

# ANÀLISI QUANTITATIVA AMB ESPECTROSCÒPIES D'ELECTRONS

per

FRANCESC SALVAT, RICARDO MAYOL I JOAN PARELLADA

Facultat de Física (ECM)  
Universitat de Barcelona  
Societat Catalana de Física (IEC)  
Diagonal, 647. 08028 Barcelona

## RESUM

En aquesta comunicació es tracta el problema de l'anàlisi quantitativa amb espectroscòpies d'electrons de baixa energia sense mostres de referència. Descriu el model estàndard per a l'anàlisi, i posem especial èmfasi en les limitacions del concepte de longitud d'atenuació.

## 1. INTRODUCCIÓ

En aquesta comunicació descriu els problemes que presenta l'anàlisi quantitativa amb espectroscòpies d'electrons de baixa energia. Considerem dues tècniques espectroscòpiques diferents: l'espectroscòpia Auger (AES o *Auger electron spectroscopy*) i l'espectroscòpia de fotoelectrons (XPS o *X-ray photoelectron spectroscopy*), també coneguda com a ESCA (*electron spectroscopy for chemical analysis*) que admeten tractaments similars. Per raons de senzillesa, ens limitarem a considerar els procediments d'anàlisi quantitativa basats en primers principis, encara que hi ha mètodes alternatius d'anàlisi que emprin mostres de referència (vegeu, per exemple, BRIGGS i SEAH, 1983).

Aquestes tècniques espectroscòpiques proporcionen informació sobre la composició i l'estructura de la mostra estudiada mitjançant la detecció dels electrons emesos quan la mostra se sotmet a diferents tipus de radiació. En el cas de l'AES, la radiació incident són electrons amb energies cinètiques d'uns pocs keV, mentre que en XPS la font d'excitació són

raigs X, també d'energies de l'ordre del keV. En ambdós casos, la radiació incident, en la seva interacció amb el material de la mostra objecte d'estudi, produeix ionitzacions en el si d'aquesta. La geometria emprada en aquestes tècniques i els corresponents mecanismes de generació d'electrons es mostren esquemàticament a la figura 1. Els electrons emesos tenen inicialment energies cinètiques discretes que són característiques de l'àtom on s'ha produït la ionització, i, per tant, la identificació d'espècies atòmiques presents a la mostra és immediata si s'observa l'espectre d'energia dels electrons que surten per la superfície de la mostra. En tot el que segueix, suposarem que les dimensions laterals de la mostra analitzada són molt més petites que la distància d'aquesta al detector, i que la mostra és lateralment homogènia.

Convé tenir en compte que els electrons que porten informació en XPS són electrons primaris, produïts per absorció directa dels raigs X incidents, i també electrons Auger emesos en la desexcitació dels àtoms ionitzats. En AES, els electrons útils són únicament els electrons Auger, ja que els electrons produïts en les col·lisions inelàstiques dels electrons incidents tenen un espectre continu d'energia amb un llindar no gaire ben definit. A la figura 2 es mostren un espectre AES en forma integral i un espectre XPS corresponent a mostres de coure. Hom pot apreciar els pics Auger del Cu en ambdós espectres.

El problema que ens ocupa consisteix a determinar la composició de la mostra estudiada, és a dir, l'abundància relativa dels diferents elements que la componen i, en el cas de mostres inhomogènies o multicapes, la seva distribució espacial a partir del espectre AES o XPS. El procediment més immediat consisteix a suposar una determinada composició i/o estructura espacial caracteritzada per una sèrie de paràmetres (abundàncies relatives dels diferents elements, gruix de les diferents capes homogènies, etc.), i determinar aquests mitjançant l'ajust de l'espectre experimental.

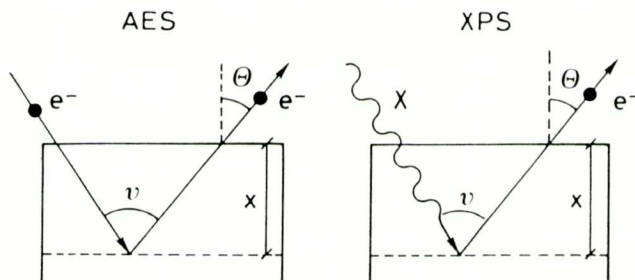


Figura 1. Representació esquemàtica de la geometria i les radiacions involucrades en AES i XPS.

