

**Metode de analiza a suprafetelor, interfetelor si  
straturilor subtiri: XPS(ESCA) – Auger.**

**Autor: Petre Osiceanu**

**Doctor în stiinte fizice – Specialitatea : Fizică atomică si nucleară**

**Cercetător stiintific principal gr. I – Institutul de Chimie Fizică**

**“I.G.Murgulescu” al Academiei Române**

**Email: [posic@icf.ro](mailto:posic@icf.ro)**

Bucuresti, octombrie - 2009

**Această carte sau parti din ea NU pot fi  
copiate fără acordul autorului.**

<b>PREFATĂ.</b> .....	<b>5</b>
<b>INTRODUCERE</b> .....	<b>7</b>
<b>I). .....SPECTROSCOPIA DE ELECTRONI PENTRU ANALIZE CHIMICE (ESCA SAU XPS)</b> .....	<b>10</b>
A).PRINCIPII .....	10
A1). <i>Surse de radiatii</i> .....	12
A2). <i>Monocromatizarea radiatiei X.</i> .....	16
A3). <i>Radiatia Sincrotron</i> .....	17
A4). <i>Sensibilitatea metodei.</i> .....	18
B).CONCEPTE FUNDAMENTALE. ....	19
B1). <i>Spectrul de fotoelectroni</i> .....	19
B1.1). Structura primară a spectrelor .....	21
B.1.2) Structura secundară a spectrelor.....	40
C).DETALII EXPERIMENTALE.....	52
C1). <i>Cerinte de vid ultraînalt (UHV).</i> .....	52
C2). <i>Curățirea si manipularea probelor.</i> .....	54
C3). <i>Analizoare de energii ale electronilor.</i> .....	56
D). BIBLIOGRAFIE. ....	67
<b>II).SPECTROSCOPIA DE ELECTRONI AUGER (AES).</b> .....	<b>69</b>
A).PRINCIPII .....	69
A1). <i>Clasificarea tranzitiilor Auger.</i> .....	70
A2). <i>Distributia după energii a electronilor secundari.</i> .....	71
B).CONCEPTE FUNDAMENTALE. ....	72
B1). <i>Procese si spectre Auger.</i> .....	72
B.1.1). Competitia între tranzitiile neradiative Auger si cele radiative.....	75
B1.2). Energiile tranzitiilor Auger .....	76
B1.3) Seriile Auger în AES si XPS .....	77
B1.4). Structura fină Auger. ....	81
B.1.5). Pierderile plasmonice .....	85

C).ANALIZE CANTITATIVE ÎN AES SI XPS.....	89
C1). <i>Factorii de sensibilitate</i> .....	89
C2). <i>“First principles”</i> .....	93
C3). <i>Aplicatii în AES. Analize cantitative folosind Handbook of Auger Electron Spectroscopy (Ref.9 Cap.II)</i> .....	95
C4). <i>Aplicatii în XPS. Determinarea factorilor de sensibilitate în Handbook of XPS (Ref.3, Cap.I)</i> .....	100
D).BIBLIOGRAFIE .....	101
1. C.R.BRUNDLÉ AND A.J.BAKER (EDS), “ELECTRON SPECTROSCOPY“ .....	101
E).STRATEGIA ANALIZELOR ESCA - AES.....	102
E1. <i>Identificarea problemei</i> .....	102
E2. <i>Proprietățile probei</i> .....	102
E3. <i>Dezvoltarea unei strategii</i> .....	102
E4. <i>Caracterizări necesare:</i> .....	102
E5. <i>Instalarea probei pentru analiza suprafeței</i> .....	103
E6. <i>Parametrii experimentali</i> .....	103
E7. <i>Achiziția datelor</i> .....	103
E8. <i>Calitatea datelor experimentale</i> .....	103
E9. <i>Prelucrarea spectrelor</i> .....	104
E10. <i>Analiza calitativă</i> .....	104
E11. <i>Analiza cantitativă</i> .....	104
E12. <i>Calitatea rezultatelor</i> .....	104
E13. <i>ESCA - Auger: Avantaje și limite</i> .....	104
F).DE LA SPECTRE LA NUMERE - STUDII DE CAZ.....	119
ANEXA I .....	166
ANEXA II.....	181
MIC DICȚIONAR DE TERMENI SI ACRONIME.....	191
ACRONIME.....	198

## **Prefată.**

Aparitia acestei cărți a fost determinată de experiența acumulată de autor de-a lungul anilor în procesarea și caracterizarea suprafețelor, interfețelor și straturilor subțiri prin metode ale Spectroscopiei de electroni.

Cele două metode analitice de investigare a suprafețelor : Spectroscopia de Electroni pentru Analize Chimice (ESCA sau XPS) și Spectroscopia de Electroni Auger (AES) au apărut în a doua jumătate a anilor '60 și de atunci au cunoscut o dezvoltare continuă și accelerată dată fiind interdependența dintre aceste metode cu industria și tehnologia de vârf ce s-au dezvoltat în cursul ultimelor decenii.

Astăzi cele două metode complementare domină încă grupul tehnicilor de analiză a suprafețelor aflându-se de obicei împreună în același echipament ca urmare a faptului că analizorul după energii, care reprezintă componenta principală, este comun ambelor tehnici.

În ultimii ani aceste metode au evoluat mult și s-au maturizat odată cu creșterea enormă a numărului de publicații, creșterea și diversificarea grupurilor de utilizatori, îmbunătățirea sistematică a standardelor de operare, a procedurilor de cuantificare și, în ultimul timp, a progresului realizat în standardizarea acestor metode prin intermediul Comitetului Tehnic 201 ("Analize Chimice de Suprafață") al ISO. Cele două metode AES și XPS se folosesc astăzi atât în domeniul cercetării avansate în știința și tehnologia materialelor, dar și pentru măsurători de rutină în unele industrii (de exemplu, AES în microelectronică).

Cartea se adresează cercetătorilor, inginerilor și studenților ("non - expert readers") din domenii foarte variate în care cele două tipuri de spectroscopii au aplicații: microelectronică, semiconductori, cataliză, metalurgie, coroziune, polimeri, biomateriale, domenii interdisciplinare ca biochimia, știința și tehnologia nanomaterialelor, etc.

Pentru acest spectru larg de potențiali utilizatori este suficientă, ca punct de plecare, pregătirea la nivel de liceu a fizicii atomice și a chimiei. Această carte încearcă să dovedească faptul că plecând chiar de la acest nivel utilizatorul poate

înțelege și își poate însuși conceptele fundamentale ale unui domeniu (spectroscopia de electroni a suprafețelor) pentru care fizicianul suedez Kai Siegbahn a obținut Premiul Nobel în fizică în anul 1981.

În acest scop Anexa I are un rol important în însușirea materialului prezentat și ea trebuie parcursă la început.

Cartea urmează o cale simetrică cu prezentarea principiilor și a conceptelor fundamentale ce stau la baza celor două metode.

În Capitolul "Detalii experimentale" se tratează cerințele de vid ultraînalt (UHV) și detalii despre analizoarele de energii cele mai folosite.

Capitolul de analize cantitative tratează acest subiect unitar pentru cele două metode, iar Capitolul de "Strategie a analizelor ESCA - Auger" își propune să găsească un program - expert ce ghidează strategia analizelor calitative și cantitative. Capitolul "De la spectre la numere - Studii de caz" reprezintă partea originală a cărții și care nu poate fi întâlnită în alte cărți în forma prezentată de autor. Ea oferă toată "tehnologia" de procesare și interpretare a spectrelor în toate cele trei variante ale metodei ESCA: ESCA normal, Distribuții unghiulare (Angle Resolved XPS) și Profilare în adâncime (Depth Profiling XPS).

Acest capitol evidențiază în modul cel mai pragmatic însușirea cunoștințelor teoretice prezentate în capitolele anterioare.

Anexa II prezintă un "Proiect de Laborator National" cu folosirea tehnicilor complementare de investigare a suprafețelor, interfețelor și straturilor subțiri considerate, de către Comitetul Tehnic 201 al ISO, ca fiind cele mai reprezentative.

Un mic "Dicționar de termeni și acronime" întâlniți în literatura de specialitate încheie această carte, care va trebui continuată cu un volum de aplicații în domeniile în care aceste metode s-au impus până în prezent.

## Introducere

Importanța compoziției suprafețelor materialelor a fost recunoscută cu peste 7 secole în urmă când autorul manuscrisului “De Proprietatibus Rerum” medita:

“Pentru a alipi o folie de aur cu una de argint este necesar să avem în vedere trei factori: praful, vântul și umezeala; dacă oricare dintre aceștia se interpun între cele două folii atunci ele nu se pot uni împreună”.

Conștient sau nu autorul se referea încă de pe atunci la proprietățile suprafețelor și influența mediului înconjurător la formarea legăturii chimice.

În adevăr, proprietățile electrice, magnetice, optice, mecanice, structurale ale materialelor sunt determinate în mare măsură de “starea” suprafețelor și interfețelor. O descriere cât mai completă a suprafeței necesită răspunsuri la următoarele întrebări:

1. Ce fel de specii atomice sunt prezente pe suprafață (în primele straturi atomice) și în ce concentrații?
2. Cum sunt ele aranjate și ce legături fizico - chimice formează?
3. Care este energia de legătură a speciilor adsorbite pe suprafață și cum influențează adsorbția legăturile din primele straturi ale suprafeței?
4. Care este distribuția stărilor electronice în Banda de Valență?
5. Ce fel de mișcări efectuează atomii pe suprafață?

Nu există o singură tehnică experimentală capabilă să răspundă la toate aceste întrebări. De aceea există o tendință accentuată în laboratoarele mari din lume de a investiga suprafața cu mai multe tehnici complementare cunoscute sub acronimele: XPS, AES, SIMS, LEED, ISS, UPS, EELS, RBS, STM, AFM, etc.

În adevăr, în primul rând se caută să se găsească compoziția elementală a primelor monostraturi ale solidului. Rezolvarea acestei probleme atrage după sine cunoașterea detaliată a stării chimice a elementelor prezente pe suprafață, a aranjamentului lor geometric în structura cristalină, a omogenității suprafeței, a stării adsorbatilor, etc. În multe aplicații se vor cere informații similare despre straturi din “volumul” solidului până la adâncimi de ordinul  $1\mu\text{m}$  astfel că au fost făcute mari progrese în ultimul timp pentru a răspunde acestei cerințe stringente.

Trebuie subliniat faptul că valoarea unei tehnici de analiză pentru utilizator depinde nu numai de avantajele teoretice pe care le demonstrează aceasta dar și de experiența acumulată în folosirea acestei metode, cantitatea și calitatea datelor experimentale acumulate în decursul timpului, care să reprezinte un fond de cunoștințe la care se poate apela și pe care se poate construi în continuare.

Metodele spectroscopice ESCA - Auger răspund cu prisosință acestor cerințe.

Cele mai mari merite în dezvoltarea metodei ESCA (XPS) le are fizicianul suedez Kai Siegbahn, care împreună cu grupul său de la Universitatea Uppsala (Suedia) a lucrat în spectroscopia de electroni încă de la începutul anilor '40 în domeniul dezintegrării  $\beta$  și a conversiei interne caracteristică dezintegrării radioactive.

Spectrometrele proiectate de Siegbahn și colaboratorii au trecut prin mai multe stadii de la cele magnetice la cele electrostatice până s-a ajuns la forma actuală a celui mai folosit analizor electrostatic cu emisfere concentrice (CHA) dezvoltat în a doua jumătate a anilor '60.

În cazul Spectroscopiei de electroni Auger (AES) munca de pionierat a fost făcută de L..A. Harris (SUA), care în 1967 a realizat că echipamentul standard LEED poate fi modificat astfel încât să măsoare spectrul integral și apoi pe cel diferențial de electroni adăugând câteva module în lanțul electronic pentru a realiza diferențierea electronică prin metoda detecției sincrone.

Pasul major următor a fost făcut de Palmberg, Bohm și Tracy, care au îmbunătățit semnificativ raportul semnal / zgomot prin folosirea unui analizor lentilă cilindrică (CMA). Importanța crucială pentru știință și tehnologie a acestor metode a fost evidențiată imediat și deja în anii 1969 - 1970 apar primele echipamente comerciale. De atunci s-au succedat până în prezent mai multe generații de echipamente complexe crescând continuu performanțele în ceea ce privește rezoluția energetică, rezoluția spațială, raportul semnal / zgomot, micșorând timpul de achiziție a datelor, combinând facilități pentru domenii interdisciplinare, etc.

Studiul suprafețelor a fost completat în ultimii ani cu cel al interfetelor și straturilor subțiri cu metode atât distructive cât și nedistructive. Prin aceasta se face joncțiunea cu grupul bine consolidat al metodelor de analiză a volumului apte toate să analizeze materialele și să controleze procesele.



Metodele de analiză a suprafețelor, interfețelor și straturilor subțiri "acoperă" o plajă largă de domenii : microelectronica, coroziunea, cataliza, metalurgia, geologia, biomateriale, polimeri, materiale semiconductoare, supraconductori, materiale de implant, materiale compozite, materiale ceramice, materiale plastice, industria aeronautică, chimia analitică, etc. Sinteza și procesarea materialelor avansate noi (nanomateriale, filme ultra - subțiri, biomateriale cu activitate catalitică) sunt strâns legate de caracterizarea la nivel atomic cu ajutorul diverselor metode spectroscopice dezvoltate în ultimii ani. Printre acestea, Spectroscopia de Electroni pentru Analize Chimice (ESCA sau XPS) și Spectroscopia de Electroni Auger (AES) joacă un rol proeminent fiind recomandate recent, (împreună cu Spectrometria de Masă cu Ioni Secundari - SIMS) , de către Comitetul Tehnic 201 ("Surface Chemical Analysis") al ISO ca făcând parte din grupul celor mai puternice 3 metode de analiză a suprafețelor, interfețelor și straturilor subțiri. Astfel de studii au caracter interdisciplinar complex, conducând la formarea unor colective mixte de cercetători fizicieni, chimisti, ingineri, biologi, etc.

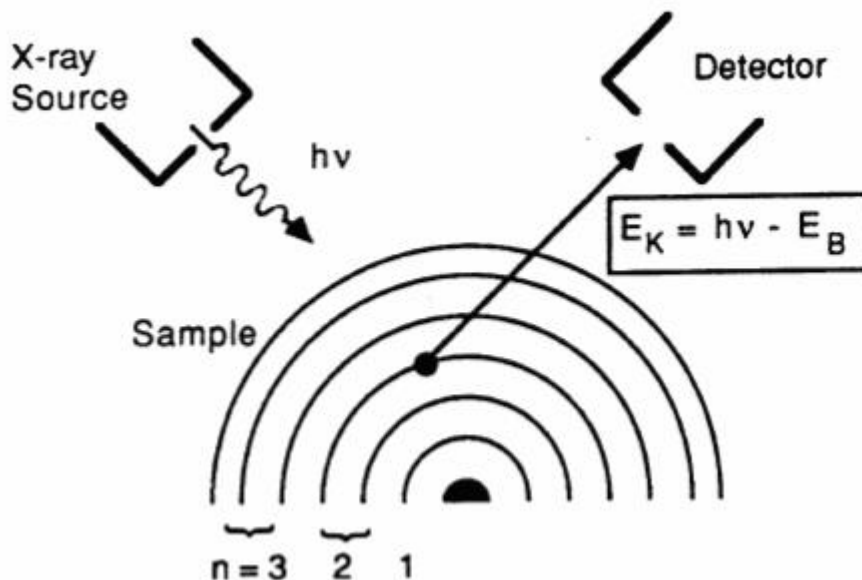
## I). SPECTROSCOPIA DE ELECTRONI PENTRU ANALIZE CHIMICE (ESCA sau XPS)

### A). PRINCIPII

Spectroscopia de fotoelectroni a suprafetelor este o metodă **nedistructivă** de analiză a suprafetelor, interfetelor si straturilor subtiri bazându-se pe interactia fotonilor cu materia ( **EFFECTUL FOTOELECTRIC**). Proba este montată într-o incintă (“analysis chamber“) în vid ultra-înalt (**Ultra High Vacuum - UHV**) fiind iradiată cu fotoni (**Fig.1.1**) emisi de:

- o sursă de raze X moi (de energie  $< 1.5\text{keV}$ ) - Metoda ESCA (**E**lectron **S**pectroscopy for **C**hemical **A**nalysis)
- o lampă de descărcare în ultraviolet - Metoda UPS (**U**ltraviolet **P**hotoelectron **S**pectroscopy)
- o sursă de emisie radiatie sincrotron (ambele metode sunt disponibile: **ESCA + UPS = X - Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS**).

Prin extensie de limbaj, deseori metodei ESCA i se spune XPS.



**Fig.1.1** Diagrama schematică a efectului fotoelectric.

Energia fotonului,  $h\nu$ , poate fi absorbită de către un electron al atomului probei, care poate fi emis cu o energie cinetică  $E_k$ . Fotoelectronul emis își conservă această energie cinetică, în absența ciocnirilor inelastice, pînă la ieșirea din probă (deocamdată se neglijează o mică corecție numită lucrul de extracție).

Energia cinetică a fotoelectronului se poate măsura experimental foarte exact cu ajutorul unui analizor electrostatic. Această energie cinetică este legată de energia de legătură a electronului în atomul probei printr-o relație simplă. În adevăr, energia fotonului incident,  $h\nu$ , se cheltuie pe scoaterea electronului din legăturile sale atomice (**Energia de legătură - Binding Energy,  $E_B$** ) restul fiind folosit pentru a-i imprima o energie cinetică  $E_k$ . Deci, conservarea energiei conduce la:

$$E_B = h\nu - E_k \quad (1.1)$$

Aceasta permite **identificarea atomului** care emite fotoelectronul întrucît energia de legătură este o "amprentă" proprie acestuia. Atît principiile generale ale metodei cît și detalii teoretice și experimentale sunt prezentate în monografiile solide ce au apărut de-a lungul anilor.<sup>1-9</sup>

Să răspundem la două întrebări:

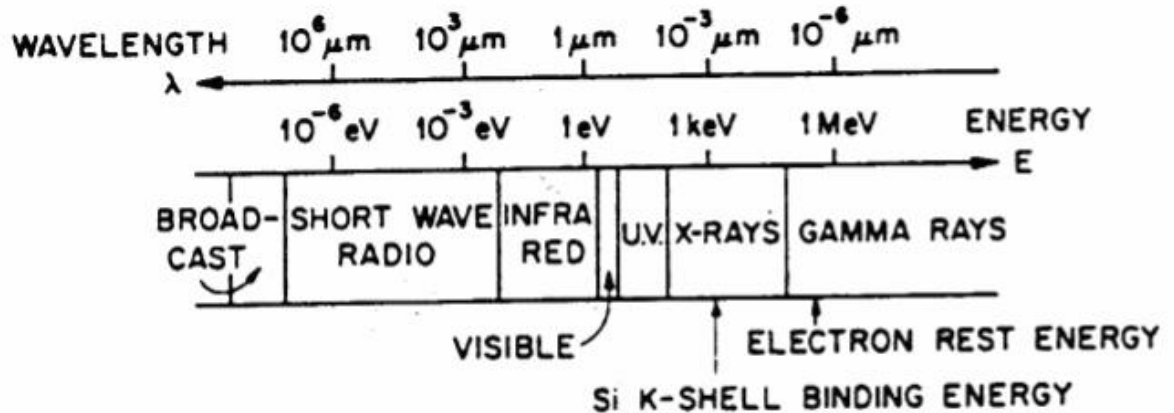
- De ce metoda este proprie investigației suprafețelor?
- De ce trebuie ca analiza probelor să se facă în vid ultraînalt ( $10^{-9}$  -  $10^{-10}$  Torr)?

La o energie a fotonului incident pe tintă de max. 1.5 keV energia cinetică a fotoelectronului emis are cel mult această valoare (vezi ecuația 1.1). În acest domeniu de energii "**adîncimea de scăpare**" ("escape depth" or "inelastic mean free path", imfp) a fotoelectronilor ejectați de proba iradiată **este în domeniul 4- 60 Å**. Prin urmare, avem informații despre **compoziția atomică** (și, cum se va vedea, și despre **natura legăturii chimice a acestora**) a **primelor 2-30 straturi atomice**, ceea ce înseamnă că sensibilitatea la suprafață a metodei ESCA este foarte accentuată. Acesta este și motivul pentru care proba trebuie introdusă în vid ultraînalt. În adevăr, în  $10^{-6}$  Torr pe suprafața unui metal reactiv ca Ti se adsoarbe într-o secundă un monostrat din gazul rezidual, în  $10^{-7}$  Torr în 10 secunde s.a.m.d, în  $10^{-10}$  Torr o probă poate fi menținută necontaminată la nivel de monostrat timp de ordinul orelor suficient pentru a realiza analiza ESCA.

În cele ce urmează vom discuta mai detaliat diferitele elemente ale metodei XPS: sursele de raze X și procesul de fotoemisie.

### A1). Surse de radiatii

**Fig.1.2** prezintă spectrul energetic al radiatiei electromagnetice. Domeniul energetic de interes pentru metoda XPS corespunde regiunii UV si razelor X de joasă energie (raze X moi).



**Fig.1.2** Spectrul energetic al radiatiei electromagnetice.

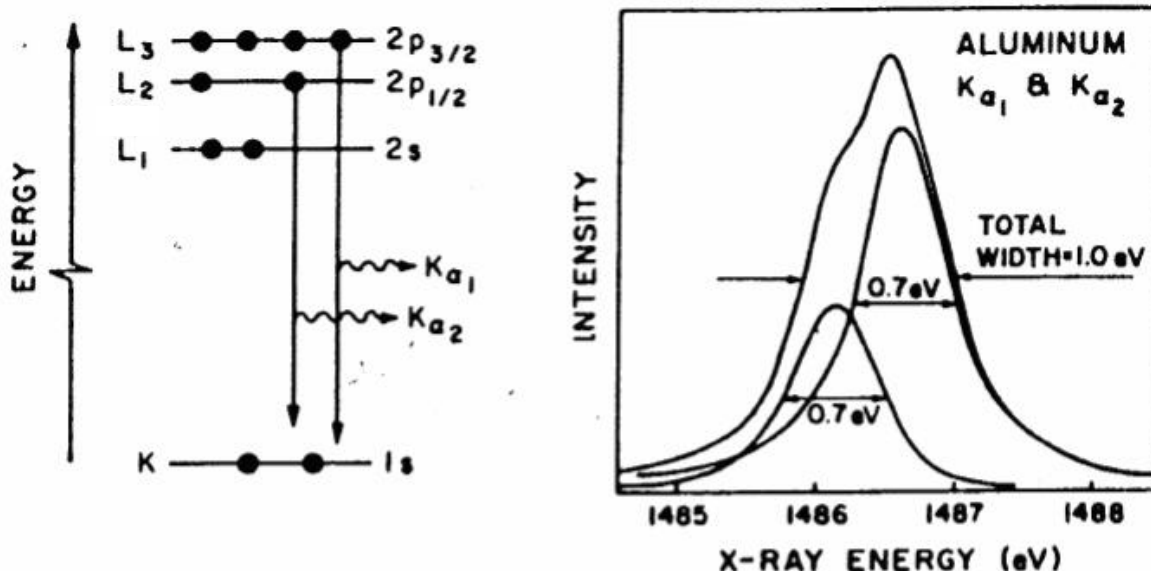
- Această regiune se extinde de la  $10 \text{eV}$  (aproape de  $13.6 \text{eV}$  energia de legătură a electronului în atomul de H) la  $1.5 \text{keV}$ .
- Acești fotoni penetrează solidul și interacționează cu electroni din păturile atomice interioare.

Spectroscopia de fotoelectroni (XPS) necesită, în principal:

- o sursă de radiație monocromatică
- un spectrometru de electroni (analizor după energii)
- o incintă de vid ultraînalt

O sursă convenabilă de raze X este cea clasică în care un anod aflat la un potențial ridicat este bombardat cu electroni emisi de un filament adus la incandescență. Sunt ejectați electroni din păturile interioare ale anodului, iar în procesul de dezexcitare (**Fig.1.3**) sunt emisi fotoni de raze X caracteristice.

Ce material este potrivit drept anod?



**Fig.1.3.4** Procesul de dezexcitare ( $K_{\alpha 1,2}$ ) al unui atom si forma celor două linii la Al.

Asa cum se va vedea ulterior (dar care este în logica lucrurilor) **lărgimea liniei** caracteristice fotoelectronilor din spectrul XPS va depinde (între alti factori) de lărgimea (**Full Width at the Half Height - FWHH**) liniei  $h\nu$  incidentă pe țintă. Acuratetea rezultatelor va depinde în cea mai mare măsură de rezolutia energetică instrumentală compatibilă cu maximizarea sensibilității, adică de un raport Semnal / Zgomot ( $S / N$ ) maxim. Aceasta înseamnă că **rezolutia energetică** trebuie sa fie mai bună de 1.0 eV !

Doar cîteva materiale au linii caracteristice de raze X cu lărgimea la semiînăltime (FWHH) < 1 eV (vezi Tabelul 1 ).

**Tabelul 1.** Liniile caracteristice ale posibililor anozii în sursele de raze X.

Linia	Energia liniei (eV)	Lărgimea liniei (eV)
Y $M\zeta$	132.3	0.47
Zr $M\zeta$	151.4	0.77
Mg $K_{\alpha}$	1253.4	0.7
Al $K_{\alpha}$	1486.6	0.85
Si $K_{\alpha}$	1739.5	1.0

Energiile primelor două elemente sunt prea joase pentru aplicațiile cele mai frecvente (liniile 1s ale principalilor contaminanți ai suprafeței: C, O și N situate la 285eV, 512eV, respectiv 490eV nu ar putea fi excitate în spectrul XPS).

Liniile  $K_{\alpha}$  ale Mg, Al și Si îndeplinesc condițiile impuse de **energie, rezoluție și intensitate**. Totuși, Si nefiind metal nu prezintă proprietăți suficient de bune de transfer a căldurii absolut obligatorii pentru surse de raze X ce disipă puteri în domeniul 500-800 Watt. Prin urmare, cele mai potrivite materiale spre a fi folosite drept anodi sunt Mg și Al.

Spectrul radiației Al  $K_{\alpha}$  (cu două linii : Al  $K_{\alpha 1}$  și Al  $K_{\alpha 2}$ ) este prezentat în **Fig.1.4**.

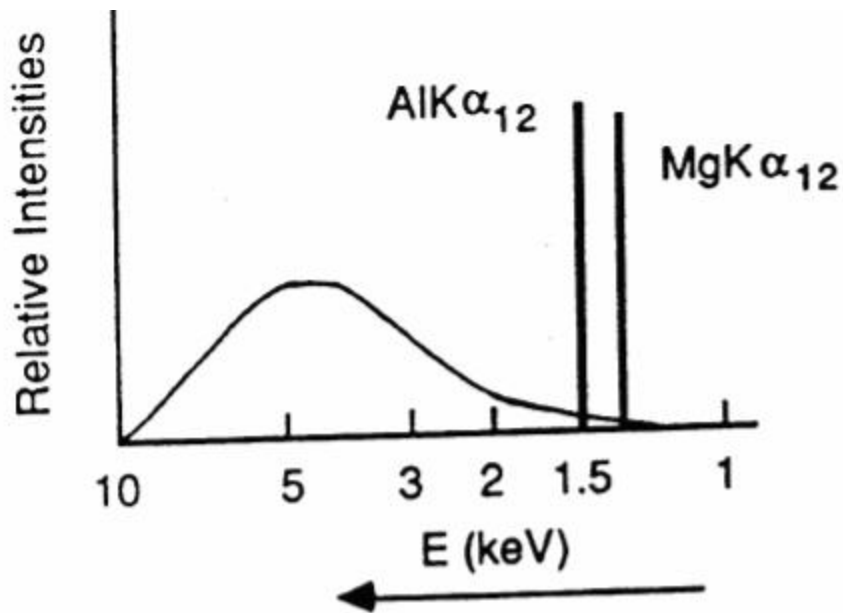
Pentru a maximiza randamentul (yield-ul) de raze X trebuie ca energia electronilor incidenti pe anod să fie cu un ordin de mărime mai mare decât energia liniilor Al  $K_{\alpha}$  și Mg  $K_{\alpha}$  (adică cca. 15 - 20keV). De asemenea fluxul de raze X este proportional cu curentul de electroni incident pe anod ( $I_x \sim I_e$ ) fiind recomandate valori în domeniul 20-40 mA. De aceea este necesar un sistem adecvat de răcire a anodului. Materialul anodic (Al sau Mg) este depus în strat subțire (aprox. 10  $\mu$ m) pe un bloc de Cu (Atenție la evitarea radiației Cu  $L_{\alpha} \sim 930$ eV!). Sursele comerciale de raze X au două filamente și doi anodi (Al și Mg). De ce doi?

1. Liniile caracteristice au lățimi diferite (vezi Tab. 1) ; chiar dacă linia Al este de preferat d.p.d.v. al energiei mai mari, totuși linia Mg oferă o rezoluție mai bună.
2. În spectrul XPS apar, cum vom arăta mai departe, linii (picuri) Auger.

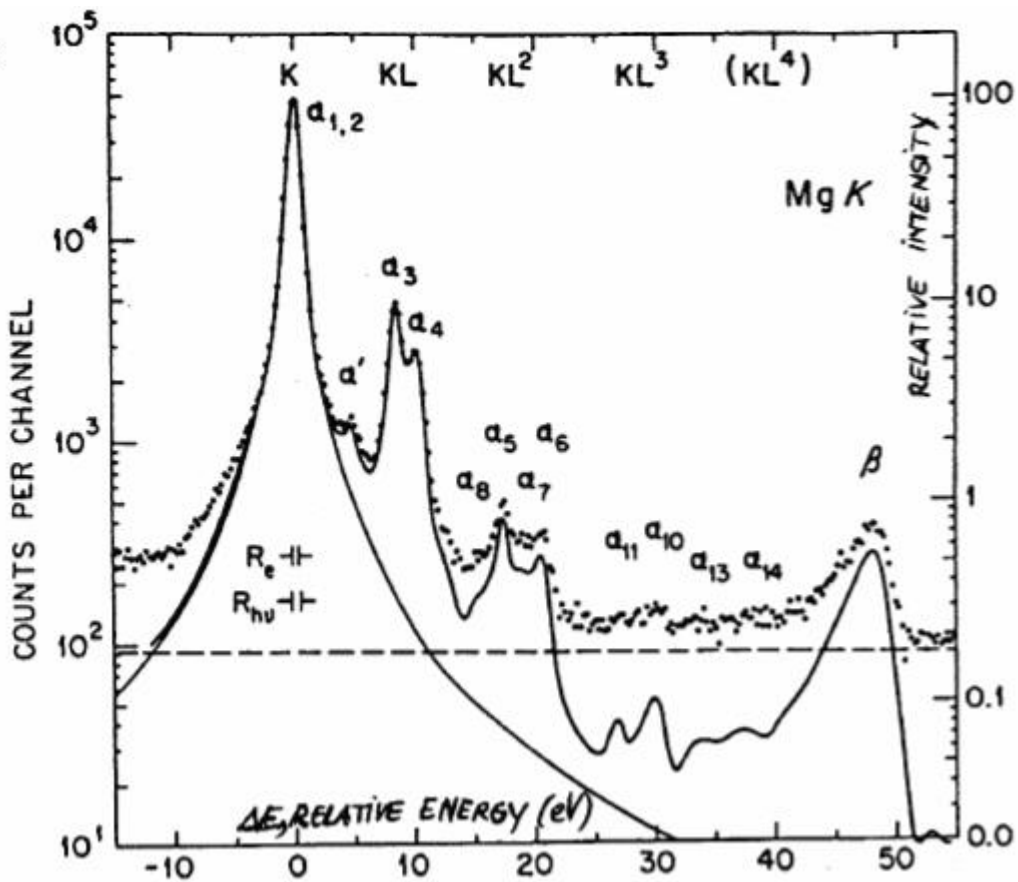
Energia cinetică a electronilor Auger este independentă de  $h\nu$  în timp ce energia cinetică a fotoelectronilor depinde de energia fotonului incident prin ecuația (I1).

Aceasta permite rezolvarea posibilelor interferențe între cele două tipuri de linii comutând între cei doi anodi. La o identificare “la prima vedere” picurile Auger au, în majoritatea cazurilor, lățimi mai mari decât cele caracteristice XPS.

Spectrul de emisie în raze X al unui material este complex constând dintr-o structură largă și continuă (Bremsstrahlung) peste care se suprapun linii caracteristice, înguste (**Fig.1.5**). Fondul de radiație Bremsstrahlung se extinde spre energii mai mari decât liniile caracteristice fapt ce poate fi folosit pentru a excita tranziții Auger în nivele atomice mai adânci ce nu pot fi ionizate direct de radiația caracteristică. Atenție! : în spectrele caracteristice XPS pot să apară picuri satelit care se datorează spectrului original al sursei de raze X.



**Fig.1.5** Două linii caracteristice suprapuse pe fondul radiatiei de bremsstrahlung.



**Fig.1.6** Spectrul de emisie (K) al unei surse de Mg ne-monocromatizate.

**Fig.1.6** prezintă spectrul caracteristic Mg K $\alpha$  ne-monocromatizat.

Picurile indicate prin  $\alpha_{1,2}, \dots, \beta$  corespund diferitelor tranziții către nivelul K (1s).

Linia continuă reprezintă spectrul caracteristic, iar cea punctată o medie a fondului de radiație.

- Notatia K corespunde unei singure vacante în 1s
- KL corespunde vacanțelor initiale atât în 1s cât și în 2s sau 2p.
- $KL^2$  corespunde unei vacante initiale în 1s și două în 2s, 2p, etc....

Să observăm că în afara picului dominant  $K_{\alpha 1,2}$  există și alte picuri mai puțin intense. Este de dorit "curățirea" acestui spectru pentru a obține linia cea mai intensă prin rezolvarea chiar a dubletului  $K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}$ .

## **A2). Monocromatizarea radiației X.**

Pentru a îmbunătăți calitatea spectrului de raze X, adică pentru:

- a îndepărta sateliții
- a crește raportul Semnal / Fondul de radiație (Background) prin diminuarea radiației Bremsstrahlung
- a selecta o linie individuală (prin rezolvarea dubletului  $K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}$ )

trebuie să efectuăm **monocromatizarea** radiației X. Aceasta se poate realiza prin difracția radiației X pe un cristal (**Fig.I.7**), care ascultă de **legea Bragg**:

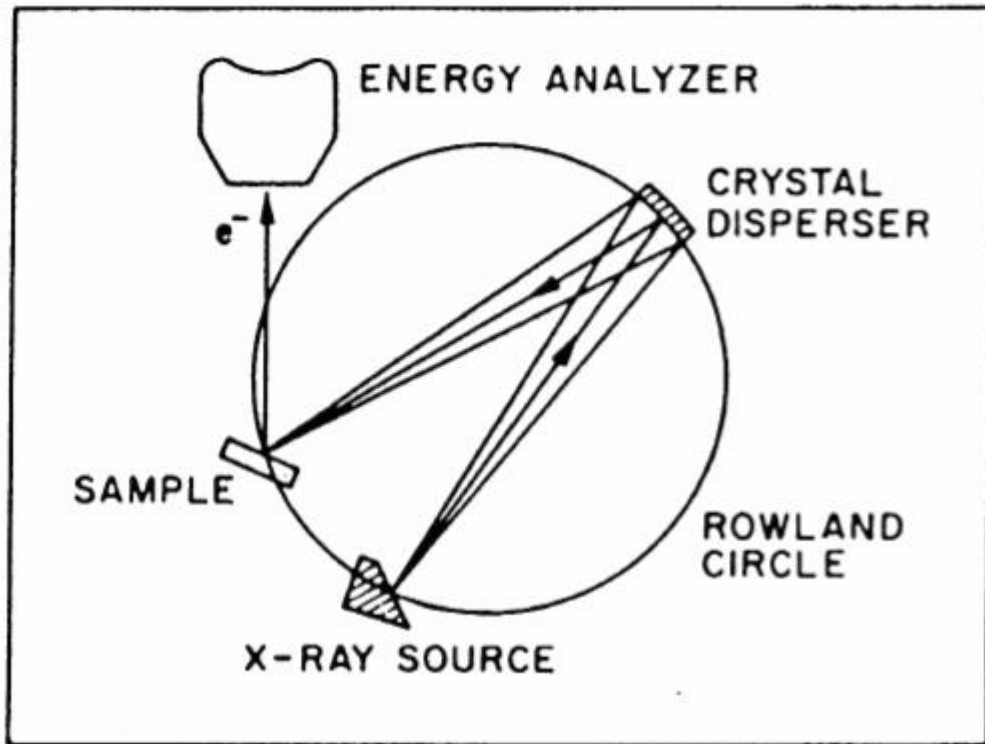
$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (I.2)$$

cu  $n$  = ordinul de difracție;  $\lambda$  = lungimea de undă;  $d$  = distanța dintre planele cristaline;  $\theta$  = unghiul de incidență față de planul cristalin.

Aplicarea legii Bragg la geometria unui instrument XPS se exemplifică în **Fig.I.7**

- cristalul de cuarț ( $d = 0.425$  nm) este plasat pe suprafața unui cerc Rowland, fiind astfel realizat încât suprafața sa să urmeze riguros curbura cercului.
- Sursa de raze X este plasată într-un alt punct al cercului.
- Fotonii de  $\lambda$  dat (pt.  $AlK_{\alpha}$   $\lambda=0.83$  nm) vor fi focalizați într-un al treilea punct pe cerc (sub un unghi  $\theta = 78.5^\circ$  cf. ecuației (I.2)) acolo unde se va plasa proba.
- Pentru a obține o lărgime a liniei monocromatizate sub cea a lărgimii naturale a liniei  $K_{\alpha}$  (în jurul valorii 0.4 eV) fasciculul de electroni incident pe anod trebuie el însuși să fie foarte bine focalizat.





**Fig.1.7** Diagrama schematică a metodei de monocromatizare pe cercul Rowland.

Monocromatorul selectează numai o mică parte din linia totală  $K_{\alpha}$ . De aceea fluxul de fotoni, la aceeași putere disipată, este considerabil mai mic decât în cazul sursei ne-monocromatizate (pentru anodul de Al cu un factor de 40). Totuși, apar **avantaje** clare:

- **fondul de radiație substanțial îndepărtat**
- **absența sateliților**
- **rezoluție energetică și spațială excelente.**

### **A3). Radiatia Sincrotron**

Sursele discrete de raze X moi ( $Al K_{\alpha}$  și  $MgK_{\alpha}$ ) chiar dacă sunt unanim acceptate în instrumentele comerciale XPS au limitări:

- secțiunile de foto-ionizare (dependente de energie) prezintă valori apropiate de maxim pentru un anumit grup de nivele, dar și valori apropiate de minim pentru alte grupuri de nivele.
- intensitățile acestor surse mai ales după monocromatizare sunt, totuși, reduse.

Există o sursă de radiații care depășește aceste limitări: **radiatia sincrotron**.

Unul din principiile electrodinamicii afirmă că o particulă încărcată accelerată sau decelerată emite radiație cu spectru continuu ( $\lambda$  variază continuu). Astfel, dacă electronii sunt accelerați într-un tor circular cu raza de ordinul metrilor la energii în domeniul GeV (viteze relativiste) și curenți în domeniul Amperului atunci aceștia emit radiație electromagnetică cu spectru continuu a cărei intensitate este proporțională cu raza și invers proporțională cu  $(eV)^3$ . Lungimea de undă la intensitate maximă este în domeniul (0.1 - 0.5) nm adică energiile disponibile acoperă plaja (100 - 10.000) eV și intensități cu 2 - 3 ordine de mărime mai mari decât în cazul surselor discrete. Rezultă că chiar după monocromatizare rămâne un flux intens de fotoni pe țintă, iar la energii mici sensibilitatea la suprafață crește apreciabil (la energii de  $\sim 100$  eV adâncimea de scăpare a electronului este de  $\sim 4\text{\AA}$ ). Rezultă că un experiment XPS montat la o extensie a unui sincrotron oferă avantaje apreciabile putându-se atinge limitele fizico-chimice și tehnologice ale metodei.

#### **A4). Sensibilitatea metodei**

Se consideră că sensibilitatea metodelor ESCA - Auger se află în domeniul  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  dintr-un monostrat. Aceasta nu este însă aceeași pentru întreg Sistemul Periodic. Vom da un **exemplu** care va dovedi că limita sensibilității ESCA este chiar mai bună. Molecula de **Vitamina B<sub>12</sub>** conține un atom de Co între 180 atomi ai altor elemente. Astfel, un strat de 50Å de vitamina B<sub>12</sub> conține doar câțiva atomi de Co, și totuși, spectrul ESCA îi pune în evidență.

Totuși, principalii contaminanți ai suprafeței C, O, N sunt detectați în limita a  $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  dintr-un monostrat prin metodele ESCA - Auger.

Rezultă că se impun mari precauții în ceea ce privește afirmația că o suprafață este "curată". Dacă definim gradul de curățenie folosind metodele ESCA - Auger ne așteptăm ca ceea ce se află sub limita  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  / monostrat de contaminanți să rămână sub pragul de detecție, dar dacă folosim metoda SIMS în același scop atunci ne putem aștepta la o limită mult mai bună de detecție ( $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  dintr-un monostrat). Trebuie însă să subliniem faptul că metoda SIMS este distructivă în timp ce ESCA este o metodă nedistructivă de investigare a suprafețelor.

## **B). CONCEPTE FUNDAMENTALE.**

### **B1). Spectrul de fotoelectroni**

#### **- Definitia energiei**

În metoda XPS se analizează energia cinetică a electronilor emisi de suprafața unei probe ce este iradiată cu fotoni de energie  $h\nu$ . Legea de conservare a energiei ce guvernează acest proces se scrie:

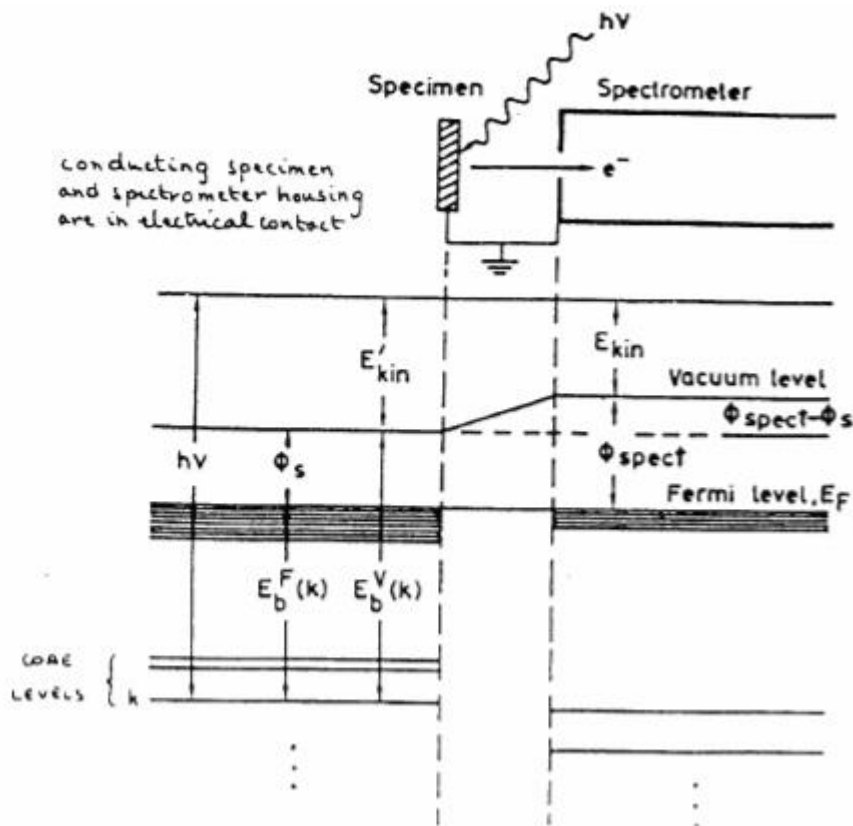
$$h\nu + E_{\text{tot}}^i = E_{\text{kin}} + E_{\text{tot}}^f \quad (1.3)$$

unde:

- .  $E_{\text{tot}}^i$  este energia totală a stării inițiale a atomului țintă.
- .  $E_{\text{kin}}$  este energia cinetică a fotoelectronului emis.
- .  $E_{\text{tot}}^f$  este energia totală finală a sistemului după emisia unui electron legat.

Din ec. (1.1) :  $E'_B = E_{\text{tot}}^f - E_{\text{tot}}^i = h\nu - E_{\text{kin}}$  (1.4)

unde  $E'_B$  este energia de legătură a electronului măsurată față de nivelul Fermi al probei. Totuși, energia cinetică a fotoelectronului este măsurată în interiorul spectrometrului (analizorul după energii) (***Fig.1.8***), care fiind legat la același potențial cu proba, își aliniază nivelele Fermi.

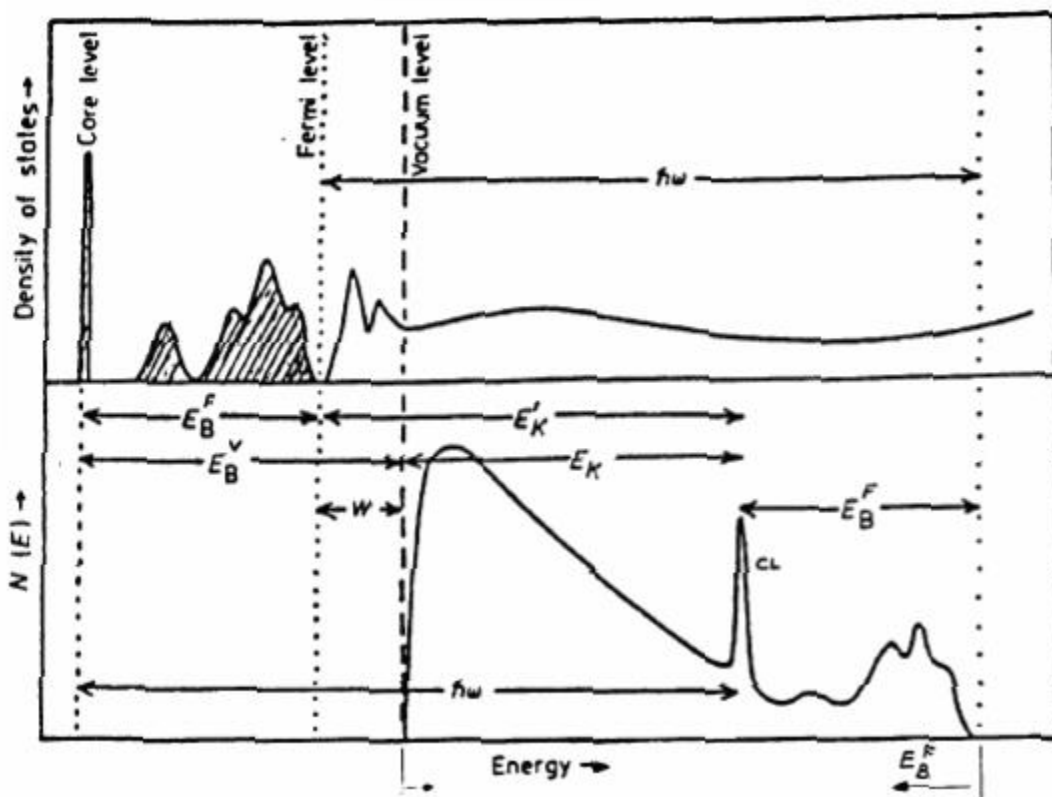


**Fig.1.8** Diagrama schematică a unui experiment XPS cu schema de nivele a țintei și spectrometrului.

Schema din **Fig.1.8** reprezintă esența atât a procesului de fotoemisie cât și a montajului experimental XPS. Legea conservării energiei se rescrie astfel:

$$h\nu = E_B^F + E_{\text{kin}} + \Phi_{\text{spec}} \quad (1.5)$$

Prin urmare, cunoscînd energia fotonului incident,  $h\nu$ , măsurînd experimental energia cinetică a fotoelectronului emis,  $E_{\text{kin}}$ , și evaluînd lucrul de extracție al spectrometrului putem determina energia de legătură a electronului legat în atomul țintă măsurată față de nivelul Fermi. Aceasta conduce la **identificarea fiecărei specii atomice** din Sistemul Periodic prezentă pe suprafața probei precum și a **legăturii chimice** în care se află. **Fig.1.9** ilustrează spectrul tipic de fotoelectroni obținut într-un experiment XPS ce oglindește structura de stări a atomului țintă “convolutată” cu limitările impuse de experiment.



**Fig.1.9** Spectrul tipic de fotoelectroni într-un experiment XPS.

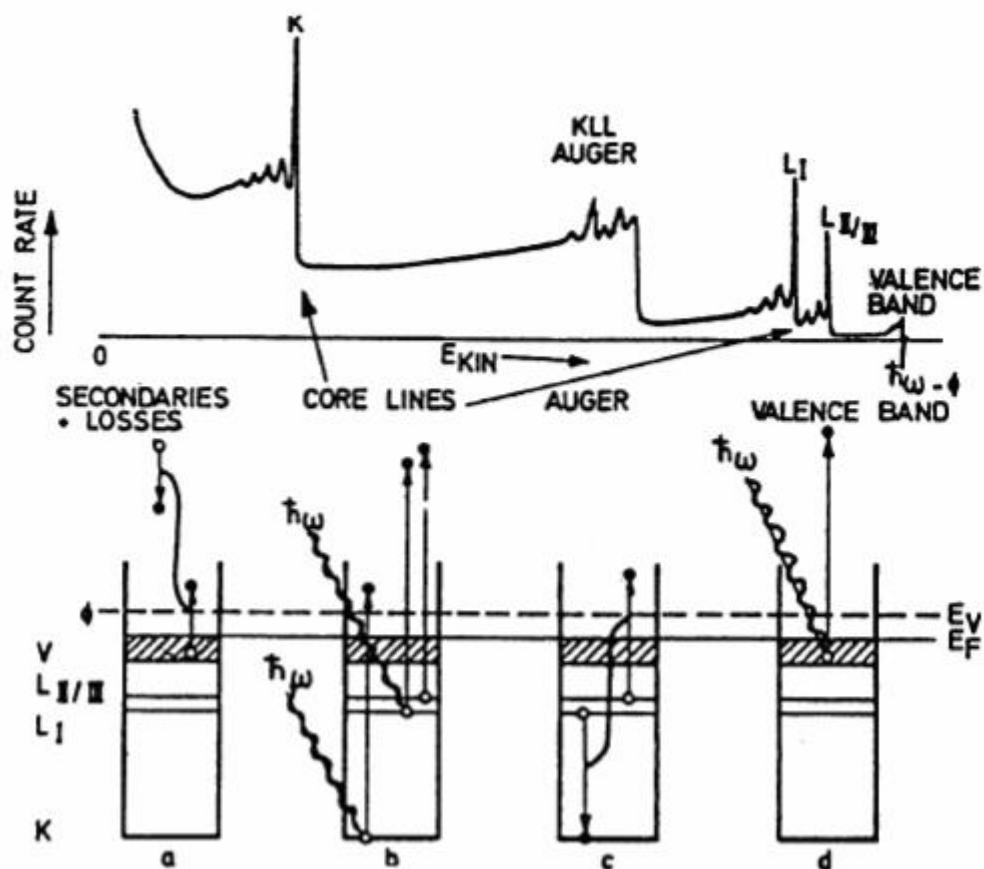
Astfel, nivelele energetice discrete apar suprapuse peste radiatia de frinare (bremsstrahlung), iar structura fină a densității de stări din banda de valentă (B.V.) este atenuată de rezolutia energetică finită a spectrometrului. Banda de conductie (între nivelul Fermi și nivelul Vidului) este inaccesibilă metodei XPS.

### **B1.1). Structura primară a spectrelor**

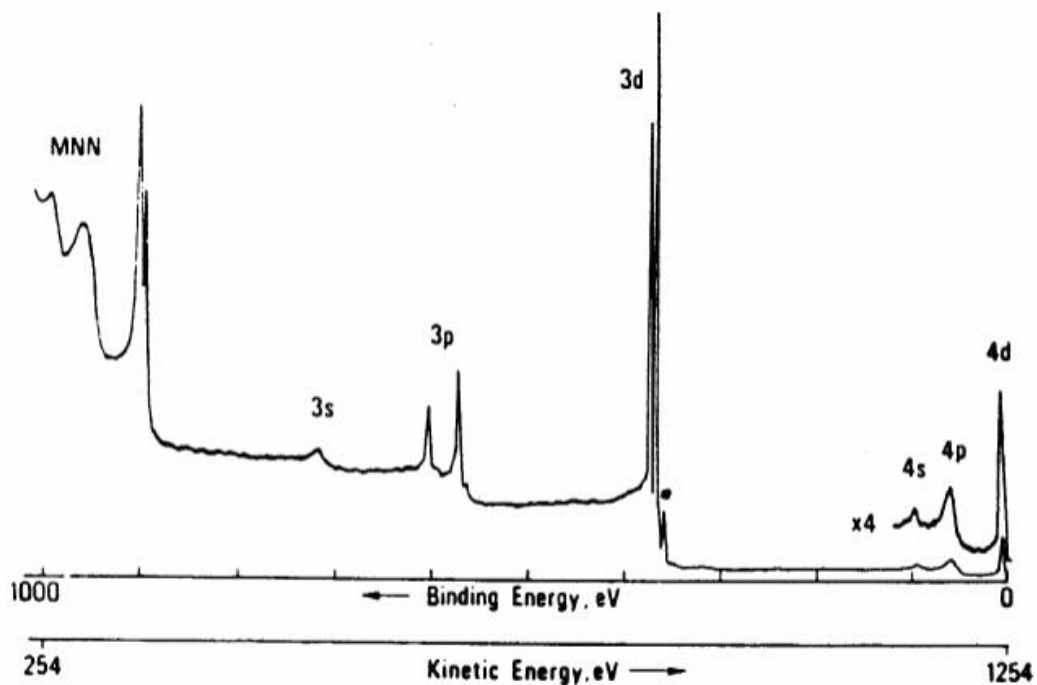
**Fig.1.10** ilustrează "structura primară" a unui spectru XPS tipic evidențiind tranzițiile caracteristice cât și mecanismele de excitare a acestora.

Se observă că la incidenta fotonului  $h\nu$  pe atomul țintă sunt excitate **nivele atomice** discrete, **electroni din B.V.** precum și **electroni Auger**. Aceștia sunt emisi ca urmare a tranziției unui electron dintr-o pătură superioară (**L**) în vacanța creată de fotonul incident într-o pătură mai adâncă (**K**), energia ce trebuie emisă fiind redistribuită pe un alt electron (**L**) emis cu o energie cinetică caracteristică.

Notatia **KLL** a tranziției Auger de mai sus este evidentă (detalii în Cap.II)



**Fig.I.10** Moduri de excitare - dezexcitare la impactul unui foton pe țintă.



**Fig.I.11** Spectrul XPS carateristic Ag excitat cu  $MgK_{\alpha}$ .

Vom mai sublinia că energia cinetică a electronilor Auger este independentă de energia fotonului incident. **Fig.I.11** prezintă spectrul XPS al suprafeței unei tinte de Ag curate excitat cu radiația  $Mg K_{\alpha}$  (1254 eV).

Abscisa apare atât în energia de legătură a fotoelectronilor emisi cât și în energia cinetică a acestora cf. ec. (1.5). Această ecuație presupune că procesul de fotoemisie este elastic. În realitate procesul este inelastic avînd loc pierderi energetice ale fotoelectronului emis pînă la detectia sa de către analizor. Acest mecanism conduce la apariția unei “**structuri secundare**” a spectrului XPS ce va fi analizată în paragraful următor. Pentru moment este suficient să observăm că fondul de radiație pe care se suprapun picurile caracteristice în partea de energie cinetică joasă a spectrului se datorează pierderilor energetice în interiorul solidului în timp ce radiația de frînare (Bremsstrahlung) domină fondul în partea de energie cinetică înaltă (energie de legătură joasă). Să analizăm pe rînd cele **trei structuri** principale ce apar în spectrul de fotoelectroni XPS.

### **1. Nivelele atomice.**

Structura de nivele din **Fig.I.11** este o reflectare directă a structurii electronice a atomului de Ag. Prin urmare, în **spectrele XPS** vom regăsi toată **structura de nivele**<sup>10</sup> a atomilor din Tabelul Periodic ce pot fi excitate cu cele două tipuri de radiație ( $Al K_{\alpha}$ -1486.6 eV și  $Mg K_{\alpha}$  - 1253.6 eV) împreună cu **regularitățile** pe care acestea le prezintă.

Nomenclatura folosită în spectroscopia XPS pentru aceste nivele este detaliată în **Anexa I**, care poate fi citită cu folos în această fază a cărții.

Energia radiației  $Mg K_{\alpha}$  este suficientă pentru a excita stări pînă la nivelul 3s. Se observă din spectru că nivelele atomice au **intensități** și **lărgimi variabile** și că, exceptînd stările s, toate celelalte nivele sunt **dubleti**.

#### **. Intensitățile relative.**

Parametrul de bază ce guvernează intensitățile relative ale picurilor XPS (măsurate prin ariile de sub picuri) este **secțiunea eficace de efect fotoelectric**,  $\alpha$ . Valorile parametrului  $\alpha$  au fost calculate de Scofield.<sup>11</sup> Variații în energia radiației

incidente afectează secțiunile, dar interschimbarea între cele două surse uzuale în XPS are un efect neglijabil asupra **secțiunilor relative de fotoemisie**.

Funcția de transmisie a spectrometrului depinzând de energia electronului analizat aduce o corecție importantă ce va fi tratată în Cap.II.

### . Lărgimea picurilor

Lărgimea picului (FWHH),  $\Delta E$ , reprezintă convoluția câtorva contribuții:

$$\Delta E = (\Delta E_n^2 + \Delta E_p^2 + \Delta E_a^2)^{1/2} \quad (I.6)$$

unde :  $\Delta E_n$  este lărgimea naturală a nivelului atomic,  $\Delta E_p$  este lărgimea liniei caracteristice a radiației incidente, iar  $\Delta E_a$  este rezoluția energetică a analizorului.

Ecuatia (I.6) presupune că toate componentele sunt Gaussiene.

Lărgimea naturală a liniei este dată de principiul de incertitudine Heisenberg:

$$\Gamma = h / \tau = 4.1 \times 10^{-15} / \tau \quad (\text{eV}) \quad (I.7)$$

Nivelele cele mai înguste (ex. nivelele 3d ale Ag) au timpi de viață în domeniul  $10^{-14} - 10^{-13}$  s (lărgimi în domeniul zecimilor de eV) în timp ce cele mai largi (ex. nivelul 3s al Ag) au  $\tau \sim 10^{-15}$  s (lărgimi în domeniul eV).

Timpii de viață în stare excitată sunt determinați de procesele ce au loc după fotoemisie în care energia în exces a ionului este disipată prin diverse moduri de dezexcitare. Competiția este, în principal, între modul de dezexcitare radiativ (emisia razelor X de fluorescență) și modul de dezexcitare neradiativ (de tip Auger) ce va fi tratat în detaliu în Cap.II. Subliniem că lărgimile principalelor linii ale elementelor usoare (1s, 2p) cresc sistematic cu creșterea numărului atomic. În adevăr, creșterea densității de stări în B.V. conduce la creșterea probabilității proceselor Auger și, în consecință, la scăderea timpului de viață al vacanței create în pătura interioară (scade  $\tau$ , crește  $\Gamma$ ).

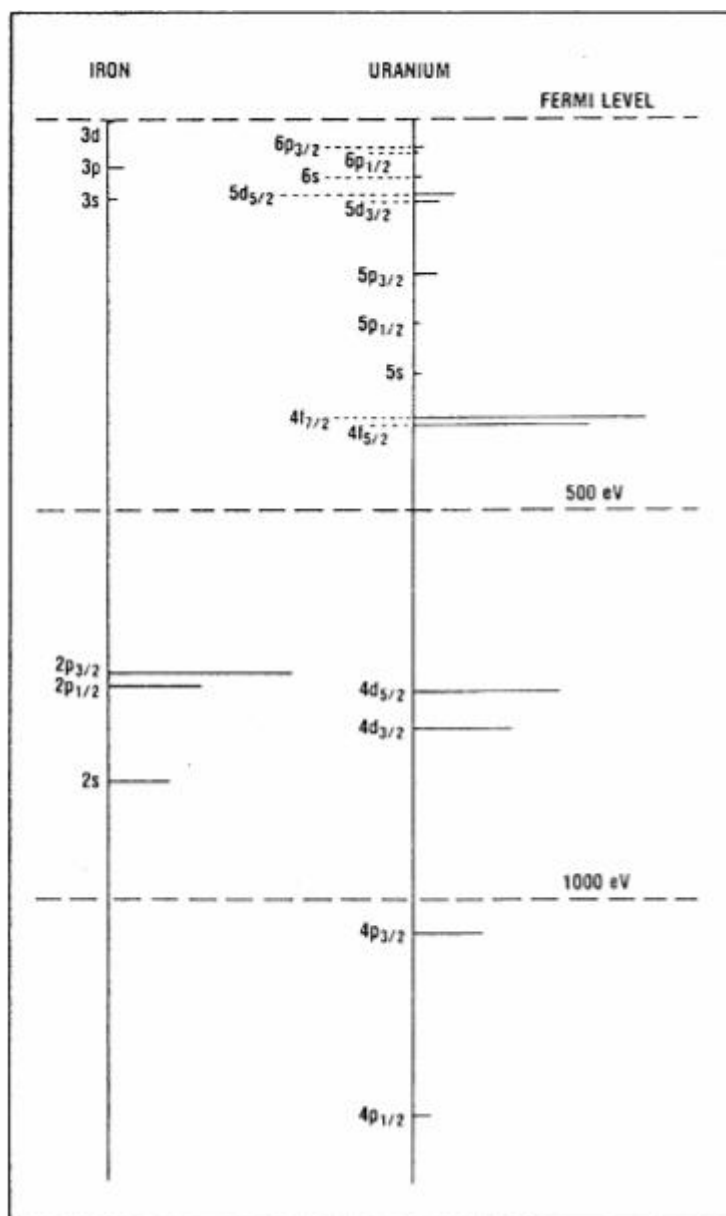
. **Dubleții** liniilor XPS apar ca urmare a cuplajului spin - orbită ( $j - j$ ) ce va fi detaliat în Anexa I. Două stări posibile, caracterizate prin numărul cuantic principal ( $j = l \pm s$ ) apar atunci când  $l > 0$ . Diferența energetică a celor două stări,  $\Delta E_j$ , reflectă starea paralelă sau antiparalelă a vectorilor moment cinetic orbital și de spin a electronului rămas și poartă numele de despărțire spin - orbită. În spectre se observă o creștere sistematică a acestei mărimi cu  $Z$  pentru o subpătură dată ( $n, l = \text{const.}$ ) și o creștere cu descreșterea lui  $l$  pentru  $n = \text{const.}$  (în spectrul Ag se



observă că desplicarea  $3p > 3d$ ). Intensitățile relative ale dubletilor sunt date de degenerarea corespunzătoare ( $2j+1$ ). Nomenclatura dubletilor spin-orbită ( $nlj$ ) și raportul ariilor sunt date în Tabelul 2.

**Tabelul 2. Parametrii desplicării spin - orbită.**

Nivelul	j	Raportul ariilor
s	1/2	-
p	1/2, 3/2	1/2
d	3/2, 5/2	2/3
f	5/2, 7/2	3/4



**Fig.I.12** Schema de nivele atomice , accesibile XPS, ale Fe(Z=26) si U(Z=92).

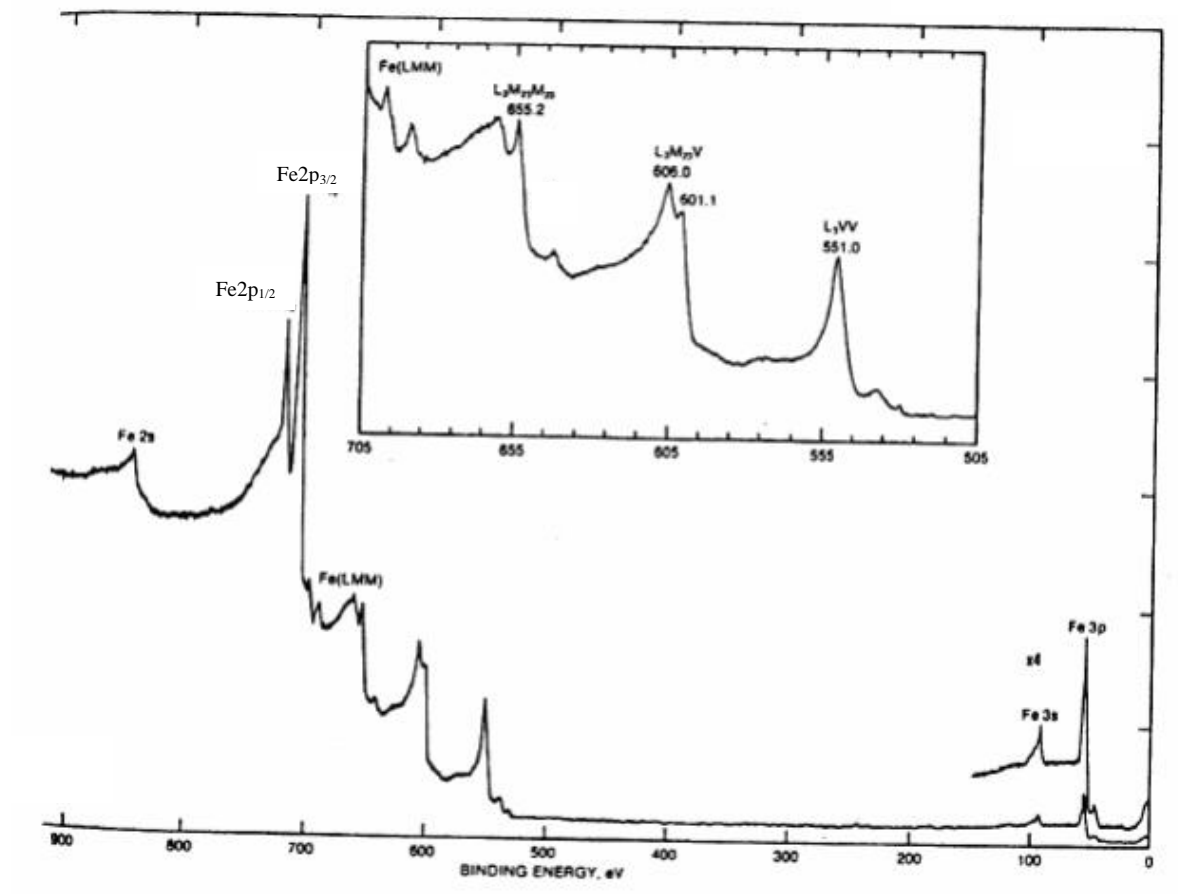
**Tranzițiile XPS de tip s, p, d, f “acoperă” tot tabelul periodic** ele fiind cele mai proeminente si responsabile de **structura primară** a spectrelor XPS.

Cunoasterea raportului intensităților relative în cazul dubletilor va reprezenta o importantă “constrângere” în prelucrarea datelor experimentale (vezi **Capitolul F**).

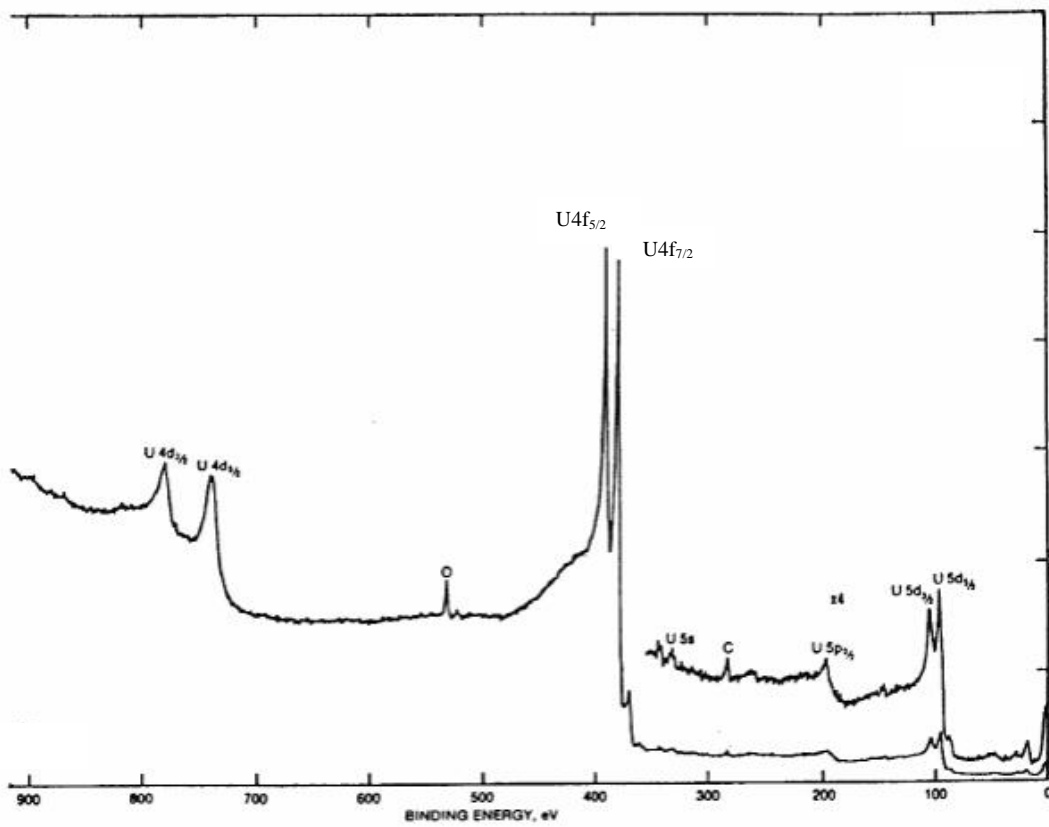
Datele teoretice continute în Tabelul 2 sunt exemplificate în **Fig.I.12, 13a,b** care ilustrează diagramele nivelelor energetice ale Fe(Z =26) si U(Z =92) si, respectiv, spectrele experimentale XPS ale acestor elemente.

## **2. Nivelele din B.V.**

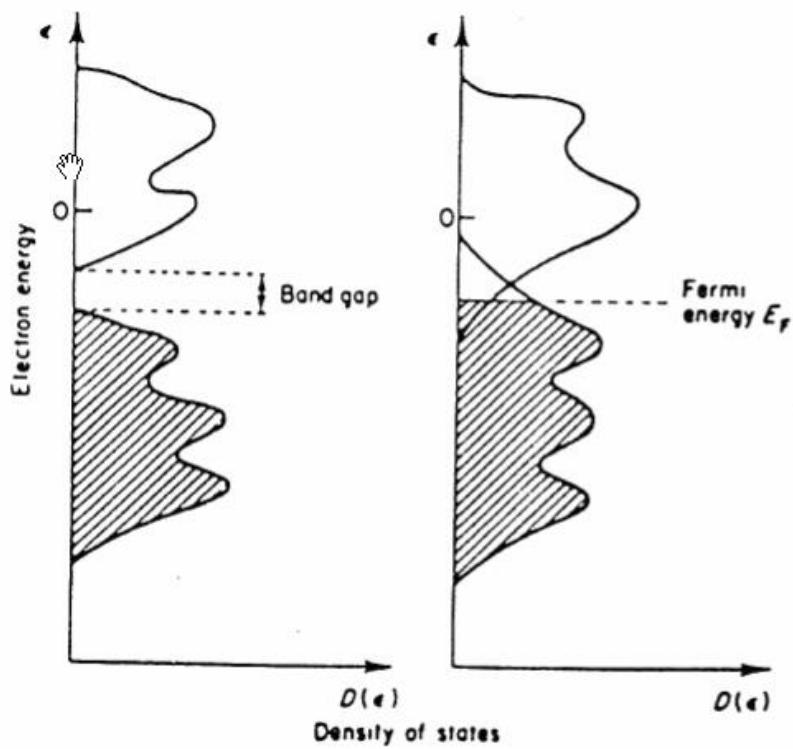
Nivelele din B.V. sunt acele nivele de joasă energie (0 - 20 eV) ocupate cu electroni ce aparțin orbitalilor de legătură sau de-localizati. Spectrul XPS corespunzător constă dintr-o grupare de nivele foarte apropiate energetic dînd nastere unei structuri de bandă. Se pot distinge două situatii extreme corespunzătoare izolatorilor si conductorilor ( **Fig.I.14**).



