

FISICA DE SUPERFICIES

METODOS EXPERIMENTALES

Aarón Ortega Villamil
Departamento de Física
Universidad Nacional de Colombia - Bogotá.

1. INTRODUCCION:

Hace unos 30 años se empezó con el estudio de superficies sólidas y hoy son muchos los investigadores que en el mundo entero se dedican al estudio de las propiedades físicas y químicas de superficies e interfaces. La motivación radica en que en las interacciones entre los diversos sistemas que componen nuestro universo se hallan involucradas sus superficies, razón suficiente para captar la importancia de su estudio para la vida humana y su repercusión tecnológica y económica. A ello habría que agregar la curiosidad científica que trata de llegar a su conocimiento y dominio en un grado al menos comparable al que se tiene de los sólidos como material en bloque. A un nivel más pragmático veamos algunos ejemplos:

- En química industrial se tiene que la velocidad de ciertas reacciones se incrementa considerablemente con la presencia de ciertas substancias sólidas que en sí no cambian. A estas substancias se les llama catalizadores y el proceso se da en la interfaz superficie-gas, o sea por la adsorción de gases. Su aplicación se encuentra en la industria del petróleo, en la producción de otros gases y compuestos químicos, en industrias de alimentos, en la transformación de gases para evitar la contaminación del medio ambiente, etc.

- La corrosión y la oxidación son dos procesos que afectan la vida diaria del hombre tanto en su seguridad como su economía: el punto de partida es una interfase y el conocimiento de su superficie es fundamental para evitar o al menos demorar estos procesos.

- En la tecnología de los semiconductores, de tan abrumador impacto socio-económico hoy en día, son las interfaces semiconductor-metal (contactos Schottky u óhmicos), semiconductor-semiconductor, metal-óxido-semiconductor las que definen y permiten la gran variedad de dispositivos electrónicos.

- El desarrollo y utilización de nuevos materiales, especialmente pegantes y soldaduras que permiten hoy la unión de vidrio-cerámica, metal-plástico y más recientemente plástico-cerámica, requieren del conocimiento de las propiedades de las respectivas superficies.

Para el estudio, caracterización y determinación del comportamiento de todas estas interfaces se deben utilizar

técnicas de alta sensibilidad superficial que posean gran resolución tanto en profundidad (del orden del nanómetro) como lateral (rango submicrométrico); la mayoría de las cuales han sido desarrolladas en los últimos 25 años y algunos de sus gestores laureados con el Premio Nobel.

2. INFORMACION Y SELECCION DE PROCESOS FISICO-QUIMICOS.

El cuestionario de las preguntas a resolver en el campo de la Física y la Química de las superficies sólidas es muy extenso y variado; por lo tanto los métodos experimentales deben responder a una serie de problemas, algunos de los cuales son:

- Análisis elemental cualitativo (en lo posible todos los elementos).
- Análisis elemental cuantitativo (Estequiometría).
- Alta sensibilidad elemental e isotópica.
- Análisis del estado del enlace químico (información sobre compuestos y fragmentos moleculares).
- Información de profundidad en el rango de un par de monocapas atómicas.
- Información de profundidad y lateral sin daño de la interfaz
- Información sobre la estructura geométrica.
- Buen poder de resolución (sitio, masa y energía)
- Aplicación a superficies reales (de uso industrial).
- Posibilidad de investigar reacciones en la superficie
- Posibilidad de seguir cambios de las propiedades durante procesos in-situ.

En principio se pueden utilizar las sondas mostradas en la figura 1. para la investigación de superficies, con las cuales la información se logra a partir de las partículas u ondas emitidas, reflejadas, dispersadas o difractadas.



Fig 1. Procesos de excitación y emisión sobre una superficie.

Para la excitación se pueden utilizar partículas neutras (átomos por lo general), iones, electrones, fotones, campos eléctricos y calor. El análisis se hace a partir de su

intensidad, masa, energía y ángulo de emisión o dispersión. La combinación de estos procesos de excitación y emisión da lugar a un sinnúmero de técnicas que pueden ser resumidas en forma matricial, tal como se muestra en la Tabla 1., donde por simplicidad solo se incluyen los métodos más usados e importantes. El significado de las siglas se da en la Tabla 2.

Tabla 1. Matriz de procesos de excitación y emisión más comunes en superficies.