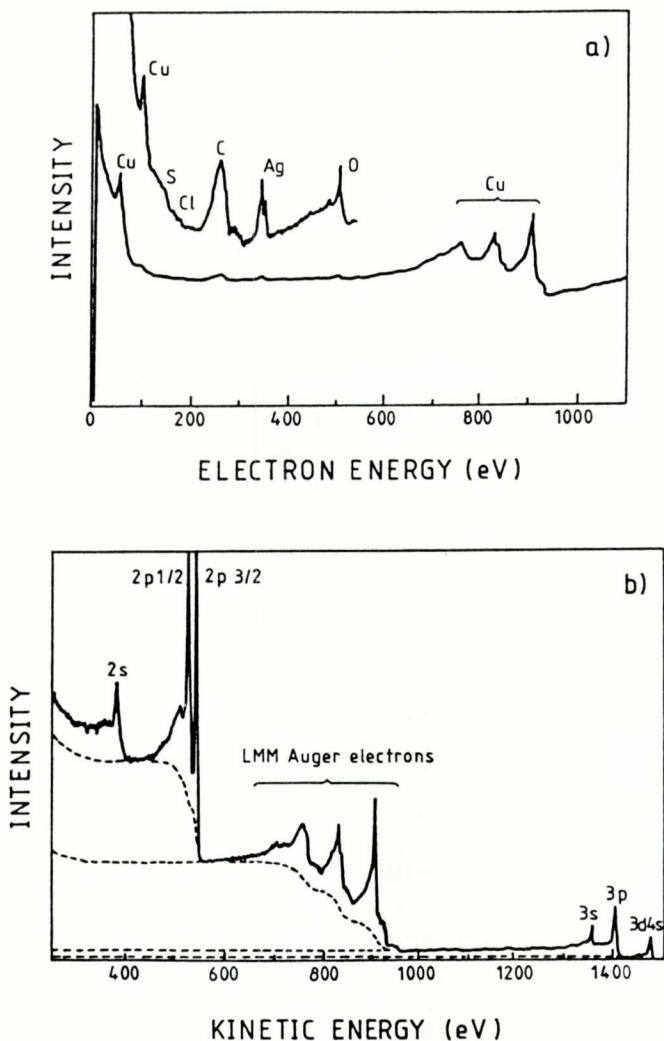


Figura 2. Espectre Auger d'una mostra contaminada de coure (a) i espectre XPS del coure pur (b).

En la pràctica, les quantitats a reproduir són les àrees dels pics de l'espectre (= nombre d'electrons detectats que no han perdut energia en el seu trajecte fins al detector). El fons espectral i la forma dels pics poden també ser importants en certs aspectes, però les seves característiques corresponen més a propietats de *scattering* de la mostra que a la mera composició d'aquesta.

## 2. ANÀLISI QUANTITATIVA

No tots els electrons emesos arriben al detector. En el trajecte entre el punt d'origen i el detector, els electrons poden interaccionar amb el material, perdre energia i canviar la direcció del moviment. Les possibles interaccions són col·lisions elàstiques i col·lisions inelàstiques de diferents tipus (ionitzacions, excitació de plasmons, etc.). En les elàstiques, canvia la direcció del moviment, però no hi ha una pèrdua apreciable d'energia. Per contra, en les col·lisions inelàstiques es perd energia i es produeixen excitacions de la mostra, però els canvis en la direcció del moviment són petits.

