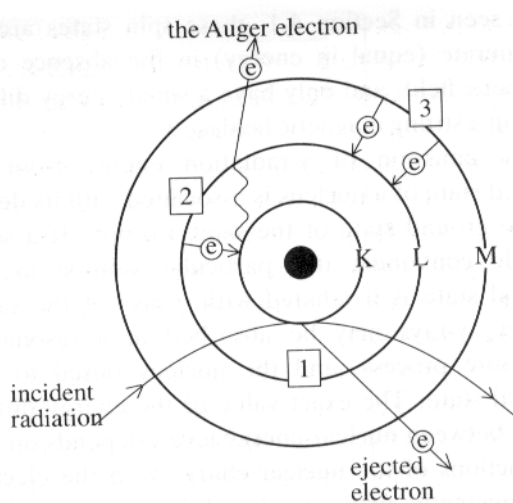


## Tema 16. Espectroscopía de electrones

### 16.1. Fundamentos de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X. 16.2. Aplicaciones a la caracterización de superficies. 16.3. Espectroscopías relacionadas.

**16.1. Fundamentos de la espectroscopía de rayos-X.** Los rayos-X son muy útiles para caracterizar los sólidos y sus estructuras. Ya hemos estudiado los fenómenos de difracción (interacción elástica) en la que no hay transferencia de energía entre los átomos y la radiación sino un simple cambio de dirección de la radiación electromagnética incidente. Sin embargo, los rayos-X también son absorbidos por la materia (interacción inelástica) que producen consecuencias como transiciones electrónicas de los niveles internos de los átomos.

El material puede responder de diversas formas a la absorción de rayos-X lo que origina un conjunto de técnicas relacionadas pero que pueden dar información complementaria. (1) Se pueden analizar las energías de los electrones emitidos que constituye la técnica **XPS** (**X-ray Photoelectron Spectroscopy**); (2) Se pueden analizar la energía de los electrones secundarios emitidos (electrones Auger) lo que da lugar a la técnica **Auger**; (3) Se pueden analizar las energías de los rayos-X emitidos por la muestra que constituye la técnica **XRF** (**X-Ray Fluorescence**) técnica muy relacionada con la ya vista **EPMA** (**Electron Probe Microanalysis**) dónde la excitación son electrones; (4) Se pueden analizar es espectro de energías absorbidas por la muestra lo que da lugar a las técnicas **EXAFS** (**Extended X-ray Absorption Fine Structure**) y **XANES** (**X-ray Absorption Near Edge Structure**). En la figura 16.1 se representan los diversos fenómenos que se pueden dar con las técnicas correspondientes, cuando se irradia la muestra con una fuente de rayos-X intensa.



**Figura 16.1.** Interacción de los rayos-X con un átomo.

En la etapa 1 la radiación incidente es de gran energía lo que posibilita la ionización de un electrón interno. Midiendo la energía cinética del electrón arrancado y la energía de la radiación incidente se puede medir la energía de ligadura (energía de enlace) que depende del átomo que se estudia. Además, un electrón de un nivel superior puede relajarse para ocupar el nivel vacío con la emisión de fotones de energía de los rayos-X, etapa 2. Midiendo la energía de esos fotones tenemos la técnica XRF que permite cuantificar la composición elemental de la muestra.