		Excitación					
		fotones	electron.	iones	partículas neutras	calor	campo eléctrico
E m i s i ó n	fotones	TXRF IRAS					
	electr.	ESCA UPS XAES NEXAFS SEXAFS	AES EELS LEED RHEED SAM				FEM STM
	iones	LAMMA		ISS SIMS		TDS	FIM
	partíc. neutras	PSD	EID	Pulv catód SNMS	TEAS BMS	TDS	

Para la realización de investigaciones de superficies juegan un papel muy importante las condiciones de vacío alrededor de la muestra durante las mediciones. Por lo general, es requisito indispensable un sistema de ultra alto vacío con presiones menores a 10^{-9} torr y un control preciso de los parámetros que determinan las mediciones. Por lo tanto, es también necesario disponer de un sistema rápido y eficiente para la transferencia de las muestras a la cámara de medición y de un manipulador-portamuestras apropiado. Superficies limpias pueden lograrse con métodos de limpieza in-situ (p.ej. pulverización catódica) o por fractura o exfoliación de las muestras.

Dada la complejidad de los datos obtenidos con la mayoría de las técnicas usadas, se hace también necesario tener un sistema de almacenamiento y procesamiento de datos integrado a los equipos que permita un más eficiente aprovechamiento de la información y ante todo una mejor cuantificación de los resultados.

Tabla 2. Significado de los nombres de las técnicas más comunes

TXRF	Fluorescencia por reflexión total de rayos x. (total X-ray reflection fluorescence analysis).
UPS	Espectroscopía de fotoemisión en ultravioleta.
XPS	Espectroscopía de fotoemisión por rayos X
ESCA	Espectroscopía de fotoelectrones para análisis químico (electron spectroscopy for chemical analysis).
AES	Espectroscopía de electrones Auger.
XAES	Espectroscopía de electrones Auger inducidos por rayos-X
SAM	Microscopio de electrones Auger de barrido (scanning Auger microscope).
SEXAFS	Estructura fina de la absorción de rayos X por encima de un borde de absorción (surface extended X-ray absorption fine structure)
NEXAFS	Estructura fina de la absorción de rayos X en un borde de absorción (near edge X-ray absorption fine structure)
EELS	Espectroscopía de pérdidas de energía de electrones. (electron energy loss spectroscopy)
LEED	Difracción de electrones de baja energía.
RHEED	Difracción en reflexión de electrones de alta energía (reflection high energy electron diffraction)
FEM	Microscopio de electrones por efecto de campo.
STM	Microscopio túnel de barrido.
LAMMA	Microsonda láser para análisis de masas.
EIID	Desorción de iones inducida por electrones.
ISS	Espectroscopía de dispersión de iones (ion scattering spectroscopy).
SIMS	Espectroscopía de masas de iones secundarios.
TDS	Espectroscopía de desorción térmica.

- FIM Microscopio de iones por efecto de campo.
- PSD Desorción estimulada por fotones.
- EID Desorción inducida por electrones.
- SNMS Espectroscopía de masas de partículas neutras secundarias.
- MBS Dispersión de haces moleculares.
- TEAS Dispersión de átomos con energías térmicas.
- IRAS Espectroscopía de absorción de infrarrojo en reflexión.

3. METODOS MAS COMUNES.

Daremos a continuación una breve descripción de las técnicas más usadas, algunas de las cuales no se consiguen comercialmente y es por lo tanto necesario diseñarlas y construirlas.

ESPECTROSCOPIAS DE ELECTRONES.

Una superficie sólida puede ser llevada a un estado de excitación que conlleve a un proceso de emisión de electrones (ver figura 1). Sin embargo, información directa sobre el tipo de átomos en la superficie se logra por los electrones emitidos por un proceso fotoeléctrico (UPS, ESCA) o por electrones emitidos o dispersados en colisiones con otros electrones (AES, EELS). La figura 2. muestra un esquema de niveles de energía que sintetizan el proceso fotoeléctrico lo mismo que el efecto Auger y la emisión de rayos-X.