**Fig. I.13a** Spectrul de fotoelectroni (XPS) caracteristic Fe.



**Fig.I.13b** Spectrul de fotoelectroni (XPS) caracteristic Uraniului.



**Fig.I.14** Densitatea schematică de stări pentru (a) izolator si (b) metal.

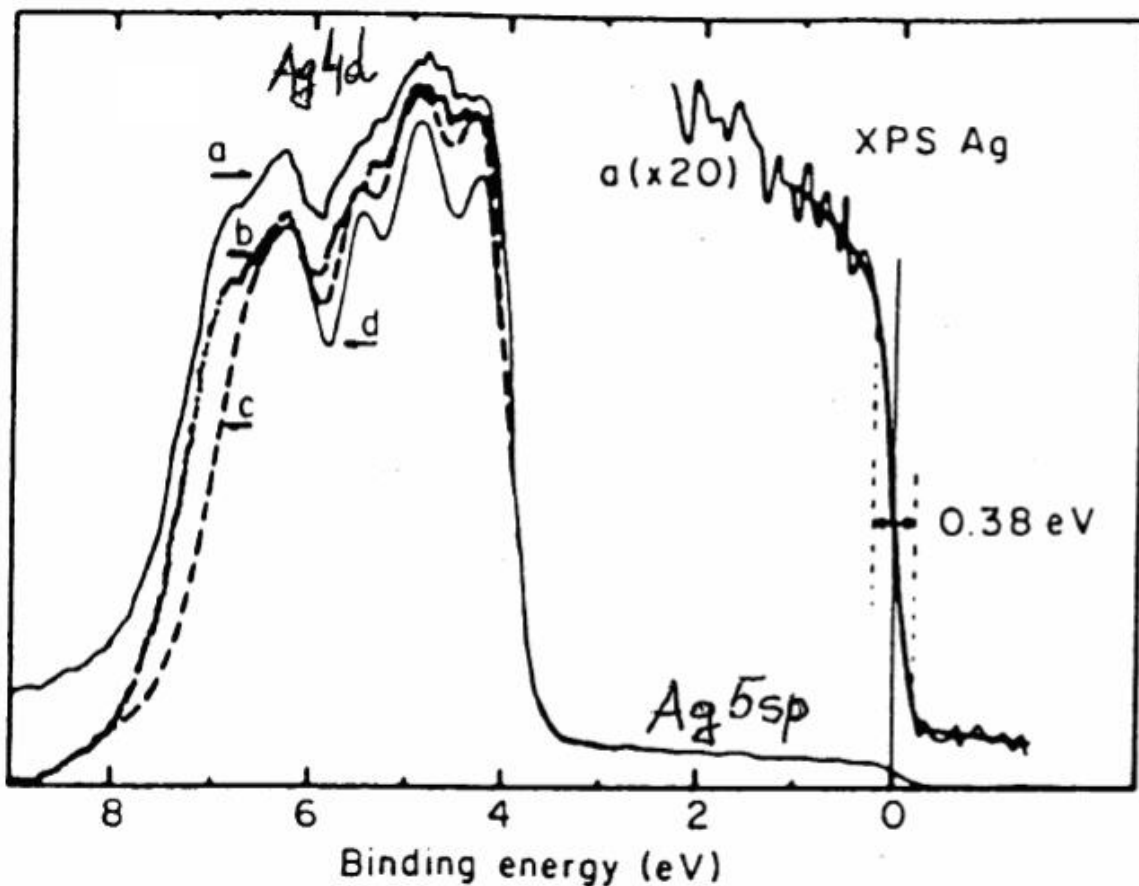
Aceasta ilustrează densitatea de stări (DoS) (per unitate de energie și unitate de volum) în cele două cazuri. În cazul izolatoarelor B.V. (ocupată) este separată de B.C. (ne-ocupată), în timp ce în cazul conductorilor aceste benzi se suprapun, nivelul energetic cel mai înalt fiind denumit nivelul Fermi ( $E_F$ ). Să observăm că  $E_F$  nu este adevărată originea a scalei energetice la care cel mai adesea se raportează energiile de legătură. Adevăratul zero este nivelul vidului ( $E_V$ ), și, într-o primă aproximație, există relația :

$$E_F - E_V = \Phi \quad (1.8)$$

unde  $\Phi$  este lucrul de extracție al materialului.

În **Fig.I.11** picul "4d" reprezintă spectrul B.V. care este dominat de stările 4d.

Acelasi spectru, dar de înaltă rezoluție este prezentat în **Fig.I.15**. Se observă că spectrul prezintă o structură de bandă cu o cădere abruptă a DoS la nivelul Fermi.



**Fig.I.15** Spectrul XPS al B.V. a Ag. a), b) - experimental - ; c), d) - teoretic -

Sectiunile eficace de fotoemisie din B.V. sunt mult mai mici decât cele corespunzătoare stărilor legate discrete. De aceea intensitatea spectrului XPS din

B.V. este redusă ceea ce trebuie compensat prin creșterea timpului de achiziție a spectrului avînd însă grijă ca proba să nu se contamineze semnificativ chiar din gazul rezidual. Orice contaminare a suprafeței se simte cel mai pregnant în B.V. drept care grija pentru a lucra în vid ultra-înalt ( $10^{-10}$  Tor) va fi maximă.

Deși această parte a spectrului XPS nu va fi tratată în detaliu în această carte, totuși trebuie să subliniem că **studiul detaliat al B.V.** aduce informații pretioase în investigarea suprafețelor curate și acoperite ale aliajelor, materialelor electronice avansate, compusilor intermetalici, catalizatori, etc. În adevăr, electronii de valență sunt mai sensibili la schimbările ce au loc în starea chimică ei participînd direct la legătura chimică. Recomandăm excelenta lucrare a lui Josep Alay<sup>12</sup> în acest domeniu și referințele cuprinse în aceasta.

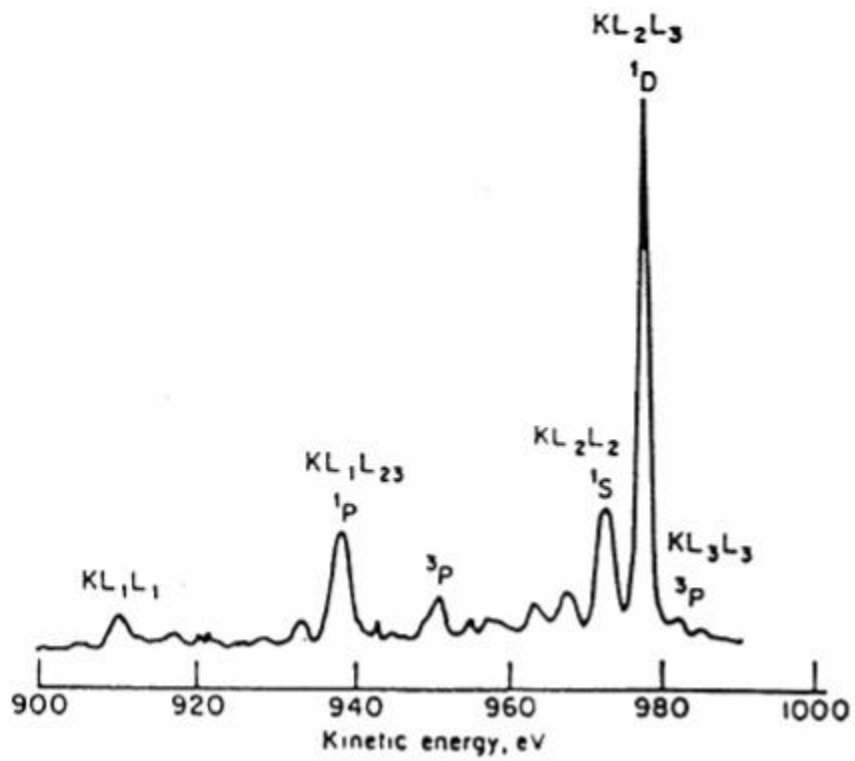
### **3. Serii Auger.**

Asa cum se va vedea în Cap. II mecanismul de dezexcitare dominant al ionilor rămași în stare excitată după emisia unui fotoelectron este emisia neradiativă Auger (afirmația este valabilă pentru excitații ale păturilor electronice nu prea adînci cum este cazul excitației în XPS). Fiind intense, tranzițiile Auger generează picuri proeminente în spectrul de “fotoelectroni” XPS. Nomenclatura tranzițiilor Auger a fost amintită anterior și va fi descrisă în detaliu în Cap.II. În spectrele XPS se pot distinge patru serii principale Auger:

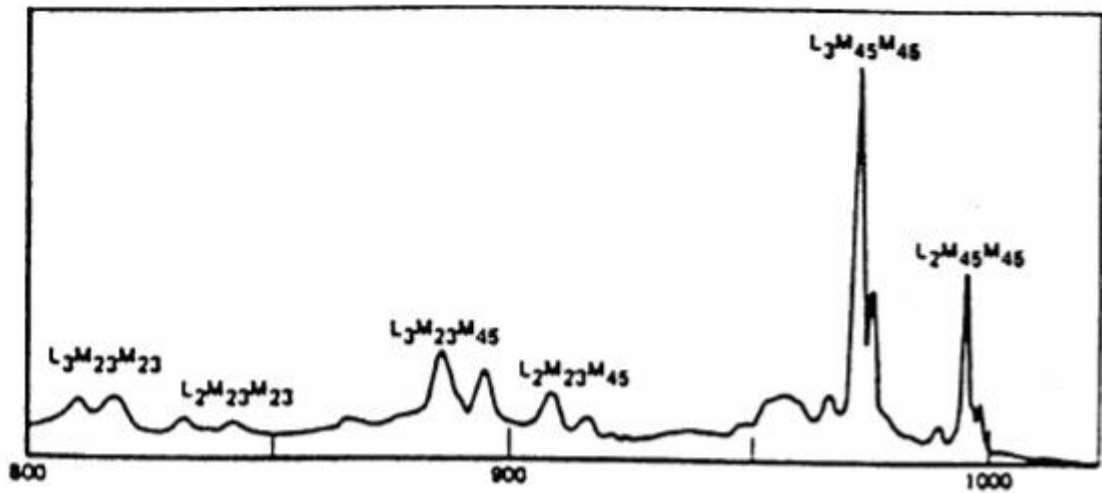
1).Seria KLL pentru elementele cuprinse între B (Z=3) și Na (Z=11) cu tranziția cea mai intensă  $KL_2L_3$  (**Fig.I.16**).

2).Seria LMM începe cu S (Z=16) și continuă pînă la Ge(Z=32) cînd se folosește Mg  $K_{\alpha}$  sau pînă la Se (Z=34) cînd se folosește Al  $K_{\alpha}$ . Această serie este foarte complexă întrucît ionizarea inițială în  $L_2$  sau  $L_3$  conduce la tranziții implicînd nivelele  $M_{23}$  sau  $M_{45}$ . Intensitățile relative ale acestor tranziții se modifică cu Z.

3).Seria MNN poate fi împărțită în două: seria  $M_{45}N_{45}N_{45}$ , care începe cu Mo(Z=42) și se continuă pînă la Nd (Z=60) accesibilă cu Mg  $K_{\alpha}$ . Apoi seria  $M_{45}N_{67}N_{67}$  accesibilă numai cu fotoni de energie mai înaltă  $AgL_{\alpha}$  (2984 eV). Un spectru tipic MNN este ilustrat în **Fig.I.18**.

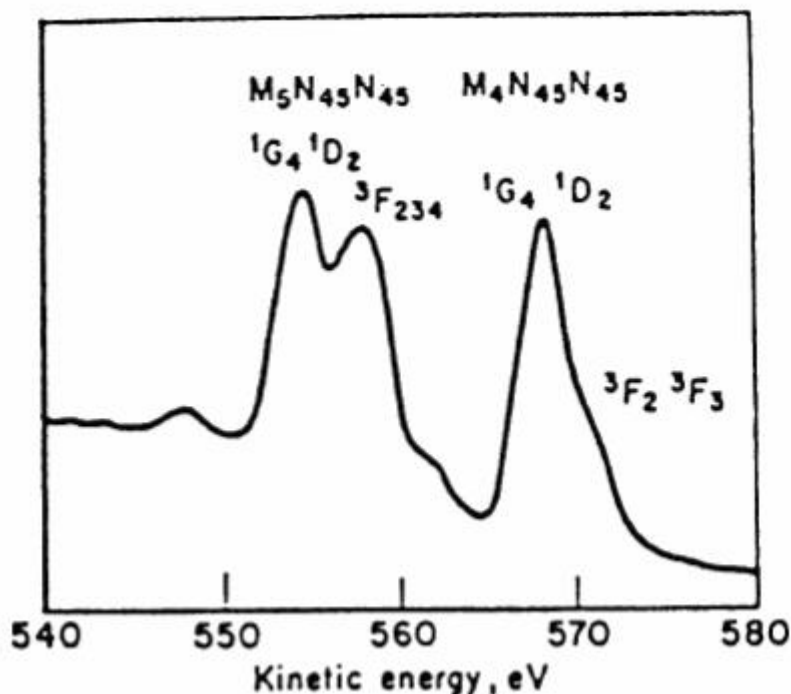


**Fig.I.16** Spectrul Auger KLL al vaporilor de Na.



**Fig.I.17** Spectrul Auger LMM al vaporilor de Zn.

Pozitiile principalelor tranzitii Auger pe scala energiilor de legătură (Binding Energies) sunt incluse în Ref.4.



**Fig.1.18** Spectrul Auger MNN al Cs din  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ .

În prima aproximatie (vezi Cap. II) energia cinetică a electronului Auger într-o tranziție XYZ este dată de :

$$\mathbf{KE_{XYZ} = BE_X - BE_Y - BE_Z} \quad \mathbf{(1.9)}$$

În contrast cu KE a fotoelectronului (ec.1.1), **KE a electronului Auger nu depinde de energia fotonului incident.** Dacă se comută între sursele Mg K și Al K toate picurile de fotoelectroni în spectrul XPS cu abscisa exprimată în KE se vor deplasa spre energii mai mari cu 233 eV (1486.6 eV - 1253.6 eV) în timp ce picurile Auger rămân pe loc. Atunci când spectrele XPS au abscisa în BE este valabilă afirmația inversă. Aceasta permite identificarea celor două tipuri de picuri în spectrele XPS. Să mai notăm ca drept consecință a ec. (1.9) faptul că la lărgimea picurilor Auger excitate cu radiație X nu contribuie lărgimea energetică a sursei. În prezent se folosește proprietatea radiației de frînare de a excita tranziții Auger putându-se obține intensități rezonabile într-un domeniu larg de energii, în cazul anodului de Al, dacă se folosește o fereastră de Be.

Wagner și Taylor<sup>13</sup> au explorat această posibilitate pentru un număr de 24 elemente având linii Auger cu KE în domeniul 1400 - 2200 eV.



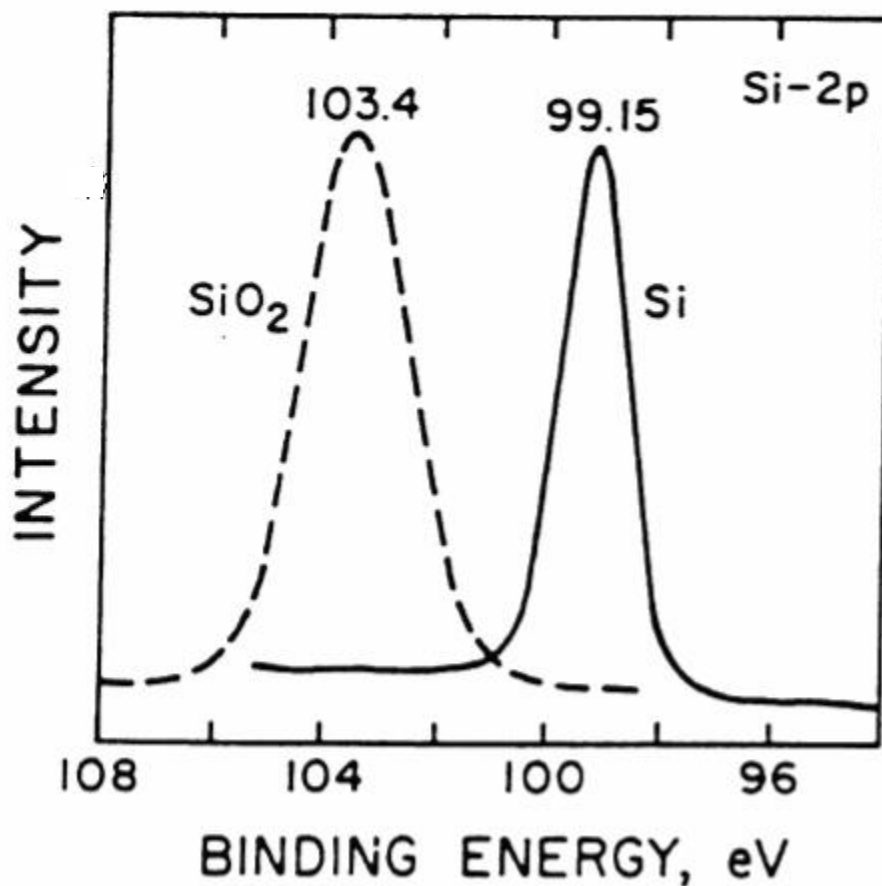
### B1.1.1) Informatii din structura primară

#### - Deplasările chimice ale nivelelor atomice.

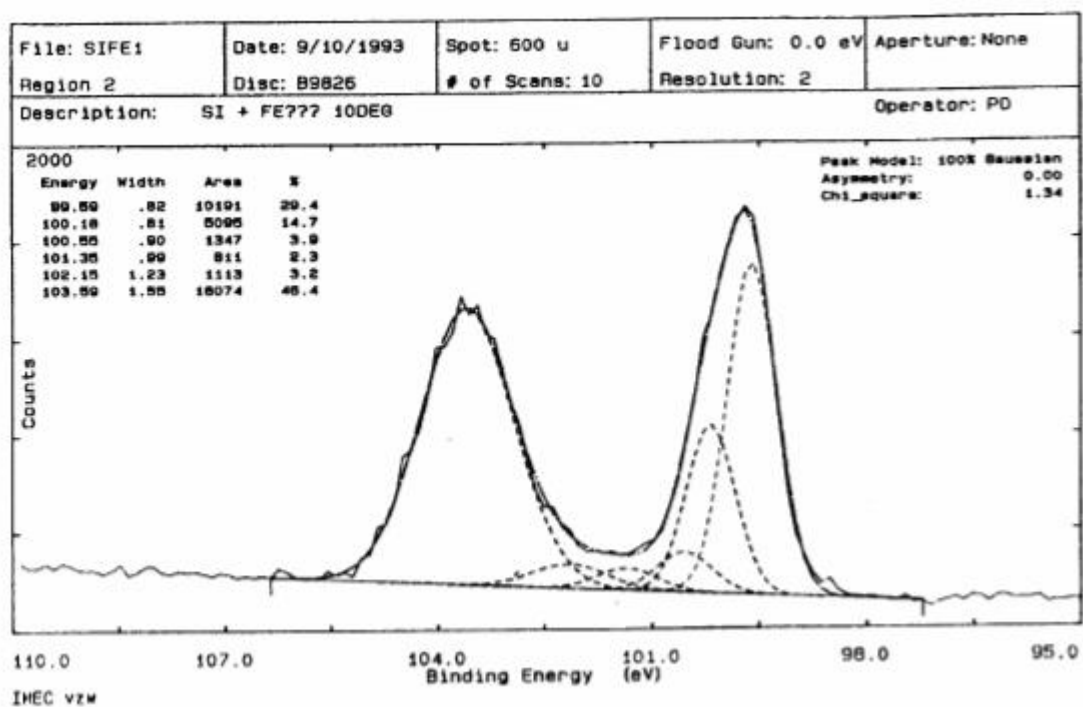
Atomii aceluiași element, dar în combinații chimice diferite, generează linii XPS cu energii de legătură diferite. Acest efect (ce apare și în RMN) este cunoscut sub numele de **deplasare chimică (chemical shift)**<sup>14</sup> și asigură metodei XPS o mare forță de penetrare în cele mai variate domenii ale cercetării științifice și tehnologice. **Fig.I.19 - 22** ilustrează prezenta acestui efect în combinații ale Siliciului, Carbonului și Azotului.

**Fig.I.19** prezintă linia 2p a Si elemental și în stare oxidată ( $\text{SiO}_2$ ). Se observă o deplasare chimică de 4.25 eV în energia de legătură (BE) a liniei 2p.

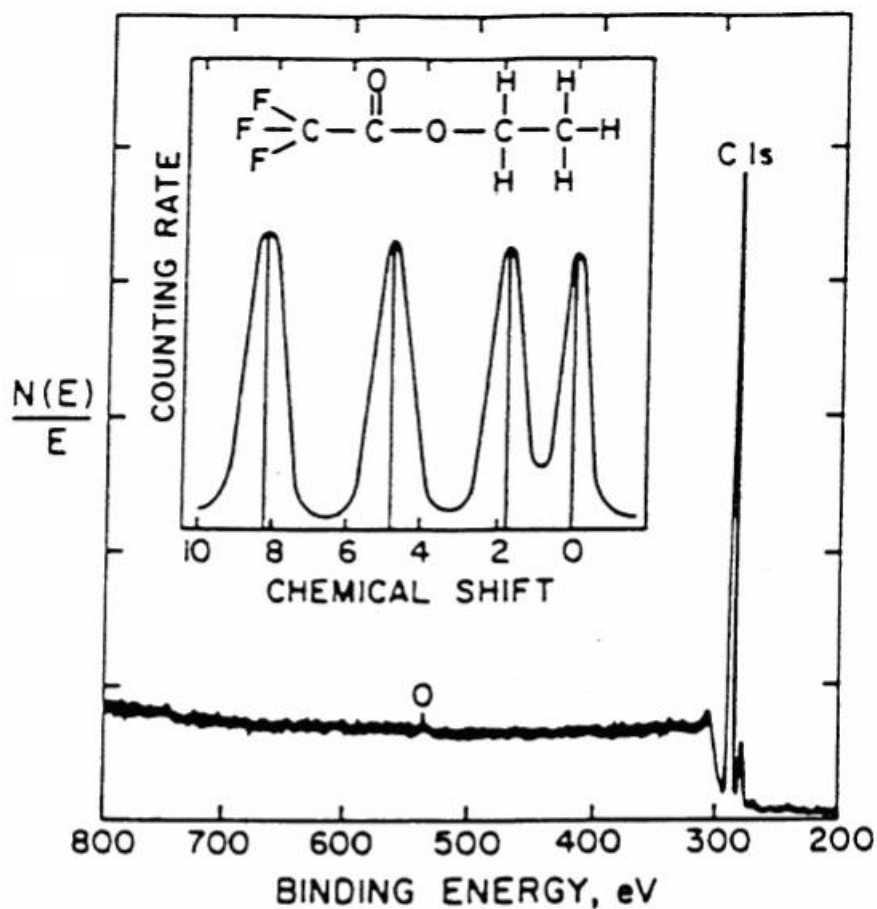
**Fig.I.20** prezintă aceeași linie a Si în care apar și suboxizii. Prin urmare, spectroscopia de înaltă rezoluție XPS oferă posibilitatea de a evidenția toate stările de oxidare ale Si(1+,.....,4+).



**Fig.I.19** Linia 2p a Si în stare elementală (Si) și în stare oxidată ( $\text{SiO}_2$ )



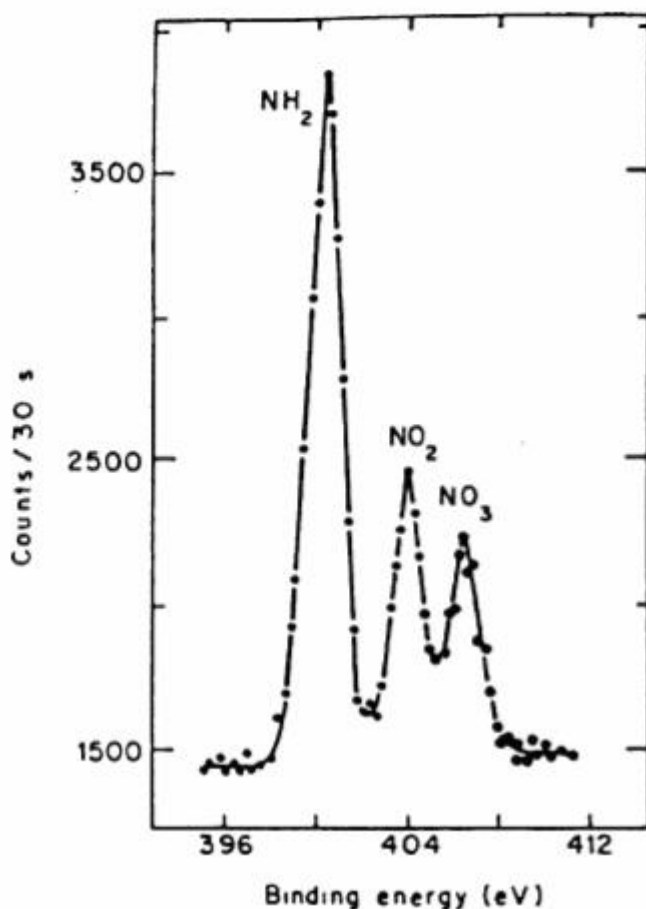
**Fig.1.20** Linia 2p a Si cu oxid nativ prezent pe suprafatã.



**Fig.1.21** Linia 1s a C în etil-trifluoracetat ( $C_4F_3O_2H_5$ ).

**Fig.I.21** prezintă deplasarea chimică a liniei 1s a carbonului în etil-trifluoracetat ( $C_4F_3O_2H_5$ ). Cele 4 linii ale carbonului corespund celor 4 atomi de carbon din moleculă. Deplasarea chimică a acestei linii , în cazul de mai sus, se întinde pe o plajă energetică de 8 eV.

**Fig.I.22** prezintă linia 1s a azotului în molecula  $[Co(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2(NO)_2]NO_3$ . Se observă o creștere a energiei de legătură cu creșterea numărului de oxidare a atomului de azot în moleculă.



**Fig.I.22** Linia 1s a N într-o moleculă complexă cu grupări NH<sub>2</sub> , NO<sub>2</sub> , NO<sub>3</sub>.

Neechivalenta atomilor aceluiasi element se datorează : diferentelor în starea de oxidare formală, diferentelor în înconjurarea chimică, locului ocupat în rețeaua solidului, etc. Baza fizică a efectului deplasării chimice poate fi ilustrată cu ajutorul modelului potentialului de sarcină<sup>4</sup> , care propune formula:

$$E_i = E_i^0 + kq_i + \sum q_j / r_{ij} \quad (I.10)$$

unde:  $E_i$  este energia de legătură a atomului "i",  $E_i^0$  este o energie de referință

( de ex.  $E_F$  ),  $q_i$  este sarcina electrică de pe atomul "i", iar ultimul termen al ecuatiei (I.10) reprezintă suma potentialelor în punctul "i" datorate "sarcinilor punctiforme" ale atomilor înconjurători "j".

Dacă presupunem atomul ca fiind o sferă cu sarcina de valență  $q_i$  distribuită pe suprafață, atunci potentialul în interiorul sferei este const. și egal cu  $q_i / r_v$ , unde  $r_v$  este raza medie a orbitalului de valență. Modificarea cu  $\Delta q_i$  a densității de sarcină în B.V. conduce la modificarea potentialului în interiorul sferei cu  $\Delta q_i / r_v$ . Astfel, BE a tuturor nivelelor atomice se va modifica cu această cantitate. Mai mult, cu creșterea lui  $r_v$  la același  $\Delta q_i$ , deplasarea chimică va scădea. În adevăr, se constată că pentru toate cazurile în care interacția între stările legate și de valență este slabă se observă că toate nivelele aceluiasi atom suferă aceeași deplasare chimică și că deplasările chimice ale compusilor echivalenți scad cu creșterea lui Z în coloana respectivă a Tabelului Periodic (adică cu creșterea lui  $r_v$ ).

Dacă notăm cu  $V_i$  ultimul termen al ec. (I.10) atunci sifitul în B.E. a unui nivel al atomului "i" în două combinații chimice diferite este:

$$E_i^1 - E_i^2 = k(q_i^1 - q_i^2) + (V_i^1 - V_i^2) \quad (I.11)$$

Primul termen ( $\Delta q_i$ ) arată că **energia de legătură crește cu scăderea densității de sarcină în B.V.** astfel că dacă atomul "i" transferă mai multă sarcină în compusul "2" decât în "1" atunci ecranarea pe care o "simte" un electron legat va fi mai mică și, în consecință, va crește atracția nucleară, deci energia de legătură. Prin urmare, un anumit nivel al atomului "i" va fi deplasat către energii de legătură mai mari în "2". **Fig.I.22** prezintă foarte clar tendința expusă mai sus, anume o creștere a energiei de legătură a nivelului 1s cu creșterea numărului de oxidare al atomului de azot. În cazul cînd starea de oxidare este aceeași, regula generală este că **energia de legătură crește cu creșterea electronegativității** (definită ca puterea de atragere a norului electronic) atomului sau grupului atasat atomului în cauză. Rationamentul de mai sus se menține și apelarea la **seria electronegativității Pauling: (F, O, Cl, N, Br, S, I, C, H, P)** se dovedește a fi fructuoasă în cazul interpretării calitative a majorității deplasărilor chimice în spectrele XPS. În Ref.4 găsim o compilare extensivă a sifiturilor chimice pentru majoritatea elementelor din Sistemul Periodic.

Al doilea termen al ec.(I.11) nu trebuie subestimat mai ales că are semn opus primului. În solidele moleculare atomii "j" sunt, în principal, atomii legați de atomul "i", dar în solidele ionice suma se extinde peste întreaga rețea; aceasta este strâns legată de energia Madelung a solidului motiv pentru care termenul  $V$  se numește potențialul Madelung. Modelul potențialului de sarcină (ec. I.10 și I.11) conține un număr de simplificări între care neglijarea efectelor de relaxare este cea mai importantă. Astfel, modelul nu ține seama de efectul de polarizare pe care vacanța creată în urma fotoemisiilor îl induce asupra electronilor atât intra-atomici (pe atomul "i") cât și extra-atomici (pe atomii "j"). Astfel, există posibilitatea ca starea electronică a atomului fotoionizat să fie diferită de cea a stării inițiale a acestuia (starea fundamentală). Totuși, interpretarea simplă a sifurilor chimice în BE bazată pe conceptul stării inițiale fundamentale se dovedește foarte folositoare, mai ales pentru solidele moleculare. Trebuie menționate în acest punct și **problemele** ce se mențin atât în măsurarea cât și în interpretarea sifurilor chimice.

Prima este cea a **nivelului de referință**. Energiile de legătură în fază gazoasă sunt valori absolute deoarece se raportează la energia absolută zero a nivelului vidului ( $E_v$ ). Nu același este cazul stării condensate.

Probele conductoare în contact electric cu spectrometrul își vor alinia nivelul Fermi cu acesta astfel că  $E_F$  va fi o energie de referință constantă definită ca  $BE=0$ .

Majoritatea probelor semiconductoare prezintă o conductivitate suficientă pentru ca, în urma contactului electric cu spectrometrul,  $E_F = 0$ . Energia nivelului Fermi,  $E_F$ , poate, în principiu, să ocupe orice poziție în banda interzisă (B.I.) (între B.V. și B.C.) astfel că orice deplasare a lui  $E_F$  va conduce la un sif egal al tuturor BE's.

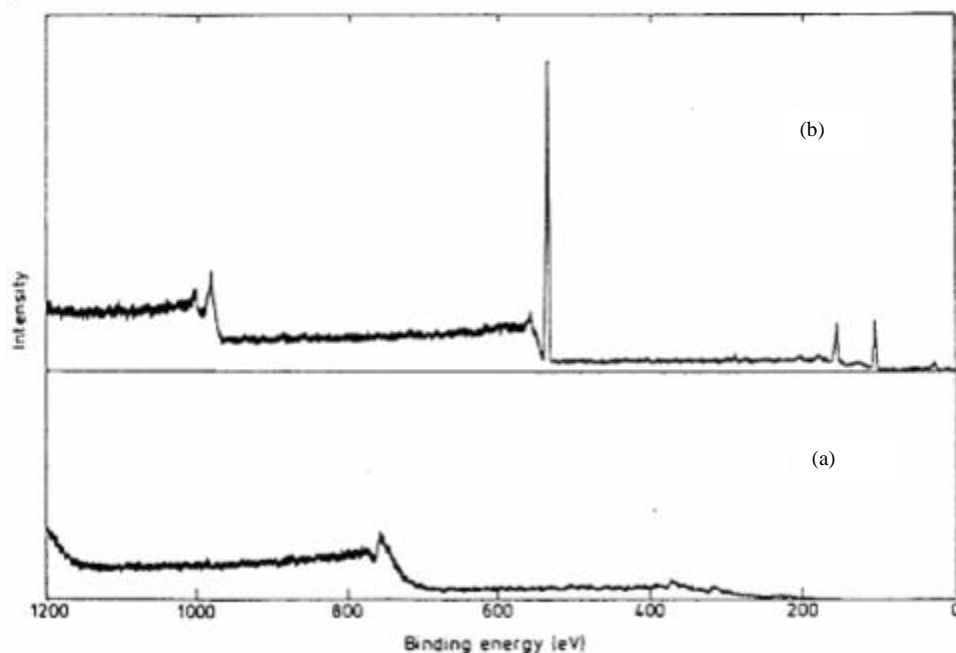
$E_F$  poate fi sifată prin doparea volumului sau a straturilor superficiale (ex. de tip n sau p), prin crearea stărilor de suprafață (ex. prin metalizare) sau prin crearea de defecte (ex. prin corodarea cu fascicule de ioni). Prin urmare, sifurile stărilor legate (BE's) în **spectrele semiconductorilor(S.C.)** trebuie interpretate cu grijă. Nivelul de referință reprezintă, încă, o problemă în următoarele tipuri de studii:

- a). Sifurile în sistemele fază gazoasă - fază condensată (ex. adsorbția moleculelor sau condensarea atomilor pe suprafețe).
- b). Creșterea clusterelor metalice pe suprafețe și alierea metalelor.
- c). Sifurile în BE's între atomii aparținând volumului și suprafeței în monocristale.

În astfel de studii ca și în cele ale S.C. interpretarea sifturilor chimice este complicată, dacă nu dominată, de **efecte ale stărilor finale**. Există, din fericire, o sinteză majoră a sifturilor în BE's incluzând și aceste aspecte precum și modele teoretice pentru interpretarea datelor experimentale în Ref.15.

Problema **izolatorilor** apare deseori în studii ESCA. Acestia acumulează o sarcină spațială<sup>16</sup>, de regulă pozitivă, în urma bombardamentului cu raze X. Există mai multe metode de a "scăpa" de acest efect nedorit, care sunt discutate detaliat în Ref 4. Problema fiind foarte importantă o vom rezuma și noi în acest punct.

În XPS sarcina pozitivă acumulată de probă în urma emisiei de electroni va face ca fotoelectronii emisi să piardă energie cinetică, deci picurile de fotoelectroni să apară la energii de legătură mai mari. În acest fel spectrul XPS al izolatorilor poate fi complet modificat prin deplasarea picurilor caracteristice la energii de legătură mai mari cât și prin distorsionarea formei acestora. **Fig.1.23a** ilustrează această afirmație pentru o probă de cuarț.

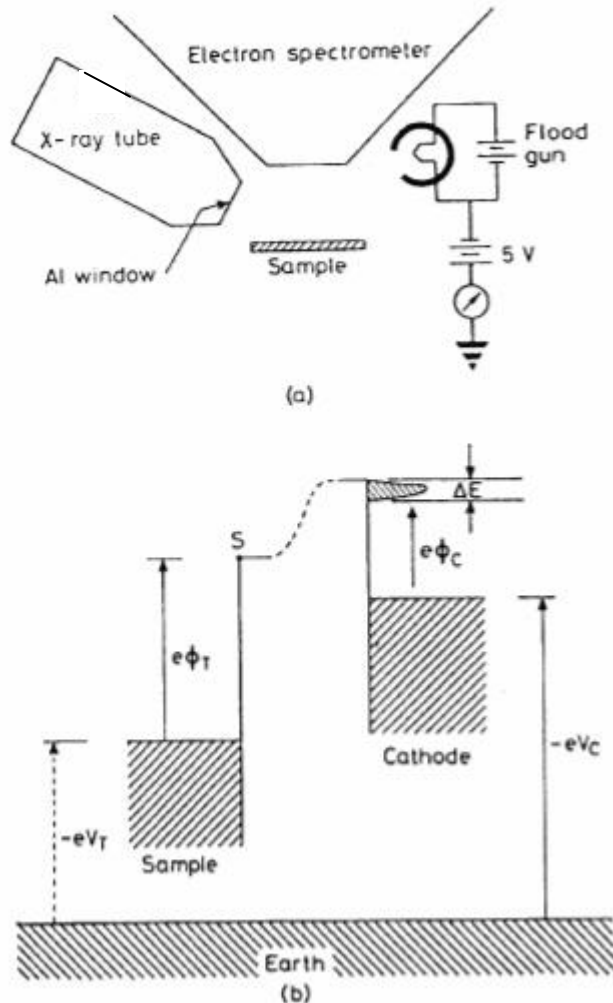


**Fig.1.23** Spectrul XPS al unei probe izolatoare de cuarț: a) fără flood gun

b) cu flood gun

“Stabilizarea” suprafeței cu ajutorul unui tun de electroni (**flood gun**) conduce la “reabilitarea” spectrului (**Fig.1.23b**).

Principiul de funcționare al acestei metode, poate cea mai folosită astăzi, este ilustrat în **Fig.1.24**.



**Fig.1.24** Diagrama schematică a metodei “flood gun”.

Energia minimă a electronilor emisi de “flood gun” este  $(eV_C + e\phi_C)$  deasupra nivelului Fermi al Pământului cu o împrăștiere energetică  $\Delta E$  deasupra acestui minim.  $V_C$  și  $\phi_C$ , definite în **Fig.1.24b**, sunt potențialul la care se află filamentul tunului și, respectiv, lucrul de extracție. Dacă S este nivelul Vidului la suprafața izolatorului și este mai pozitiv decât potențialul reprezentat de nivelul cel mai înalt al distribuției energetice a electronilor atunci electronii emisi de tun sunt atrași de probă conducând la alinierea lui S la acest potențial. Astfel, în circumstanțe ideale S ar trebui să se fixeze la nivelul cel mai ridicat al distribuției energetice a electronilor. În același timp, o modificare cu 1eV în  $V_C$  ar trebui să conducă la o schimbare cu 1eV în  $V_T$ . În practică, aceste cerințe nu se realizează ușor ele

depinzând în mare măsură de curentul emis de tun (în domeniul 10 - 100nA) afectat de : sarcina spațială, potențiale de deflexie locale și câmpuri magnetice parazite. Energia de accelerare variază în domeniul 0 -10 eV. Experiența noastră arată că lucrând cu atmosferă de Ar ( $10^{-8}$  Torr) în camera de analiză și fixând o sită fină deasupra probei (aprox. 2mm deasupra suprafeței pentru a fi în afara planului focal, deci pentru a nu contribui la spectrul XPS) în condiții de “flood gun” se regăsesc spectrele XPS normale chiar pentru izolatorii cei mai puternici. Există și alte metode de neutralizare a suprafeței încărcate a izolatorilor descrise în Ref.4. Apar deseori cazuri în care stări chimice distincte dau naștere la picuri ale căror sifuri chimice relative sunt suficient de mici astfel că acestea se suprapun. În principiu, sifuri de ordinul 0.2 eV pot fi rezolvate , dar nu și atunci când picurile în cauză au lățimi tipice de 1-2 eV. Totuși, dacă forma picurilor este cunoscută atunci se poate extrage contribuția individuală a acestora prin procedeul **deconvoluției**. Acesta va fi explicat în Capitolul F.

### **B.1.2) Structura secundară a spectrelor.**

Înainte de a discuta adevărata structură secundară a spectrelor XPS (structurile “satelit”<sup>17</sup>) trebuie să identificăm sursele unor picuri parazite de slabă intensitate ce pot să apară în aceste spectre.

- Dubletul  $K_{\alpha 1,2}$  (tranzitii  $2p_{3/2, 1/2} \rightarrow 1s$ ) nu este rezolvat în sursele de raze X nemonocromatizate. Încă și mai puțin intense apar tranzițiile  $K_{\beta}$  ( $B.V. \rightarrow 1s$ ).

Pozițiile și intensitățile acestora sunt date în Ref.4.

- Linii ale atomilor de impuritate prezente în sursa de raze X (ex. linia Al  $K_{\alpha 1,2}$  în sursa de Mg). Aceasta se datorează impactului electronilor secundari pe fereastra de Al, care ecranează ținta de analizat de aceiași electroni secundari.

Această linie parazită va apare la o KE cu 233 eV mai mare decât  $MgK_{\alpha}$ .

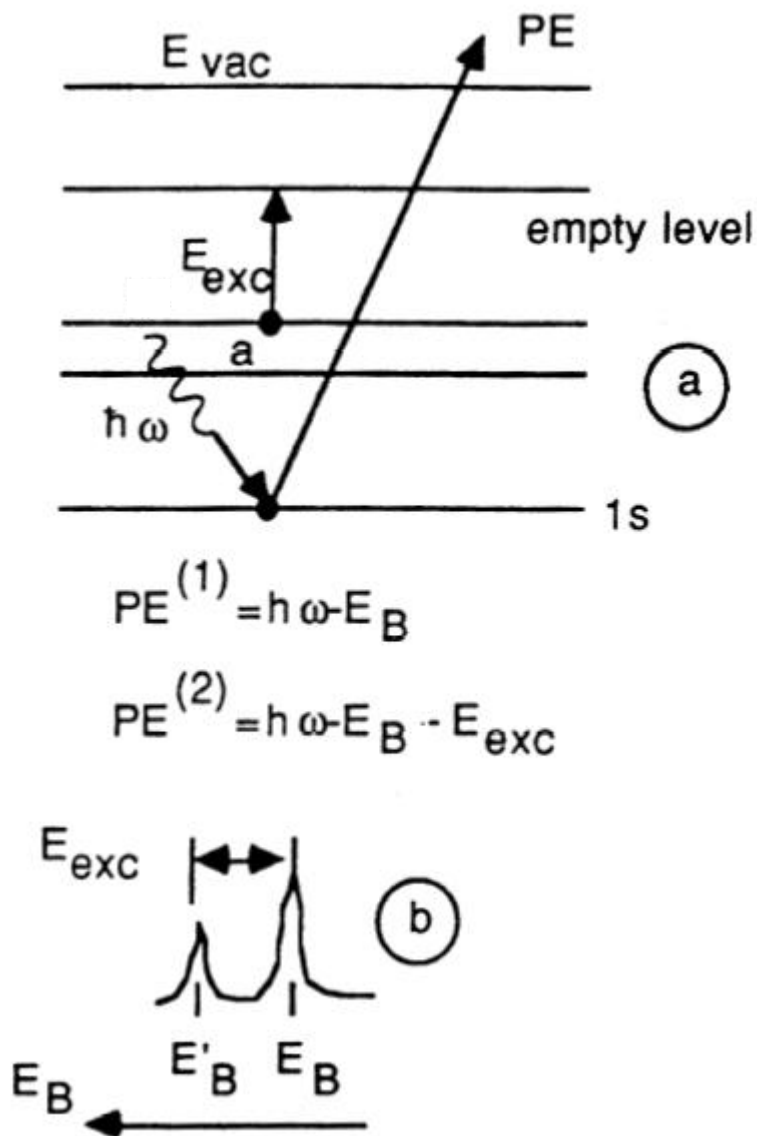
- Linia  $CuL_{\alpha}$ , care are drept sursă suportul de Cu pe care sunt depuse filmele de Al sau Mg atunci când anodul este uzat. Aceste picuri apar la o KE mai mică cu 323.9eV (556.9eV) decât cea a  $MgK_{\alpha}$  (Al  $K_{\alpha}$ ).

- Linia O  $K_{\alpha}$  apărând din straturile de oxid prezente pe suprafața anozilor.

#### **B1.2.1). Shake- up**



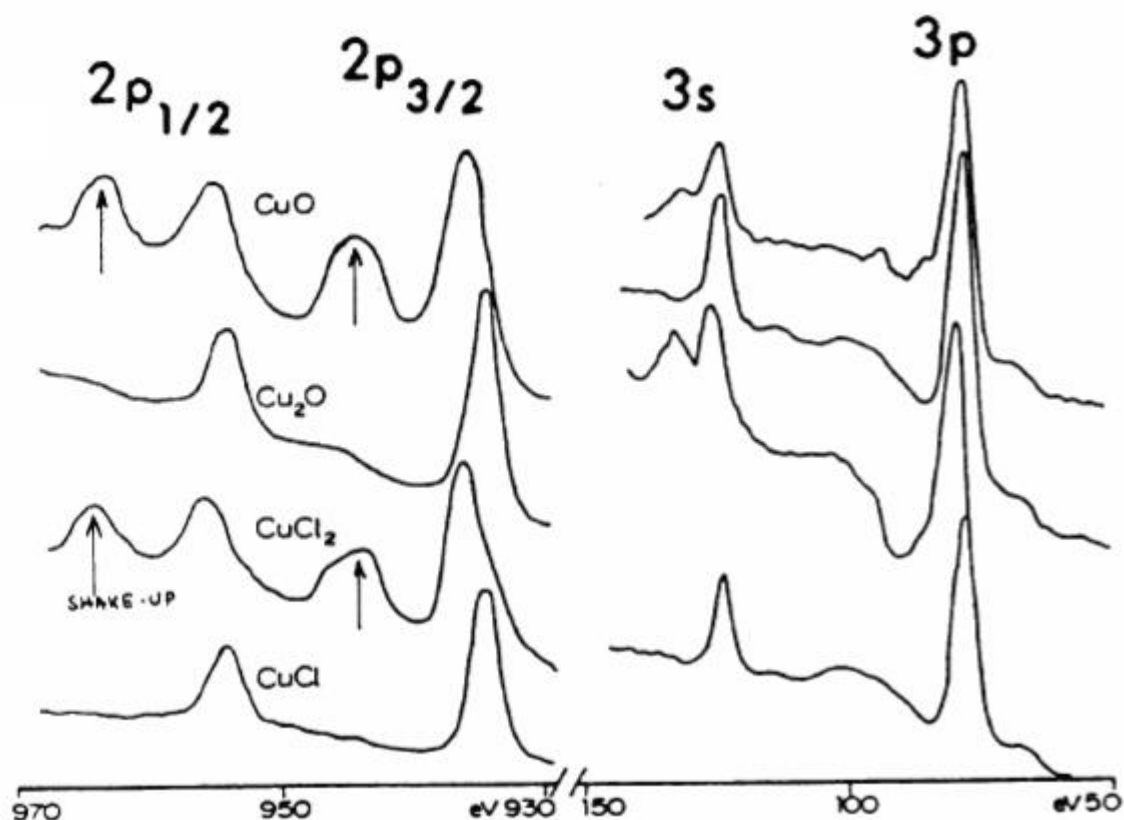
Nu totdeauna în urma unui proces fotoelectric ionul rămîne în starea fundamentală. Adesea există o **probabilitate finită** ca ionul să rămînă într-o stare excitată datorată tranziției unui electron din B.V. în B.C. (între  $E_F$  și  $E_V$ ) unde găsește stări neocupate (**Fig.1.25**).



**Fig.1.25** Diagrama schematică a unui proces "shake - up".

Acest proces biparticulă (între fotoelectronul emis și electronul ce suferă tranziția) face ca fotoelectronul să "apară" la o energie cinetică mai mică (energie de legătură mai mare). Diferența dintre picul de fotoelectrioni principal și satelitul "shake-up" al acestuia corespunde diferenței între starea fundamentală și starea excitată a ionului în cauză și este în domeniul (1 - 10) eV.

Există cazuri (compusi paramagnetici) în care intensitatea sateliților “shake-up” este comparabilă cu cea a liniilor principale. Uneori se pot observa mai mulți sateliți ce însoțesc liniile principale. Să observăm că în spectrul XPS prezenta sateliților constituie acea “amprentă” ce conduce la identificarea unor compusi chimici. Să detaliem exemplul din **Fig.1.26**, care prezintă liniile 2p ale unor compusi ai Cu: CuO, Cu<sub>2</sub>O, CuCl<sub>2</sub> și CuCl.

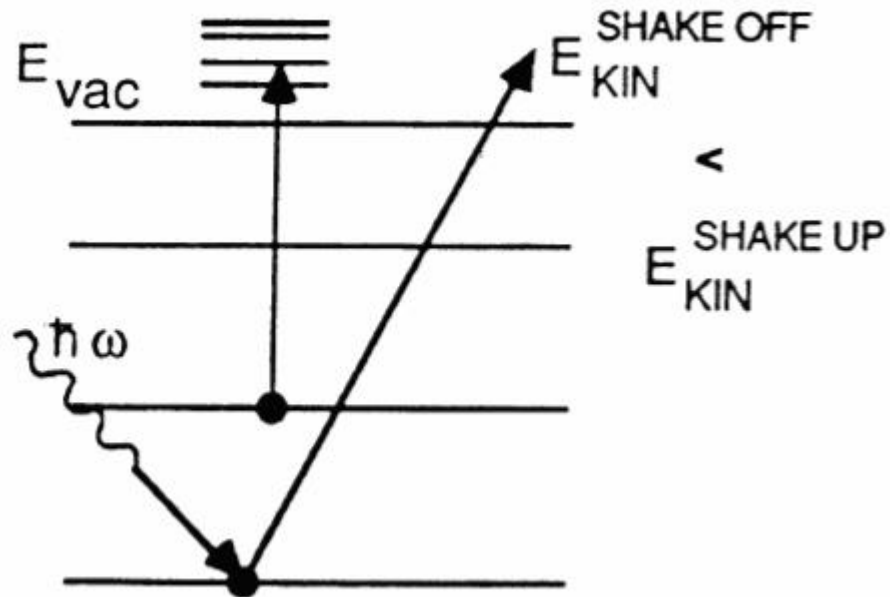


**Fig.1.26** Spectrul XPS al unor compusi ai Cu prezentând sateliți shake - up.

În adevăr, se observă sateliți intensi ai unor compusi ai metalelor tranzitionale și pământurilor rare ce au electroni neîmperecheați în păturile 3d și, respectiv, 4f. Sateliții “shake - up” sunt mai intensi în cazul compusilor decât în cel al atomilor. Explicația este aceea că un transfer de sarcină metal - ligand face ca în starea finală să existe electroni neîmperecheați 3d sau 4f față de cea inițială. Aceasta explică de ce sisteme cu **pături închise** (ex. Cu<sup>+</sup> - 3d<sup>10</sup> în Cu<sub>2</sub>O și CuCl) **nu** prezintă sateliți “shake - up” în timp ce sisteme cu **pături deschise** (Cu<sup>2+</sup> - 3d<sup>9</sup> în CuO și CuCl<sub>2</sub>) prezintă. Numai prezenta sateliților conduce la identificarea oxidului cuprului întrucât, practic, nu există nici-o diferență în B.E. a nivelului 2p<sub>3/2</sub>

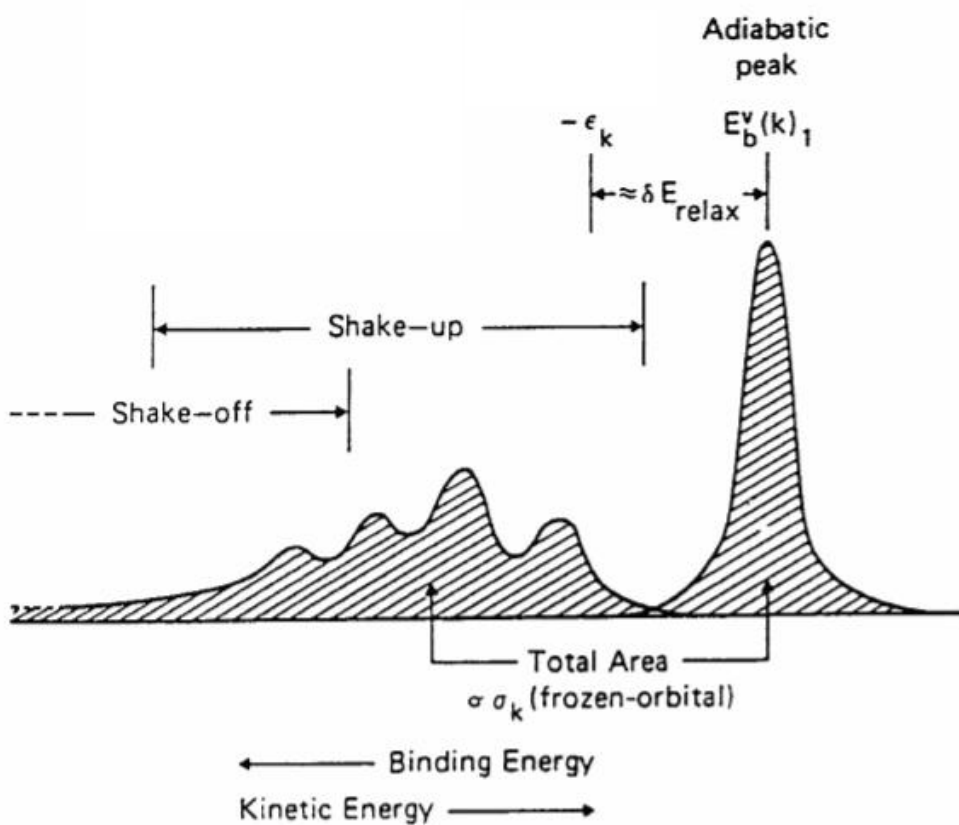
**B1.2.2). Shake - off.**

Acest proces este similar celui descris anterior cu diferenta că electronii din B.V. sunt excitați în stări din continuum (deasupra nivelului Vidului Fig.1.27).

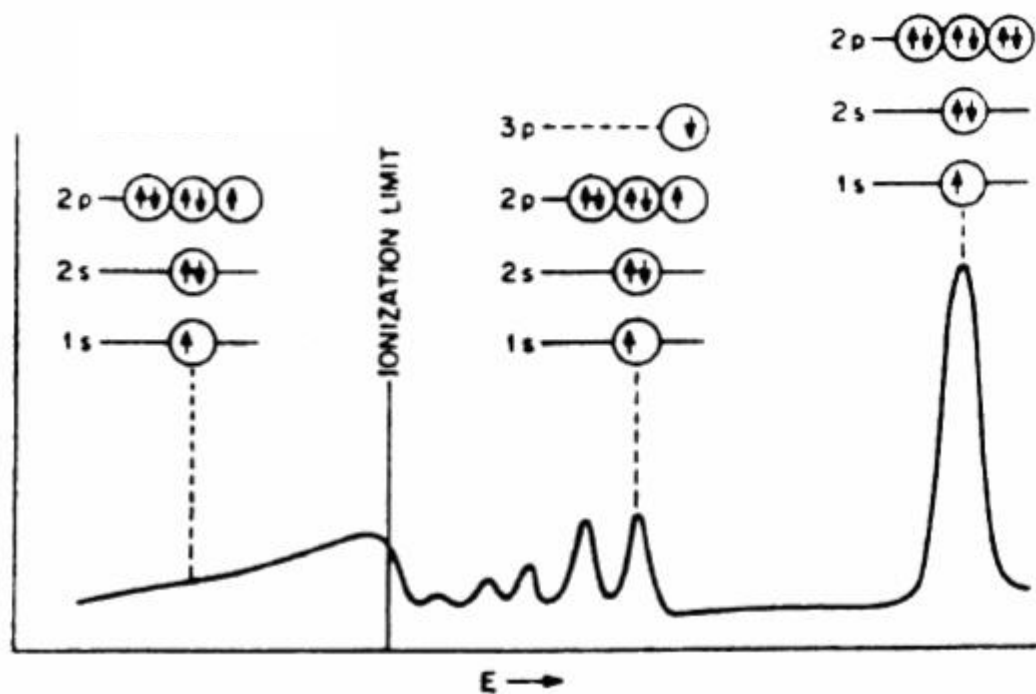


**Fig.1.27** Diagrama schematică a procesului “shake - off”.

Este evident că structurile “**shake - off**” sunt situate la energii cinetice mai mici în spectrul de fotoelectroni și vor fi mai largi ca urmare a proceselor inelastice ce nu mai au caracter discret. Fig.1.28 ilustrează schematic spectrul de fotoelectroni însoțit de caracteristici shake - up și shake - off. Primele sunt mai aproape de picul principal și mai intense, iar ultimele mai departe, mai puțin intense și cu lățimi mai mari (sunt prezente în zona “cozii” inelastice).



**Fig.1.28** Reprezentarea picului de fotoelectroni însoțit de sateliti shake - up și shake - off.



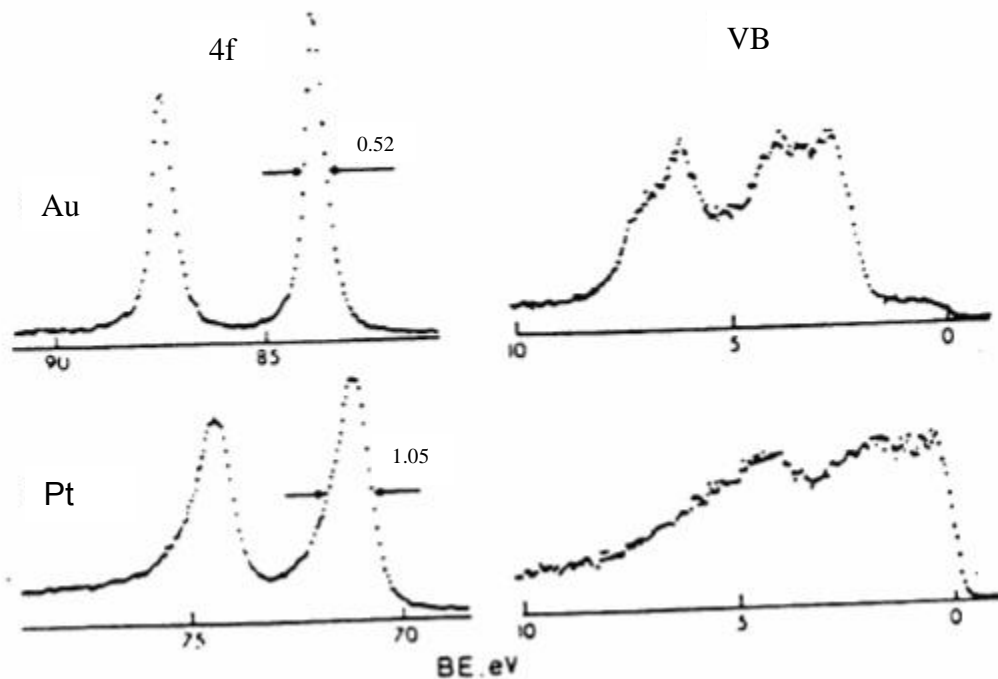
**Fig.1.29** Picul XPS al ionului  $Ne^+$  însoțit de sateliti în două configurații finale diferite.

### **B1.2.3). Crearea perechilor electron - gol.**

Acest proces are loc numai în metale. **Fig.I.25** explică crearea perechilor electron - gol, dar spre deosebire de procesul “shake - up” nu mai apar structuri discrete asociate picului principal ci o “coadă” a acestuia spre energii cinetice mai mici ca urmare a excitării electronilor din B.V. în cvasi-continuumul din B.C.

Efectul este cu atât mai intens cu cât DoS deasupra NF este mai mare. Prin urmare, ceea ce se va observa în spectrul XPS va fi o asimetrie a picului principal.

**Fig.I.30** prezintă liniile 4f și B.V. ale Au (cu o mică DoS la NF) și Pt (cu o mare DoS la NF). Spectrul Pt prezintă o asimetrie pronunțată. Fotoelectronii din liniile 4f ale Pt transferă energie în mod continuu pentru a transfera electroni din B.V. (stări ocupate sub NF) în stări neocupate situate deasupra NF (în B.C). Transferul de energie este mic și (cuasi)continuu astfel că apare asimetria. Au prezintă picuri simetrice ca urmare a DoS mici în jurul NF astfel încât crearea perechilor electron - gol nu este posibilă.

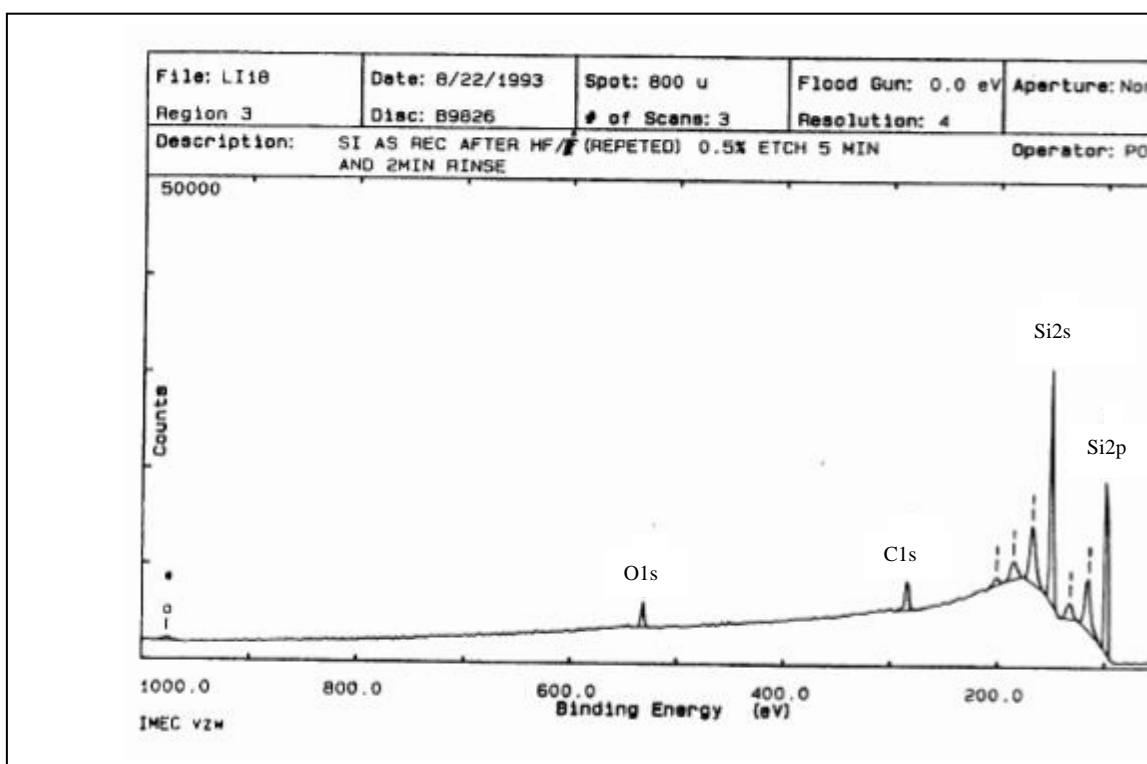


**Fig.I.30** Spectre XPS prezentând liniile de fotoelectroni 4f și B.V. ale Au și Pt.

#### **B1.2.4). Pierderile plasmonice.**

Plasmonii reprezintă moduri **discrete** de excitare colectivă a “plasmei” electronice a unui metal. Aceștia sunt de volum și de suprafață. Foelectronul emis va “ceda” energie în porții discrete pentru excitarea plasmonilor încât aceste structuri le vom găsi la energii cinetice mai mici (B.E.s mai mari) și egal spațiate.

**Fig.I.31** prezintă spectrul XPS al Si curat putându-se observa foarte clar plasmonii.



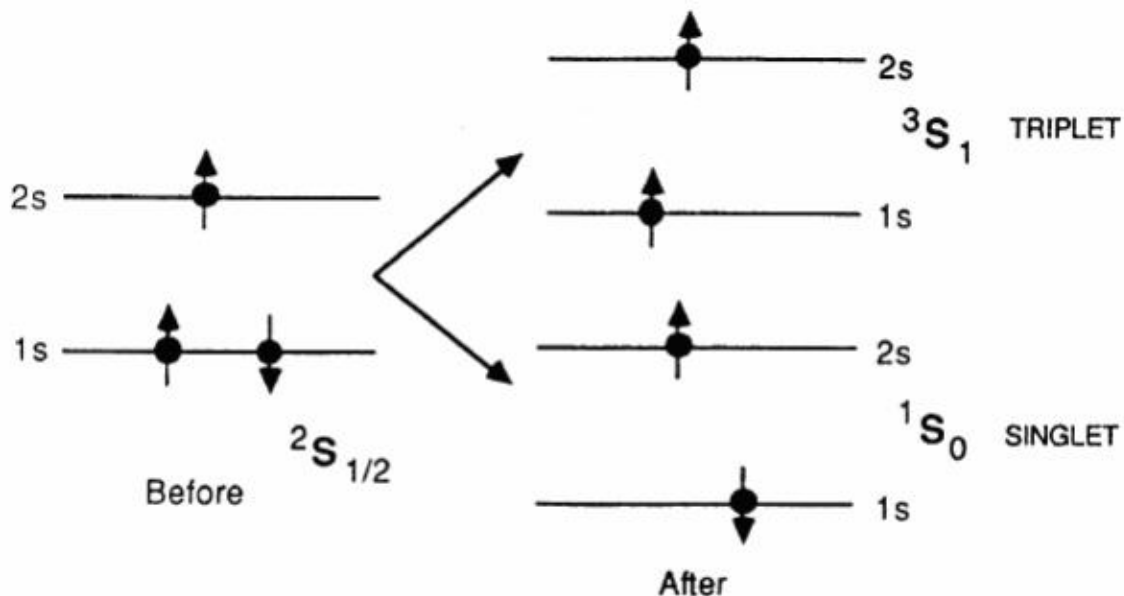
**Fig.I.31** Spectrul XPS “wide scan” al unei probe de Si cu suprafața curată.

#### **B.1.2.5). Despicierea multiplet.**

Aceasta apare în sistemele cu electroni neîmperecheați în B.V., adică în **sisteme cu pături deschise**. Vom exemplifica pe două cazuri:

1). Cazul Li este cel mai simplu. Acesta are configurația electronică  $1s^2 2s^1$ .

În cazul fotoexcitării în pătura 1s există două posibilități (**Fig.I. 32**), deci două posibile stări finale și, în consecință, două picuri în spectrul XPS.



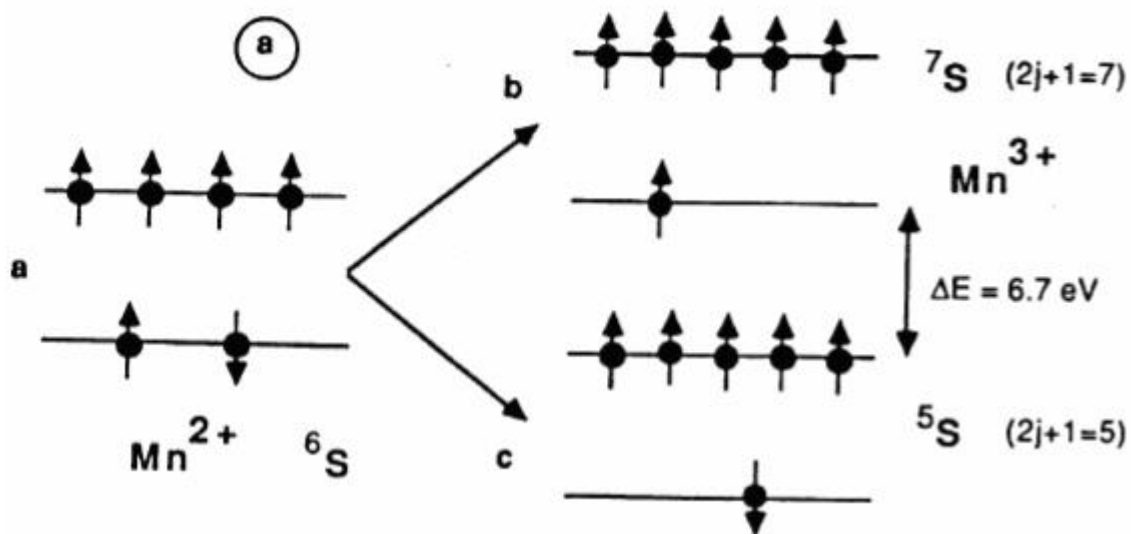
**Fig.I.32** Cele două configurații posibile după ionizarea Li în 1s.

Linia corespunzătoare stării de triplet ( $^3S_1$ ) va fi de 3 ori mai intensă decât aceea ce corespunde stării de singlet ( $^1S_0$ ) cf. raportului factorului giromagnetic  $(2j+1)$ , adică, 3/1.

2). Cazul ionului  $Mn^{2+}$  (în MnO sau  $MnF_2$ ).

Configurația electronică a ionului  $Mn^{2+}$  este:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ . În starea fundamentală toți cei 5 electroni 3d sunt **neîmperecheați și cu spinii paraleli**.

$(2j+1 = 2(5/2) + 1 = 6$ , deci starea fundamentală este  $^6S$ ) (**Fig.I.33**).

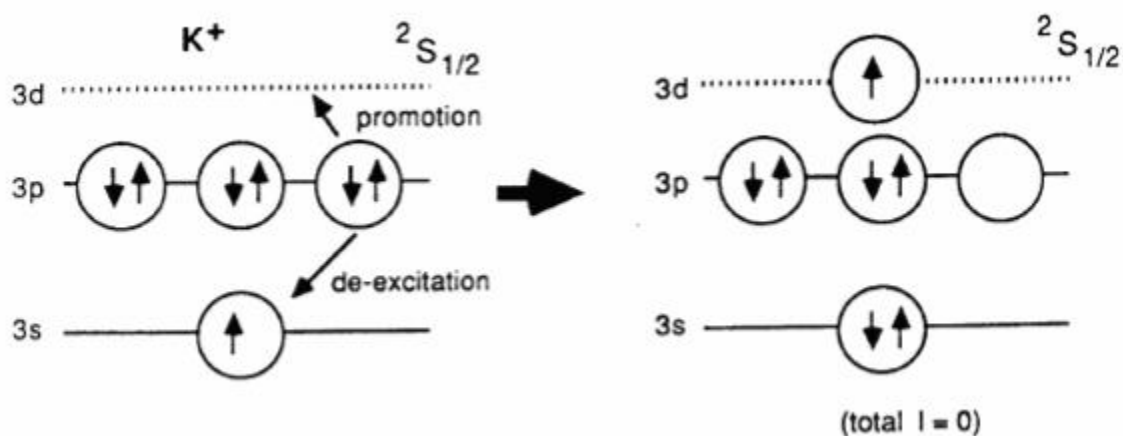


**Fig.I.33** Două configurații finale ale ionului  $Mn^{2+}$  ce urmează ionizării în 3s.

După excitarea ionului în 3s apare un nou electron **neîmperecheat**. Acesta poate fi cu spinul **paralel** cu ceilalți electroni 3d sau cu el **antiparalel** conducând astfel la două stări finale ( $^7S$ , respectiv  $^5S$ ), deci la desplicarea liniei 3s a Mn în MnO sau MnF<sub>2</sub> în două linii ale căror intensități se află în raportul:  $(2j+1)^7S / (2j+1)^5S = 7/5$ . Desplicarea multiplet a altor nivele ce nu sunt de tip s este mai complexă datorită apariției cuplajului momentului unghiular orbital.

