

## Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X

SONIA R. MELLO CASTANHO

IPEN-CNEN/SP, PB 11049, CEP 05422-970, Cidade Universitaria . USP, São Paulo, Brasil

Se hace una breve descripción del fundamento de las técnicas de espectroscopía electrónica y su aplicación en el estudio de superficies. Entre ellas, el trabajo se centra en la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS), explicándose brevemente el fundamento de la técnica y la interpretación de los espectros que se obtienen. Finalmente, se discuten algunas de sus posibles aplicaciones en el análisis de materiales cerámicos y vidrios.

*Palabras clave: Superficies, Técnicas espectroscópicas, XPS*

### X-ray photoelectronic spectroscopy

A brief description of the fundamentals of electronic spectroscopy techniques is made as well as their applications in the study of surfaces. Between them, this work focuses the X-ray photoelectronic spectroscopy (XPS), explaining the fundamentals of the technique and the interpretation of the resulting spectra. Finally, some of the possible application of this technique in the analysis of ceramics and glasses are discussed.

*Key words: Surfaces, Spectroscopic techniques, XPS*

### 1. INTRODUCCIÓN

Los conocimientos de química de superficies y el número de posibles técnicas para estudiarlas, han experimentado un gran crecimiento a partir de los años 60. La razón de este desarrollo se basa en la necesidad de mejorar el conocimiento de las propiedades de superficies sumada al hecho de que éstas se hallan siempre presentes en las aplicaciones en el «mundo real». Así pues, muchos de los estudios realizados se basan esencialmente en consideraciones a partir de un sólido perfecto con una estructura periódica en las tres dimensiones, lo cual posibilita que las propiedades electrónicas y vibracionales puedan ser descritas con gran nivel de detalle. No obstante, la introducción de una superficie, que en la mayoría de los casos es considerada como un defecto, irá a romper con esta periodicidad por lo menos en una dirección, contribuyendo así a que ocurran cambios de orden estructural, tanto a nivel de los distintos estados electrónicos como en los estados de vibraciones atómicas.

### 2. ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA (1-4)

Entre las diferentes técnicas para estudiar la superficie de los sólidos, las técnicas que comprenden la espectrometría son las más utilizadas. Estas técnicas, básicamente parten de un mismo principio. O sea, cuando se bombardean los materiales con determinados tipos de radiaciones, bajo determinadas condiciones, éstos son capaces de absorber o emitir energía de dis-

tintas formas. Entre los posibles tipos de radiaciones, las radiaciones electromagnéticas son las más usuales. La Tabla I presenta algunas de las técnicas utilizadas en los estudios de superficie indicando el tipo de información que se puede obtener con cada una de ellas (los paréntesis indican el mayor o menor uso en potencia de la técnica de forma experimental). Un gran número de técnicas de análisis conlleva detección de electrones en intervalos de energía de 5 a 2000eV, los cuales son emitidos o dispersados de la superficie del material. Los distintos comportamientos observados, están directamente relacionados con la sensibilidad de la superficie del sólido cuando se someten a las radiaciones incidentes. La superficie del sólido puede presentar una alta probabilidad de que los electrones incidentes sean detectados con una energía que prácticamente no ha sido alterada por su paso a través de una región del sólido. De este hecho se puede concluir que los electrones deben haber atravesado una capa muy fina de la superficie, por lo que las técnicas basadas en este principio son específicas para los análisis en superficies. Además, para la gran mayoría de estas técnicas es fundamental la utilización de analizadores de electrones bastante sensibles, sin los cuales no sería posible detectar tales emisiones.

En general, los resultados experimentales o los espectros son expresados en gráficas de intensidad de absorción o de emisión (eje y) en función de la energía (eje x). Para una determinada radiación, la energía puede ser expresada en términos de frecuencia,  $\nu$ , o de longitud de onda,  $\lambda$ . Los varios términos pueden ser correlacionados con la ecuación clásica:  $E = h\nu = hc/\lambda$ , donde  $h$  es la constante de Planck ( $6,6 \times 10^{-34}$  J.seg<sup>-1</sup>),  $c$  es la

**TABLA I**  
**TÉCNICAS QUE UTILIZAN LAS RADIACIONES ELECTROMAGNÉTICAS, PARA ANÁLISIS EN SUPERFICIE (EN REF. 1)**

TÉCNICA	A	B	C
DIFRACCIÓN DE ELECTRONES CON BAJA ENERGÍA (LEED)	X		
REFLEXIÓN DE DIFRACCIÓN DE ELECTRONES DE ALTA ENERGÍA (RHEED)	X		
ESPECTROSCOPIA FOTOELETRONICA DE RAYOS-X (XPS)	(X)	X	X
ABSORCIÓN DE RAYOS-X DE ESTRUCTURAS FINAS EN SUPERFICIES EXTENDIDAS (SEXAFS)	X	(X)	
ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER (AES)		X	X
ESPECTROSCOPIA DE POTENCIAL APARENTE (APS)	(X)	(X)	X
ESPECTROSCOPIA DE Pérdida DE IONIZACIÓN (ILS)		X	X
ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA EN EL ULTRAVIOLETA (UPS)	(X)	(X)	X
ESPECTROSCOPIA DE NEUTRALIZACIÓN DE IONES(INS)			X
ESPALLAMIENTO IONICO DE BAJA ENERGÍA (LEIS)	X	X	
ESPALLAMIENTO IONICO DE ALTA ENERGÍA (HEIS)	X	X	
ESPECTROMETRIA DE MASAS DE IONES SECUNDARIOS (SIMS)		X	
DESORCIÓN PROGRAMADA CON LA TEMPERATURA (TPD)		X	(X)
DESORCIÓN ESTIMULADA DE FOTÓN Y ELECTRONES (ESD Y PDS)	X	(X)	(X)
MICROSCOPIA DE EMISIÓN DE CAMPO (FEM)			X
MICROSCOPIA DE CAMPO DE IONES (FIM)	X		
DETERMINACIONES DE LA FUNCIÓN TRABAJO			X
ESPALLAMIENTO DE HAZ MOLECULAR	X	X	
ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN-REFLEXIÓN DE INFRARROJO (IRAS)	X	X	(X)
ESPECTROSCOPIA DE PÉRDIDA DE ENERGÍA DE ELECTRONES DE ALTA RESOLUCIÓN (HREELS)	X	X	(X)

A: Estructura.

B: Composición.

C: Estructura electrónica o estado químico.

velocidad de la luz ( $2,99 \times 10^{10}$  cm.seg<sup>-1</sup>),  $\nu$  es la frecuencia (hertz = ciclos/seg) y  $\lambda$  es la longitud de onda (en cm). Los espectros electromagnéticos presentan una gran distribución de frecuencias y, por consiguiente, de energías. Las diferentes técnicas que se basan en el mismo principio operan en distintos intervalos de frecuencia, como muestra la Figura 1 para un espectro electromagnético generalizado.

## 2.1. Distribución de la Energía en Espectroscopía Electrónica

Los electrones emitidos a partir del bombardeo de una superficie por un haz de electrones se clasifican generalmente en 3 grupos: electrones dispersados elásticamente, electrones dispersados inelásticamente y electrones secundarios.