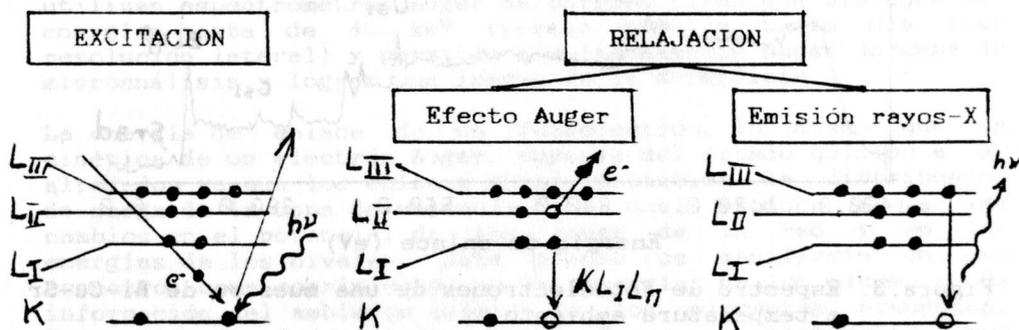


Figura 2. Explicación esquemática del proceso de fotoemisión, efecto Auger y emisión de rayos X (fluorescencia).

Electrones de baja energía cinética entre 10 y 1000 eV interactúan muy intensamente con los sólidos y son con gran probabilidad inelásticamente dispersados, perdiendo energía. El camino libre medio depende del material y de la energía cinética de los electrones y varía entre 0.3 y 5 nm para energías entre 10 y 1000 eV, y por lo tanto la información de los electrones emitidos abarca una profundidad muy pequeña y que corresponde prácticamente a la superficie.

Las observaciones experimentales de Hertz (1887) y Hallwachs (1889) y la explicación de Einstein (1905) con la hipótesis cuántica de la luz constituyen las bases de los experimentos de fotoemisión. Fotones con energía $h\nu$ inciden sobre la muestra y pueden excitar electrones de valencia o de los iones atómicos siendo emitidos al vacío con una energía cinética dada por:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi$$

donde E_b es la energía de enlace y ϕ la función trabajo. Si medimos con un analizador apropiado la cantidad de fotoelectrones emitidos en función de la energía cinética, obtenemos la curva de distribución de energías de los electrones o espectro, y si conocemos la energía de los fotones podemos determinar las energías de enlace y con ello analizar los elementos presentes en la superficie. A manera de ejemplo aparece en la figura 3. un espectro ESCA de una muestra superconductor caliente de Bi-Cu-Sr excitada con rayos-X de la línea Ka del Aluminio ($h\nu = 1486.6$ eV).

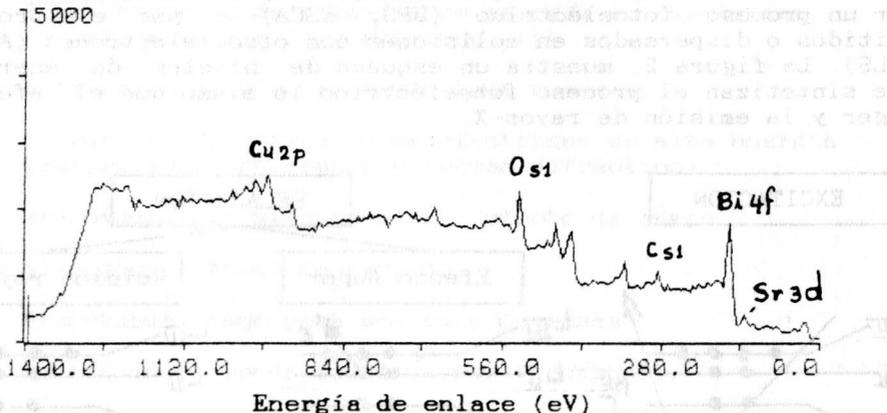


Figura 3. Espectro de fotoelectrones de una muestra de Bi-Cu-Sr a temperatura ambiente.

La mayoría de los espectrómetros ESCA comerciales utilizan como fuente de rayos-X tubos con anticátodo de Al o Mg. Si además se

usa un monocromador de cristal, es posible en la práctica lograr resoluciones menores que el ancho natural de las líneas de los fotoelectrones. En este caso no solo se facilita la interpretación de los espectros ESCA, sino que es posible además observar el desdoblamiento de las líneas por efectos del acoplamiento spin-órbita y ganar información adicional por los cambios en la forma de los picos.