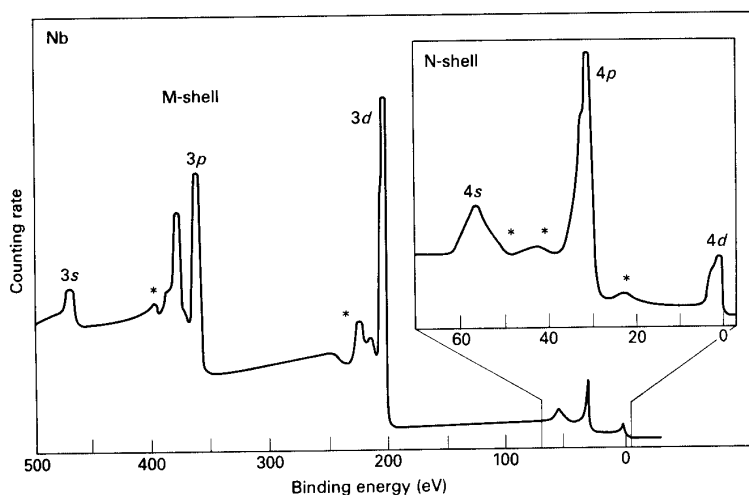
Esos fotones que provienen de la relajación anterior pueden servir para ionizar electrones secundarios. Estos electrones son conocidos como electrones Auger y sus  $E_c$  no dependen de la energía de la radiación incidente, a diferencia de los electrones primarios. Los electrones de niveles superiores pueden relajarse para ocupar los niveles vacíos que dejan los electrones Auger, etapa **3**. Por último, se puede cuantificar la radiación que se transmite a través de la muestra (la que no se absorbe) y sus variaciones (variaciones en la absorción) originan la técnica XAS.

La técnica XPS también es conocida por el acrónimo **ESCA** “electron spectroscopy for chemical analysis” que indica claramente el uso de esta herramienta para análisis químico. Como fuentes de excitación se usa las líneas  $K\alpha_{1,2}$  de Mg o Al que tienen energías de 1253.6 y 1486 eV, respectivamente. Se utiliza un tubo de rayos-X como los estudiados en el tema dedicado a los métodos difractométricos. Hay que medir la energía cinética de los fotoelectrones una vez que salen de la superficie de la muestra. Hay varias técnicas para este análisis aunque el más común es la cambio de dirección de los electrones mediante analizadores electrostáticos o magnéticos. Los electrostáticos son los más utilizados para el análisis de energías cinéticas de electrones del orden de 1 keV que es lo común.

Las aplicaciones más importantes de la técnica XPS se basan en el hecho de que la interacción de los electrones con la materia es muy fuerte y las energías de los electrones emitidos son relativamente bajas ( $\leq 1.5$  keV) por lo que son detenidos muy fácilmente. Solo electrones emitidos o que han interaccionando en la superficie de la muestra pueden alcanzar el detector para ser analizados. Por esto, la técnica XPS es superficial (informa sobre tres o cuatro capas de átomos en la superficie de la muestra). La preparación de la muestra es fundamental para que lo que se mida sea representativo del la muestra bajo estudio. Las superficies se pueden contaminar o modificar por reacciones con el entorno y el resultado de un estudio XPS puede originar confusión. Por esto, la preparación y manipulación de la muestra es cada vez más importante en los estudios por XPS. Hay que mencionar que al emitir los electrones, la muestra queda cargada positivamente aunque el soporte esté conectado a tierra. Puesto que el voltaje que se desarrolla depende de la conductividad de la muestra (y otros factores) las energías que se detectan están sujetas a una desviación que hay que calibrar. Este paso se conoce como calibración del cero de energía y es un problema muy difícil de corregir con exactitud.

En la figura 16.2 se muestra el espectro XPS de una lámina de Nb metal. Se pueden observar las energías de los electrones arrancados de las diferentes capas o niveles. En el caso de una muestra con un solo elemento las intensidades dependen de la probabilidad de que se de esa

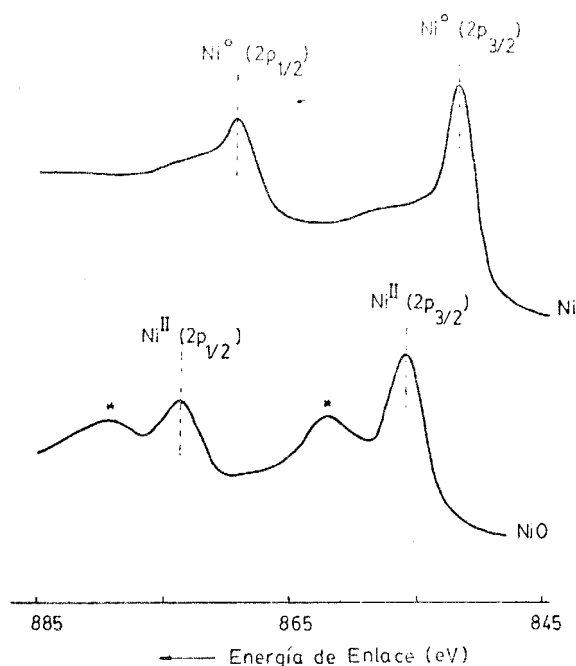
excitación pero para fases con varios elementos, las intensidades son proporcionales a la estequiometría.



