión inelástica.



Principales picos Pd entre 200-340 eV



Espectroscopía de electrón Auger (AES)

Técnica espectroscópica *sensible* a la superficie, empleada para análisis elemental de superficies.

- **Alta sensibilidad (ca. 1% monocapa) para todos los elementos, excepto para H y He.**
- **Medio de monitoreo de la limpieza de la superficie.**
- **Análisis cuantitativo de la composición de regiones de la superficie, mediante comparación con muestras estándar de composición conocida.**

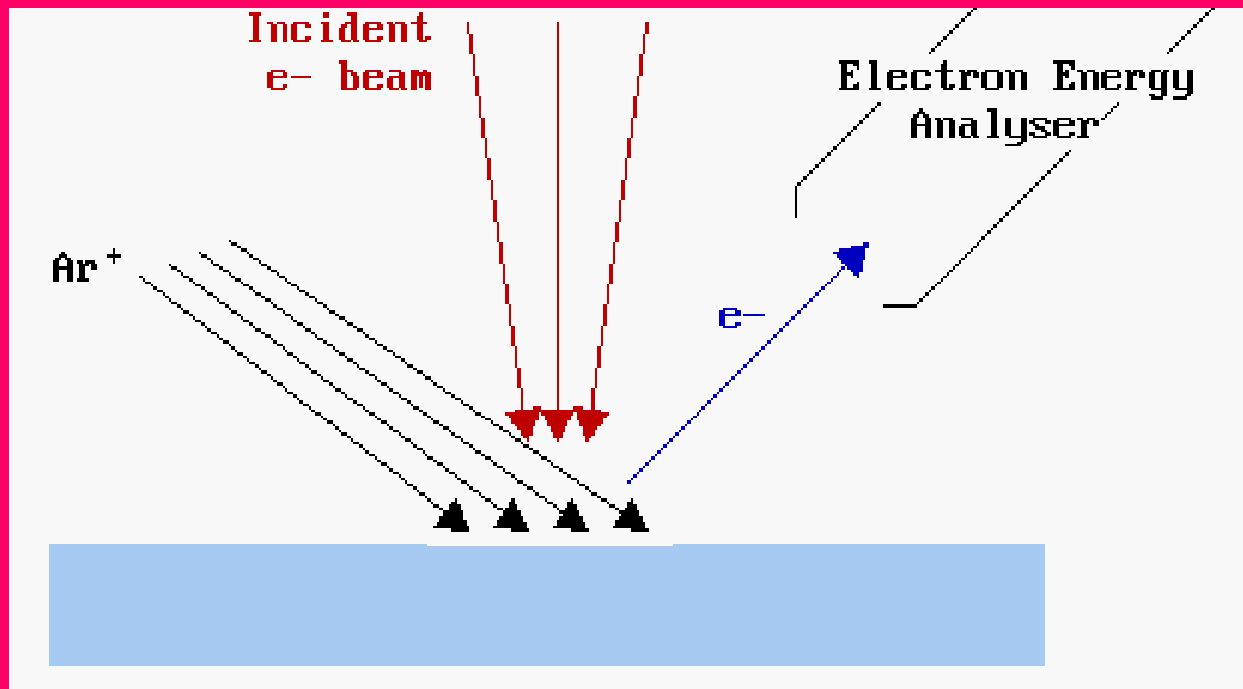
AES => Auger Depth Profiling (composición cuantitativa en profundidad)

=> Scanning Auger Microscopy (SAM) (composición espacialmente resuelta sobre muestras heterogéneas)