La ionización de los niveles de los iones atómicos en el sólido, la cual puede hacerse con fotones o con partículas, es el primer paso del efecto Auger. El hueco que se produce es llenado por un electrón de un nivel más exterior, liberándose una energía, la cual sale como radiación de un fotón o es absorbida por otro electrón de un nivel cercano, el cual es emitido al vacío (electrón Auger). El fotón emitido es usado para análisis del volumen del sólido (fluorescencia) ya que el método no es sensible a la superficie. Por el contrario, los electrones Auger provienen únicamente de la superficie y se caracterizan por su energía cinética. Si, como se muestra en la figura 2., el primer proceso se da en la capa K y el hueco es llenado por un electrón del nivel L_I , se libera la energía $E_K - E_{L_I}$, la cual es tomada por un electrón del nivel L_{II} y sale con una energía cinética dada por:

$$E_C = E_K - E_{L_I} - E_{L_{II}}$$

Dado que las energías involucradas en el proceso son características, también lo es la energía cinética del electrón Auger, y si la medimos con un analizador podemos hacer un análisis de los elementos químicos presentes en la superficie. En la figura 4. se muestra un espectro Auger tomado en forma diferencial de un contacto Schottky preparado in-situ.

Para la excitación de procesos Auger se usan casi siempre electrones con energías típicas entre 3 y 5 keV. y su campo de aplicación es fundamentalmente en la industria. También se utilizan espectrómetros Auger de barrido (SAM) que trabajan con energías hasta de 40 keV (poseen por lo tanto una alta resolución lateral) y permiten simultáneamente hacer un mapa de microanálisis y lograr una imagen de la superficie.

La energía de enlace de un fotoelectrón lo mismo que la cinética de un electrón Auger, depende del estado químico a su alrededor ya que los enlaces químicos cambian la distribución de carga de la capa de valencia, lo cual produce a la vez cambios en el potencial de los iones de la red y en las energías de los niveles. Este efecto se manifiesta en los espectros como corrimientos en las energías de los picos y da información del ambiente químico de los elementos presentes. Este llamado "corrimiento químico" es en particular muy importante en el análisis microscópico de la formación de enlaces y de procesos de oxidación.

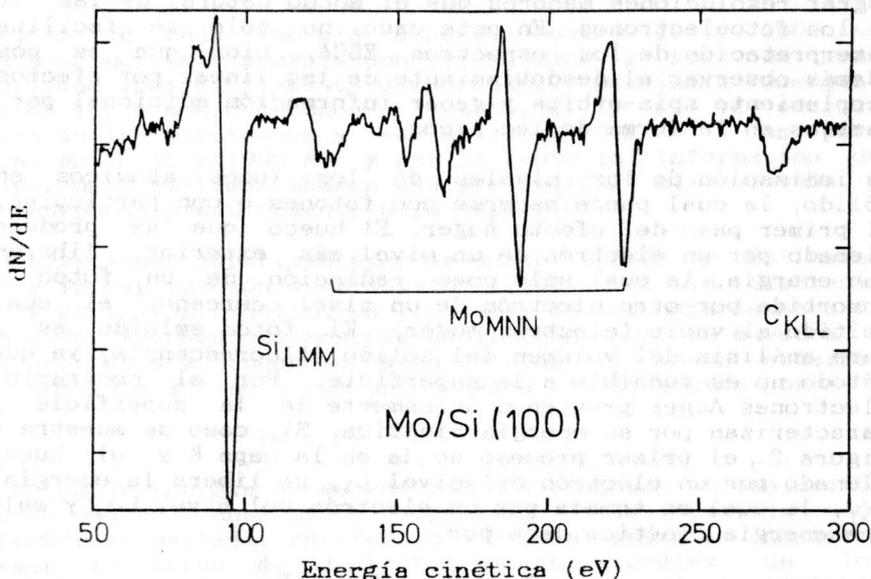


Figura 4. Espectro diferencial Auger de Mo evaporado sobre Si

Otra técnica bastante usada es la espectroscopía de pérdidas de energía EELS, donde un haz monoenergético de electrones de baja energía (menor de 50 eV) interactúa con la muestra y se analizan los electrones dispersados inelásticamente. Las pérdidas de energía se dan por la excitación de niveles atómicos, excitación de vibraciones colectivas de los electrones (plasmones) y excitación de vibraciones de los átomos y moléculas adsorbidas en la superficie. Este último proceso da información valiosa para entender la formación de enlaces, las interacciones laterales entre especies adsorbidas y cinéticas de reacciones químicas en la superficie.

