

LA FÍSICA MICROANALÍTICA: UNA RECERCA FONAMENTAL COM A SUPORT DE LA RECERCA APLICADA

JOSEP M. TURA

1. INTRODUCCIÓ

En els darrers anys hom ha fet un gran esforç per part dels laboratoris de física dels centres de recerca i de les universitats a molts indrets del món industrialitzat per tal de desenvolupar prototips d'aparells que possibilitessin l'anàlisi elemental i l'estudi estructural de sòlids inorgànics i orgànics a un nivell cada cop més exigent: es tracta d'aconseguir analitzar volums cada vegada més petits i poder detectar quantitats cada cop més ínfimes d'un compost o d'un element que formi part d'un material més complex.

Les firmes més potents del camp instrumental han desenvolupat comercialment alguns d'aquests prototips. Un cert nombre de tècniques de física microanalítica es troben encara avui només a l'abast d'uns pocs laboratoris, els quals, normalment, s'autofabriquen els prototips.

La microscòpia electrònica de rastreig (*scanning*) i el mètode d'anàlisi de superfícies conegut amb el nom de l'ESCA (*Electron spectroscopy for chemical analysis*) han esdevingut eines molt útils per a la Física Microanalítica. A continuació descriurem breument alguns dels modes de treball d'aquests instruments (que, a causa de les diverses espectroscòpies de captació d'informació que permeten, són molt versàtils), i també exposarem una relació d'exemples de temes d'investigació per als quals aquests instruments poden ésser útils, tot remarquant especialment els camps de recerca experimental d'interès per a la indústria.

2. MICROSCÒPIA ELECTRÒNICA DE RASTREIG

L'empresa anglesa Cambridge Scientific Instruments desenvolupà, l'any 1961, el primer microscopi electrònic de rastreig (*scanning*), a partir d'un prototip dissenyat per l'equip d'OATLEY, de la Universitat de Cambridge. Així, i d'una manera semblant a la de la microscòpia electrònica de transmissió (TEM), el SEM utilitza un *canó d'electrons* procedent d'un filament de tungstè o bé d'hexaborur de lantà incandescent i una sèrie de lents electromagnètiques per a bombardejar la mostra amb un feix fi d'electrons. Cal, però, mantenir el sistema a un buit de entre 10^{-6} i 10^{-7} torrs. Els potencials d'acceleració utilitzats van des d'1 KV fins a 30 KV.

Quan hom fa rastrejar un feix d'electrons primaris damunt una superfície, de manera similar a la d'un televisor (però a una escala molt més petita), tenen lloc un conjunt de fenòmens (figura 1); aquests són: la reflexió d'electrons primaris que han sofert un xoc elàstic a la mostra (electrons *back-scattered* o retrodispersats), l'emissió d'electrons poc energètics (electrons secundaris), la catodoluminescència (com a radiació ultraviolada, llum visible o bé radiació infraroja), l'excitació dels raigs X, la conductivitat induïda pel feix (electrons absorbits), la transmissió d'electrons (si la mostra és suficientment prima) i els danys tèrmics.

El mode d'emissió d'electrons secundaris és utilitzat per a la producció d'una imatge mitjançant la detecció de variacions en l'emissió