**Figura 16.2.** XPS de Nb metálico.

Por esto, XPS es una poderosa fuente de análisis químico superficial. No solo se pueden cuantificar la relación atómica de los constituyentes de la superficie (mediante las intensidades de los picos) sino que se puede tener idea de los estados de oxidación y de las geometrías de coordinación por la posición de dichas bandas (valor de las energías de ligadura).

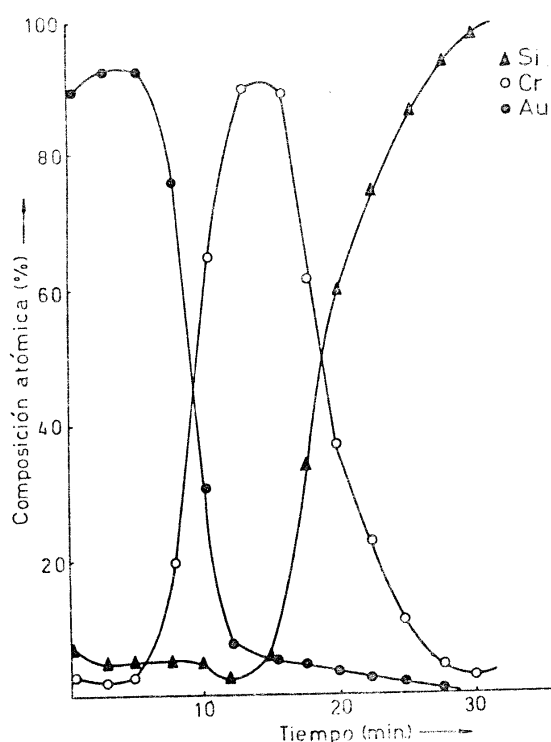
**16.2. Aplicaciones de XPS a la caracterización de superficies y cuantificación.** Una de las aplicaciones fundamentales del XPS es el estudio de las superficies. Este estudio permite detectar los elementos presentes en la superficie, cuantificarlos y en casos particulares con los estudios adecuados se puede obtener los estados de oxidación y entornos de coordinación de los elementos presentes en esas superficies. Dentro del estudio de superficies, la caracterización de los catalizadores es de gran importancia. Por ej., en la figura 16.3 se representan los espectros XPS del Ni metal y del NiO.



**Figura 16.3.** XPS (nivel 2p) de Ni y NiO.

Es muy importante en los procesos de hidrogenación de aceites insaturados para obtener las grasas (p. ej. Margarinas) que se deposite níquel metal sobre el soporte y que no se oxide a NiO que es inactivo. Se puede observar un desplazamiento de las energías de ligadura que permite identificar la especie superficial como Ni metal o como cationes  $\text{Ni}^{2+}$  en el óxido. Esta técnica permite diagnosticar problemas puesto que el proceso de hidrogenación puede ir mal porque no se este impregnando el soporte correctamente con Ni.

Se pueden estudiar muchos otros tipos de materiales, p. ej., electrónicos. La miniaturización de los componentes electrónicos es cada vez mayor y actualmente se crecen, en algunos casos, capas de dimensiones nanométricas que deben ser caracterizadas convenientemente.