Con espectrometría de electrones, además del análisis elemental, también se puede hacer análisis estructural de superficies. Las técnicas SEXAFS y NEXAFS permiten determinar la estructura en la vecindad de un átomo o molécula aún en sistemas amorfos y la longitud del enlace. La información se logra a partir del análisis de la interferencia e intensidad de los fotoelectrones emitidos en el borde de absorción de los rayos-X (figura 5). Con NFXAFS se analizan los electrones con energías no mayores a 60 eV por encima del borde de absorción y aunque su análisis es mucho más complicado, permite en caso de adsorción determinar la orientación de las moléculas. Una limitante sería para este tipo de espectroscopías es la necesidad de tener una fuente de rayos-X continuamente

sintonizable (radiación de sincrotrón) con monocromador para fotones de medianas energías (hasta 1500 eV).

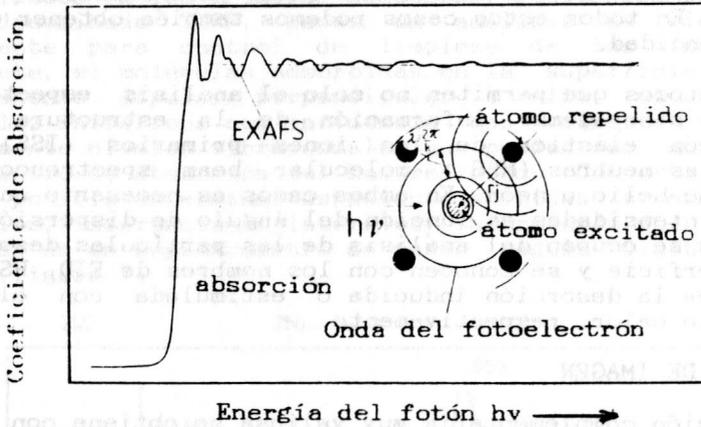


Figura 5. Absorción de rayos-X con estructuras finas (EXAFS)

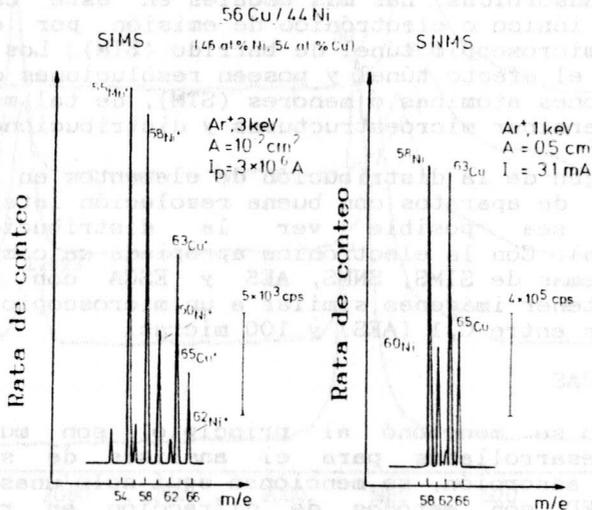


Figura 6. Espectros SIMS y SNMS de una aleación de Cu-Ni.

MÉTODOS DE ESPECTROMETRIA DE MASAS

Cuando una superficie sólida se bombardea con iones con energías superiores a un par de cientos de eV o con pulsos de láser intensos se arrancan átomos y/o moléculas, muchos de los cuales salen como iones y pueden ser analizados con un espectrómetro de masas como en el caso de SIMS. Cuando para el análisis se aprovechan las partículas neutras emitidas (figura

6), la técnica se denomina SNMS (secondary neutrals mass spectrometry). Si la pulverización o desorción se hace por láser hablamos de una microsonda láser para análisis de masas (LAMMA). En todos estos casos podemos también obtener un perfil de profundidad.

Otros métodos que permiten no solo el análisis espectrométrico de masas sino además información de la estructura, son la dispersión elástica de los iones primarios (ISS) o de partículas neutras (MBS = molecular beam spectroscopy) como átomos de helio o neón. En ambos casos es necesario un análisis de las intensidades en función del ángulo de dispersión. Otras técnicas se ocupan del análisis de las partículas desorbidas de una superficie y se conocen con los nombres de EID, PSD y TDS según sea la desorción inducida o estimulada con electrones, fotones o calor, respectivamente.