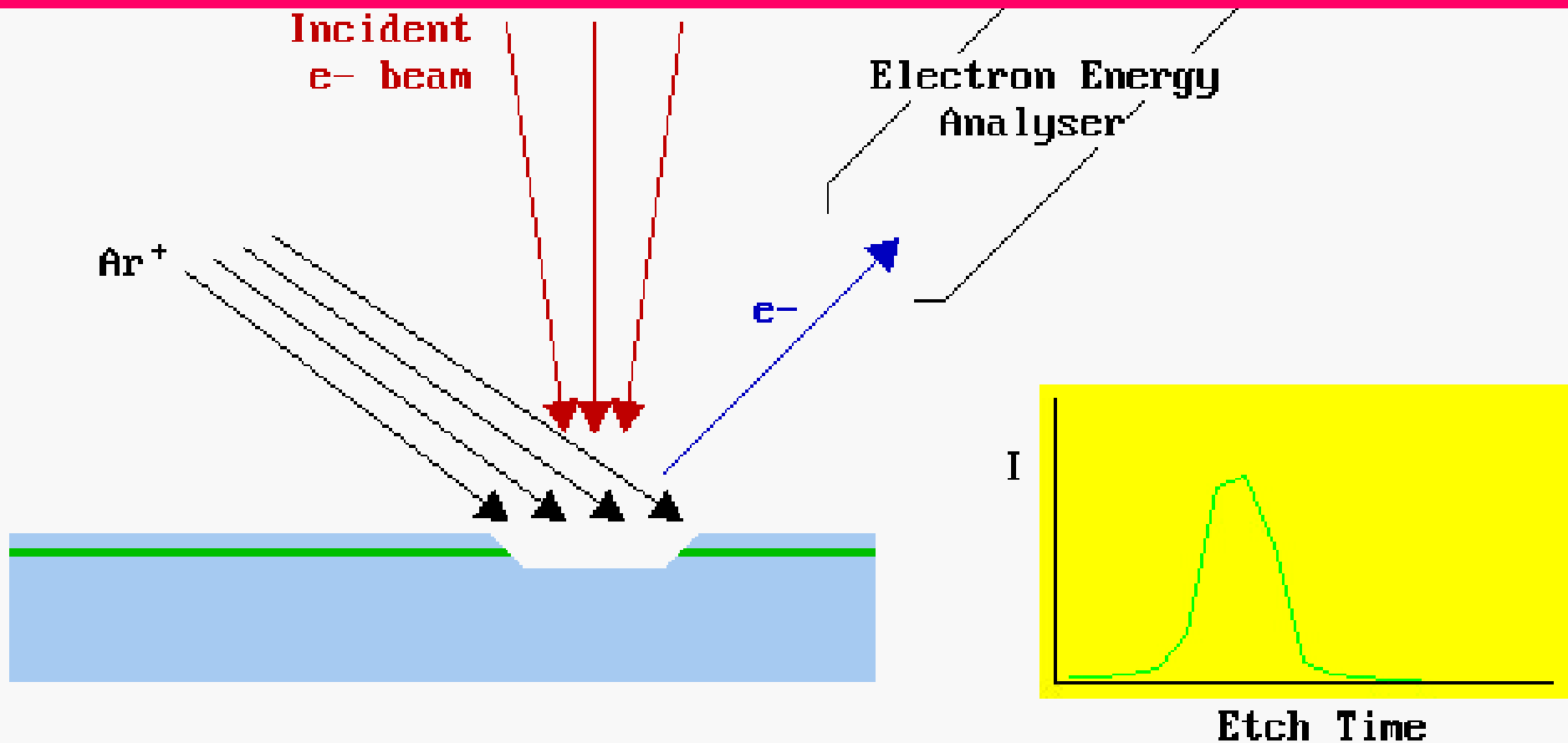
Auger Depth Profiling

Para obtener información sobre la composición a baja profundidad de la sup. se utiliza un flujo de e^- de baja energía que remueve gradualmente material de la región analizada, monitoreando los espectros Auger.

Este ataque superficial puede estar acompañado de un flujo de iones produciendo desprendimiento (sputtering) de los átomos sup.



Cuando el haz de iones desprende material lejos de la sup., las señales Auger correspondientes a los elementos presentes en esta capa aumenta y luego disminuye.



Espectroscopía de fotoelectrones (UPS, XPS)

Utiliza la *foto-ionización* y analiza la dispersión de energía de los fotoelectrones emitidos para estudiar la composición y el estado electrónico de regiones de la superficie.

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

- empleando excitación débil (200-2000 eV) de rayos X para examinar niveles centrales internos.

Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS)

- empleando radiación UV (10-45 eV) en vacío, con lámparas de descarga para examinar niveles de valencia.