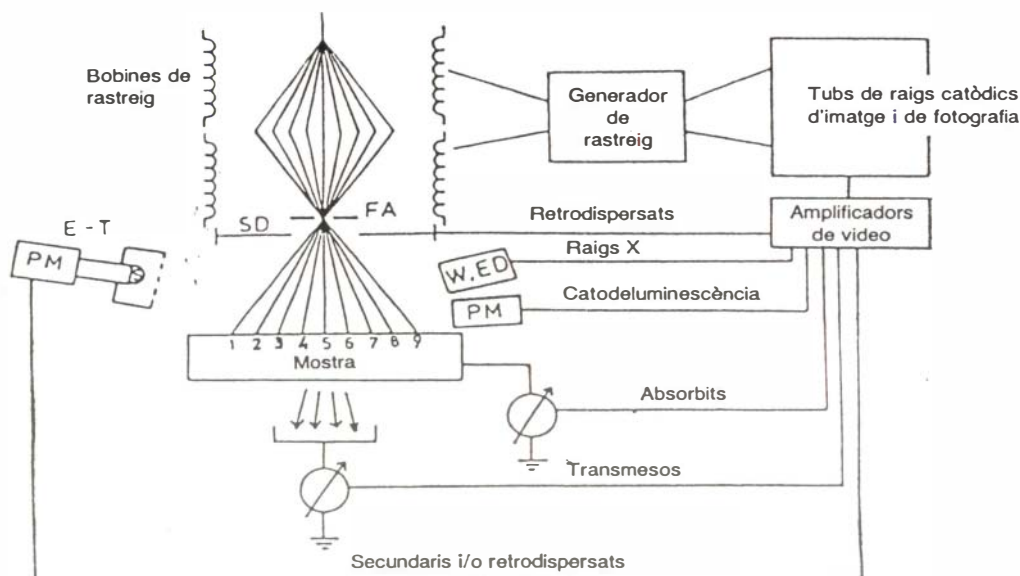
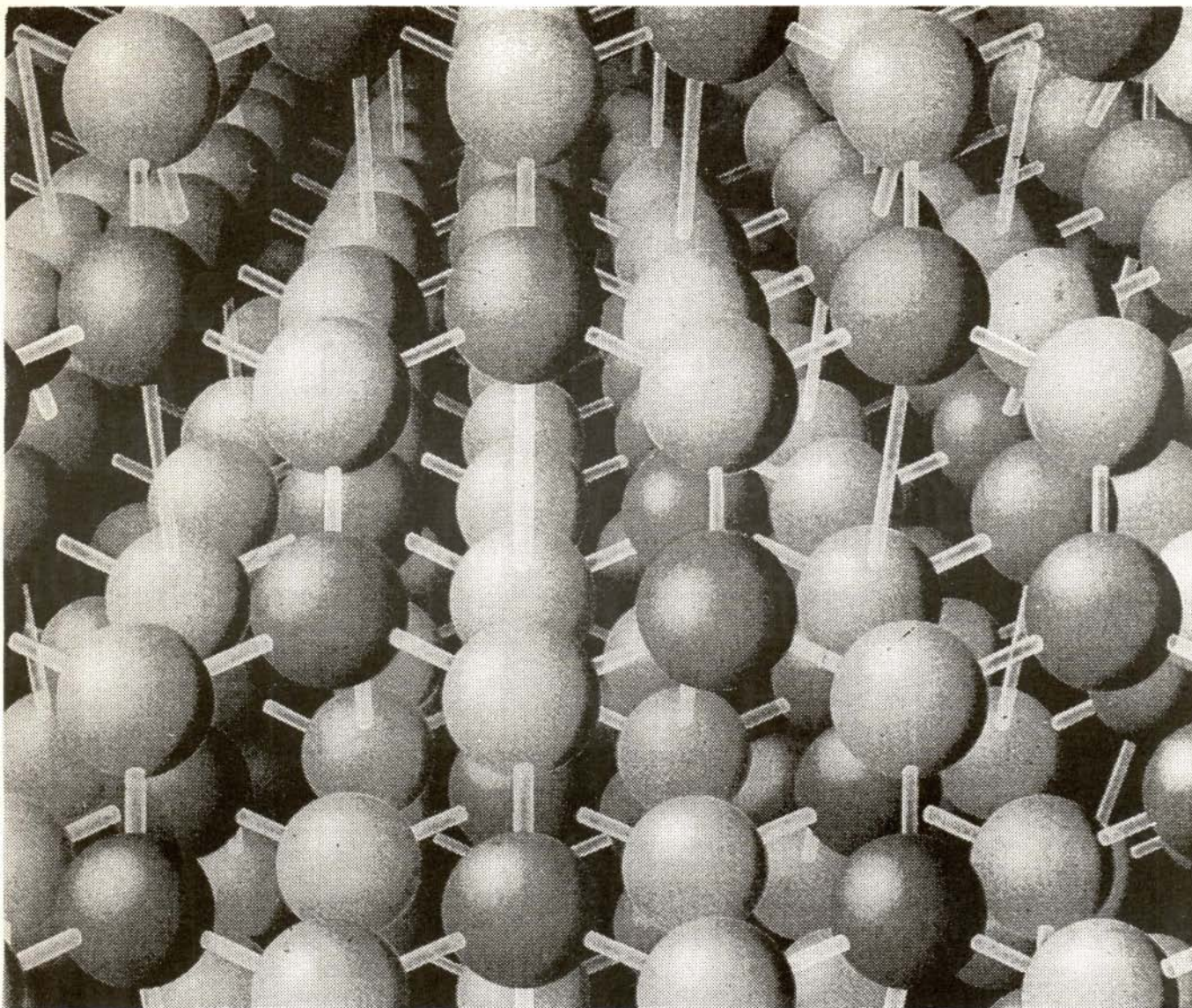