És clar que únicament els electrons que arriben al detector sense haver interaccionat inelàsticament donen informació útil, és a dir, contribueixen als pics espectrals. En el formalisme més simple, hom suposa que l'efecte de les col·lisions elàstiques és negligiblement petit i, per tant, que les trajectòries dels electrons en el material són rectilínies. La probabilitat que es doni una col·lisió inelàstica per unitat de recorregut és igual a l'invers del recorregut lliure mig inelàstic  $\lambda_i$ , al qual ens referirem amb la sigla RLMI. És senzill comprovar que la probabilitat que té un electró d'energia  $E$  de no haver interaccionat inelàsticament després d'un recorregut  $l$  és donada per

$$p(l) = \exp[-l/\lambda_i(E)] \quad [1]$$

El valor del RLMI per les energies d'interès en AES i ESCA és de 2-10 monocapes atòmiques. És aquest fet que caracteritza ambdues tècniques com a espectroscòpies de superfície: la informació espectral fa referència només a la regió externa de la mostra (aprox.,  $3\lambda_i$  de gruix).

Considerem un determinat pic de l'espectre, d'energia  $E$ , associat a cert element  $A$ . Sigui  $N(x)$  el nombre d'electrons d'aquesta energia emesos pels àtoms  $A$  que es troben a fondàries entre  $x$  i  $x + dx$ .  $N(x)$  és proporcional a la concentració  $c_A(x)$  (= nombre d'àtoms per unitat de volum a fondària  $x$ ) i depèn del flux de radiació primària que arriba a  $x$ , de la secció eficaç d'absorció d'aquesta radiació i del mecanisme de generació. En XPS, el flux de radiació  $X$  primària és pràcticament constant en la zona activa, ja que el coeficient d'absorció de radiació  $X$  és molt més petit que l'RLMI dels fotoelectrons. El coeficient d'absorció  $X$  es pot calcular per a qualsevol material a partir de les taules de seccions eficaces de Scofield. Aquesta informació permet determinar  $N(x)$  per a fotoelectrons (excepte un factor multiplicatiu corresponent al flux total de raigs  $X$  incident). En el cas d'electrons Auger, hom ha de tenir en compte el rendiment de fluorescència de la corresponent transició. En AES, el càlcul de  $N(x)$  és més compli-



cat pel fet que el feix d'electrons incident interacciona fortament amb el material i alguns electrons incidents acaben tornant a sortir de la mostra (*backscattering*) de manera que passen dues vegades per la zona superficial. Aquest fet dóna lloc a l'anomenada "correcció de *backscattering*", que es pot calcular emprant tècniques de simulació de tipus Montecarlo (ICHIMURA i SHIMIZU, 1984). En qualsevol cas, hom pot admetre que el nombre d'electrons produïts a la fondària  $x$  és donat, aproximadament, per

$$N(x) = F \mu_A c_A (x) \quad [2]$$

on  $F$  i  $\mu_A$  són constants, és a dir, no depenen de  $x$ .  $F$  representa el flux de radiació excitant en la regió activa (i, per tant, és el mateix per als diferents elements de la mostra). El factor  $\mu_A$  és el mateix per als diferents elements de la mostra). El factor  $\mu_A$  és l'eficiència de generació dels electrons considerats (nombre d'electrons emesos per àtom A i unitat de flux incident), i és diferent per a diferents elements, però es pot calcular a partir de les seccions eficaces tabulades en la literatura.

La distribució angular inicial dels electrons generats (és a dir, en el moment que deixen l'àtom pare) depèn del mecanisme de generació. Els electrons Auger són emesos isòtropicament, mentre que els fotoelectrons s'emeten d'acord amb la distribució

$$L_A(\beta, \mu) = \frac{1}{4\pi} \left[ 1 - \frac{\beta}{4} (3\cos^2 \mu - 1) \right] \quad [3]$$

on  $\mu$  és l'angle entre la direcció d'emissió del fotoelectró i la direcció del raig X incident i  $\beta$  és l'anomenat *paràmetre de asimetria* (= 2 per línies s). Observeu que l'equació [2] és també vàlida per als electrons Auger si fem  $\beta = 0$ .