### **B1.2.6). Interactia configuratiilor finale.**

Aceasta apare în cazul sistemelor cu **pături închise**. Să exemplificăm pe cazul ionului K<sup>+</sup> (**Fig.I.34**).



**Fig.I.34** Procesul de dezexcitare a ionului K<sup>+</sup> prin interactia cofiguratilor.

După ionizarea nivelului 3s urmează procesul de dezexcitare prin două tranziții aproape simultane: 3p — 3s și 3p — 3d. Energia electromagnetică ce ar fi trebuit să fie eliberată în prima tranziție va fi autoabsorbită tot de un electron 3p pentru a efectua cea de-a doua tranziție. Să observăm că acesta **nu** este un proces “shake-up” întrucât în starea finală există două vacante în aceeași pătură. Această tranziție este posibilă numai dacă stările inițială și finală au aceeași simetrie. De regulă, aceste structuri apar în spectrul XPS cu lărgimi mari deoarece timpul de viață în stare excitată este foarte scurt. Acest tip de tranziții implicând electroni din aceeași pătură (aici MMM) se numesc “Super Coster - Kronig”.

### **B2). Efecte unghiulare.**

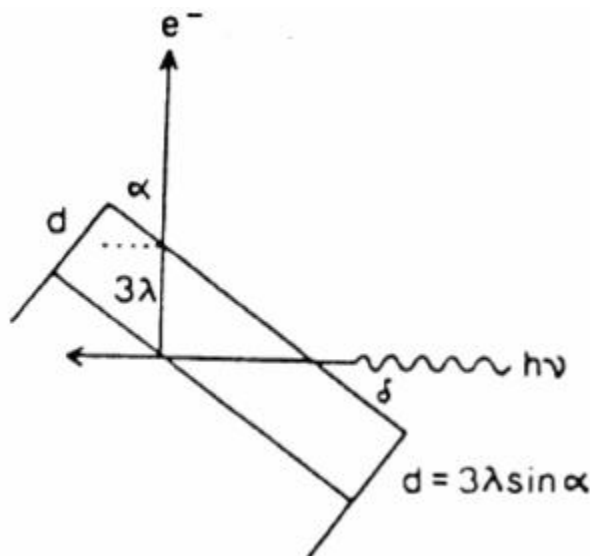
Spectrele de fotoelectroni pot fi puternic influențate de geometria folosită la înregistrarea lor adică de orientarea relativă a sursei, probei și spectrometrului.



Două tipuri de efecte unghiulare sunt importante : primul constă în creșterea sensibilității la suprafață la unghiuri mici între linia de emisie a fotoelectronului și suprafața probei (unghiul de “take - off”). Cel de al doilea se referă la studiul materialelor monocristaline și este important atât în XPS cât și în AES.

**B2.1). Creșterea sensibilității la suprafață.**

Acest efect este exemplificat în **Fig.I.35.**



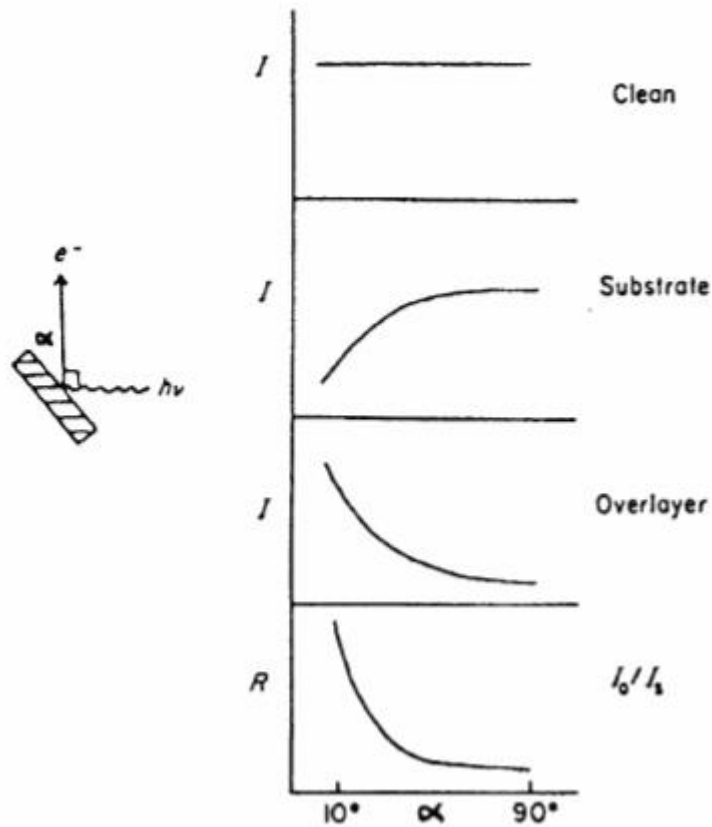
**Fig.I.35** Creșterea sensibilității la suprafață prin variația unghiului de take - off.

Dacă  $\lambda$  este lungimea de atenuare a fotoelectronului emis atunci 95% din intensitatea semnalului rezultă de la o distanță de  $3\lambda$  în interiorul solidului. Totuși, distanța măsurată pe normala la probă este evident  $d = 3\lambda \sin \alpha$  și se vede că este maximă la  $\alpha = 90^\circ$ . În cazul existenței unui strat subțire (overlayer) de grosime  $d$  suprapus peste un substrat (s), variația unghiulară a intensităților este dată de:

$$I_s^d = I_s \exp(-d/\lambda \sin \alpha) \quad (I.12)$$

$$\text{și } I_o^d = I_o (1 - \exp(-d/\lambda \sin \alpha)) \quad (I.13)$$

Curbele ideale corespunzătoare ecuațiilor de mai sus sunt desenate în **Fig.I.36.**



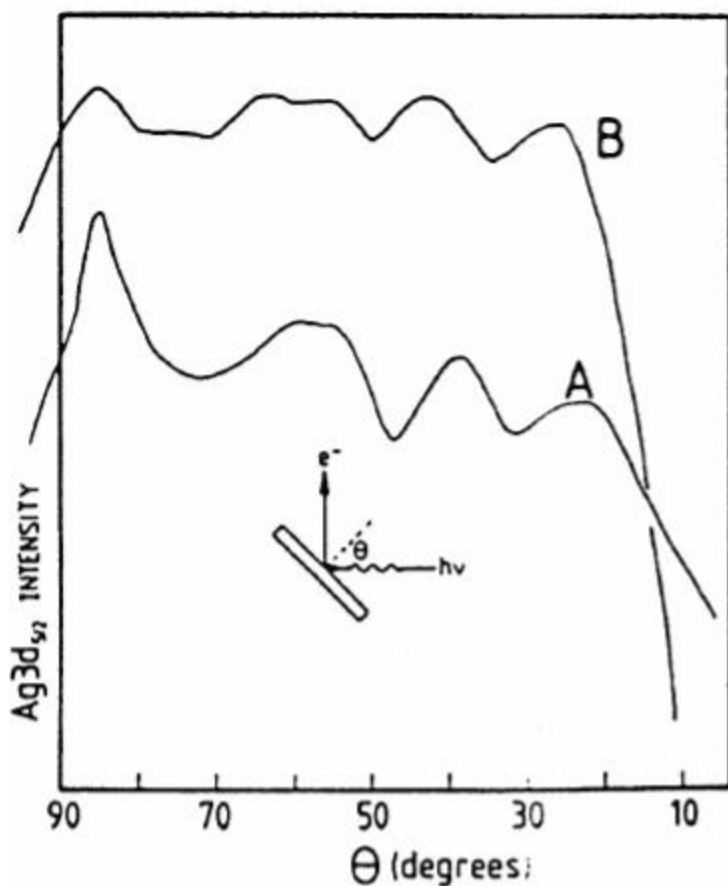
**Fig.1.36** Intensitatea semnalului XPS vs. unghiul de take-off pentru o suprafață curată, substrat și strat subțire / substrat.

Se poate observa că la unghiuri  $\alpha$  mici raportul  $I_0 / I_s$  crește semnificativ, deci sensibilitatea la suprafață crește cu scăderea unghiului de “take - off”  $\alpha$ .

Această observație a condus la punerea la punct a unei variante foarte puternice (**Angle Resolved XPS**) în studiul **nedistructiv** al profilului de adâncime a oxizilor sau depunerilor foarte subțiri (de ordinul  $\lambda$ ) și va fi tratată în **Capitolul F**.

### **B2.2). Studiul monocristalelor.**

Măsurînd intensitatea absolută a unei linii XPS corespunzătoare suprafeței unui monocristal ca funcție de unghiul de take-off se obține o reprezentare ca în **Fig.1.37**. Se observă o pronunțată modulare a unei curbe ce ar fi trebuit să fie netedă ca și funcția de răspuns a instrumentului. O variație asemănătoare se observă dacă se rotește cristalul în același plan. Fenomenul ce apare este difracția de fotoelectroni și se datorează interferenței (constructive sau distructive) a componentelor coerente ale unde asociate fotoelectronilor emisi.



**Fig.1.37** Variatia unghiulară a intensității liniei 3d<sub>5/2</sub> a monocristalului Ag(100):

a) polizată chimic și b) nepolizată

La energii cinetice mai mari de 200 eV imaginea de difracție este dominată de împrăștierea la unghiuri înainte a fotoelectronilor astfel că emisia este amplificată de-a lungul axelor internucleare. În aceste experimente “adîncimea de scăpare” este  $< 3\lambda \sin\alpha$  deoarece contribuția la modulatia observată a planelor ce se află sub primele 2-3 monostrate descrește foarte rapid ca urmare a împrăștiilor multiple și efectului de netezire (damping). Ca urmare a acestui efect s-au dezvoltat metode de analiză a suprafețelor de monocristale curate și acoperite cu numai cîteva monostrate, creșterea epitaxială, orientarea moleculelor adsorbite<sup>18</sup>, etc.

## **C). DETALII EXPERIMENTALE.**

### **C1). Cerinte de vid ultraînalt (UHV).**

Electronii emisi de probă trebuie să întâlnească cât mai puține molecule posibile în drumul lor spre analizor, în caz contrar fiind împrăștiati prin ciocniri cu acestea. Pentru dimensiunile tipice ale spectrometrului această condiție impune un nivel al vidului în domeniul  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  mbar. Cerința pentru un nivel al vidului mult mai bun rezultă din natura tehnicilor în sine. În adevăr, pentru o sensibilitate elementală de ordinul 0.1% dintr-un monostrat rezultă și o mare sensibilitate la contaminare. Multe experimente cer din start o suprafață curată și bine caracterizată la limită de detecție a metodei și de a se păstra astfel în timpul experimentului. În același timp, un experiment de "depth profiling" ar fi lipsit de sens dacă suprafețele succesive supuse investigației s-ar recontamina în incintă. Din teoria cinetică a gazelor rezultă că pentru o probabilitate de sticking 1 (fiecare moleculă de gaz ce atinge suprafața va rămâne adsorbită) într-o incintă vidată în  $10^{-6}$  mbar suprafața ce trebuie investigată se va contamina cu un monostrat din gazul rezidual într-o secundă. Dacă se impune o limită asupra unei rate acceptabile de contaminare de, să zicem, nu mai mult de 0.05 dintr-un monostrat în 30 min., atunci teoria afirmă că presiunea în incintă trebuie să fie sub  $5 \times 10^{-11}$  mbar.

La temperatura camerei rareori coeficientul de sticking este 1 astfel că în majoritatea experimentelor XPS - AES se poate lucra în domeniul ( $10^{-9}$  -  $10^{-10}$ ) mbar regim ce este considerat a fi domeniul vidului ultraînalt (UHV). Nu vom dezvolta în această carte teoria obținerii vidului ultraînalt întrucât procedeele de a atinge UHV au devenit de acum o rutină, aflându-se în grija Companiilor producătoare de echipamente ESCA - Auger- SIMS, dar considerăm necesar de a menționa câteva precauții absolut necesare pentru lucrul în astfel de condiții. Este clar că într-o incintă UHV nu trebuie introduse materiale ce se dezintegrează sau degradează, materiale ce gazează excesiv sau produc substanțe volatile atât la temperatura camerei cât și la temperatura de degazare a întregii instalații (150 - 200<sup>0</sup> C). Practic, sunt interzise materialele plastice, elastomerii, substanțele radioactive, unele aliaje, etc. De exemplu alama, care conține zinc volatil este interzisă. Părțile componente ale unui spectrometru sunt constituite, în marea lor

majoritate din inox, iar anumite componente în interiorul incintei sunt constituite din următoarele materiale: Cu, Ni, Pt, Au, W, Ta, Mo, iar ca izolator alumina. Atunci când sistemele UHV erau construite din sticlă, designul, fabricarea și asamblarea sistemului erau în sarcina cercetătorului, dar în zilele noastre toate acestea cad în sarcina Companiei producătoare. Sistemele de pompare pot fi, principial, foarte diferite :

- **Pompele de difuzie** folosite cel mai adesea pentru vidul înalt sunt capabile să realizeze vid ultra-înalt dacă se folosește un ulei de difuzie adecvat. Acesta trebuie să aibă o presiune de vapori la temperatura camerei de ordinul  $10^{-10}$  mbar, să nu conducă la formarea produsilor volatili, să nu se degradeze în timp, etc. Un bun exemplu este oferit de polifenilul de eter, dar azi sunt disponibile fluide încă și mai bune. Cuplate cu trape de azot lichid aceste pompe sunt și mai performante.

**Avantaje** ale pompelor de difuzie:

- nu sunt “temperamentale” adică pompează fără discriminări orice gaz cu condiția să nu reacționeze cu fluidul pompei.
- lucrează continuu pe o perioadă lungă de timp fără a fi supervizate.
- sunt relativ ieftine deoarece nu necesită unitati speciale de control.

**Dezavantaje:**

- folosesc un fluid
- pot fi operate numai în poziție verticală
- necesită un circuit de răcire și au nevoie de o anumită cantitate de energie pentru încălzirea fluidului cu care funcționează.

-**Pompele ionice** sunt, de asemenea, folosite pe scară largă mai ales pentru a pompa incinte de volum mic. Prezintă anumite **avantaje** față de pompele de difuzie: nu folosesc fluide, nu au sistem de răcire, pot fi folosite în diverse poziții, nu necesită o perioadă de încălzire. Printre **dezavantaje** putem enumera pe acela că acestea sunt “temperamentale”, prezintă efecte de “memorie” deoarece gazul este reținut în pompă și nu evacuat din sistem, au câmpuri magnetice intense, necesită tensiuni înalte (câțiva kV) pentru operare, care asociate cu curenti mari la pornire sunt letale (evident, sunt ecranate), necesită unitati speciale de control.

-**Pompele turbomoleculare** se folosesc mult în ultimul timp ca urmare a dezvoltării sistemelor mecanice fiabile de turatii foarte mari (20.000-50.000 r.p.m.).

Un **dezavantaj** este acela că pompează cu predilectie moleculele cu masă mai mare în detrimentul celor cu masă mai mică conducând în cele din urmă la acumularea preponderentă a hidrogenului (și He dacă există) în incintă.

Un **avantaj** este acela că acestea pot pompa o incintă de la presiunea atmosferică până în domeniul UHV .

**-Pompele de sublimare** sunt cel mai adesea folosite împreună cu unul din cele 3 tipuri de pompe expuse mai sus ca un auxiliar capabil să coboare presiunea în incintă sub limita celorlalte. De exemplu, dacă pompa principală , cu limita la  $2 \times 10^{-10}$  mbar, este inadecvată unui anumit experiment, atunci pompa de sublimare poate să coboare presiunea la  $10^{-11}$  mbar. Principalul element ce sublimază este titanul cunoscut pentru acțiunea sa de “getter”, dar total inofensiv pentru a “trapa” gazele nobile. Măsurătorile de presiune în UHV se fac cu jojele de ionizare de tip Bayard -Alpert, care masoară curentul ionic determinat de ciocnirile electronilor accelerați între un filament și anod.

## **C2). Curățirea și manipularea probelor.**

Pregătirea probelor pentru experimente XPS include, în general, trei domenii: prepararea unor **suprafete curate**, experimente XPS “**depth profiling**” și experimente de **interacție gaz-suprafață**. Adesea se efectuează analize ESCA - Auger pe probe “**as received**”.

### 1). Prepararea suprafețelor curate.

Conceptul de “curățenie” a suprafeței este relativ, în sensul că acesta se judecă în raport cu tehnica experimentală folosită. Astfel, în XPS și AES o suprafață poate fi considerată curată dacă contaminanții uzuali ai suprafeței (carbonul și oxigenul) se află sub limita de detecție adică sub 0.1% dintr-un monostrat ( $10^{12}$  atomi /  $\text{cm}^2$ ), în timp ce pentru SIMS, cu limita de detecție cu trei ordine de mărime mai joasă, o astfel de suprafață nu mai este “curată”.

Numai **încălzirea** probei se dovedește o metodă valabilă pentru curățirea unei suprafețe de Si și a metalelor refractare, dar în general ea trebuie asociată cu o a doua metodă. Problema este aceea a segregării impurităților din volum la suprafață în anumite domenii de temperatură caracteristice fiecărui material și a respectivei impurități. Astfel, suprafața poate rămâne curată la temperaturi înalte,

dar se recontaminează în timpul procesului de răcire. Metoda universal folosită pentru curățirea suprafeței fără a provoca segregarea este aceea a bombardării cu ioni ai gazelor nobile (cel mai adesea Ar - "Ar ion sputtering"). Se folosesc energii în domeniul 500 eV- 5keV și densități de curenți de ordinul  $1\mu\text{A} / \text{cm}^2$ .

Procesul de curățire prin eroziune a suprafeței se numește "**sputtering**". Deseori cele două metode se folosesc împreună, iar procesul de curățire se desfășoară ciclic. Chiar acest tratament drastic nu este suficient pentru a realiza suprafețe curate ale elementelor tranzitionale din prima serie (seria "3d" de la Sc la Ni). Acestea formează oxizi și carburi legate puternic de suprafață astfel că în timpul procesului de "sputtering" atomii de metal "pleacă" în timp ce pe suprafață se acumulează oxidul și carbura. Chiar reușind să le îndepărtăm și pe acestea, din cauza reactivității foarte mari (Ti are coeficientul de sticking 1) există posibilitatea ca suprafața să se contamineze chiar prin adsorbția din gazul rezidual în UHV.

Este clar că pentru a obține și menține suprafețe curate pe aceste materiale trebuie luate precauții speciale. O metodă complementară folosită este aceea a **interacției cu faza gazoasă**. Carburile pot fi îndepărtate prin reacție cu oxigenul la anumite temperaturi, iar oxizii formați prin interacție cu hidrogenul sau chiar prin bombardament ciclic cu Ar. Hidrogenul ce difuzează în volum poate fi îndepărtat prin tratament termic în vid. Trebuie să subliniem dificultatea mai mare de a îndepărta carburile decât oxizii.

Să mai subliniem că **bombardamentul cu ioni este un tratament sever** și poate avea **consecințe** atât în ceea ce privește alterarea compoziției chimice cât și a topografiei ca urmare a randamentelor de sputtering (sputtering yields) diferite pentru elemente sau combinații chimice diferite. Experimentatorul trebuie să aibă grijă să minimizeze aceste efecte. Pentru anumite experimente delicate (adsorbția pe suprafețe curate, nanostructuri de materiale avansate) se cere multă atenție în prepararea suprafețelor curate.

O metodă folosită de a investiga compoziția chimică a volumului este aceea de a sectiona "in situ" proba la echipamentele ce au aceste facilități ("fracture stage").

În studii de probe metalurgice această metodă se dovedește foarte utilă ca urmare a faptului că sectionarea probei (cu deosebire la temperatura azotului lichid) se face de-a lungul frontierelor pe care segregă impurități ("grain boundaries"). De

regulă, aceste impurități sunt elemente cu Z mic (carbon, azot, oxigen, sulf, etc.) pentru care atât metoda XPS cât și AES au sensibilitate ridicată (secțiuni mari).

O altă metodă des folosită pentru a prepara suprafețe curate este **evaporarea “in situ”** a materialului pe suport prin încălzire sau bombardament cu electroni având grijă ca în cazul compusilor să se păstreze stoichiometria sau să se evite interacția dintre filmul depus și substrat. Acesta poate fi, de regulă, unul din metalele refractare (wolfram, tantal sau molibden), dar trebuie făcute teste preliminare pentru a stabili compatibilitatea cu filmul ce urmează a fi depus.

**Reacțiile de suprafață.** Prepararea suprafețelor curate (bine caracterizate și reproductibile) prin una din metodele descrise mai sus este primul pas în studiul reactivității suprafeței. Pot fi studiate în UHV reacții în fază gazoasă, reacții solid-solid și chiar reacții solid - lichid dacă echipamentul este prevăzut cu facilități corespunzătoare. Combinând toate acestea cu un domeniu larg de temperaturi accesibile în majoritatea echipamentelor moderne realizăm multitudinea de probleme ce pot fi abordate. Gazele folosite în reacții de suprafață trebuie să fie de înaltă puritate, iar sistemul de introducere a gazelor (**“gas handling system”**) este extrem de versatil permițând adsorbția sau coadsorbția acestora.

**Profilarea de adâncime (“Depth profiling”).** Bombardamentul cu ioni a fost deja menționat ca o metodă de curățire a suprafeței și am subliniat diferitele pericole de care trebuie să țină seama experimentatorul. În ciuda acestora metoda este folosită nu numai pentru curățirea suprafeței, dar și pentru a obține informația despre compoziția chimică în funcție de adâncimea pe normala la probă. Această metodă este în sine o tehnică avansată de investigare a materialelor asociindu-se ambelor tehnici (XPS și AES) așa cum vom vedea în Studiul de caz în Capitolul F.

### **C3). Analizoare de energii ale electronilor.**

Atât în XPS cât și în AES “inima” metodei o reprezintă măsurarea unui spectru după energii ale electronilor. O astfel de analiză se realizează cu ajutorul unui analizor (strict vorbind cu un **analizor de viteze** ale electronilor) numit adesea **spectrometru**. Cu puține excepții analizoarele sunt de tip electrostatic. Deși au fost testate mai multe tipuri de analizoare de-a lungul timpului au fost selectate două: **Analizorul lentilă cilindrică (Cylindrical Mirror Analyser - CMA)** și



**Analizorul semisfere concentrice (Concentric Hemispherical Analyser - CHA).**  
Înainte de a le descrie vom discuta cel mai important concept ce le caracterizează:

**.Rezolutia energetică.**

Definim rezolutia energetică **absolută**,  $\Delta E$ , lărgimea la semiînăltime (FWHH), iar rezolutia energetică **relativă**,  $R = \Delta E/E_0$ , raportul dintre  $\Delta E$  și energia cinetică,  $E_0$ , corespunzătoare vârfului picului. Alături, rezolutia relativă se exprimă ca puterea de rezolvare,  $\rho$ , definită ca:  $\rho = 1/R = E_0/\Delta E$ . Prin urmare, rezolutia absolută este specificată independent de poziția picului în spectru, iar rezolutia relativă se referă la o anumită energie cinetică. În XPS, dar uneori și în AES, este de cea mai mare importanță identificarea stărilor chimice ale elementelor din Tabelul Periodic, ceea ce implică posibilitatea de a rezolva caracteristici spectrale foarte apropiate unele de altele (overlapping). Din acest motiv este **crucială** obținerea unei cât mai bune **rezoluii energetice** compatibile, pe cât este posibil, cu un **raport semnal / zgomot** adecvat. Experimentatorul va căuta întotdeauna cel mai bun compromis între aceste două elemente. Deoarece lărgimile naturale ale surselor de raze X nemonocromatizate sunt 0.70 eV pentru  $MgK_{\alpha}$  și 0.85 eV pentru  $AlK_{\alpha}$ , rezultă că rezolutia absolută ar trebui să fie de ordinul (0.4 - 0.5) eV pe întregul domeniu (0-1500eV) pentru a atinge limita lărgimii liniei X (monocromatizată) "convolutată" cu o mică contribuție a lărgimii instrumentale. O rezoluție absolută de 0.5 eV la o energie de 1500 eV necesită o rezoluție relativă de ordinul  $3 \times 10^{-4}$ , care nu se poate atinge fără a mări excesiv dimensiunile analizorului. De aceea a devenit un procedeu standard **retardarea** fotoelectronilor la o energie constantă (**pass energy**) înainte de a intra în analizor. Aceasta poate fi selectată între 5 și 200 eV rămânând fixată în timpul înregistrării spectrului. Astfel, de ex., la un "pass energy" de 20 eV și o rezoluție absolută de 0.5 eV se impune o rezoluție relativă de numai  $2.5 \times 10^{-2}$ , care se realizează ușor. Pentru metoda AES cerințele de rezoluție energetică se relaxează întrucâtva ca urmare a caracteristicilor spectrale Auger ce au lărgimi naturale mai mari (ordinul electron-Voltilor) decât cele XPS. Pe de altă parte, operarea AES la **rezoluii spațiale** mari (deci curenți pe țintă mici), impune degradarea rezoluției energetice pentru a menține un raport semnal / zgomot adecvat, degradare mai accentuată la energii cinetice Auger mari. De aceea este

normal să se opereze în AES în modul rezoluție **relativă** constantă. Pentru o valoare tipică a rezoluției relative de  $2.5 \times 10^{-3}$  (deci o putere de rezolvare de 400) rezoluția energetică în mijlocul domeniului energetic (500 eV) este de 1,25 eV, ceea ce este rezonabil.

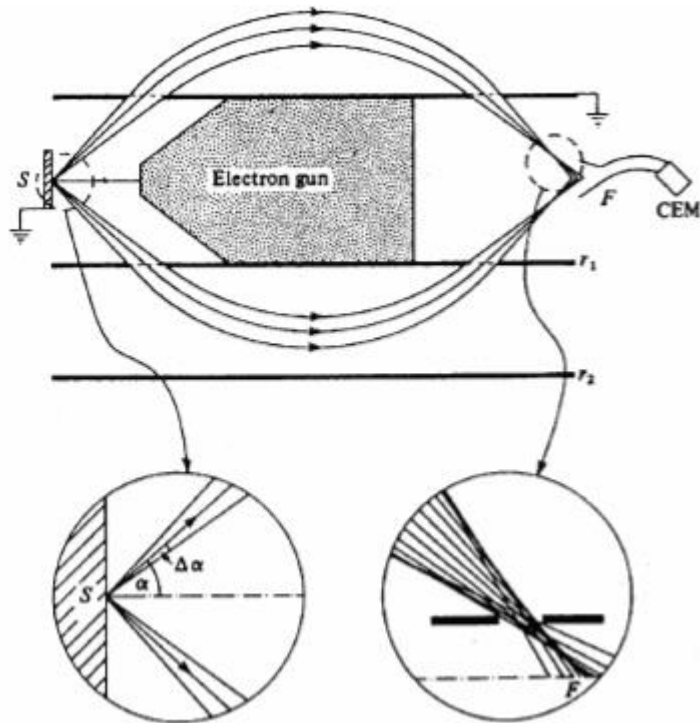
### **C3.1). Analizorul lentilă cilindrică (CMA).**

Principiul de operare se va vedea clar din schema prezentată în **Fig.I.38**.

Electronii emisi de sursa punctiforma S (un punct focal al analizorului) vor fi refocalizati de către câmpul electric dintre cei doi cilindri (de raze  $r_1$ ,  $r_2$ ) coaxiali, în cel de al doilea punct focal al analizorului, F. Electronii de energie E se mișcă radial în spațiul fără câmp din cilindrul interior (acesta împreună cu tinta se află la același potențial), trec printr-un slit acoperit cu o sită fină și, “simtind” câmpul repulsiv generat de potențialul  $-V$  de pe cilindrul exterior, vor fi deflectati trecând printr-un al doilea slit acoperit cu sită, ajungând în focarul F situat pe axa comună în care se va afla detectorul. Optica electronică a acestui analizor a fost descrisă în detaliu de Sar-EI.<sup>19</sup> Câmpul electric dintre cei doi cilindri conduce la o comportare de forma  $\sim \ln(r/r_1)$  a potențialului la o rază  $r$  astfel încât condiția de focalizare se exprimă prin relația:

$$\mathbf{E = K_0 e V / \ln(r_2 / r_1)} \quad \mathbf{(I.14)}$$

unde  $e$  este sarcina electronului, iar  $r_1$  și  $r_2$  sunt razele cilindrului interior și, respectiv, exterior. Analizând comportarea electronilor într-un astfel de sistem “optic” Hafner and all<sup>20</sup> găsesc cei mai buni **parametri de design** ca fiind:  $K_0 = 1.31$ ,  $\alpha = 42^\circ 18.5'$ , iar distanța SF va fi  $L = 6.13 r_1$ . Aceasta conduce, pentru o rezoluție dată, la acceptarea unui unghi solid mare pentru electronii emisi de țintă și, în consecință, la o sensibilitate mare a analizorului.



**Fig.1.38** Reprezentarea schematică (în secțiune) a analizorului CMA.

Totusi, electronii sunt emisi în unghiul solid  $(\alpha \pm \Delta\alpha)$  și, pentru o mică dispersie energetică  $\Delta E$ , dispersia în jurul punctului focal F este:

$$\Delta E = 5.6r_1(\Delta E / E) - 15.4r_1(\Delta\alpha)^3 + 10.3r_1(\Delta E / E)\Delta\alpha \quad (I.15)$$

Pentru o dispersie mică unghiulară  $\Delta\alpha$  și longitudinală  $\Delta L$  se găsește următoarea aproximație pentru rezoluția energetică relativă:

$$\Delta E / E = 2.75 (\Delta\alpha)^3. \quad (I.16)$$

### .Transmisia analizorului CMA

Fractiunea T din spațiul "văzut" de analizor este  $2\sin\alpha\Delta\alpha$  cu  $\alpha = 42^\circ 18.5'$ , deci:

$$T = 1.346 \Delta\alpha \quad (I.17)$$

și 
$$\Delta E / E = 1.127 T^3 \quad (I.18)$$

De exemplu, un analizor CMA cu  $\Delta\alpha = 5^\circ$  are o transmisie de 12% și o rezoluție  $\Delta E / E = 0.18\%$ . Dacă  $\Delta\alpha$  se reduce la jumătate transmisia se reduce și ea la jumătate, dar rezoluția se îmbunătățește dramatic devenind  $\Delta E / E \sim 0.05\%$ .

Cele două funcții **transmisia T** și **rezoluția energetică  $\Delta E / E$**  sunt în opoziție astfel că experimentatorul va cauta să găsească cel mai bun **compromis** depinzând și de tipul experimentului. Analiza de mai sus este valabilă pentru o sursă punctiformă situată în S și o imagine (Gaussiană) situată în F. Totusi,

imaginea este afectată de aberatia sferică astfel încât este necesară montarea unui inel (“slit”) de lățime W în focarul F (**Fig.I.38**). Rezoluția energetică devine:

$$\Delta E / E = 0.09 / r_1 + 0.69 (\Delta\alpha)^3 \quad (\text{I.19})$$

Chiar dacă au fost efectuate multe calcule teoretice cele două funcții ce caracterizează un analizor nu pot fi obținute la valorile lor teoretice în analizoarele comerciale. Transmisia este redusă de prezenta sitei ce acoperă apertura de pe cilindrul interior, care introduce și aberații din cauza faptului că nu se poate “mula” perfect cilindric pe suport. De aceea, rezoluția experimentală în instrumentele comerciale nu este mai bună de 0.2%. Ecuatiile (I.18) și (I.19) arată că pentru un slit dat T este independentă de energie și  $\Delta E$  este proporțională cu E. Aria picurilor în spectrul energetic este proporțională cu produsul  $T\Delta E$ , care este proporțional cu E. Acest produs generează **funcția de răspuns intensitate - energie** a analizorului modificând astfel un spectru energetic standard,  $n(E)$ , în **spectrul măsurat  $En(E)$ . Sensibilitatea la poziție a CMA.**

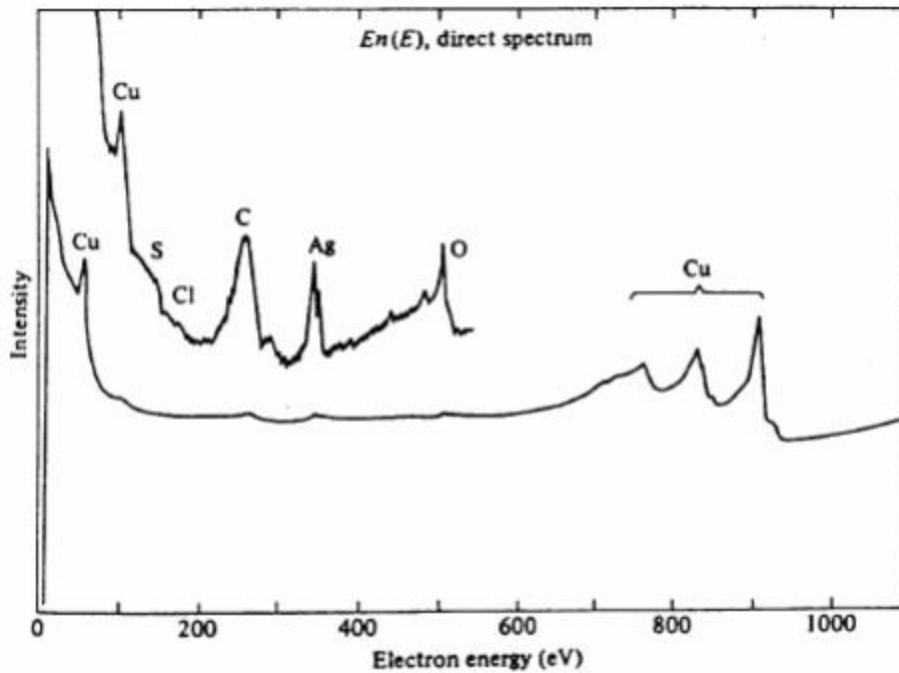
Principalul dezavantaj al analizorului CMA constă în distorsionarea semnalului atunci când tinta se deplasează din poziția corectă situată în planul focal urmată concomitent de un sift în energia picului. La un sift axial,  $\Delta L$ , urmează un sift energetic,  $\Delta E$ , dat de  $\Delta E/E = \Delta L / 5.6r_1$ , care pentru  $r_1 = 14.605$  mm, conduce la un sift de 12 eV per 1000eV per mm de eroare în poziționarea tinteii cum au observat experimental Sickafus & Holloway.<sup>21</sup> **Operarea CMA.**

De obicei spectrometrele comerciale sunt construite cu un raport  $r_2 / r_1 = 2.15$  la 2.3, astfel că:

$$E = KeV \quad (\text{I.20})$$

unde K, constanta spectrometrului, este în domeniul (1.6 - 1.7).

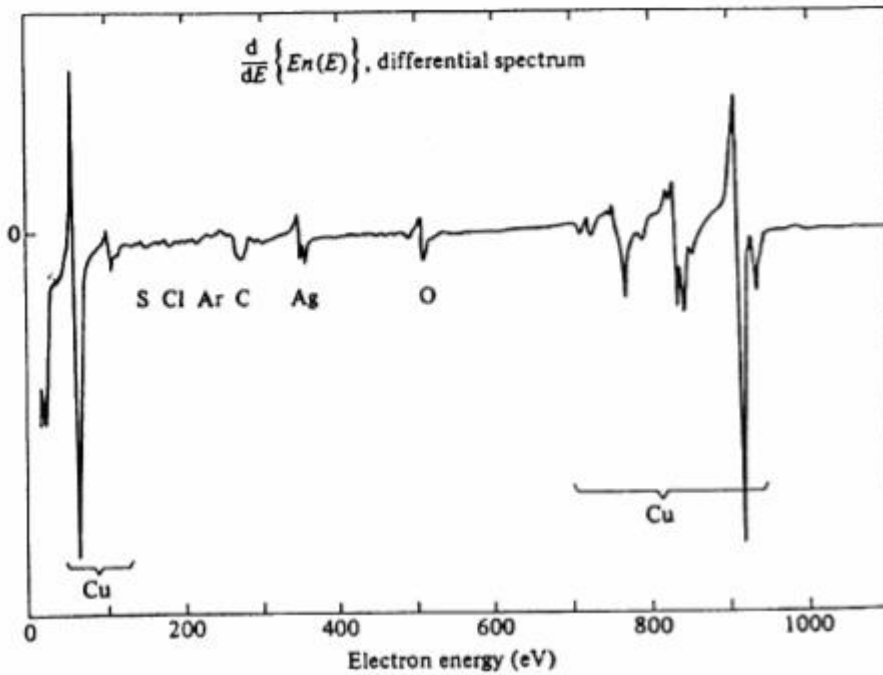
Spectrul energetic este astfel definit de potențialul electrodului exterior. Aceste analizoare sunt simple, robuste și foarte eficiente mai ales în studii AES. Am văzut că se obține spectrul energetic “integral”  $En(E)$  vs. E (**Fig.I.39**).



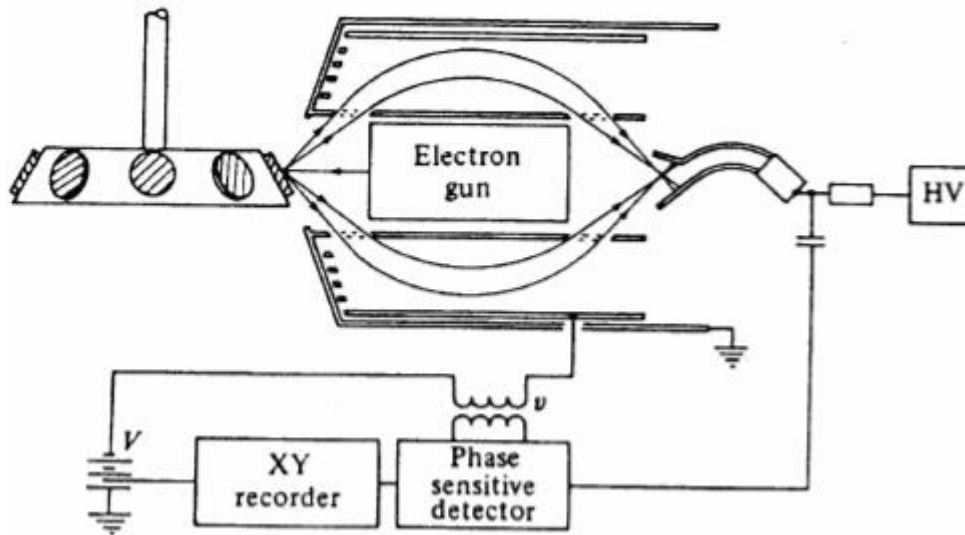
**Fig.I.39** Spectrul Auger “integral” al Cu contaminat obținut cu analizorul CMA.

Se obține adesea un mare avantaj prin diferențierea spectrului, prin aceea că îndepărtând fondul, picurile, chiar cele mai slab definite, devin vizibile (“sharp”). Spectrul diferențial  $d(En(E)) / dE$  vs.  $E$  este exemplificat în **Fig.I.40**.

Acesta se obține aplicând un semnal sinusoidal,  $\delta V$ , peste potentialul  $V$  generând un mic semnal AC la outputul multiplicatorului, semnal ce se suprapune peste semnalul DC proportional cu  $En(E)$ . Pentru valori mici ale lui  $\delta V$  semnalul AC este proportional cu derivata  $d(En(E)) / dE$  măsurată folosind metoda detectiei sensibile la fază (detectiei sincrone) (**Fig.I.41**) pentru a mentine un raport Semnal / Zgomot (S / N) mare.



**Fig.1.40** Spectrul Auger “diferential” al spectrului din **Fig.1.39** obținut prin metoda detectiei sensibile la fază (detectia sincronă).



**Fig.1.41** Schema generală a circuitului electronic pentru obținerea spectrului diferential. Valori uzuale ale lui  $\delta V$  sunt în domeniul (2 - 5) eV vîrf la vîrf. Pentru analize cantitative trebuie aplicate corectii ca urmare a răspunsului nelinier al intensității semnalului ca o consecință a aplicării semnalului  $\delta V$ . Spectrul diferential se poate obține și prin diferențierea numerică pe calculator a spectrului direct.<sup>22</sup> Principalul motiv pentru alegerea CMA în analize AES constă în unghiul său solid de

acceptantă mare. Aceasta conduce la un raport  $S / Z$  mare, care devine proportional cu  $(It)^{1/2}$  unde  $I$  este curentul fasciculului incident ( $\mu A$ ) și  $t$  este timpul de integrare al detectorului (ms). Pentru picurile principale ale metalelor tranzitionale, raportul  $S / Z$  este dat de:

$$S / Z = 10\delta V(It) \quad (I.21)$$

pînă la o valoare max. a lui  $\delta V = 5eV$  în cazul modulării.

### **C3.2). Analizorul semisfere concentrice (CHA).**

Într-un potential "1/r" între doi electrozi de tip sector sferic electronii descriu orbite circulare sau eliptice ce reprezintă analogul mișcării circulare a planetelor în câmp gravific, care este tot de tipul "1/r". Aceasta conduce la un instrument cu un focar de ordinul întâi pe o direcție radială și altul de ordin superior într-o direcție la unghi drept (**Fig.I.42**).

Analizoarele mai vechi au fost realizate în această formă cu sau fără pre-retardare. Pentru a îmbunătăți modul de lucru în jurul probei analizorul sferic se îndepărtează de regiunea probei (**Fig.I.43**) transferînd sursa dintr-un punct în altul cu ajutorul unui sistem de lentile.

Să discutăm mai întâi optica electronică a analizorului sector sferic. În esență acesta constă din două semisfere concentrice de raze  $R_1$  și  $R_2$  cu potențiale  $-V_1$  și, respectiv,  $-V_2$ . Electronii sunt injectați cu energia  $E$  tangential la traiectoria centrală de rază  $R_0$ . Potențialul  $-V_0$  la raza  $R_0$  este dat de:

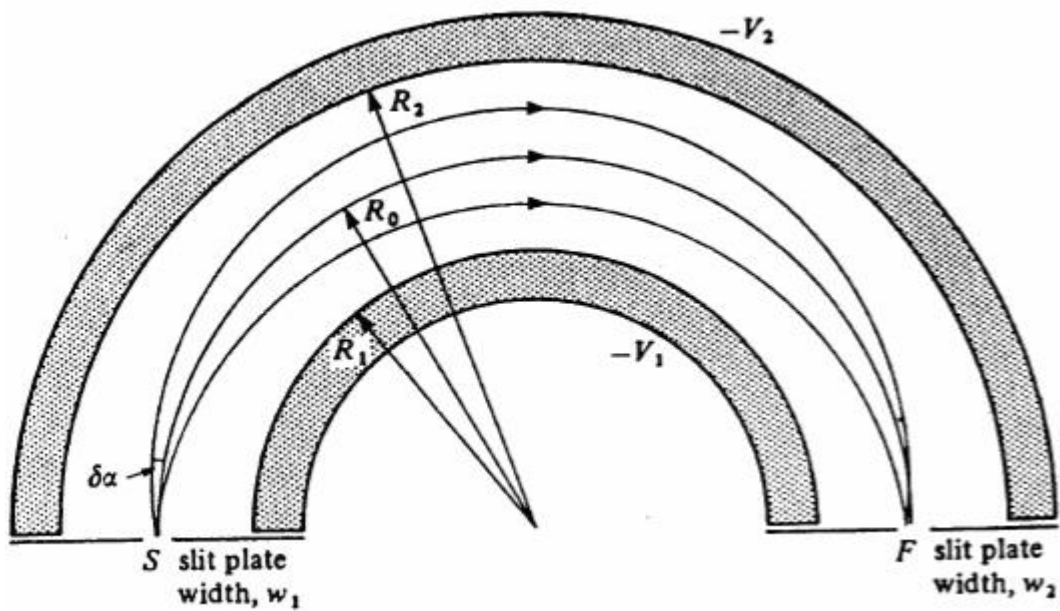
$$V_0 = V_1 R_1 / 2R_0 + V_2 R_2 / 2R_0. \quad (I.22)$$

Electronii vor urma o traiectorie circulară de rază  $R_0$  dacă:<sup>23</sup>

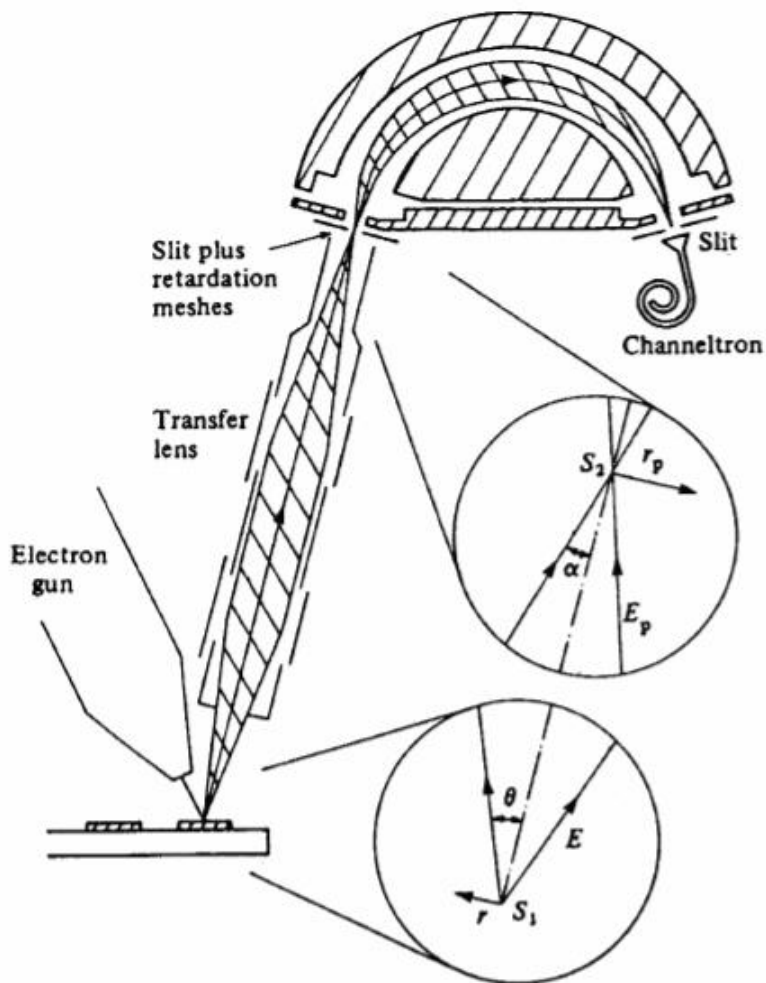
$V_1 = V_0(3 - 2R_0 / R_1)$  și  $V_2 = V_0(3 - 2R_0 / R_2)$ , astfel că diferența de potențial este:

$$V_2 - V_1 = V_0(R_2 / R_1 - R_1 / R_2). \quad (I.23)$$

Electronii de o energie determinată emisi de sursa punctiformă  $S$  tangential la rază vor fi focalizați în  $F$  indiferent de planele din afara paginii.



**Fig.I.42** Reprezentarea schematică (în secțiune) a analizorului CHA.



**Fig.I.43** Reprezentarea în secțiune a analizorului sector sferic cu lentile de transfer.



Dacă inversăm ecuația (I.23) în forma:

$$V_o = k(V_2 - V_1) \quad (I.24)$$

atunci, ca mai sus,  $k$  este constanta spectrometrului. Pentru spectrometrul VG Scientific ESCALAB Mk II cu  $R_1 = 115$  mm și  $R_2 = 185$  mm,  $k = 1.013$ .

Considerînd acum electronii ce fac un unghi  $\delta\alpha$  cu direcția tangentială și cu o abatere  $\Delta E$  de la energia "corectă", atunci siflul în poziția radială după ce se traversează  $180^\circ$  este dat de:

$$\Delta R = 2R_o(\Delta E / E) - 2R_o(\delta\alpha)^2. \quad (I.25)$$

Analog cu analiza făcută pentru CMA se poate arăta că rezoluția energetică este:

$$\Delta E / E = (W_1 + W_2) / 4R_o + (\delta\alpha)^2 / 2. \quad (I.26)$$

unde  $W_1$  și  $W_2$  sunt lărgimile sliturilor de intrare și, respectiv, de ieșire.

#### . Transmisia analizorului CHA.

Pentru AES putem considera o sursă punctiformă la intrarea analizorului în care caz  $W_1$  este efectiv zero. Dacă construcția internă este astfel că:  $\alpha^2 = W_2 / R_o$ , transmisia analizorului este dată de:

$$T = (2W_2 / R_o)^{1/2} \beta / \pi. \quad (I.27)$$

unde  $\beta$  este acceptanța semiunghiulară a analizorului în planul normal (Fig.I.42).

Astfel, într-o formă analogă ecuației (I.18) pentru CMA ,

$$\Delta E / E = \pi^2 T^2 / 4\beta^2. \quad (I.28)$$

Valoarea maximă a parametrului  $\beta$  pentru un design reușit va fi aproximativ

1 radian, deci transmisia va fi  $T \sim 2.7\%$ , adică mai mică decît a analizorului CMA descris anterior la aceeași rezoluție de  $0.37\%$ . Cum vom vedea mai jos situația poate fi dramatic inversată și împreună cu alte avantaje este probabil că acest analizor are, potențial, cele mai mari șanse de a se dezvolta în viitor.

Ca și în cazul CMA observăm din ecuațiile (I.27) și (I.28) că  $T$  este independent de  $E$ , iar  $\Delta E$  este proporțional cu  $E$ . Din nou găsim o funcție de răspuns intensitate - energie a spectrometrului proporțională cu  $E$  astfel încît **spectrul măsurat este  $E$  înmulțită cu spectrul "adevărat"  $n(E)$  vs.  $E$ .**

De aceea ordonata spectrelor în Handbook este notată  $N(E) / E$  cu  $N(E) = n(E)xE$

### **. Folosirea lentilelor cu CHA.**

Spatiul de lucru în jurul probei se poate crea numai reducând unghiul analizorului la, să zicem,  $150^\circ$  în loc de  $180^\circ$ . O soluție mai bună este aceea de a folosi un sistem de lentile ce focalizează punctul de impact al fasciculului pe țintă în S. Aceste lentile pot să “transfere” sursa în alt punct și / sau să schimbe energia cinetică a electronului ce trebuie analizat. Pentru electronii dintr-un sistem optic se poate aplica relația Helmholtz - Lagrange, care pentru punctele  $S_1$  și  $S_2$  din **Fig.1.43** se scrie:

$$r\theta E^{1/2} = r_p \alpha E_p^{1/2}, \quad (1.29)$$

unde  $r$  este raza spotului pe țintă (raza sursei),  $r_p$  este raza imaginii la slitul de ieșire,  $\theta$  este semi-unghiul conului de emisie al țintei și  $\alpha$  acela al slitului,  $E$  este energia electronului emis de țintă și  $E_p$  aceea cu care ajunge la slit. Raportul  $r_p / r$  reprezintă mărirea  $M$  a lentilelor și raportul  $E / E_p$  este raportul de retardare  $R$  al spectrometrului. Un studiu detaliat al tuturor acestor factori îl face M.P.Seah.<sup>4</sup> Concluzia este aceea că semnalul crește cu creșterea lui  $M$  și cu scăderea factorului  $R$ .

### **. Avantaje CHA vs. CMA**

- Analizoarele CHA moderne sunt capabile de a realiza rapoarte  $S / Z$  comparabile cu cele ale CMA cu avantajul că sunt mai **putin sensibile la poziționarea probei**. Astfel spectrul energetic XPS nu “simte” mici deplasări ale sursei de emisie a electronilor.

- Analizoarele CHA permit cuplarea unor sisteme de detecție multiple (**sisteme multidetector**) la slitul de ieșire al emisferelor: channeltroni, channel - plates, detectori sensibili la poziție, etc.

În cele de mai sus am prezentat o schiță foarte sumară a analizoarelor CMA și CHA în legătură cu principalii parametri ce le caracterizează: rezoluția energetică  $R$ , transmisia  $T$  și sensibilitatea la poziție a picurilor de fotoelectroni.

În măsurătorile de intensitate trebuie luată în considerare și sensibilitatea sistemului de detecție, care este parte din lanțul de detecție. Eficacitatea detectorilor ce funcționează în impulsuri (“pulse counting”) este funcție de energia electronilor. Pentru un studiu aprofundat al problematicii de care se ocupă

prezentul capitol al cărții îndrumăm cititorul să studieze M. P.Seah în Ref. 24 (pag.57 - 87) și referințele de bază pe care le conține.

Experimentatorul va trebui să țină seama de toți acești factori pentru a evalua funcția de transmisie  $T$  a spectrometrului cu care lucrează, esențială în măsurătorile cantitative XPS sau AES.

#### **D). BIBLIOGRAFIE.**

1. K. Siegbahn et al., "ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy", Almqvist and Wiksells, Uppsala, 1967.
2. K. Siegbahn et al., "ESCA Applied to Free Molecules", Amsterdam (1969)
3. C.D.Wagner et al., "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin - Elmer Corporation, Minnesota, 1979
4. D.Briggs and M.P.Seah (Eds.), "Practical Surface Analysis" (2nd Edition), 1990, John Wiley & Sons Ltd.
5. M.P.Seah, Electron and Ion Energy Analysis, in "Methods of Surface Analysis", J.M.Walls (Ed.), Cambridge University Press, Cambridge (1989).
6. C.D.Wagner, L.E. Davis and W.M.Riggs, Surface Interface Anal. **2**, 53 (1980).
7. G.E.Mc Guire et al., "Surface Characterization" in Anal. Chem. **65**, 311 (1993)
8. P.Osiceanu, "Analytical Methods in Surface, Interface and Thin Films Characterization" - Courses in surface physics and chemistry (1997) -
9. N.H.Turner, J.A. Schreifels, "Surface Analysis : XPS and AES" in Analytical Chemistry **68**, R309, (1994)
10. A. Kotani, "Theoretical Studies on Core - Level Spectra of Solids" in J.Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **78**, 7, (1996)
11. J.H. Scofield, J. Electron Spectrosc., **8**, 129, (1976)
12. Josep Luiz Alay, Dissertation (1993)
13. C.D.Wagner and J.A.Taylor, J. Electron Spectrosc. **20**, 83 (1980)
14. N.Martensson, A. Nilsson, "On the origin of Core - Level Binding Energy" in J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **75**, 209, (1995)

15. W.F. Egelhoff, Surf. Sci. Reports, **6**, 253 (1987)
16. B.J. Tielsch , J.E. Fulghum , “Differential charging in XPS“ in Surf. Interf. Anal. **24** , 422 , (1996)
- 17 .B.Mayer, S.Uhlenbrock, M.Neumann, “XPS satellites in Transition – Metal Oxides“ in J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **81** , 63 , (1996)
18. H.E.Bishop, Surf. Interface Anal. **15**, 27 (1990)
- 19.H.Z. Sar - El, Rev. Sci. Instr. **38**, 1210 (1967)
20. H. Hafner, J.A.Simpson and C.E.Kuyatt, Rev. Sci. Instr. **39**, 33 (1968)
21. J.E.Sickafus and M.B. Holloway, Rev. Sci. Instr. **46**, 1275 (1975)
22. M.P.Seah, M.T.Antony and W.A. Dench, J. of Physics. E, Sci. Instr.**16**, 848 (1983).
23. C.E.Kuyatt and J.A.Simpson, Rev. Sci. Instr. **38**, 103 (1967)
24. J.M.Walls (Ed.) “Methods of Surface Analysis”, Cambridge Univ. Press, 1989

## 1). SPECTROSCOPIA DE ELECTRONI AUGER (AES).

### A). PRINCIPII.

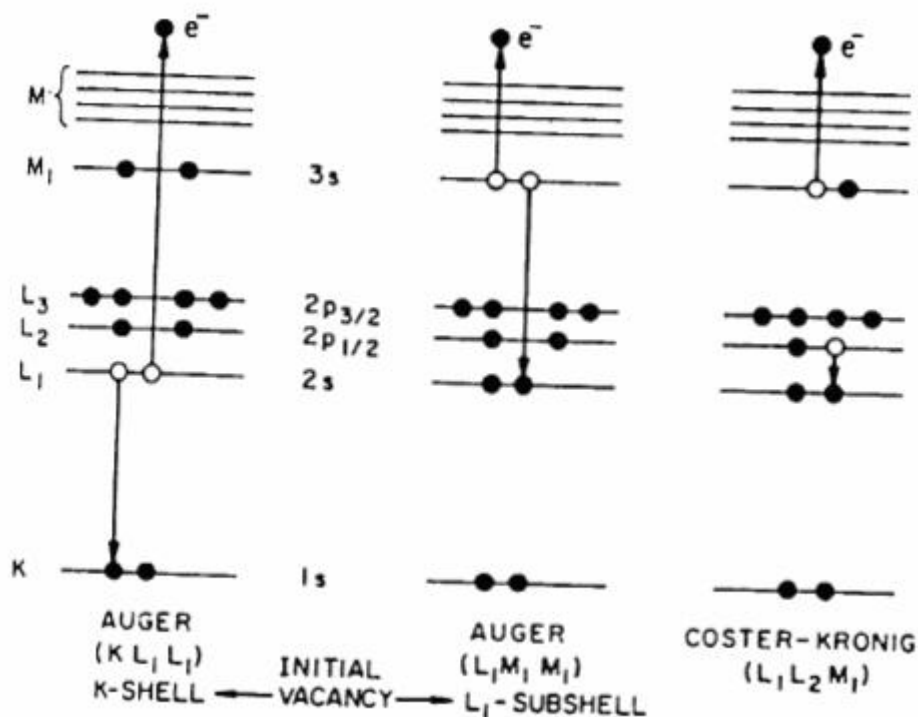
După formarea unei vacante într-o patură interioară prin iradiere cu raze X moi (metoda XPS) sau prin bombardament cu electroni (metoda AES), atomul excitat poate să elibereze surplusul de energie prin:

- **tranzitii radiative (emisie de raze X)**

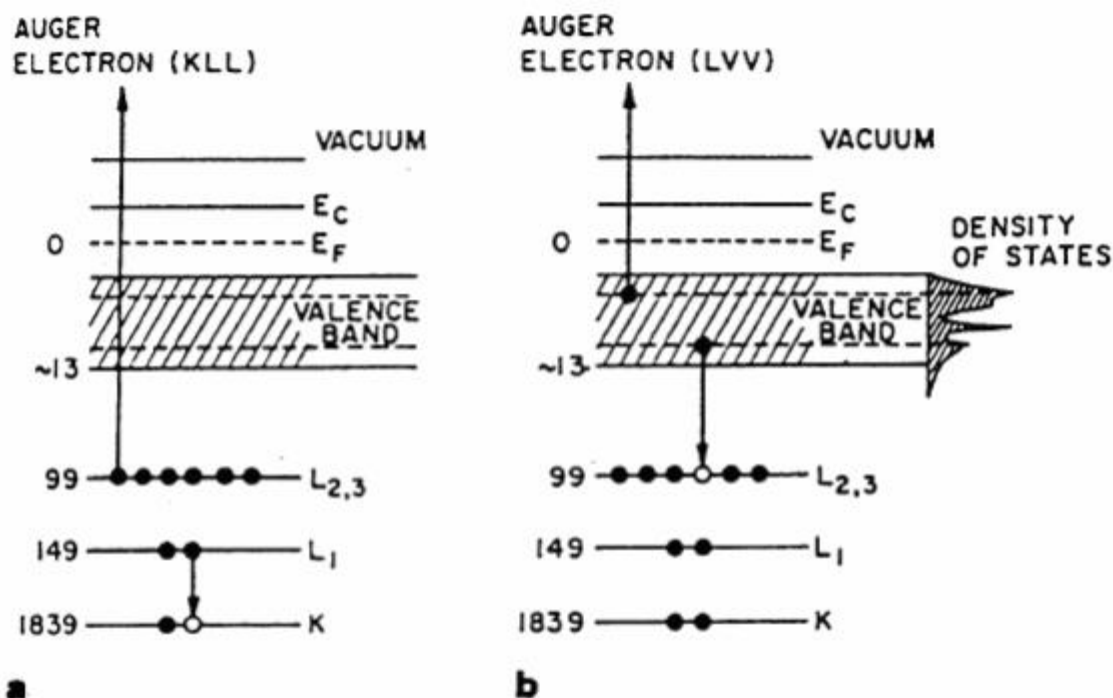
- **tranzitii neradiative (emisie de electroni Auger).**

Competitia dintre aceste două procese va fi tratată în & B1.1.

În Spectroscopia de Electroni Auger ( Auger Electron Spectroscopy)<sup>1,2</sup> energia electronului emergent este determinată de diferența energiilor de legătură asociată dezexcitarii atomului ce își rearanjează păturile atomice pentru a emite electroni Auger. Evaluarea energiilor tranzițiilor Auger precum și alte detalii legate de acestea sunt tratate în Cap.B. **Fig.II. 1** exemplifică procesul de emisie Auger corespunzător tranzițiilor  $KL_1L_1$ ,  $LM_1M_1$  și  $L_1L_2M_1$  (Coster - Kronig).



**Fig.II.1** Diagrama diferitelor procese de dezexcitare implicând doi e<sup>-</sup> din pături interioare.



**Fig.II.2** Diagrama proceselor de dezexcitare Auger de tip: a)  $KL_1L_{2,3}$  si b)  $L_{2,3}VV$  la Si.

Se mentioneazã si energiile de legãturã în eV.

**Fig.II.2** exemplificã tranzitiile Auger  $KL_1L_{2,3}$  si  $L_{2,3}VV$  ale Siliciului.

Tranzitiile Auger implicînd orbitalii exteriori (din B.V.) au o lãrgime energeticã de aproximativ douã ori mai mare decît aceea implicînd stãri legate interioare.

### A1). Clasificarea tranzitiilor Auger.

Într-un proces Auger vacanta creatã, initial, într-o paturã sau subpaturã interioarã este transferatã unui nivel exterior, energia corespunzãtoare acestei tranzitii regãsindu-se în emisia unui electron secundar (**electron Auger**). Energia cineticã a acestui "electron Auger" va depinde, evident, de energia stãrii finale a atomului sau moleculei determinatã de pozitia celor douã vacante precum si de interactia electronilor în configuratia finalã. Nivelul excitat initial precum si configuratia finalã cu douã vacante în pãturile interioare sau în B.V. sunt folosite pentru a caracteriza tranzitiile Auger în atomi sau molecule.

Chiar dacã încã nu existã o notatie standardizatã a tranzitiilor Auger noi o vom folosi pe cea mai des folositã în referintele cele mai uzuale.

Sã subliniem faptul cã chiar dacã notatia în cuplajul  $j-j$  este folositã în AES, notatie potrivitã în procese XPS unde starea finalã este simplu ionizatã, totusi se

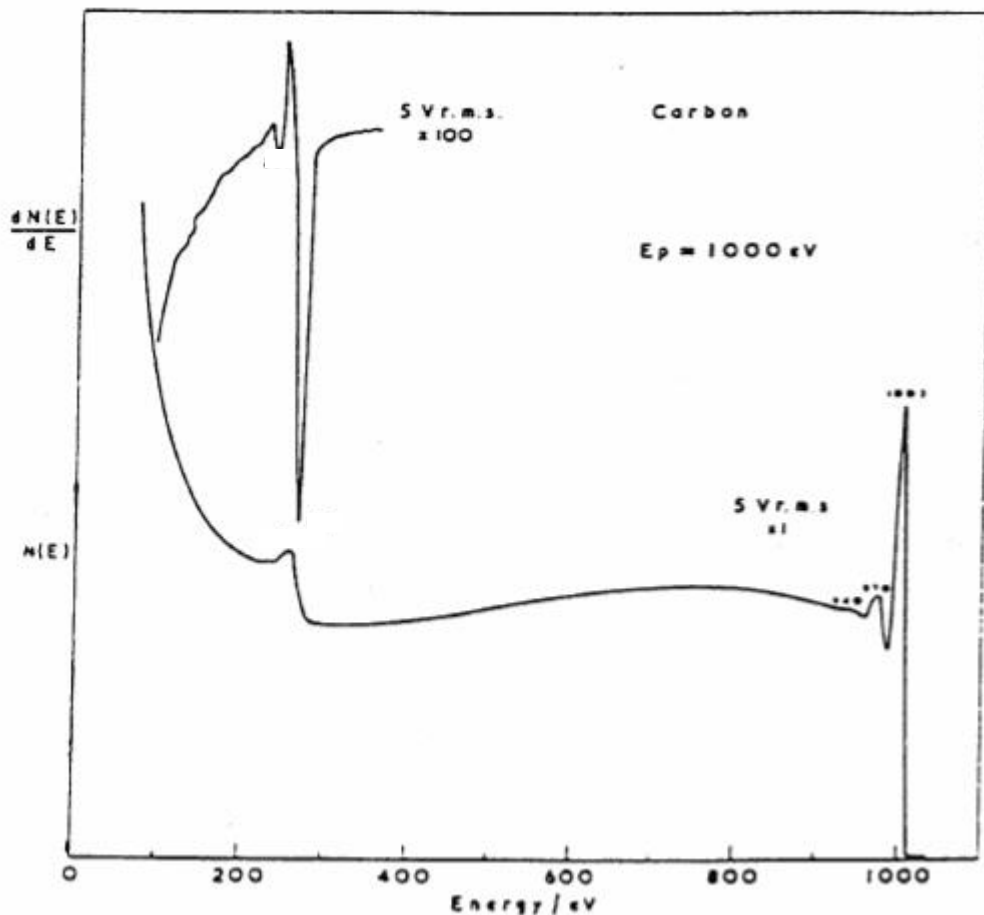
poate dovedi inadecvată în cazul stărilor finale dublu - ionizate în care apar și interacții între acestea. Prin urmare, vom nota o tranziție Auger cu cele trei litere corespunzătoare celor trei nivele (sau electroni) implicate într-o tranziție Auger:

- nivelul ionizat inițial
- nivelul superior care-l "hrănește" pe acesta
- nivelul (același, sau superior) de pe care pleacă electronul Auger.

În acest caz tranzițiile din **Fig.II.1** se vor numi:  $KL_1L_1$  ;  $L_1M_1M_1$  și  $L_1L_2M_1$  , iar cele din **Fig.II.2** vor fi, evident:  $KL_1L_{2,3}$  , respectiv  $L_{2,3}V$  .

### A2). Distributia după energii a electronilor secundari.

**Fig.II.3** prezintă distribuția energetică a electronilor secundari emisi de suprafața unei ținte de grafit iradiată cu un fascicul de electroni de energie 1000 eV.



**Fig.II.3** Spectrul Auger integral ( $N(E)$  vs.  $E$ ) și diferențial ( $dN(E)/dE$  vs.  $E$ ) al C.

În spectrul de electroni secundari se pot distinge trei caracteristici principale:

- Picul electronilor împrăștiati elastic la 1000 eV.

▪ "Coadă" crescătoare a "adevăraților secundari" ("true secondaries") situată la energii cinetice  $< 200$  eV. Aceștia reprezintă o fracție mare a electronilor secundari, care își pierd energia prin procese inelastice în solid.

▪ Picuri caracteristice Auger situate între cele două regiuni amintite mai sus. În spectrul "integral",  $N(E)$  vs.  $E$ , aceste caracteristici sunt adesea greu de distins, dar în spectrul diferențial,  $dN(E)/dE$  vs.  $E$ , acestea se pot distinge cu ușurință.

**Avantaje** ale diferentierii:

- identifică caracteristicile slab definite făcându-le mult mai "sharp".
- îndepărtează în mare măsură fondul de electroni secundari.
- "amplifică" în special caracteristicile situate pe panta "adevăraților" secundari.

## B). CONCEPTE FUNDAMENTALE.

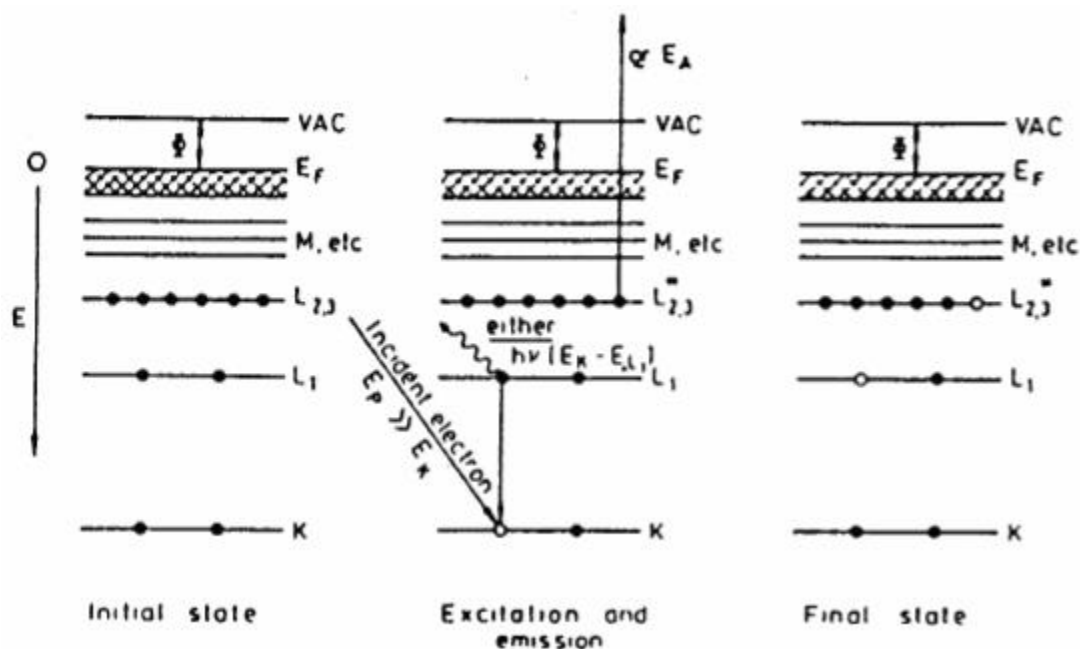
### B1). Procese și spectre Auger.

**Fig.II.4** prezintă diagrama de nivele a solidului, energia de legătură fiind măsurată de la nivelul de referință Fermi. Se prezintă starea inițială, procesul de excitare și emisie Auger și starea finală a atomului dublu ionizat.

Pentru ionizarea nivelului K trebuie ca energia fasciculului incident  $E_p \gg E_k$  (de fapt,  $E_p \sim (5 - 6)E_k$ ). După crearea vacanței în pătura K, relaxarea atomului se face prin umplerea acesteia printr-o tranziție de pe un nivel superior, aici  $L_1$ . Energia rezultată în urma acestei tranziții,  $(E_k - E_{L1})$ , poate fi folosită în **două moduri**:

- emisia unui foton caracteristic de raze X (**fluorescență de raze X**)
- se transferă pe un alt electron în același nivel sau în unul superior, care este emis cu o energie cinetică ce va depinde, evident, numai de energiile stărilor legate ale atomului în cauză (**emisia Auger**).