Fig. 1. — SEM - P.M.: Fotomultiplicador - FA: Diafragma final - W,ED: Analitzador de raigs X dispersiu d'energies o bé de longituds d'ona.



Les diferents tècniques associades a la microscopia electrònica esdevenen una eina fonamental en el camp de la recerca aplicada. Imatge d'una xarxa cristal·lina on hom pot percebre la situació dels diferents àtoms, així com llur disposició en aquesta.

d'aquests a la superfície de la mostra. Uns detectors adequats sintetitzen aquestes dades i les transmeten a un tub de raigs catòdics, tot utilitzant un rastreig sincrònic; hom pot aconseguir la reproducció fotogràfica de la imatge amb un tub de raigs catòdics adicional.

L'avantatge que presenta el SEM enfront del TEM és que no cal recórrer a les tècniques de rèpliques ni a les de microtomia o ultramicrotomia. La resolució dels SEM comercials ha arribat a 50 Å, i els augments van des de 50 x a 200.000 x.

2.1. Algunes aplicacions de la microscòpia electrònica de rastreig a la recerca industrial.

Electrons secundaris. Aquest mode d'emissió permet l'estudi morfològic de superfícies, així com poder diferenciar les diverses fases d'un mineral, segons el seu dissemblant coeficient d'emissió d'electrons secundaris.

Electrons retrodispersats. Els elements pesants emeten més electrons d'aquests tipus que no pas els elements lleugers. Això permet de diferenciar per contrast partícules més petites d'una micra en casos d'identificació difícil; per exemple la localització de partícules microcontaminants de plom procedents dels tubs d'escapament de cotxes captades en un filtre.

Electrons absorbits. Fluxos d'electrons d'aquest tipus permeten l'estudi de longituds de difusió i de temps de vida de portadors minoritaris dins semiconductors dopats; també són útils en la caracterització de circuits en microelectrònica.

Electrons transmesos. Aquest mode d'emissió permet, per exemple, l'estudi de corrent transmès en capes fines conductores, o bé la determinació d'inclusions dins polímers.

Catodeluminescència. Hom pot analitzar amb aquesta tècnica l'estudi de minerals catodeluminescents, com ara les fluorites; mitjançant un sistema òptic adequat hom pot captar la llum originada pel rastreig d'electrons primaris damunt la mostra i convertir-los en una imatge en la pantalla d'un tub de raigs catòdics.

Hom pot dur a terme l'anàlisi espectral de la catodeluminescència mitjançant l'acoblament al microscopi electrònic d'un monocromador i d'un sistema de registre gràfic. Un dispositiu experimental d'aquestes característiques permet l'estudi de materials semiconductors catodeluminescents o bé fluorocroms.

Espectroscòpia de raig X. L'ús de l'espectroscòpia de raigs X incrementa notablement el valor analític de la microscòpia electrònica de rastreig en el camp de la caracterització de materials, ja que proporciona l'anàlisi química de la mostra simultàniament amb la topografia

d'aquesta.

Els raigs X característics emesos per l'acció del feix d'electrons proporcionen informació sobre la natura i l'abundància dels elements presents en el volum excitat pel feix primari. Hi ha dos tipus d'analitzadors dels raigs X: dispersius d'energies (*energy dispersive*) (ED) i difractoris de longituds d'ona (*wavelength diffractometers*) (WD). Els analitzadors ED, els més coneguts dels quals porten el nom comercial EDAX, consten principalment d'un monocristall de silici dopat amb liti i d'un analitzador multicanal. Els difractoris WD són utilitzats en les microsondes, però també poden acoblar-se als SEM.