Els electrons emesos es detecten amb un espectròmetre de transmissió  $T(E, \Omega)$ , on  $\Omega$  indica la direcció de sortida de l'electró, i un detector d'eficiència  $D(E)$ . Aquestes dues funcions caracteritzen el sistema de detecció i són donades pel fabricant de l'aparell. L'àrea del pic corresponent als electrons d'energia  $E$ , emesos pels àtoms de l'element A, es pot calcular així:

$$I(E) = F \mu_A \int_0^\infty dx c_A (x) W(E, x) \quad [4]$$

on  $W(E, x)$  és la funció de pes que dóna la probabilitat que un electró emès a la fondària  $x$  amb energia  $E$  arribi a la superfície sense haver interaccionat inelàsticament i sigui detectat. Amb el model simple d'atenuació exponencial, la funció de pes per a una mostra homogènia és donada per

$$W(E,x) = D(E) \int d\Omega T(E,\Omega) L_A(\beta,\mu) \exp[-\sec \theta x/\lambda_i(E)] \quad [5]$$

on  $\theta$  és l'angle que forma la direcció de sortida amb la normal a la font. La integral en  $\Omega$  s'estén sobre la semiesfera unitat (direccions cap a fora de la superfície). L'argument de l'exponencial és el gruix efectiu de material traspasat, és a dir, la longitud de la trajectòria rectilínia en unitats de  $\lambda_i$ . L'extensió a mostres multilaminars és immediata: cal només substituir l'argument de l'exponencial pel gruix efectiu corresponent a cada direcció. Les fórmules anteriors constitueixen la base dels mètodes simples d'anàlisi quantitativa.

El càlcul se simplifica molt quan s'utilitza un espectròmetre amb un diafragma d'entrada que cobreixi un angle sòlid  $\Delta\Omega$  prou petit com perquè el flux d'electrons es pugui considerar constant en  $\Delta\Omega$ . Això permet eliminar la integral sobre  $\Omega$ , i negligir la dependència de  $T$  en  $\Omega$ , de manera que l'expressió [5] es redueix a

$$W(E,x) = D(E) \Delta\Omega T(E) L_A(\beta,\mu) \exp[-\sec \theta x/\lambda_i(E)] \quad [6]$$

El nombre total d'electrons detectats és, finalment,

$$I_\infty^A(E) = D(E) \Delta\Omega T(E) L_A(\beta,\mu) F \mu_A \int_0^\infty c_A(x) \exp[-\sec \theta x/\lambda_i(E)] dx \quad [7]$$

### 2.1. Mostres homogènies

Si la mostra és homogènia, la concentració de l'element A és constant en  $x$  i l'equació anterior pren la forma

$$I_\infty^A(E) = D(E) \Delta\Omega T(E) L_A(\beta,\mu) F \mu_A c_A \lambda_i(E) \cos \theta \quad [8]$$

En el cas particular d'un aliatge o un compost que conté els elements A i B, l'anàlisi quantitativa és molt simple: si  $I_{\text{exp}}^A(E_A)$  i  $I_{\text{exp}}^B(E_B)$  són les àrees de dos pics característics de A i B respectivament, podem escriure

$$\frac{I_{\text{exp}}^A(E_A)}{I_{\text{exp}}^B(E_B)} = \frac{D(E_A) T(E_A) L_A(\beta,\mu) \mu_A c_A \lambda_i(E_A)}{D(E_B) T(E_B) L_B(\beta,\mu) \mu_B c_B \lambda_i(E_B)} \quad [9]$$

i d'aquí determinar la relació de concentracions  $c_A/c_B$ , és a dir, la composició estequiomètrica. La figura 3 mostra els resultats de l'anàlisi d'aliatges ternaris amb XPS emprant aquest mètode (EBEL *et al.*, 1983) i la distribució de diferències entre la composició determinada per XPS i l'obtinguda per mètodes químics.