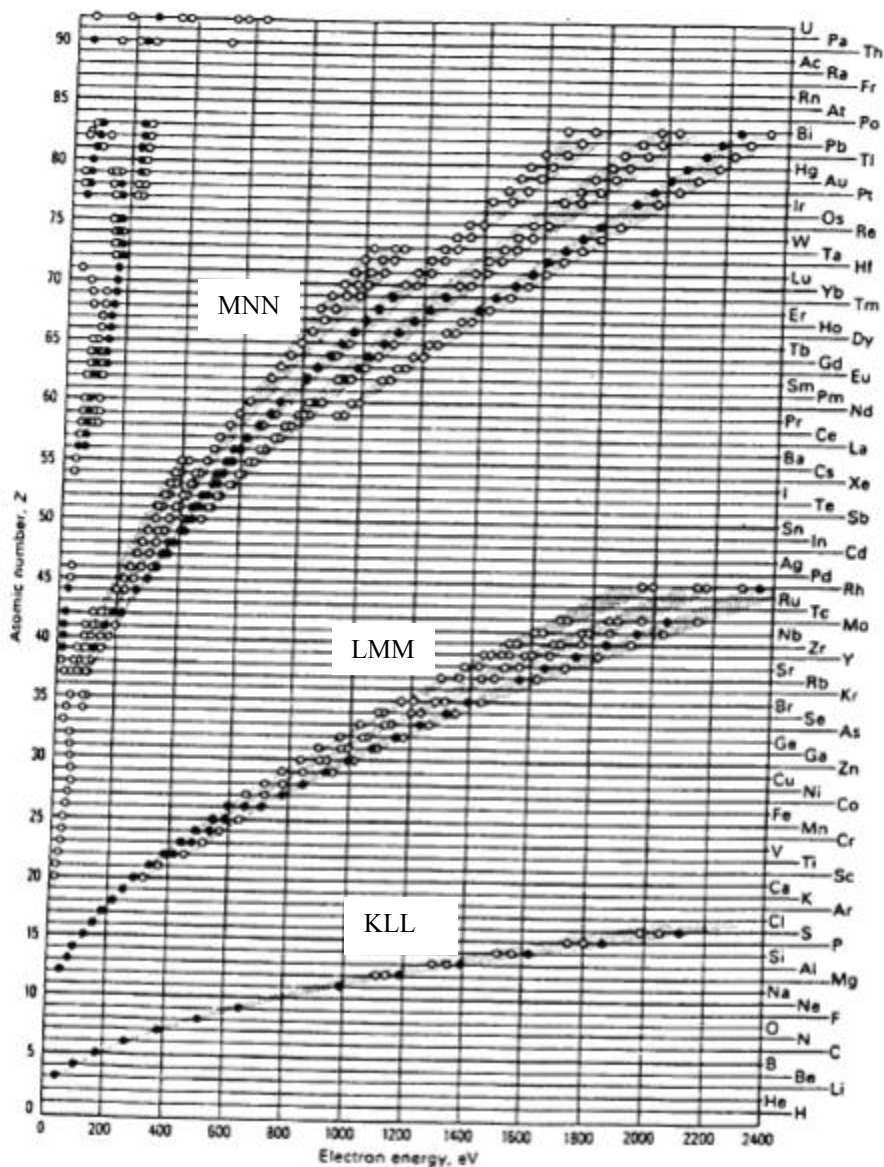
**Fig.II.4** Diagrama procesului Auger cu atomul în stare inițială, excitarea și emisia (unui electron Auger sau foton caracteristic) și starea finală (cu două vacante).

**Competitia** între cele două moduri de dezexcitare va depinde de energia nivelului ionizat inițial (aici nivelul K). Astfel, pentru energii de legătură ale acestui nivel  $< 2\text{keV}$  competiția este în favoarea emisie Auger. Așa se explică faptul că elementele ușoare ( $3 < Z < 12$ ) nu emit raze X caracteristice ("yield-ul" de fluorescență este mic) drept care nici nu pot fi detectate prin metode bazate pe fenomenul de emisie radiativă. Emisia de fotoelectroni (XPS) și emisia de electroni Auger (AES) sunt cele mai potrivite mijloace de a le detecta.

Pe măsură ce  $Z$  crește, pătura K "coboară" la energii de legătură mai mari de  $2\text{keV}$  (ex.,  $E_K^{\text{Ni}} = 8.3\text{keV}$ , dar  $E_{L1}^{\text{Ni}} = 1\text{keV}$ ), astfel că se poate menține un "yield" Auger mare excitând atomul în pături superioare (L,M). "Harta" principalelor tranziții și a sensibilităților relative Auger (**Fig.II.5a,b**) exemplifică această afirmație. Astfel, tranzițiile Auger cele mai proeminente sunt de tip **KLL** pentru  $3 < Z < 13$ , **LMM** pentru  $14 < Z < 44$ , **MNN** pentru  $45 < Z < 80$ , **NOO** pentru  $Z > 80$ .

Prin urmare, fiecare element din Sistemul Periodic (totuși,  $Z > 3$  pentru că într-o tranziție Auger sunt implicați 3 electroni) prezintă cel puțin o tranziție Auger în intervalul de energii (0 - 1)keV. Ne putem aștepta ca regularitățile spectrelor atomice să le regăsim și în AES cu diferența că spectrele vor fi mai complicate decât în cazul XPS, dar cu avantajul faptului că fasciculul de electroni pe țintă

poate fi foarte fin focalizat ( $< 200\text{\AA}$ ) și baleiat pe toată suprafața făcându-se analiza într-un punct ("point Auger"), pe o linie ("line Auger"), sau se poate obține o "hartă" a elementelor prezente pe o suprafață heterogenă ("mapping Auger"). Toate acestea fac din AES o puternică metodă complementară XPS în studiul suprafețelor, interfețelor și straturilor subțiri.

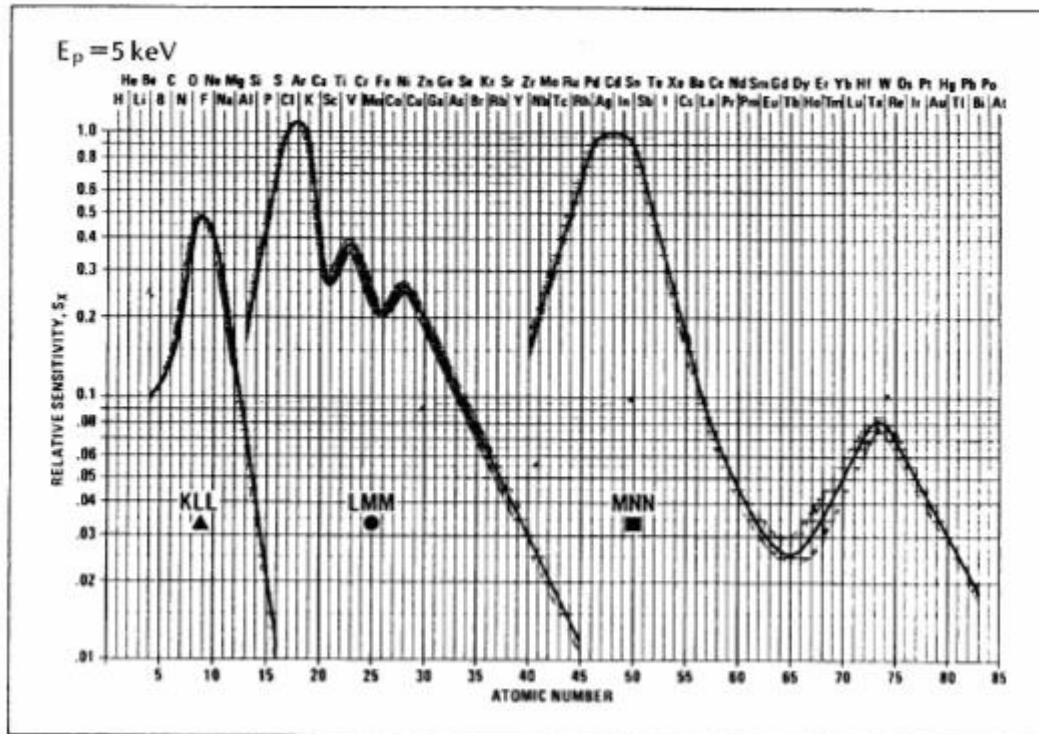


**Fig.II.5a** Harta energiilor principalelor tranziții Auger

(.) reprezintă cele mai proeminente tranziții Auger pentru fiecare element

(o) reprezintă tranziții Auger suficient de intense.

Relative Auger Sensitivities of the Elements



**Fig.II.5b** Factorii relativi de sensibilitate Auger ai elementelor din Sistemul Periodic. Se observă grupurile de tranzitii Auger proeminente din **Fig.II.5a**.

**B.1.1). Competitia între tranzitiile neradiative Auger si cele radiative.**

Timpul de viață al unei stări excitate,  $\tau$ , (o vacanță într-o pătură atomică) este determinat de suma tuturor proceselor de dezintegrare posibile.

- tranzitii radiative cu probabilitatea  $w_x$
- tranzitii Auger cu probabilitatea  $w_A$
- tranzitii Coster - Kronig (vacanta este hrănită de un electron din aceeași pătură, adică de tipul  $XXY : L_1L_2M, L_2L_3M, \dots$ ) cu probabilitatea  $w_C$ .

Evident, pentru vacante create initial în  $K, L_3, M_5, \dots$  tranzitiile Coster - Kronig nu apar. În acest caz, probabilitatea de emisie a radiatiei  $X, \omega_x$ , este dată de:

$$\omega_x = w_x / (w_x + w_A) \tag{II.1}$$

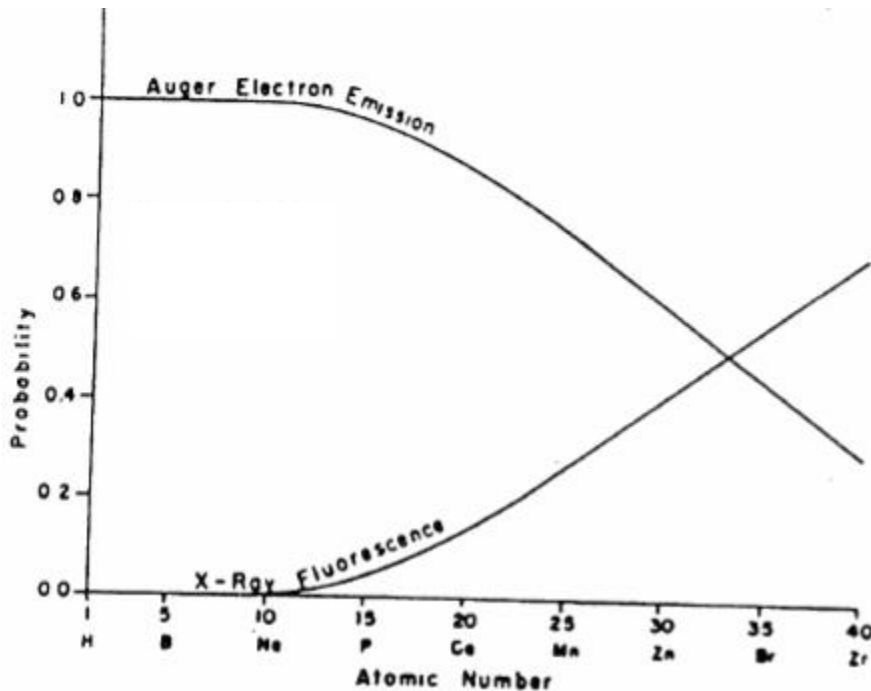
$\omega_x$  se numeste randamentul ("yield"-ul) de fluorescentă.

Pentru tranziții către vacante din pătura K s-a demonstrat că probabilitatea dezintegrării radioactive este  $\sim Z^4$ , iar probabilitatea dezintegrării Auger este independentă de Z. Pentru valori mici ale lui Z ( $Z < 30$ ) rezultă:

$$\omega_x = Z^4 / (\alpha + Z^4) \quad (II.2)$$

cu  $\alpha = 1.2 \times 10^6$  pentru pătura K.

**Fig.II.6** prezintă curbele de probabilitate de emisie Auger și radiativă cu creșterea numărului atomic în urma creării unei vacante în pătura K.



**Fig.II.6** Probabilitățile relative ale celor două procese în competiție: Auger și emisia caracteristică de raze X după crearea unei vacante în pătura K.

### **B1.2). Energiile tranzițiilor Auger**

**Fig.II.7** prezintă atât diagrama de nivele atomice implicate într-o tranziție Auger cât și schema aranjamentului experimental folosit în AES.

Făcînd bilanțul energetic al unei tranziții Auger,  $WXY$ , obținem energia cinetică a electronului emis:

$$E_{kin} = E_W(Z) - E_X(Z') - E_Y(Z') - \Phi_T \quad (II.3)$$

unde  $Z'$  este sarcina efectivă în timpul tranziției.

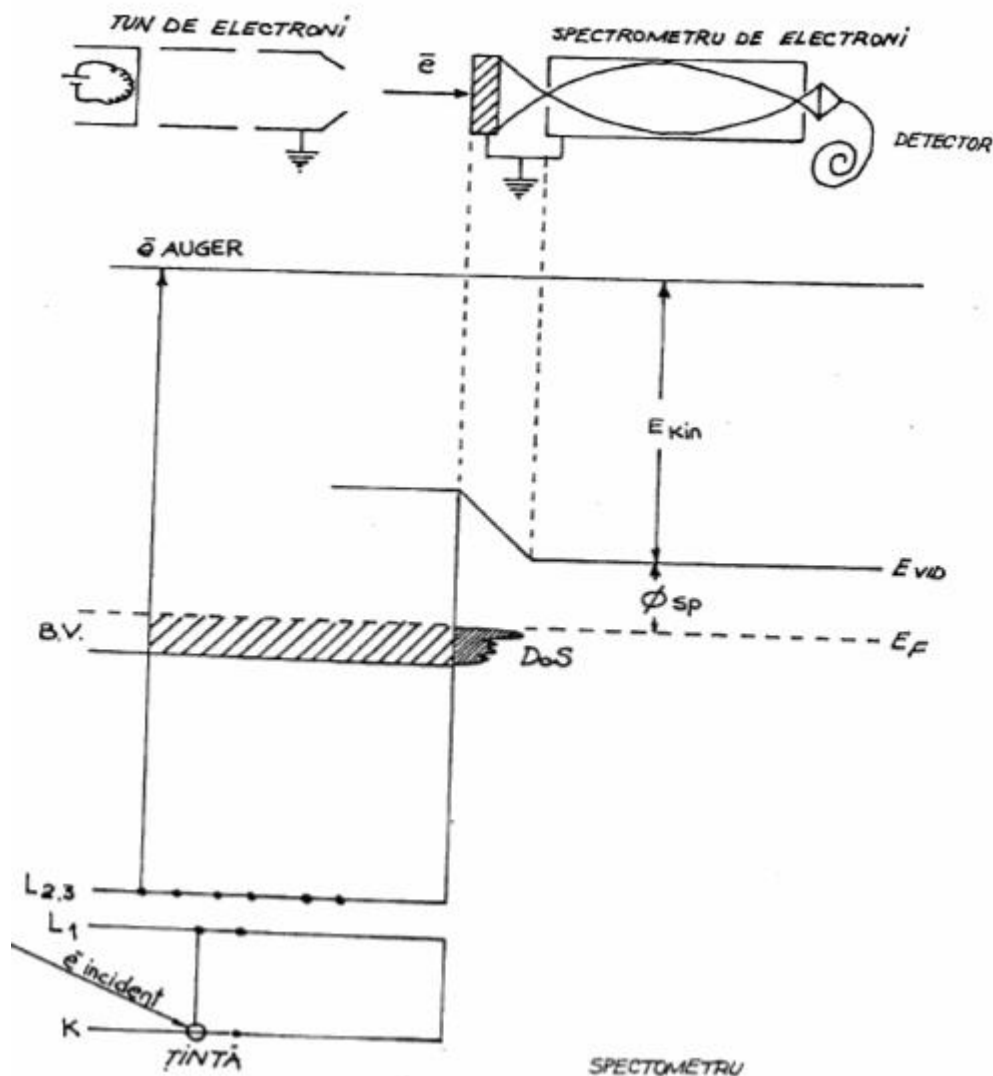
În majoritatea cazurilor practice următoarele relații empirice sunt suficient de bune:

$$E_X(Z') = 0.5 [E_X(Z) + E_X(Z+1)] \quad (II.4)$$

$$E_Y(Z') = 0.5 [E_Y(Z) + E_Y(Z+1)] \quad (II.5)$$

Deseori o bună aproximație este chiar aceasta:  $E_{kin} = E_W(Z) - E_X(Z) - E_Y(Z)$ , ca în exemplul tranziției  $KL_{23}L_{23}$  în Al:  $E_K = 1560$  eV,  $E_{L_{23}} = 74$  eV, deci:

$E_{kin} = 1560 - 2 \times 74 = 1392$  eV; valoarea experimentală fiind 1393 eV!

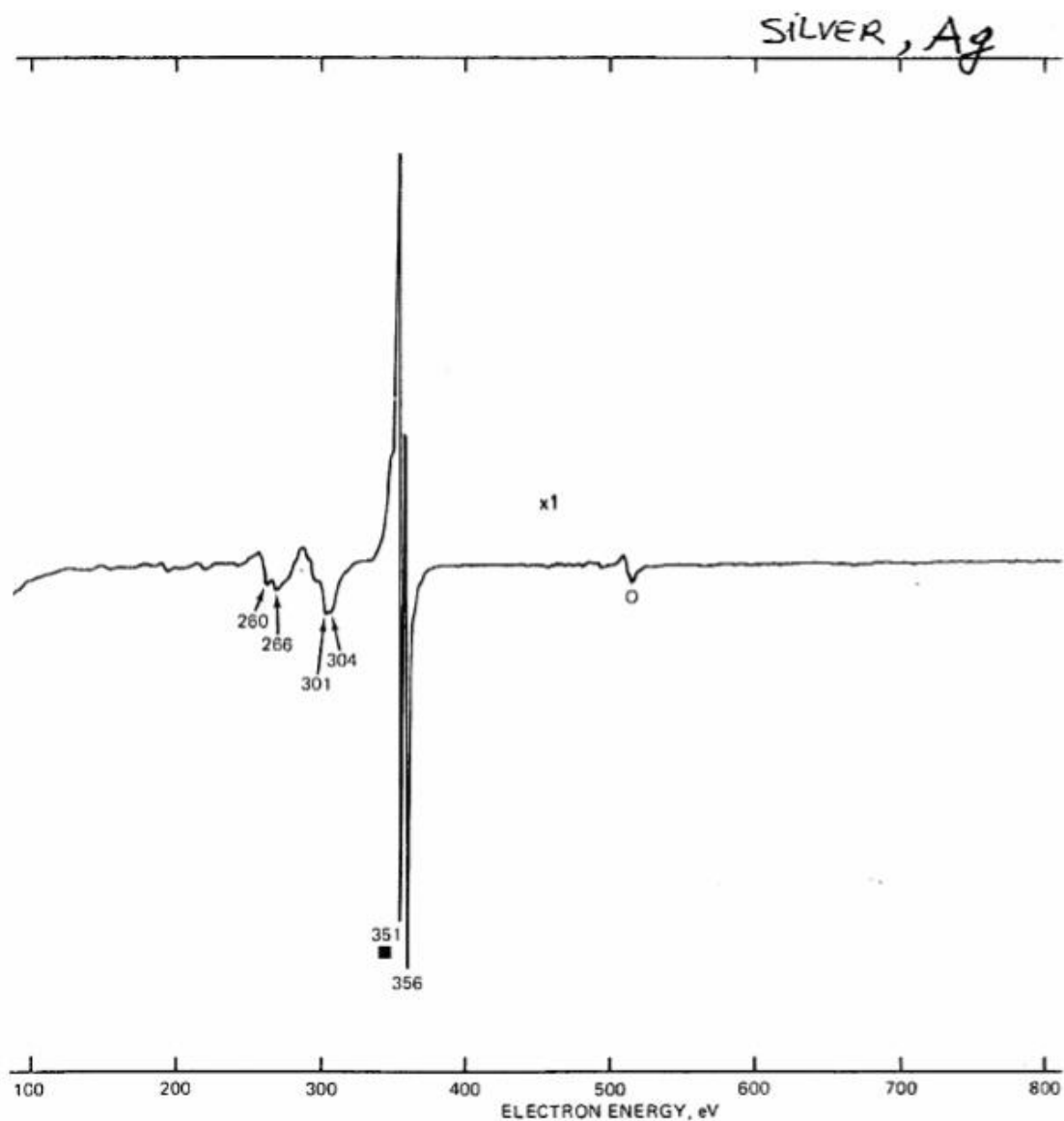


**Fig.II.7** Diagrama unui proces Auger  $KL_1L_{2,3}$  și schema unui experiment Auger.

### **B1.3) Seriiile Auger în AES și XPS**

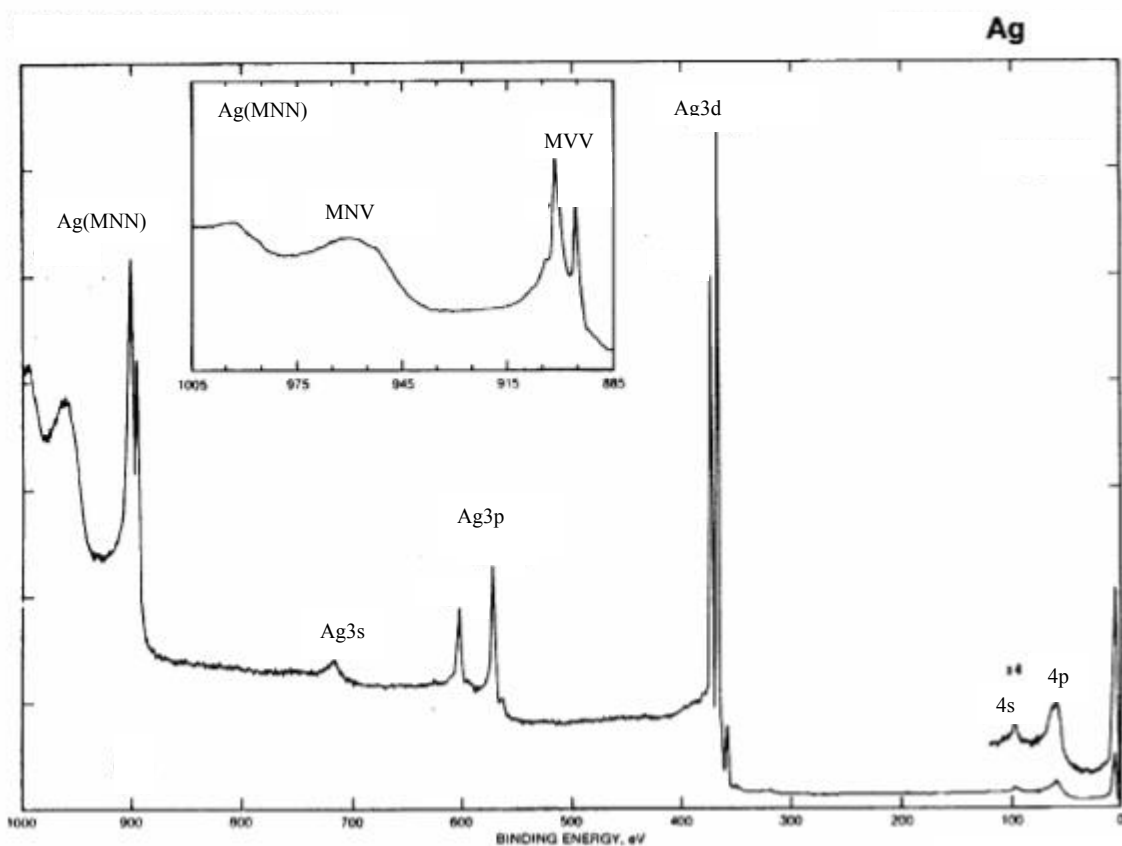
Am prezentat deja secvențele de tranziții Auger proeminente în AES cu creșterea numărului atomic  $Z$ . Vom întâlni aceste serii și în XPS cu condiția ca fotonul incident ( $h\nu = 1486.6$  eV pentru  $AlK_{\alpha}$ , sau  $1253.6$  eV pentru  $MgK_{\alpha}$ ) să aibă suficientă energie pentru a putea ioniza nivelul respectiv. De exemplu, nu se va putea ioniza atomul de Si în pătura K ( $1839$  eV), prin urmare în spectrul XPS al Si

nu vom întâlni seria KLL în timp ce în spectrul AES unde se excită tinta cu electroni de 5 keV (de exemplu) această serie apare intensă. În schimb, în cazul Ag tranzițiile Auger intense de tip MNN vor apare atât în spectrele AES cât și în XPS (**Fig.II. 8,9**)



**Fig. II.8** Spectrul diferential Auger caracteristic Ag.

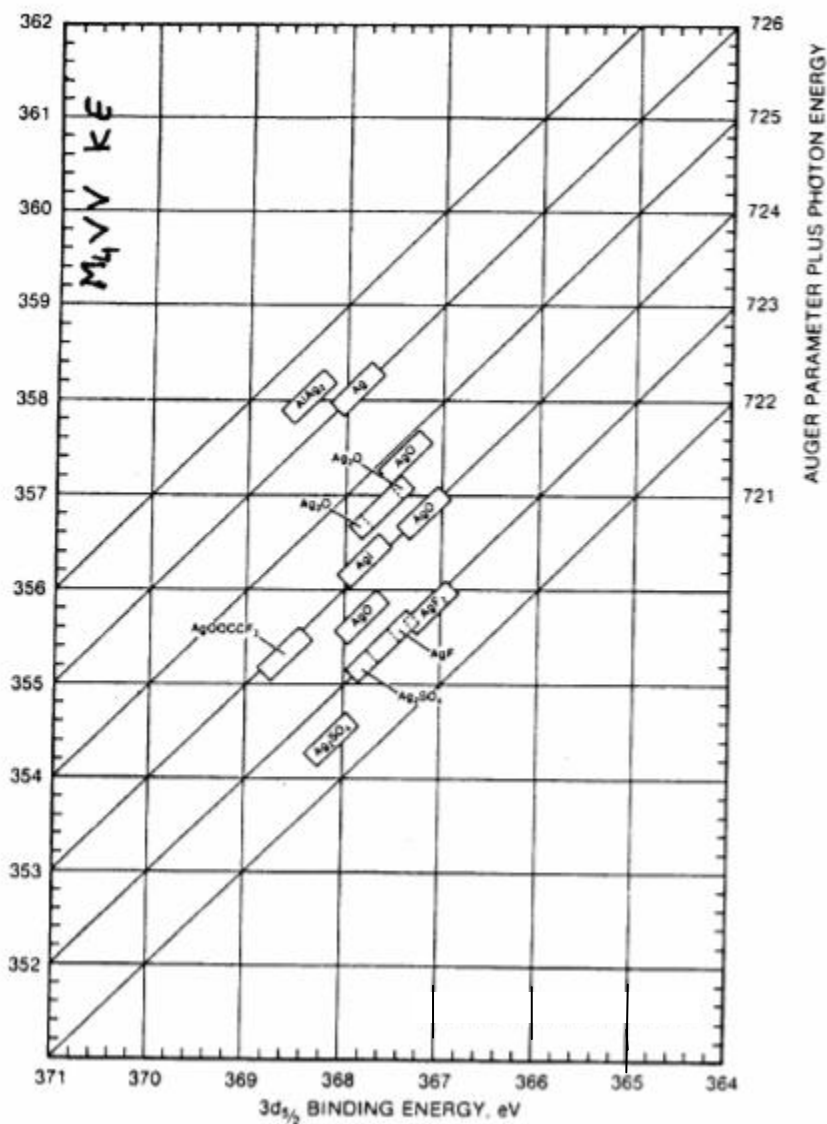
Chiar dacă spectrul XPS este obținut în "pulse counting" (deci este un spectru integral), iar cel AES este spectrul diferential obținut prin metoda detecției sincrone energiile cinetice ale tranzițiilor amintite sunt într-o foarte bună concordanță (se recomandă ca energia tranziției Auger în spectrul diferential AES să se măsoare la extremitatea negativă a liniei).



**Fig.II.9** Spectrul XPS caracteristic Ag incluzînd tranzitiile Auger MV V.

Prin urmare, vom întîlni aceleasi **4 serii majore Auger** si **în XPS**: seria **KLL**( pînă la Na si Mg), seria **LMM** (Cu, Zn, Ga, Ge, As si Se), seria **MNN** (Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs si Ba), si seria **NOO** (Au, Hg, Tl, Pb si Bi). Deplasările chimice (chemical shifts) apar în liniile Auger ca si în liniile XPS, de regulă mai pronuntate decît acestea din urmă.<sup>3</sup> Aceasta se poate dovedi folositor în identificarea stărilor chimice mai ales în combinatie cu acelea ale picurilor de fotoelectroni.

Prezenta liniilor Auger în spectrul XPS poate fi exploatată încă si mai mult prin introducerea **parametrului Auger**. În adevăr, dacă se reprezintă diferitele stări chimice ale unui element cu energia de legătură a liniei de fotoelectroni pe abscisă si energia cinetică a liniei Auger pe ordonată se va obtine o reprezentare bi-dimensională a stării chimice. Astfel de reprezentări însoțesc spectrele F, Na, Cu, Zn, As, Ag, Cd, In, Te, etc. **Fig.II.10** prezintă această reprezentare a stărilor chimice ale Ag în diverse combinatii.



**Fig.II.10** Diagrama bidimensională a parametrului Auger la Ag și compusi ai Ag.

Pentru a calcula parametrul Auger se asociază linia de fotoelectroni cea mai intensă și linia Auger cea mai bine definită. **Parametrul Auger** se definește astfel<sup>4</sup>:

$$\alpha = KE(\text{Auger}) - KE(\text{fotoelectron}) + h\nu = KE(\text{Auger}) + BE(\text{fotoelectron})$$

unde nivelul de referință al energiei (valoarea zero) este nivelul Fermi. Aceasta este situația pentru solide. Pentru faza gazoasă nivelul de referință este nivelul vidului. Parametrul Auger își dovedește importanța prin aceea că el nu "simte" efectul de încărcare al probei întrucât tot spectrul XPS se va deplasa cu aceeași cantitate spre energii cinetice mai mici (energii de legătură mai mari), deci diferența dintre energiile cinetice implicate în parametrul Auger va anula această deplasare. Pe de altă parte, întrucât în faza solidă și gazoasă energiile liniilor de fotoelectroni



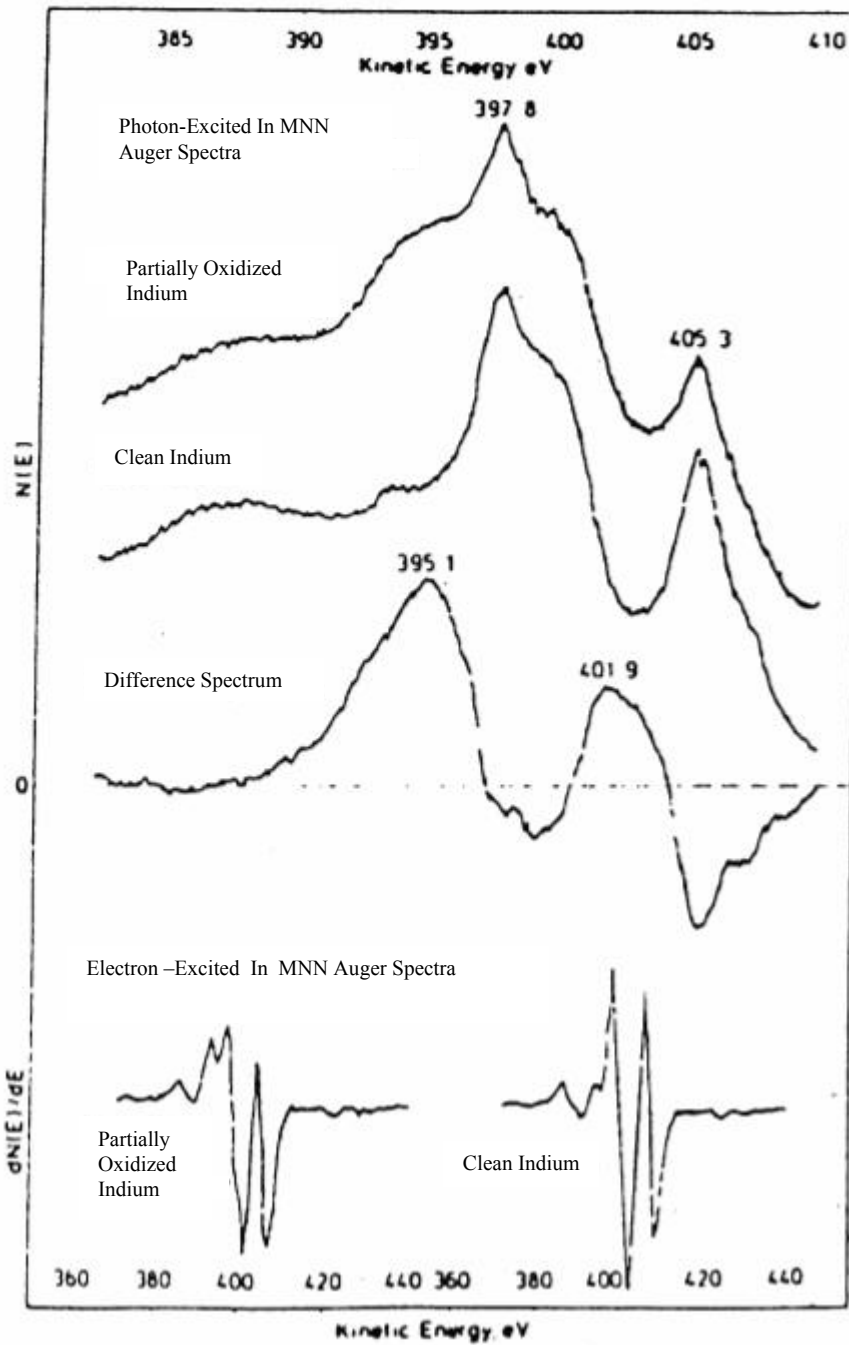
si Auger diferă prin lucrul de extractie rezultă că pentru parametrul Auger ele au același zero. O excelentă prezentare și compilare a parametrilor Auger o face C.D. Wagner în Ref.4 (Appendix 5).

#### **B1.4). Structura fină Auger.**

Structura fină în spectrele AES apare în metale și ne-metale avându-și originea în **efecte chimice** sau în **efecte ale stărilor finale**. Efectele chimice se observă în tehnica AES standard în care excitarea se face cu electroni. Efectele stării finale (incluzând localizarea vacantei) se observă la rezoluții energetice mai mari și atunci când excitarea țintei se face cu raze X.

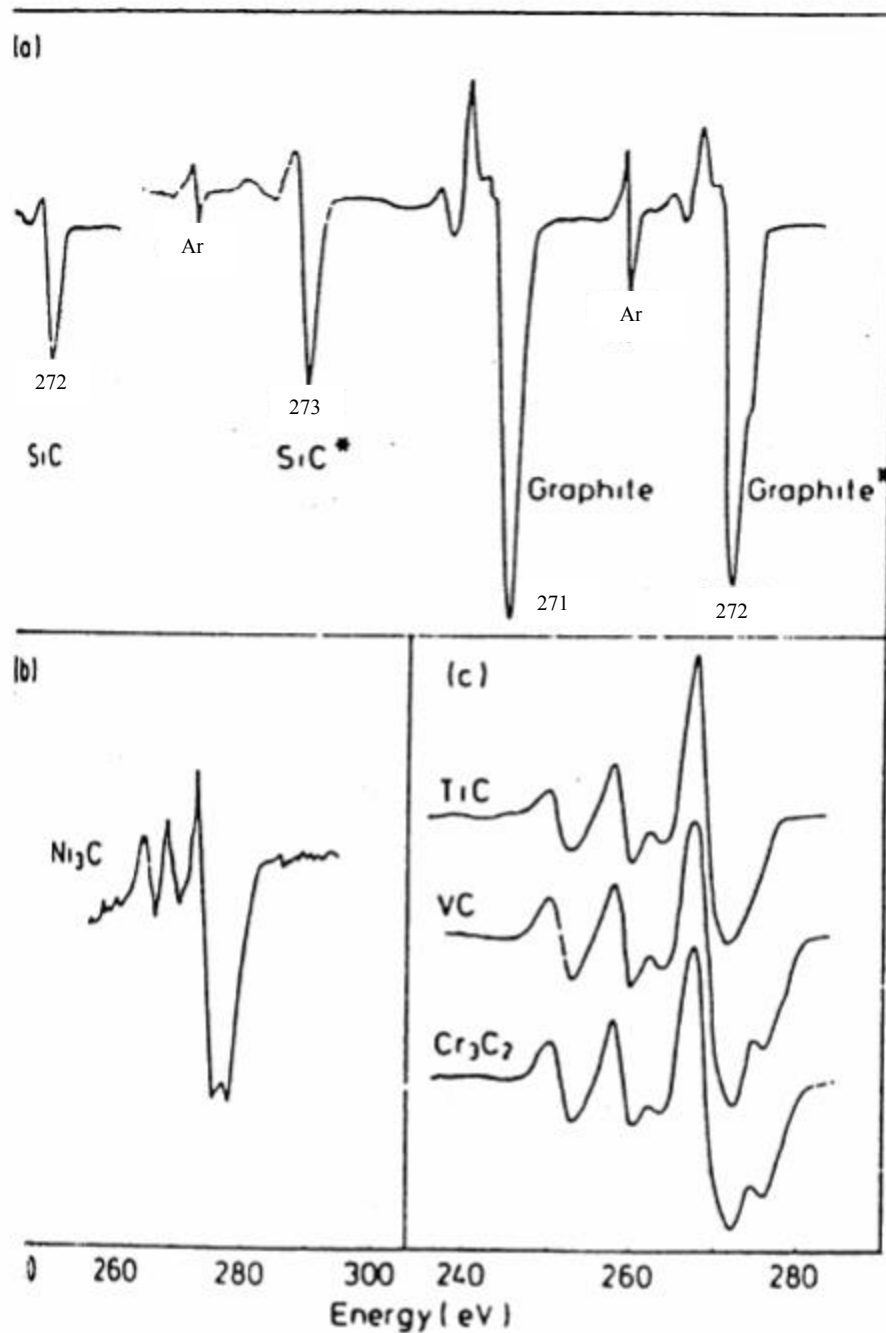
##### ***B1.4.1 Deplasările chimice.***

Aceeași sursă care generează "deplasarea chimică" în XPS, adică energia de legătură a electronilor de pe nivelele legate ale atomilor ionizați poate avea valori distincte în cazul unor legături chimice diferite conducând astfel la "siftul chimic" și în tranzițiile Auger. Atunci când atomii unui anumit element sunt prezenți pe suprafață în mai multe stări chimice apare posibilitatea structurii fine Auger. **Fig.II.11** prezintă spectrul AES al Indiului parțial oxidat. Oxidarea are ca efect deplasarea chimică a nivelelor  $M_4$  și  $M_5$ . Este clar că putem obține suficientă informație numai dacă rezoluția energetică este suficient de înaltă și în modul direct de înregistrare a spectrelor (spectrul integral). Structura fină în spectrele Auger ale elementelor **ne-metalice** se datorează prezenței pe suprafață, concomitent, a mai multor stări chimice. Să luăm exemplul unui element ce aparține unui strat chemosorbit pe o suprafață metalică. Cea mai intensă tranziție Auger caracteristică a elementului va fi aceea în care ionizarea unui nivel legat este urmată de transferul unui electron de valență din **substrat** pentru relaxarea acestuia prin procesul Auger. Poziția energetică a picului în spectrul Auger va fi caracteristică elementului, dar **forma** picului (incluzând structura fină) depinde de densitatea **locală** a stărilor de valență (**LDoS**) caracteristică atomului chemosorbit.



**Fig.II.11** Spectrele Auger (integral si diferential) ale In curat si partial oxidat.

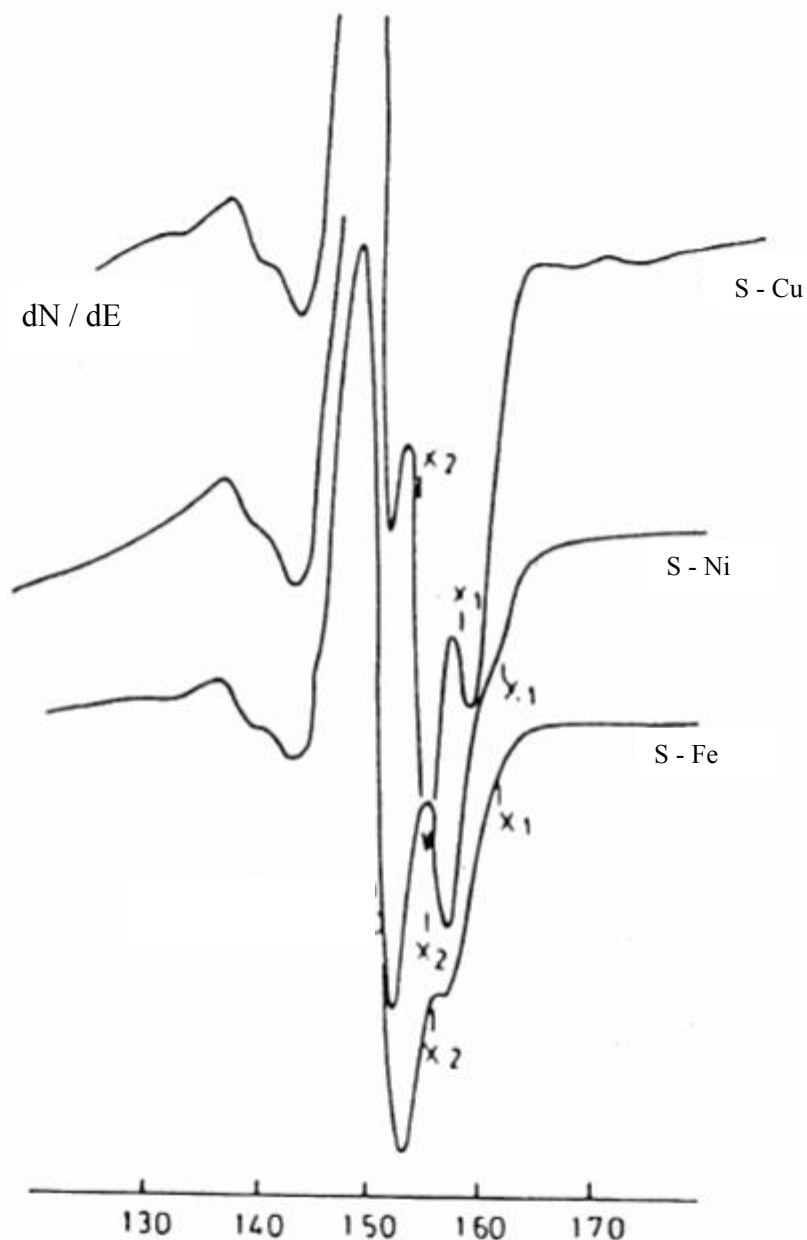
LDoS variaza de la un substrat la altul astfel ca ne asteptam la variatii in spectrele Auger. **Fig.II 12** prezinta modificarile induse in forma si structura fina a spectrelor Auger ale Carbonului atunci cind se trece de la forma grafitică la cea carbidică si chiar dupa bombardarea cu ioni a suprafetei.



**Fig.II.12** Spectrele Auger KLL ale C în diferite combinații chimice:

(\*) după "Ar ion sputtering".

**Fig.II.13** prezintă spectrele Auger ale Sulfurului "adsorbit" pe suprafața a trei metale tranzitionale: Cu, Ni și Fe evidențiind efecte chimice datorită tipurilor de legătură diferite și, în consecință, în LDoS a atomilor de S.



**Fig.II.13** Spectrele Auger L<sub>2,3</sub>V V caracteristice S pe 3 metale tranzitionale 3d.

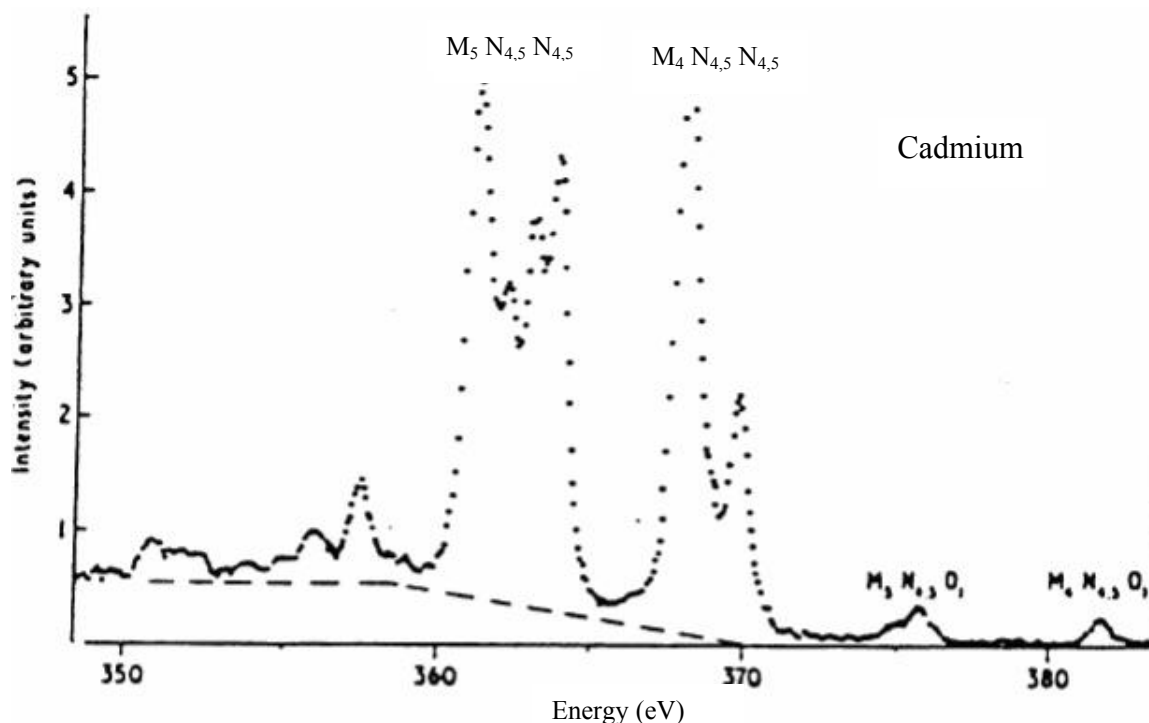
Se observă efectul legăturilor chimice diferite în forma liniilor Auger.

Spectrele Auger pot fi folosite pentru a extrage informație despre LDoS caracteristică atomului ionizat "localizat" pe suprafață sau ca "amprentă" caracteristică formei chimice sau compusului chimic prezent.

#### **B1.4.2 Interactia configuratiilor finale.**

Acestea se datorează corelațiilor dintre cele 2 vacante finale în urma procesului Auger. În anumite metale tranzițiile Auger de tipul CV V (C = core level)

produc linii ale căror lărgimi sunt mult mai înguste decât lărgimea B.V. În consecință, nu există nici o posibilitate de a extrage informații asupra DoS în B.V. a acestor metale. Lărgimile sunt similare celor aparținând atomilor liberi (spectre cuasi - atomice). Explicația este aceea că energia de interacție efectivă între cele două vacante este mult mai mare decât lărgimea B.V. și de aceea nu se pot "dezintegra" rapid. Astfel, vacantele devin localizate pe atomul ionizat un timp suficient de lung conducând la o situație similară celeia a unui atom izolat. Corelarea electronică între vacante generează despicierea spectrului CV V în multipleti ce au fost descriși anterior. Metalele în cauză sunt: Ni - Se; Ag - Te; Th - Bi. Despiciările sunt mici și pot fi observate în spectrele nediferențiate și excitate cu raze X.



**Fig.II.14** Structura fină a liniilor  $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$  (CV V) ale Cd datorită despiciării multiplet în starea finală a procesului Auger.

### **B.1.5). Pierderile plasmonice**

Electronii ce străbat solidul pot să excite moduri colective de oscilație ale "mării" de electroni. Frecvențele acestor oscilații sunt caracteristice materialului și necesită energii caracteristice de excitație. Se spune că electronii ce au cedat astfel de energii caracteristice suferă pierderi plasmonice, care pot fi de volum sau de

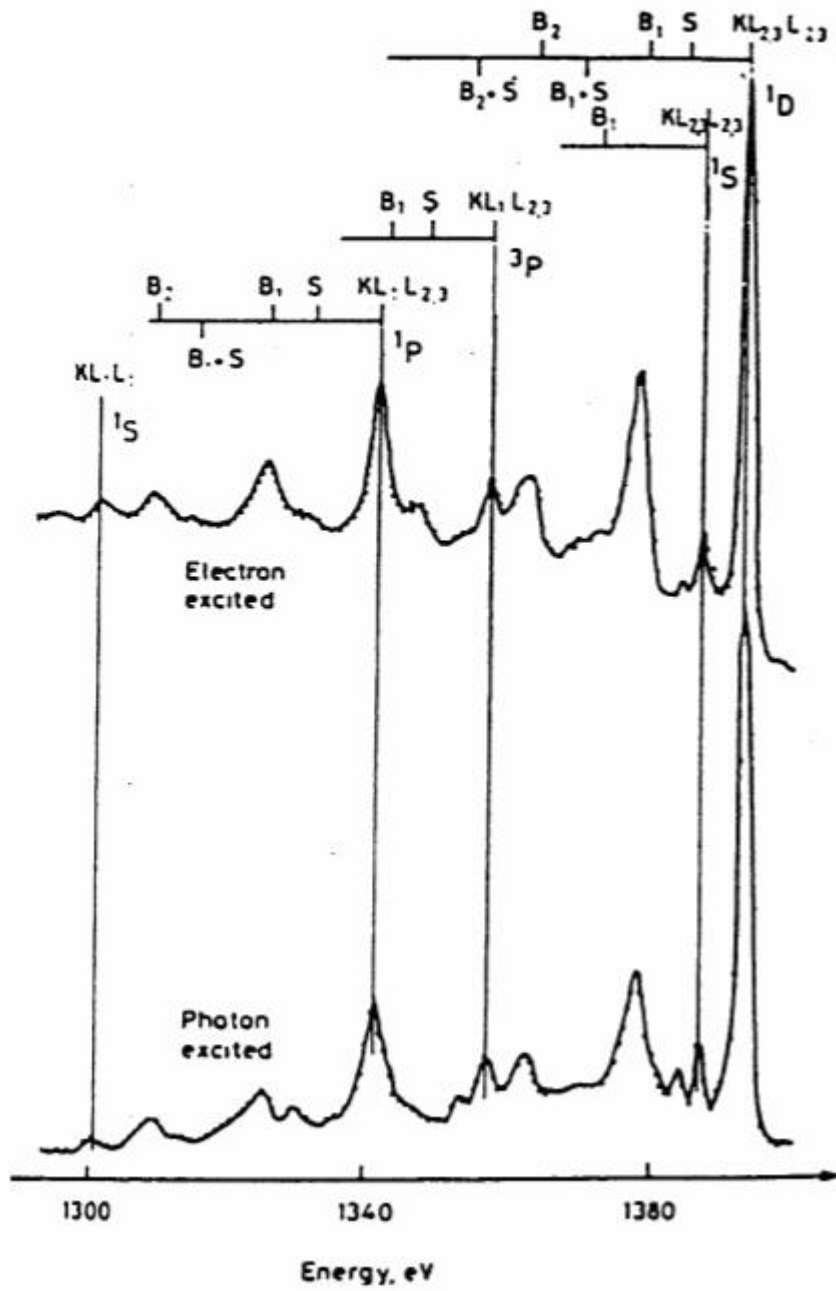
suprafată. Un electron ce a cedat o energie,  $h\omega_b$ , caracteristică excitării plasmonice de volum o va putea face în secvențe repetate astfel că în spectrele caracteristice atât XPS cât și AES apar picuri egal spațiate și cu intensități ce descresc cu descreșterea energiei cinetice (creșterea energiei de legătură).

Pentru metale  $\omega_b \sim 1820^{16}$  rad/sec, deci  $h\omega_b \sim 12$  eV (Mg: 10.6 eV ; Al: 15.3 eV).

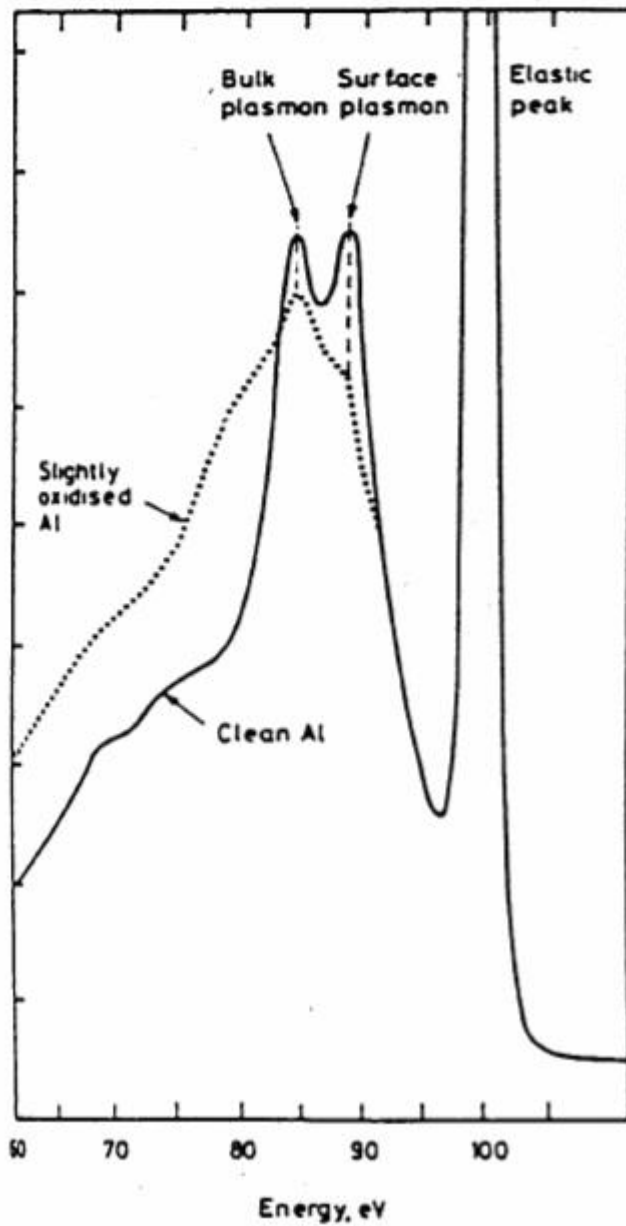
**Fig.II.15** prezintă un exemplu de excitare a plasmonilor de volum și de suprafață în spectrul KLL al Al. Din cele expuse mai sus putem realiza importanța studiului plasmonilor de suprafață ca o metodă de a verifica starea de curățenie a suprafeței. Reducînd energia electronilor incidenti la 50 - 300 eV penetrarea acestora în solid se reduce doar la primele 2 - 3 monostraturi și toate pierderile plasmonice vor caracteriza cu adevărat suprafața. **Fig.II.16** prezintă, pentru comparație, caracteristicile plasmonice asociate picului elastic pentru o suprafață de Al curată și ușor oxidată ( $E_p = 100$  eV). Intensitatea plasmonului de suprafață este redusă ca urmare a unei ușoare contaminări cu oxigen.

#### **B.1.6) Pierderile prin ionizare.**

Un electron trebuie să penetreze solidul pentru a iniția ionizarea. Atunci, electronul ce pierde energie prin unul sau mai multe procese nu mai poate fi distins de ceilalți electroni în solid. Astfel, în procesul de ionizare sunt creați doi electroni. Deoarece un electron poate să cedeze orice fracție din energia sa cinetică, fiecare din cei doi electroni poate să aibă energii între ( $E_p - E_i$ ) și zero. Prin ionizarea nivelului cu energia  $E_i$ , nu mai sunt posibile energii cinetice mai mari decît ( $E_p - E_i$ ) întrucît toate nivelele sunt ocupate pînă la  $E_F$ . În spectrul de electroni secundari integral caracteristicile de pierderi prin ionizare vor apărea ca praguri netezite la energia ( $E_p - E_i$ ) urmate de o "coadă" ce descrește cu energia.



**Fig.II.15** Spectrul Auger KLL al Al excitat cu electroni si fotoni. S - plasmoni de suprafatã;  $B_1, B_2$  - plasmoni de volum;  $(B_1+S)$  - cuplaj între cele 2 tipuri de plasmoni.



**Fig.II.16** Caracteristicile plasmonice ale Al curat si usor oxidat. Contaminarea cu oxigen reduce picul caracteristic plasmonilor de suprafată. Acesta este un mijloc de observare a stării de curăţenie a suprafeţei.



### **C). ANALIZE CANTITATIVE ÎN AES SI XPS.**

Prin cuantificarea în AES și XPS ajungem de la spectre la numere (concentratia relativă a elementelor prezente pe suprafață, concentratia relativă a stărilor de oxidare, etc.) prin intermediul unor expresii algebrice simple. Trebuie să le înțelegem foarte bine conținutul pentru a putea spera că vom face măsurători cantitative cu un înalt grad de precizie. Există trei moduri de cuantificare, care acoperă toate formele de analiză:<sup>5-8</sup>

- 1). Folosirea bazelor de date publicate în literatură (“**factorii de sensibilitate**”)
- 2). Calculul tuturor termenilor relevanți în expresiile algebrice de cuantificare plecând de la conceptele de bază (“**first principles**”).
- 3). Folosirea standardelor locale și a bazei de date proprii laboratorului.

În practică analistul face uz de toate cele trei alternative.

Să subliniem că, în general, analiza suprafeței se folosește pentru două tipuri principale de probe, care nu sunt neapărat omogene:

- a). Categoria adsorbatilor unde analiza suprafeței este folosită pentru a identifica și măsura cantități de submonstrat ale atomilor și moleculelor ce se află în primele monstrate.
- b). Categoria straturilor mai groase, care pot fi neomogene spațial și necesită bombardament ionic “in situ” pentru a obține compoziția în adâncime (“Depth Profiling”)

#### **C1). Factorii de sensibilitate.**

Ca punct de start vom folosi expresia lineară prin care intensitatea semnalului,  $I_A$ , a elementului A în solid este proporțională cu fracția molară,  $X_A$  :

$$X_A = I_A / I_A^\infty \quad (\text{II.6})$$

unde  $I_A^\infty$  este intensitatea elementului A pur și poate fi considerat ca **factor de sensibilitate**. Cum, în general,  $I_A^\infty$  nu este cunoscut, ci raportul  $I_A^\infty / I_B^\infty$ , unde B este un alt constituent al solidului, ecuația (II.6) devine:

$$X_A = \frac{I_A / I_A^\infty}{\sum I_i / I_i^\infty} \quad (II.7)$$

suma făcîndu-se peste toti constituintii solidului. Această ecuație este folosită în multe programe de cuantificare implementate în softul unor instrumente AES și XPS comerciale. Intensitatea semnalelor trebuie măsurată în aceleași condiții experimentale. Deseori factorii de sensibilitate,  $I_j^\infty$ , sunt măsurati în același instrument **relativ** la un anumit element (Ag, de exemplu) obținînd **factorii de sensibilitate relativi**. Să subliniem că pentru a obține factori de sensibilitate cu înaltă precizie trebuie ca aceștia să fie măsurati cu același instrument (standarde interne), dar în practică se preiau, uneori fără o analiză aprofundată, din datele publicate. Ec. (II.7) reprezintă o primă încercare folositoare de cuantificare, dar va trebui să discutăm în detaliu factorii ce contribuie la  $I_A$  în **AES și XPS** astfel încît natura și ponderea corecțiilor necesare să poată fi înțeleasă. Astfel, ecuația de mai sus poate fi îmbunătățită aducîndu-se corecții pentru densitățile,  $\rho_i$ , diferite ale elementelor în proba de studiat și adîncimile de scăpare ( $\lambda_i$ ) diferite pentru tranziții de energii diferite, iar în cazul AES unde excitarea se face cu electroni se impune o corecție pentru electronii retroîmprăștiati. În cazul unui aliaj binar omogen AB, concentrația atomică a elementului A relativă la cea a elementului B este:

$$\frac{C_A}{C_B} = F_{AB} \frac{I_A / I_A^\infty}{I_B / I_B^\infty} \quad (II.8)$$

$$\text{unde } F_{AB} = \frac{1 + r_A(E_A)}{1 + r_B(E_B)} \frac{a_B^{3/2}}{a_A^{3/2}} \quad (II.9)$$

$F_{AB}$  este, practic, constant pentru întregul domeniu al compoziției aliajului AB.  $r_i(E_i)$  este contribuția electronilor retroîmprăștiati la semnalul Auger măsurat la energia  $E_i$  pentru elementul  $i$ .

$a_i$  este raza atomică legată de densitatea atomică,  $\rho_i$ , prin :

$$a_i = (10^{-3} A_i / \rho_i N_A)^{1/3} \quad (II.10)$$

unde  $N_A$  este numărul lui Avogadro și  $A_i$  este greutatea atomică.

Aceste corecții trebuie să fie făcute pentru a îmbunătăți analizele cantitative, cum vom vedea mai departe în exemple concrete.

Vom insista în continuare asupra ec. (II.8) și (II.9) generalizând la:

$$X_A = \frac{I_A / I_A^\infty}{\sum_i F_{iA} I_i / I_i^\infty} \quad (\text{II.11})$$

unde  $X_A$  este fracția molară (conc. relativă) a elementului A în probă, iar  $F_{iA}$  sunt factorii de matrice pentru AES și XPS ce vor fi explicitați în cele ce urmează.

### AES

Există un număr de compilări ale factorilor de sensibilitate,  $I_i^\infty$ , cea mai cunoscută fiind cea a lui Davis et al. în Handbook.<sup>9</sup>

Factorii de matrice Auger sunt dați de Seah și Briggs<sup>10</sup> astfel:

$$F_{iA}^A = \frac{1 + r_i(E_A)}{1 + r_A(E_A)} \frac{\lambda_i(E_A)}{\lambda_A(E_A)} \frac{a_A^3}{a_i^3} \quad (\text{II.12})$$

unde  $\lambda_i(E_A)$  este lungimea de atenuare a electronului de energie cinetică  $E_A$  în matricea "i",  $r_i(E_A)$  este contribuția electronilor retroîmprăștiati și  $a_i^3$  este volumul total ocupat de un atom "i" (exemplificări în **Fig. II.17,18**)

Seah și Dench<sup>11</sup> găsesc, pentru energii ale electronilor  $E_A > 60$  eV :

$$\lambda_i(E_A) = 0.41 a_i^{3/2} E_A^{1/2} \quad (\text{II.13})$$

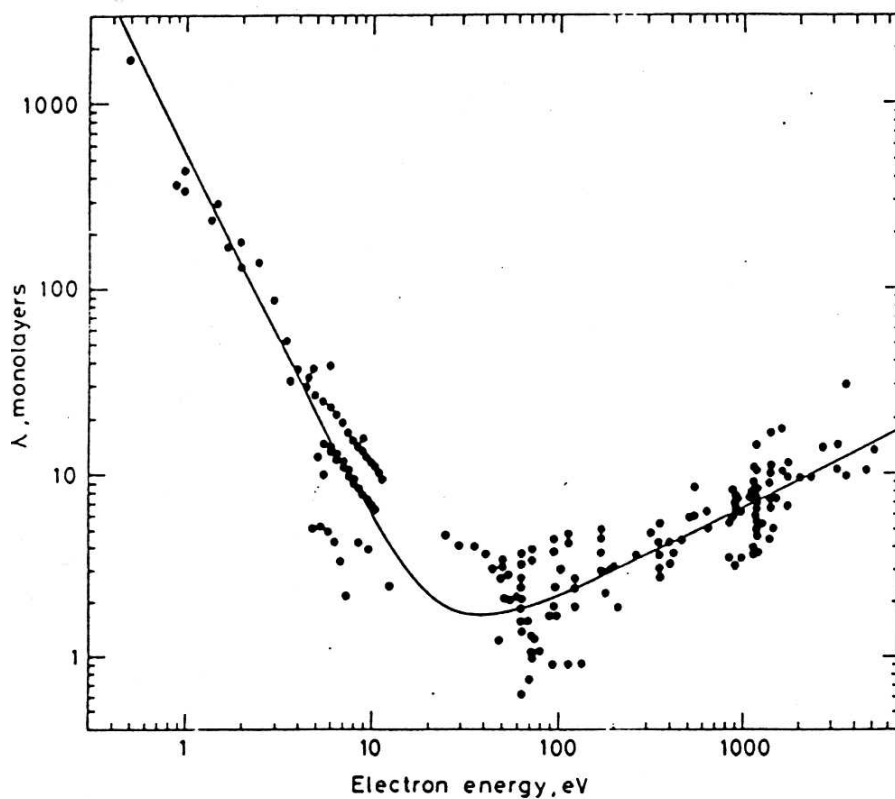
Atunci:

$$F_{iA} = \frac{1 + r_i(E_A)}{1 + r_A(E_A)} \frac{a_A^{3/2}}{a_i^{3/2}} \quad (\text{II.14})$$

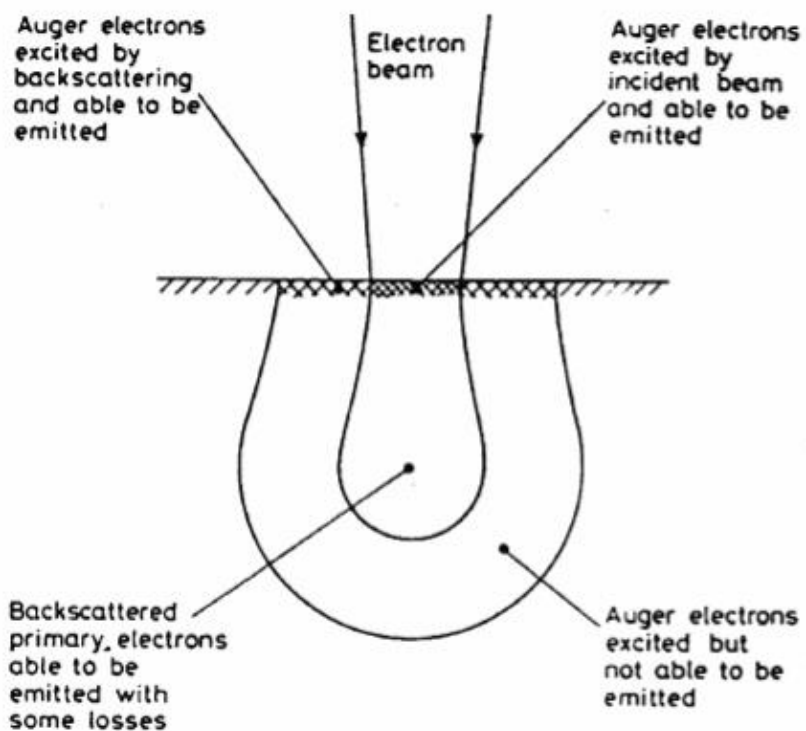
Definind noi factori de sensibilitate prin  $I_i^\infty (a_i / a_{Ag})^{3/2}$  unde  $a_{Ag}$  este raza atomică a Ag, se poate rescrie ec. (II.11) cu noii factori înlocuind pe cei vechi cu avantajul că astfel aceștia se simplifică îndepărtînd termenul  $(a_A / a_i)^{3/2}$ .

### XPS

$$F_{iA}^X = \frac{\lambda_i(E_A)}{\lambda_A(E_A)} \frac{a_A^3}{a_i^3} \quad (\text{II.15})$$



**Fig.II.17** Dependenta de energie a adâncimii de scăpare,  $\lambda$  (după Seah and Dench<sup>11</sup>).



**Fig.II.18** Reprezentarea schematică a proceselor de împrăștiere a electronilor în AES.

Folosind ec. (II.13) pentru  $\lambda_i$  și renormalizând factorii de sensibilitate la

$J_i^\infty = I_i^\infty (a_i / a_{Ag})^{3/2}$ , ecuația (II.11) se rescrie:

$$X_A = \frac{I_A / J_A^\infty}{\sum_i I_i / J_i^\infty} \quad (II.16)$$

Să subliniem că ec. (II.11) reprezintă nivelul cel mai grosier de cuantificare în care se presupune că proba este omogenă pe o adâncime de  $\sim 3 \lambda_i (E_A)$ .

Să ilustrăm ce devine ec. (II.11) pentru cazul unui monostrat adsorbit A pe un substrat omogen format din elementul B:

$$X_A^S = \frac{I_A / I_A^\infty}{Q_{BA} I_B / I_B^\infty} \quad (II.17)$$

cu  $Q_{BA}^A$  și  $Q_{BA}^X$  pentru AES și XPS dați de :

$$Q_{BA}^A = \frac{1 + r_B(E_A)}{1 + r_A(E_A)} \frac{1}{\lambda(E_A) \cos\theta} \quad (II.18)$$

$$Q_{BA}^X = \frac{1}{\lambda'(E_A) \cos\theta} \quad (II.19)$$

$\lambda'(E_A)$  este lungimea de atenuare a electronului de energie  $E_A$  în materialul A în unități de monostrate de A și  $\theta$  este unghiul față de normală. În acest caz avem nevoie de date atât asupra lungimii de atenuare a electronului cât și sensibilitatea la efectul de matrice a factorului de retroîmprăștiere.

### **C2). "First principles"**

Curentul măsurat va fi calculat ținând seama de: a) procesele de excitare și emisie, b) transportul electronului pînă la suprafață, c) analiza după energii a electronului emis, d) detectia electronului

#### **XPS**

$$I_A^\infty = \Phi N_A \sigma_t L_A(\gamma) \lambda_A \cos\theta \exp(-d/\lambda) F T D \quad (II.20)$$

unde:

$I_A^\infty$  = curentul de fotoelectroni detectat pentru elementul A pur

$\Phi$  = fluxul de raze X

$N_A$  = numărul de atomi ai elementului A în unitatea de volum

$\sigma_t$  = secțiunea eficace totală de fotoionizare.

$L_A(\gamma)$  = termenul de asimetrie ce descrie intensitatea unghiulară a emisiei ca funcție de unghiul  $\gamma$  între sursa de raze X și direcția electronilor emisi.

$\lambda(KE)$  = lungimea de atenuare la energia cinetică KE a fotoelectronilor

$\theta$  = unghiul între direcția fotoelectronilor și normala la suprafață.

$\exp(-d/\lambda)$  = termen de atenuare ca urmare a prezentei unui monostrat de contaminant (carbon)

$F(KE, E_a)$  = factor electrono - optic legînd curentul de fotoelectroni emisi la KE de curentul de electroni ce intră în analizor la energia  $E_a$  după retardare.

$T(KE, E_a)$  = funcția de transmisie a analizorului

$D(KE, E_a)$  = eficacitatea detectorului.

Este dificil să folosim această ecuație pentru analize cantitative pentru că mulți parametri sunt necunoscuți. În practică, se folosesc rapoarte pentru perechi de elemente. Această aproximație s-a aplicat în XPS unui mare număr de compuși anorganici oferind un grad de precizie similar celui obținut folosind factori de sensibilitate elementală interni cu o eroare tipică de  $\pm 10\%$ .

### AES

Curentul de electroni Auger emisi de o suprafață omogenă este:

$$I_A^\infty = I_p N_A \sigma_t \gamma_a (1 + r) \lambda \cos\theta F T D \quad (II.21)$$

unde:

$I_p$  = curentul incident pe țintă

$\gamma_a$  = probabilitatea de emisie Auger

$r(E_B, E_p, \alpha)$  = factorul de retroîmprăștiere depinzînd de energia stării legate  $E_B$ , energia electronului incident  $E_p$  și unghiul  $\alpha$  de incidentă pe țintă.