(*) El desarrollo de fuentes de sincrotron capacita estudios de alta resolución con radiación con intervalo de energías mucho mas amplio (5 - 5000+ eV).

Principios fundamentales

Se basan en un proceso de ingreso de un fotón simple y salida de un electrón.

Energía de un fotón: $E = h \nu$?

En **XPS** el fotón es adsorbido por un átomo en una molécula o en un sólido, produciendo la ionización y la emisión de un e^- de la capa interna.

En **UPS** el fotón interactúa con los niveles de valencia de la molécula o sólido, dando la ionización por remoción de algún e^- de valencia.

La distribución de E_k de los fotoelectrones emitidos se mide empleando un analizador de energía de electrones para obtener el espectro de fotoelectrones.

Proceso de fotoionización:



Por conservación de la energía, se requiere que:

$$E(A) + h\nu = E(A^+) + E(e^-)$$

Como $E(e^-)$ es la energía cinética (KE) del fotoelectrón:

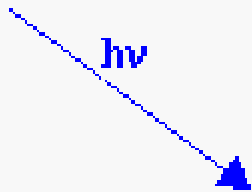
$$KE = h\nu - E(A)$$

$E(A)$ Energía de enlace

NOTA - Las energías de enlace (BE) de niveles energéticos en sólidos se miden respecto al nivel de Fermi, no del vacío. Se debe tener en cuenta la *Función Trabajo* (ϕ) del sólido, no considerado en esta discusión.

**INITIAL
STATE**

Vacuum Level _____

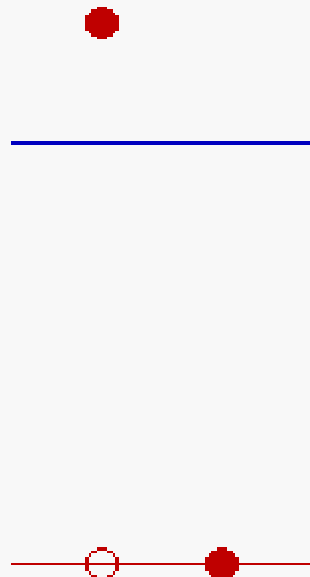


Core Level _____



**FINAL
STATE**

Vacuum Level _____



KE

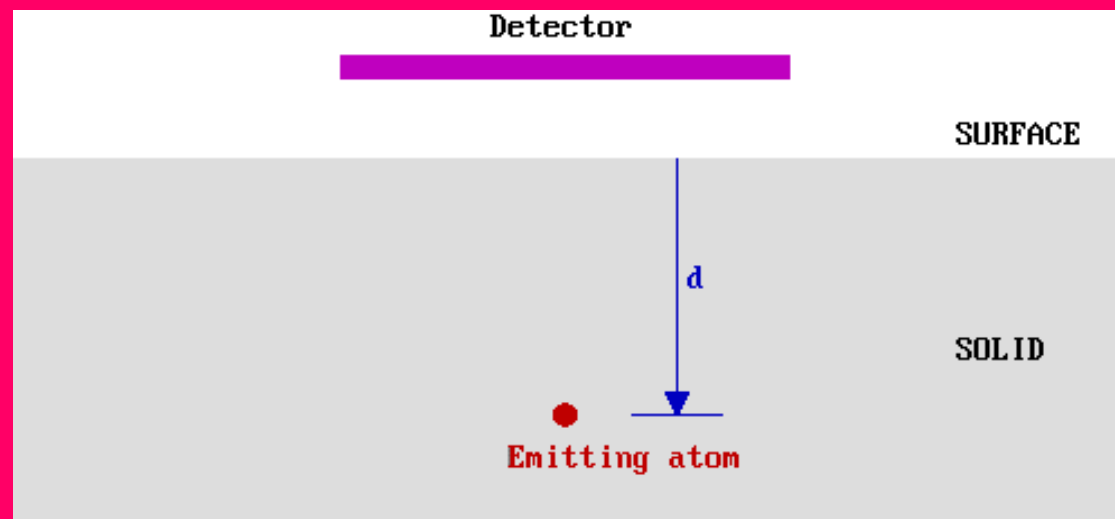
BE

$h\nu$

Porqué la técnica XPS es sensible a la superficie?