Los electrones dispersados elásticamente son los generalmente utilizados en los análisis por difracción de Rayos-X. Los electrones dispersados elásticamente presentan pérdidas de energías en al menos una colisión con dispersión inelástica. En general, éstos son sometidos a varios eventos consecutivos resultando en espectros con picos de menor intensidad (menores energías) que en el primer caso. Los principales tipos de pérdidas son las ocasionadas por la formación de los plasmones (tanto dentro como en la superficie del sólido) y por las pérdidas debido a las ionizaciones asociadas a las capas electrónicas más internas de los átomos presentes en la superficie del material. Los estados de transición interna entre las bandas electrónicas de los átomos, suelen llevar consigo pérdidas de energía del orden de unos pocos eV (excitaciones electrónicas

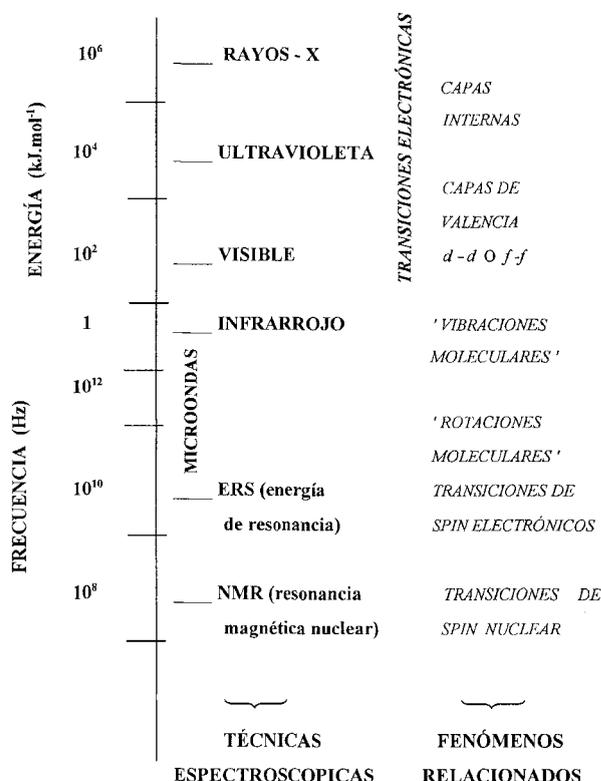


Fig. 1. Principales regiones del espectro electromagnético y las técnicas de espectroscopía que las utilizan (2).

huecos electrónicos), mientras que para los plasmones las pérdidas son típicamente del orden de 10 - 30 eV y las de ionización son desde algunas decenas de eV hasta 1000eV.

Las emisiones de los electrones secundarios están situadas en picos muy intensos y con valores muy bajos de energías (típicamente menor que 50eV para las energías incidentes de cerca de 1keV) y se supone que se originan por un proceso en "cascada" de pérdida de energía de electrones primarios.

### 2.1.1. EMISIÓN DE ENERGÍA EN ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA

Para la espectroscopia electrónica todas las informaciones básicas para realizar un análisis se encuentran en los espectros de energía obtenidos. Sin embargo, la naturaleza de la fuente de excitación puede cambiar radicalmente la señal de fondo y también la intensidad de los picos de energía en el espectro resultante. Si la fuente de excitación utilizada se constituye de electrones incidentes y estos son detectados al final, deben haber sido sometidos al menos a una reflexión elástica en la dirección contraria a la del haz incidente (típicamente <1% de eficiencia) o a diversas colisiones elásticas e inelásticas, o incluso resultar de procesos secundarios. Como resultado, se tienen picos de dispersión elástica con baja intensidad, con relación entre la señal-ruido de fondo también muy baja para las pérdidas discretas y procesos de emisión secundarias muy pobres. Mientras que, en los experimentos de fotoemisión, las fotoionizaciones son acompañadas por emisiones directas del cristal (cerca de 50% son directamente dispersados), sin ninguna necesidad de dispersión elástica para cambiar su dirección. También la relación señal-ruido de fondo para las emisiones discretas, como son las proporcionadas por la fotoemisión, electrones Auger y por el relleno de vacíos en las capas electrónicas internas del átomo, es mucho más sensible en los análisis de superficie que en las técnicas que utilizan electrones incidentes. Este hecho constituye una de las grandes ventajas de utilizar las emisiones producidas por los rayos-X a la vez de electrones para excitar la muestra, pues en el primer caso se nota la ausencia del ruido de fondo (de la matriz), los picos producen valores discretos de energías lo cual simplifica el análisis de los resultados.

### 2.1.2. DISPERSIÓN INELÁSTICA DEL ELECTRÓN Y ESPECIFICIDAD DE LA SUPERFICIE

Un electrón con energía comprendida entre 5 y 2000eV al incidir en un sólido puede perder esta energía de distintas formas. No obstante, para la espectroscopia son de particular interés los procesos que envuelven la dispersión de los plasmones, las partículas simples resultantes de la excitación de los electrones de valencia y las ionizaciones a partir de las capas electrónicas próximas al núcleo de los átomos que componen el sólido.

Uno de los primeros trabajos que relaciona estas diferentes formas de respuestas del sólido a los electrones incidentes fue el de Quinn publicado en 1962 (3). Algunos de sus resultados se presentan en la Figura 2. Para valores muy bajos de energía (por debajo de la energía del plasmón), la dispersión viene dada por las partículas simples, mientras que por encima de la energía del plasmón, la sección transversal de dispersión del mismo crece rápidamente. A valores más altos de energía, la

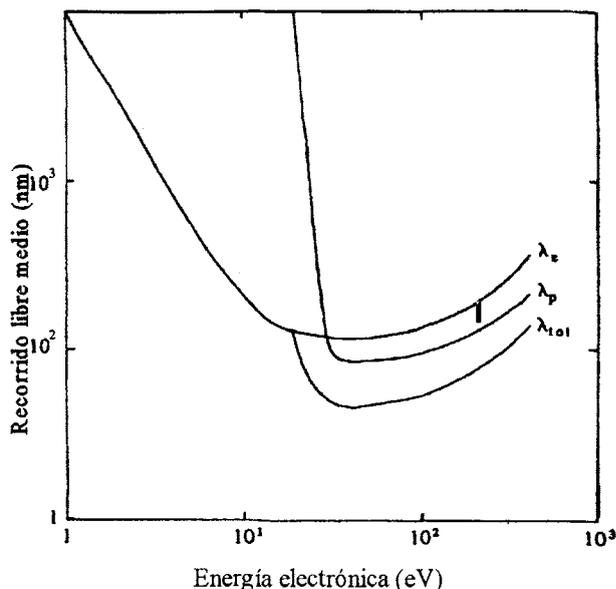


Fig. 2. Camino libre medio de la dispersión inelástica de los electrones en el Al, donde se muestran las contribuciones de las excitaciones  $\lambda_e$ , las contribuciones del plasmón,  $\lambda_p$  y el efecto de la suma de las dos contribuciones,  $\lambda_{tot}$ . La energía de Fermi considerada es 12 eV (3).

dispersión se hace cada vez más dominada por la creación del plasmón por lo cual ésta también va disminuyendo lentamente a medida que la energía aumenta.

El camino libre medio para los dos procesos en función de la energía muestra una disminución acentuada hasta alcanzar un nivel mínimo de ~2 a 3 veces la energía del plasmón, y a medida que la energía sigue aumentando, el camino libre medio para todas las especies aumenta, pero de una forma mucho más acentuada (nótese que la escala en la gráfica está en logaritmo).

La importancia de este resultado se basa en el hecho de que ilustra claramente que el camino libre medio para que ocurra dispersión inelástica de electrones en todo un rango de energía especificado es inferior a algunas decenas de Å y, ciertamente en un rango optimizado de energía (50 - 200 eV), es típicamente inferior a 10Å. Cualquiera que sea la técnica que relacione los análisis de los electrones con energías discretas emitidas o dispersadas a partir de un sólido dentro de este intervalo de energía es, por lo tanto, altamente sensible a la superficie y se restringe apenas a algunas capas atómicas en la superficie. Esta importante función de los electrones dispersados inelásticamente en determinaciones sobre superficies sensibles es fundamental en muchas determinaciones analíticas, sea detectándose los electrones, o los fotones emitidos, sea a partir de los electrones o fotones incidentes (2). La Tabla II muestra algunas de estas técnicas.