3. ESCA

Aquesta tècnica d'anàlisi, també anomenada XPS (*X-ray photo-emission spectroscopy*) consisteix a identificar els fotoelectrons emesos des d'una superfície per l'acció damunt ella de raigs X febles. El buit necessari dins la cambra d'ionització és d'uns 10^{-10} torr, i el camp magnètic dins d'aquesta cal que sigui inferior a 10^{-4} Gauss. L'espectre de raigs X emès per la font consta de la radiació de frenatge (*Bremsstrahlung*), les línies $K\alpha$ característiques de l'element i altres pics satèl·lits; hom pot intercalar un monocristall de quars entre la font i la superfície de la mostra amb la finalitat d'aconseguir un feix de raigs X monocromàtic.

L'equilibri d'energia en el procés d'absorció d'un fotó de raigs X és donat per l'anomenada equació d'Einstein:

$$h\nu = E_{ll,j}^F + E_{cin} + \phi_{esp} + \phi_{cm}$$

on $h\nu$ és l'energia del fotó

$E_{ll,j}^F$ és l'energia de lligament que correspon a l'orbital j referida al nivell del Fermi

E_{cin} és l'energia cinètica de l'electró eixegut

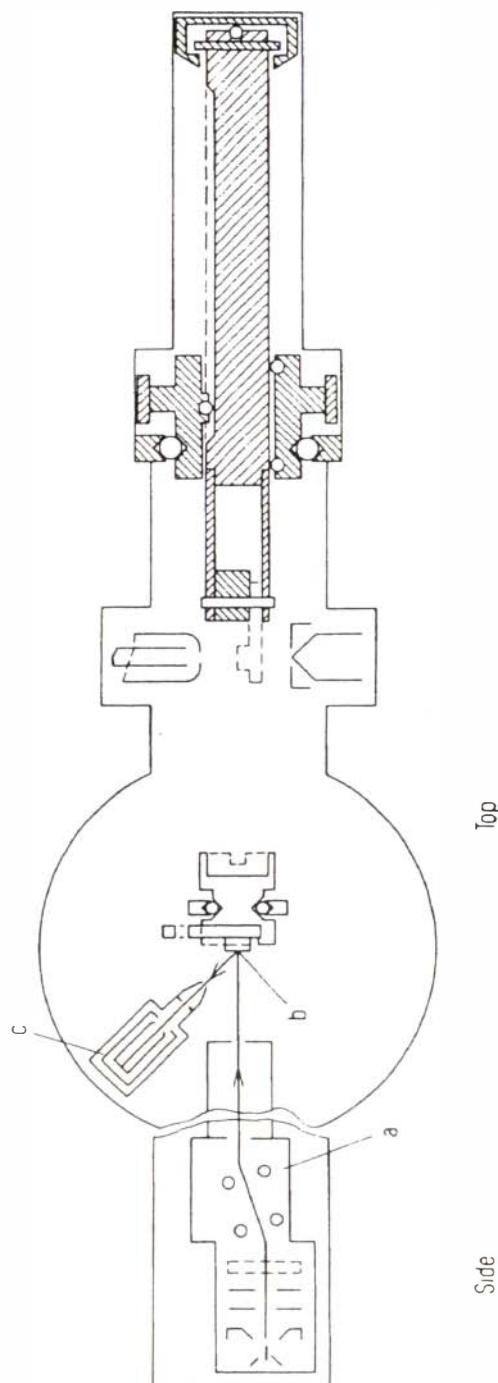
ϕ_{esp} és la funció de treball de l'espectròmetre

ϕ_{cm} és la càrrega de la mostra.

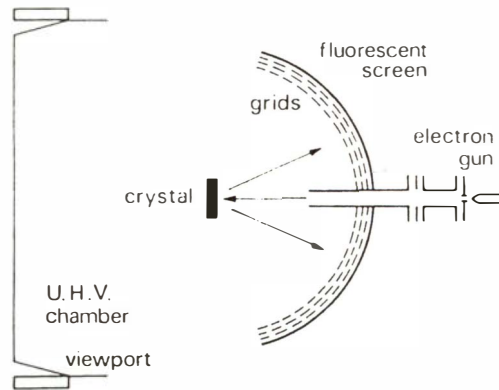
Un espectre ESCA posa de manifest l'energia de lligament dels fotoelectrons després que aquests travessin un detector i un analitzador multicanal.