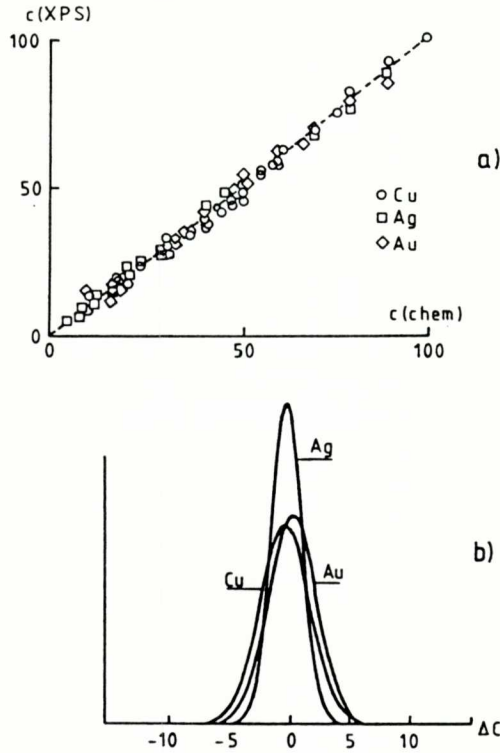


Figura 3. a) Comparació de les concentracions elementals d'aliatges ternaris obtingudes per XPS [ $c(\text{XPS})$ ] i les concentracions químiques [ $c(\text{chem})$ ]. b) distribució de diferències  $\Delta c = c(\text{XPS}) - c(\text{chem})$  per als mateixos aliatges que en la part a. (Ref. Ebel *et al.*, 1983).

## 2.2. Bicapes

Les mostres constituïdes per una capa fina (*overlayer*) de gruix  $d$  sobre un substrate de composició diferent són interessants per la seva utilitat en la mesura de RLMI, i també perquè apareixen d'una manera no desitjada quan es contamina una mostra homogènia.

Sigui  $E_A$  ( $E_B$ ) un pic corresponent a l'*overlayer* (substrat) i siguin  $m_o(E)$  i  $m_s(E)$  els RLMI en l'*overlayer* i el substrate respectivament. El senyal procedent de l'*overlayer* és

$$I_o^A(E_A) = I_\infty^A(E_A) \left\{ 1 - \exp[-\sec \theta d / \lambda_o(E_A)] \right\}, \quad [10]$$

on  $I_\infty^A(E_A)$  és el senyal que n'obtidriem per a un *overlayer* molt gruixut

( $d = \infty$ ), que podem calcular utilitzant l'expressió [8]. El senyal procedent del substrat és (aproximadament)

$$I_s^B(E_B) = I_\infty^B(E_B) \exp(\sec \theta d/\lambda_o(E_B)) \quad [11]$$

on  $I_\infty^B(E_B)$  és el senyal que obtindríem sense l'*overlayer*, i que és donat també per l'expressió [8]. Combinant les equacions [10] i [11], és fàcil determinar el gruix de l'*overlayer*.

### 3. RECORREGUT LLIURE MITJÀ INELÀSTIC I LONGITUD D'ATENUACIÓ

Tal com acabem de veure, el paràmetre fonamental per a l'anàlisi quantitativa és l'RLMI  $\lambda_i(E)$ , que es pot mesurar emprant el mètode de l'*overlayer*. Aquest mètode consisteix a depositar una làmina fina de gruix  $d$  i composició O sobre un substrat de composició S i gruix molt més gran que l'RLMI dels electrons considerats, i seguir l'evolució del senyal AES o XPS a mesura que es varia  $d$ .

Els senyals procedents de l'*overlayer* i del substrat són donants per les equacions [10] i [11]. Utilitzant aquestes equacions, hom pot determinar els RLMI  $\lambda_o(E_A)$  i  $\lambda_o(E_B)$  a partir d'una sèrie de mesures experimentals de  $I_o^A(E_A)$  i  $I_o^B(E_B)$  per a diferents valors de  $d$  mitjançant simple ajust numèric. Els RLMI obtinguts d'aquesta manera són consistents amb el model senzill per a l'anàlisi quantitativa descrita en la secció anterior; però no corresponen estrictament a la distància mitjana entre col·lisions inelàstiques, com veurem després. Per aquesta raó, els valors de  $\lambda_i$  determinats pel mètode de l'*overlayer* s'anomenen *longituds d'atenuació* (LA), per diferenciar-los dels RLMI.