Los distintos tipos de interacciones presentados en la Tabla II, proporcionan diferentes informaciones (1,2), como se indica a continuación.

#### a) Electrones incidentes / electrones emergentes

Los dos principales grupos que utilizan estos principios, presentados en la Tabla II, son la Espectroscopia de Electrones Auger, AES, y las técnicas de difracción de electrones, LEED/RHEED. La AES se utiliza para los análisis de composición de superficies y resulta de ionizaciones en las capas elec-

**TABLA II**  
ALGUNAS TÉCNICAS PARA ANÁLISIS DE SUPERFICIE QUE UTILIZAN ELECTRONES Y FOTONES

ESPECIES INCIDENTES	ESPECIES DETECTADAS	
	Electrones	Fotones
Electrones	AES, LEED/RHEED	SXAPS
Fotones	XPS, UPS	no sensible a la superficie

trónicas más internas del átomo cuando se incide un haz de electrones con energía del orden de  $1,5 \text{ eV}$ . La sensibilidad de esta técnica viene dada por los electrones dispersados inelásticamente, mientras que en las técnicas de difracción los electrones incidentes tienen la misma energía que los electrones emergentes y por esto la sensibilidad se basa en los electrones dispersados elásticamente. Además, las trayectorias de las dispersiones inelásticas tanto de los electrones que llegan a la muestra como de los que salen son función de la sensibilidad de la superficie. Por esta razón las técnicas de difracción son más específicas de las superficies que las técnicas de emisión con la misma energía. La LEED (difracción de electrones de baja energía), es generalmente realizada en un rango de energía entre 30 a 200 eV, correspondiendo a pequeños valores para el camino libre medio de la dispersión inelástica. En la RHEED (difracción de electrones reflejados de alta energía), se utilizan energías más altas del orden de 20 keV, donde el libre camino medio es grande ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ), pero, como esta técnica está basada en ambos tipos de electrones, emergentes e incidentes, que forman ángulos muy bajos con la superficie ( $\leq 5^\circ$ ), la profundidad de penetración es aún más baja.

#### b) *Electrones incidentes / fotones emitidos*

La espectroscopía de potencial aparente de rayos-X (SXAPS) de baja penetración, consiste en la identificación de la energía límite necesaria para que los electrones incidentes exciten los electrones de las capas próximas al núcleo del átomo que está en la superficie del sólido. Los rayos-X detectados son los emitidos inicialmente y están asociados con los fallos de electrones causados en el átomo por la radiación incidente. Estos rayos-X con baja penetración son apenas absorbidos por el sólido y por tanto, tienen un camino libre medio muy ancho. Por esta razón, esta técnica depende también de las dispersiones electrónicas inelásticas y, en este caso del haz de electrones incidentes.

#### c) *Fotones incidentes / fotones emergentes*

Los fotones que se utilizan poseen energía en la región del espectro comprendida entre el ultravioleta y los rayos-X blandos (región del visible) y tienen gran penetración en el sólido, cuando se comparan con las pocas capas atómicas que poseen mayor interés para la física de superficies. De este modo, todas las técnicas que se basan en este fenómeno son esencialmente técnicas de análisis en volumen de material, como por ejemplo la Fluorescencia de Rayos-X.

#### d) *Fotoelectrones incidentes / electrones emergentes*

La espectroscopía fotoelectrónica se divide en dos técnicas, en función de la fuente utilizada. La Espectroscopía Fotoelectrónica del Ultravioleta - UPS, utiliza en general una

fuentes de lámpara de descarga de gases (energía del fotón fijada en  $h\nu = \sim 10\text{-}40 \text{ eV}$ ). La Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS) utiliza una fuente de rayos-X de baja penetración (típicamente  $\sim 1200\text{-}1400 \text{ eV}$ ). En ambos casos, gran parte de la radiación incidente es suficientemente pequeña para asegurar que la profundidad de penetración sea relativamente grande para que el camino libre medio de difusión inelástica de los electrones emitidos de esta forma sean sensibles a la superficie. La energía típica de escape en XPS ( $h\nu$ , energía de enlace) es de  $\sim 500\text{-}14000 \text{ eV}$ . Estos dos procesos de análisis son también conocidos por - ESCA - Espectroscopía Fotoelectrónica para Análisis Químico.

### 3. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA PARA ANÁLISIS QUÍMICO-ESCA (1-5)

#### 3.1. Introducción a la técnica de ESCA

La técnica de ESCA mide la energía cinética de los electrones que son emitidos por un material como consecuencia de haber sido bombardeado por una radiación ionizante o por partículas de alta energía. Por este proceso puede haber varios tipos de interacciones radiación-sólido, como muestra el esquema de la Figura 3. Si un fotón de energía  $h\nu$  penetra en la superficie y es absorbido por un electrón con una energía de enlace  $E_b$  en vacío (energía característica para cada elemento), emerge de este sólido con una energía cinética,  $E = h\nu - E_b$ . De una manera simplificada, la distribución de energía de los electrones fotoemitidos es igual a la distribución de energía de estado de los electrones en la superficie del sólido desplazada una cantidad de energía  $h\nu$ . No obstante, la probabilidad de que el fotón sea absorbido por los distintos estados electrónicos no es la misma. Se puede decir, que cualquier fotón cuya energía exceda la energía de la función trabajo del sólido ( $h\nu > \phi$ ), puede ser utilizado para la espectroscopía fotoelectrónica. Con los valores medidos de  $E$  y por consiguiente los medidos de  $E_b$ , es posible identificar las distintas especies atómicas presentes en la superficie del material. Esta posibilidad, constituye la base para la espectrometría electrónica para análisis químico (ESCA) que, como se ha mencionado anteriormente, utiliza dos tipos de fuentes de radiaciones ionizantes, las radiaciones ligeras del ultravioleta y las radiaciones de rayos-X. Las radiaciones ionizantes son radiaciones monocromáticas, de la descarga de He con principales líneas de emisión de energías de 21,4 y 40,8 eV, para las transiciones de  $2p \rightarrow 1s$ , respectivamente.

Las radiaciones de rayos-X son monocromáticas del  $\text{MgK}\alpha$  - 1254 eV o  $\text{AlK}\alpha$  - 1487 eV. Estos dos tipos de fuentes, que presentan intervalos de energía muy distintos entre ellas, dividen la ESCA en las dos técnicas que utilizan el mismo principio físico: La Espectroscopía Fotoelectrónica del Ultravioleta (UPS) y la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS).

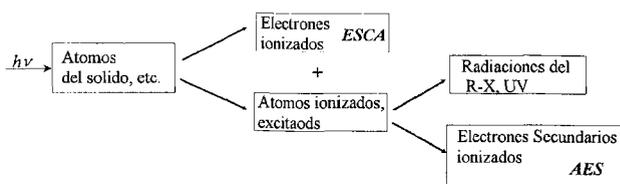
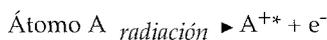


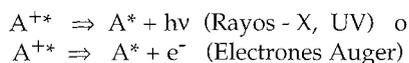
Fig. 3. Origen de los espectros ESCA y los AUGER.

La UPS utiliza las radiaciones procedentes de la fuente de helio, o de cualquier otro gas inerte, y no tiene suficiente alcance para ascender, de forma significativa, a las capas electrónicas más próximas al núcleo de átomo. La UPS se destina a los estudios relacionados con los electrones de las capas más externas del átomo, o sea los electrones de valencia incluyendo los estudios de los orbitales atómicos y de las bandas de energía. En la XPS, las emisiones del Mg o del Al son las que producen los rayos-X de baja penetración («soft X-ray lines»).