La tècnica ESCA ha estat comercialitzada els darrers anys probablement pel fet que el seu iniciador, KAI SIEGBAHN, aconseguí el premi Nobel l'any 1981. Aquest científic desenvolupà d'una forma experimental el mètode d'anàlisi ESCA al Departament de Física de la Universitat d'Uppsala, a Suècia, al començament dels anys setanta.

L'avantatge de l'ESCA és que hom té la seguretat que està analitzant els fotoelectrons superficials emesos des d'una profunditat compresa entre 3 Å i 30 Å; això és així perquè el camí lliure mitjà dels electrons d'energia compresa entre 100 i 1.500 eV és molt petit (entre 3 Å i 20 Å) per a la major part dels sòlids. Així, per aquesta causa, els electrons que hagin estat arrencats a una profunditat major presenten una gran probabilitat de sofrir xocs inelàstics i de no poder sortir de la mostra. La resolució lateral de l'ESCA és més aviat baixa (unes 1.000 micres), mentre que la resolució en profunditat, tal com hem avançat, oscil·la entre 3 Å i 30 Å.



Vista en secció d'un sistema d'alt buit que conté la columna d'acceleració de ions, així com un analitzador de fotoelectrons.



Dibuix esquemàtic d'un sistema LEED (Low Energy Electron Diffraction).

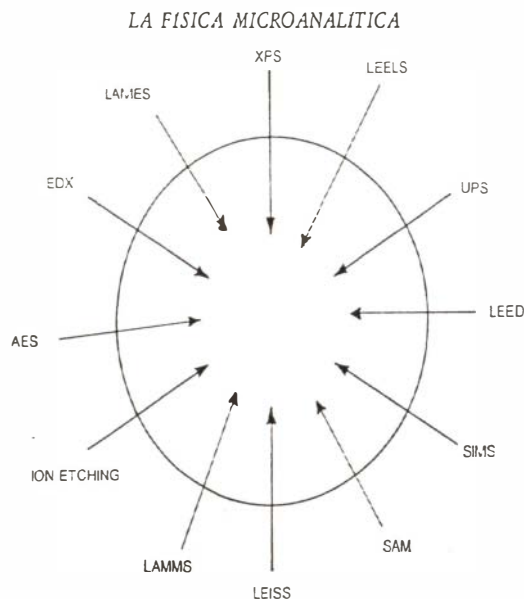


Fig. 2. — Espectroscòpies relacionades amb la tècnica microanalítica ESCA

- ESCA: *Electron spectroscopy for chemical analysis*. Espectroscòpia electrònica per a anàlisi química.
- XPS: *X-ray photoelectron spectroscopy*. Espectroscòpia de fotoelectrons emesos per l'acció de raigs X.
- LEELS: *Low energy electron loss spectroscopy*. Espectrometria de pèrdua d'energia d'electrons poc energètics.
- UPS: *UV photoelectron spectroscopy*. Espectroscòpia de fotoelectrons emesos per l'acció de radiació UV.
- LEED: *Low energy electron diffraction*. Difracció d'electrons poc energètics.
- SIMS: *Secondary ion mass spectrometry*. Espectrometria de masses d'ions secundaris.
- SAM: *Scanning Auger microanalysis*. Microanàlisi Auger de rastreig.
- LEISS: *Low energy ion scattering spectroscopy*. Espectroscòpia d'ions poc energètics dispersats.
- ION ETCHING: Atac iònic.
- AES: *Auger electron spectroscopy*. Espectroscòpia d'electrons Auger.
- EDX: *Energy dispersive X ray analysis*. Anàlisi dispersiva d'energies de raig X.
- LAMMS: *Laser micro mass spectrometry*. Microespectrometria de masses provocada per làser.
- LAMES: *Laser micro emission spectroscopy*. Microespectroscòpia d'emissió de fotons originats per làser.

La cambra d'ionització utilitzada pels models comercials (els més coneguts a Europa són els de la firma alemanya Leybold Heraeus i els de la companyia anglesa Vacuum Generators) és de forma esfèrica i té una grandària suficient per a permetre l'acoblament de diverses sondes d'atac així com dels detectors corresponents als tipus d'emissions que es produeixen. La figura 2 mostra esquemàticament aquest conjunt instrumental que, d'una forma breu, descriurem a continuació:

3.1. — XPS. *X ray photoelectron spectroscopy*. Espectroscòpia de fotoelectrons originats per raigs X.