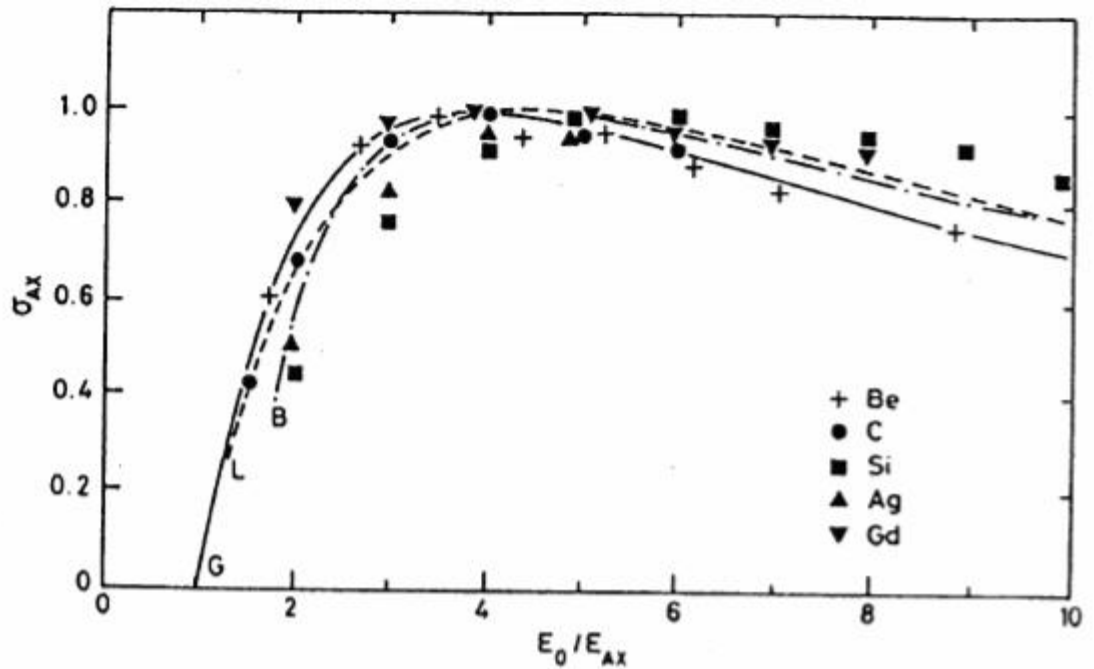
De asemenea, se consideră rapoarte pentru perechi de elemente.

Ecuațiile (II.20) și (II.21) trebuie să fie corectate pentru a lua în considerare probe neomogene, variații în rugozitatea suprafeței, efecte de difracție pentru monocristale și straturi epitaxiale.

**Sa exemplificăm** modul în care se fac **analizele cantitative** avînd la dispoziție acele cărți de referință ce sunt la îndemîna tuturor: **Handbooks**.

### **C3). Aplicatii în AES. Analize cantitative folosind Handbook of Auger Electron Spectroscopy (Ref.9 Cap.II)**

Pentru a determina relația între semnalul Auger și concentrația atomică (parametrul de interes) este necesar să evaluăm efectul parametrilor instrumentali asupra semnalului Auger măsurat. Cei mai importanți sunt: curentul de fascicul incident ( $I_p$ ), energia electronilor incidenti ( $E_p$ ) și, pentru spectrul diferențial  $dN(E)/dE$  vs.  $E$ , potențialul de modulare ( $E_m$ ). Se verifică relația lineară între amplitudinea “vîrf la vîrf” și  $I_p$  în cazul picului de 69 eV al Au (vezi Handbook<sup>9</sup> - fig. 3). Această relație nu se regăsește atunci cînd diametrul fasciculului incident depășește diametrul sursei analizorului sau cînd curentul incident pe țintă este mare provocînd modificarea conținutului acesteia. De asemenea, se constată experimental că există o relație lineară între energia de modulare și amplitudinea semnalului Auger. Pentru amplitudini de modulare mai mari picul de interes este lărgit și amplitudinea “vîrf la vîrf” devine neliniară cu  $E_m$  (apar chiar distorsiuni ale spectrului). De exemplu, amplitudinea “vîrf la vîrf” a liniei Auger de 69 eV devine neliniară cu energia de modulare pentru  $E_m > 2$  eV (“vîrf la vîrf”) în timp ce amplitudinea liniei de 2024 eV (mai largă) este lineară în domeniul  $E_m < 6$  eV. Variația randamentului Auger cu energia fasciculului incident,  $E_p$ , este în mare măsură determinată de dependența de energie a secțiunii eficace de ionizare a nivelului implicat în tranziția Auger. Randamentul Auger crește abrupt de la zero, atunci cînd  $E_p$  depășește pragul de ionizare  $E_c$ , și devine max. pentru raportul  $E_p / E_c \sim 5$ . (**Fig.II.19**). Așa de exemplu, tranziția de 69 eV a Au își atinge max. la  $E_p \sim 1.5$  keV în timp ce tranziția de energie mai înaltă (2024 eV) își atinge max. la o energie a fasciculului incident de  $\sim 10$  keV.



**Fig.II.19** Dependentă de energie a secțiunii eficace de ionizare a nivelului

Sunt prezentate măsurători experimentale pentru Be, C, Si, Ag, Gd.

Cunoscînd acum rolul jucat de parametrii instrumentali putem realiza o formă de analiză cantitativă la îndemîna tuturor folosind **standardele elementale**.

În prima aproximație, analiza cantitativă se poate realiza comparînd semnalul Auger al probei de studiat cu cel obținut pe un standard elemental pur. În această aproximație, concentrația atomică a elementului X în probă este următoarea:

$$C_X = \frac{I_X}{I_{X,STD}} \quad (II.22)$$

unde  $I_X$  și  $I_{X,STD}$  sunt amplitudinile Auger "vîrf la vîrf" în probă, respectiv standard.

Evident că standardul și proba trebuie montate în condiții identice, iar pentru comparație trebuie folosite aceleași tranziții Auger. Mai trebuie subliniat faptul că trebuie îndepărtat stratul de contaminant al ambelor ținte (proba de interes și standard) pentru a obține o măsurare adecvată a lui  $I_X$  și  $I_{X,STD}$ .

**O altă metodă (relativă la standardul Ag)**, care evită folosirea unui număr mare de standarde elementale pure este aceea de a compara semnalul Auger al elementului de interes din probă cu acela al unei ținte pure de Ag. Sensibilitatea



relativă,  $S_X$ , între un element X și Ag se poate obține din spectrele Auger standard din Handbook<sup>9</sup> folosind relația :

$$S_X(E_p) = \frac{A + B}{A} \frac{I_X^H}{K_X I_{Ag}^H} \quad (II.23)$$

unde  $I_X^H$  și  $I_{Ag}^H$  sunt amplitudinile “vîrf la vîrf” luate din spectrele prezentate în Handbook (la energia  $E_p$ ) ale elementelor X și, respectiv Ag.

$K_X$  este factorul de scală ( $K_{Ag} = 1$ ) ce apare scris pe spectre.

A și B sunt indici ai formulei chimice ai compusului  $X_A Y_B$  folosiți pentru a face o primă corecție pentru densitatea atomului X în volumul analizat. O corecție mai riguroasă se poate face folosind raportul între densitatea nr. de atomi X în starea sa elementală la densitatea nr. de atomi X în compusul chimic. Pentru a determina concentrația atomică cu această tehnică,  $E_p$  trebuie fixată la valoarea folosită în Handbook și  $E_m$  trebuie să fie suficient de mic pentru a evita distorsionarea spectrului. Fixînd  $E_p$  și potențialul aplicat pe multiplicator (se variază numai  $I_p$ ,  $E_m$  și sensibilitatea amplificatorului Lock - In) se înregistrează spectrele Auger caracteristice probei și standardului Ag. Concentrația atomică a elementului X este:

$$C_X = \frac{I_X}{I_{Ag} S_X D_X} \quad (II.24)$$

unde  $I_X$  este amplitudinea “vîrf la vîrf” a elementului X din probă, respectiv a Ag standard și  $D_X$  este un factor de scală relativ între spectrele celor două probe. Dacă sensibilitatea amplificatorului Lock - In,  $L_X$ , energia de modulare,  $E_{mX}$  și curentul incident pe țintă,  $I_{p,X}$ , sunt diferite de cei folosiți pentru a înregistra spectrul Ag ( $L_{Ag}$ ,  $E_{m,Ag}$  și  $I_{p,Ag}$ ) atunci acest factor este:

$$D_X = \frac{L_X E_{m,X} I_{p,X}}{L_{Ag} E_{m,Ag} I_{p,Ag}} \quad (II.25)$$

Cînd nu se folosesc **standarde elementale** sau **standardul Ag** este posibil să se exprime concentrația atomică relativă a elementului X astfel:

$$C_X = \frac{I_X}{S_X d_X} : \sum_{\alpha} \frac{I_{\alpha}}{S_{\alpha} d_{\alpha}} \quad (II.26)$$

unde  $I_X$  si  $S_X$  au fost definite, sumarea făcîndu-se peste un peak per element si  $d_X$  este factorul de scală definit prin:

$$d_X = L_X E_{m,X} I_{p,X} \quad (II.27)$$

Pentru a usura folosirea acestei metode, factorii relativi de sensibilitate elementală  $S_X$  ( $E_p$ ) ai celor mai importante tranzitii Auger ale tuturor elementelor din Sistemul Periodic obtinute la 3, 5, si 10 keV sunt prezentate în formă grafică în Handbook.

În fiecare caz, valorile  $S_X$  obtinute din spectrele standardelor elementale sau compusi standard sunt relative la picul de 351 eV al Ag cf. ecuatiei (II.24). Datele au fost normate astfel că  $S_{Ag} = 1$  la  $E_p = 3$  keV.

**Exemplu: - Proba de interes inoxul "304".**

Această probă este sectionată "in situ" în vid ultraînalt ("in situ" **fracturing**), deci se va determina, prin AES, **compozitia de volum** a materialului. Vom apela la următoarele picuri: Fe (703 eV), Cr (529 eV) si Ni (848 eV) ce au următoarele amplitudini relative: 10.1, 4.7, respectiv 1.5 (în unităti arbitrare). Factorii de sensibilitate relativă pentru aceste picuri au fost calculati cu ec. (II.23) si au următoarele valori: 0.20, 0.29 si 0.27, respectiv. Factorul de scală,  $d_x$ , are aceeași valoare pentru toate picurile, de aceea efectul lui se anulează. Astfel, aplicînd ec. (II.26) picului de 703 eV al Fe si celor indicate ale Cr si Ni obtinem concentratia relativă a Fe:

$$C_{Fe} = \frac{10.1 / 0.20}{10.1 / .2 + 4.7 / .29 + 1.5 / .27} = 0.70$$

Calculare similare, aplicînd ec. (II.26) pentru Cr (529 eV) si Ni (848 eV), conduc la următoarele concentratii relative ale acestor elemente:  **$C_{Cr} = 0.22$**  si  **$C_{Ni} = 0.08$** .

Să le comparăm cu concetratiile de volum cunoscute ale inoxului "304" :

$C_{Fe}^V = 0.702$ ,  $C_{Cr}^V = 0.205$  si  $C_{Ni}^V = 0.093$ . Suprapunerea este rezonabilă.

Să subliniem că măsurători efectuate pe **suprafata** aceleiasi probe printr-o metodă ce face parte din aceeași familie cu AES ( metoda Spectroscopiei Potentialelor de

Prag - APS) conduc la o compozitie **total diferită** decât cea a volumului (vezi Studiul de caz 5 - Cap. F):

$C_{Fe}^s = 0.03$ ,  $C_C^s = 0.12$ ,  $C_{Mn}^s = 0.08$  și  $C_{Cr}^s = 0.77$ . Cr este prezent în forma  $Cr_2O_3$  oxid ce este responsabil, printre altele, de rezistența acestui inox la coroziune.

Să mai menționăm că firme producătoare diferite pot să comunice compozitii puțin diferite ale acestui tip de inox.

Revenind la analiza cantitativă AES efectuată mai sus să notăm câteva erori inerente acestei variante simplificate pe care am adoptat-o:

- i) efecte ale matricii asupra parametrilor  $\lambda$  și  $r$ .
- ii) efecte chimice asupra formei picurilor (ce se manifestă în spectrul diferential)
- iii) topografia suprafeței

De ex., dependența adâncimii de scăpare a electronului Auger de structura electronică a "matricii" în care se află elementul de interes poate să altereze adâncimea măsurătorii (volumul detectat) în probă relativ la aceea în standard. Cum mărimea semnalului Auger este proporțională cu numărul de atomi în volumul analizat, un  $\lambda$  mai mare va determina un semnal Auger mai mare (se presupune că elementul de interes este distribuit în tot volumul).

Efectul chimic poate să schimbe forma picului și, prin aceasta, să conducă la erori în folosirea spectrului diferential (derivata "simte" forma curbei).

În general, o suprafață polizată dă un semnal mai mare decât una rugoasă. Acest efect este însă minimizat prin folosirea ec. (II.26) pentru că rugozitatea suprafeței va contribui la scăderea tuturor picurilor Auger cu aproximativ același procent.

Ideal, pentru analiza cantitativă de mare acuratețe, sunt necesare standarde de concentrație cunoscute și compozitie cât mai apropiată de cea a probei ce se măsoară. Atunci  $\lambda$ ,  $r$  și efectul chimic sunt similare în ambele probe.

#### **C4). Aplicații în XPS. Determinarea factorilor de sensibilitate în Handbook of XPS (Ref.3, Cap.I)**

Deși nu este clar cum au determinat factorii de sensibilitate autorii celei mai folosite cărți de ESCA, totuși următoarea metodă pare să fi fost folosită în determinarea parametrilor  $I_A^\infty$  relativ la cel al fluorului:

$$I_A^\infty \quad \sigma_A (MgK_\alpha) \quad \lambda_A (E_A) \quad T (E_A)$$

$$\frac{I_F^\infty}{\sigma_F(\text{MgK}\alpha)} = \frac{\lambda_F(E_F)}{T(E_F)} \quad (\text{II.28})$$

unde normarea se face la linia 1s a fluorului.

Mai mult,  $\lambda_A(E_A) / \lambda_F(E_F)$  este luat ca  $(E_A / E_F)^{0.75}$  si  $T(E_A) / T(E_F) \sim E_F / E_A$ .

În acest caz :

$$\frac{I_A^\infty}{I_F^\infty} = \frac{\sigma_A(\text{Mg})}{\sigma_F(\text{Mg})} \frac{E_F^{0.25}}{E_A^{0.25}} \quad (\text{II.29})$$

sectiunile eficace de ionizare pentru radiatia  $\text{MgK}\alpha$  fiind luate din setul de date Scofield<sup>12</sup>. S-a ignorat densitatea atomică a elementelor întrucît se dovedeste că factorii de sensibilitate bazati pe intensitatea elementelor pure împărtită la densitatea elementelor în cauză conduc la factori cu o dependentă mai slabă de matrice. S-a ignorat, de asemenea, asimetria unghiulară întrucît datele prezentate în Handbook au fost înregistrate cu un “double pass” CMA care integrează intensitatea peste un domeniu larg de unghiuri. Calcule mai recente ale lui Wagner presupun că  $\lambda \sim E^{0.66}$ , astfel că exponentul în relatia ( II.29) devine 0.34.

**Exemplu.** Să evaluăm, cu metoda de mai sus, factorul de sensibilitate al C,  $I_C^\infty$ .

$$\frac{I_C^\infty}{I_F^\infty} = \frac{\sigma_C(\text{MgK})}{\sigma_F(\text{MgK})} (E_{F1s}^{\text{kin}} / E_{C1s}^{\text{kin}})^{0.25}$$

Energia de legătură a liniei 1s a C este  $E_B^{C1s} = 285 \text{ eV}$ , deci energia cinetică a unui fotoelectron 1s al C este :  $E_{\text{kin}}^{C1s} = (h\nu)_{\text{MgK}\alpha} - E_B^C = 1254.6 \text{ eV} - 285 \text{ eV} = 969.6 \text{ eV}$ .

$E_B^{F1s} = 686 \text{ eV}$ , deci  $E_{\text{kin}}^{F1s} = 1254.6 \text{ eV} - 686 \text{ eV} = 568.6 \text{ eV}$ .

Cu  $I_F^\infty = 1$  (Referință),  $\sigma_{C1s} = 1$  (Referință Scofield) si  $\sigma_{F1s} = 4.26$  factorul de sensibilitate al C are valoarea :

$I_C^\infty = (1 / 4.26) / (568.6 / 969.6)^{0.25} = \mathbf{0.205}$ , care este valoarea tabelată în Handbook.

**Atentie!** Aceste valori ale factorilor de sensibilitate tabelati de Wagner sunt valabile numai pentru acele spectrometre cu caracteristicile de transmisie ale analizorului “double pass CMA” furnizat de firma Physical Electronics. Functia de transmisie T este caracteristică fiecărui spectrometru astfel că este de dorit ca ea sa fie

determinată experimental și numai cu corecția aferentă se vor putea transfera factorii de sensibilitate din Handbook.

Căculele au fost efectuate considerând secțiunea de efect fotoelectric corespunzătoare radiației  $MgK_{\alpha}$ , dar se găsește că există un acord în limita a  $\pm 5\%$  dacă se trece la  $AlK_{\alpha}$ . Exemple detaliate de determinare cantitativă a concentrațiilor relative ale elementelor prezente în probe, precum și concentrații relative ale stărilor chimice sunt prezentate în Cap. F.

#### **D). BIBLIOGRAFIE**

1. C.R.Brundle and A.J.Baker (Eds), "Electron Spectroscopy"  
Academic Press, London, (1982)
2. P.Osiceanu, "Analytical Methods in Surface, Interface and Thin Films  
Characterization", - Courses in Surface Physics and Chemistry - , (1997)
3. T.Sekine, N.Ikeo, Y. Nagasawa, "Comparison of AES and XPS Chemical Shifts"  
Appl. Surf. Sci. **101**, 30 , (1996)
4. C.D.Wagner, W.M.Riggs, L.E.Davis and J.K.Moulder  
"Handbook of X - Ray Photoelectron Spectroscopy"  
Copyright, 1979 by Perkin-Elmer Co.
5. M.P.Seah and all. "Quantitative AES"  
Surf. Interf. Anal. **24** , 830 , (1996)
6. I.S.Tilinin, A.Jablonski , W.S.M Werner  
"Quantitative Surface Analysis by AES and XPS"  
Progress in Surf. Science , **52** , 193 , (1996)
7. S.Tougaard , "Quantitative XPS - Nondestructive Analysis of Surface  
Nanostructures" Appl. Surf. Sci. **101** , 1 , (1996)
8. M.P.Seah , "Standards for Surface Analysis - A Clash between bureaucracy and  
science" , Phyl. Trans. Royal Soc. **354** , 2765 , (1996)
9. L.E.Davis, N.C.Mc Donald , P.W.Palmberg , G.E.Riach and R.E.Weber  
"Handbook of Auger Electron Spectroscopy" 2nd Edition,

- Perkin - Elmer Co (1976)
10. D.Briggs , and M.P.Seah “Practical Surface Analysis“  
John Wiley & Sons Ltd. , (1990)
11. M.P.Seah and W.A.Dench , Surf. Interface Anal. **1** , 2 , (1979)
12. J.H. Scofield , J. Electron Spectrosc. **8** , 129, (1976)

### **E). STRATEGIA ANALIZELOR ESCA - AES.**

În strategia analizelor ESCA - AES trebuie urmărită următoarea secvență de pași tipici pentru a putea lua o decizie corectă în ce privește măsurarea unei probe sau a unui ansamblu de probe.

**E1.Identificarea problemei.**

**E2.Proprietățile probei**

- tipul materialelor
- istoria probei
- mărimea, forma și morfologia
- neomogenități
- rugozitatea suprafeței
- cristalinitatea
- conductivitatea
- posibilitatea de alterare a compoziției probei în vid și/sau în cursul măsurătorii

**E3.Dezvoltarea unei strategii**

**E4.Caracterizări necesare:**

- microscopie optică
- analiza suprafeței (selectarea tehnicilor)
- microscopia de electroni cu baleiaj
- analiza volumului
- alte caracterizări

### **E5.Instalarea probei pentru analiza suprafetei**

- montarea
- alinierea
- tratamente (încălzire, răcire, corodare cu ioni, etc.)

### **E6.Parametrii experimentali**

- selectia parametrilor experimentali (ex., modul de lucru al instrumentului-  
 $\Delta E = \text{const.}$  sau  $\Delta E / E = \text{const.}$ , aperturi, potentiale de operare).
- verificarea performantelor instrumentale (ex., rezolutie energetică, rezolutie spatială, sensibilitate)
- calibrarea scalei energetice
- calibrarea scalei de intensitate.

### **E7.Achizitia datelor**

- spectre {ex., spectrul extins (“survey analysis“ sau “wide scan“) sau spectre caracteristice anumitor picuri (high resolution spectra);  $EN(E)$  sau  $d(N(E)) / dE$  vs.  $E$  în AES}
- spectre cuprinzând distributii unghiulare (Angle Resolved spectra)
- profile de adâncime (depth profiling)
- baleiajul unei linii
- imagini (hărți - “mapping Auger“)
- morfologia suprafetei
- rugozitatea suprafetei

### **E8.Calitatea datelor experimentale**

- raportul semnal / zgomot
- raportul semnal / fond
- încărcarea electrostatică a probei
- alterarea probei

### **E9. Prelucrarea spectrelor**

- fitarea picurilor
- diferentiere
- netezirea spectrului
- scăderea fondului

- deconvolutia
- măsurarea intensității
- analiza factorială
- corectia de topografie

**E10. Analiza calitativă**

- identificarea elementelor
- identificarea stării chimice a elementelor

**E11. Analiza cantitativă**

- algoritm
- metodologie
- factori de sensibilitate
- factori de corectie pentru matrice
- factori de corectie instrumentali

**E12. Calitatea rezultatelor**

- acuratete
- precizie
- limite de detectie

**E13. ESCA - Auger: Avantaje si limite.**

Tabloul desfășurat mai sus reprezintă un “**sistem expert**” de norme ce trebuie să însoțească permanent experimentatorul pentru a lua o decizie corectă în legătură cu problema sau clasa de probleme ce trebuie rezolvate. Să comentăm pe scurt fiecare din criteriile enumerate mai sus.

**E1). Identificarea problemei.**

Analiza suprafeței se folosește pentru o mare varietate de probleme științifice și tehnologice incluzând: identificarea elementelor și / sau a compusilor prezenți în diferite faze ale suprafeței; determinarea compoziției unei faze a suprafeței; variația compoziției suprafeței cu poziția (în planul xy sau pe normala z); prezența sau



absenta unor constituenți minori (principalii constituenți: C, O, N) în anumite limite de detecție, etc. Rezultatele analizei sunt apoi corelate cu proprietățile fizico - chimice specifice sistemului în studiu.

## **E2). Proprietățile probei.**

Experimentatorul trebuie să cunoască cât mai bine proba de studiat : compoziția în volum, morfologia (aranjamentul diferitelor faze), istoria sa recentă, etc. De exemplu, lipsa cunoașterii suficiente a morfologiei poate conduce la erori sistematice substanțiale în analiză. Mulți experimențatori presupun, fie din nevoia de simplificare, fie din cauza dificultăților inerente de a determina morfologia, că proba este **uniformă** în volumul din care se face detecția semnalului. Probele reale pot să prezinte diverse neomogenități sau combinații ale acestora ce se adaugă prezentei unei rugozități finite și unor tipuri de defecte ale suprafeței. Un experimențator prudent va dori să determine morfologia probei și să folosească această informație pentru a selecta ecuația potrivită în analiza cantitativă. Se consideră volumul detectat în ESCA - AES ca fiind de aprox. 10 nm pe normala la suprafață. Sunt și alte caracteristici fizice ce pot afecta analiza. O probă izolatoare va genera o sarcină spațială în timpul analizei; potențialul de suprafață ce rezultă poate să varieze de la o fază la alta a suprafeței și chiar de la un punct la altul pe suprafața unei faze particulare (datorită variației conductivității sau a geometriei locale). Anumite materiale pot suferi alterări ale compoziției inițiale în timpul analizei (ex : descompunere, desorbție, adsorbție, segregare) fie la impactul fasciculului pe țintă, fie în timpul realizării experienței.

Topografia suprafeței (rugozitatea) poate să limiteze valabilitatea unor modele simple în analiza cantitativă în care se presupune că suprafața este perfect plană. Efectele de topografie sunt mai severe în cazul existenței unor raze de curbură și locale mici (ex., particule pe un substrat).

În deducerea modelelor analitice simple se neglijează cel mai adesea împrăștierea elastică a electronilor. În cazul probelor monocristaline (în cazul AES un singur domeniu - "grain") fasciculul de electroni incident va fi difractat , intensitatea electronilor Auger și raportul (pic / fond) să varieze cu unghiul de incidență și de la domeniu la domeniu. Efectele de interferență în împrăștierea elastică a

fotoelectronilor sau a electronilor Auger emisi de monocristale sau filme epitaxiale generează puternice efecte de anizotropie unghiulară în emisie și, prin aceasta, eșecul modelelor analitice simplificatoare.

### **E3). Dezvoltarea unei strategii**

Strategia propusă trebuie să includă  **timpul**  anticipat și  **costul**  analizei. Trebuie o mare grijă în interpretarea rezultatelor întrucât un anumit set de date poate să conducă la mai multe interpretări (unicitatea soluției este încă discutată). În planificarea strategiei unei măsurători trebuie inclusă evaluarea incertitudinilor probabile (atât aleatoare cât și sistematice)  **înainte**  ca măsurătoarea să fie efectuată. Trebuie optimizat timpul de realizare al experimentului (de ex., timpul disponibil pentru efectuarea experimentului sau timpul după care proba începe să se altereze la impactul fasciculului incident sau chiar în prezenta vidului ultraînalt).

Analistul trebuie să aleagă între a folosi timpul de analiză pentru a înregistra câteva picuri de interes cu riscul de a pierde informația din altă regiune spectrală.

**Optimizarea**  ce constă în a avea informația globală pe toată scala energetică (wide scan) cu sacrificarea rezoluției energetice și a efectua analiza de înaltă rezoluție pe regiuni spectrale înguste este o calitate a analistului ce ține de strategia adoptată și experiența acumulată în timp. Nu putem maximiza în același timp  **sensibilitatea**  (calitate statistică) cu  **rezoluția energetică și spațială** , iar compoziția probei, pe de altă parte, să nu fie supusă alterării. În stabilirea unei strategii adecvate optimizarea acestor caracteristici joacă un rol crucial pentru a obține un maxim de profit dintr-o experiență ESCA - AES.

### **E4). Caracterizări necesare.**

Soluția multor probleme practice cere adesea caracterizări suplimentare ale probei de studiat. Microscopia optică este foarte utilă pentru a observa, înaintea măsurătorii, posibilele imperfecțiuni macroscopice ale probei. Analiza suprafeței trebuie, cel mai adesea, efectuată înaintea altor caracterizări pentru a minimiza alterarea acesteia (ex., adsorbția și cracarea hidrocarburilor în vid înalt -  $10^{-6}$  Torr al unui microscop cu baleiaj obișnuit). Dacă trebuie folosite mai multe metode de suprafață pentru analiza aceleiași probe atunci ordinea trebuie să fie: UPS, XPS,

AES, SIMS din motive evidente de efect al fasciculului incident pe țintă. Microscopia de baleiaj este utilă pentru informații asupra topografiei și a detecției unor neomogenități. Este posibil să identificăm diferite domenii pe suprafața unui metal pur sau diferite faze pe suprafața unui aliaj; de asemenea, este posibil să selectăm anumite zone ce vor fi supuse analizei. Analiza volumului probei este de asemenea foarte utilă mai ales în experimente "depth profiling". În acest caz Spectroscopia de retroîmprăștiere Rutherford (RBS) poate să furnizeze date foarte utile. Alte caracterizări pot fi efectuate "in situ" în camere de reacție sau de procesare auxiliare. Dacă acestea sunt efectuate "ex situ" atunci analistul trebuie să stabilească în ce măsură compoziția suprafeței se schimbă semnificativ în timpul transferului probei.

#### **E5). Instalarea probei pentru analiza suprafeței.**

Realizarea unor măsurători de înaltă precizie a energiilor electronilor și a intensităților cere ca proba să fie plasată corect în raport cu analizorul (volumul detectat să fie în sursa S -cît mai punctiformă- a analizorului pentru a fi precis refocalizată în focarul F al acestui sistem electrono - optic). Erorile în determinarea energiilor și / sau a intensităților generate de eroarea făcută în alinierea probei depind de designul optic al instrumentului , condițiile selectate de operare (energia cinetică a electronilor, fereastra energetică a analizorului, aperturi) și imperfecțiunile instrumentului în cauză (tolerante mecanice, modificări generate de îmbătrânirea componentelor, câmpuri magnetice perturbatoare). Procedeele de aliniere a probei în raport cu analizorul sunt în general furnizate de firma producătoare, dar sunt stabilite și prin ASTM -uri. Dacă proba este supusă anumitor tratamente "in situ" sau "ex situ" trebuie să ne asigurăm că ea revine la analiză în aceeași poziție. De asemenea trebuie să ne asigurăm că intensitățile observate nu sunt modificate de semnale parazite (ex., electronii Auger excitați de ioni în timpul procesului de sputtering) sau de câmpuri electrice sau magnetice parazite. În general folosirea picurilor de energii mai înalte este mai potrivită decât cea a picurilor de energie cinetică mai joasă pentru a diminua astfel de efecte, dar să nu uităm că în studiul unor fenomene de suprafață adâncimea de penetrare mai

mare a electronului de energie cinetică mai mare poate introduce incertitudini mai mari.

### **E6). Parametrii experimentali.**

Depinzînd de problema ce trebuie rezolvată se pot face diverse alegeri ale parametrilor instrumentali, ca de exemplu: alegerea condițiilor de excitație (anodul și puterea sursei de raze X în XPS, energia, curentul și diametrul fascicului de electroni incident în AES); retardarea electronilor la intrarea în analizor, modul de operare al analizorului; transmisie fixată (fereastra energetică constantă, sau rezoluție energetică constantă,  $\Delta E = \text{ct.}$ ) sau raport de retardare fixat ( $\Delta E/E = \text{ct.}$  unde E este energia electronului); alegerea mărimii aperturilor depinzînd de transmisia analizorului, rezoluția spațială, energetică și unghiulară; alegerea energiei de modulare dacă spectrele în AES sunt înregistrate în modul diferențial; alegerea modului de operare al multiplicatorului ("pulse counting" sau "analog current") și a potențialului ce trebuie să-l suporte. Alte posibilități de alegere a parametrilor instrumentali depind de tipul experimentului în sine (depth profiling, angle resolved, imaging, etc.). Multi dintre parametrii instrumentali listati mai sus influențează performanțele instrumentului (ex., rezoluția spațială, rezoluția energetică și sensibilitatea) precum și răspunsul intensitate - energie necesar în evaluări cantitative. Analistul trebuie să se asigure că informația (ex., factorii de sensibilitate) obținută pe un instrument cu un anumit set de parametri de operare poate fi folosită pe un alt instrument sau chiar același instrument, dar operat cu un alt set de parametri instrumentali. Analistul trebuie să **verifice experimental** că parametrii instrumentali relevanți sunt cunoscuți suficient de exact (și nu bazîndu-se doar pe opțiunile de software ce sunt oferite). Se recomandă verificarea următorilor parametri individuali:

- a). eficacitatea multiplicatorului ca funcție de energia electronului, modul de operare al multiplicatorului și al analizorului.
- b). amplitudinea de modulare în AES.
- c). alegerea frecvenței de modulare în AES astfel ca nici amplitudinea de modulare nici faza să nu se modifice cu energia electronului.

d). rezolutia analizorului în AES cu folosirea factorilor de sensibilitate în modul diferential (indiferent dacă aceasta se realizează prin detectia sincronă sau diferentierea numerică a spectrului integral).

Evident, **calibrarea** cu maximă acurătate a **scalei energetice si a scalei de intensitate** este crucială pentru a realiza măsurători de încredere si pentru a putea face **intercompararea** rezultatelor între diverse laboratoare.

## **E7. Achizitia datelor experimentale.**

### **E7.1). Spectre.**

În marea majoritate a cazurilor primul pas în analiză este acela de a înregistra spectrul pe scala energetică maximă disponibilă a spectrometrului (“wide scan”) pentru a determina elementele prezente pe suprafață. În acest caz, analizorul “se deschide “ lucrându-se cu aperturile mai mari si / sau fereastra energetică cea mai largă pentru a maximiza transmisia cu pretul sacrificării rezoluției. Resursele software ajută la o analiză cantitativă (concentratia relativă a tuturor elementelor detectabile pe suprafață) cu precizie acceptabilă după 2-3 baleiaje a scalei energetice pe un domeniu de ~ 1 keV. Urmează înregistrarea spectrelor de înaltă rezoluție pe domenii energetice restrânse (10 - 15 eV) micșorând fereastra energetică (si închizând aperturile, dacă este cazul), prin aceasta micșorând transmisia analizorului si, în consecință , crescând rezoluția energetică. Cu ajutorul acestor spectre se identifică stările chimice ale elementelor detectate (deplasările chimice) din pozitia si forma liniilor spectrale. În ambele cazuri spectrele trebuie înregistrate în conditiile în care distorsiunile sunt neglijabile (ex., acelea produse de baleiajul prea rapid al scalei energetice pentru constanta de timp selectată pentru analizor).

### **E7.2). Profile de adâncime.**

Măsurători ale intensităților spectrale (ariile picurilor, înălțimi vîrf la vîrf, etc.) sunt frecvent înregistrate ca functie de alti parametri. Adesea se impune cunoasterea compozitiei ca functie de adâncimea față de suprafața probei pentru a identifica anumite faze ale suprafeței precum specii ce segregă, un strat de contaminant,etc.

În aceste cazuri se poate înregistra spectrul intensității în funcție de unghiul de emisie (ARXPS) care oferă, de asemenea, un mijloc de a determina morfologia și structura straturilor ultrasubțiri (grosimi <10 monostrate) depuse pe substraturi monocristaline. Adâncimi mai mari de profilare se obțin dacă suprafața probei este erodată prin bombardament ionic, tratamente chimice sau chiar mecanice, dar analistul trebuie să fie conștient de faptul că aceste metode pot să inducă alterarea probei supusă măsurării. Dacă erodarea se face prin “ion sputtering” sunt necesare materiale de referință pentru a optimiza parametrii de sputtering, pentru a obține rezoluția spațială maximă, pentru a verifica operarea corectă a instrumentului și pentru a măsura fluxul de ioni incident. Posibilele erori și distorsiuni pot fi generate de caracteristici ale probei (rugozitate inițială, defecte în structura cristalină, prezența a două sau mai multe faze ale suprafeței cu rate de sputtering diferite), factori instrumentali (efecte de perete ale craterului, impurități prezente în fasciculul de ioni, alinierea incorectă a fasciculului de ioni incident, redepunerea speciilor erodate, etc.). Analistul trebuie să controleze toți acești factori ce pot afecta intensitățile măsurate. De ex., modificări în starea chimică sau matricea unui element conduc la modificări în poziția și forma liniilor Auger. De aceea intensitățile vârf la vârf în spectrele Auger diferențiale obținute în profilări de adâncime pot fi drastic alterate (erori pînă la 100%) de schimbări în poziția și forma picurilor trecînd de la o matrice la alta (ex. de la starea elementală la oxid). Intensitățile măsurate pot fi alterate și prin schimbarea compoziției materialului cu adâncimea, ceea ce conduce în AES la modificări semnificative ale factorului de retroîmprăștiere.

### **E7.3) Distribuția elementelor în planul suprafeței.**

În adevăr este important de a putea identifica prezența mai multor faze în planul suprafeței. În AES se obișnuiește să se baleieze fasciculul de electroni incident pe o direcție (“line Auger”) sau în plan cu obținerea imaginii chimice a suprafeței (“mapping Auger”). Trebuie să putem discerne între prezența unor faze sau doar a unor impurități în concentrații mici. Rezoluția spațială în AES ajunge la 20nm și, mai nou, s-au realizat instrumente XPS cu posibilitatea de “mapping” sau “imaging” cu rezoluția spațială < 10 μm. Analiza intensității XPS este mai puțin complexă decît în AES deși efecte de rugozitate rămîn încă a fi evaluate cantitativ.

#### **E7.4) Morfologia si rugozitatea suprafetei.**

Morfologia unei suprafete practice, complexe este rareori cunoscută cu suficientă acuratete. Este posibilă prezenta unor faze multiple pe suprafata probei si există, ipotetic, multe distributii de faze paralele si normale la suprafată, diferite variatii spatiale de concentratie putînd să conducă la spectre similare AES sau XPS. Totusi, analistul poate cunoaste, din experiente anterioare cu probe de acelasi tip, din tratamentul aplicat sau din considerente termodinamice, că anumite morfologii sau variatii de concentratie sunt probabile sau improbabile subliniind totusi că aceasta a fost dedusă sau presupusă. La prezentarea rezultatelor experimentale trebuie sa se specifice morfologia presupusă si modul în care a fost aleasă. Să subliniem că determinarea morfologiei suprafetei este dificil de realizat, consumă mult timp si nu este lipsită de ambiguități. Strategia aleasă de analist pentru determinarea morfologiei în planul suprafetei si în adîncime trebuie să tină seama de timpul si costul necesar obtinerii acestei informatii. Trebuie adesea obtinut un compromis între acuratetea analizei si cost.

#### **E8. Calitatea datelor experimentale.**

Să vedem cum pot influenta conditiile de operare a instrumentului calitatea informatiei.

##### **E8.1) Raportul semnal / zgomot (S / N).**

Precizia cu care un semnal sau intensitatea pot fi măsurate depinde de raportul semnal / zgomot. Există diferite moduri de a preciza acest raport , dar noi îl vom defini ca raportul între intensitatea semnalului si cea a deviatiei standard a acestuia. Astfel, măsurînd un pic de intensitate ( P+B) pe un fond de intensitate B cu zgomotul asociat fiecăruia p si b (“root mean square (rms) noises”) , raportul S / N este dat de:

$$S / N = P / (p^2 + b^2)^{1/2}$$

cu presupunerea că fluctuatiile valorilor măsurate (P+B) si B sunt aleatoare si necorelate. În AES si XPS, dacă electronica de înregistrare si numărare a impulsurilor nu este saturată, zgomotul are o distributie Poisson si :

$p^2 = P + B$ ;  $b^2 = B$ . Atunci:

$$S / N = P / (P + 2B)^{1/2}$$

Pe de altă parte, neglijînd sursele de zgomot ale electronicii asociate raportul  $S / N$  atît în AES cît și în XPS crește cu rădăcina pătrată a curentului de fascicul sau intensitatea fluxului de raze X pe țintă,  $I$ , și cu rădăcina pătrată din timpul  $t$  în care un canal stă deschis sau constanta de timp  $\tau$  a experimentului :

$$S/N = F (It)^{1/2} = F (2I\tau)^{1/2}$$

$I$  se măsoară în  $\mu A$ ,  $t$  și  $\tau$  în ms. Pentru studii AES de înaltă rezoluție spațială  $I$  scade la valori de ordinul  $0.001 \mu A$ , iar pentru experimente în care trebuie maximizată sensibilitatea crește pînă la ordinul  $10 \mu A$  astfel că raportul  $S / N$  pentru majoritatea speciilor atomice poate să varieze în domeniul (20 - 20.000). În XPS pentru o sursă de intensitate  $I = 300 W$  (se consideră puterea sursei de raze X) sensibilitatea este cu un ordin de mărime mai mică decît în cazul AES. Acesta, împreună cu posibilitatea de a focaliza un fascicul de electroni pînă la nm și apoi de a-l baleia pe suprafața probei sunt principalele avantaje ale metodei AES în comparație cu XPS. Totuși, simplitatea spectrelor și capacitatea sa de a discerne între posibilele combinații chimice ale unui element față de XPS poate cea mai puternică metodă de studiu a suprafețelor, interfețelor și straturilor subțiri.

### **E8.2) Raportul semnal / fond (signal / background).**

Evident, calitatea semnalului se îmbunătățește reducînd nivelul fondului. Fondul pe care se suprapune un anumit pic poate fi crescut peste valoarea sa "normală" din două motive:

- (i). împrăștierea aleatoare a electronilor în interiorul analizorului
- (ii). alegerea neoptimizată a condițiilor de operare

Totuși, spectrometrele moderne au o rată mică de emisie a electronilor secundari în interiorul spectrometrului care, în anumite condiții, pot fi detectați. Se găsește că folosirea unor aperturi mici de intrare și ieșire a analizorului și folosirea unor valori mai mari ale ferestrelor energetice ale acestuia (pass energy = 25 - 50 eV) reduc semnificativ fondul generat de electronii împrăștiati. Alegerea condițiilor de operare optime conduce la reducerea drastică a fondului. Astfel, în AES, alegerea energiei incidente mai mari (5 - 10 keV) și unghiuri de incidență mai mici poate reduce



fondul cu un factor de 4 dublând sensibilitatea. În XPS folosirea unei surse de energie mai mare (dacă există sursa duală  $AlK_{\alpha}$ ,  $MgK_{\alpha}$ ) poate să deplaseze picurile caracteristice XPS la energii mai mari decât cele Auger reducând fondul pe care sunt suprapuse cu pînă la un ordin de mărime. O astfel de îmbunătățire a raportului S / B se poate observa în cazul Cr, Mn și Fe (în matricile de Cr, Mn, Fe) atunci cînd se folosește radiatia  $AlK_{\alpha}$  în loc de  $MgK_{\alpha}$ .

### **E8.3) Încărcarea electrostatică a probei.**

Aceasta afectează calitatea semnalului în XPS și AES. În AES dacă proba este un izolator suprafața se va încărca negativ dacă coeficientul de emisie al electronilor secundari este  $<1$  și pozitiv la valori  $>1$  (aceasta se întîmplă, de regulă, pentru  $E_p < 5\text{keV}$  și unghiuri mari de incidentă ale fasciculului de electroni pe țintă).

Dacă potentialul la care se află ținta poate fi stabilizat atunci analiza AES poate fi efectuată. În XPS ținta se încarcă pozitiv ca urmare a fotoelectronilor emisi astfel că spectrul se deplasează spre energii cinetice mai mici (energii de legătură mai mari). Problema nu este atît de acută pentru sursele nemonocromatizate unde electronii de joasă energie emisi de fereastra sursei pot compensa, partial, sarcina pozitivă a țintei. Pentru sursele monocromatizate folosirea unui tun de electroni de joasă energie (flood gun) poate îmbunătăți radical situația, mai ales dacă se folosește împreună cu fixarea unei site de mare transmisie ( $>85\%$ ) în imediata vecinătate a suprafeței. Să subliniem faptul că încărcarea probei reprezintă o problemă mai mare în cazul definirii cu precizie a stării chimice (spectrul este nu numai sifrat, dar, uneori distorsionat dacă încărcarea este severă) decât în acela al analizelor cantitative.

### **E8.4) Alterarea compoziției probei.**

În cazul analizelor cantitative AES efectul desorbției stimulate (ESD) impune o limită superioară a densității de curent pe țintă. Similar, dar cu efecte mai mici, în XPS fluxul de raze X pe unitatea de suprafață a țintei poate conduce la degradarea probei (depinzînd, evident, de "fragilitatea" sistemului de studiat). Dacă secțiunea eficace a efectului ESD pentru un element prezent pe suprafață este  $\sigma_e$ , modificarea compoziției stratului superficial urmează legea

$\exp(-I_0\sigma_e t / A_0e)$  unde  $I_0$  este curentul incident pe țintă,  $t$  timpul de iradiere,  $A_0$  aria fasciculului și  $e$  sarcina electronului. Dacă limităm modificarea compoziției la 10%, atunci se poate evalua rezoluția spațială în AES de către ESD pentru un fascicul de energie (1 - 5 keV), intensitate 1 nA și timp de iradiere 1 min.

<u>Compus</u>	<u>Diametrul fasciculului (<math>\mu\text{m}</math>)</u>
$\text{Si}_3\text{N}_4$	<1
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1
$\text{SiO}_2$	4
$\text{NaF}$	11
$\text{TeO}_2$	20
$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	160

Adesea expunerile pot fi cu două ordine de mărime peste cea considerată în determinările din Tabel astfel că fasciculul trebuie defocalizat cu un ordin de mărime pierzându-se în rezoluția spațială. O relație similară este valabilă și în XPS.  $I_0$  devine flux de raze X, iar  $\sigma_e$  secțiunea pentru procesul de desorbție sau schimbare a stării chimice. O estimare pentru  $I_0$  de aprox.  $10^{11}$  cuante /  $\text{mm}^2$  / s pentru surse nemonocromatizate pare a fi rezonabilă. Este de asemenea foarte probabil ca degradarea să fie produsă mai ales de electronii secundari emisi (cu secțiuni de excitare mai mari în solid decât fotonii incidenti). Presupunând că sunt un ordin de mărime mai puțini electroni secundari emisi decât cuante incidente pe țintă și că secțiunile acestora sunt comparabile cu cele în AES se observă că timpul de analiză pentru materialele din Tabel nu trebuie să depășească 30 min. (similar și pentru considerații de modificare a stării chimice raportate pentru anumiți polimeri).

### **E9. Prelucrarea spectrelor.**

Majoritatea sistemelor AES și XPS sunt înzestrate cu sisteme digitale de achiziție a datelor ce conțin o bibliotecă considerabilă de rutine software de procesare a datelor constând din: netezire, diferențiere, fitarea picurilor, scăderea fondului, deconvoluția spectrelor, măsurarea intensității, analiza factorială, etc. Evident, creșterea rezoluției experimentale și a statisticii măsurătorilor au o influență benefică asupra acuratetii prelucrării datelor experimentale, dar acestea sunt

limitate de performantele intrinseci ale spectrometrului si, respectiv, de timpul si costul experimentului. În acest caz cunoasterea cât mai aprofundată a proprietăților fizico - chimice ale sistemului în studiu se dovedeste a fi crucială pentru obtinerea unor rezultate de încredere după prelucrarea datelor experimentale obtinute. În Cap. F se va exemplifica pe Studii de caz.

### **E10. Analiza calitativă.**

i). Identificarea elementelor.

Folosind programele de identificare a picurilor în instrumentele moderne este puțin probabil să existe dificultăți în identificarea elementelor atât în AES cât si în XPS.

Se pot întâlni cazuri în care să existe suprapuneri ale picurilor diferitelor elemente la anumite energii. Picurile de fotoelectroni si cele Auger în XPS pot fi separate schimbând anodul sursei de raze X. În alte cazuri, intensitățile relative în spectrul general al unui element sau forma picurilor (cf. Handbook) pot fi un ghid foarte pretios. În studiul monocristalelor pot apare efecte de difracție mai ales în AES. Acestea pot fi identificate datorită dependentei puternice ca  $1/T$  unde T este temperatura probei.

ii). Identificarea stării chimice.

Existenta standardelor de referință, a bibliotecilor de date, a parametrilor Auger si a structurilor de “shake - up” toate conduc la identificarea stării chimice a elementelor. Evident, trebuie să diminuăm efectele sarcinii spațiale la probele izolatoare si să asigurăm calibrarea scalei energetice a instrumentului.

### **E11. Analize cantitative**

Deși am tratat acest subiect în Cap. C revenim focalizând atenția asupra a patru aspecte importante.

i). Algoritmii folositi

Trebuie mai întâi ales algoritmul potrivit cf. morfologiei probei, tehnicii folosite (AES, XPS) si tipului de analiză (analiza unei arii limitate a suprafeței, baleiaj, depth profiling, angle resolved, etc.). Există în acest moment algoritmi utilizati în cel puțin trei situații analitice: materiale binare omogene AB, material A acoperit cu o

fractiune de monostrat de tip B, analiza compozitiei profilurilor de adâncime a unei probe.

#### ii). Factorii de sensibilitate.

În ecuatiile de cuantificare am definit mărimile  $I_A^\infty$  ca factori de sensibilitate. Dacă acestia ar fi măsurati cu același instrument în aceleași condiții experimentale ca pentru analiză, acești factori ar fi, în principiu, foarte exacti. Din nefericire, nu este ușor să efectuăm astfel de măsurători întrucât probele de referință ar trebui să contină cel puțin un element de referință și elementul ce trebuie cuantificat. Această probă ar trebui să fie, ideal, omogenă la scară atomică și, ideal, să fie sectionată în vid ultra-înalt chiar înainte de analiză (pentru a evita contaminarea suprafeței). În practică, însă, compusii sunt fie analizați cu contaminanți de suprafață (în principal “adventitious” carbon) sau sunt curățate prin sputtering apărând astfel probleme fie cu reducerea intensității picurilor de energie joasă sau cu corodarea preferențială a speciilor atomice prezente. De aceea, majoritatea experimenților preferă să folosească factori de sensibilitate publicați (subliniem că acestia **trebuie corectati** pentru efecte de matrice, efecte instrumentale și asimetrii unghiulare). Totuși, acești factori, adesea, nu sunt bine cunoscuți sau înțeleși conducând la evaluări cantitative eronate.

#### iii). Factorii de corecție asociați matricii.

Cele mai mari incertitudini atât în AES cât și în XPS apar de la lungimea de atenuare(AL) atât ca urmare a dependenței sale de energie cât și de matrice. Există evaluări teoretice cât și determinări experimentale care acoperă tot mai mult acest domeniu.

#### iv). Factorii de corecție instrumentali.

Evaluarea cu acuratețe a acestora este crucială pentru a transfera factorii de sensibilitate de la un instrument la altul. În acest scop au fost efectuate studii aprofundate atât în AES cât și în XPS.

## **E12. Calitatea rezultatelor**

Efortul de a dezvolta procedee standard în măsurători ESCA - Auger, materiale de referință, bănci de date, etc. depășesc resursele unui laborator oricât de înzestrat ar fi acesta. De aceea aceste eforturi sunt conjugate pe plan european și internațional prin intermediul unor organisme specializate cu precădere în cadrul Comitetului **TC 201 (“Surface Chemical Analysis”)** inclus în Organizația de Standardizare Internațională (**ISO**). Acesta acoperă aproape exhaustiv uriasul efort de standardizare al metodelor ESCA - AES atacând următoarele domenii: terminologie, prepararea și manipularea probelor, materiale de referință, raportarea rezultatelor, transferul și stocarea datelor experimentale, algoritmi pentru tratamentul datelor experimentale, specificatia tehnică și operarea instrumentelor. Acest Comitet Tehnic (TC 201) este format din 7 Subcomitete (SC1.....7) și un număr de Grupe de lucru (WG), simpla lor enumerare fiind foarte instructivă întrucât arată aria preocupărilor :

- SC1: Terminology
  - WG1: Definitions of terms
- SC2: General Procedures
  - WG1: Specimen Handling
  - WG2: Reference Materials
  - WG3: Reporting Results
- SC3: Data Management and Treatment
  - WG1: Data Transfer and Storage
  - WG2: Surface Science Data Models
- SC4: Depth Profiling
  - WG1: Definitions and Procedures
  - WG2: Reference Materials
- SC5: Auger Electron Spectroscopy
  - WG1: Procedures for Quantification (joint with SC7)
- SC6: Secondary Ion Mass Spectrometry
  - WG1: Quantification of B in Si
  - WG2: Documentary Standards
- SC7: X - Ray Photoelectron Spectroscopy
  - WG1: Instrument Specification and Operation (joint with SC5)

## WG2: Energy Scale Calibration (joint with SC5).

Aceasta este calea de urmat pentru un grup ce va lucra cu cele mai puternice metode de analiză a suprafețelor, interfețelor și straturilor subțiri: XPS, Auger, SIMS. Această structurare și standardizare a metodelor și a conceptelor de bază asociate ne va conduce la alegerea cea mai potrivită a configurației de care avem nevoie, la operarea corectă a echipamentului, la achiziționarea și interpretarea corectă a datelor experimentale. Acest efort de standardizare va conduce la intercompararea, cu o precizie mai mare, a rezultatelor obținute contribuind din plin la calitatea materialelor pe pietre aflate într-o acerbă competiție și în continuă dezvoltare. Astfel, se va stabili o strategie adecvată la îndemâna tuturor utilizatorilor evidențiindu-se acele puncte semnalate mai sus ce pot conduce la erori și incertitudini.

### **E13). ESCA - Auger : Avantaje și limite.**

Ca metode analitice ESCA - Auger se aplică, practic, **întregului Sistem Periodic**. Celelalte metode (Spectroscopia de fluorescență cu raze X, Spectroscopia de absorbție, dar și metode nucleare de analiză, etc.) nu detectează elementele ușoare (de regulă mai ușoare decât Na) în timp ce ESCA - Auger au semnale excelente pentru aceste elemente (inclusiv C, N, O, care sunt nu numai principalii contaminanți ai suprafeței ce trebuie monitorizați, dar și elementele de cel mai mare interes în chimia organică și în biochimie).

**Sensibilitatea** metodelor este bună ( $10^{-2}$  -  $10^{-4}$  dintr-un monostrat). În analiză se utilizează numai un strat subțire de grosime  $< 100\text{Å}$ .

**Gazele adsorbite** pe suprafețe dau intensități suficient de bune. Astfel, se pot măsura nivelele atomice ale gazelor rare ca Ar sau Xe foarte dificil de detectat prin orice alte metode.

**Oxizii** formați pe suprafața tuturor metalelor se pot detecta în spectrele ESCA, fie studiind linia 1s a oxigenului, fie în liniile deplasate chimic ale elementului respectiv.

Un **exemplu** clasic al sensibilității metodei ESCA este cel al **vitaminei B<sub>12</sub>** descris în Secțiunea A4.

Analog, în cazul **insulinei**, care conține un atom de sulf la 140 alți atomi într-o punte disulfidică , generează linia caracteristică atomului de sulf în spectrul ESCA cu intensitatea relativă corespunzătoare conținutului în S și cu energia de legătură siftată ca urmare a înconjurării chimice respective.

**Tehnologiile avansate presupun creșterea ponderii suprafeței în raport cu volumul.** Astfel, straturi subtiri sau ultrasubtiri sunt depuse pe suporti diferiti, iar în cazul nanostructurilor se poate ajunge ca numai unul sau două monostrate să reprezinte **partea activă** în aplicatie. În aceste cazuri nici nu mai poate fi vorba de alte metode analitice de caracterizare.

Totusi, sunt cazuri în care sensibilitatea metodei se dovedeste a fi insuficientă (cazul Na sau B în matricea de Si) sau trebuie neapărat detectat H sau compusi ai acestuia, ori trebuie să obținem informatie despre topografia suprafeței.

În aceste cazuri trebuie cuplate metodele ESCA - Auger cu metode complementare precum SIMS, LEED, EELS, TEM, AFM ,STM, etc.

#### **F). DE LA SPECTRE LA NUMERE - STUDII DE CAZ.**

După ce proba a fost introdusă în echipamentul ESCA - Auger, primul pas este acela de a înregistra un spectru pe un domeniu energetic larg (0 - 1 keV) (“**survey analysis**” sau “**wide scan**”). Acesta permite identificarea rapidă a elementelor prezente pe suprafață. Trebuie mentionat că acest tip de analiză se realizează maximizând semnalul obținut (sensibilitatea) cu pretul degradării rezoluției. Prin urmare, nu ne putem aștepta să întreprindem studii complexe de analize chimice în această **structură primară** a spectrelor ESCA - Auger. Calculatorul oferă, astfel, în urma unei “survey analysis” un “**Tabel de Compoziție al Suprafeței**” (“**Surface Composition Table**”). Pasul al doilea este acela de a selecta din spectrul primar acele elemente (picuri) de interes fixând o fereastră energetică îngustă (10 - 20 eV) cu o rezoluție superioară obținând astfel spectrele ESCA - Auger de înaltă rezoluție. În acest caz numărul de excursii pe această plajă energetică îngustă (“run” - uri) va fi mai mare pentru că sensibilitatea scade cu creșterea rezoluției. Astfel, dacă pentru un “**survey analysis**” este nevoie de 2 - 4 “run” -uri, pentru “**high resolution spectra**” va fi nevoie de 10 - 15 “run” - uri.

avea în minte întotdeauna realizarea unui compromis acceptabil între maximizarea raportului S/N și timpul de achiziție pentru a obține spectre "curate" pe de o parte, și a nu lungi achiziția datelor în mod nejustificat și neeconomic. În aceste spectre de înaltă rezoluție apare **structura secundară** conducând la studiul complex al elementelor în înconjurarea lor chimică și structurală. Dar tot de aici se poate obține, cu o precizie mai mare, și ceea ce s-a obținut din "survey analysis", adică "Surface Composition Table" așa cum vom exemplifica mai jos.

Ce **numere** se obțin din aceste **spectre** în acest Tabel?

**Concentrațiile relative** ale elementelor prezente pe suprafață: exemplu: x% Si, y% O, z% C.

Ce **numere** se obțin din spectrele de înaltă rezoluție după ce au fost deconvolute?

**Concentrațiile relative** ale elementelor (ca mai sus), **concentrațiile relative ale stărilor de oxidare** ale unui singur element (x% Si<sup>4+</sup>, y% Si<sup>3+</sup>, z% Si<sup>2+</sup>, u% Si<sup>1+</sup>, v% Si<sup>0</sup>), sau **concentrațiile relative ale stărilor chimice** prezente pe suprafață (x% Si<sup>4+</sup>, y% Si<sup>0</sup>, z% Ge<sup>4+</sup>, u% Ge<sup>0</sup>, v% O, w% C-C).

Prin urmare, **din spectrele ESCA - Auger se obțin, ca numere, concentrații relative**. Aceasta se face cu formalismul dezvoltat în capitolul de analize cantitative. Concentrația relativă a unui element x în proba de studiat este:

$$C_x = \frac{n_x}{\sum n_i} = \frac{I_x / S_x}{\sum I_i / S_i} \quad (F.1)$$

$n_x$  – numărul de atomi ai elementului "x" în unitatea de volum (cm<sup>-3</sup>)

I - nr. de fotoelectroni /sec (aria picului).

S - factorul de sensibilitate atomic.

La numitorul expresiei de mai sus se face sumarea după toate elementele prezente pe suprafață, după toate stările de oxidare sau după toate stările chimice. Vom folosi această relație pentru a obține date numerice din spectre ESCA în studiile de caz ce vor fi prezentate mai jos. Acestea "acoperă" principalele ramuri ale metodei ESCA : studiul "**normal**" XPS al suprafeței prin oxidarea "in situ" cu un fascicul de oxigen a Si la unghiuri de incidentă diferite, studiul nedistructiv al grosimii stratului de oxid nativ format pe suprafața de Si prin **ARXPS** și studiul



“volumului” unor straturi oxidice de pînă la  $0.1\mu\text{m}$  prin **XPS depth profiling** cu un fascicul de ioni de  $\text{Ar}^+$ . Studiile de caz ESCA (XPS) prezentate mai jos sunt rodul măsurătorilor efectuate de autor la Interuniversity Microelectronics Center (IMEC) Leuven - Belgia într-un laborator foarte bine echipat și unul din putinele din lume în care atât procesarea cât și caracterizarea se fac în condiții de “camere albe” (“clean rooms”) - “under the same roof”-. Aceasta conferă o mare acuratețe rezultatelor obținute și nu întâmplător laboratorul se numește **“Characterization and Reliability”**.

### **F1). Studiul XPS al oxidării Si(100) cu fascicule de ioni de oxigen.**

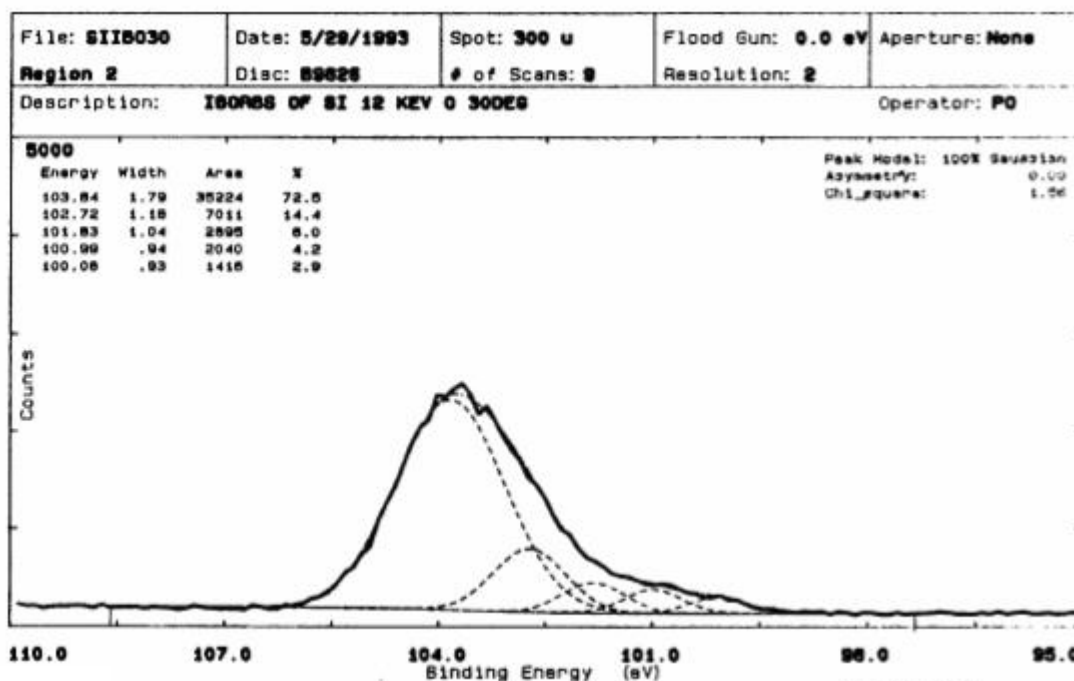
Este notorie folosirea pe scară largă a Si în microelectronică pentru că procesarea sa este bine pusă la punct și pentru că este mai ieftin decât semiconductorii cu două componente (ex., GaAs). Procesarea Si, pentru a-l face util în aplicații, presupune în principal două calități: abilitatea acestuia de a-și modifica proprietățile electrice prin dopare și de a forma oxizi prin reacția cu oxigenul. De exemplu, partea esențială a tranzistorului MOSFET (**Metal - Oxide Semiconductor - Field - Effect - Transistor**) este oxidul poartă (“gate oxide”), un strat subțire izolator între semiconductorul parcurs de curent și poartă, care controlează acest curent. Acest strat izolator este un strat subțire de oxid ( $\text{SiO}_2$ ) format cel mai adesea prin oxidarea termică a Si. Experiențele XPS pe care le-am realizat presupun oxidarea “atermică” a Si bombardînd suprafața Si cu fascicule de ioni de oxigen la energii diferite și la unghiuri de incidență diferite. Această analiză este folositoare pentru procesul de oxidare în sine, dar și pentru contribuția la cuantificarea metodei SIMS extrem de folositoare în analiza distribuției cu adîncimea (“depth profiling”) a elementelor în matricea de Si dopat. În adevăr, metoda SIMS folosește acum pe scară largă ionii de oxigen pentru a crește sensibilitatea metodei. Ne propunem să studiem efectele induse de un fascicul de ioni de oxigen de energie 12 keV la unghiuri de incidență diferite:  $0^\circ$  (incidență normală),  $16^\circ$ ,  $24^\circ$ ,  $26^\circ$ ,  $28^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $60^\circ$  și  $70^\circ$  (în total nouă probe). Bombardarea probelor cu ioni de oxigen în condițiile descrise mai sus s-a efectuat în camera de analiză a unei instalații RBS și apoi studiate “ex situ” în instalația ESCA. Subliniem că transferul probelor de la o instalație la alta s-a făcut în condiții de “clean room”. Prin urmare, s-au primit

pentru a fi investigate ESCA cele 9 probe de Si în a căror matrice a fost implantat oxigen în condițiile menționate.

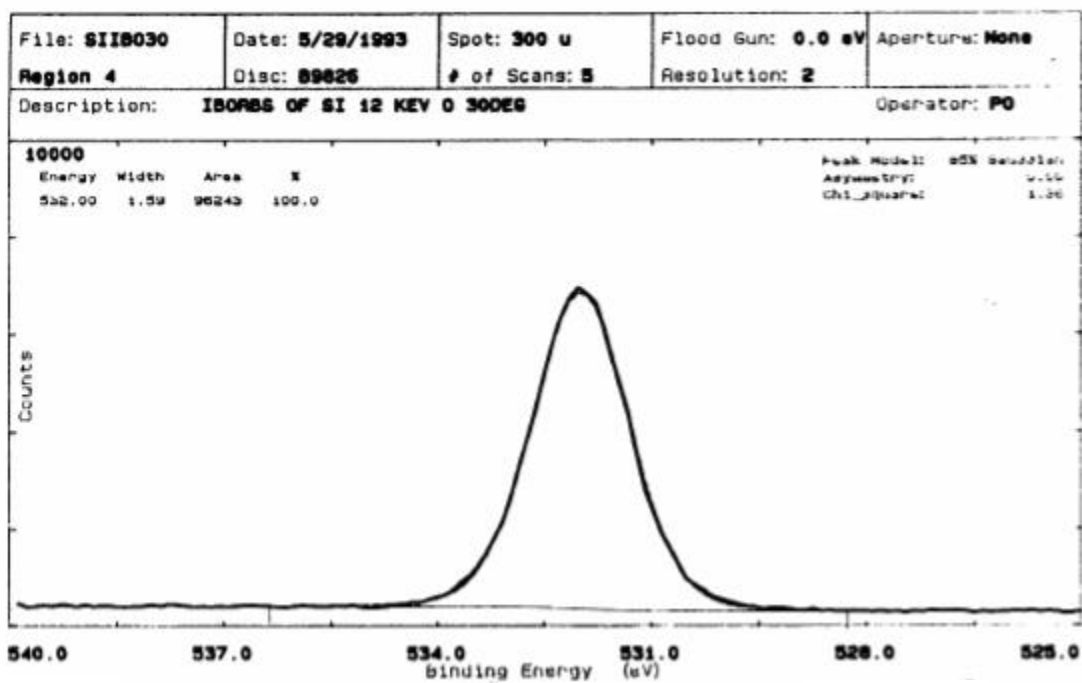
**Primul pas** a fost analiza suprafețelor acestor probe așa cum au fost primite, fără nici o intervenție (“as received”). Am determinat concentrațiile relative ale speciilor atomice prezente pe suprafața probelor și concentrațiile relative ale stărilor de oxidare. **Să exemplificăm pornind de la spectre și ajungând la numere (concentrații). Fie proba SIIBO 30.**

**SI** - Silicon; **IBO** - Ion Beam Oxidation; **30** - 30 grade unghi de incidentă.

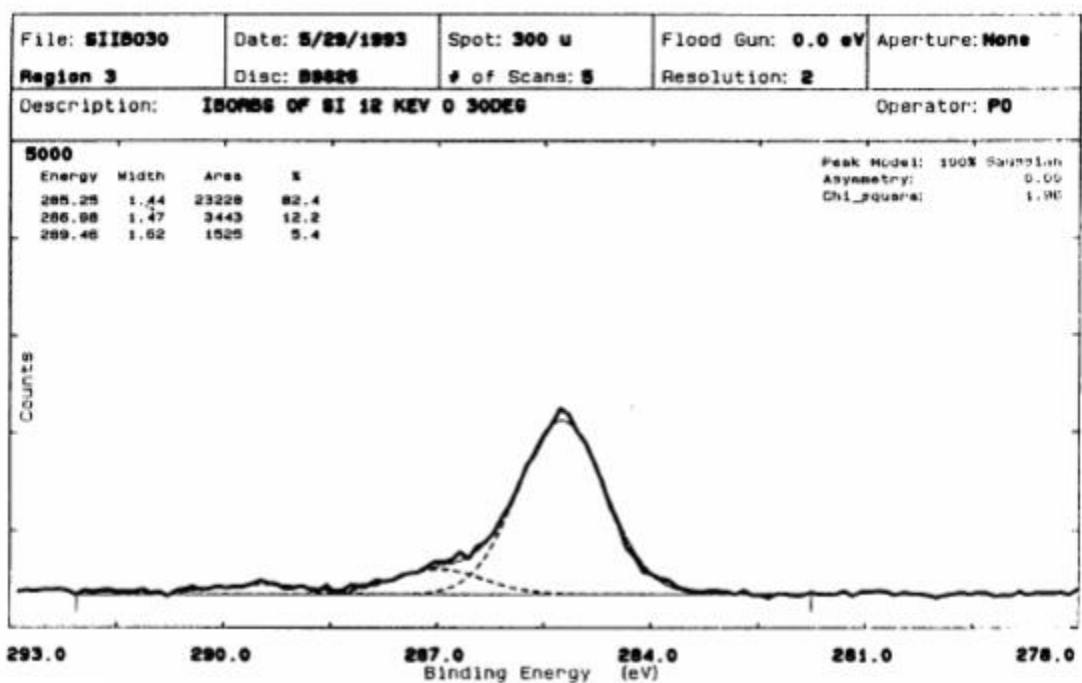
Elemente prezente pe suprafață : Si, O, C. Vom prelucra cele 3 spectre ESCA obținute experimental pentru Si, O și C în condiții de înaltă rezoluție (**Fig.F 1 - 3**)



**Fig.F1** Linia 2p a Si oxidat în condiții IBO la 12 keV și 30° unghi de incidentă.



**Fig.F2** Linia 1s a O în sistemul **SIIBO 30**.



**Fig.F3** Linia 1s a C în sistemul **SIIBO 30**.

	<u>Si</u>	<u>O</u>	<u>C</u>
Factor de sens. (SF)	0.903	2.494	1.0
Aria	48586	96243	28196
Aria / scan	5398	19249	5639
Aria / scan / SF	5978	7718	5639
Total sumă	5978 + 7718 + 5639 = 19.335		
Conc. Rel. (Atom %) 5978 /19335 =	<u>30.9</u>	<u>39.9</u>	<u>29.16</u>

Prin urmare, pe această tintă se află Si - 30.9%, O - 39.9 % si C - 29.16%.

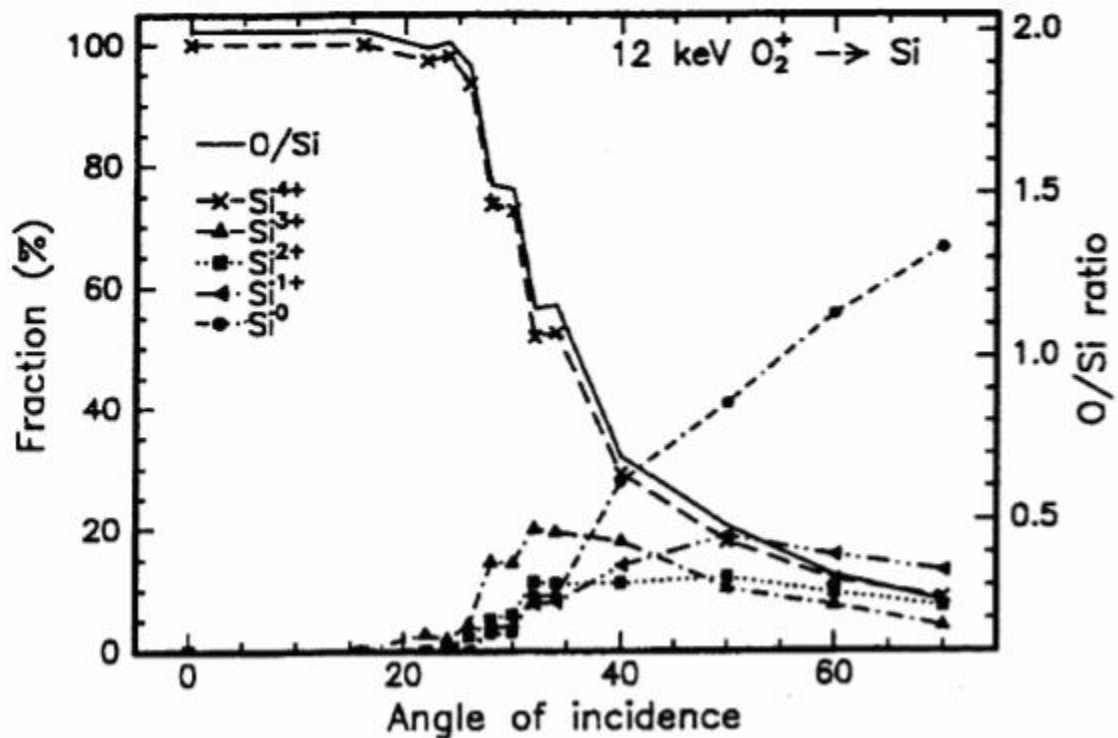
Acesta este “**Surface Composition Table**“ si poate fi obtinut, ca mai sus, din spectrele de înaltă rezoluție înregistrate pentru fiecare element , dar poate fi furnizat de calculatorul echipamentului prin “Survey Analysis“ din spectrul înregistrat pe o plajă energetică largă (0 - 1000 eV) cu o rezoluție mai slabă.