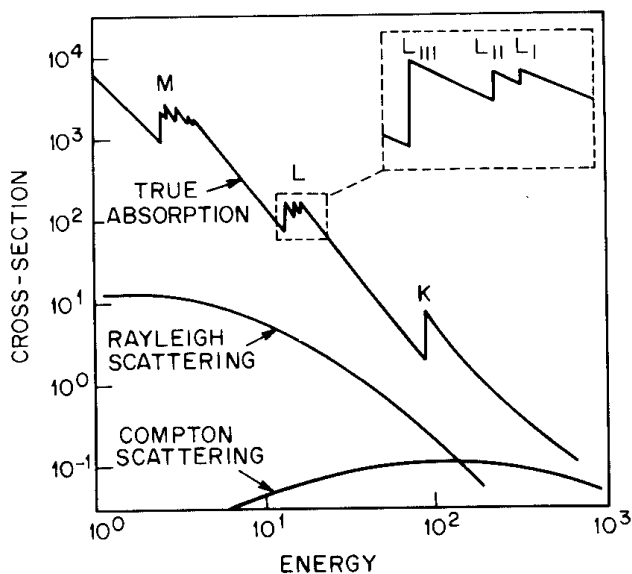


**Figura 16.4.** Perfil de composición atómica de un contacto Au/Cr/Si en función del tiempo de bombardeo de  $\text{Ar}^+$ .

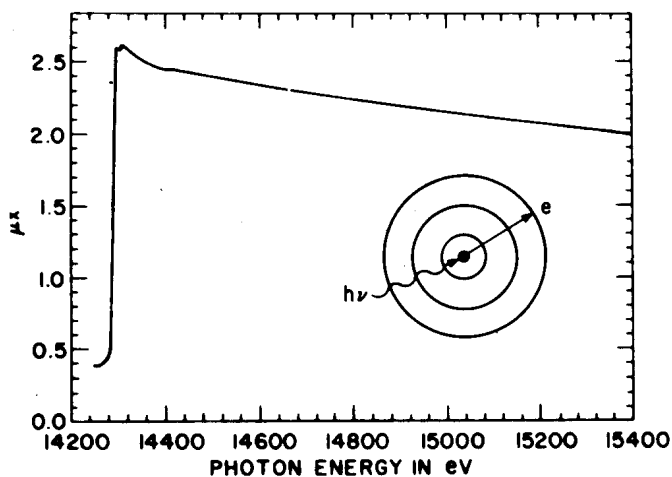
En la fabricación de componentes electrónicos hay que metalizar para mejorar los contactos pero esto no siempre es posible. Metalizar con Au una superficie de Si presenta problemas de interdifusión. Por ello se metaliza con capas Au/Cr sobre Si que dan mejores prestaciones. El perfil de composiciones que se obtiene por espectroscopía XPS de la muestra bombardeada con  $\text{Ar}^+$  se da en la figura 16.4. Con estos valores se puede estimar los tamaños de las capas así como la posible difusión atómica en el proceso de fabricación de los contactos. Sin embargo, traducir los tiempos de bombardeo a profundidad de superficie es una tarea muy difícil porque cada muestra responde de forma particular y se necesitan muchas experiencias para poder dar números con fiabilidad. Pero una vez calibrada convenientemente, la técnica es poderosa.

**16.3. Espectroscopías relacionadas. AES (Auger Electron Spectroscopy).** Esta técnica analiza los electrones emitidos mediante el fenómeno estudiado en la sección primera de este tema. Puesto que cada elemento tiene su espectro Auger característico, se pueden realizar análisis elementales cuantitativos. El espesor de las capas superficiales que se pueden estudiar depende de los elementos que contenga pero típicamente son del orden de 5-25 Å. Los espectros son complicados de analizar porque el estado final es un átomo con dos huecos electrónicos.