Debido a que los rayos X débiles penetran una distancia en la muestra (~ 10 nm) la sensibilidad superficial proviene de la emisión y detección de los e- fotoemitidos.

Experimento hipotético donde los e- de una dada energía, E_0 , son emitidos desde los átomos en un sólido a varias profundidades, d , debajo de la sup.:

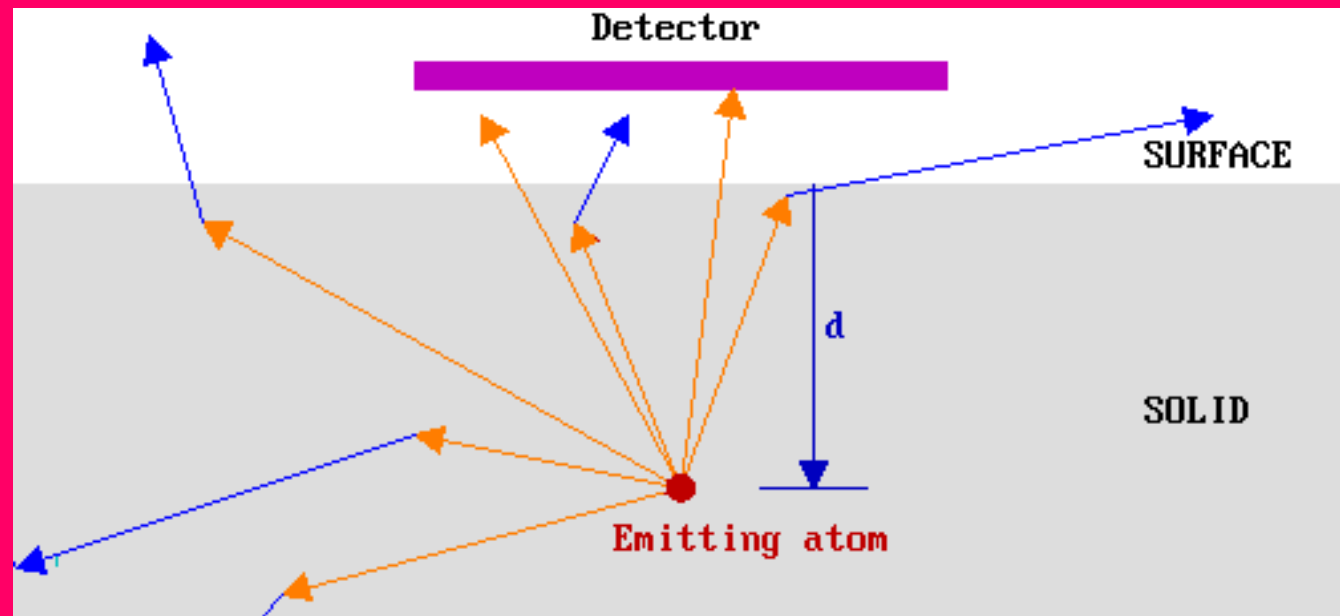


Suponemos que sólo aquellos e- que alcanzan la sup. y dejan la misma, aún con la energía inicial E_0 , son detectados.

Se debe tener en cuenta que:

- los e- emitidos pueden ser capturados antes de alcanzar la sup., ó ser emitidos en una dirección errónea y nunca alcanzan la sup.
- los e- pueden perder energía antes de alcanzar la sup., ó escapan del sólido y alcanzan el detector con $E < E_0$ (**dispersión inelástica**).