Aquesta denominació és intercanviable amb la d'ESCA, terme aquest encunyat per SIEGBAHN.

3.2. — AES. *Auger electron spectroscopy*. Espectroscòpia d'electrons Auger.

La utilització de feixos d'electrons primaris per a l'excitació dels nivells profunds és activada per la possibilitat de produir feixos més fins que no pas els que hom aconsegueix amb una font de raigs X. També és possible de produir un rastreig dels electrons primaris damunt la mostra, de tal manera que amb un sistema de detecció adequat hom pot originar imatges d'electrons Auger. L'energia dels electrons primaris utilitzats per aquesta espectroscòpia és compresa entre 3 keV i 10 keV. El mode Auger és un *procés de decadència de dos electrons* en el qual un electró d'un nivell de l'àtom omple el buit inicial provocat en el nivell profund i un altre electró, bé sigui del mateix nivell o d'un altre, és expulsat fora de l'àtom. L'energia cinètica de l'electró emès — anomenat electró Auger — és relacionada tant amb les energies de lligament dels electrons del nivell ionitzat inicialment com amb les dels electrons que participen en el procés Auger. L'energia cinètica dels electrons emesos de la mostra són mesurats amb un analitzador d'energia d'electrons tal com en el procés ESCA. Els pics d'aquesta distribució corresponen a electrons Auger que abandonen la mostra sense sofrir una dispersió elàstica i amb unes energies característiques, les quals són usades per a la identificació d'àtoms específics. Com que el mode Auger utilitza un feix primari d'electrons, la resolució lateral és molt més petita que les de l'ESCA i és de l'ordre de les 0,05 micres. La resolució en profunditat és equivalent a la de l'ESCA.

Aquesta tècnica presenta un gran interès per a la recerca industrial en el camp de la microelectrònica.

3.3. — SIMS. *Secondary ion mass spectrometry*. Espectrometria de masses d'ions secundaris.

Teòricament aquesta tècnica pot analitzar monocapa per monocapa. És, evidentment, una tècnica destructiva de la mostra. Pot analitzar mostres no conductores sense necessitat del recobriments amb or o bé amb carbó, imprescindibles en la microscòpia electrònica de rastreig. Analitza polímers, mostres orgàniques i biològiques sense causar-los degradació tèrmica. Això s'aconsegueix bombardejant amb gasos nobles (com ara l'argó). Permet la detecció d'elements orgànics, l'hidrogen inclòs, la qual cosa no és possible amb raigs X perquè els *quants* de raigs X d'aquests elements són massa febles.

El feix d'ions primaris causa una erosió de la superfície que permet de dur a terme anàlisi de perfils. La tècnica SIMS possibilita la detecció d'isòtops així com la determinació superficial de substàncies marcades o traçadors tals com deuteri, C₁₃, O₁₈, etc. Aquesta espectroscòpia pot adaptar-se també al SEM si hom utilitza un buit suficientment alt. La resolució lateral del SIM és d'1 μm, mentre que la resolució en profunditat és semblant a la de l'ESCA i de l'AES.

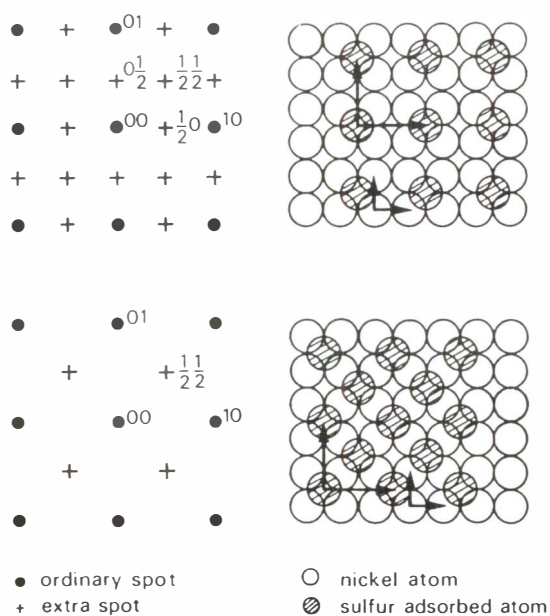
3.4.— LEELS. *Low energy electron loss spectrometry*. Espectroscòpia de pèrdua d'energia d'electrons poc energètics.