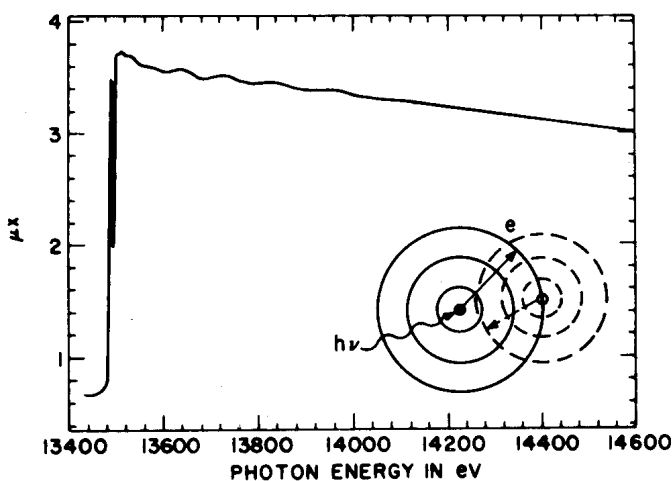
**EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).** Esta técnica analiza las variaciones en los bordes de absorción de los diferentes elementos. Es una técnica con selectividad elemental y es local. No se necesita orden periódico a larga distancia por lo que se puede utilizar para obtener información estructural en amorfos o sistemas muy complejos. Desgraciadamente, las señales se superponen y si hay varios tipos de elementos la señal que se obtiene es la suma de todas. Experimentalmente, la señal de absorción se mide en transmisión analizando la relación entre la intensidad incidente y la transmitida mientras va cambiando las energías de las radiaciones que inciden sobre la muestras provenientes de un anillo sincrotrón.



**Figura 16.5.** Representación esquemática de la absorción de rayos-X. (Escala logarítmica).



**Figura 16.6.** Absorción de rayos-X de gas monoatómico Kr *SIN* señal EXAFS.



**Figura 16.7.** Absorción de rayos-X de gas diatómico Br<sub>2</sub> *CON* señal EXAFS.

Es un hecho experimental que para un elemento (o muestra dada) la absorción de los rayos-X disminuye cuando la energía de la radiación incidente aumenta. Sin embargo, esta disminución no es monótona sino que hay discontinuidades en el coeficiente de absorción. Estas discontinuidades se denominan bordes de absorción y hay de diferentes capas, p. ej., K, L, M ... En la figura 16.5 se observa como disminuye la absorción para energías cada vez mayores pero este descenso no es monótono sino que se ve interrumpido por saltos bruscos que son los bordes de absorción. Estos saltos se deben a la absorción extra de fotones con la relajación por emisión de un electrón de las diferentes capas.

Una ampliación de una zona de la absorción de rayos-X del gas monoatómico Kr (Figura 16.6) no muestra señal EXAFS. No hay una modulación de la absorción justo después del borde de absorción por la interferencia constructiva. Sin embargo, el gas diatómico Br<sub>2</sub> (Figura 16.7), si muestra esta modulación en la señal de absorción. Del análisis de esa modulación se puede obtener distancias de enlaces y entornos de coordinación.

Esta técnica es menos precisa que los métodos difractométricos (errores mayores) sin embargo tiene una ventaja puesto que se puede utilizar para el estudio de gases, líquidos y sólidos amorfos. No se suele aplicar al estudio de compuestos cristalinos pero da muy buena información en vidrios.

**XANES** (**X**-ray **A**bsorption **N**ear **E**dge **S**tructure). Es una técnica muy relacionada con el EXAFS (absorción) pero solo se analiza la zona de absorción justo después del borde y permite principalmente el estudio de los estados de oxidación de los diferentes elementos aunque no tiene gran utilidad para abarcar estudios estructurales. Es muy utilizado para la caracterización de los estados de oxidación de los metales de transición.

Una técnica relacionada con las anteriores es la **EELS** (**E**lectron **E**nergy **L**oss **S**pectroscopy) que es una técnica analítica aplicable al estudio de materiales delgados transparentes a los electrones como las muestras que se usan en el TEM. Parte de los electrones incidentes causan la ionización de electrones de capas internas con la consecuente emisión de fotones de rayos-X. Estos electrones incidentes pierden parte de su energía en el proceso inelástico. Los espectros resultantes, de pérdida de energía, se han aplicado principalmente a elementos de bajo número atómico para los que las pérdidas de energía son pequeñas.