La figura 4, que va ser molt utilitzada per a l'anàlisi quantitativa en el passat, mostra una corba universal deguda a Seah i Dench (Briggs i Seah, 1983), que permet estimar la LA en funció de l'energia per a qualsevol material simple (= un únic element). L'unitat de longitud és el gruix  $\delta$  d'una monocapa atòmica que hom pot calcular, aproximadament, a partir de

$$\delta^3 = A/(N\rho) \quad [12]$$

on  $A$  és el pes atòmic,  $N_A$  és el d'Avogadro i  $\rho$  és la densitat del material (massa per unitat de volum). Hom pot observar que els punts experimentals (obtinguts per a diferents materials i diferents geometries) mostren una gran dispersió. Aquest fet indica clarament que l'ús d'una fórmula empírica per a les LA no es pot esperar que sigui efectiu per a l'anàlisi pràctica.



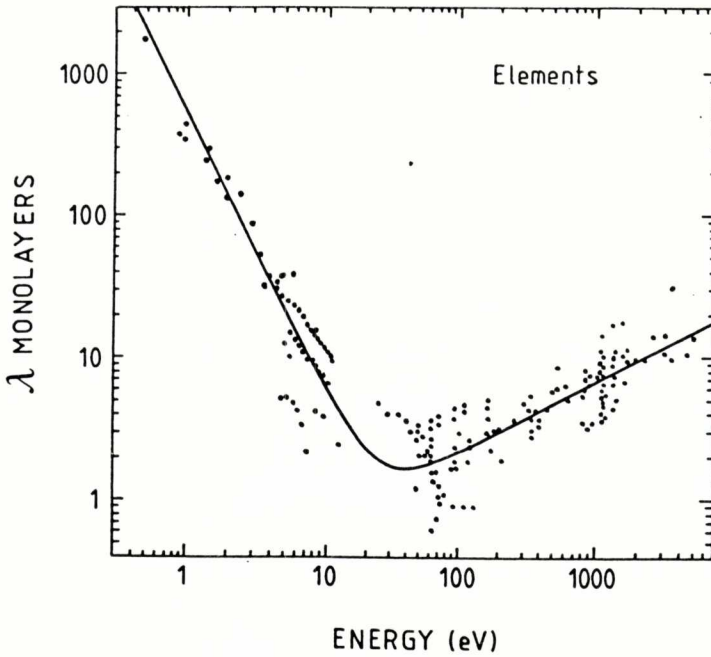


Figura 4. Corba universal de Seah i Dench per a la dependència de la AL respecte de la energia cinètica.

### 3.1. Càlcul de LA a partir de primers principis

És clar que el procés de transport real dels electrons és força diferent del considerat en el nostre model. En realitat, el concepte de LA correspon a una mena de descripció mitjana que té en compte no tan sols l'absorció inelàstica, sinó també l'efecte de les col·lisions elàstiques i de la geometria del detector (que cobreix un angle sòlid finit). El que està ben definit per a cada situació experimental és la funció de pes  $W(E,x)$ , que es pot calcular d'una manera realista emprant tècniques de simulació Montecarlo, és a dir, mitjançant la generació numèrica d'un gran nombre de trajectòries aleatòries. La informació necessària per a la simulació és donada per la secció eficaç de *scattering* elàstic i per l'RLMI. Aquestes dues quantitats es poden calcular, per a cada material i energia, a partir de models teòrics.

La secció eficaç per a col·lisions elàstiques es pot obtenir pel mètode d'ones parcials amb un potencial de tipus *muffin-tin* (SALVAT i MAYOL, 1990). Per al problema que ens ocupa, els detalls del potencial no són gaire rellevants. En qualsevol cas, si hi ha efectes elàstics en AES i XPS, aquests han d'estar associats a col·lisions amb desviacions angulars grans, per a les

quals la secció eficaç és pràcticament independent del tipus d'apantallament. De fet, un potencial de Coulomb apantallat amb una funció de tipus Thomas-Fermi (és a dir, un potencial d'abast infinit) condueix, per a angles superiors a 30 graus, a distribucions angulars en bon acord amb les obtingudes amb un potencial *muffin-tin* i amb les mesures en experiments de *backscattering* elàstic.