Un feix monocromàtic d'electrons poc energètics ($E_0 < 10$ eV) xoca damunt d'una superfície i hom mesura la distribució d'energies dels electrons reflectits. La major part dels electrons incidents són reflectits elàsticament, però alguns sofreixen una pèrdua d'energia discreta, per causa d'haver elevat una vibració molecular a un estat excitat. Dels espectres de pèrdua produïts hom obté informació dels compostos absorbits, presents a la superfície.

3.5.— LEED. *Low energy electron diffraction*. Difracció d'electrons poc energètics.

Si hom mesura la distribució angular dels electrons elàstics reflectits per una superfície cristal·lina sotmesa a un xoc d'electrons primaris poc energètics ($E_0 < 500$ eV), hom obté un diagrama de difracció que proporciona informació sobre l'estructura cristal·lina de les capes superficials del sòlid.

[247]



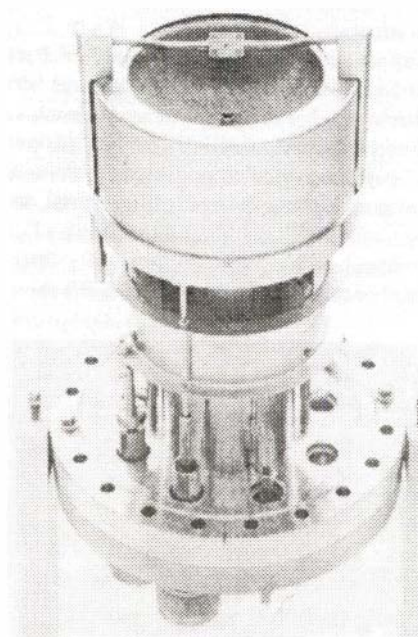
Diagrames LEEDs obtinguts a partir d'una superfície de níquel (1 00) en dos moments diferents d'absorció de sulfur. Hom pot apreciar-hi distints estadis de recobriments durant el procés d'absorció.

3.6.— UPS. *UV photoelectron spectroscopy*. Espectroscòpia de fotoelectrons emesos per l'acció de radiació UV.

Si hom irradia una superfície amb fotons UV monocromàtics, hom arranca electrons dels orbitals de valència i hom obté informació sobre l'estructura de bandes i la densitat d'estats.

3.7.— LEISS. *Low energy ion scattering spectroscopy*. Espectroscòpia d'ions poc energètics dispersats.

Si hom irradia una superfície amb un feix d'ions monoenergètics d'una energia compresa entre 0,1 i 10 keV, hom pot mesurar l'energia dels ions que han estat dispersats en un angle determinat. L'espectre d'energies que hom obté proporciona informació sobre la massa i la densitat química dels àtoms presents a la superfície, així com permet, a la vegada, una certa determinació quantitativa.



Sistema LEED comercial de la casa Varian.

3.8.— LAMMS. *Laser micro mass spectrometry*. Microespectrometria de masses provocada per làser.

Hom pot bombardejar una mostra sòlida amb un làser d'un diàmetre reduït (unes 10 micres) d'una longitud d'ona visible o bé UV. Hom pot vaporitzar les capes superficials de la mostra i calcular la massa dels elements presents amb un espectròmetre de masses acoblat.

3.9.— LAMES. *Laser micro emission spectroscopy*. Microespectroscòpia d'emissió de fotons originats per làser.

Hom pot bombardejar una superfície amb un feix de làser primari (unes 10 micres) de longitud d'ona compresa en la zona visible o bé UV i aconseguir per a algunes substàncies l'emissió de fotons, l'espectre dels quals dona informació dels estats electrònics de la superfície estudiada.

Al capdavant, amb tot aquest treball, hom ha pogut apreciar la gran varietat de tècniques físiques microanalítiques que existeixen; no n'hem volgut pas donar una relació exhaustiva, i, per altra banda, molt difícil d'aconseguir, ja que el nombre de tècniques creix constantment. Així, doncs, ens hem limitat només a descriure breument les més característiques relacionades amb el SEM i l'ESCA.

JOSEP M. TURA

President de la SCCFQM i investigador del Centre d'Investigació i Desenvolupament del CSIC, Barcelona