Otra técnica también bastante relacionada con la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS), es la Espectroscopía de Electrones Auger (AES). En esta técnica los electrones son extraídos y detectados, pero no los electrones primarios ionizados como en ESCA sino los producidos por procesos secundarios relacionados con el decaimiento de átomos ionizados a partir de los estados excitados de menos energía. Los procesos de la espectroscopía fotoionizante también pueden ser visualizados como:



donde  $\text{A}^{+*}$ , se refiere al átomo ionizado que se encuentra en estado excitado (2). Esta condición puede originarse en ambos casos si el electrón es proyectado de un nivel electrónico hacia fuera del átomo, dejando un sitio vacante, o si otros electrones del átomo son desplazados a niveles más altos de energía, rellenando los vacíos electrónicos creados durante la irradiación. Estos átomos excitados decaen cuando los electrones se van hacia los niveles vacantes (los huecos electrónicos) de menos energía. En este proceso, la energía puede ser liberada por uno de los dos métodos de la siguiente forma:



La energía puede ser emitida como una radiación electromagnética, que es el proceso normal por el cual se producen los rayos-X, aunque para átomos ligeros también se producen los fotones en el ultravioleta. Por otra parte, la energía también puede ser transferida para otro electrón del mismo átomo y ser, a su vez, expulsado. La dispersión secundaria de los electrones (Electrones AUGER), se observa en los espectros ESCA. Un espectro característico de estas emisiones es el que se muestra en la Figura 3a.

En la última década, los métodos ESCA demostraron ser muy útiles en la determinación de niveles de energía en átomos y moléculas. En la ciencia del estado sólido es una técnica particularmente interesante porque los electrones producidos en ESCA no presentan muy altos valores de energía (en general sus energías son menores que 1 KeV) y son rápidamente absorbidos por la materia sólida. Como consecuencia, ellos no pueden «escapar» del sólido a una distancia superior a ~ 20 y 50 Å (2 a 5 nm) de la superficie.

Entre las técnicas que utilizan la espectroscopía de los electrones, la Espectrometría Fotoelectrónica de Rayos-X está entre las que permiten una mayor flexibilidad de detección (Tabla I).

### 3.2. Interpretación de los Espectros en Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X

El espectro que se presenta en la Figura 4 es mucho más complejo que la diferencia entre el estado inicial de energía (para el

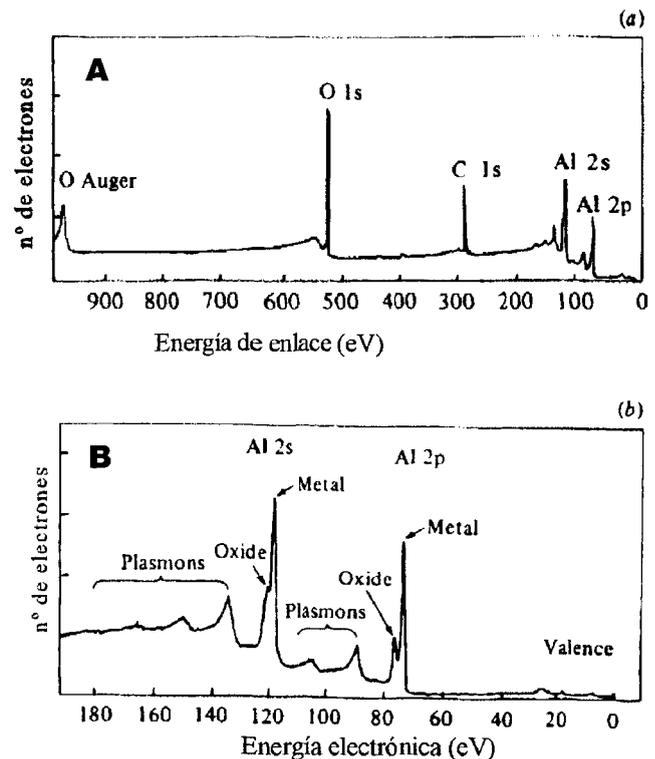


Fig. 4. Espectros típicos de XPS obtenidos del aluminio parcialmente oxidado utilizándose una radiación monocromática Al K $\alpha$ . (a) visión general del espectro destacándose las principales emisiones. (b) región de espectro de baja energía de enlace en una escala expandida donde están marcadas las estructuras de pérdidas por plasmones y los desplazamientos químicos de las líneas de emisión del Al (después de Fadley, 1978) (1).

átomo no excitado en su estado neutro), y su estado iónico final. En realidad, es el resultado de las diversas funciones de onda del electrón considerando las distintas interacciones de estos electrones, bien con los otros electrones, o bien con el propio núcleo del átomo.

Uno de los intentos de computar el espectro de emisión, ha sido representar el estado final como una superposición de (N-1) estados electrónicos del ión final originado a partir de los N electrones del átomo neutro. De este modo, se pueden determinar los coeficientes para una energía total mínima. Estos procedimientos son utilizados para estimar las posiciones y los desplazamientos en la estructura del espectro mostrado en la Figura 4. Estos «desplazamientos químicos» están, a su vez, asociados a las distintas situaciones químicas y electrónicas de la muestra. Estos hechos se basan en la suma de dos efectos de relajaciones electrónicas intrínsecas y extrínsecas (2,4).

Las relajaciones intrínsecas son las que ocurren dentro de un mismo átomo. Un electrón, cuando se desplaza, aunque sea por las capas internas del átomo al que pertenece, deja un hueco en el sitio donde se encontraba inicialmente. Los electrones vecinos a este nuevo hueco, van a buscar un nuevo estado de equilibrio relajando sus movimientos vibratorios y, en consecuencia, liberando energía.

Estas pérdidas intrínsecas de energía ocurren por un proceso de fotoemisión y son, de esta forma, resultantes de los estados de excitación residual del ión y del medio en que éste se encuentre. Estos procesos son más significativos en la superficie del sólido, donde el camino libre medio para la energía cinética es mayor.

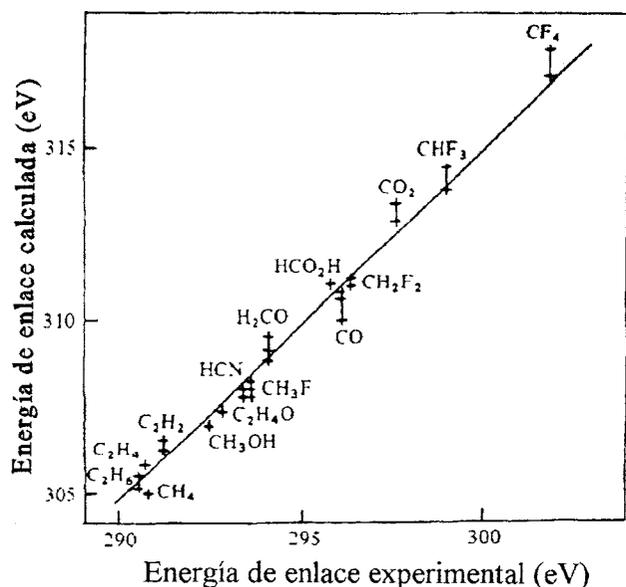


Fig. 5. Comparación entre los resultados experimentales y los calculados de las energías de enlace del nivel 1s del C en distintas moléculas. (6).