METODOS DE IMAGEN

Información complementaria muy valiosa se obtiene con técnicas que nos dan una imagen de la superficie y de las capas de partículas adsorbidas. Las más usuales en este campo son el microscopio iónico o electrónico de emisión por campo (FIM), (FEM) y el microscopio túnel de barrido (STM). Los tres métodos se basan en el efecto túnel y poseen resoluciones del orden de las dimensiones atómicas o menores (STM), de tal manera que es posible determinar microestructuras y distribuciones de carga.

Para la imagen de la distribución de elementos en la superficie se requiere de aparatos con buena resolución lateral, de tal manera que sea posible ver la distribución espacial bidimensional. Con la electrónica apropiada se complementan hoy en día sistemas de SIMS, SNMS, AES y ESCA con unidades que permiten obtener imágenes similar a un microscopio óptico, con resoluciones entre 0,1 (AES) y 100 micras.

OTRAS TECNICAS

Si bien como se mencionó al principio, son muchísimas las técnicas desarrolladas para el análisis de superficies y procesos de adsorción, se mencionan aquí solo unas pocas más. LEED y RHEED son métodos de difracción en reflexión de electrones con incidencia normal y baja energía (menor de 300 eV) o rasantes y alta energía (mayor de 10 keV) respectivamente, que nos permiten obtener un difractograma de la superficie, ver el ordenamiento geométrico bidimensional y a partir de las intensidades, hacer una reconstrucción del potencial superficial.

Métodos clásicos como la fluorescencia con rayos-X y la espectroscopía de infrarrojo también han sido adaptados. Si un haz de rayos-X incide rasante sobre una superficie, la

profundidad de penetración es apenas de un par de nanómetros y los átomos excitados y forzados a la emisión característica son los localizados en las primeras monocapas, pudiéndose con este método, denominado TXRF, hacer un análisis de elementos, especialmente para control de limpieza de las muestras. Similarmente, si moléculas adsorbidas en la superficie poseen una componente dipolar perpendicular a ella, es posible mediante luz infrarroja con incidencia casi rasante, excitar resonantemente niveles vibracionales que pueden ser analizados en el espectro de absorción del haz reflejado. Con esta técnica (IRAS) es posible determinar especies adsorbidas y número de coordinación, interacciones laterales, información del enlace, y con ayuda de un espectrómetro de masas seguir cinéticas de reacción (figura 7).

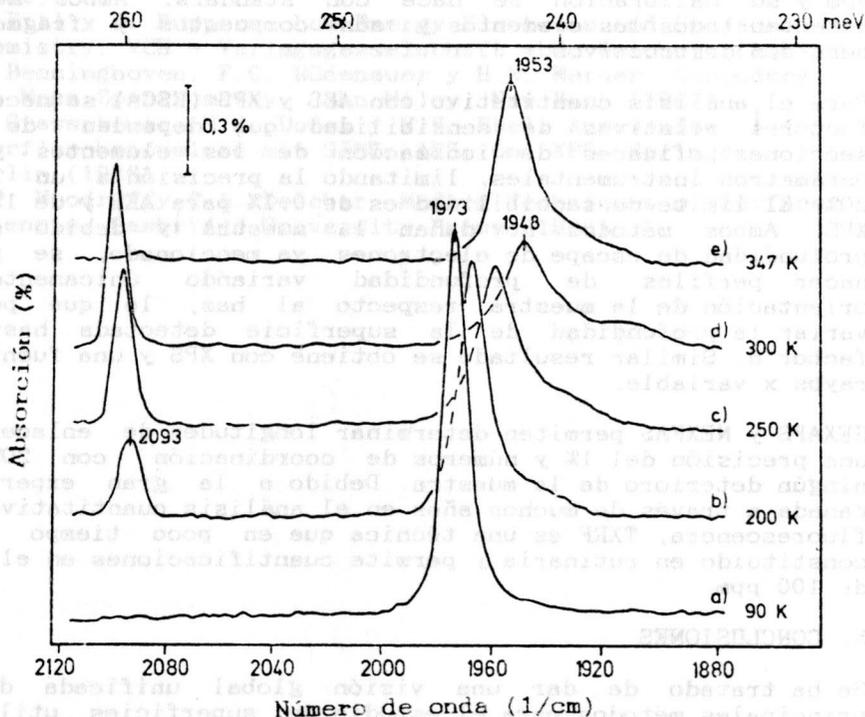


Figura 7. Espectro de absorción de infrarrojo de CO/Pd(100) que muestra el comportamiento de la vibración C-O con la temperatura y dos números de coordinación diferentes.