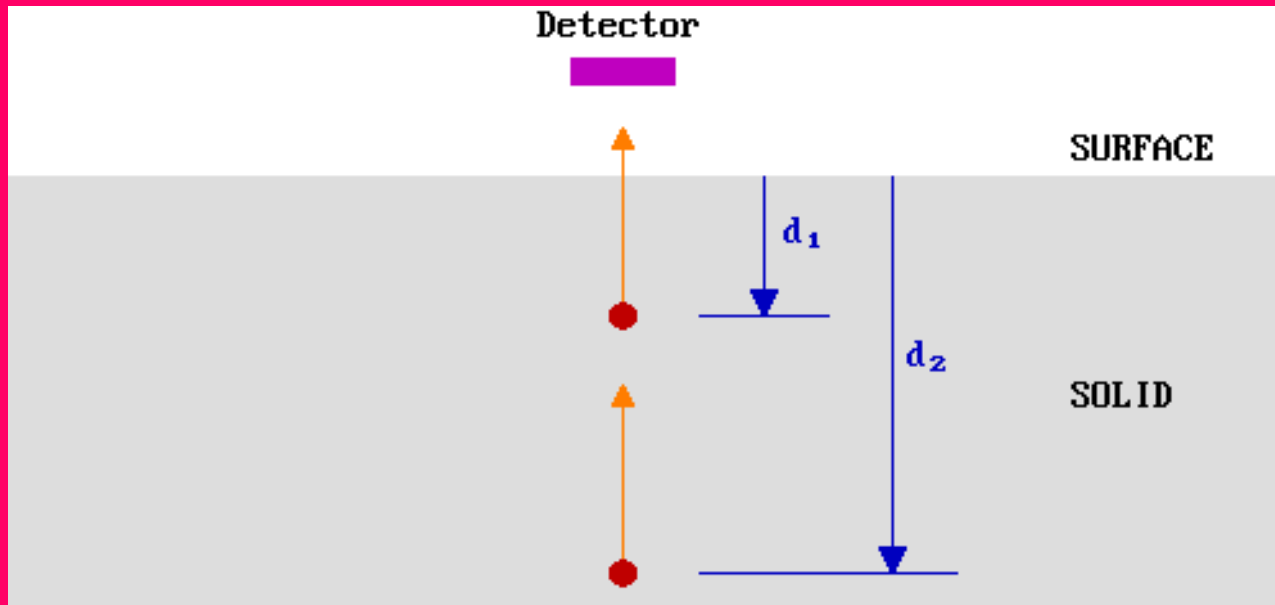
Trayectorias posibles de e- emitidos



Sólo las trayectorias naranjas corresponden a e- con E_0 que pueden ser detectados

Cómo la probabilidad de detección depende de la distancia debajo de la sup. del átomo emisor?

Considerando sólo los e- emitidos perpendiculares a la sup.:



La probabilidad de escape de una profundidad d , $P(d)$ está determinada por la no dispersión inelástica del e- dentro del sólido. $P(d_2) < P(d_1)$

Inelastic Mean Free Path (IMFP) of electrons (?)

Medida de la distancia promedio de viaje del e- a través del sólido antes que sea dispersado inelásticamente, depende de:

? La energía cinética inicial del e-.

? La naturaleza del sólido.

$$P(d) = \exp(-d / \lambda) \quad \lambda \text{ (nm)}$$



Cuál es la distribución de profundidades de aquellos e- que pueden ser detectados?

La mayoría de los e- detectados proviene de una distancia = "imfp" of the surface. Virtualmente todos (> 95%) los e- detectados vienen de $d = 3$ IMFP de la sup.

IMFP en metales es menor que:

10 Angstroms (1 nm) para E de e- entre $15 < E/eV < 350$

20 Angstroms (2 nm) “ “ “ $10 < E/eV < 1400$



(pocas capas atómicas)