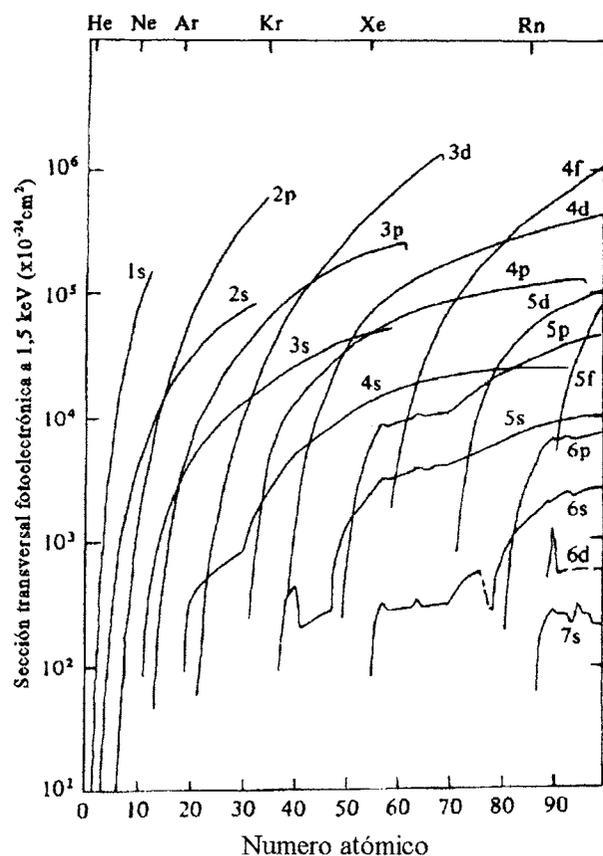


Fig. 6. Sección transversal calculada para la fotoemisión a partir de niveles ocupados de elementos para fotones 1.5 keV. (para la mayoría de las capas los valores se encuentran por debajo de cerca de  $10^4$ , por lo que son accesible por las fuentes normales del XPS) (7).

El efecto, normalmente llamado de «desplazamiento químico real», se basa en la formación de pares electrón-hueco o plasmones, como resultado de las dispersiones inelásticas que

sufren los electrones cuando están en movimiento dentro del sólido. En este caso, las energías liberadas están fuertemente influenciadas por los tipos de enlace entre los átomos y, por supuesto, por la especies atómicas del medio en que se hallan los electrones.

La Figura 5 muestra una comparación entre los valores calculados y los valores medidos para la energía de enlace del orbital 1s del C en diversas moléculas, en función de los diferentes tipos y cantidad de especies atómicas directamente ligadas al átomo de carbón. Los valores calculados fueron realizados según el Teorema de Koopman (la línea recta). La diferencia encontrada (máximo 15 eV), es debida al hecho de que para los cálculos, no se consideran los desplazamientos provocados por la relajación.

La espectroscopía a nivel de las capas electrónicas internas es estrictamente un análisis de composición química en la superficie. Puesto que estas capas electrónicas presentan niveles de energías característicos para cada especie atómica, la observación de determinados picos de energía del enlace en un espectro de XPS es una indicación de la presencia en la región de la superficie de una especie elemental particular. De esta forma, con un espectro de XPS, se pueden determinar las especies presentes en la región de la superficie analizada. La información adicional dada por la posición exacta del pico puede entonces indicar el estado químico del elemento correspondiente.

Una vez establecidas las condiciones básicas, los análisis de composición van a depender de dos factores, la mínima concentración detectable en la superficie y la eficiencia cuantitativa (precisión) de la técnica.

Una componente primaria para estas cuestiones es la sección transversal de sensibilidad a la ionización para los diferentes niveles de energía presentados por las distintas especies atómicas, además de la viabilidad de alcanzar los niveles de energías más próximos al núcleo atómico. La Figura 6, muestra la sección de choque calculada para la fotoemisión de los electrones de diferentes niveles de energía, para los elementos de la tabla periódica (fotones de 15 keV). Está claro que para energías de los fotones superiores a 1 keV, la fotoemisión en algunos niveles de energía es posible para todos los elementos y en varios casos son accesibles distintos niveles de energía de un mismo átomo.

Los desplazamientos sistemáticos en la energía del enlace pueden correlacionarse con las variaciones en la composición química de la superficie. Las distribuciones de carga se estiman a partir de los cálculos de la mecánica cuántica. No obstante, para los sistemas más complejos, la distribución de cargas entre dos átomos pueden ser también estimadas a partir de los cálculos de la ionicidad fraccionada de Pauling (8-12):

$$q_i = \sum_j b_j f_{ij} \quad [1]$$

donde  $q_i$  es la carga de un átomo  $i$ , que tiene  $b_j$  enlaces con otro átomo  $j$  y estos enlaces pueden ser descritos de una forma cuantificada en términos de sus factores de ionicidad ( $f_{ij}$ ):

$$f_{ij} = 1 - \frac{R_i}{M_i} \exp[-0.25(\chi_i - \chi_j)^2] \quad [2]$$

donde  $R_i$  es la valencia media del átomo,  $M_i$  es su número de coordinación,  $\chi_i$  y  $\chi_j$  son respectivamente las electronegatividades de las especies correspondientes.

La electronegatividad se define como la fuerza que un átomo

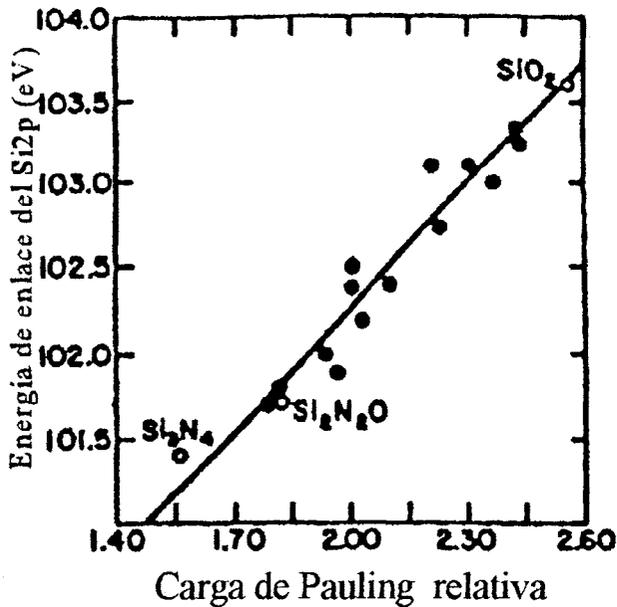


Fig. 7. Energía media de enlace del Si2p del átomo de Si. Valores calculados según las ecuaciones de Pauling.

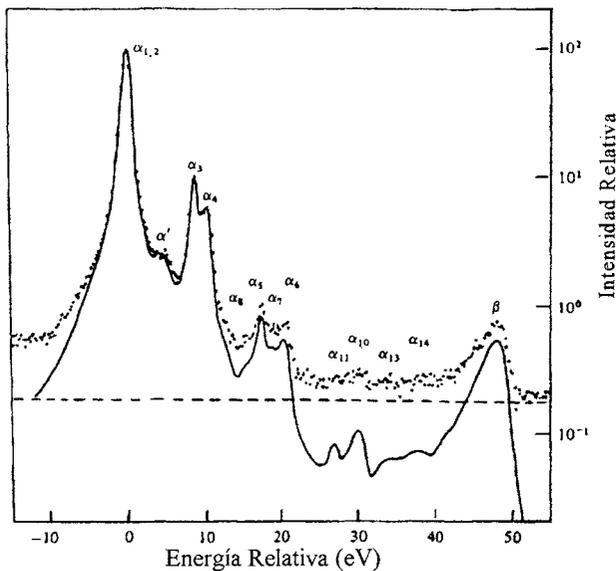


Fig. 8. Espectro de emisión de la capa K del Mg. La línea continua muestra la «línea» de emisión característica antes y después de eliminarse el ruido de fondo (9).

neutro tiene para poder atraer hacia sí un electrón. De esta forma, la ionicidad fraccional puede ser también usada para cuantificar la naturaleza de un enlace en particular.