4. CUANTIFICACION Y LIMITES

El análisis cuantitativo de superficies exige por lo general el uso de varios métodos combinados en un solo sistema de ultra

alto vacío y ojalá sin movimiento de la muestra. Por esta razón las casas fabricantes ofrecen sistemas muy completos con varias técnicas combinadas pero optimizados para una en particular, lo que lleva a una desmejora de los equipos complementarios.

Como es de esperar, los diferentes métodos poseen distintos límites de detección. Algunos son usados solo al análisis cualitativo, como es el caso de SIMS que en la industria de semiconductores se utiliza para la traza de elementos (menor de 1 ppm) en perfiles de profundidad, pero la cuantificación de los datos es muy difícil y poco confiable. Por el contrario, con SNMS no se tienen problemas de secciones eficaces y se está utilizando con gran éxito para el análisis cuantitativo de superficies e interfaces; su sensibilidad está en el rango de ppm y su calibración se hace con standards. Ambos métodos detectan todos los elementos y aún compuestos y fragmentos, pero son destructivos.

Para el análisis cuantitativo con AES y XPS (ESCA) se necesitan factores relativos de sensibilidad que dependen de las secciones eficaces de ionización de los elementos y de parámetros instrumentales, limitando la precisión a un 10% a 20%. El límite de sensibilidad es de 0.1% para AES y de 1% para XPS. Ambos métodos no dañan la muestra y debido a la profundidad de escape de electrones ya mencionado, se pueden hacer perfiles de profundidad variando únicamente la orientación de la muestra respecto al haz, lo que permite variar la profundidad de la superficie detectada hasta un factor 6. Similar resultado se obtiene con XPS y una fuente de rayos x variable.

SEXAFS y NEXFAS permiten determinar longitudes de enlaces con una precisión del 1% y números de coordinación con 20% sin ningún deterioro de la muestra. Debido a la gran experiencia ganada a través de muchos años en el análisis cuantitativo por fluorescencia, TXRF es una técnica que en poco tiempo se ha constituido en rutinaria y permite cuantificaciones en el rango de 100 ppm.

5. CONCLUSIONES

Se ha tratado de dar una visión global unificada de los principales métodos para el estudio de superficies utilizados hoy en día. Las tendencias de las investigaciones actuales abarcan un espectro muy amplio y se dirigen tanto al campo aplicado y procesos industriales como a la investigación fundamental a largo plazo, pero es posible ubicar la catálisis y corrosión, las superficies en sí mismas, las interfaces semiconductor-metal y metal-polímero (poliimidos) como campos prioritarios.

La necesidad de tener información más detallada, hace que se

construyan variantes muy sofisticadas y se desarrollen nuevas técnicas cada día. La tendencia a métodos de microanálisis es notoria y además auspiciada por los avances en la electrónica.

Parte de los espectros presentados en este artículo son el resultado de mis trabajos en Alemania y otros facilitados cordialmente por amigos de ese país, a quienes doy las gracias.

6. BIBLIOGRAFIA PARA PROFUNDIZACION

1. A. Zangwill: Physics at Surfaces, Cambridge University Press (1988)
2. D. Briggs y M. P. Seah: Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley & Sons (1983)
3. G. Ertl y J. Küppers: Low Energy Electrons and Surface Chemistry, VCH - Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1985)
4. A. Benninghoven, F.G. Rüdenauer y H.W. Werner: Secondary Ion Mass Spectrometry, John Wiley, New York (1987)
5. M. Grassebauer, H.J. Dudek y M.F. Ebel: Angewandte Oberflächenanalyse mit SIMS, AES, und XPS, Springer, Berlin (1986)
6. D.P. Woodruff y T.A. Delchar: Modern Techniques of Surface Science, Cambridge University Press (1986)

REFERENCIAS DEL TEXTO

Para un refinamiento tipo-Rietveld se requiere de una expresión analítica que describa la forma del perfil de intensidad de una reflexión individual dada. Hasta el presente se han empleado centros (funciones) analíticas, las cuales se describen en el presente trabajo.

La intensidad $I(\theta)$ de una reflexión obtenida por difracción cumple con la ecuación de Bragg en un punto 2θ y se puede expresar como:

$$I(\theta) = I_0 \sin^2(2\theta) \left[\frac{1}{\sin(2\theta)} \right]^2$$