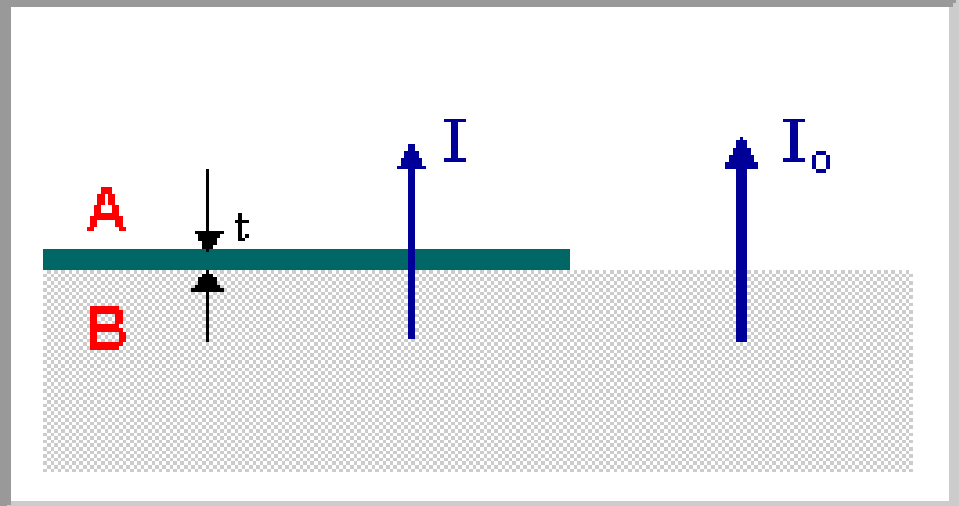
XPS es una técnica experimental que involucra generación y detección de e- de estas energías, por ello es SENSIBLE a la sup.

Cálculo del espesor de películas superficiales?

Atenuación de la intensidad de la señal XPS del sustrato inferior por la dispersión inelástica de algunos fotoelectrones cuando atraviesan la capa A.

Probabilidad de dispersión de un fotón atravesando t :

$$P = \exp(-t / \lambda)$$



Intensidad en presencia de la capa sup.:

$$I = I_0 \exp(-t / \lambda)$$

Espectroscopía de fotoelectrón de rayos X(XPS)

Para cada elemento hay una BE característica asociada con cada orbital atómico central. Espectro => serie de picos a energías cinéticas determinadas por la E del fotón y las energías de enlace.

La intensidad de los picos depende de la concentración del elemento en esa región. Es posible el análisis cuantitativo : ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

Las fuentes de rayos X mas comunes son

Radiación Mg K_α 1253.6 eV y Al K_α 1486.6 eV

Así, los fotoelectrones emitidos tendrán energías cinéticas en el intervalo de ca. 0 - 1250 eV or 0 - 1480 eV .