A partir del modelo simple utilizado para explicar las interacciones entre los desplazamientos químicos y las capas de electrones, se puede conocer el cambio de energía en una capa interna de un electrón,  $\Delta(BE_i) = K \Delta q_i$ , donde K es una constante de proporcionalidad.

Pantano (8), en sus estudios de capas finas de Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, relaciona los desplazamientos químicos en función de los cambios en la composición para el pico Si2p con los valores de negatividades según Pauling (Figura 7). La valencia media utilizada en la ecuación [ 2], para los enlaces (R<sub>i</sub>) es: para el enlace

Si<sup>4+</sup> - N<sup>3-</sup>, R = 3,5 y para enlace Si<sup>4+</sup> - O<sup>2-</sup>, R = 3,0. Los valores de las electronegatividades,  $\chi$ , obtenido por Pauling son 3,5; 3,0 y 1,8 para el oxígeno, el nitrógeno y el silicio, respectivamente. El aumento en el número de átomos de nitrógeno por tetraedro disminuye la carga general sobre los átomos de silicio y, como consecuencia, los enlaces de Si-N son más covalentes que los enlaces del tipo Si-O.

### 3.2.1. DETERMINACIÓN DE LA INTENSIDAD EN LOS ESPECTROS RESULTANTES

Los cálculos cuantitativos para XPS, aunque relativamente recientes, han proliferado de manera significativa. Entre los varios métodos utilizados para los cálculos de intensidades, los métodos derivativos pueden conducir a errores sistemáticos cuando la forma del los picos varía en función de las variaciones en el medio químico. Como en la técnica de XPS las medidas son directas, las intensidades de los picos suelen ser calculadas sustrayendo el ruido de fondo y haciéndose la integración directa del espectro. La Figura 8 presenta un espectro antes y después de eliminar el ruido de fondo. Lo primero que se hace es una corrección de las características del analizador utilizado, proporcionada por el fabricante (p. ej., eficiencia de detección del equipo, ángulo de aceptación del sólido por el analizador de electrones, entre otras). El siguiente paso es utilizar uno de los métodos existentes para determinar el ruido de fondo de la dispersión inelástica. Entre estos, lo más sencillo es trazar una línea pasando por los extremos inferiores de los picos. De esta forma, la integración se realiza sobre el área comprendida entre esta línea y el pico. Sin embargo, este método lleva a un error sistemático al intentar localizar exactamente la base de los picos ya que estos son muy sensibles a las variaciones del medio donde el elemento es detectado.

El método de Shirley (6), ha demostrado dar buenos resultados. Este método se basa en un algoritmo en el cual se asume que la contribución de la dispersión inelástica en cada punto del espectro es una función de paso («step function»). O sea, cada punto está relacionado directamente con el estado donde la energía cinética es cero. La anchura de esta función es proporcional a este punto después de corregir el ruido de fondo.

En la práctica (2-5), la eliminación del ruido de fondo se hace punto por punto empezando para los altos valores de energía cinética y aplicándose la siguiente fórmula varias veces («recursion formula»):  $S_j = C(I_j - S_j) + S_{jf}$ , donde S<sub>j</sub> es el ruido de fondo e I<sub>j</sub> es la medida de la intensidad con la energía cinética E<sub>j</sub>. La constante de proporcionalidad C se ajusta para equiparar la zona de menor energía del espectro. Entonces se resta el ruido de fondo, se corrige el espectro y se pueden integrar los picos para determinar sus intensidades. Esta técnica no considera los comportamientos de las pérdidas de energía cinética específica del material. Las pérdidas reales de energía por parte de los electrones pueden calcularse mediante procesos de deconvolución, para lo cual se han utilizado diversos algoritmos. La principal desventaja de este método es que se necesitan varios espectros de baja energía para cada pico de interés, aumentando considerablemente el tiempo de análisis (por ejemplo del orden de centenas de determinaciones).

Para análisis cuantitativo, las intensidades deben ser relacionadas con algún patrón. Además, la selección de patrones no es trivial, ya que diferentes tipos de equipos tienen diferentes propiedades de transmisión, por lo que hay una gran variedad de parámetros experimentales que pueden afectar a las medi-

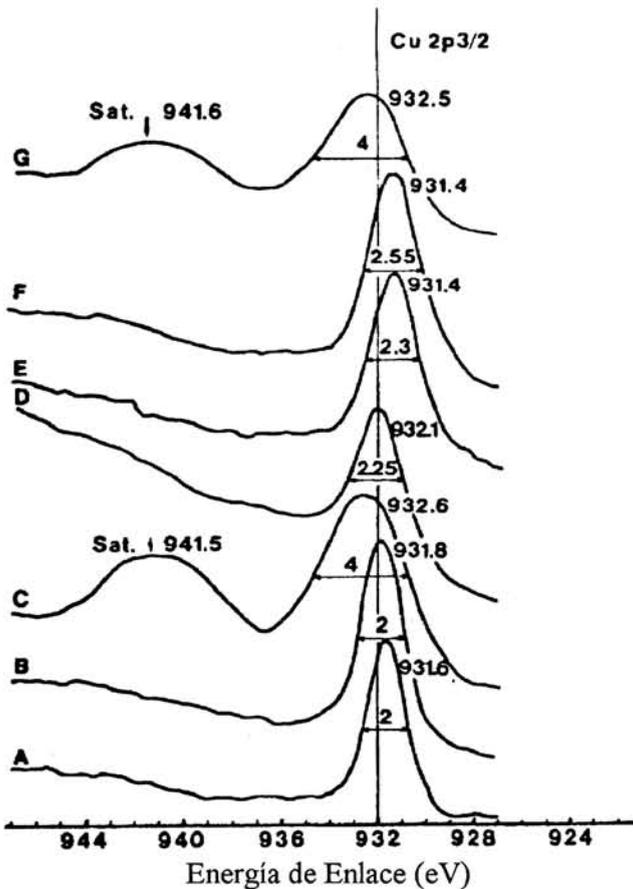


Fig. 9. Picos de XPS para el Cu2p en las condiciones siguientes: (A) Cu metal, (B) Cu<sub>2</sub>O, (C) CuO, (D) fibras no tratadas, (E) fibras reducidas y en seguida oxidadas (C1s: E<sub>B</sub>= 284 eV).

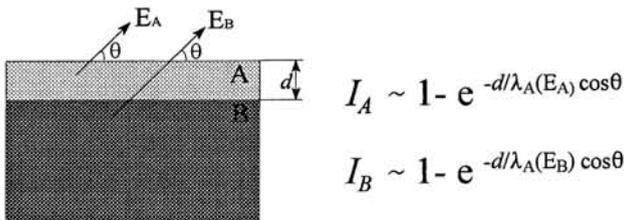


Fig. 10. Geometría para el caso de una capa uniforme de un elemento A sobre el sustrato B. Las intensidades del XPS cambian exponencialmente con el espesor de la sobre capa.

das de intensidad de forma significativa. Los medios más comunes para normalizar las intensidades son utilizar los factores de sensibilidad tabulados o utilizar referencias específicas del propio laboratorio.

Otro aspecto a ser considerado está relacionado con la anchura de los picos del espectro. La presencia de especies distintas pero con energía de enlace muy próximas puede ocasionar la unión de dos o más picos en un único pico del espectro. Este hecho se revela por un alargamiento del pico y también por desvíos en su forma, por su desplazamiento con respecto a su eje de simetría. Estos picos pueden ser separados y debidamente identificados comparándolos con patrones de referencia.