El càlcul de l'RLMI és molt menys directe. Hom pot emprar diferents models purament teòrics basats en la primera aproximació de Born i simplificacions de l'amplitud d'oscil·lador generalitzada. Penn (1987) ha proposat un model alternatiu, que permet el càlcul de l'RLMI a partir de la constant dielèctrica òptima. Ara per ara, el model de Penn es considera com el més fiable, encara que presenta certes ambigüetats (negligeix els efectes de bes-canvi i es limita al primer ordre de perturbació -resposta lineal-), que poden donar lloc a errors entorn del 5 % en l'RLMI (figura 5).

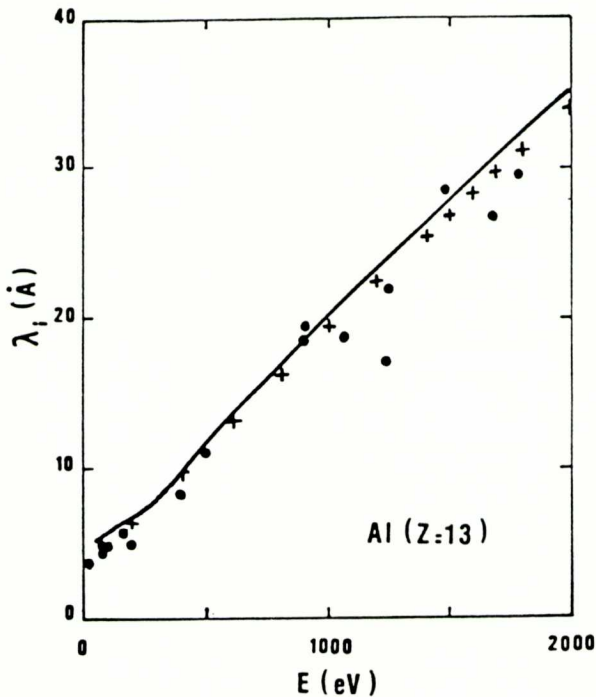


Figura 5. RLMI per a electrons en alumini. La corba contínua és el resultat d'un càlcul basat en un model fenomenològic (SALVAT *et al.*, 1985). Les creus són resultats obtinguts amb el mètode de Penn (TANUMA *et al.*, 1987). Els punts són AL experimentals de diferents autors.

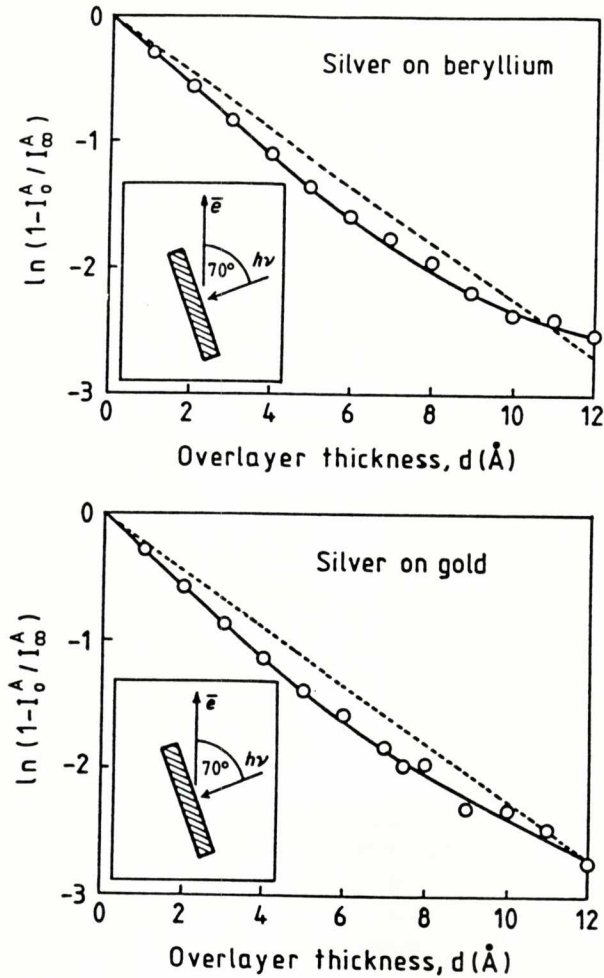


Figura 6. Dependència del paràmetre  $\ln(1 - I_0^A/I_0^B)$  respecte del gruix de l'overlayer per a mesures XPS en bicapes plata-beril·li i plata-or. Els cercles i la línia contínua són resultats de simulacions Montecarlo de Jablonski i Tougaard (1989); la línia discontinua correspon a l'atenuació exponencial.