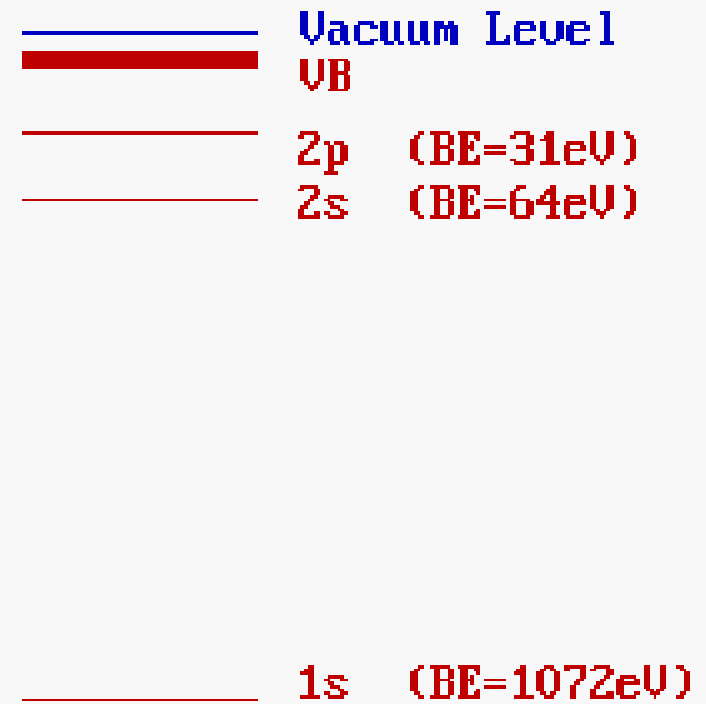
Espectro XPS del NaCl

Si empleamos rad. Mg K α $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$

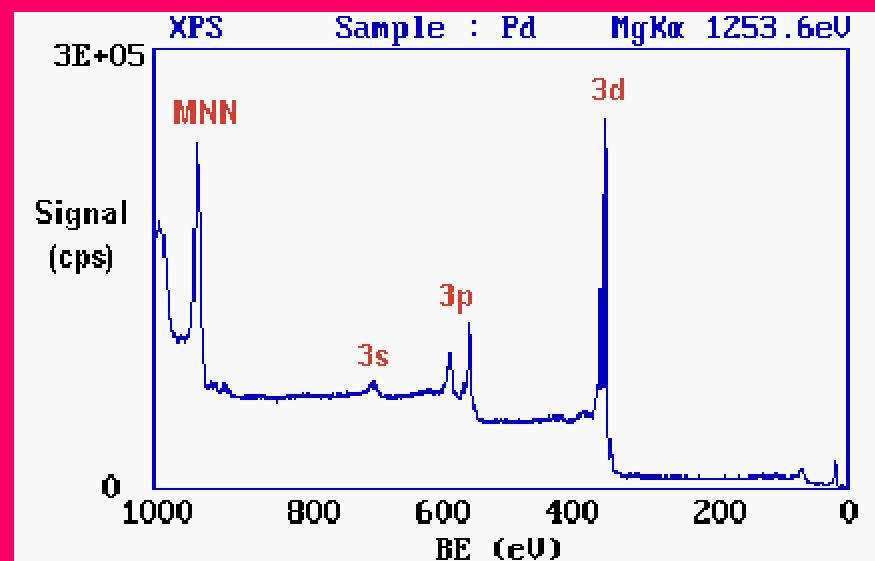
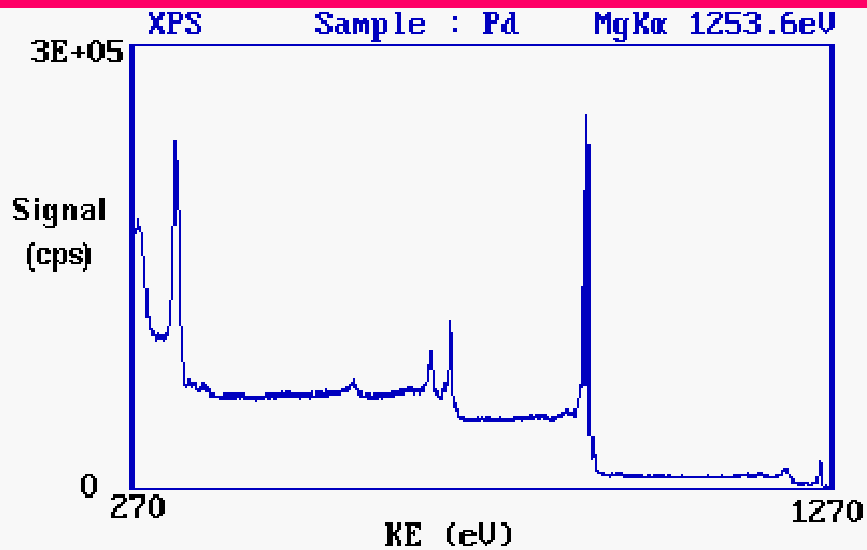
tendremos: KE nivel (1s)182 eV

(2s)....1190 eV

(2p)....1223 eV



Espectro XPS del Pd



Desplazamiento químico

La BE exacta de un e- depende del nivel desde el cual es fotoemitido y del 1) estado formal de oxidación del átomo