En la Figura 9 se pueden observar los desplazamientos de los picos determinados para el cobre presente en las fibras de vidrio sometidas a varios tratamientos (13). Para calcular los

desvíos se toma como base de medida la anchura máxima del pico a la mitad de su altura (FWHM).

Una vez determinada la intensidad (el área de los picos) del espectro, la concentración de cada especie puede calcularse en términos de porcentaje atómico por la relación(4, 10,11):

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum_i(I_i/S_i)} \quad [3]$$

Donde,  $I_x$  es el área relativa del pico del espectro para un determinado elemento x y  $S_x$  es el factor de sensibilidad atómica calculado para dicho elemento.

Se han realizado algunos estudios utilizando la técnica XPS para la determinación del espesor de capas finas depositadas sobre la superficie (Figura 10), relacionando las variaciones de intensidades con los posibles mecanismos de crecimiento de capa fina en la superficie de diversos sustratos.

No obstante, para este tipo de determinaciones esta técnica presenta algunas limitaciones. Asumiendo que un elemento A sea depositado sobre un sustrato infinito del elemento B y de una forma muy uniforme, se puede calcular el espesor de la capa depositada (d), partiendo de que los electrones que se desplazan a través del sólido pueden caracterizarse por el camino libre medio ( $\lambda$ ) recorrido. La intensidad de B es exactamente la del volumen del material  $I_B^0$  atenuada por la capa A (5, 10):

$$I_B(d)/I_B^0 = e^{-d/\lambda_A(E_B) \cos \theta} \quad [4]$$

La intensidad de A es más complicada por el hecho de que los electrones dispersados penetran en una región bien próxima a la superficie. El factor limitante de esta técnica es la sensibilidad para detectar los cambios en función del sustrato debido al espesor de la capa. Este espesor «límite» de detección es función del camino libre medio para la dispersión. Considerando en general que  $\lambda$  es muy pequeño, del orden de 5Å, hace que las variaciones en las intensidades sean sensibles a recubrimientos del orden de monocapas atómicas. Esta extrema sensibilidad de la superficie es muy útil en los estudios de los mecanismos de crecimiento de películas delgadas.

Por espectroscopía electrónica se pueden determinar para un sólido superficies que varían de 2 hasta 20 capas atómicas de profundidad, dependiendo del material, de la energía del fotoelectrón y del ángulo de medida (en relación a la superficie). Esta técnica permite el análisis de todos los elementos a la vez, excepto el hidrógeno y el helio. Es un análisis no destructivo, sin embargo, algunos materiales sensibles a R-X pueden sufrir algún daño. Puede hacerse análisis semi-cuantitativo sin utilizar patrones, o cuantitativo, usándose patrones.

### 3.2.2. APLICACIONES DE LA TÉCNICA XPS EN LOS ANÁLISIS DE MATERIALES CERÁMICOS

Se puede obtener una gran cantidad de información a partir de los llamados desplazamientos químicos y de los cambios en la intensidad y forma de las líneas resultantes de los espectros.

La de XPS es una técnica con muy pocos problemas de acumulación de cargas sobre la superficie de la muestra, lo que la hace de particular interés para análisis de superficies de los materiales con baja conductividad eléctrica, como suelen ser los materiales cerámicos. Este hecho se atribuye a varios aspectos

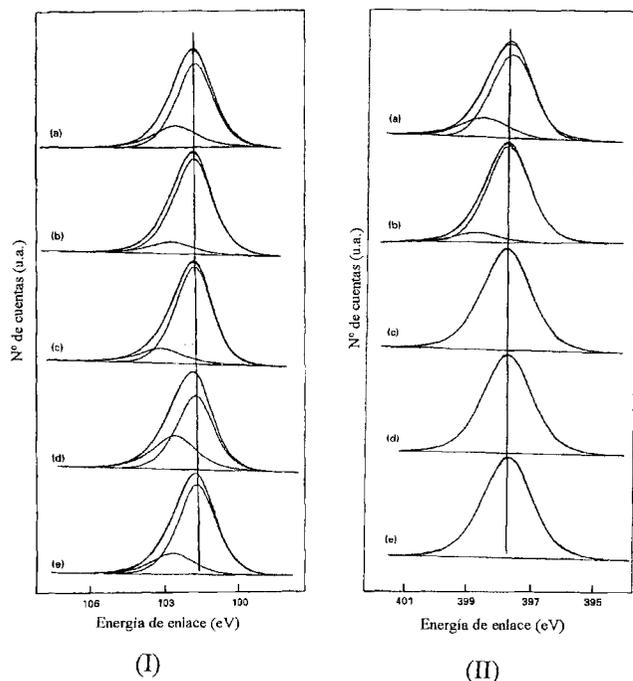


Fig. 11. Espectros obtenidos para el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  después de descompuestos en dobletes, referentes a los picos  $\text{Si}2p$  (I) y  $\text{N}1s$  (II) impartidos de muestras conformadas por distintas rutas: colaje en escayola en medio acuoso (a) y en medio a alcohol isopropílico (b); prensado isotático del polvo sin tratar (c), tras tratamiento en medio acuoso (d) y tratamiento en medio a alcohol isopropílico (e) (16).

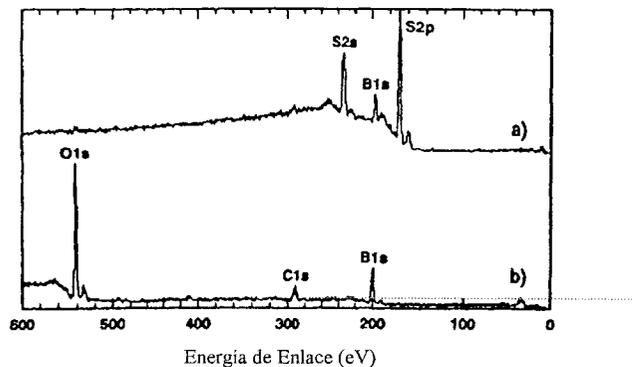


Fig. 12. Espectro obtenido por XPS para el vidrio  $\text{B}_2\text{S}_3$ , (a) fracturado en vacío, (b) después de expuesto al aire por 1 min.

como la baja sección de choque de absorción del fotón y, la baja sección de choque de absorción de los rayos-X cuando se compara con la de los electrones. O sea, los daños en la superficie de la muestra debido a las radiaciones incidentes son realmente muy pequeños cuando se comparan con otras técnicas de análisis como, por ejemplo, la AES.

#### Recubrimientos con capas finas (5, 14)

El hecho de prácticamente no dañar la superficie del material hace que la técnica XPS tenga particular atractivo en los estudios de recubrimientos en materiales cerámicos. Además, algunas muestras, en especial los óxidos no estables o metaestables son susceptibles de reducirse mediante bombardeo por rayos-

X. No obstante, para análisis elemental, la XPS es más indicada debido al hecho de haber reducido las variaciones en el factor de sensibilidad con la química de la matriz.

#### Comportamiento a la oxidación de los materiales cerámicos no oxidicos (15, 16)

En general los materiales cerámicos no oxidicos sufren oxidación en su superficie cuando se hallan espuestos al aire o a cualquier otra atmósfera oxidante. Para el  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , la presencia de oxígeno en la superficie de las partículas va a generar fases intermedias oxidadas que podrán influir en la composición de las fases secundarias intergranulares tras la sinterización, que a su vez, también influirán en el comportamiento mecánico de este material, sobre todo a altas temperaturas. En este particular, los estudios realizados utilizándose XPS son de gran interés por posibilitar la observación de los cambios que ocurren en la composición de la superficie del nitruro de silicio, no solamente debidos a la tendencia espontánea a la oxidación sino también como consecuencia de las diversas rutas de procesamiento. En la Figura 11 se muestran los picos característicos de los espectros de los niveles internos referentes a los picos  $\text{Si}2p$  y  $\text{N}1s$  característicos del nitruro de silicio, descompuestos en dobletes, donde también se observan las contribuciones de los picos relativos a los enlaces de las especies oxidadas como  $\text{Si-O}$  y  $\text{Si-O-N}$ .