Amb aquests ingredients, la simulació Montecarlo és ja factible i comparativament senzilla si es compara amb la simulació d'altres tipus de problemes on es presenta *scattering* inelàstic múltiple. Observem que aquí una única col·lisió inelàstica acaba amb l'electró; per tant, electrons que han col·lisionat inelàsticament contribueixen només al fons de l'espectre.

S'han publicat diferents simulacions d'aquest tipus que mostren d'una manera clara quines són les limitacions del model simple d'anàlisi quanti-

tativa. El treball de Jablonski i Tougaard (1990) és particularment aclaridor. Aquests autors simulen mesures XPS en bicapes amb *overlayer* de plata i consideren el pic 3d de la plata ( $E = 887$  eV amb raigs  $X K_{\alpha}$  de Mg). A la figura 6 es mostren els resultats obtinguts en forma gràfica. El pendent de la corba representada (evidentment, variable amb el gruix  $d$  de l'*overlayer*) donaria la LA, que fins ara hem suposat com a constant en  $d$ . Aquest resultat mostra que el valor de la LA obtingut amb el mètode de l'*overlayer* depèn de l'interval de valors de  $d$  per al que es disposa de mesures. Si aquest interval és estret, la corba és aproximadament constant i el valor de la LA sembla ben definit. En particular, utilitzant diferents intervals, hom pot obtenir valors de la LA que van des de 9,1 fins a 13,4 Å, quan l'RLMI real (és a dir, l'emprat a les simulacions) és de 13 Å.

#### 4. CONCLUSIONS

Els resultats de Jablonski i Tougaard, encara que obtinguts per a un cas particular, hem d'esperar que tinguin validesa general. Això, en particular, justifica la dispersió de les LA que es troben a la literatura i, més encara, mostra que s'han invertit grans esforços a mesurar un paràmetre que no té sentit físic, com no sigui que s'especifiquin completament les condicions de les mesures emprades per a determinar-lo. La conclusió immediata de tot això és que els resultats de l'anàlisi quantitativa obtinguts amb el model simple porten incorporats errors sistemàtics apreciables, la magnitud dels quals depèn de la geometria emprada i del mètode utilitzat per a determinar les LA. És possible, però, que en el cas de mostres homogènies els errors es cancel·lin parcialment; en cas contrari, és difícil justificar la precisió de les anàlisis d'allatges d'Ebel *et al.* (1983). Malauradament, un estudi general sobre la magnitud dels errors en l'anàlisi quantitativa no és encara factible. L'única eina que sembla generalment vàlida per a l'anàlisi quantitativa és la simulació Montecarlo, emprant els RLMI calculats amb el model de Penn y seccions eficaces elàstiques realistes.



## REFERÈNCIES

- BRIGGS, D., i SEAH, M. P. *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Wiley, Nova York, 1983).
- EBEL, M. F.; EBEL, H.; PASCHKE, U.; ZUBA, G., i WERNISCH, J. *Mikrochimica Acta* [Wien], supl. **10** (1983), 189.
- ICHIMURA, S., i SHIMIZU, R. *Surface Sci.* **112** (1981), 386.
- JABLONSKI, A., TOUGAARD, S. *J. Vac. Sci. Technol.* **A8** (1990), 106.
- PENN, D. R. *Phys. Rev. B* **35** (1987) 482.
- SALVAT, F.; MARTNEZ, J. D.; MAYOL, R., i PARELLADA, J. *J. Phys. D: April. Phys.* **18** (1985), 299.
- SALVAT, F., i MAYOL, R. en preparació.
- SCOLFIELD, J. H. *Electr. Spectr. Rel. Phenom.* **8** (1976), 129.
- TANUME, S.; POWELL, C. J., i PENN, D. R. *Surface Sci.* **192** (1987), L869.