Algoritmul folosit este același în ambele cazuri. Rezultatele coincid la proba noastră în limita a 1%. Evident, este de mai mare încredere analiza cantitativă realizată mai sus cu o rezoluție mai bună. Spectrul XPS caracteristic Si, după deconvoluție, relevă că Si se află total oxidat ca SiO<sub>2</sub> în proporție de 72.5%, în starea de oxidare 3+ (Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 14.4%, în starea 2+ (SiO) 6%, în starea 1+ (Si<sub>2</sub>O) 4.8% si în starea elementală Si<sup>0</sup> in proptie de numai 2.9%. Prin urmare, pe spectru obținem direct concentrațiile relative ale stărilor de oxidare ale Si evidențiind prezenta oxidului SiO<sub>2</sub>, a suboxidilor si a siliciului elemental.

Să observăm că si Carbonul are, după deconvoluție, trei picuri caracteristice:

C - C în proporție de 82.4%, legătura C - O, 12.2% si legătura C = O, 5.4%.

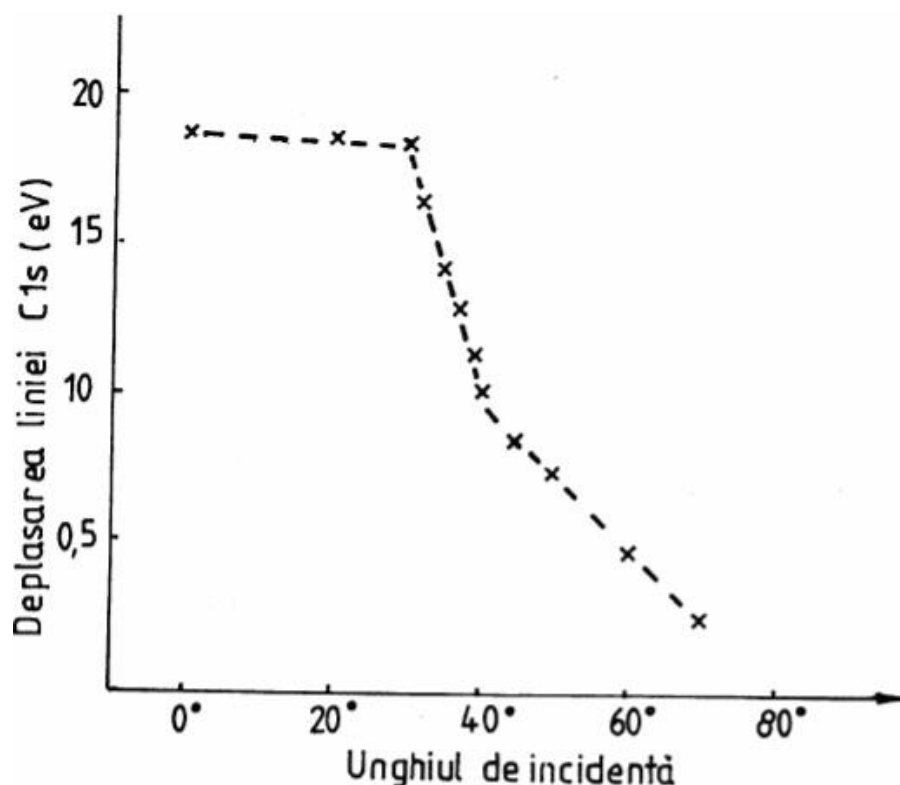
În acest al doilea caz se poate întocmi un Tabel cu “Concentrațiile relative ale stărilor chimice ale Siliciului si Carbonului” ( “Silicon / Carbon chemical state relative concentrations“). **Fig.F4** prezintă concentrația relativă a stărilor de oxidare ale Si ca funcție de unghiul de incidentă.



**Fig.F4** Concentrațiile relative ale stărilor de oxidare ale Si în condiții IBO la 12 keV ca funcție de unghiul de incidentă.

Observăm că pentru unghiuri de incidentă ale fasciculului de ioni de oxigen pe țintă pînă la  $25^\circ$  Si este practic total oxidat ( $\text{Si}^{4+}$ ); la suprafață tot Si se transformă în  $\text{SiO}_2$ . La unghiuri de incidentă mai mari de  $20^\circ$  se observă și o mică fracție de  $\text{Si}^{3+}$  (aprox. 2%). La  $\theta_{\text{inc}} = 26^\circ$  starea  $\text{Si}^{4+}$  scade la 93.5% fiind acompaniată și de  $\text{Si}^{3+}$  și chiar o fracție mică de  $\text{Si}^{2+}$ . La  $\theta_{\text{inc}} = 28^\circ$  deja se observă apariția tuturor suboxidilor. Cu creșterea unghiului de incidentă fracția de Si elemental ( $\text{Si}^0$ ) crește în timp ce  $\text{Si}^{4+}$  descrește. Concentrația suboxidilor crește, trece printr-un maximum și apoi descrește cu creșterea unghiului de incidentă. Stările de oxidare mai joase își ating maximum la unghiuri de incidentă mai mari adică la valori mai mici ale raportului O / Si (la concentrații mai mici ale oxigenului în probă). La  $\theta_{\text{inc}} = 70^\circ$ ,  $\text{Si}^0$  este predominant (66.5%), iar ordinea suboxidilor este următoarea:  $\text{Si}^{1+} > \text{Si}^{2+} > \text{Si}^{3+}$ . Numai  $\text{Si}^{4+}$  are o fracție mai mare decît  $\text{Si}^{2+}$  și  $\text{Si}^{3+}$  aceasta explicîndu-se prin faptul că  $\text{SiO}_2$  este o stare termodinamic preferată pentru sistemul Siliciu - Oxigen. Experimentul ne mai relevă ceva. Urmărind variația energiei de legătură a liniei 1s a C (folosit drept referință internă în calibrarea energetică cu  $\text{BE} = 284.6 \text{ eV}$ ) cu unghiul de incidentă observăm că pînă la  $26^\circ$  BE este sifată în sus cu aprox. 1.8

eV descrescînd apoi linear cu  $\theta_{inc}$  și ajungînd la numai 0.2 eV de valoarea de referință (**Fig. F5**).



**Fig.F5** Deplasarea energiei de legătură a C1s ca urmare a încărcării probei în funcție de unghiul de incidentă.

Siftul mai mare la incidentă normală pînă la  $26^\circ$  este o măsură a grosimii și calității oxidului (se manifestă efectul de încărcare a suprafeței cînd aceasta este un bun izolator). Pe măsură ce unghiul de incidentă crește, scade grosimea și calitatea oxidului, scade încărcarea probei și, în consecință, se tinde spre valoarea de referință a C1s = 284.6 eV. De unde Carbon pe suprafața probelor studiate “as received” ? În principal din adsorbția hidrocarburilor  $C_xH_y$  în camera de preparare a instalației RBS ( $p > 3 \times 10^{-8}$  Torr), dar și din adsorbția din atmosfera de “clean room” în care au fost tinute probele pînă la analiza ESCA și chiar din adsorbția din gazul rezidual al instalației de vid ultra - înalt.

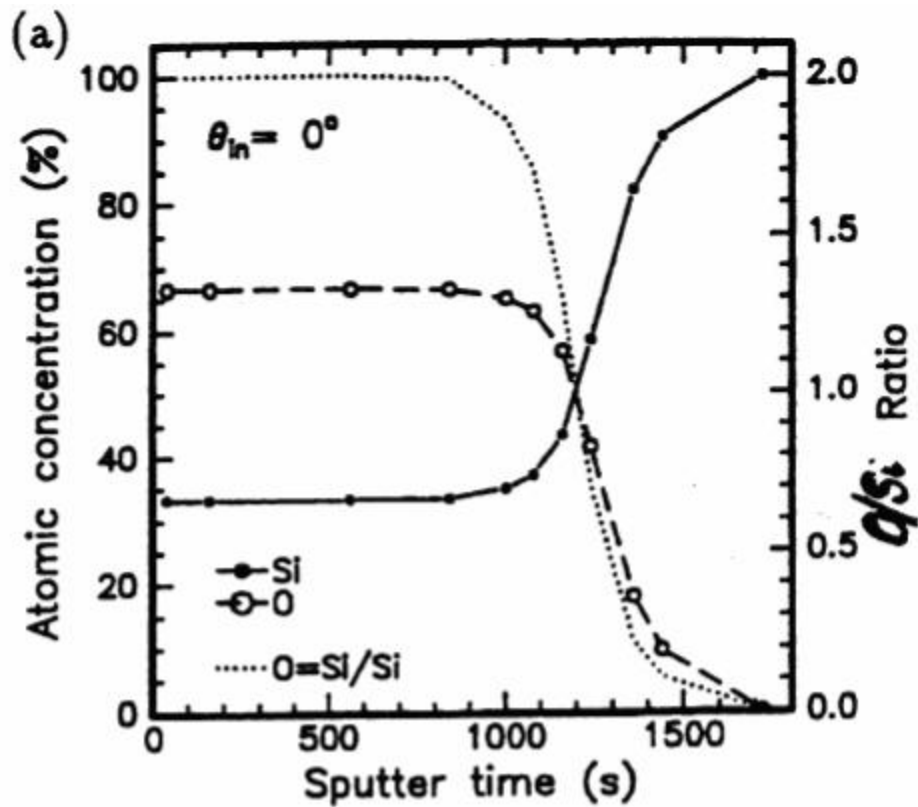
Pentru a se micșora contaminarea cu C se recomandă ca incintele să fie vidate cu pompe “oil - free” : pompe ionice, criogenice, sublimare cu Ti, turbomoleculare.

Astfel, echipamentul ESCA folosit în aceste determinări, de tipul SSX - 100, posedă o cameră de introducere a probelor (“pre - chamber”) pompată cu o turbomoleculară în domeniul ( $10^{-6}$  -  $10^{-7}$ ) Torr în timp ce camera de analiză este

pompată cu o pompă criogenică cu He lichid în domeniul ( $10^{-9}$  -  $10^{-10}$ ) Torr. Am realizat chiar  $5 \times 10^{-11}$  Torr. Să adăugăm că sursa de raze X este pompată cu o pompă ionică ce poate mentine încă un vid de  $10^{-7}$  -  $5 \times 10^{-8}$  Torr în camera de analiză după ce pompa criogenică a fost întreruptă. Aceste detalii de “bucătărie” au relevanță pentru că în acest caz aceasta din urmă poate fi reamorsată ușor, fără a pierde timp cu vidarea incintei. Timpul scurs de la introducerea probei în pre-chamber și până la obținerea presiunii de  $10^{-9}$  -  $10^{-10}$  Torr este de aprox. o jumătate de oră în condiții devenite de rutină. Sursa de raze X generează radiația monocromatică  $AlK_{\alpha}$  (1486.6 eV), iar rezoluția energetică a fost 0.6 eV.

**Al doilea pas** a fost acela de a alege trei probe SIIBO 0, SIIBO 28 și SIIBO 40 pentru a analiza cum sunt distribuite elementele cu adâncimea și cum arată interfața oxid / siliciu elemental. Pentru aceasta am folosit varianta “**depth profiling**” corodînd strat cu strat proba cu ajutorul unui fascicul de ioni de Ar (“Ar ion sputtering”). Proba se bombardează cu un fascicul de ioni de  $Ar^{+}$  cu energia 2.5 keV și densitatea de curent de 20 mA / cm<sup>2</sup> în cicluri succesive. Astfel, după o primă iradiere de 40 sec. se “taie” fasciculul și se fac măsurătorile ESCA. Apoi urmează al doilea ciclu de iradiere de 40 sec., din nou măsurători ESCA, s.a.m.d. În continuare vom prezenta rezultatele cercetării celor trei probe. Condițiile experimentale astfel alese pentru “Ar ion sputtering” sunt compatibile cu o rată de sputtering de 20 Å / min. determinată prin măsurători pe un standard de SiO<sub>2</sub> / Si. După primele 2 - 3 cicluri de sputtering Carbonul, ca principal contaminant al suprafeței, dispare practic complet. Iată rezultatele obținute pe cele trei probe (**Fig.F6a,b,c**). Abscisa, care reprezintă timpul de sputtering, poate fi convertită în adâncimea probei, deci cu creșterea timpului de sputtering crește adâncimea pe normala la suprafața probei.

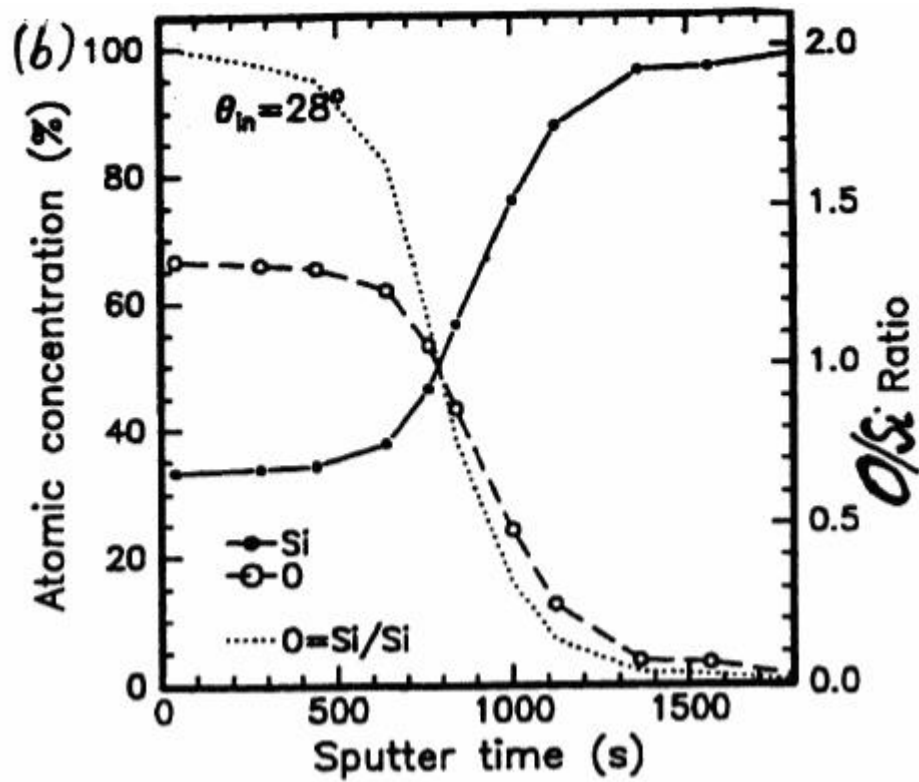
La unghiul de incidență normală ( $\theta_{inc} = 0^{\circ}$  - **Fig.F6a**) este evident că în stratul oxidic unde raportul O / Si = 2 (stoichiometric), numai  $Si^{4+}$  este prezent. Se observă apoi apariția unei interfete între oxid și substratul de Si (la aprox. 1200 sec. timp de sputtering) unde raportul O / Si scade sub 2. Aici sunt prezenți și suboxizii. Concentrația lor crește cu scăderea concentrației de oxigen atingînd un maxim pentru că apoi să descrească la zero cînd oxigenul nu mai este prezent în sistem.



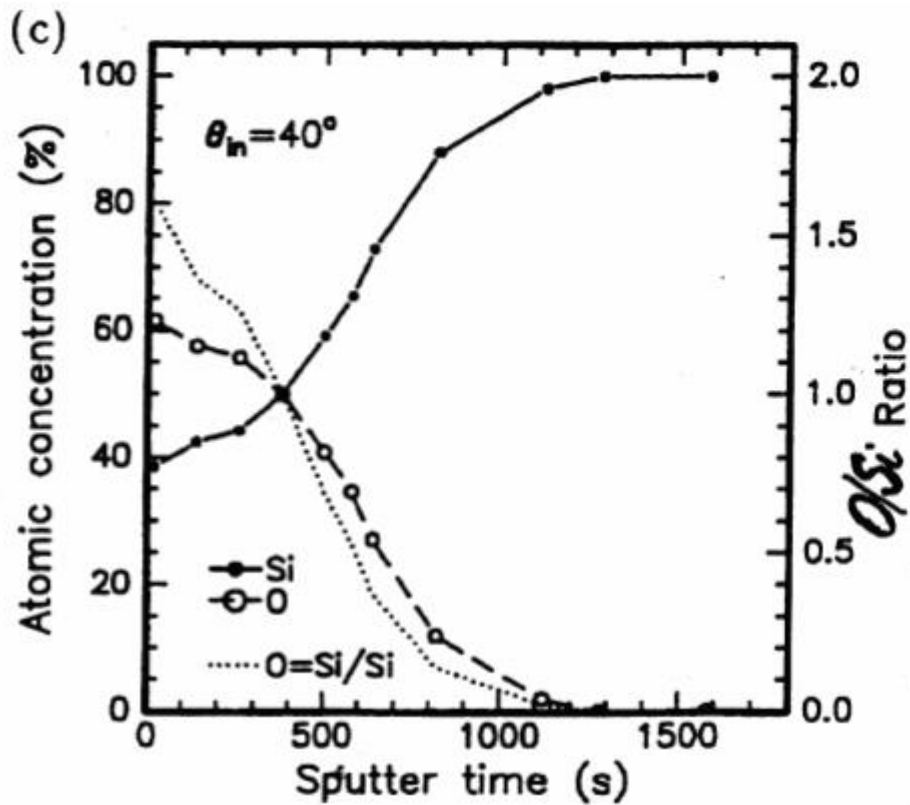
**Fig.F6a** Profilul cu adâncimea (XPS depth profiling) a Si oxidat în condiții IBO la 12 keV și  $0^\circ$  unghi de incidență.

La  $\theta_{\text{inc}} = 28^\circ$  (**Fig.F6b**), grosimea stratului de oxid SiO<sub>2</sub> este mai mică decât la incidență normală, aflându-se numai la suprafața probei și nu și în “volumul” său. La interfața suboxizii au o comportare similară cu cea de la incidență normală. Interfața este mai largă, suboxizii sunt prezenți pe o adâncime mai mare în volum.





**Fig.F6b** Profilul cu adâncimea al Si oxidat IBO la 12 keV si  $28^\circ$ .



**Fig.F6c** Profilul cu adâncimea al Si oxidat IBO la 12 keV si  $40^\circ$ .

La  $\theta_{inc} = 40^{\circ}$  (**Fig.F6c**) raportul stoichiometric O / Si = 2 nu mai este atins nici la suprafata probei, astfel că suboxizii sunt prezenti chiar de la suprafată. Interfata este încă mai largă și mai puțin definită decât în cazul  $\theta_{inc} = 28^{\circ}$ , iar maximul în concentrația suboxizilor se atinge mai aproape de suprafată.

În urma acestor experimente ESCA se impun câteva **concluzii**:

1. Aceste experimente XPS pe probe de Si oxidate cu fascicule de oxigen de 12 keV la unghiuri de incidentă diferite ne învată să evaluăm cantitativ, pornind de la spectre, concentrații atomice relative ale elementelor prezente pe suprafată.

2. În cazul experimentului “normal” XPS pe probele “as received” observăm prezenta pe suprafată a oxidului SiO<sub>2</sub> (full oxidation) pentru unghiuri de incidentă  $0^{\circ} < \theta_{inc} < 26^{\circ}$  și apariția suboxizilor pentru  $\theta_{inc} > 26^{\circ}$ , cu scăderea ponderii oxidului și creșterea ponderii Si elemental.

3. În experimentul “depth profiling XPS” ne propunem să examinăm proba în adâncimea ei examinând succesiv stratul de oxid, interfata oxid / substrat ajungând la substratul Si elemental. La incidentă normală stratul de oxid SiO<sub>2</sub> este cel mai gros, iar interfata cel mai “sharp” definită. Suboxizii își fac simțită prezenta, practic, abia aici la interfață. Cu creșterea unghiului de incidentă grosimea stratului de oxid scade, interfata se lărgeste pentru că la  $\theta_{inc} > 40^{\circ}$  suboxizii să fie prezenti chiar de la suprafata probei raportul stoichiometric O / Si = 2 nemaiputându-se realiza.

4. Avem clar mecanismul de creștere al oxidului indus la implantarea ionilor de oxigen în matricea de Si, la energii în domeniul keV pentru că rezultate similare se obțin și pentru energia fasciculului incident de 5 keV în experimente ESCA “in situ”. În acest caz am folosit tunul de ioni de Ar al echipamentului XPS pentru a accelera O<sup>+</sup> la 5 keV și a-i implanta în Si. În acest caz unghiul de incidentă la care încep să apară suboxizii este ceva mai mare,  $\theta_{inc} > 28^{\circ}$ .

Vom considera unghiul critic de incidentă la energii (5 - 12 keV),  $\theta_{cr} = 28^{\circ}$ .

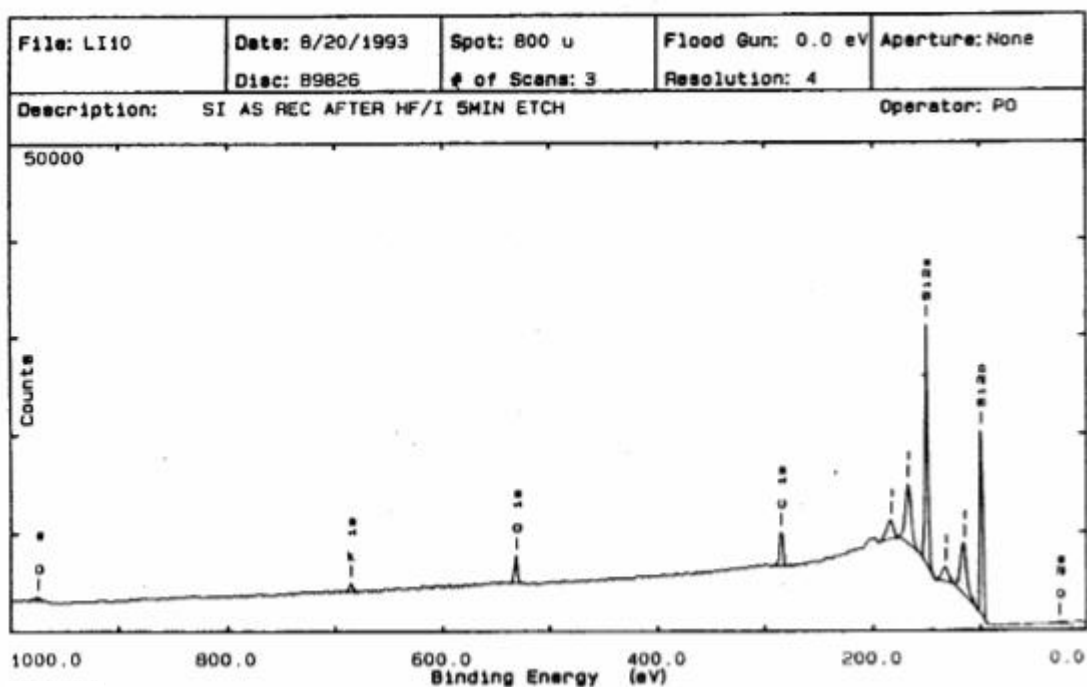
5. Dinamica de creștere a stratului oxidic arată că independent de energia fasciculului incident există o înlocuire secvențială a suboxizilor (Si<sup>1+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Si<sup>3+</sup>, aceștia formându-se la începutul procesului de oxidare) cu oxidul SiO<sub>2</sub> cu creșterea dozei de iradiere (în fapt, cu creșterea timpului de iradiere).

Se poate trage, de asemenea, concluzia că există o alterare a stratului oxidic (“altered layer”) cu creșterea unghiului de incidentă.

## **F2. Studiul ARXPS al oxidului nativ pe Si(100).**

Importanța procesului chimic de curățire a Si nu mai trebuie subliniată dată fiind importanța tehnologică uriasă atât a elementului Si cât și a procesului în sine. Intenția este de a obține o suprafață perfect curată (dacă se poate la scară atomică!) adică neoxidată, fără contaminanți și hidrofobă. A îndeplini toate aceste condiții este o sarcină formidabilă a chimistilor, fizicienilor și inginerilor ce lucrează în acest domeniu. Primul pas este acela de a face o analiză pe o plajă energetică largă (0 - 1000 eV ; "survey analysis").

**Fig.F7** prezintă spectrul XPS extins ("survey analysis") al unei probe de Si analizată imediat după curățire într-o soluție de HF / I (5%) timp de 5 minute.



**Fig.F7** Spectrul XPS extins ("survey analysis") al Si după corodarea într-o soluție HF / I , 5%, timp de 5 min.

Cu toate precauțiile excepționale luate se observă că totuși suprafața este contaminată cu C, O, F și I în concentrații diferite. Totuși, să subliniem că prezența celor 3 sateliți în regiunea picurilor 2s și 2p ale Si reprezintă un puternic indiciu că Si (100) cristalin are o suprafață foarte curată la nivel macroscopic, dar contaminată la nivel atomic. Acest exemplu este relevant pentru relativitatea

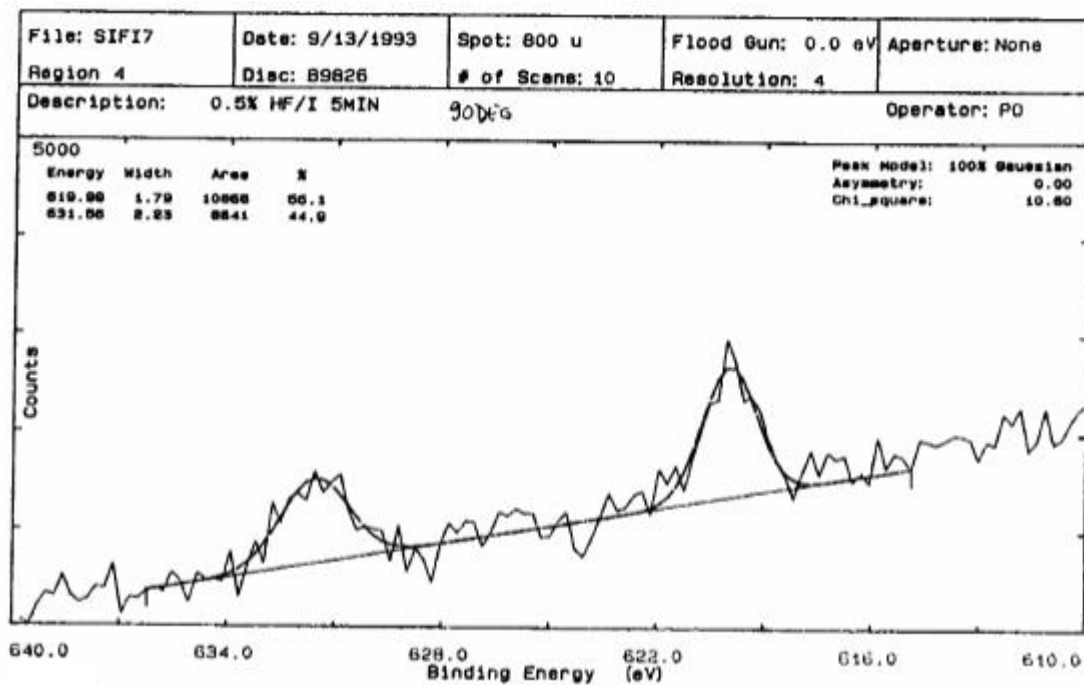
conceptului de curățenie a suprafeței. “Surface Composition Table” ne oferă concentrațiile relative, din “survey analysis”, ale elementelor prezente pe această suprafață.

#### Surface Composition Table

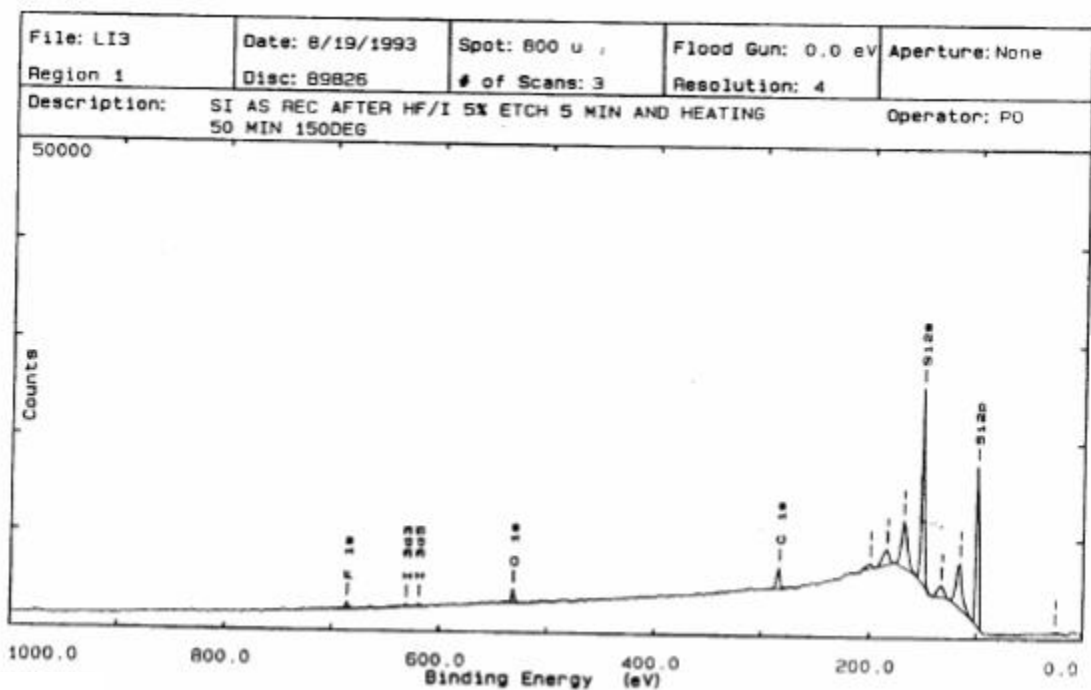
Element	Binding Energy (eV)	Atom%
Si2s	150.6	86.05
C1s	284.3	10.5
O1s	532.3	2.32
F1s	686.9	1.02
I 3d5/2	620.3	0.1
		Total 100%

Iodul nu apare în spectrul XPS extins, dar asta nu înseamnă că nu există. Pentru a-l detecta am pus fereastra energetică pe linia 3d a Iodului și am deschis la maximum fantele spectrometrului maximizând rata de achiziție cu prețul degradării rezoluției. Acest preț merită a fi plătit pentru că în acest caz nu ne interesează rezoluția experimentală ci numai evidențierea cantitativă a elementului. După 10 “scan”-uri pe plajă (610 - 640) eV în aceleași condiții experimentale ca și pentru “survey spectrum” (0 - 1000) eV obținem o bună statistică pentru liniile 3d ale Iodului (**Fig.F8**). Introducem apoi linia 3d5/2 în “survey analysis” pentru a obține tabelul complet al compoziției suprafeței. După încălzirea probei timp de 50 min. la 150°C se observă chiar în “survey spectrum” prezența Iodului (**Fig.F9**). Iodul,

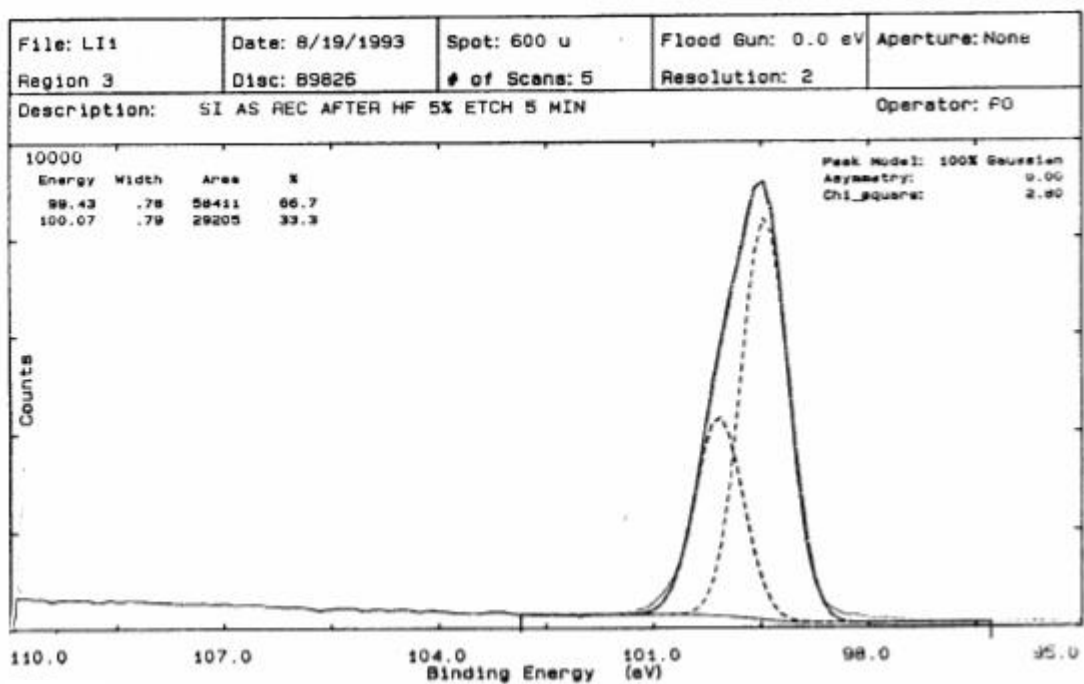
dizolvat în matricea Si difuzează la suprafață putînd fi detectat chiar în spectrul extins.



**Fig.F8** Liniile 3d ale I obtinute cu analizorul “deschis” la maximum (similar cu “survey spectrum”)



**Fig.F9** Spectrul XPS extins al probei din **Fig.F7** după încălzire timp de 50 min. la 150°C. Este excepțională posibilitatea de a pune în evidență contaminantul F și mai ales I în concentrații așa de mici. Aceștia provin din soluțiile chimice folosite la corodare. De unde C ? Din hidrocarburile nesaturate ce se adsorb pe suprafața curată a Si, dar și din CO și CO<sub>2</sub> din atmosferă chiar dacă ne aflăm în "clean room". Interesant, oxigenul, prin energia liniei 1s (532.3 eV), arată că este adsorbit în stare moleculară (O<sub>2</sub>) și încă nu a început procesul de oxidare, concluzie întărită și de linia 2p a Si care este perfect curată nerelevând prezența oxidului. Este posibilă prezența în concentrații mici a suboxizilor 1+, 2+ (**Fig.F10**).

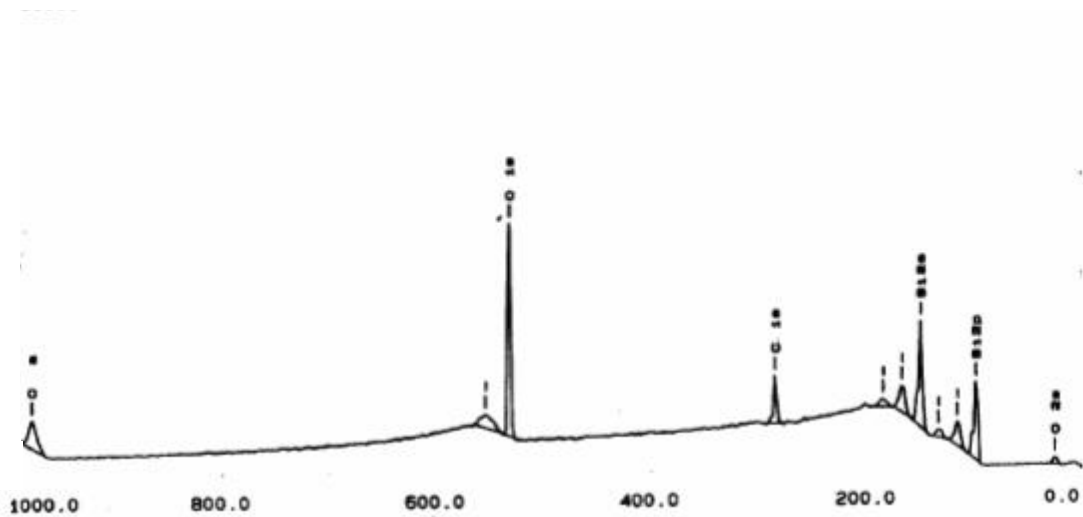


**Fig.F10** Linia 2p a Si corodat în condițiile: HF (5%) timp de 5 min.

Analiza unei probe de Si curățită și ținută timp de o lună în condiții de “clean room” prezintă deja oxidul nativ. **Fig.F11** prezintă un “Survey analysis” în care se observă prezența importantă a oxigenului și carbonului.

#### Surface Composition Table

Element	Binding Energy (eV)	Atom %
Si2s	150.7	48.42
C1s	285.6	17.49
O1s	532.7	34.0



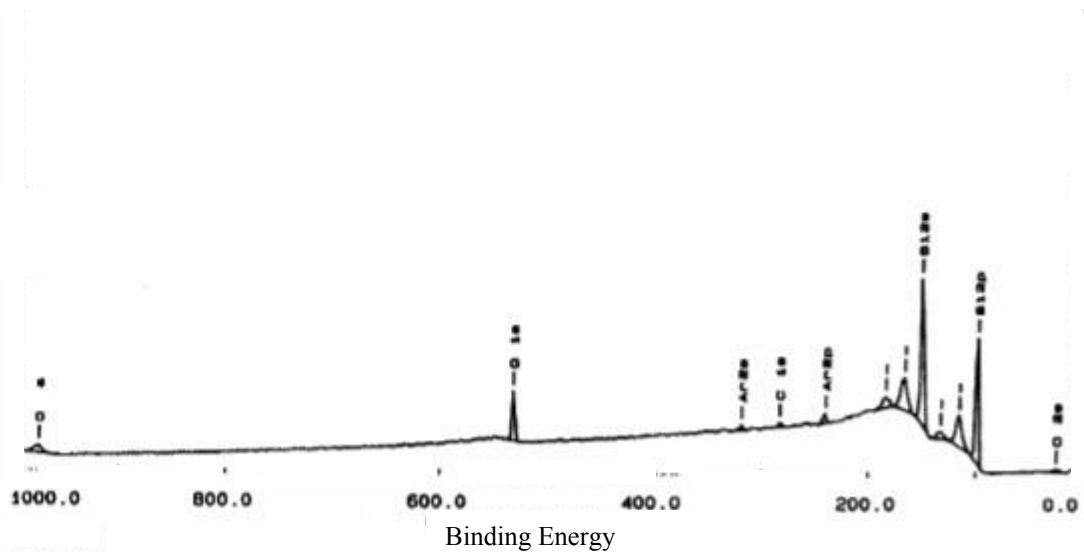
**Fig.F11** Spectrul XPS extins al Si după o lună de la corodare.

Să observăm că linia 1s a C se află la o energie de legătură cu aprox. 1 eV mai mare decât cea standard ceea ce denotă o încărcare a probei. Acest lucru este firesc datorită prezentei oxidului pe suprafață care este izolator. Făcîndu - se corecția cuvenită de 1 eV și pentru Oxigen constatăm că linia 1s este caracteristică stării legate a oxigenului.

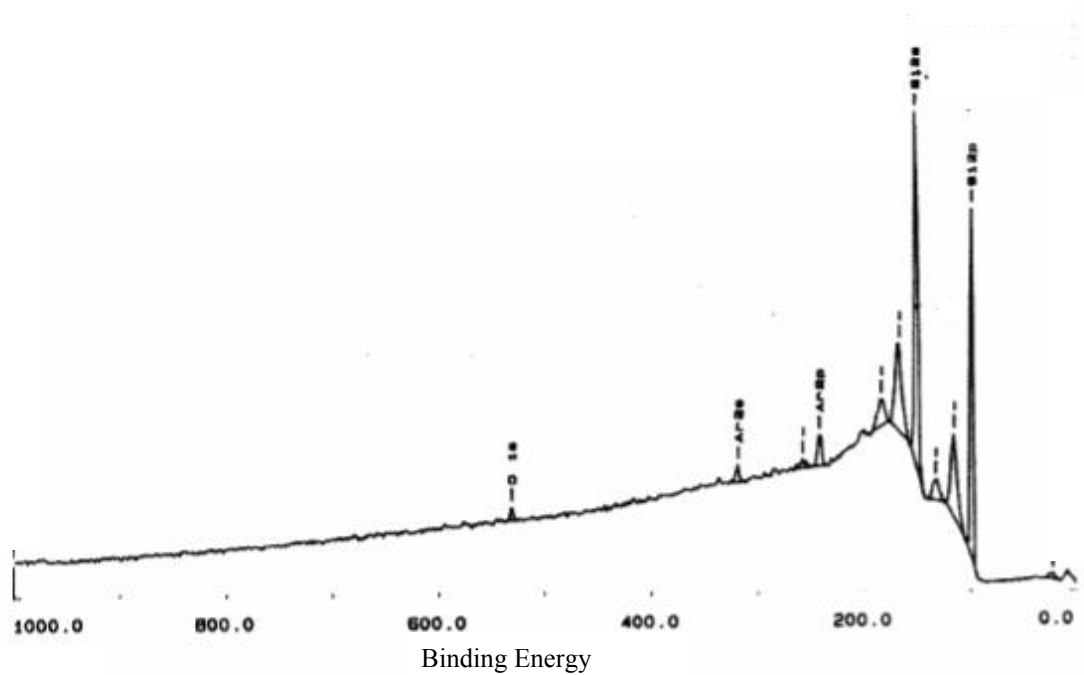
Curățirea acestei suprafețe cu un fascicul de ioni de Ar (Ar ion sputtering) timp de 1 min la 2.5 keV conduce la scăderea conc. C și O și la apariția Ar, care intră în matricea Si (**Fig.F12**). Creșterea timpului de iradiere cu fasciculul de ioni de Ar la 5 minute conduce, practic, la îndepărtarea totală a C și cvasitotală a O (**Fig.F13**).

Revenim la această probă care are inițial un strat de oxid nativ. Spectrul de înaltă rezoluție al Si relevă prezența Si elemental prin liniile  $2p_{3/2}$ ,  $2p_{1/2}$ , a oxidului (4+) și a suboxidilor (1+, 2+, 3+). Se observă și concentrațiile relative ale acestora din ariile picurilor (**Fig.F14**). Ce grosime are oxidul? Pentru a afla grosimea oxidului nativ se fac măsurători ARXPS. Principiul metodei este prezentat în (**Fig. F15a**).

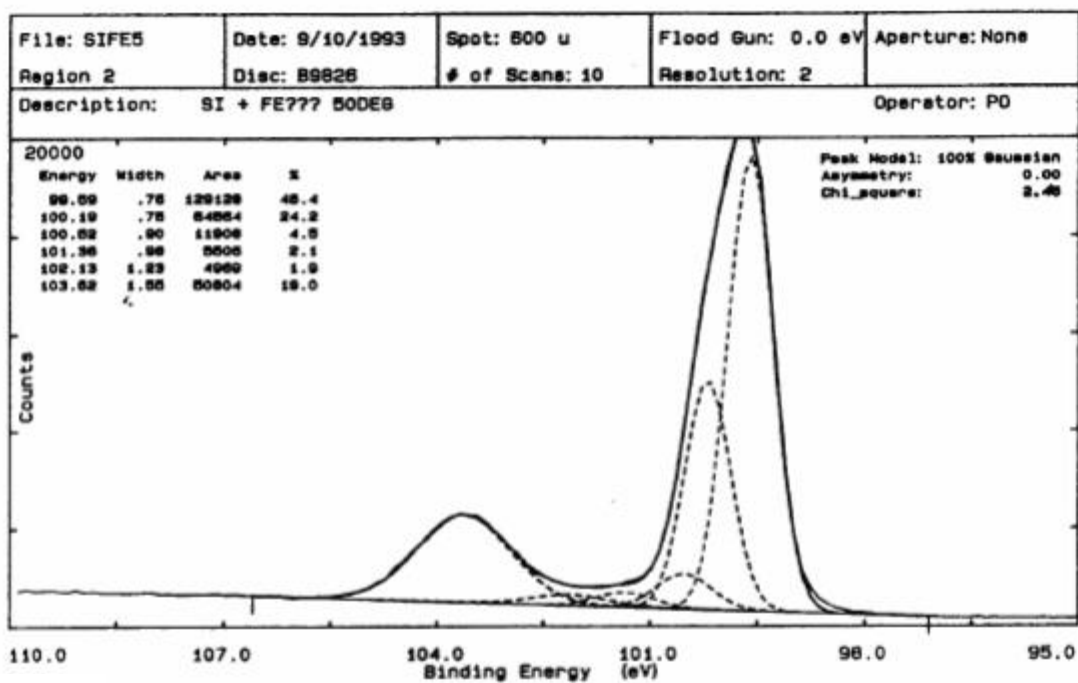




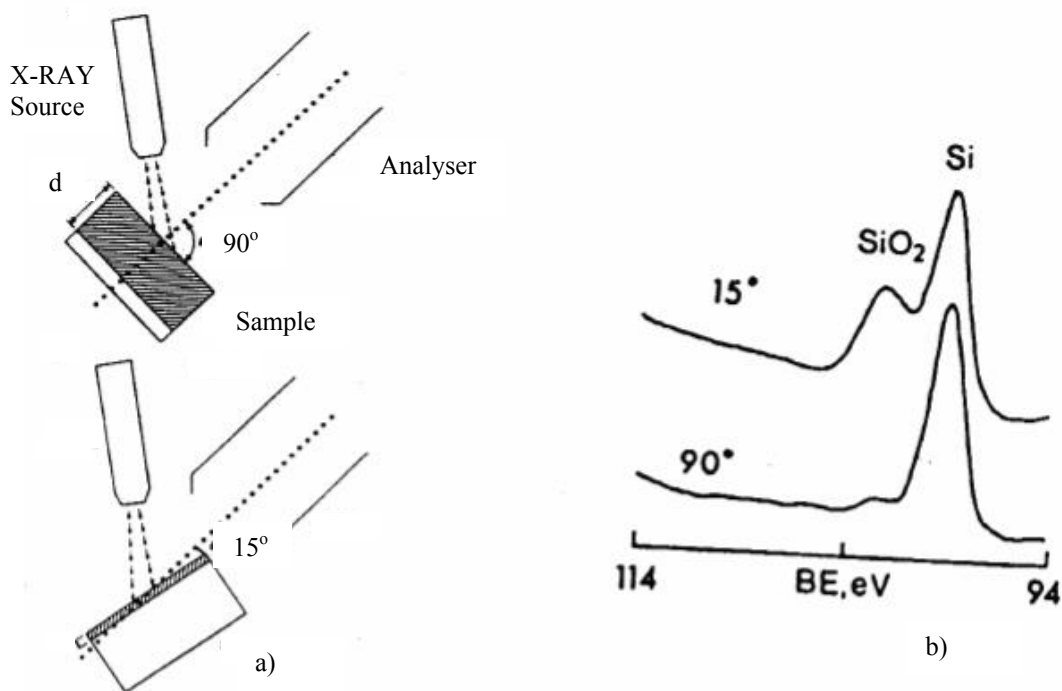
**Fig.F12** Spectrul XPS extins al probei anterioare după "Ar ion sputtering" timp de 1 min.



**Fig.F13** Spectrul XPS după "Ar ion sputtering" timp de 5 min.



**Fig.F14** Linia 2p a Si din **Fig.F11** după deconvoluție.



**Fig.F15** **a)** Principiul metodei ARXPS cu două configurații extreme pentru unghiul de take-off de  $15^\circ$  (se detectează aprox. 2 monostrate) și de  $90^\circ$  (se detectează aprox. 15 monostrate)

**b).** Două spectre ARXPS corespunzătoare celor două configurații extreme.

Proba se rotește față de spectrometru obținând astfel unghiuri de “take -off” (unghiul dintre axa spectrometrului și suprafața probei) de  $10^{\circ}$ ,  $25^{\circ}$ ,  $35^{\circ}$ ,  $50^{\circ}$ ,  $70^{\circ}$  și  $90^{\circ}$ . Adâncimea de scăpare (escape depth) a fotoelectronilor emisi variază astfel de la aprox. 2 monostraturi (4Å) pentru unghiul de  $10^{\circ}$  la aprox. 15 monostraturi (30 Å sau 3nm) pentru unghiul de  $90^{\circ}$  ( $d = \lambda \sin\theta$ ). Cu un formalism matematic simplu, din determinările experimentale se obține o grosime a stratului de oxid nativ foarte subțire  $d = (0.8 \pm 0.2 \text{ nm})$  adică (4 - 5) straturi atomice.

**Fig.F15b** prezintă diferența clară a spectrului Si oxidat superficial la unghiul de “take - off” de  $10^{\circ}$  (analizorul “vede” doar aprox. primele două straturi atomice) față de cel la unghiul de  $90^{\circ}$  (analizorul “vede” aprox. 15 straturi atomice în care predominant este substratul de Si elemental).

Apelând în mai multe cazuri pînă acum la metoda deconvoluției pentru a extrage cît mai multă informație din spectrele XPS de înaltă rezoluție este cazul să subliniem și primejdiile ce însoțesc această metodă. Să subliniem că **rezultatul unei deconvoluții nu este unic**. De aceea trebuie să ne bazăm pe o serie de constrîngerii (“constraints”) de natură fizico - chimică pentru a obține un fit credibil. Astfel, sub o curbă ca cea reprezentînd Si din **Fig.F14** se pot insera numeroase picuri ce pot să nu aibă nici-o legătură cu realitatea. Concluziile ce se trag dintr-o deconvoluție făcută neglijent pot fi eronate, sau, în cel mai bun caz, inexacte. Pentru a exemplifica cum trebuie folosită tehnica deconvoluției să luăm cazul spectrului XPS al Si din **Fig. F14**. Se observă că Si apare în starea elementală  $\text{Si}^0$  și în cele 4 stări de oxidare. Prima restricție impusă fitului este legată de raportul ariilor celor 2 linii ce apar din desplicarea spin - orbită:  $\text{Aria } 2p_{3/2} : \text{Aria } 2p_{1/2} = 2$ . Această constrîngere are la bază asertiunea fizicii atomice cf. căreia raportul giromagnetic al celor două stări este 2. Apoi fixăm lărgimea la semiînălțime (0.8 - 0.9) eV a celor 2 picuri și diferența energetică între ele de 0.6 eV. Aceste valori sunt determinate experimental pe o probă de Si foarte curată. Tot experimental se determină și caracteristicile stării  $4+$  înregistrînd spectrul XPS al unei suprafețe total oxidate (aici trebuie făcută chiar distincția între un oxid foarte subțire și unul gros). Astfel, FWHH este 1.8 - 2 eV iar energia de legătură se află la 3.8 - 4 eV de cea a stării de referință  $2p_{3/2}$ .

Acum vom insera celelalte 3 stări de oxidare între  $\text{Si}^0$  și  $\text{Si}^{4+}$  cu FWHH în ordine crescătoare: 0.9 eV, 1 eV, 1.1 - 1.2 eV și distanțate față de referința  $2p_{3/2}$  la: 1eV, 1.7 eV și 2.6 eV, respectiv.

După câteva iteratii cu toate aceste constrângeri urmează alte câteva în care acestea sunt relaxate cu excepția raportului ariilor. Se obține astfel un fit de foarte bună calitate și, mai ales, de încredere.

Un alt factor important este scăderea fondului ("background subtraction") și aici este necesar să ne decidem dacă fondul este linear sau așa numitul "fond Shirley". Apoi vom păstra acest fond pentru toate spectrele.

**Concluziile** acestui studiu sunt următoarele:

1. Prin ARXPS se poate efectua o analiză nedistructivă a profilului în adâncime a oxidului nativ crescut pe suprafața  $\text{Si}(100)$ .
2. Chiar în condiții de "clean room" pentru procesare și caracterizare, principalul contaminant al suprafeței, Carbonul, este prezent în primul monostrat într-o concentrație de 10%.
3. După fitarea cu mare acuratețe a spectrului de înaltă rezoluție a  $\text{Si } 2p$  s-a constatat că se formează o interfață  $\text{Si} / (\text{suboxizi}, \text{SiO}_2)$  ce nu este foarte abruptă.
4. Cu un procedeu semiempiric se determină grosimea oxidului nativ ca fiind (0.8 +/- 0.2) nm.

### **F3). Studiul "XPS Depth Profiling" al oxidării cu ioni de oxigen a $\text{TiSi}_2 / \text{Si}$ .**

Straturile subțiri de siliciuri ale unor metale tranzitionale 3d (Ti, Co) sunt de interes în tehnologia VLSI ca electrozi poartă sau interconexiuni. Stabilitatea lor chimică, temperatura de formare scăzută și valorile relativ mici ale rezistivităților sunt între cele mai importante avantaje ale acestor materiale. Oxidarea atermică indusă de fascicule de ioni de oxigen de energii joase are aplicații în tehnicile

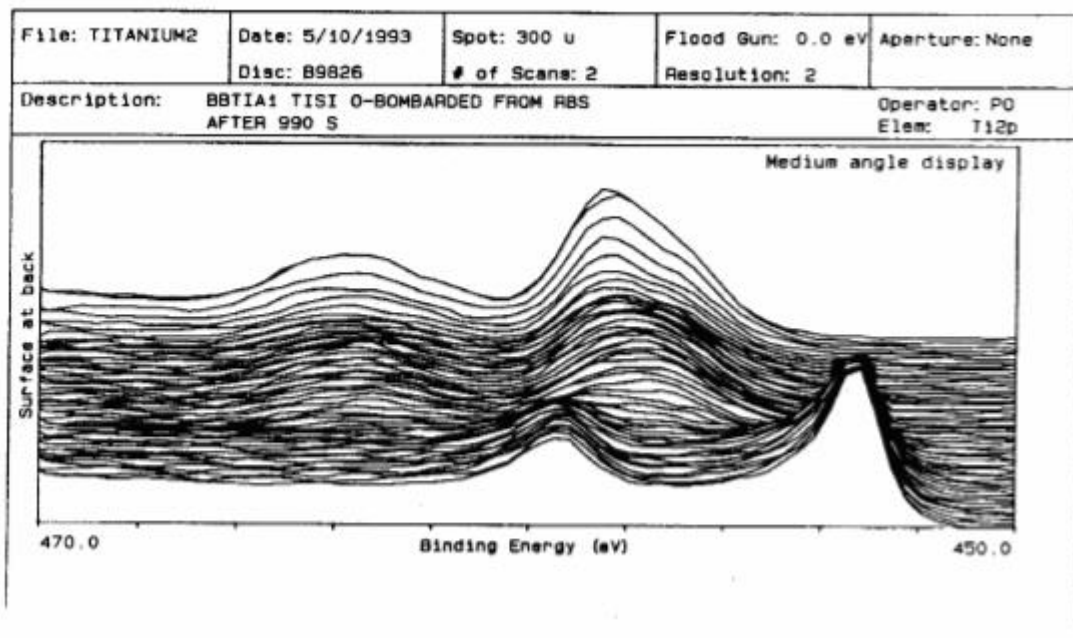
AES, XPS, SIMS varianta "sputter depth profiling" pe straturi subțiri fiind în general acceptat că acest proces ar putea conduce la modificări ale compoziției suprafeței și sub - suprafeței. Este de asemenea important studiul interfetei strat depus / substrat ( $\text{TiSi}_2 / \text{Si}$ ). Oxidarea unui strat subțire de  $\text{TiSi}_2$  (100 nm) depus prin CVD pe față (100) a Si s-a realizat prin implantarea ionilor de oxigen la energia de 12 keV și incidentă normală. Am obținut spectre caracteristice XPS sensibile la starea

fizico - chimică a suprafeței, iar prin procedeul de profilare în adâncime (“Depth profiling”) se obține compoziția chimică “layer by layer” a întregului strat subțire deasupra și a interfeței între acesta și substrat. Aceasta va oferi stoichiometria oxizilor formați în stratul de 100 nm de  $\text{TiSi}_2$  / Si. Astfel, se pot detecta nu numai oxizii elementelor aliate ( $\text{SiO}_2$  și  $\text{TiO}_2$ ), dar și toți suboxizii acestor elemente:

( $\text{Si}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_4$ ). S-a procedat astfel: după oxidarea “ex situ” a probei cu ioni de oxigen s-a efectuat analiza XPS depth profiling cu ioni de  $\text{Ar}^+$  la energia de 2.5 keV, la incidentă normală pe țintă în craterul format de implantarea anterioară a oxigenului. Prin această metodă se pot detecta, strat cu strat, toate elementele prezente la o anumită adâncime precum și stările chimice ale acestora. S-au efectuat peste 165 cicluri de sputtering cu ioni de Ar fiecare constând din 15 secunde timp de iradiere. După fiecare ciclu de iradiere se fac măsurători ESCA vizualizându-se următoarele linii de fotoelectroni caracteristice: Ti ( $2p_{3/2}$  și  $2p_{1/2}$ ), Si(2s), O(1s), C(1s) și N(1s).

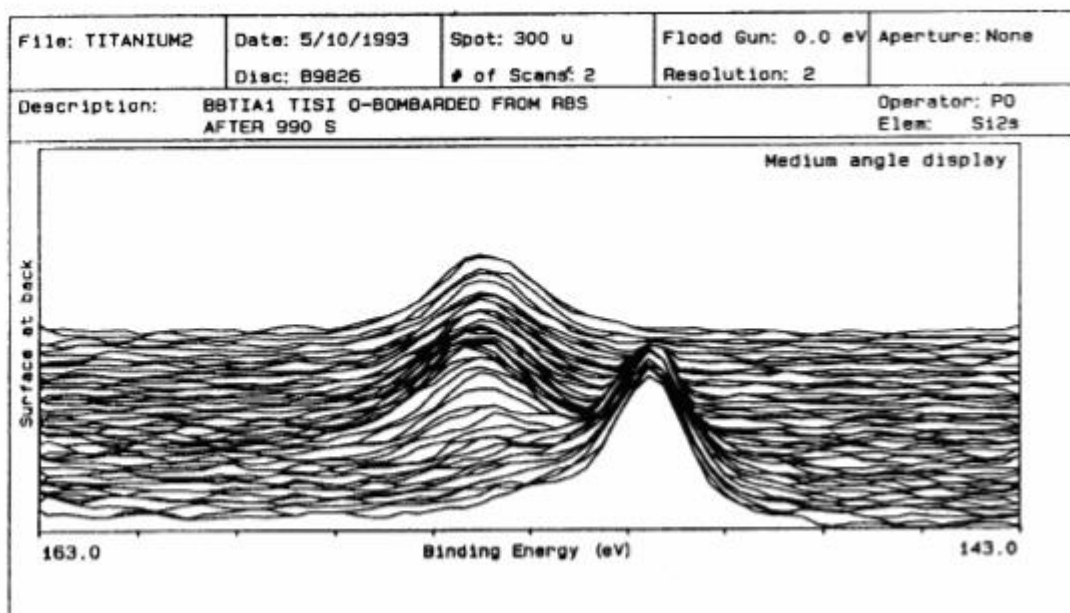
Toate aceste linii caracteristice au fost înregistrate după fiecare ciclu de iradiere cu ioni de  $\text{Ar}^+$ , deci la fiecare adâncime la care s-a ajuns prin bombardament ionic în stratul de  $\text{TiSi}_2$  oxidat anterior cu ioni de oxigen. Prin urmare, numărul ciclului de iradiere cu ioni de Ar sau timpul de sputtering îl vom interpreta ca adâncimea la care se face analiza. Acesta este, în proporție covârșitoare, modul de prezentare al datelor în toată literatura de specialitate evitându-se astfel confuzia ce s-ar putea face prin calibrarea eronată direct în unități de lungime (nm).

**Fig. F16-18** prezintă spectrele ESCA ale Ti, Si și O în trei dimensiuni penetrând proba de la suprafață spre volum (suprafața este în planul îndepărtat).

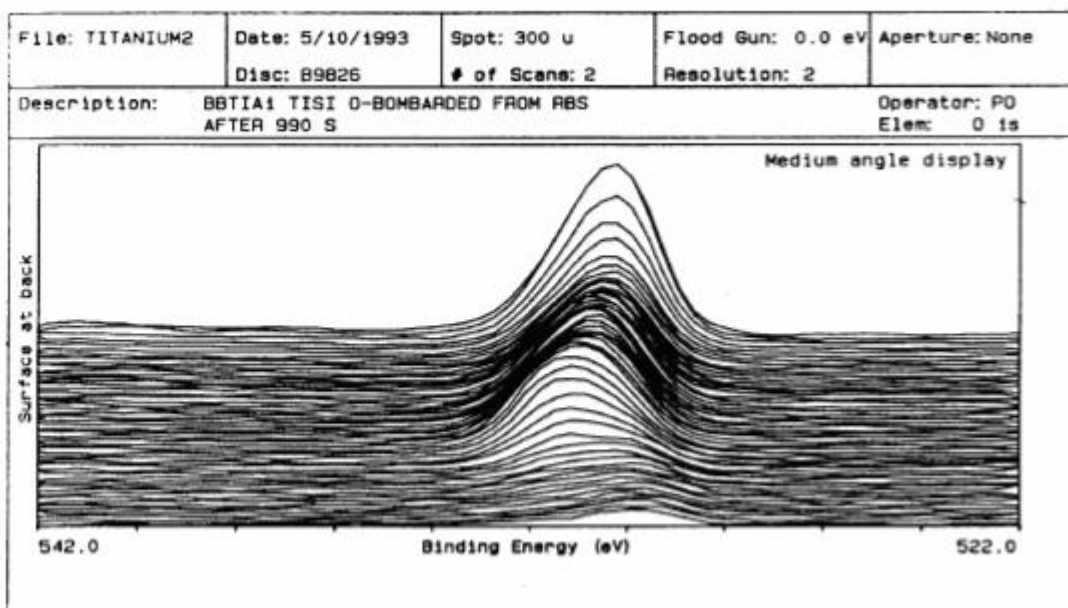


**Fig.F16** Spectrul XPS în 3 dimensiuni (“3d projection”) al Ti în  $\text{TiSi}_2$  / Si oxidat IBO.

Încă din această fază se pot vedea toate elementele caracteristice ale sistemului printr-o “radiografiere” a probei cu ioni de Ar. Pe măsură ce se înaintează spre volumul probei (substratul de  $\text{TiSi}_2$  curat, acolo unde nu au pătruns ionii de oxigen implantat) se trece printr-o interfață ce se observă a fi bine definită și îngustă (aprox. 5 -6 nm). Se ajunge apoi la liniile 2p caracteristice Ti curat. Acelasi lucru despre Si, care apare și el oxidat (dar sunt prezenti și suboxizii) în același domeniu de adâncime ca și Ti trecîndu-se prin interfață și ajungînd în volumul stratului de  $\text{TiSi}_2$  unde linia 2s este caracteristică Si elemental.



**Fig.F17** Spectrul XPS în 3 dimensiuni ("3d projection") al Si în aceeași probă.



**Fig.F18** Spectrul XPS în 3 dimensiuni ("3d projection") al O în aceeași probă.

**Comentariu.**

Linia 2s a Si a rămas selectată în calculator de la analiza  $\text{CoSi}_2$  / Si întrucât în acest sistem trebuia să evităm suprapunerea  $\text{Co}(3s)$  cu  $\text{Si}(2p)$ .

Nu același lucru se întâmplă în cazul Ti și de aceea ar fi fost mai bine să selectăm

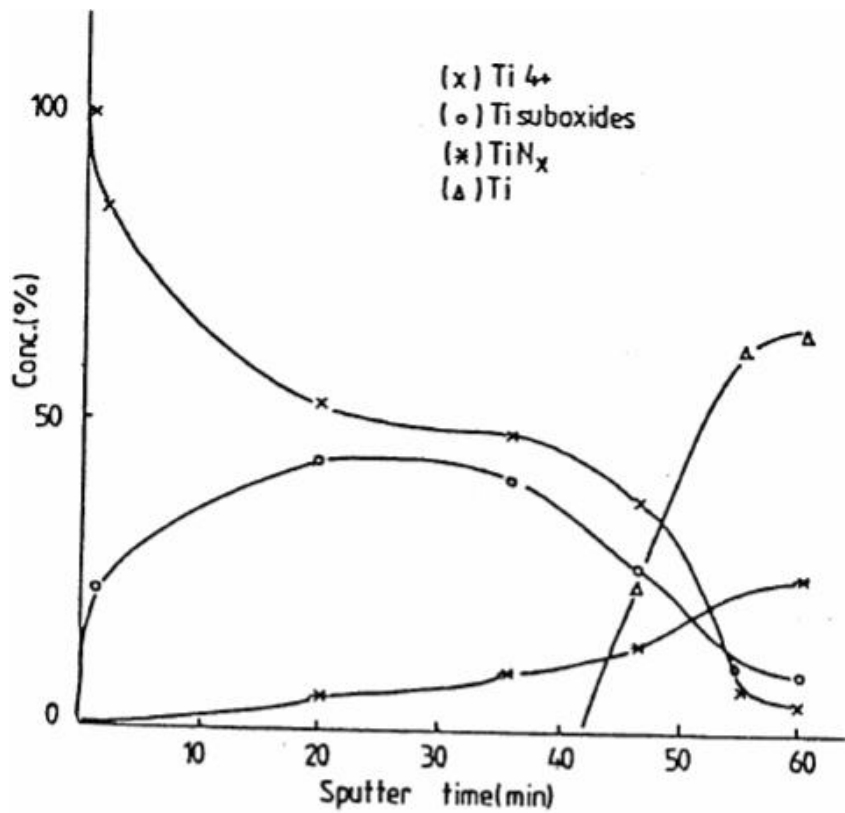
linia 2p a Si. Este evident, din exemplele anterioare , că această linie este mai “bogată” în informații și metoda de deconvoluție foarte bine pusă la punct. Am fi putut obține informații chiar despre fiecare suboxid în parte nu numai despre ansamblul nediferențiat al suboxidilor. Analiza ar fi fost, astfel, încă și mai rafinată. Dar cum o astfel de analiză depth profiling este “time consuming” (și, în consecință, costisitoare) am scos maximum de informații din linia 2s a Si, iar rezultatele obținute sunt de încredere. Prin aceasta tin să subliniez atenția maximă pe care trebuie s-o atribuim unui experiment ESCA în toate etapele sale.

“Radiografia” care se face cu linia 1s a Oxigenului (**Fig.F17**) arată clar profilul acestuia în stratul oxidat și prezenta interfeței. Amplitudinea picului 1s scade drastic la interfață, deși încă mai persistă o cantitate mică ce contribuie la formarea suboxidilor atât în Si cât și în Ti. Fiecare linie ce se observă în aceste spectre în trei dimensiuni poate fi analizată separat (la fiecare adâncime), deconvoluată și prelucrată numeric pentru a efectua analiza cantitativă a elementelor prezente pe suprafață și apoi la fiecare adâncime la care s-a ajuns prin sputtering. Rezultate concludente și corecte se pot obține procesând câteva din spectrele experimentale în regiuni distincte: suprafață, subsuprafață, interfață, “volum”. S-a efectuat apoi deconvoluția fiecărui spectru caracteristic în parte pentru a permite analiza cantitativă a tuturor speciilor chimice prezente la fiecare pas al analizei ESCA. Detalii numerice au fost prezentate în Studiul de caz nr.1. S-au evaluat, astfel, concentrațiile relative ale elementelor prezente în stratul oxidat la diverse adâncimi, dar și concentrațiile relative ale tuturor stărilor chimice în care aceste elemente (Ti și Si) se află. Aceste rezultate se prezintă în

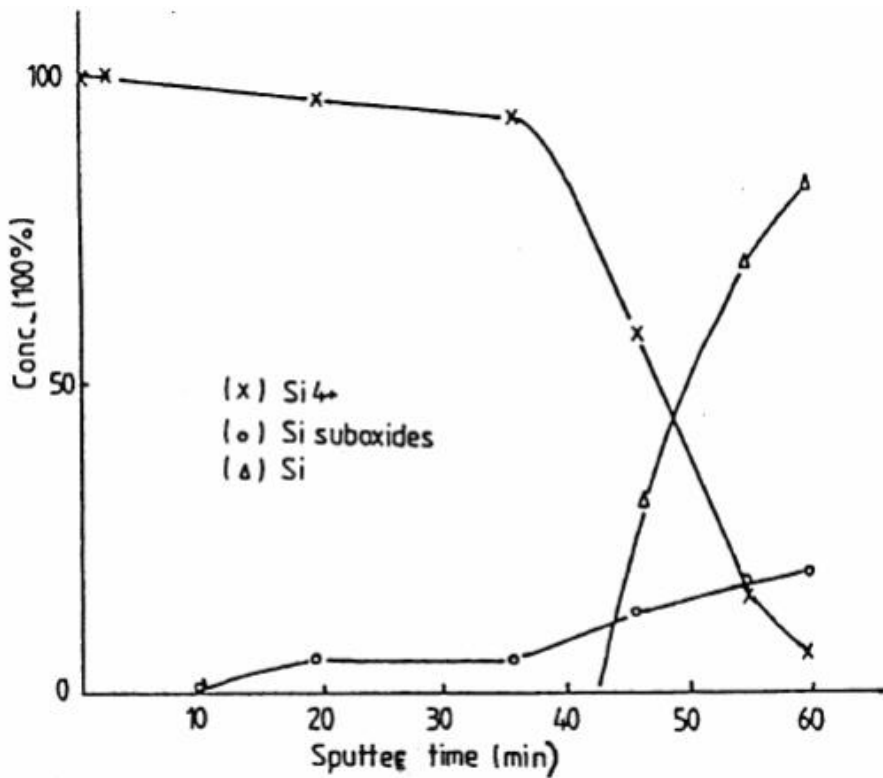
**Fig. F19 , 20.**

În apropierea suprafeței caracteristica dominantă în ceea ce privește Ti este aceea a oxidării totale (starea 4+), dar înaintînd în volumul probei de  $TiSi_2$  oxidate crește contribuția suboxidilor ( > 40%) într-un domeniu larg pe adâncime. Ajungînd la interfață (destul de “sharp”) constatăm că sunt prezente toate stările de oxidare împreună cu Ti elemental și aprox. 8% nitrura de titan. Procesul de oxidare al siliciului prezintă o comportare diferită.