#### Estudios en los vidrios y vitro-cerámicos (13, 17)

Los vidrios presentan dos aspectos singulares (estructura no cristalina y temperatura de transición vítrea), que hacen que sus características sean normalmente consideradas como fenómeno de volumen pues, por ejemplo, no tienen los bordes de granos característicos de los materiales policristalinos. Por lo tanto, los análisis que se basan en la periodicidad de los cristales no se puede aplicar a esta clase de materiales. No obstante, la composición y la estructura de las superficies del vidrio pueden ser muy distintas de las características del volumen, incluso si la superficie ha sido expuesta a las condiciones ambientales por un corto espacio de tiempo. Un ejemplo es el presentado en la Figura 12 donde se muestra el espectro determinado en la superficie del vidrio  $\text{B}_2\text{S}_3$  (desarrollado para las aplicaciones de transmisión del IR), fracturado en vacío (Figura 11a) y comparado con el espectro determinado para la misma muestra después de ser sometida a la exposición al aire por un tiempo de 1 minuto (Figura 11b). Este vidrio es muy higroscópico y reacciona muy fácilmente con el vapor de agua del ambiente para formar una capa oxidada en la superficie. El aumento en la energía de enlace del  $\text{B}1s$  para la muestra oxidada es consistente con la gran ionicidad del enlace  $\text{B-O}$  comparado con el enlace  $\text{B-S}$ .

#### Tenacidad a la fractura de los materiales compuestos cerámico/cerámico

La tenacidad a la fractura de un material se define por su resistencia a la propagación de una grieta. En los materiales compuestos, la tenacidad es, en gran parte, determinada por la resistencia de los enlaces entre la matriz y la fase reforzante (fibras, «whiskers», o partículas). Las interfaces frágiles tienden a proporcionar un alto valor de tenacidad, y en general la superficie de fractura muestra que las fibras o los whiskers son arrancados de la matriz. Homeny et al. (17), evaluando la tena-

**TABLA III**  
**COMPOSICIÓN QUÍMICA ELEMENTAL DE LA SUPERFICIE DE LOS WHISKERS DE SILAR-SC-9, OBTENIDAS POR XPS, DESPUÉS DE SER TRATADOS TÉRMICAMENTE EN DISTINTAS ATMÓSFERAS**

WHISKER	O <sub>2</sub> (%p.)	Si (%p.)	C (%p.)	N <sub>2</sub> (%p.)	Ca (%p.)
Sin tratar	33	31	36	0	0
Tratamiento térmico al aire	34	37	29	0	0
Tratamiento térmico 4%					
H <sub>2</sub> en N <sub>2</sub>	20	42	29	9	0
Tratamiento térmico 10%					
H <sub>2</sub> en Ar	27	33	34	5	2

cidad de fractura de la alúmina reforzada con whiskers de SiC (30%) y sometida a tratamientos térmicos en distintas atmósferas, relaciona la tenacidad a la fractura con la composición química en la superficie del whisker. La Tabla III, muestra los resultados obtenidos por XPS. Los altos valores de tenacidad están asociados con la presencia de especies de carburo oxidadas, carbón libre, hidrocarburos, o combinaciones entre ellos. La composición química en la superficie ha sido evaluada en función de los Espectros de XPS obtenidos.

#### SUMARIO

En su gran mayoría, casi todos los fenómenos relacionados con las transformaciones en materiales ocurren en las fronteras entre ellos y los distintos medios donde se encuentran, independientemente de su estado físico. De este modo, la técnica de análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X además de ser una herramienta segura y precisa para el análisis del estado químico en la superficie de sólidos, es una técnica muy versátil, como se ha podido observar por los ejemplos anteriormente presentados. Sin embargo, consiste todavía en una técnica muy reciente presentando todo un horizonte por ser descubierto y necesitando para esto personal adecuadamente capacitado para su interpretación. ♦

#### REFERENCIAS

1. D.P. Woodruff and T.A. Delchar. «Modern Techniques of Surface Science». Cambridge University Press, Cambridge, GB. 453p, (1986).
2. A.R. West. "Solid State Chemistry and Its Applications". John Wiley & Sons, 734 p, 1984.
3. J.J. Quinn, Phys. Rev., 126: 1453 (1962).
4. J.M. Slaughter, W. Weber, G. Güntherodt and Charles M. Falco. «Quantitative Auger and XPS Analysis of Thin Films». MRS Bull. [12]: 39-45 (1992).
5. K. Siegban, et al "ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy", (Almqvist & Wiksells, Uppsak), 1967. (citado en la ref. 2).
6. D.A. Shirley, Adv. Chem. Phys., 23, 85 (1973). (citada en la ref. 2).
7. G. K. Wertheim in: "Electron and Ion Spectroscopy of Solids", L. Fiermans, J. Vennik & W. Dekeyder, eds., Plenum Press, New York, p. 192.
8. R.K. Brow, C.G. Pantano. «Compositionally Dependent Si 2p Binding Energy Shifts in Silicon Oxynitride Thin Films». J. Am. Ceram. Soc., 69 [4] 9-14 (1987).
9. R.K. Brow and Carlo G. Pantano. «Thermochemical Nitridation of Microporous Silica Films in Ammonia». J. Am. Cer. Soc., 70 [1] 9-14 (1987).
10. Y. Jo, J.A. Shultz, S. Tachi, S. Cantarini, J.W. Rabalais. «Surface Stoichiometry, Structure, and Chemisorption on Silicon Nitride Studied by direct recoiling, X - ray Photoelectron Spectroscopy, and Auger Electron Spectroscopy». J. Appl. Phys., 60 [7] 1986.
11. S. Raider, R. Flitsch, J. A. Aboaf, and W.A. Pliskin. «Surface Oxidation of Silicon Nitride Films. J. Electrochem. Soc.: Solid- State Science and Technology, [04] 560-565 (1976).
12. M. N. Rahaman Y. Boiteux, L.C. De Jonghe. «Surface Characterization of Silicon Nitride and Silicon Carbide Powders». Am. Ceram. Soc. Bull. 65 [8] 1171-76 (1986).
13. D. Brion, J. Escard, C. Winter, J.B. Donnet. «Photoelectron Spectroscopy of E and A Glass Fibers». Am. Cer. Soc. Bull. 57[4] 1978.
14. D.E. Peebles. «Formation of Ceramics Films and Coatings» in: R.E. Loehman, ed. Characterization of Ceramics, Material Characterization Series, 1993. pág. 43-60.
15. S.M. Castanho, "Procesamiento de Nitruro de Silicio por Técnicas de Filtración Coloidal", Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 1996.
16. S.M. Castanho, R. Moreno & J. L. G. Fierro. "Influence of Process Conditions on the Surface Oxidation of Silicon Nitride Green Compacts". J. Mater. Sci., 32, 157-162 (1997).
17. R.K. Brow. «Inorganic Glasses and Glass-Ceramic» in: R.E. Loehman, ed. Characterization of Ceramics, Material Characterization Series, 1993. pág. 103.
18. J. Homeny, W.L. Vaugh and M.K. Ferber. J. Am. Ceram. Soc. 73[2] 394-402 (1990).

Recibido: 28-6-96

Aceptado: 5-6-97