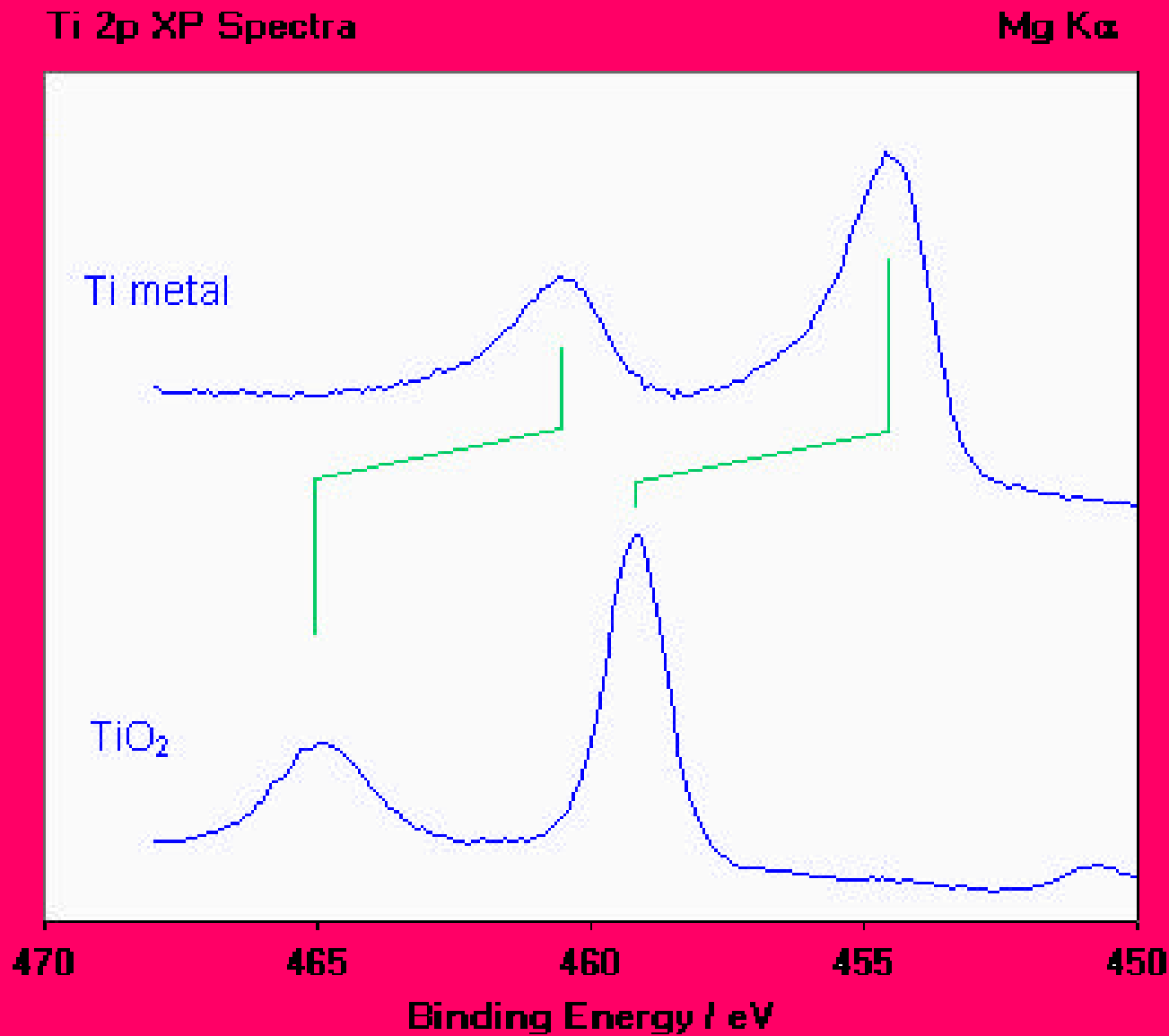
2) ambiente químico y físico

Cambios en (1) o (2) producen desplazamientos en las posiciones de los picos.

Átomos de estado de oxidación más positivo exhiben BE mayor debido a la interacción extra coulombica entre e- fotoemitidos y el centro del ión.

XPS => Capacidad para discriminar entre diferentes estados de oxidación y ambientes químicos.

Estados de oxidación del Ti - Espectro de Ti 2p



Características de la espectroscopía de fotoelectrón ultravioleta (UPS)

Fuente de radiación: lámpara de descarga de gas noble (He 21.2 eV)

Ionización de e⁻ desde los niveles más externos de los átomos - los niveles de valencia.

VENTAJA respecto a rayos X: ancho de línea de radiación muy angosta y flujo elevado de fotones disponibles desde la fuente de descarga.

Permite estudiar:

- Estructura electrónica de sólidos - estudios detallados resueltos en el ángulo para permitir la estructura completa de la banda.
- Adsorción de moléculas de metales relativamente simples por comparación cálculos de orbitales moleculares de las especies adsorbidas con las moléculas aisladas.