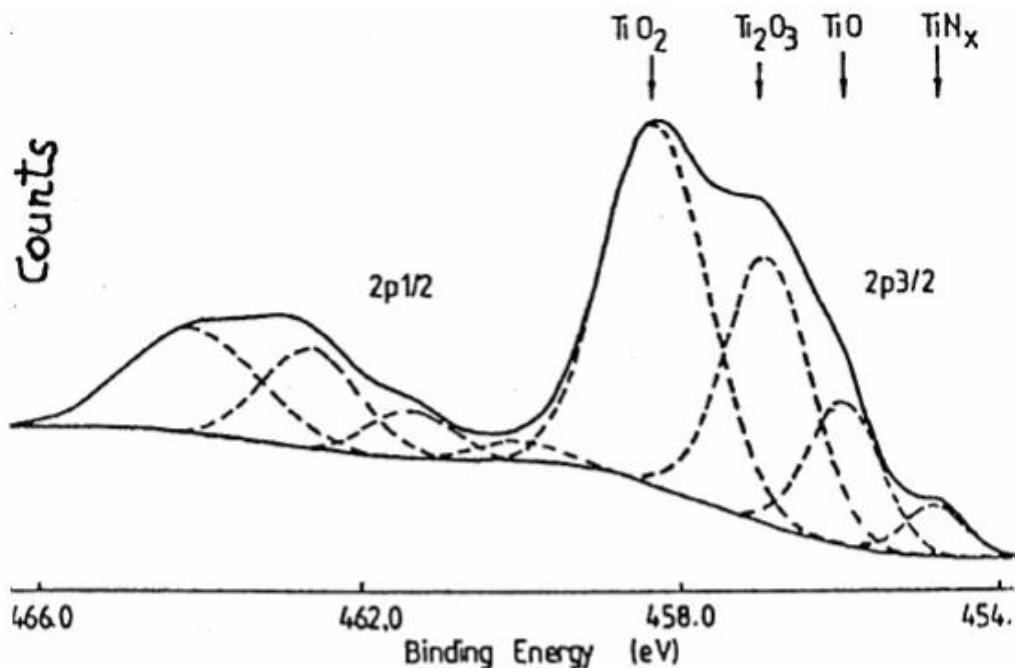


**Fig.F19** Concentrațiile relative ale stărilor chimice ale Ti vs. timpul de sputtering.

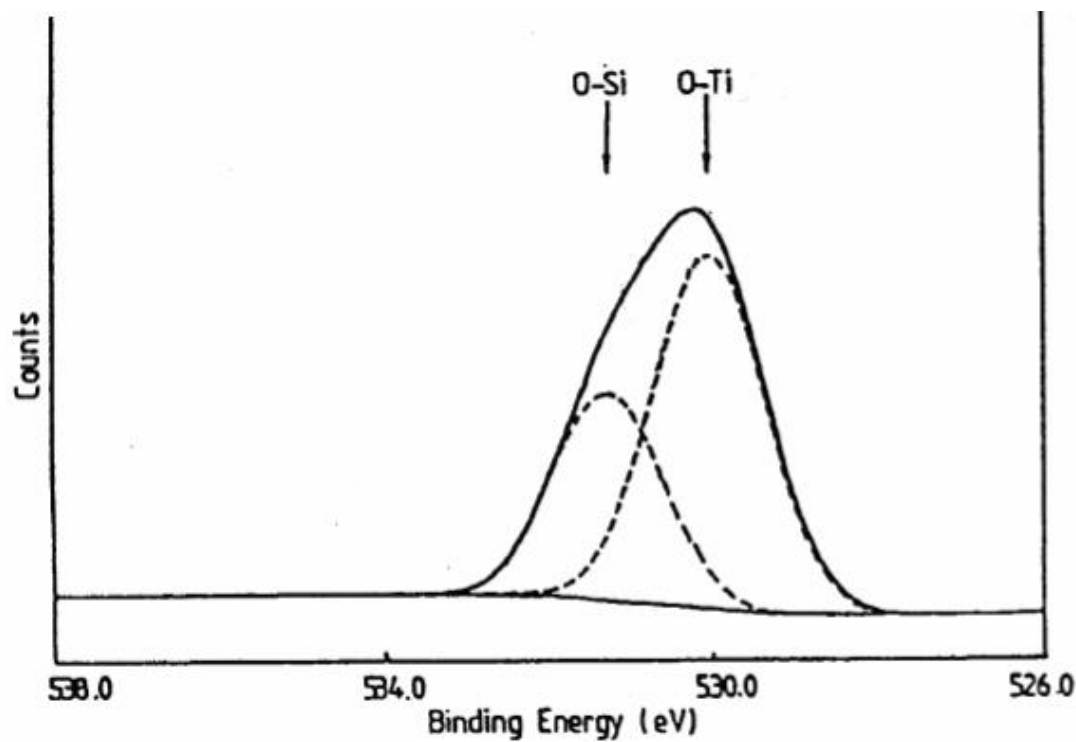


**Fig.F20** Concentrațiile relative ale stărilor chimice ale Si vs. timpul de sputtering.

Si total oxidat (4+) poate fi găsit într-un domeniu larg în adâncimea probei în timp ce contributia suboxidilor se mentine la un nivel scăzut de aprox. 5% pînă la interfață, care si aici se dovedeste a fi suficient de “sharp” (vezi si **Fig.F19**).

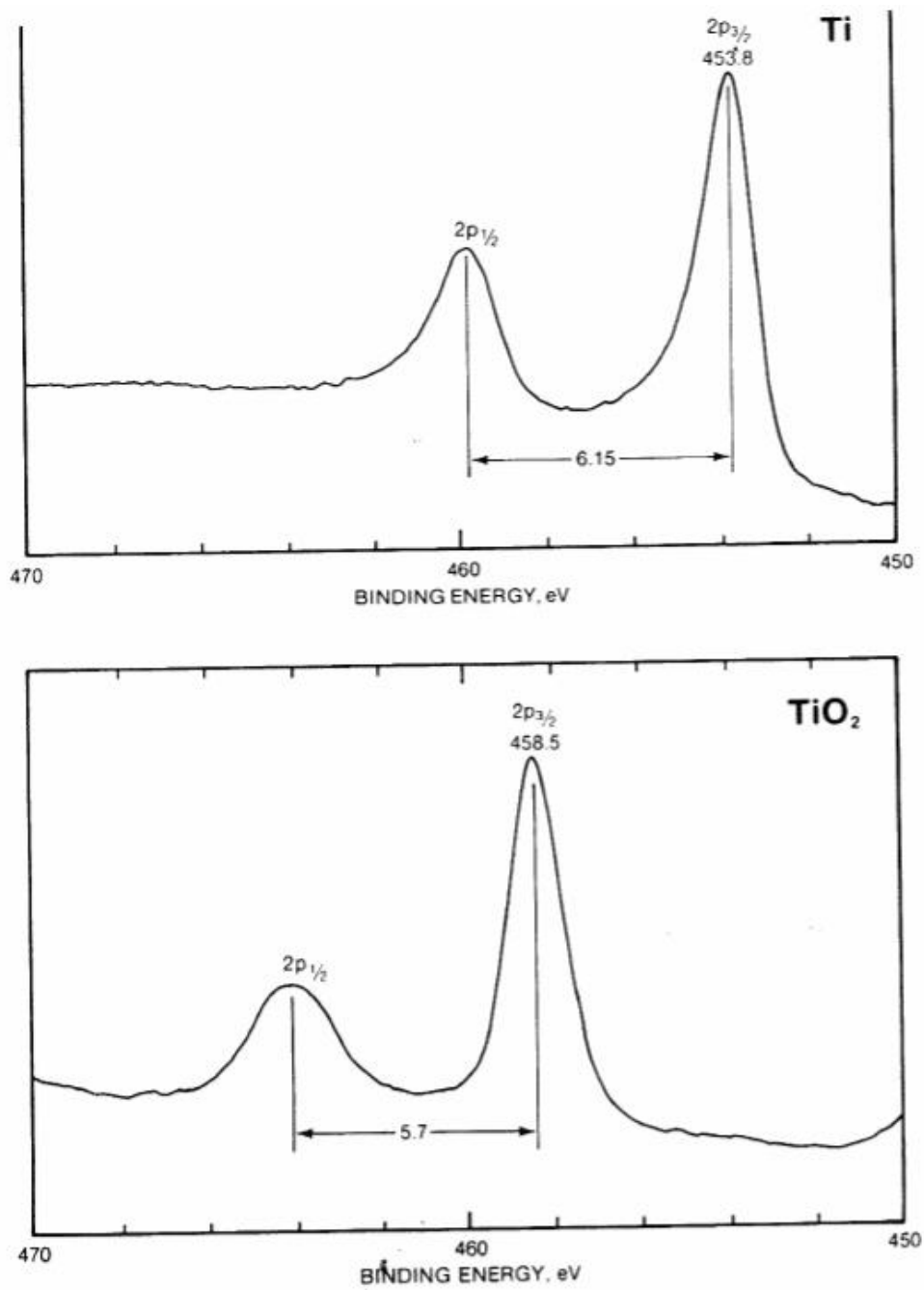


**Fig.F21** Spectrul 2p al Ti în TiSi<sub>2</sub> oxidată IBO, după 52 cicluri de sputtering.



**Fig.F22.** Linia 1s a O, deconvolutată, după 52 cicluri de sputtering în aceeași probă.

În ceea ce privește comportarea azotului existența unei oxinitruri de forma  $TiO_xN_y$  nu poate fi exclusă. **Fig.F21,22** prezintă liniile 2p ale Ti și 1s a O după efectuarea a 52 cicluri de sputtering, linii ce au fost deconvolute cu acuratețe. **Fig.F23** prezintă liniile 2p ale Ti elemental și oxidat așa cum apar ele în Handbook. Comparând spectrele se poate observa complexitatea sistemelor reale ce apar în practica analizelor ESCA față de cele standard date în Handbook.



**Fig.F23** Liniile 2p ale Ti elemental și oxidat din Handbook.

**Comentariu** cu privire la evolutia cu adâncimea ai principalilor contaminanti ai suprafeței : C și N.

Carbonul se află prezent (în probele “as received”) în primele 5 - 6 straturi atomice în proporție de aprox. 34% sub formă de hidrocarburi adsorbite, carbon grafitic, CO, CO<sub>2</sub> adsorbite, și legături directe cu Ti și Si (carburi). După primele 4 cicluri de sputtering se poate observa o scădere drastică ( < 2% ) a concentrației C pentru că în adâncime prezenta sa să fie nesemnificativă. Dacă încă mai persistă urme de Carbon în stratul de adâncime trebuie să avem în vedere condițiile de preparare a probei, dar și faptul că adsorbția sa poate avea loc chiar în condiții de vid ultraînalt (10<sup>-9</sup> - 10<sup>-10</sup>) Torr în camera de analiză.

Cu totul alta este evolutia concentrației de azot cu adâncimea. Acesta este prezent pe suprafață în stare adsorbită în proporție de 3%, scade, fiind îndepărtat de ioni de Ar, la aprox. 2% după primele 4 cicluri de sputtering pentru că apoi el să se acumuleze cu adâncimea în loc să fie îndepărtat. Am analizat cu atenție acest rezultat surprinzător. Se dovedește că prezenta chiar ca urme usoare a azotului conduce la formarea nitrurii de titan (TiN<sub>x</sub>) și nu a celei de Si. Aceasta dovedește excepționala disponibilitate a titanului (coeficient de sticking = 1, adică fiecare atom de azot în apropierea Ti este trapat) de a fixa azotul conducând la formarea nitrurii de Ti chiar ne-stoichiometrică. De unde apare azotul în sistem cu 10<sup>-10</sup> Torr în camera de analiză și o puritate a Ar de 99.9999%?. Am constatat că el este implantat ca ioni de N<sub>2</sub><sup>+</sup> în același timp cu ioni de Ar<sup>+</sup> ca urmare a faptului că purjarea întregului sistem de introducere a gazului ( “gas handling system”) nu a fost completă. Trebuie să subliniem foarte răspicat faptul că este nevoie de mari precauții în ceea ce privește obținerea și conservarea unor suprafețe de Titan curate chiar în condiții de vid ultraînalt. Am observat acest fenomen al acumulării azotului în loc de dispariția sa doar în urma “inspirației” de a selecta linia 1s a azotului în studiul depth profiling și de a o mentine pînă la sfîrșit. Dacă mulți autori nu raportează aceste fenomene legate de titan sau de alte elemente foarte reactive este din pricină că, din imposibilitate tehnică sau chiar ignorantă, nu le detectează. Această “întîmplare” subliniază excepționala forță a metodei ESCA capabilă să detecteze principalii contaminanti ai suprafeței (C, O, N) cu o sensibilitate mai bună de 10<sup>-3</sup> dintr-un monostrat.

Se impun următoarele **concluzii**:

1. Au fost determinate, într-un experiment "Depth profiling XPS", concentrațiile relative ale Ti și Si în  $\text{TiSi}_2$ .
2. Efectuarea analizei XPS cantitative relevă prezența pe suprafață a oxizilor nativi ai Si și Ti precum și a contaminanților C și N.
3. Carbonul este îndepărtat complet ca urmare a efectului de sputtering al  $\text{Ar}^+$ , dar azotul continuă să se acumuleze în stratul subțire de  $\text{TiSi}_2$  ca urmare a ionizării acestuia și implantării în stare ionică în matricea probei. Aceasta relevă reactivitatea foarte mare a Ti chiar în siliciura de titan oxidată.
4. În timp ce Si este oxidat total pe aproape întreaga adâncime a filmului studiat, Ti prezintă un amestec de stări de oxidare.

#### **F4. Studiul "XPS Depth Profiling" al oxidării cu ioni $\text{O}_2^+$ a aliajului $\text{Si}_{.86}\text{Ge}_{.14}$ .**

Aliajele de SiGe au fost studiate încă de la apariția tranzistorului întrucât oferă multe proprietăți fizice și electrice interesante ce ar putea fi folosite avantajos în aplicații din domeniul dispozitivelor semiconductoare. Cum oxizii sunt folosiți pe scară largă în domeniul circuitelor integrate pe substrat de Si este evident că creșterea unor oxizi de calitate pe suprafețele unor aliaje de SiGe este dorită și urmărită în multe aplicații practice. În prezent se realizează dispozitive semiconductoare bazate pe aliaje SiGe cu proprietăți foarte promițătoare cum sunt: MODFET (**MO**dulation - **Doped** - **Field** - **Effect** - **Transistor**), HBT (**H**eterojunction **B**ipolar **T**ransistor), Diode cu tunelare la rezonanță, fotoconductori, etc.

Ne așteptăm la diferențe neglijabile în ceea ce privește efectele de matrice în Si și Ge deoarece structura lor electronică este foarte asemănătoare.

Totusi, studii de oxidare ale aliajelor de SiGe demonstrează o comportare complexă a componentelor în procesul oxidării astfel că studiul compoziției chimice la suprafața stratului oxidat, în "volumul" său precum și la interfață ilustrează compoziția și stoichiometria elementelor prezente precum și mecanismul oxidării componentelor, una în prezența celeilalte.

Oxidarea la temperaturi înalte ( $> 750^{\circ}\text{C}$ ) folosită în mod curent pentru oxidarea termică a Si pur conduce la câteva concluzii:

- 1). În timpul oxidării, Ge este complet rejectat din stratul de oxid el segregînd la interfata  $\text{SiO}_2 / \text{SiGe}$  unde formează un strat îmbogățit în Ge (efectul “snow - plough” al Ge).
- 2). Rata de oxidare a Si crește în prezenta Ge de aprox. 3 ori ceea ce sugerează rolul catalitic pe care-l joacă Ge crescînd viteza de oxidare a Si în timp ce el rămîne neoxidat.
- 3). Numai scăzînd temperatura  $< 700^0 \text{ C}$ , se observă apariția unor straturi oxidice de forma  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$
- 4). Pe aliaje policristaline de SiGe se observă că raportul oxizilor asociați Si și Ge în straturi de forma  $(\text{SiO}_2)_{1-x} (\text{GeO}_2)_x$  crește la valoarea 2 cu creșterea conținutului de Ge.

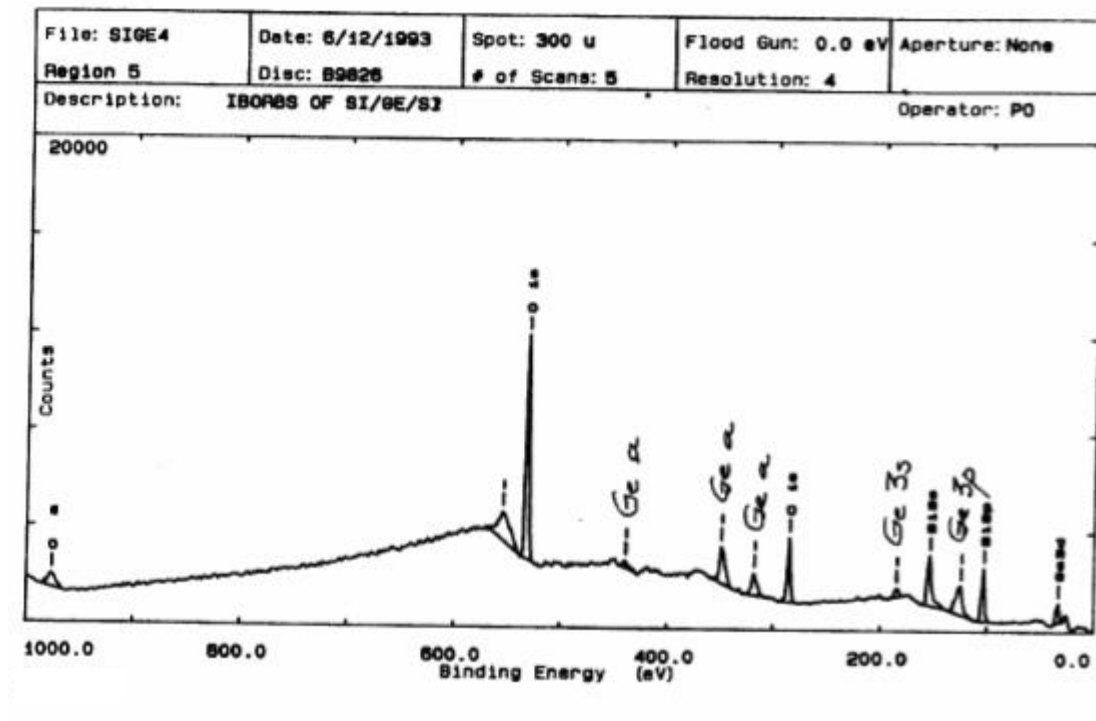
Ce se întîmplă la oxidarea atermică cu ioni de oxigen de joasă energie?

Este evident că oxidarea în condiții IBO a materialelor multicomponente este mai complicată decît în cazul unui singur element (Si). Chiar de la început ne putem întreba: Există vreo preferință în procesul de oxidare? (Si se oxidează preferențial în raport cu Ge?) și dacă **da** trebuie să ne așteptăm la apariția unui gradient în potențialul chimic al elementelor și, în consecință, d.p.d.v. termodinamic să fie favorizată segregarea speciei care se oxidează mai lent (în cazul nostru a Ge). În acest caz ar putea apărea “Ge - depleted region “ ( o zonă din care Ge segregă), deci modificări majore în compoziția stratului oxidat de care trebuie să se țină seama, de ex., în determinări SIMS. În adevăr, această metodă folosește ca fascicul incident chiar  $\text{O}_2^+$  și poate perturba, fără ca experimentatorul să-și dea seama, sistemul a cărei compoziție dorește să o determine cu mare acuratețe.

În aceste condiții de oxidare se constată formarea unui strat de SiGeO, dar fracțiunea de Ge scade în raport cu proba inițială conducînd la ceea ce se numește “preferential sputtering”.  $\text{GeO}_2$  și GeO sunt specii volatile și formarea oxidului ca specie stabilă este posibilă doar cînd Ge se află în concentrații mici.

Probele au fost preparate prin bombardament cu un fascicul de ioni de oxigen (energie 12 keV , incidentă normală) pe aliaje de  $\text{Si}_{0.86}\text{Ge}_{0.14}$ , iar măsurătorile ESCA au fost realizate “ex situ” în experimente “depth profiling”. Presiunea în camera de analiză a fost  $2 \times 10^{-10}$  Torr, sursa de raze X ,  $\text{AlK}_\alpha$  (1486.6 eV și 0.6 eV rezoluție energetică globală) și facilitati “Ar<sup>+</sup> ion sputtering” cu densitate de curent

20mA / cm<sup>2</sup> si energie 2.5 keV. Aceste conditii sunt compatibile cu o rată de sputtering de aprox. 20A / min. Experimentele ce au studiat modificarea compozitiei aliajelor de SiGe la oxidarea atermică IBO au fost complexe incluzînd măsurători RBS, XPS si TEM pentru a determina morfologia stratului alterat. Această modalitate de a folosi metode puternice complementare în studiul unui sistem si de a corela rezultatele finale conduce la concluzii de încredere. Experimentul de oxidare IBO a aliajului Si<sub>0.86</sub>Ge<sub>0.14</sub> cu o grosime de aprox. 300 nm a fost realizat cu doze diferite de O<sub>2</sub><sup>+</sup> conducînd la trei stări distincte (evidentiate prin RBS) : “pre-transient” , “transient” si “steady - state”. Toate acestea au fost investigate “in situ” prin RBS si “ex situ” prin ESCA si TEM. În cele ce urmează vom exemplifica aici numai rezultatele XPS obtinute în starea stationară (“steady - state”).



**Fig.F24** Spectrul XPS extins (“survey spectrum”) al probei SiGe / Si oxidată IBO.

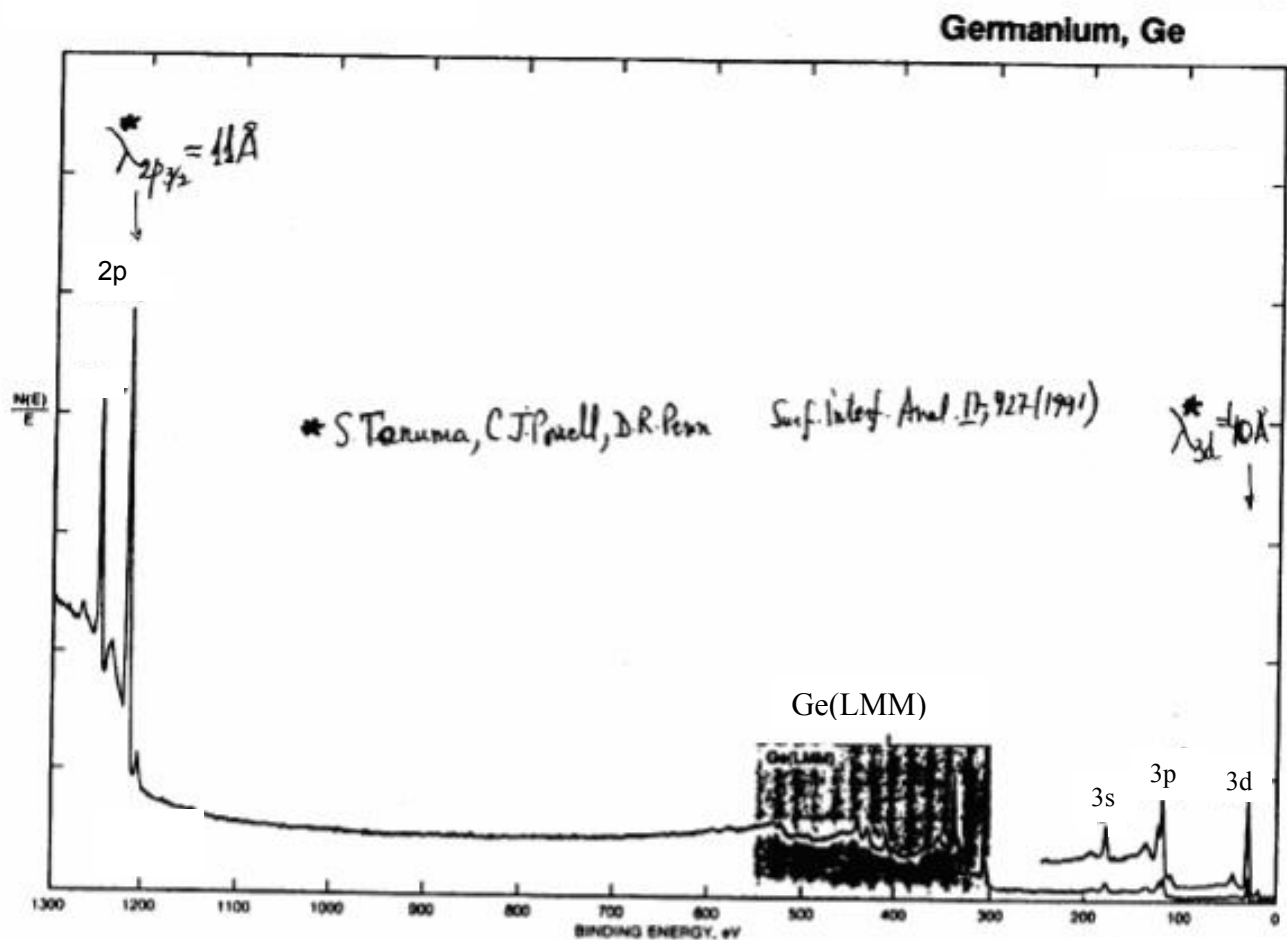
**Fig.F24** prezintă spectrul XPS al probei “as received” pe o plajă energetică largă (“survey analysis”). Calculatorul instrumentului ne oferă, pornind de la acest spectru, concentratiile relative ale elementelor prezente pe suprafață cuantificînd liniile: Ge 3d , Si 2p, C 1s si O 1s. Se obtine astfel:

### Surface Composition Table

Element	Binding Energy (eV)	Atom%.
Ge3d	33.7	5.62
Si2p	104.0	25.07
C1s	285.6	27.08
O1s	532.6	42.23

Se poate face aceeași analiză punând ferestre energetice pe liniile de mai sus înregistrând spectrele și procedând ca în Studiul de caz F1. În limita a aprox. 1% rezultatele concordă.

**Fig.F25** prezintă spectrul XPS al Ge din Handbook înregistrat pe o plajă energetică mai largă decât în cazul instrumentului nostru (0 - 1300 eV).



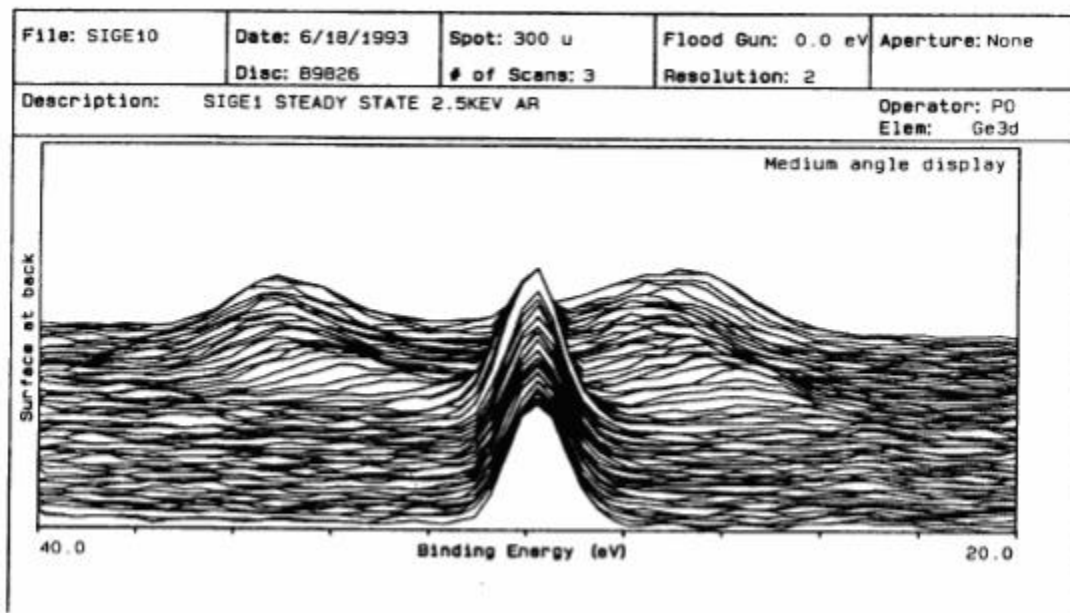
**Fig.F25** Spectrul XPS extins ("survey spectrum") al elementului Ge .

#### **Comentariu**

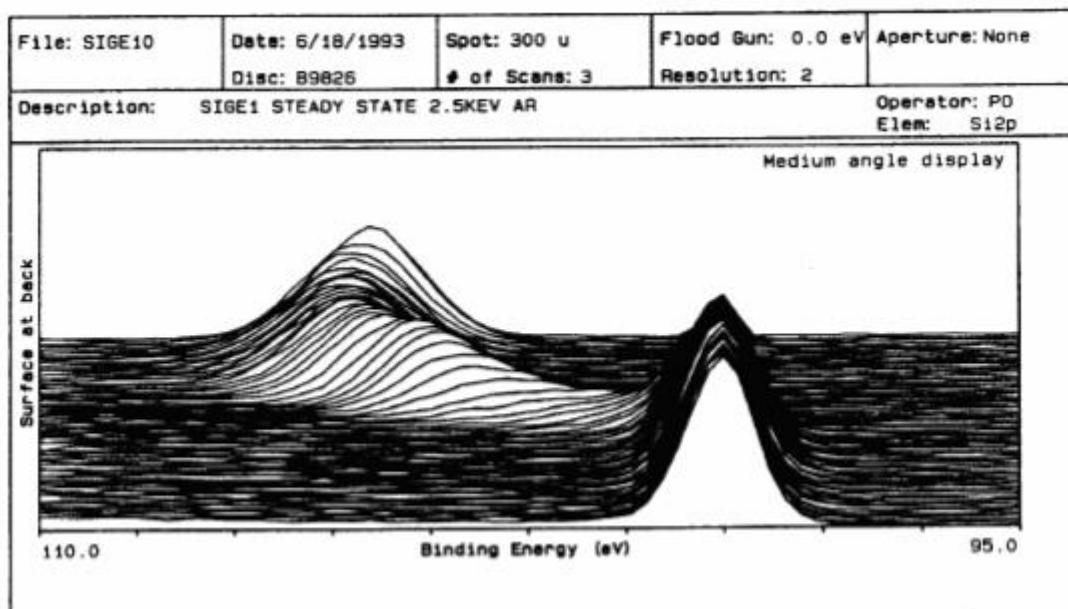


Observăm că Ge prezintă o caracteristică interesantă : o linie 3d la 29 eV și linia  $2p_{3/2}$  la 1218 eV. Putem să exploatăm această caracteristică într-un mod ingenios: să înregistrăm concomitent ambele linii. Electronii 3d cu B.E. = 29 eV (K.E. = 1486.6 - 29 = 1457.6 eV) au o adâncime de scăpare ("escape depth") -  $\lambda_{3d} = 40$  Å, în timp ce electronii  $2p_{3/2}$  (B.E. = 1218 eV, K.E. = 268.6 eV) au o valoare a aceluiași parametru -  $\lambda_{2p} = 11$  Å (energie cinetică mai mică, adâncimea de scăpare în material mai mică). Prin urmare, linia  $2p_{3/2}$  este caracteristică "suprafetei" (primele 5 straturi atomice), iar linia 3d caracterizează o adâncime mai mare în "volumul" tinte de Ge (primele 20 de straturi atomice). Astfel, este instructiv să înregistrăm ambele linii pentru a avea informații mai complete despre evoluția Ge la adâncimi diferite.

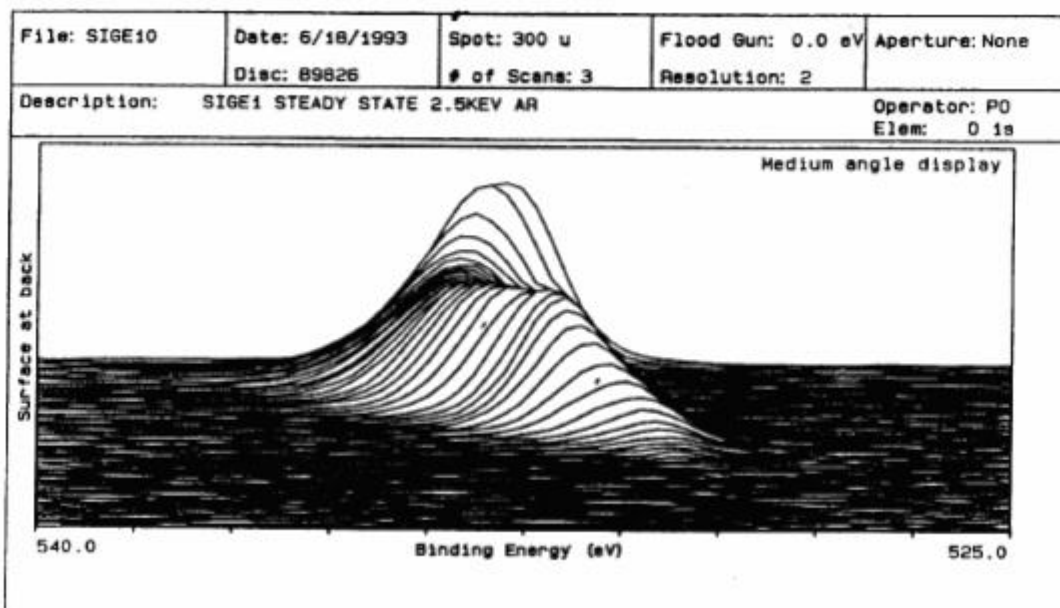
**Fig.F26 -28** prezintă spectrele XPS depth profiling ("3d projection") ale Ge, Si și O.



**Fig.F26** Spectrul XPS în 3 dimensiuni ("3d projection") al Ge3d în SiGe / Si oxidat IBO.



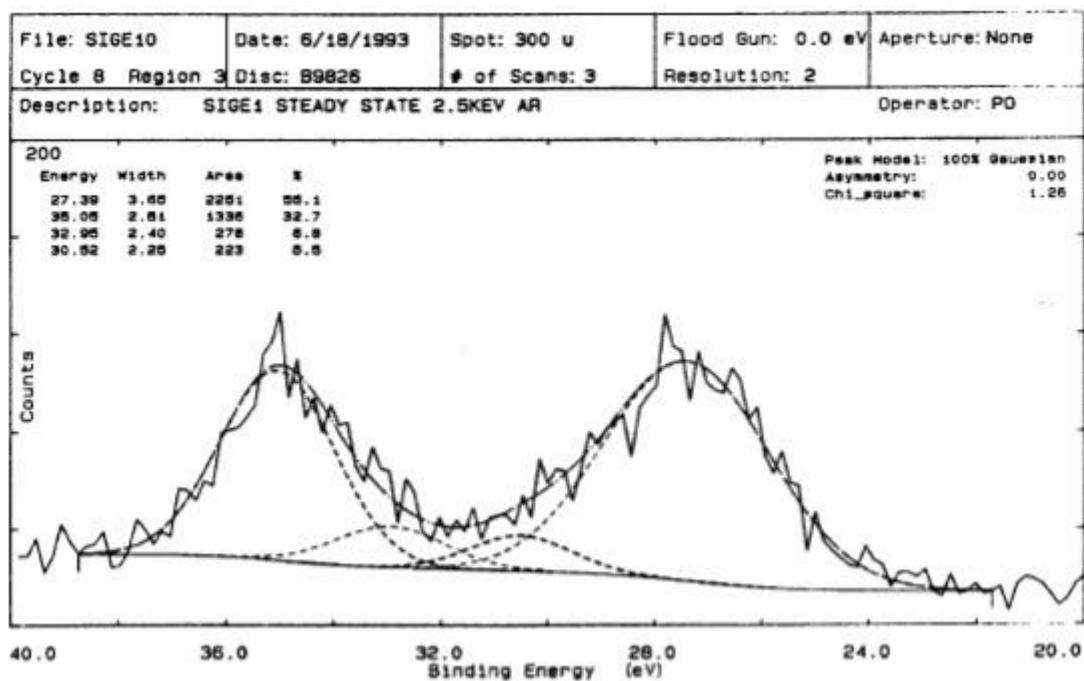
**Fig.F27** Spectrul XPS în 3 dimensiuni al Si2p în aceeași probă.



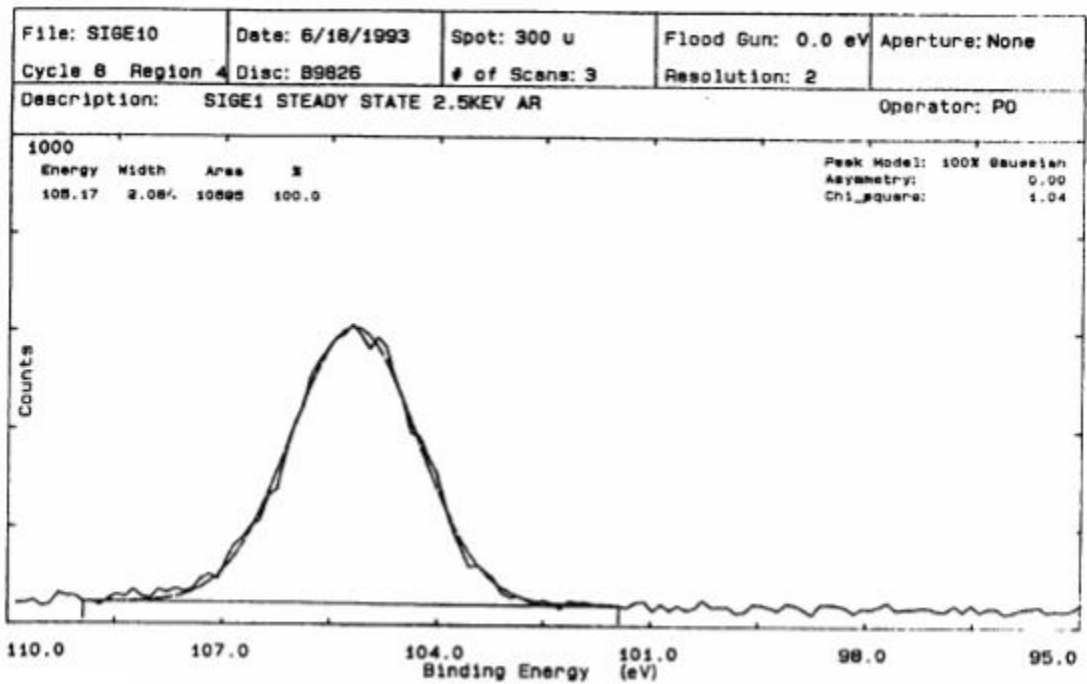
**Fig.F28** Spectrul XPS în 3 dimensiuni al O1s în aceeași probă.

Se observă clar distribuția în volumul probei a oxizilor, interfața și suportul SiGe. Extrăgând spectrele individuale la diferite adâncimi ale elementelor și prelucrându-le obținem concentrațiile relative ale elementelor, oxizilor și suboxizilor Si și Ge.

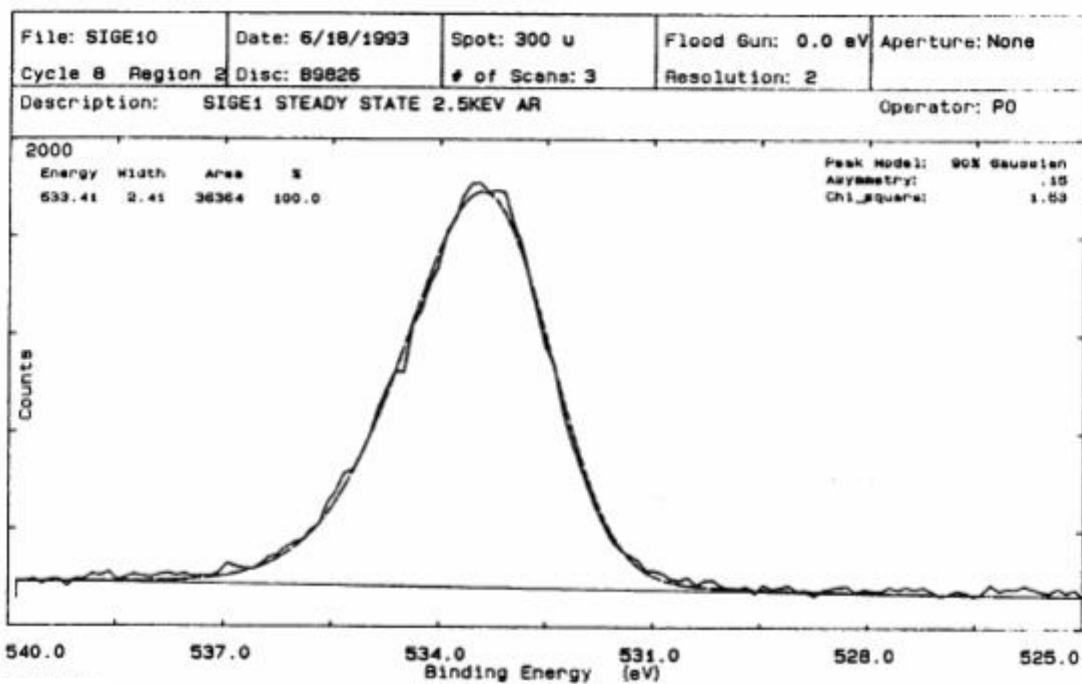
**Fig.F29 - 34** prezintă spectrele XPS de înaltă rezoluție ale Ge, Si și O după 8 și, respectiv, după 26 cicluri de sputtering.



**Fig. F29** Linia 3d a Ge deconvolutată după 8 cicluri de sputtering.



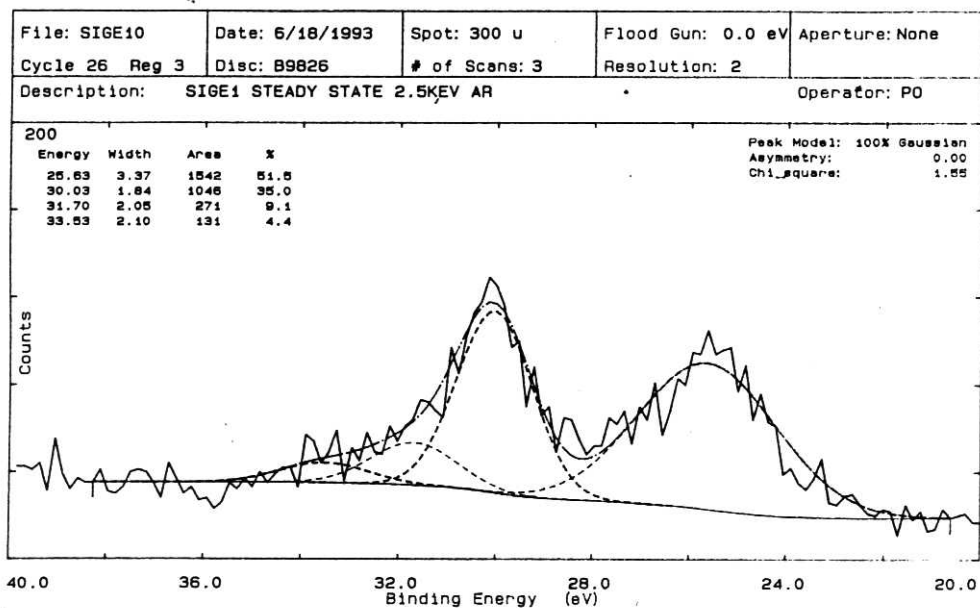
**Fig.F30** Linia 2p a Si după 8 cicluri de sputtering.



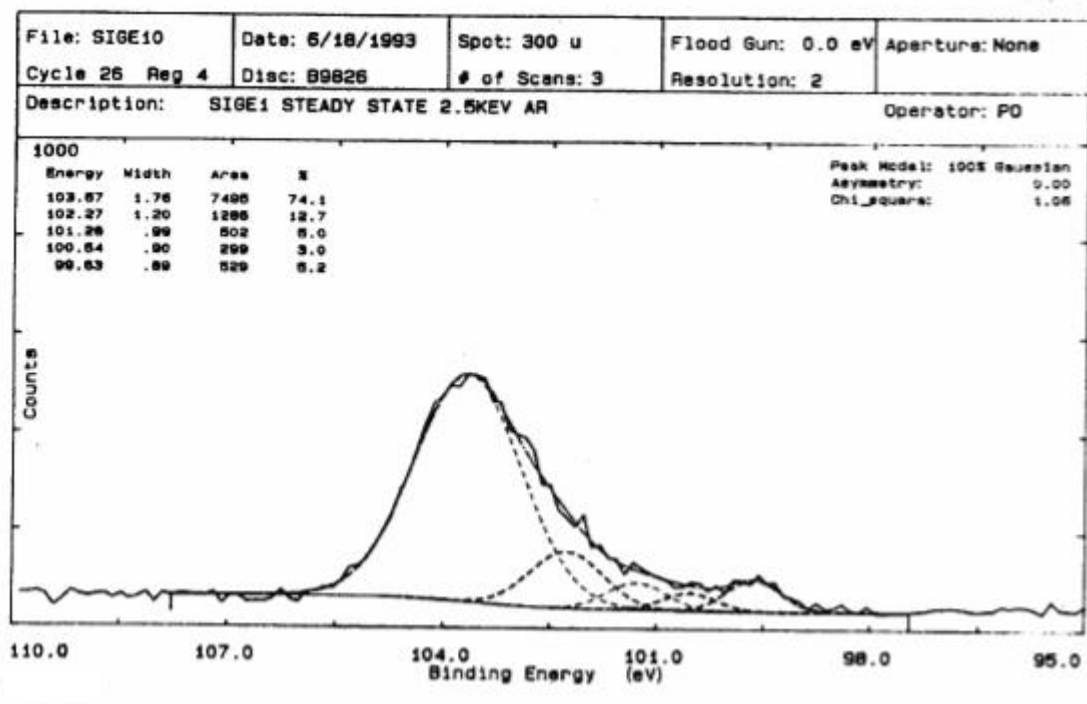
**Fig.F31** Linia 1s a O după 8 cicluri de sputtering.

După ce au fost deconvolute să extragem datele numerice , să le tabelăm si apoi să le trecem în grafice.

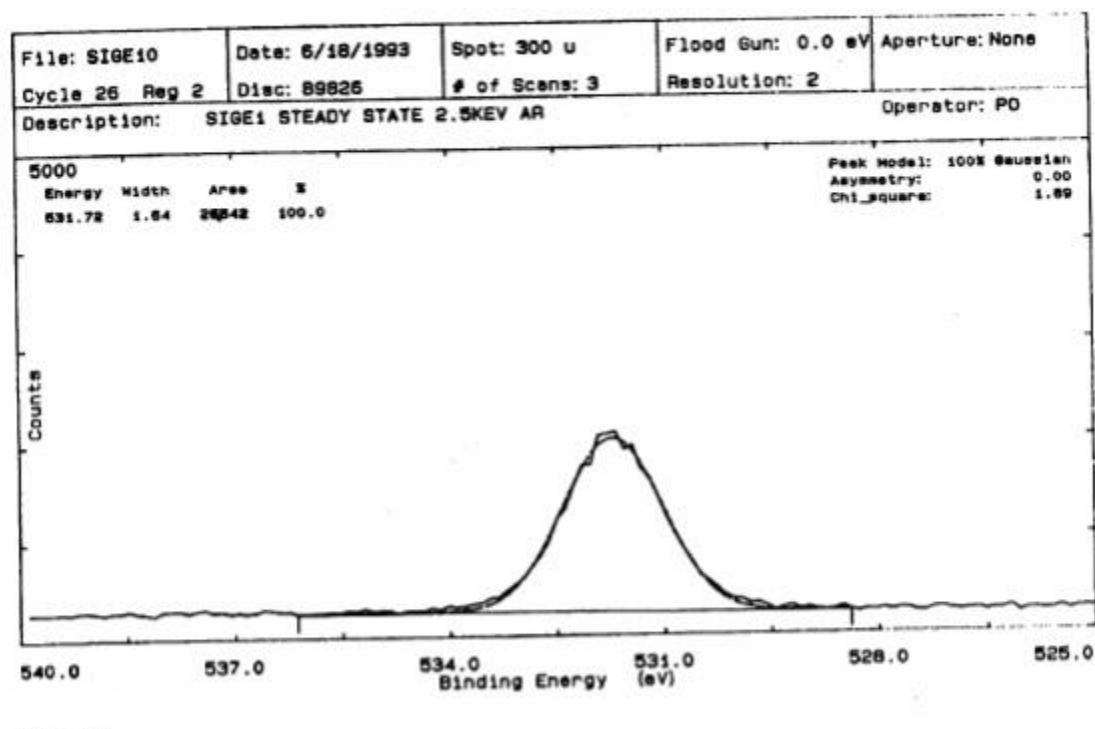
Toate spectrele prezentate sunt luate direct de la plotter fără nici o altă procesare pe calculator. Considerăm că în acest fel avem informația în starea ei primară, nealterată [ de exemplu, prin procedeul de netezire (“smoothing”) ]



**Fig.F32** Linia 3d a Ge după 26 cicluri de sputtering.



**Fig.F33** Linia 2p a Si după 26 cicluri de sputtering.



**Fig.F34** Linia 1s a O după 26 cicluri de sputtering.

### Ciclul 8.

	<u>Si</u>	<u>Ge</u>	<u>O</u>
Fact. de sens.(SF)	0.903	1.625	2.494
Aria	10695	1837	36364
Aria/scan	- La acelasi nr. de scan-uri (3) nu mai trebuie făcută împărțirea		
Aria/SF	11843.8	1130.5	14580.6
Total sumă	11843.8 + 1130.5 + 14580.6 = 27554.9		
Conc. rel. (Atom %)	11843.8 : 27554.9 = <b><u>43%</u></b>	<b><u>4.1%</u></b>	<b><u>52.9%</u></b>

### Ciclul 26

SF	0.903	1.625	2.494
Aria	10111	1448	26642
Aria/SF	11197.1	891.1	10682.4
Total sumă		- 22770.6 -	
Conc. rel. (Atom %)	<b><u>49.2%</u></b>	<b><u>3.9%</u></b>	<b><u>46.9%</u></b>

Concentrațiile relative ale stărilor chimice ale Si se pot citi direct pe spectre. Astfel, la Ciclul 8 aceasta este 100% în starea  $Si^{4+}$ , în timp ce la Ciclul 26 5.2% reprezintă  $Si^0$ , 3%  $Si^{1+}$ , 5%  $Si^{2+}$ , 12.7%  $Si^{3+}$  și 74.1%  $Si^{4+}$ .

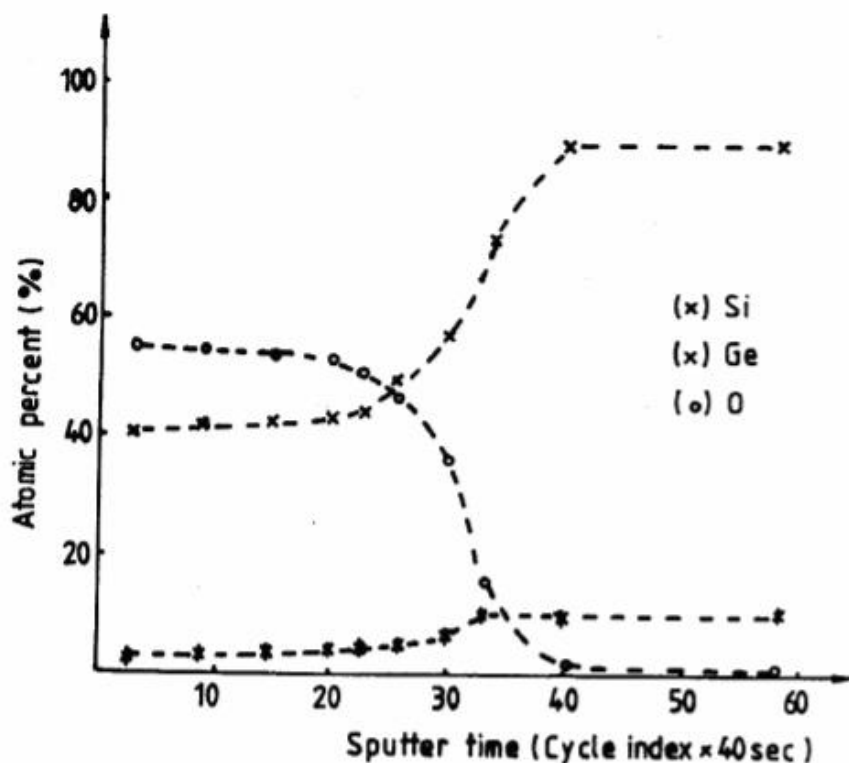
Spectrul de înaltă rezoluție al Ge3d include și linia 2s a O la energia de legătură mai joasă (23 eV). Fitarea pe o plajă energetică mai largă incluzând și linia 2s a O dă rezultate net mai bune decât dacă am fi delimitat numai linia 3d a Ge. Modificările în energiile de legătură se datorează micșorării grosimii stratului de oxid și, în consecință, scăderii caracterului izolator al acestuia.

La Ciclul 8 : Total sumă: 1336 + 278 + 223 = 1837

Conc. rel.  $Ge^{4+}$  (1336 / 1837 = 72.7%)  $Ge^{2+}$  (15.1%)  $Ge^0$  (12.1%)

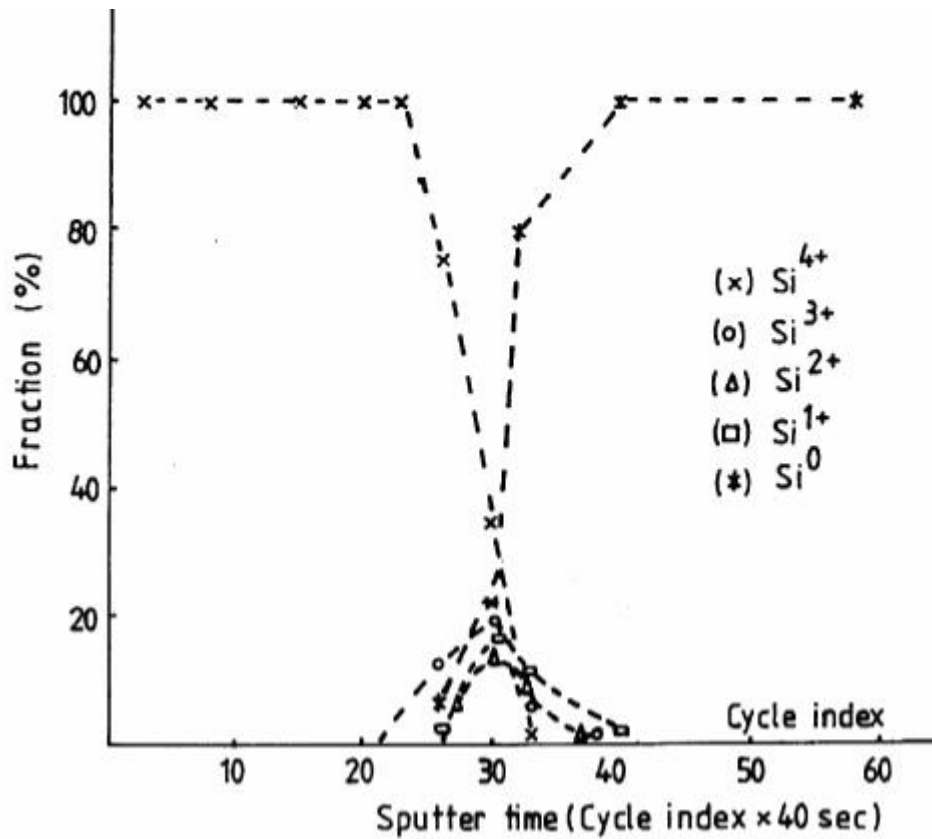
La Ciclul 26  $Ge^{4+}$  (9%)  $Ge^{2+}$  (18.7%)  $Ge^0$  (72.2%)

Am efectuat astfel de calcule pentru 10 cicluri de sputtering extrase din spectrele "3d projection" din regiunile de interes (timpul de sputtering este dat de numărul ciclului × 40 sec). Obținem cele 3 grafice din **Fig.F35 -37** cu câte 10 puncte fiecare.



**Fig.F35** Concentrațiile relative ale Si, Ge și O în aliajul SiGe / Si oxidat IBO, vs. timpul de sputtering.

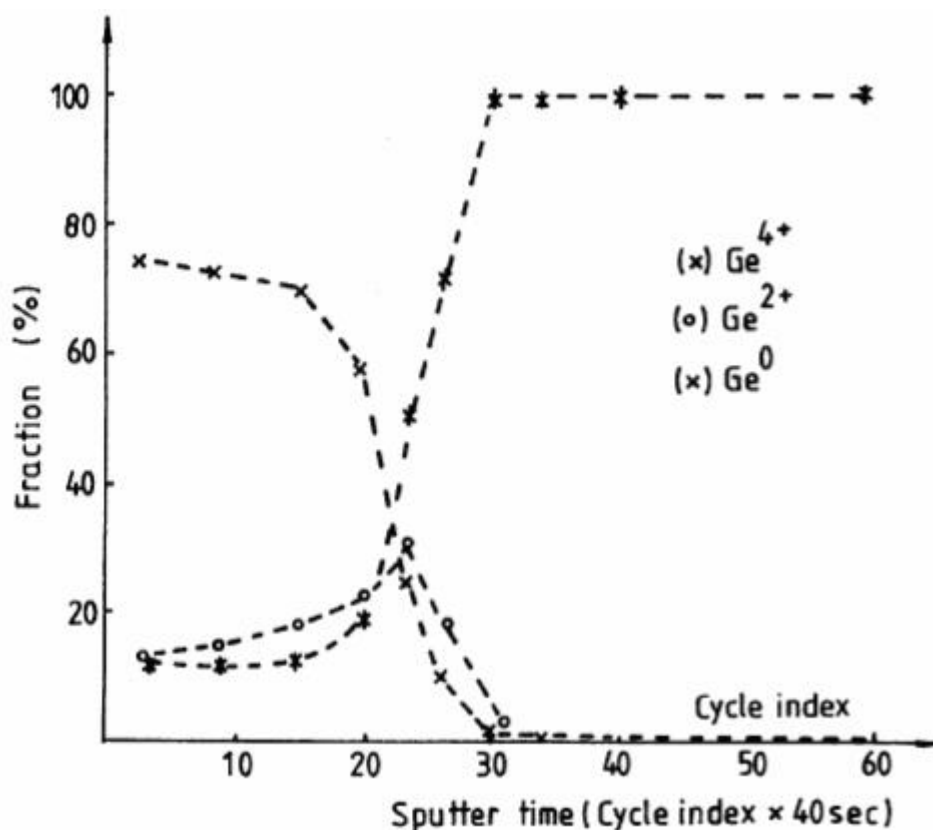
În **Fig.F35** se observă că la peste 40 cicluri de sputtering când se traversează stratul de oxid și interfața se ajunge în “volumul” aliajului SiGe obținându-se concentrațiile : 90% Si și 10% Ge. Diferența față de cea corectă (86% Si și 14% Ge) se datorează ratei de sputtering mai mare a Ge în condițiile experimentale date: Ar<sup>+</sup> ion sputtering - 2.5 keV. Totdeauna trebuie avută în vedere corecția de sputtering preferențial.



**Fig.F36** Concentrațiile relative ale stărilor de oxidare ale Si în aceeași probă vs. timpul de sputtering.

În **Fig.F36** se observă că Si este practic total oxidat pînă la interfață unde apare un amestec de stări de oxidare. Suboxizii sunt practic localizati la interfață urmînd apoi Si<sup>0</sup> în aliaj. Să privim din nou spectrul "3d projection" (**Fig.F27**) și să observăm aceste caracteristici de la suprafață către interiorul probei. În **Fig.F37** se observă că în tot volumul stratului oxidat există un amestec al celor 2 stări de oxidare (4+ și 2+) ale Ge, precum și Ge<sup>0</sup>, ponderea cea mai mare revenind stării Ge<sup>4+</sup>. Numai la interfață concentrația acestora scade relativ la aceea a stării 2+ și, mai ales, a Ge<sup>0</sup> (Ge elemental).





**Fig.F37** Concentrațiile relative ale stărilor de oxidare ale Ge vs. timpul de sputtering.

O **observatie** clară se impune: oxidarea preferențială a Si în raport cu Ge. Acest lucru este de așteptat întrucât energia liberă Gibbs de formare a SiO<sub>2</sub>

(- 825.9 kJ / mol) este mai mică decât cea corespunzătoare GeO<sub>2</sub>

(- 491.3 kJ / mol). Astfel, GeO<sub>2</sub> în prezența Si nelegat se reduce la Ge elemental conducând la formarea SiO<sub>2</sub>. În sistem se pompează suficient oxigen pentru a oxida într-o proporție mare și Ge, dar numai după ce Si a fost, practic, în întregime oxidat. Trebuie să mai subliniem faptul că aceasta se întâmplă în condițiile unei suprasaturări în oxigen.

**Concluziile** acestui studiu sunt următoarele:

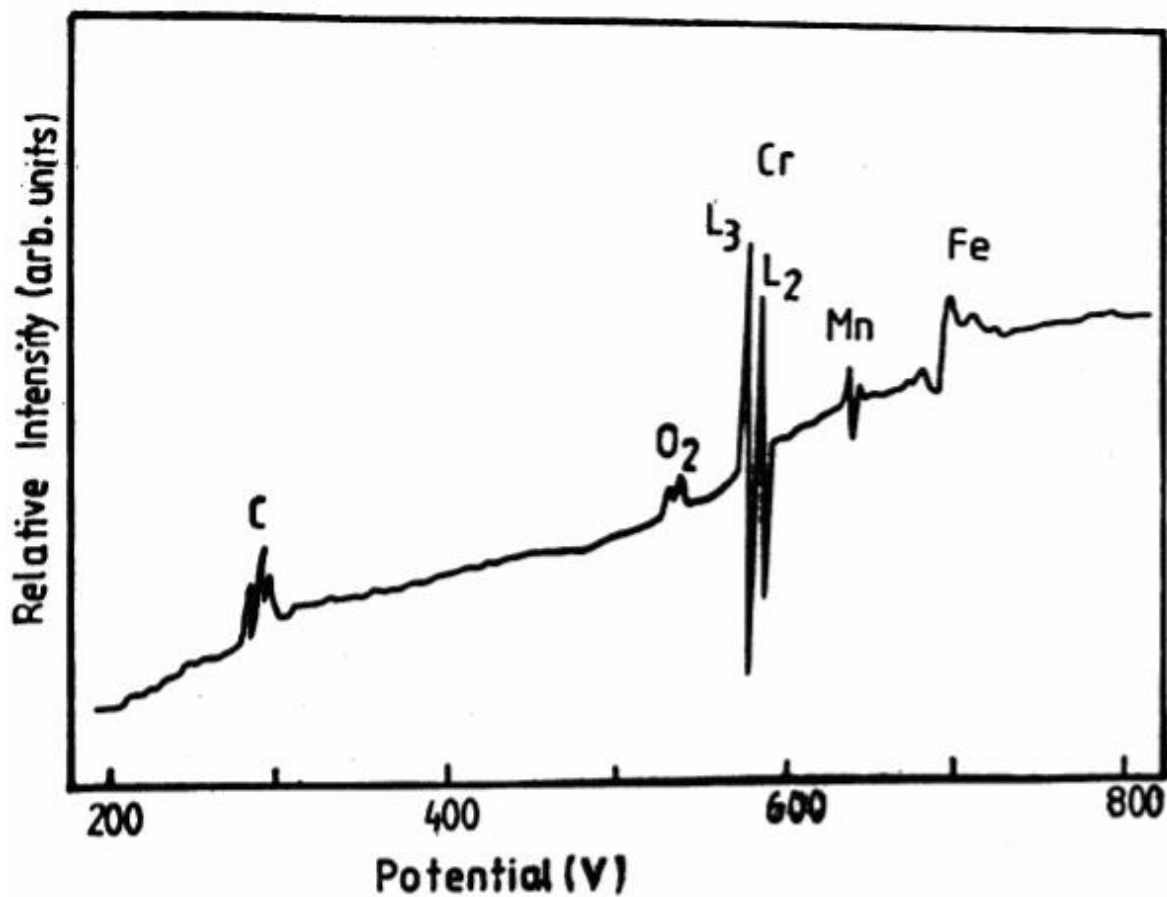
1. Într-un experiment XPS "Depth Profiling" au fost studiate concentrațiile relative ale stărilor chimice ale Si și Ge pe aliaje de SiGe oxidate atermic cu fascicule de ioni de oxigen.
2. Termodinamica specifică sistemului ternar Si - Ge - O prezice oxidarea preferențială a Si în aliajul SiGe bombardat cu ioni de oxigen.

3. În timp ce Si este, practic, total oxidat pe toată adâncimea probei analizate, Ge prezintă atât starea oxidată cât și stările de suboxid și Ge elemental ( $\text{Ge}^0$ ) în “volumul” stratului oxidat.

4. În procesul de oxidare Ge joacă rolul unui catalizator intensificând rata de oxidare a Si, dar rămânând în starea elementală atâta timp cât oxigenul nu este în exces.

#### **F5. STUDIUL APS al SUPRAFETEI INOXULUI “304”.**

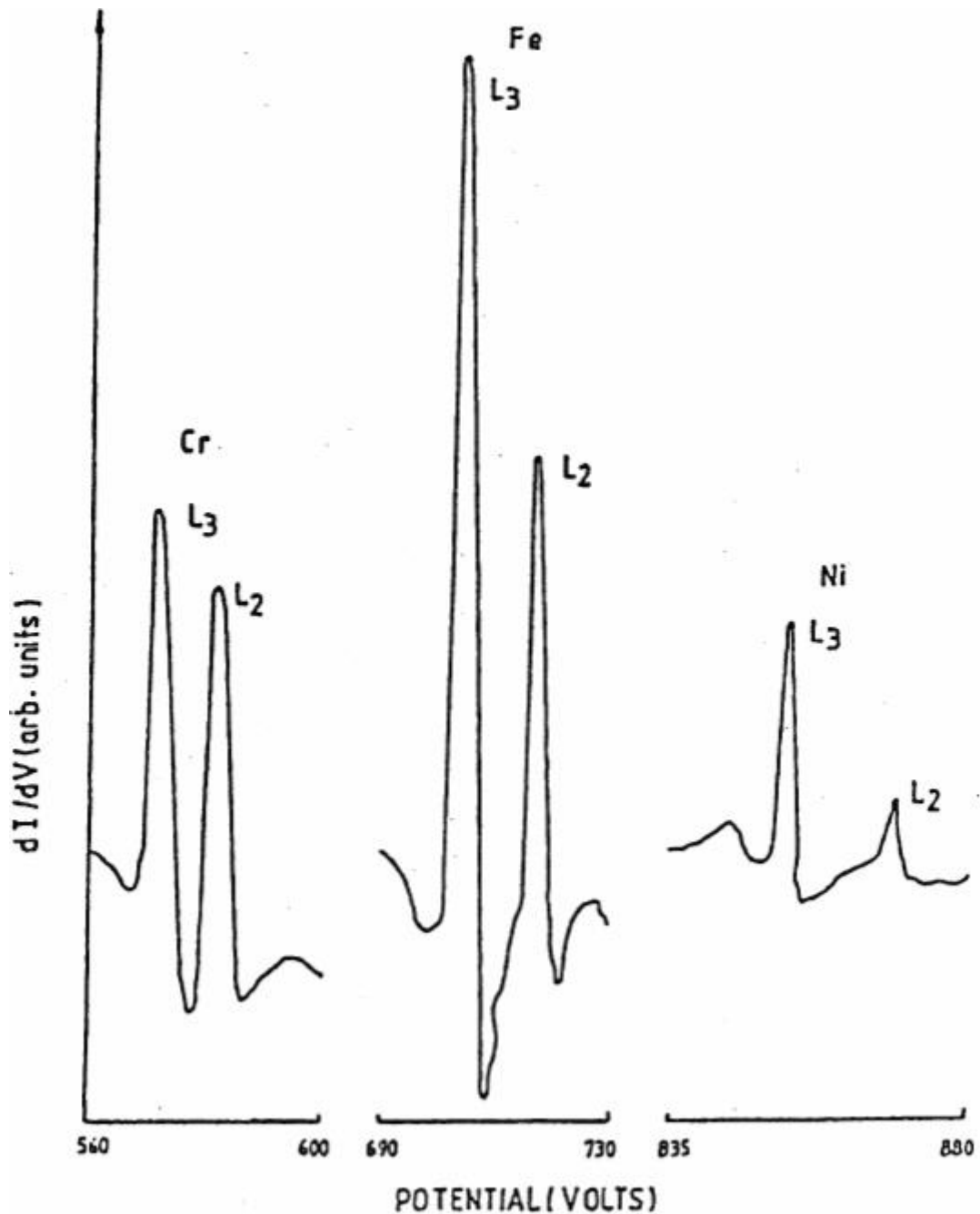
Amintim câteva concluzii ale unui studiu vast efectuat în cadrul Laboratorului de “Chimia suprafeței și procese catalitice” al Institutului de Chimie Fizică prin metoda Spectroscopiei Potențialelor de Prag [“Appearance Potential Spectroscopy (APS)”] dezvoltată de autorul acestei cărți (P. Osiceanu) în anii 1978-1988. Putem asimila această metodă ca pe o ramură a metodelor spectroscopice de studiu a suprafețelor, interfețelor și straturilor subțiri dezvoltate la începutul anilor ‘70 în câteva laboratoare bine echipate din SUA, Europa de Vest și Japonia.. A fost studiată suprafața inoxului “304” (“304” Stainless steel) “as received” și după o serie de tratamente termice în vid ultraînalt (UHV). Firma producătoare “Goodfellow Metals” indică următoarea compoziție a acestui inox: 18% Cr , 10% Ni , Fe. Totuși, **nu există nici o legătură** între această compoziție dată de firmă (adevărată pentru **volum**) și ceea ce detectăm pe **suprafața** probei. Fe , majoritar în volum (72%), se află pe suprafață în proporție < 4%. Suprafața este contaminată în principal cu carbon sub formă grafitică și acoperită cu un strat foarte subțire (aprox. 50Å) de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  așa cum este detectat prin măsurători APS (**Fig.F38**).



**Fig.F38** Spectrul APS extins al suprafeței, “as received”, al inoxului “304”.

“Cromarea” suprafeței explică rezistența deosebită a acestui inox la coroziune.

După încălzirea probei în trepte se constată difuzia cromului în volumul probei, iar la temperaturi mari în vid (1000-1200°C) se obține, pe suprafață, compoziția din volumul probei așa cum o indică firma producătoare: 18%Cr, 10%Ni, Fe (**Fig.F39**).



**Fig.F39** Liniile 2p ale Cr, Fe si Ni din măsurători APS după încălzirea probei la temperaturi  $> 1000^{\circ}\text{C}$ .

În consecință, se observă că nu există nici o legătură între compoziția suprafeței și cea în volum a acestui inox.

Să mai subliniem o idee; se vorbește adesea despre nanostructuri și nanomateriale ca despre materiale avansate la care puțini pot avea acces. În cazul inoxului studiat de noi este vorba de detectia și studiul cu temperatura a unui strat

de oxid de crom de aprox. 50Å, adică 5 nm așa cum au dovedit măsurători ulterioare ARXPS. Este evident că ne aflăm la scală nanometrică chiar în acest caz mai "grosier" din domeniul metalurgiei.

Prin urmare, nu trebuie să surprindă faptul că există preocupări mai vechi pentru știința și tehnologia nanomaterialelor, dar acestea au "explodat" în ultima perioadă ca urmare a expansiunii domeniului materialelor avansate.

În adevăr, metodele ESCA - Auger "acoperă" acest domeniu începând cu detectia a doar câțiva atomi de Co aflați într - un strat subțire de aprox. 5nm de vitamina B<sub>12</sub> (a cărei moleculă conține un atom de Co între 180 de atomi ai altor elemente) , continuând cu determinarea elementelor aflate într - o fracțiune de monostrat ("submonolayer"), determinarea grosimii unui strat de oxid nativ pe suprafața Si (< 1nm), continuând cu inoxuri cu suprafețe acoperite ("coatings"), etc. Dacă adăugăm și facilitățile "depth profiling" sau "in situ fracturing" avem imaginea unor metode de mare utilitate științifică și tehnologică în studiul suprafețelor, interfețelor, straturilor subțiri și chiar a volumului unor probe extrem de diverse și complexe pentru detectia tuturor elementelor din sistemul periodic precum și starea chimică în care acestea se află. Este de așteptat ca aceste metode să se dezvolte în continuare fiind folosite nu numai pe fronturile avansate ale cercetării științifice și tehnologice, dar și în cazuri obișnuite de "control a calității" unor materiale ce apar tot mai multe și pe o piață tot mai largă și mai diversă.

## **F6. Calibrarea unui instrument XPS tip PHI Model 5600 cuplat cu un echipament MBE pe diverse Selenuri.**

Acest studiu s-a efectuat in cadrul unei colaborari cu Institutul de Fizica Solidului – Universitatea Bremen –Germania.

S-au folosit standarde “locale” preparate prin MBE (MBE Bremen Selenides (BS)) cu scopul de a alcatui o baza de date foarte precise pentru a acoperi lipsa datelor de literatura si/sau imprastierea valorilor acestora. S-a facut o comparare cu date furnizate de Handbook-ul Companiei producatoare(J.F.Moulder, W.F.Sickle, P.E.Sobol and K.D.Bomben, Handbook of X-ray Electron Spectroscopy, Perkin –Elmer Corp., 1992, Eden Prairie, MN, USA) si date NIST(National Institute of Standards and Technology – XPS database).

Am inregistrat cu o inalta rezolutie energetica principalele linii de fotoelectroni, Banda de Valenta si liniile Auger pentru  $Zn^0$ ,  $Cd^0$  and  $Se^0$  in starea lor elementala si selenurile corespunzatoare:ZnSe, CdSe ,  $Zn_5CdSe$  si  $Zn_{10}CdSe$ , in total fiind prelucrate un numar de peste 50 spectre. Rezultatele procesarii acestora se afla in Tabelele 1-6. Se observa importanta Parametrului Auger(AP) in atribuirea neambigua a identitatii speciilor chimice pentru aceasta clasa de materiale.

Definim:

$$AP=\alpha = KE_A - KE_P = BE_P - BE_A ;$$

P = “photoelectron” si A = “Auger”.

Astfel, facand diferenta energiilor de legatura anulam efectul nefast al incarcarii electrostatice a probelor (“charging effect”)

Folosim varianta modificata a AP:

$$\alpha' =AP = \alpha + hv = KE_A + BE_P = (1253.6 \text{ eV} - BE_A ) + BE_P .$$

Exemplificam acuratetea rezultatelor experimentale cu inregistrarea Benzii de Valenta(BV)- **Figs. All.40 – All.43.**

**Table1.** Binding energies(BEs)(eV) and Auger Parameters(AP) of **Zn** XPS features in **Zn<sup>0</sup>** / SiO<sub>2</sub> and **ZnSe** - samples prepared for calibration by MBE

	2p3/2	3p3	3p1	3d5	3d3	L3M4,5M4,5	
<b>Bremen</b>	1022.3 1021.9	89.19 88.71	92.08 91.64	10.47 10.09	11.11 10.49	262.16 AP 2013.74	263.76 AP 2011.74
$\Phi$	1021.8 —	89.0 —	91.0 —	10.0(3d) —		2013.4	—
<b>NIST database</b>	1021.6 – 1021.9 1021.8	88.7 —	— —	9.8 -10.2 (3d) 10.3 -10.6 (3d)		2013.82 - 2013.9 2011.20 - 2011.7	

**Table2.** Binding energies(BEs)(eV) and Auger Parameters(AP) of **Cd** XPS features in **Cd<sup>0</sup>** / SiO<sub>2</sub> and **CdSe** -samples prepared for calibration by MBE

	3d5	3d3	4d5	4d3	M4N4,5N4,5	
<b>Bremen</b>	405.1 405.24	411.86 412.02	10.73 11.04	11.71 11.73	869.75 AP 788.95	872.14 AP 786.7
$\Phi$	405.1 405.3	411.84 —	11.0(4d)		AP=788.7	—
<b>NIST database</b>	404.6-405.3 405.0-405.3	— —	10.1-10.7(4d) 11.1(4d)		AP=788.6 – 789.0 AP = 786.7	

**Table3.** Binding energies(BEs)(eV) of **Se** XPS features in **Se<sup>0</sup>** / SiO<sub>2</sub> , **ZnSe** and **CdSe** -samples prepared for calibration by MBE

	3p3	3p1	3d5	3d3
<b>Bremen</b>	161.89 160.36 160.40	167.65 166.21 166.20	55.52 54.01 54.02	56.38 54.89 54.89
$\Phi$	163	169	55.6 54.0- 55.0(3d) for selenides	56.5
<b>NIST database</b>	159.7-161.7 159.5-160.7	— —	54.64 - 57.5 (3d5) 54.1 – 54.7 (3d5) 54.0 – 54.7 (3d5)	

**Tabelele 4-6** sintetizeaza datele experimentale pe compusii ternari. Zn<sub>5,10</sub> semnifica faptul experimental al depunerii in continuare in instalatia MBE timp de 5, respective 10 sec a Zn.Se constata ca Zn

aflat pe suprafata probelor interactiuneaza chimic cu Se conform valorilor AP.

**Table4.** Binding energies(BEs)(eV) and Auger Parameters(AP) of Zn XPS features in(Zn5)CdSe and(Zn10)CdSe - samples prepared for calibration by MBE. The values for Zn<sup>0</sup> /SiO<sub>2</sub> and ZnSe are added for comparison.

Bremen selenides		2p3/2	3p3 3p1	L3M4,5M4,5
(Zn5)CdSe		1022.2	89.0	263.99
(Zn10)CdSe	0		91.94	AP=2011.90
Zn <sup>0</sup> /SiO <sub>2</sub>		1022.3	89.09	264.06
ZnSe	0		92.01	AP=2011.84
		1022.3	89.19	262.16
	0		92.08	AP=2013.74
		1021.9	88.71	263.74
	0		91.64	AP=2011.74

**Table5.** Binding energies(BEs)(eV) and Auger Parameters(AP) of Cd XPS features in (Zn5)CdSe and(Zn10)CdSe -samples prepared for calibration by MBE. The values for Cd<sup>0</sup> / SiO<sub>2</sub> and CdSe are added for comparison.

Bremen Selenides		3d5 3d3	M4N4,5N4,5
(Zn5)CdSe		405.31	872.03
(Zn10)CdSe	412.10		AP=786.82
Cd <sup>0</sup> / SiO <sub>2</sub>		405.44	872.08
CdSe	412.22		AP=786.96
		405.10	869.75
	411.86		AP=788.95
		405.24	872.14
	412.02		AP=786.70



**Table6.** Binding energies(BEs)(eV) of **Se** XPS features in **(Zn5)CdSe** and **(Zn10)CdSe** - samples prepared for calibration by MBE.

The values for **Se<sup>0</sup> / SiO<sub>2</sub>**, **ZnSe** and **CdSe** are added for comparison.

Bremen Selenides	3p3 3p1	3d5 3d3
<b>(Zn5)CdSe</b>	160.50	54.29
<b>(Zn10)CdSe</b>	166.30	55.15
<b>Se<sup>0</sup> / SiO<sub>2</sub></b>	160.69	54.34
<b>ZnSe</b>	166.47	55.18
<b>CdSe</b>	161.89	55.52
	167.65	56.38
	160.36	54.01
	166.21	54.89
	160.4	54.02
	166.20	54.89

### Banda de Valenta(VB)

Caracteristicile VB(0-20 eV) sunt aratate in **Figs.1-3**

In acest domeniu energetic identificam urmatoarele linii XPS:

**Zn3d(5/2 and 3/2)** in : **Zn<sup>0</sup> / SiO<sub>2</sub>**, **ZnSe**, **(Zn5)CdSe** and **(Zn10)CdSe**

**Cd4d(5/2 and 3/2)** in : **Cd<sup>0</sup> /SiO<sub>2</sub>** , **CdSe**, **(Zn5)CdSe** and **(Zn10)CdSe**

Aceste date experimentale trebuie comparate cu densitatea de stari (DoS) evaluata teoretic din calcule de structura de benzi.

Atat cat cunoastem noi nu s-a raportat in literatura pana in prezent nici un studiu sistematic pe aceste sisteme.

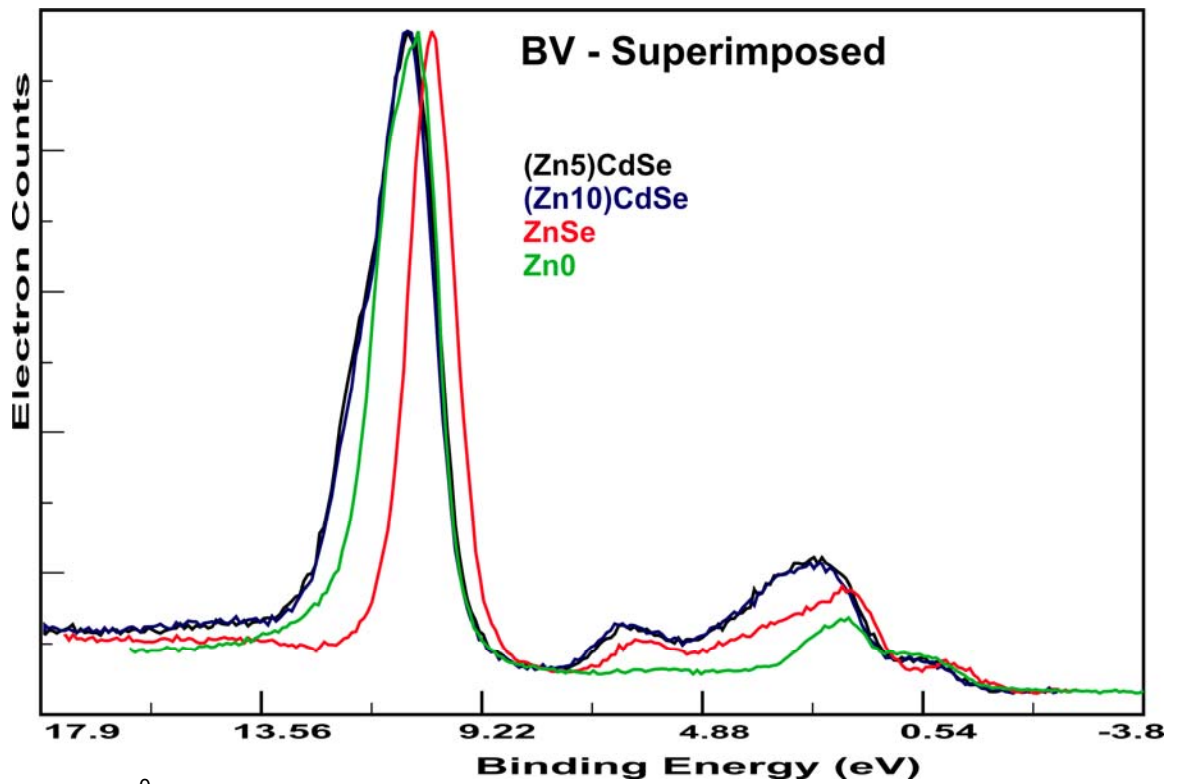


Fig.1 Zn<sup>0</sup> 3d photoelectron spectrum superimposed on ZnSe, Zn5 and Zn10 BV

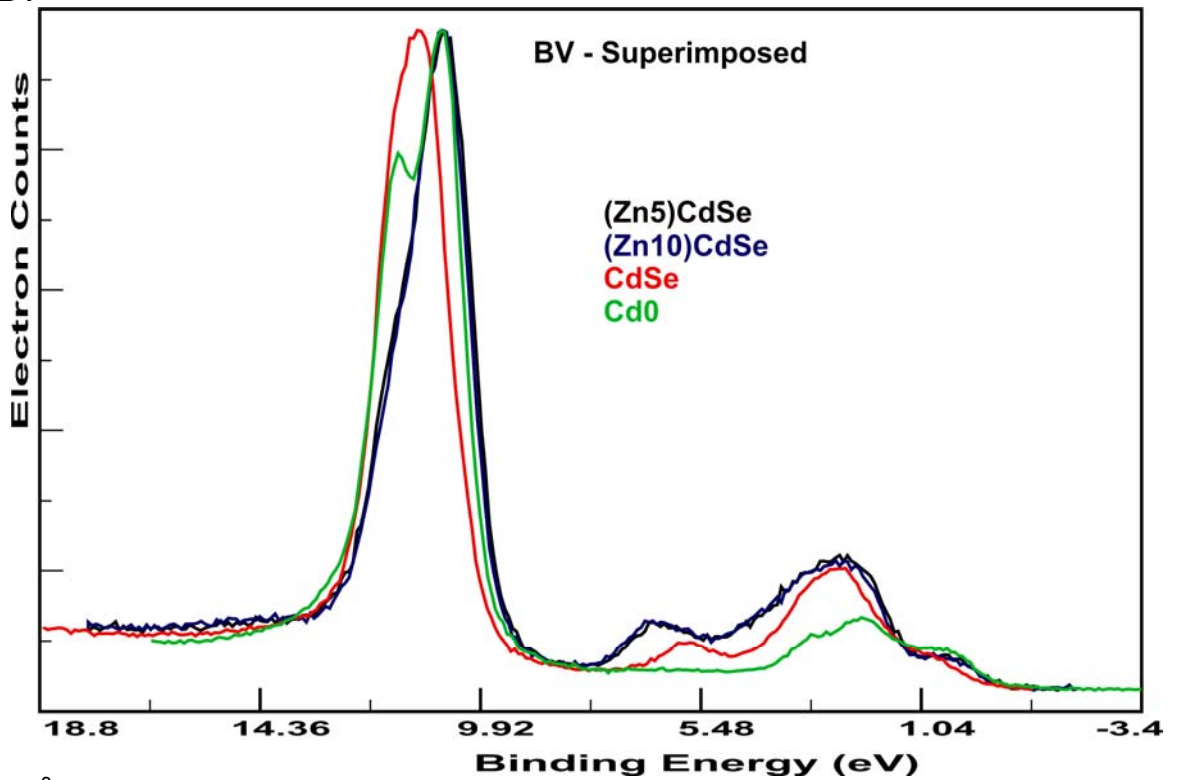
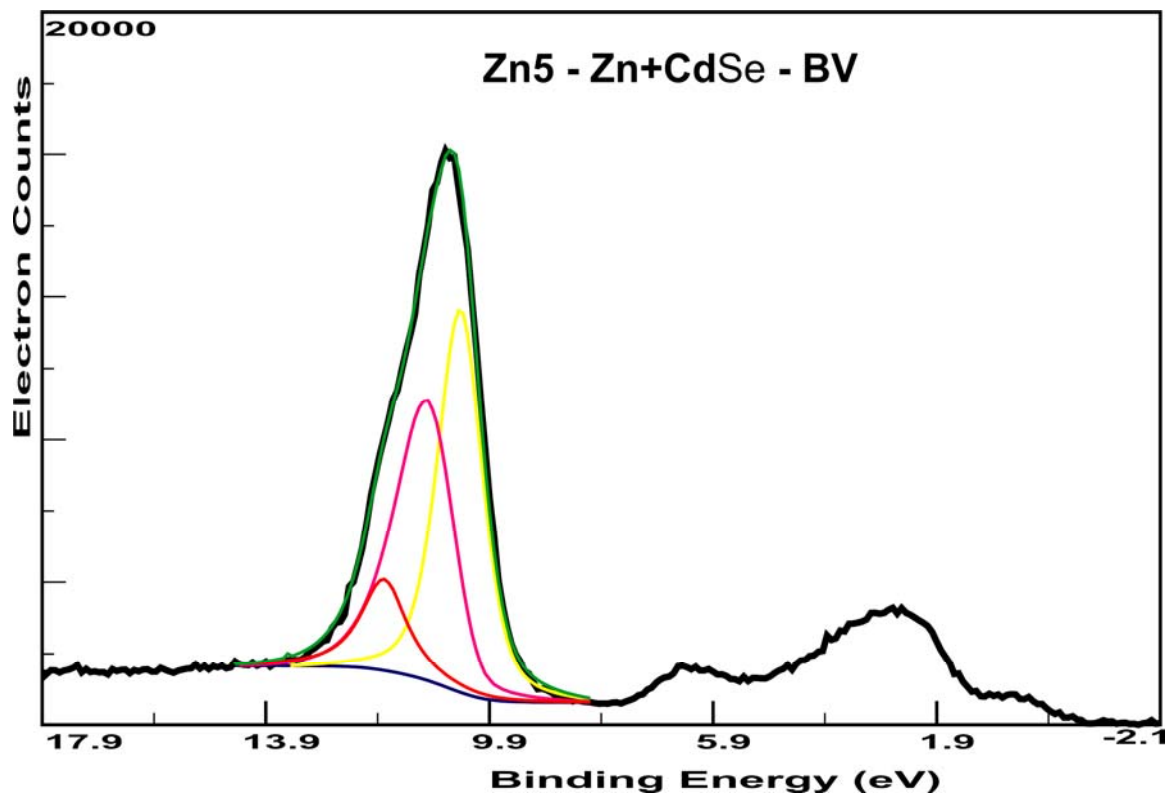


Fig.2 Cd<sup>0</sup> 4d photoelectron spectrum superimposed on CdSe, Zn5 and Zn10 BV.



**Fig.3** The Valence Band(BV) deconvoluted spectrum in (Zn5)CdSe sample Starting from Cd fitting parameters(taken as constraints) in CdSe one can extract the contribution of Zn(red curve ) from, otherwise, overlapping Cd4d and Zn3d photoelectron lines.

## ANEXA I

### Stări legate (Binding states)

AI.1) Energia de legătură.

AI.2) Numere cuantice.

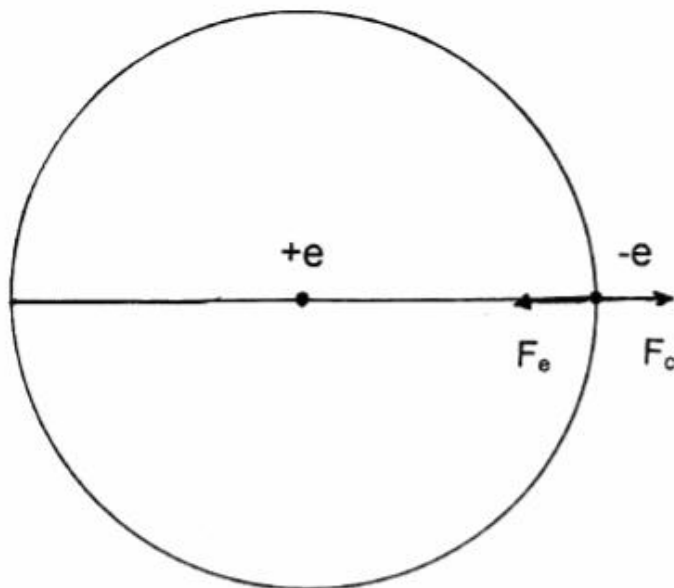
AI.3) Regularitățile stărilor electronice oglindite în spectrele ESCA – AUGER.

#### **AI.1). Energia de legătură (Binding Energy - BE).**

este **conceptul fundamental** cu care se lucrează în tehnicile ESCA - Auger. Să-l exemplificăm în cazul cel mai simplu, cel al atomului de hidrogen.

Electronul, care se rotește pe o orbită circulară (**Fig.AI.1**) în jurul protonului posedă energia cinetică  $E_{cin} = mv^2 / 2$  și energia potențială de interacție electrostatică cu protonul  $E_{pot} = -e^2 / 4\pi\epsilon_0 r$ . Energia totală a electronului în mișcarea sa orbitală în jurul protonului este:

$$E_{tot} = E_{cin} + E_{pot} = mv^2 / 2 - e^2 / 4\pi\epsilon_0 r$$



**Fig.AI.1** Orbita circulară a electronului în jurul protonului atomului de hidrogen.

Din conditia de stabilitate a orbitei (fora centripetă este egală cu forta electrostatică):  $mv^2 / r = e^2 / 4\pi\epsilon_0 r^2$  rezultă:  $E_{\text{tot}} = -e^2 / 8\pi\epsilon_0 r$

Această energie (**negativă**) este **energia de legătură** a electronului în miscarea sa în jurul nucleului. Mai este de făcut un pas pentru a impune conditia de cuantificare a orbitelor si deci a energiei de legătură si acesta a fost realizat de Niels Bohr, care a pus conditia de cuantificare a momentului cinetic orbital:

$$mvr = nh / 2\pi$$

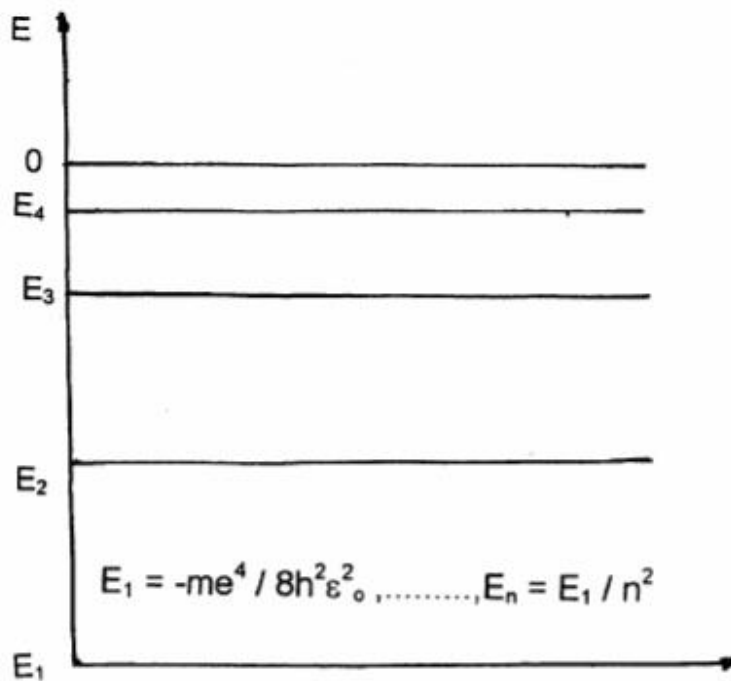
După un calcul algebric simplu rezultă că razele orbitelor sunt cuantificate

$$r_n = \epsilon_0 h^2 / \pi m e^2 * n^2$$

Introducînd expresia razei cuantificate în expresia energiei obținem valoarea energiei de legătură cuantificate:

$$E_n = (-) m e^4 / 8 h^2 \epsilon_0^2 * 1 / n^2 \quad n=1, 2, 3, \dots$$

Prin urmare, energia de legătură nu poate lua decît o multime numărabilă de valori specificate de numărul întreg **n**, care este numărul cuantic principal. Se obține astfel schema nivelelor energetice legate ale atomului de hidrogen după modelul Bohr (**Fig.A1.2**).



**Fig.A1.2** Schema nivelelor energetice legate ale atomului de hidrogen (modelul Bohr).

## Al.2). Numere cuantice.

S-a constatat că se pot obtine spectrele energetice ale atomilor din Sistemul Periodic introducând anumite corectii în modelul Bohr si apoi apelînd la formalismul mecanicii cuantice. Se ajunge astfel la modelul în pături în care starea unui electron este determinată de un **set de 4 numere cuantice**:

(  $n$  ,  $l$  ,  $m_l$  ,  $m_s$  ) : numărul cuantic principal, numărul cuantic orbital, numărul cuantic magnetic si numărul cuantic de spin cu valorile:

- 1).  $n = 1, 2, 3, \dots$  Pături K , L , M , ....
- 2)  $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$  Subpături (stări) s , p , d , f , .....
- 3)  $m_l = -l, \dots, +l$
- 4)  $m_s = \pm 1/2$ .

Într-o pătură  $n$  se află  $2n^2$  electroni, iar într-o subpătură (stare)  $l$  se află  $2(2l+1)$  electroni. **Exemple:**

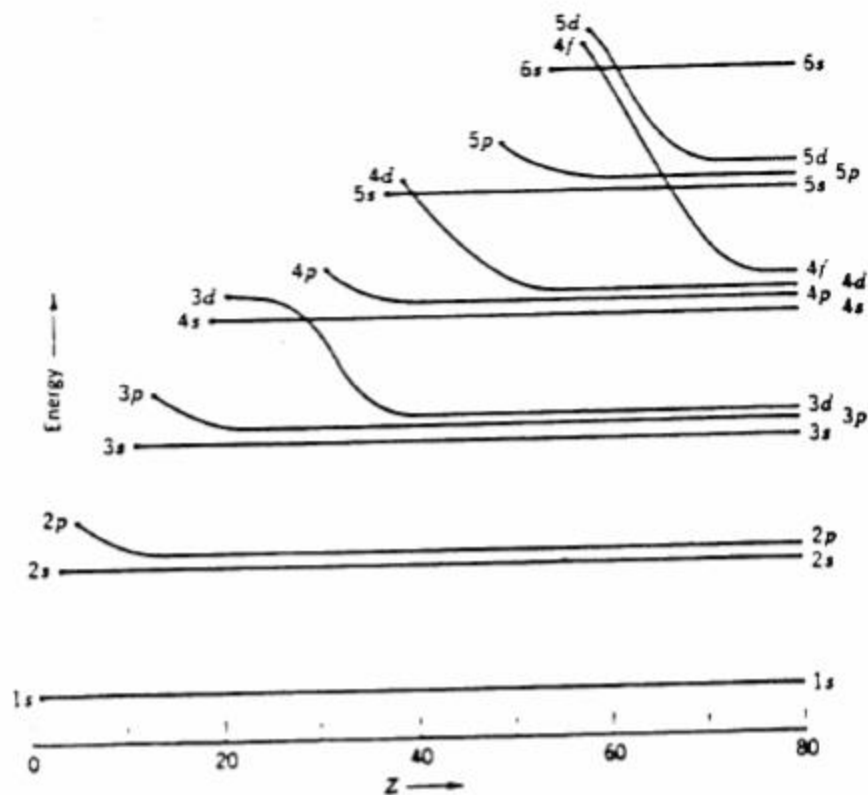
În pătura M ( $n = 3$ ) se pot afla 18 electroni.

În starea s ( $l = 0$ ) se pot afla 2 electroni, în p ( $l=1$ ) - 6 electroni, în d - 10 electroni, iar o stare f ( $l=3$ ) se completează cu 14 electroni.

Ordinea completării păturilor si subpăturilor într-un atom cu mai multi electroni este dată de calcule de model în pături Hartree - Fock. Iată configuratia electronică a doi atomi;

$^{20}\text{Ca}$  ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ );  $^{35}\text{Br}$  ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$ ).

Pentru  $^{20}\text{Ca}$  starea 4s are o energie de legătură mai mică decît 3d si se completează prima (acestea sunt exterioare) în timp ce pentru  $^{35}\text{Br}$  3d si 4s sunt subpături interioare si se completează întîi 3d si apoi 4s . **Fig.Al.3** este o reprezentare schematică a ordonării energetice a subpăturilor în atomi vs. Z.



**Fig.A1.3** Schema de nivele în modelul în pături vs.  $Z$  ( $Z < 80$ ).

Alternativ, când se consideră interacții spin - orbită setul de numere cuantice este:

- 1).  $n$
- 2).  $l$
- 3).  $j = l \pm 1/2$  ( $l > 0$ ) ;  $j = 1/2$  dacă  $l=0$ .
- 4).  $m_j = -j, \dots, +j$ .

Astfel, în notațiile noastre starea  $s$  este nedespăcată în timp ce stările  $p$ ,  $d$ ,  $f$  vor fi despăcate în câte două linii:

$$p_{1/2} \text{ și } p_{3/2} \quad (j = 1 \pm 1/2)$$

$$d_{3/2} \text{ și } d_{5/2} \quad (j = 2 \pm 1/2)$$

$$f_{5/2} \text{ și } f_{7/2} \quad (j = 3 \pm 1/2)$$

Așa s-a ajuns la notațiile cele mai folosite în Spectroscopia ESCA - Auger.

Cu ajutorul acestui set de 4 numere cuantice se pot construi configurațiile electronice ale atomilor din Sistemul Periodic.

Să detaliem :

**n = 1 ( pătura K )**

**I = 0** (starea 1s)

**n = 2 ( pătura L )**

**I = 0** (starea 2s, sau nivelul L<sub>1</sub>), **I = 1** (j = 1/2, 3/2) (stările 2p<sub>1/2, 3/2</sub>, sau nivelele L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>)

**n = 3 ( pătura M )**

**I = 0** (starea 3s, sau nivelul M<sub>1</sub>), **I = 1** (j = 1/2, 3/2) (stările 3p<sub>1/2, 3/2</sub>, sau nivelele M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>), **I = 2** (j = 3/2, 5/2) (stările 3d<sub>3/2, 5/2</sub>, sau nivelele M<sub>4</sub>, M<sub>5</sub>)

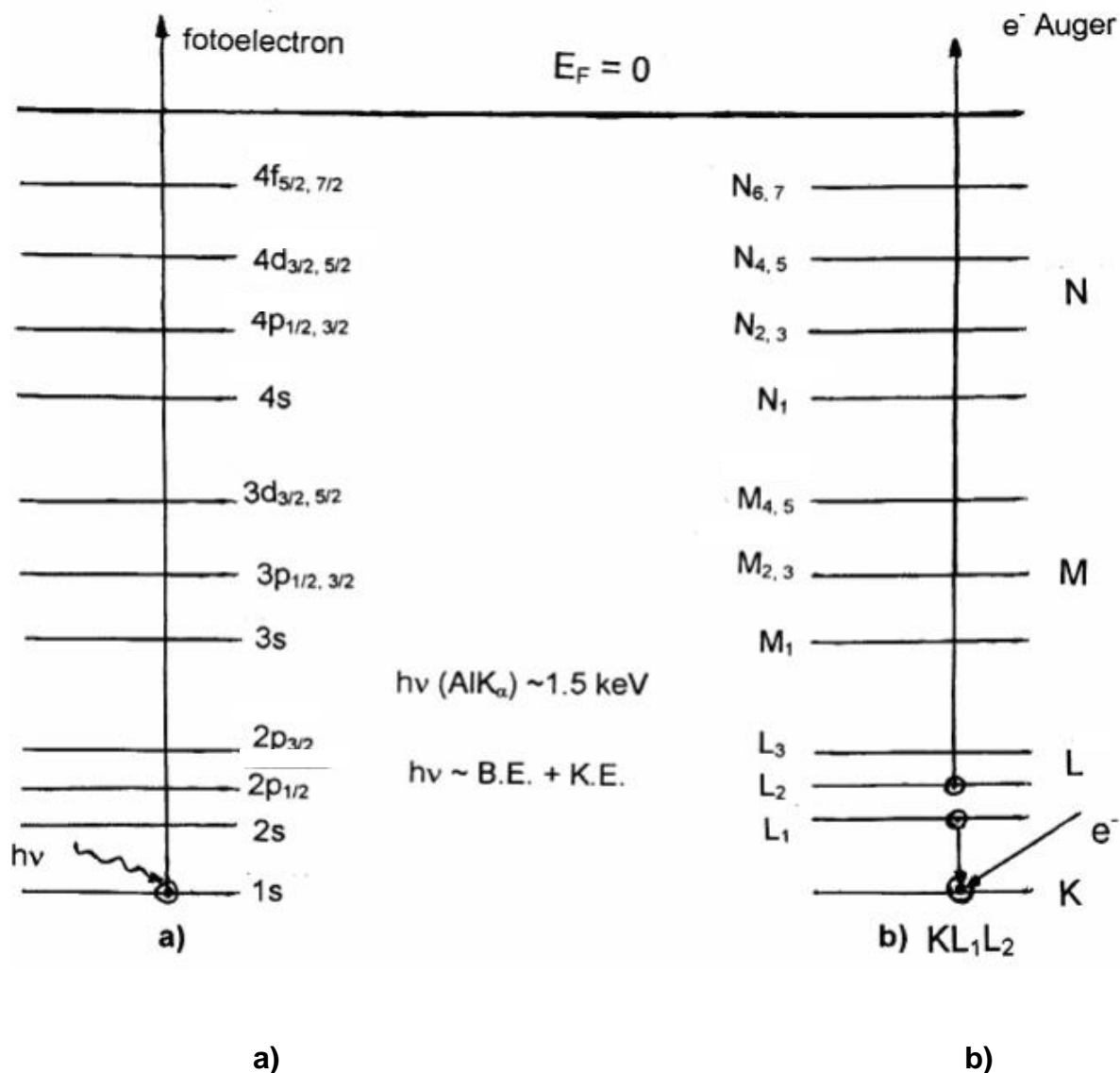
**n = 4 ( pătura N )**

**I = 0** (starea 4s, sau nivelul N<sub>1</sub>), **I = 1** (j = 1/2, 3/2) (stările 4p<sub>1/2, 3/2</sub>, sau nivelele N<sub>2</sub>, N<sub>3</sub>), **I = 2** (j = 3/2, 5/2) (stările 4d<sub>3/2, 5/2</sub>, sau nivelele N<sub>4</sub>, N<sub>5</sub>),

**I = 3** (j = 5/2, 7/2) (stările 4f<sub>5/2, 7/2</sub>, sau nivelele N<sub>6</sub>, N<sub>7</sub>)

**Fig. A1.4** prezintă schema de nivele energetice ale modelului în pături folosind nomenclatura de mai sus și mecanismele de excitare a tranzițiilor ESCA - Auger.





**Fig. A1.4**

Prezentarea schemei de nivele energetice (stări legate) cf. modelului în pături.

a) generarea liniilor de fotoelectroni (XPS) b) generarea tranzitiilor Auger (AES).

Cf. **Fig.A1.4a** se obtine un pic de fotoelectroni 1s, iar cf. **Fig.A1.4b** se obtine o tranzitie Auger notată  $KL_1L_2$ . Se observă cele două notatii echivalente în metodele XPS si Auger. Observăm foarte clar din cele două figuri de ce spectrele de fotoelectroni sunt întotdeauna însoțite de tranzitii Auger. **Fig. A14b** arată că este suficient să se creeze o vacantă într-o pătură interioară (indiferent dacă cu fascicul de electroni sau cu fotoni) pentru ca să apară si tranzitii Auger caracteristice. Păturile electronice în care excităm atât structuri XPS cât si tranzitii Auger sunt în aceeași regiune energetică (pături si nivele energetice  $< 1.5$  keV).

### Al.3). Regularități ale spectrelor atomice oglindite în spectrele ESCA –

#### Auger.

Ce așteptăm să găsim în spectrele de linii ESCA (XPS)?

[cf. “background” de cunostinte de fizică atomică acumulate înainte ca metoda ESCA sa se impună (anii ‘68 - ‘70)].

Spectrele de linii ESCA să oglindească **regularitățile** structurii electronice a elementelor din Sistemul Periodic la energii de legătură  $< 1.5$  keV :

- **liniile majore 1s, 2p, 3d, 4f** să “acopere” tot Sistemul Periodic

(linii minore să le însoțească pe acestea la energii de legătură  $< 1.5$  keV)

- liniile **p, d, f** să fie despicate (despicarea spin - orbită) în două subnivele (**dubleti**)

- **raportul intensităților** acestora să fie:

$$\text{Aria } p_{1/2} / \text{Aria } p_{3/2} = 1/2$$

$$\text{Aria } d_{3/2} / \text{Aria } d_{5/2} = 2/3$$

$$\text{Aria } f_{5/2} / \text{Aria } f_{7/2} = 3/4$$

- **Despicarea spin - orbită,  $\Delta E_j$** , să crească cu Z într-o subpătură dată (n, l = const.)

-  **$\Delta E_j$**  să crească cu descreșterea lui l pentru n = const. (ex. Ag pentru care despicarea nivelelor 3p > despicarea nivelelor 3d)

- în spectrele XPS liniile de fotoelectroni să fie însoțite de **tranzitii Auger**.

Toate aceste trăsături generale vor fi evidentiate în spectrele experimentale prezentate mai departe.

În cele ce urmează vom face o **clasificare foarte generală** a tranzițiilor ESCA și Auger asociindu-le cu perioadele Sistemului Periodic al elementelor. Excepțiile ce apar sunt determinate numai de energia finită a fasciculului de raze X pe țintă.

**Sa exemplificăm** “scanînd” perioadele Sistemului Periodic:

**P (II + III)** (Li.....Ne si Na.....Ar)

-linia de fotoelectroni majoră este **1s** și tranzițiile Auger proeminente de tip **KLL**

(**exemple** spectrele XPS ale **C, O, Si**)

Evident că din cauza limitării energiei incidente la valoarea de 1.5 keV (radiatia  $AlK_{\alpha}$ ) elementele din Perioada a II-a cu Z mai mare decât Al nu vor mai putea fi ionizate în pătura K și, în consecință, liniile ESCA majore vor fi de tip 2p, iar tranzițiile Auger de tip LMM (elementele Al, Si, P, S, Cl, Ar).

**P(IV)** (K.....Kr)

- linia majoră XPS este **2p** si tranzitiile Auger majore de tip **LMM**

(**exemple** spectrele XPS ale **Sc** si **Ni**).

**P(V)** (Rb.....Xe)

- linia majoră XPS este **3d** si tranzitiile Auger de tip **MNN**.

(**exemple** spectrele XPS ale **Zr** si **Ag**).

**P (VI + VII)** ( Cs.....Rn si Fr.....U).

- linia majoră XPS este **4f** si tranzitiile Auger de tip **NOO**.

( **exemple** spectrele XPS ale **Au** si **U**).

În adevăr, aceste regularități se întâlnesc în spectrele XPS ale elementelor din Sistemul Periodic așa cum se observă în figurile de mai jos.

Astfel, **Fig. AI.5** si **AI.6** prezintă spectrele XPS ale Carbonului si Oxigenului (elemente din Perioada a II-a) principalii contaminanți ai suprafeței cu liniile majore 1s situate la 284.6 eV, respectiv, 532.2 eV.

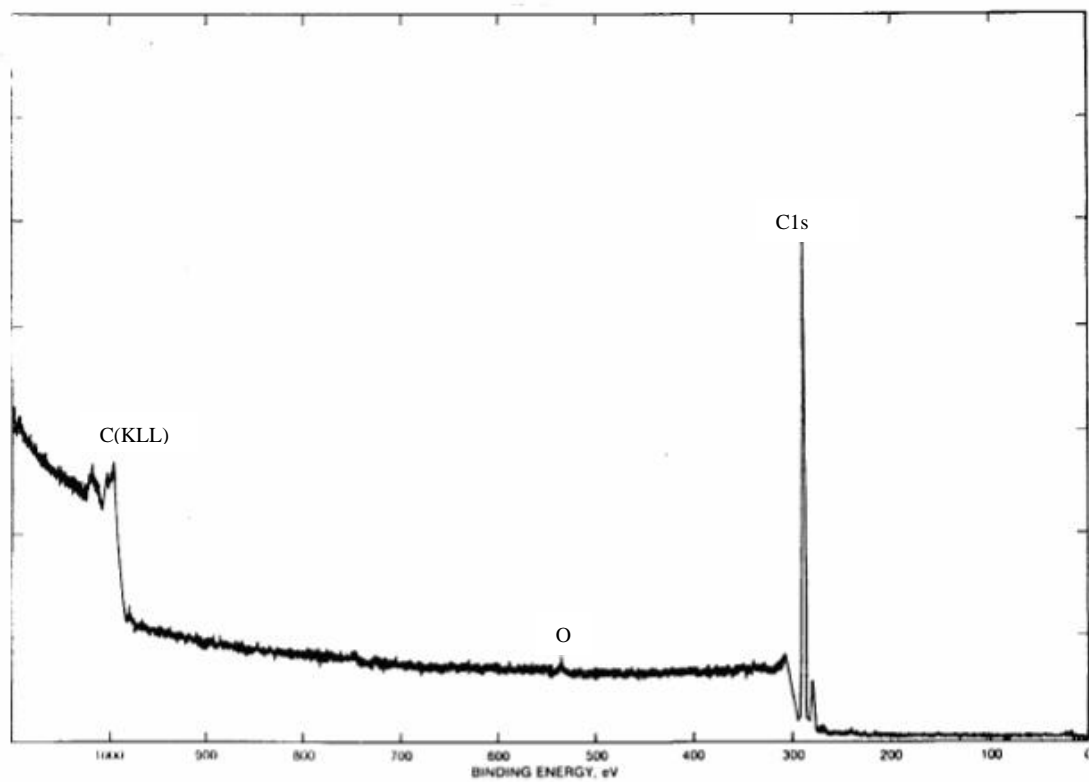
**Fig. AI.7** prezintă spectrul XPS al Siliciului (din perioada a III - a) cu liniile 2p si 2s proeminente.

**Fig. AI.8 - AI.9** prezintă spectrele XPS ale Sc si Ni, care fac parte din seria tranzitionalelor 3d evidențiind liniile majore  $2p_{1/2}$  si  $2p_{3/2}$  precum si cresterea despicerii spin - orbită cu Z.

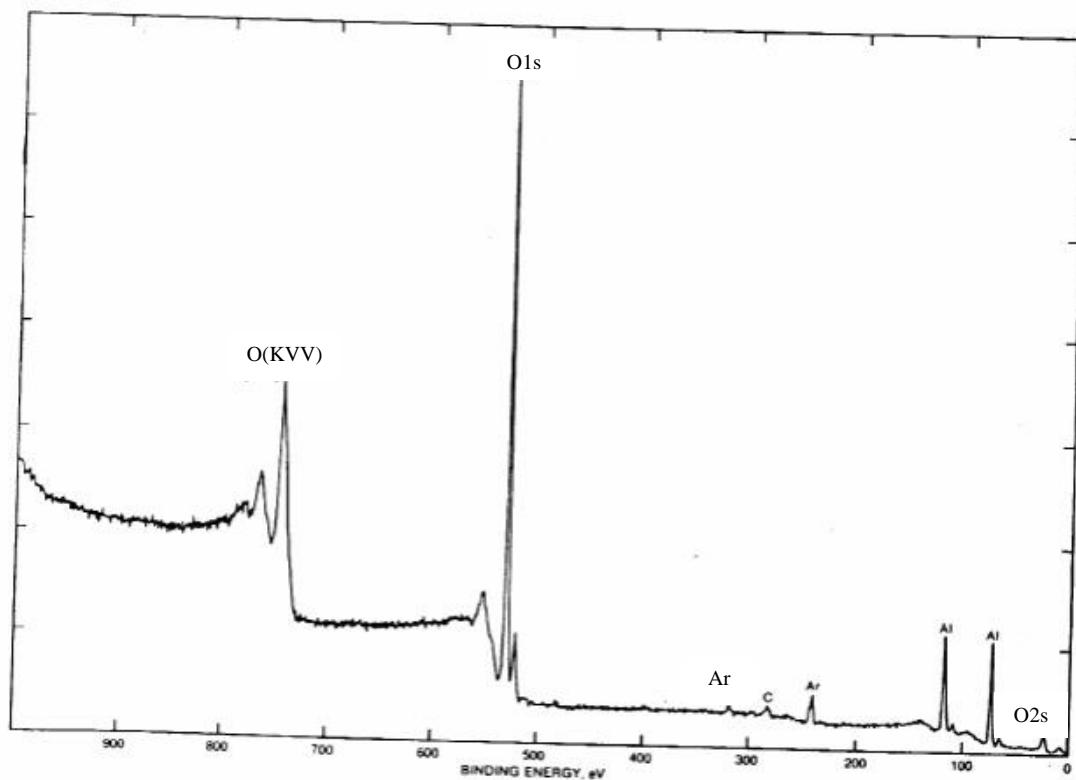
**Fig. AI.10 - AI.11** prezintă spectrele XPS ale Zr si Ag cu liniile majore 3d,

iar **Fig. AI.12** si **AI.13** cele ale Au si U cu liniile de fotoelectroni majore 4f.

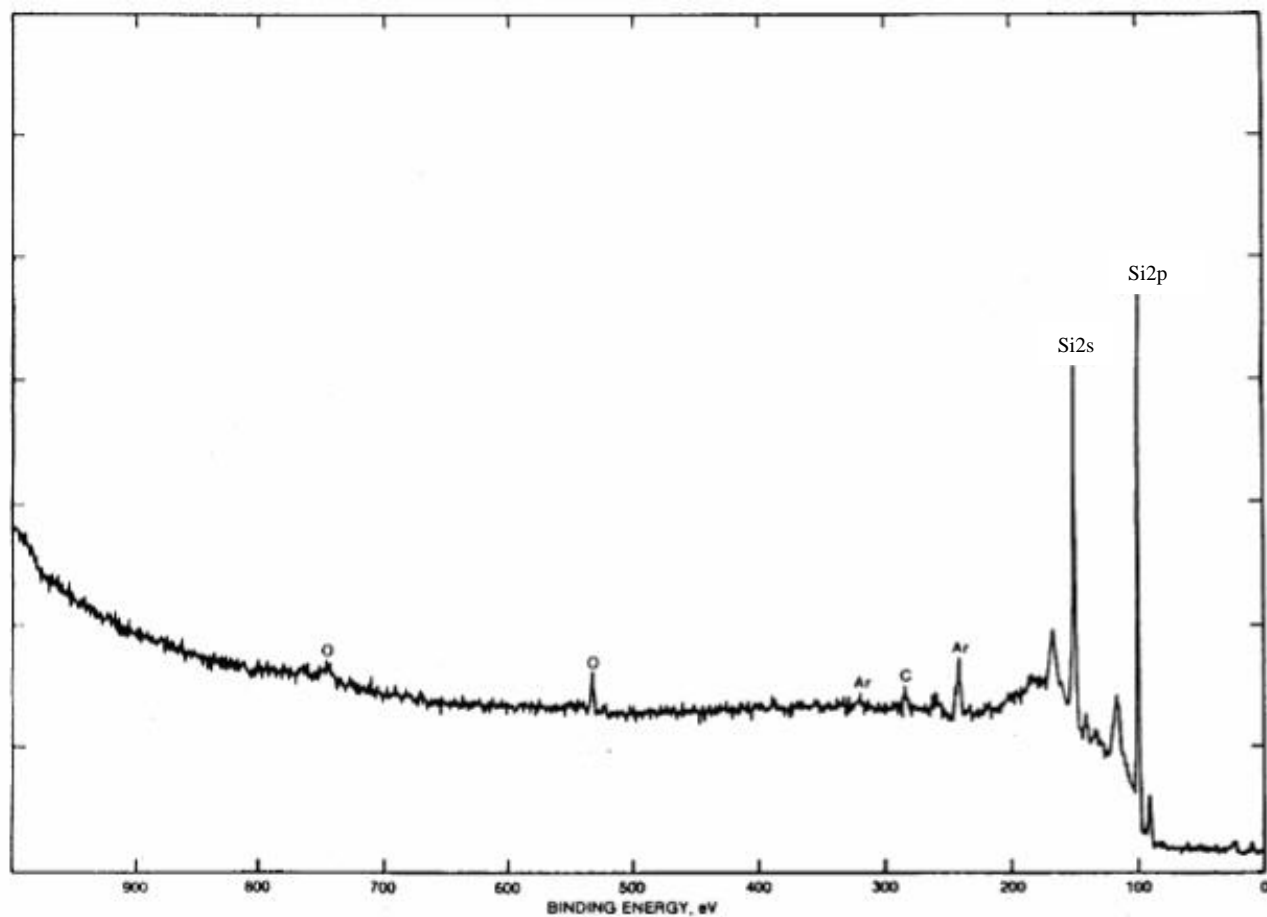
În toate spectrele prezentate liniile majore XPS sunt însoțite de tranzitii Auger proeminente așa cum au fost ele clasificate anterior.



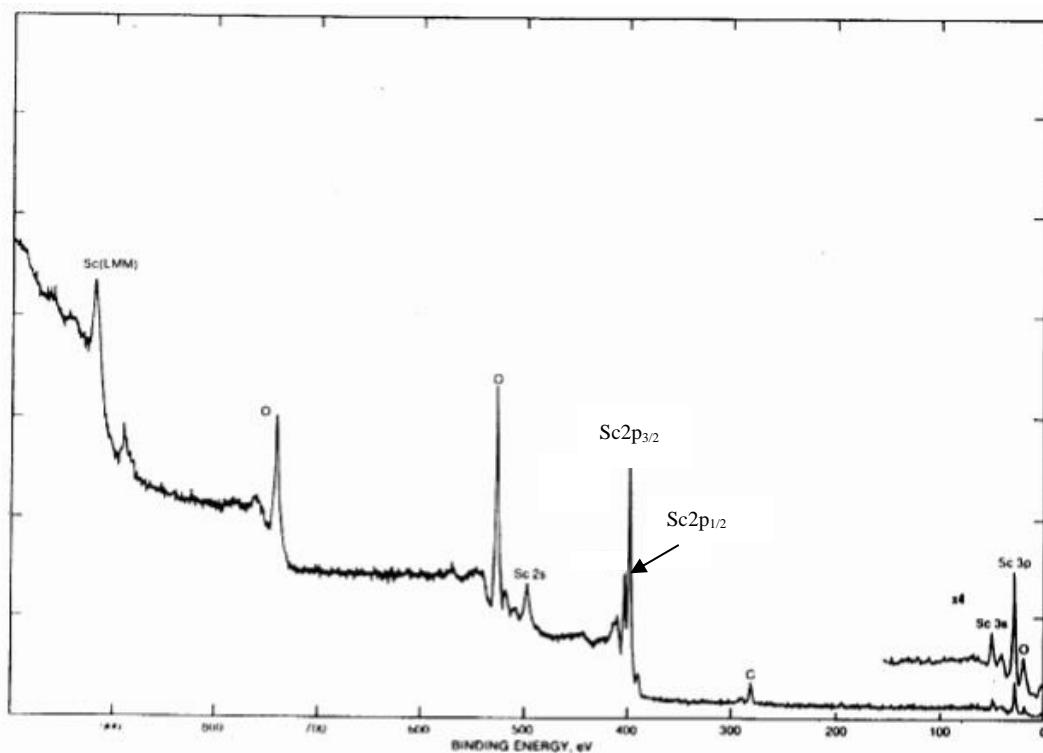
**Fig. A1.5** Spectrul extins XPS al Carbonului în polietilenă (linia majoră 1s)



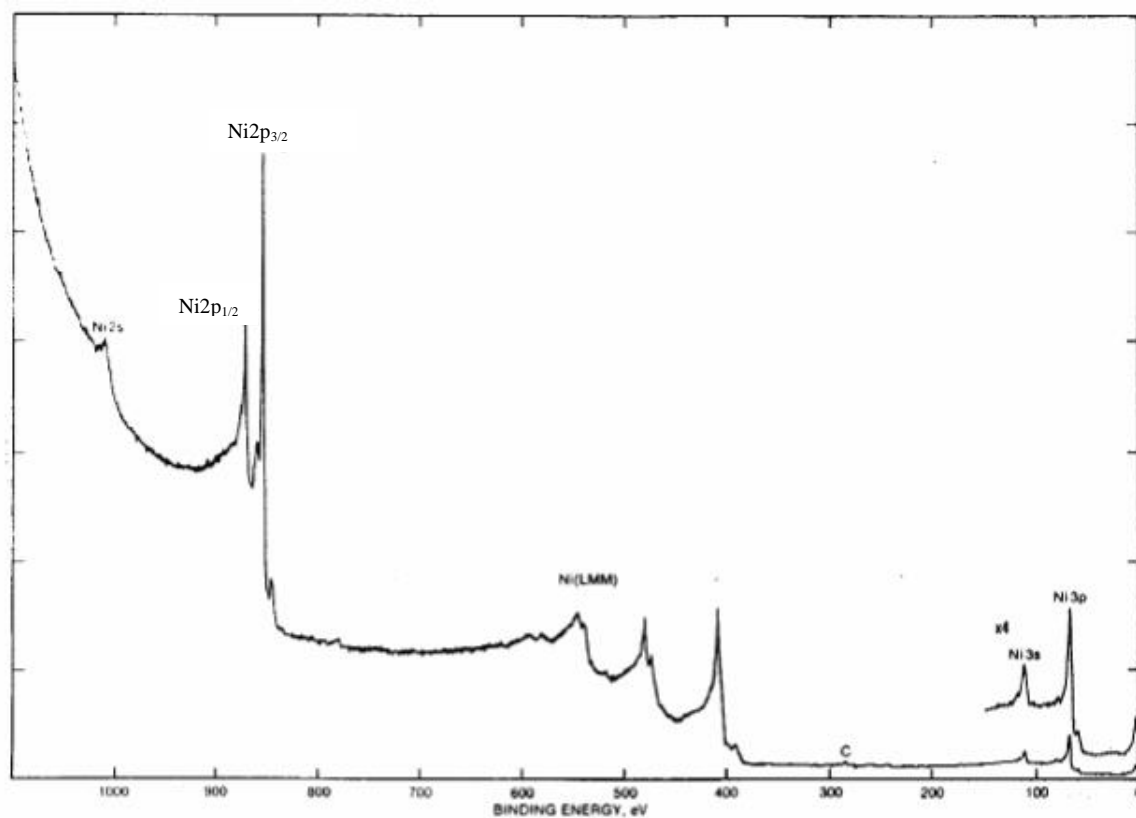
**Fig. A1.6** Spectrul extins XPS al Oxigenului în Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (linia majoră 1s)



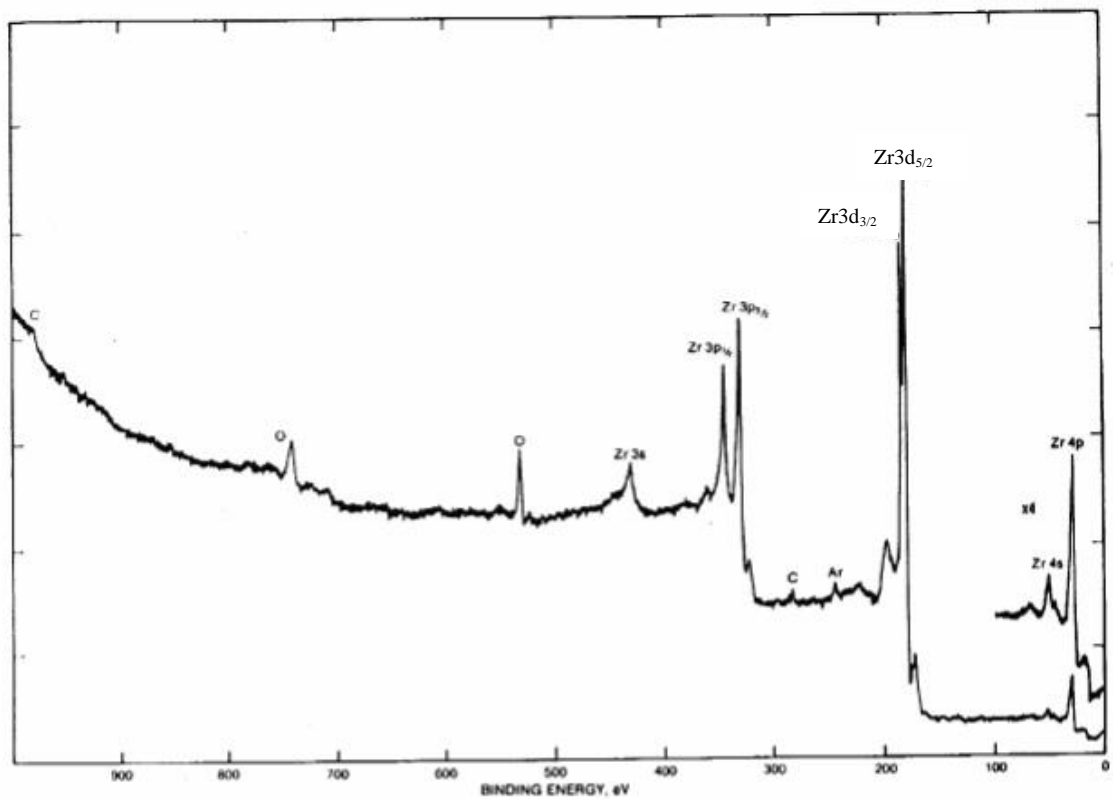
***Fig. A1.7*** Spectrul extins XPS al Siliciului (linii majore 2s, 2p)



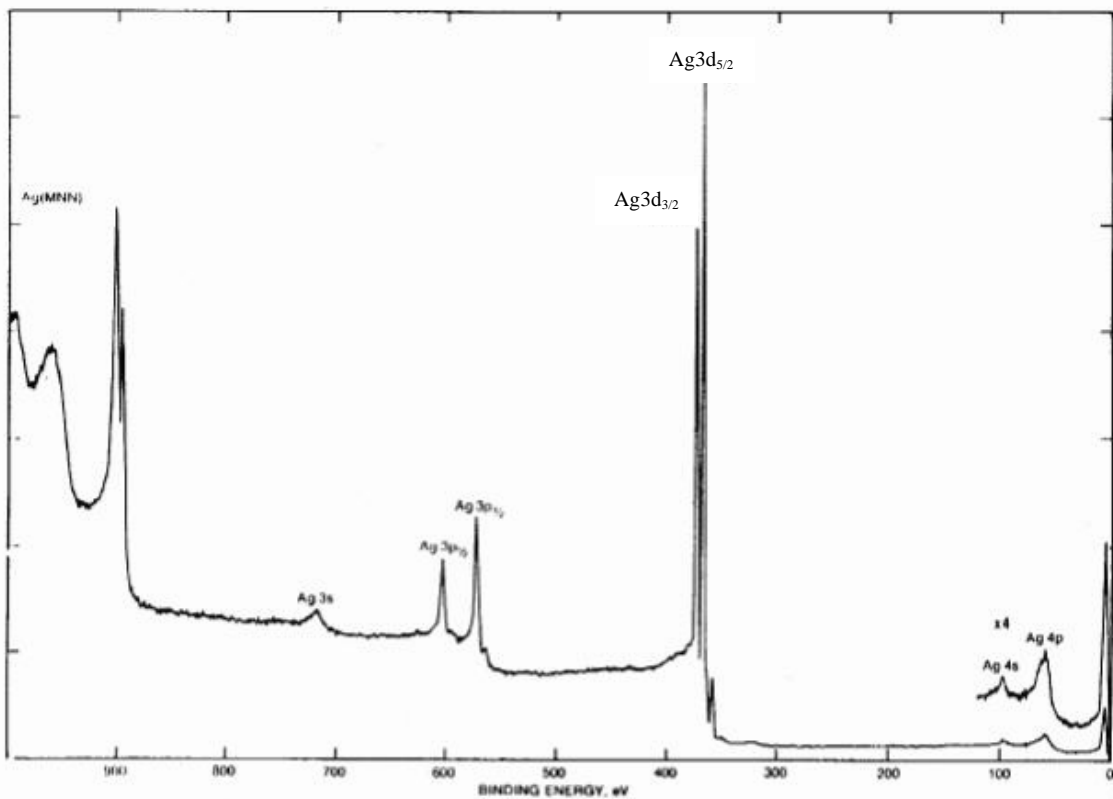
**Fig. A1.8** Spectrul extins XPS al Scandului în  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (linii majore 2p)



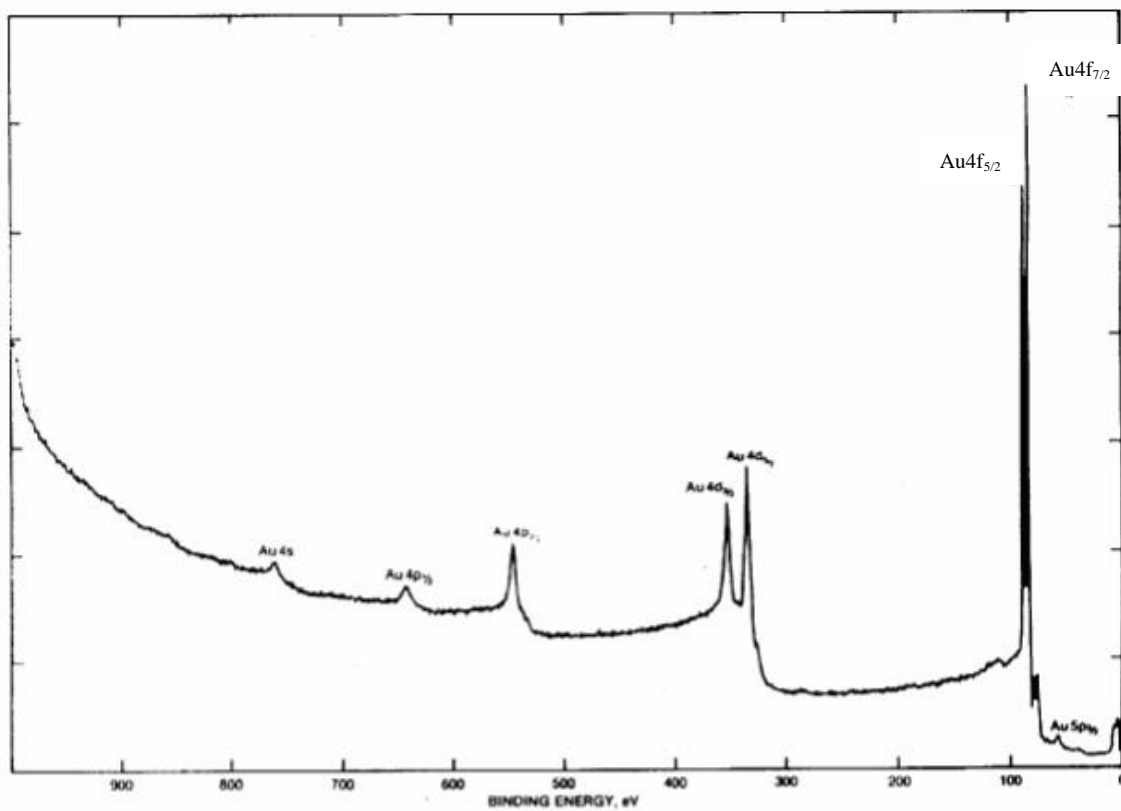
**Fig. A1.9** Spectrul extins XPS al Nichelului (linii majore 2p)



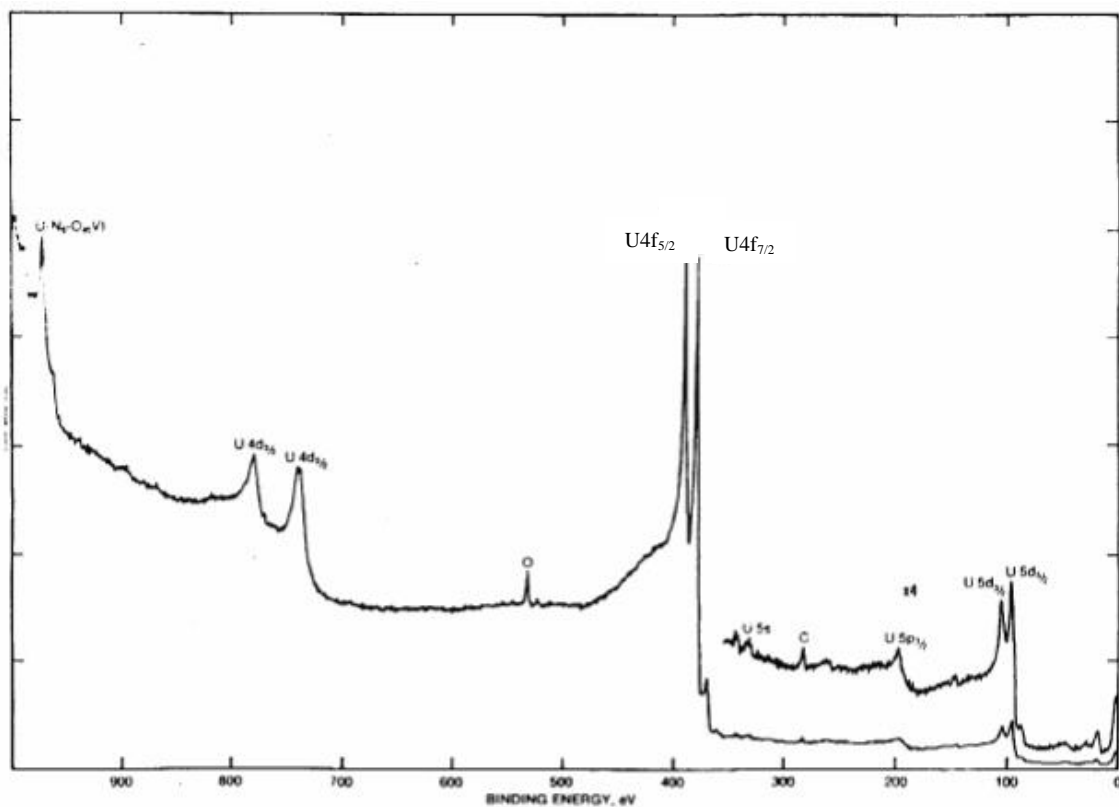
**Fig. A1.10** Spectrul extins XPS al Zirconului (linii majore 3d)



**Fig. A1.11** Spectrul extins XPS al Argintului (linii majore 3d)



**Fig. A1.12** Spectrul extins XPS al Aurului (linii majore 4f)



**Fig. A1.13** Spectrul extins XPS al Uraniului (linii majore 4f)



**Liniile majore + Deplasările chimice (“Chemical shift”) =  
= Structura primară a spectrelor ESCA (XPS)  
= amprenta (“fingerprint”) tuturor elementelor din Sistemul  
Periodic si a compusilor acestora.**

Cele prezentate mai sus fac parte din structura primară a spectrelor de fotoelectroni si electroni Auger, care împreună cu deplasările chimice aduc o informatie foarte solidă si în mare parte satisfăcătoare a probelor supuse analizei.

Totusi, să reamintim faptul că putem considera de asemenea tot o “amprentă” si structura secundară a spectrelor cu structuri shake-up, shake-off, plasmoni de suprafată sau volum, despicarea multiplet si interactia configuratiilor finale.

Amprenta acestor atomi în spectrele ESCA - Auger este dată de valoarea energiilor de legătură ale electronilor ce ocupă nivelele electronice enumerate mai sus. În concluzie, se poate afirma că spectrele ESCA - Auger reprezintă o oglindă fidelă a structurii electronice a elementelor din Sistemul Periodic, iar deplasarea chimică a acestora este rezultatul interactiilor chimice ale speciilor atomice ce modifică această structură a stărilor legate. **Teoretic, în spectrele ESCA - Auger vor putea fi detectate toate speciile atomice din Sistemul Periodic (exceptie Hidrogenul) si toate combinatiile chimice ale acestora.**

În cele de mai sus am făcut o sistematică foarte generală a tranzitiilor majore XPS si a tranzitiilor proeminente Auger asociindu - le cu Perioadele Sistemului Periodic al elementelor pentru a focaliza asupra unor aspecte foarte generale. În cele ce urmează vom prezenta o sistematică mai riguroasă.

Nivelul **1s** este “văzut” în spectrele ESCA la elementele usoare ( **$3 < Z < 13$** )

Tranzitii minore în acest interval de numere atomice sunt liniile 2s si tranzitia Auger  $KL_{23}L_{23}$ .

Prin urmare, principalii contaminanti ai suprafetei C, N, O au linii caracteristice 1s.

Nivelul **2p** (despicat în  $2p_{1/2}$  si  $2p_{3/2}$ ) acoperă plaja  **$13 < Z < 33$** . Aceasta este însă linia XPS proeminentă pentru că în spectrele caracteristice se pot detecta si liniile minore: 2s, 3p,  $L_3M_{23}M_{23}$ ,  $L_3M_{23}V$ ,  $L_3M_{45}M_{45}$ .

Aici întâlnim elementele Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, dar si seria de elemente tranzitionale “3d” de la Sc la Ni trecînd prin Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co precum si elementele Cu, Ga, Ge, As. La ultimele trei elemente se studiază cu deosebire

linia următoare  $3d$ , care reprezintă tranziția proeminentă în plaja  $33 < Z < 58$ . Aici întâlnim elemente precum Se, Sr, Zr, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Ba. Linii minore, care coexistă cu cea principală  $3d$  sunt:  $3p_{3/2}$ ,  $4p$ ,  $4d_{5/2}$ ,  $M_4N_{45}N_{45}$ . Pământurile rare **Ce (Z = 58) - Lu (Z = 71)** se studiază cu deosebire prin tranzițiile proeminente  $3d$  și  $4d$ . Începând cu **Hf (Z = 72)** se impune puternica linie  $4f$  despicată în  $4f_{5/2}$  și  $4f_{7/2}$ . În această serie ( $Z > 72$ ) se află elemente precum: Ta, W, Ir, Pt, Au, Pb, Bi, Th, U. Aceste linii sunt însoțite de cele minore:  $4p_{3/2}$  și  $4d_{5/2}$ . Prin urmare, cu o radiație incidentă de aprox. 1.5 keV detectăm la început ( $Z < 13$ ) nivelul  $1s$  apoi cu creșterea lui  $Z$  acesta “cade” la o energie de legătură  $> 1.5$  keV astfel că va începe detectia nivelului  $2p$  pentru elementele cu  $13 < Z < 33$  s.a.m.d.,  $3d$  și apoi  $4f$ . **Astfel, parcurgând sistemul periodic vom recunoaște în spectrele caracteristice ESCA toate regularitățile spectrelor atomice pentru energii de legătură  $< 1500$  eV.**

**Tranzițiile Auger excitate cu un fascicul de electroni evidentiază aceleași regularități ale structurii nivelelor atomice.** Astfel, la o energie incidentă de 5 keV la elementele ușoare se excită pătura K astfel că prin deja cunoscuta dezexcitare neradiativă se realizează tranziția Auger **KLL (3 < Z < 14)**.

Cu creșterea lui  $Z$  pătura K se “afundă” la energii de legătură din ce în ce mai mari astfel că devine accesibilă ionizării primare pătura L. Apare astfel gruparea de tranziții Auger proeminente **LMM (15 < Z < 40)**.

Analog la elementele mai grele, cele mai intense tranziții Auger sunt în gruparea **MNN (41 < Z < 65)** iar la cele grele, **NOO (Z > 65)**. Se observă că și tranzițiile Auger oglindesc regularitățile schemelor de nivele energetice (de fapt ale modelului în pături al atomului) ale atomilor din, practic, întreg Sistemul Periodic. Exact în aceeași structură și cu aceeași nomenclatură însoțesc picurile caracteristice de fotoelectroni în spectrele XPS așa cum am arătat anterior.

**La ce folosesc** aceste cunostinte de bază și generalizări evidentiate în **Anexă ?**

- Ele reprezintă elemente fundamentale pentru construcția unor baze de date acolo unde ele nu există sau pentru înțelegerea și interpretarea celor existente.
- Cercetătorii și tehnologii implicați în ceea ce, generic putem numi, “știința și tehnologia materialelor” își pot face planuri asupra unor teme de cercetare în

domeniul propriu sau în domenii interdisciplinare fără a mai fi nevoie de fragmentarea tratării Aplicațiilor: nanomateriale, microelectronică, materiale semiconductoare, cataliză, coroziune, metalurgie, biomateriale, etc.

În adevăr, se poate porni de la observația generală că toate elementele din Sistemul Periodic și, teoretic, toate combinațiile lor chimice pot fi detectate pe suprafețe, la interfețe, în straturi subțiri și chiar în volumul materialelor.

Prin urmare, este posibilă o **tratare unitară a Aplicațiilor**.

- Pornind de la regularitățile evidențiate se pot constitui “**puncte de control**” foarte utile pentru procesarea și interpretarea datelor experimentale obținute.
- Ajută la **înțelegerea procesului de standardizare** ce se află într-un continuu progres în cadrul “Comitetului Tehnic 201” (“Surface Chemical Analysis”) al ISO.
- Ajută la constituirea colectivelor de **cercetare interdisciplinară** formate din fizicieni, chimiști, biochimisti, ingineri întrucât se apelează la un limbaj comun.
- Ajută în **procesul de învățămînt** întrucât porneste de la cunoștințe de bază ce se asimilează, în studiul fizicii și chimiei, încă din anii de liceu.

## ANEXA II

**Schită de PROIECT**  
**- cu utilizatori multipli -**

**LABORATOR NATIONAL**

**Analiza suprafețelor, interfețelor  
și straturilor subțiri.**

**- Scurt istoric -**

Metodele spectroscopice de analiză a suprafețelor, interfețelor și straturilor subțiri, între care cele mai proeminente Spectroscopia de Electroni pentru Analize Chimice (ESCA) și Spectroscopia de Electroni Auger (AES), au fost elaborate la începutul anilor '70 în laboratoare consacrate științific din SUA și Europa Occidentală. La mijlocul anilor '70 două colective de cercetători din România: unul la Institutul de Chimie Fizică condus de Dr. Mihail Vass și celălalt la Institutul de Fizică Atomică condus de Prof. George Comsa au început elaborarea unor metode de investigare a suprafețelor din aceeași familie a „spectroscopiei de electroni”, în condiții artizanale folosind instalații confecționate din sticlă. Trebuie subliniat faptul că începutul colectivelor occidentale a fost unul asemănător, dar acolo a urmat un progres rapid astfel încât spre sfârșitul anilor '70 construirea unor echipamente complexe de analiză a suprafețelor, în întregime din metal, a fost preluată de Companii puternice dedicate acestui scop. Motivul a fost acela că imediat după apariția acestor metode, tehnologiile moderne la acea vreme : știința și tehnologia materialelor avansate, microelectronica, industria semiconductorilor, cataliza, coroziunea, industria aeronautică, metalurgia, etc. au intuit corect posibilele aplicații ale acestor metode și au investit masiv în ele. Din acest moment toate legăturile între cercetarea românească în domeniu și cea la vîrf pe plan internațional s-au rupt accentuându-se și izolarea științifică a cercetătorilor.

Cu toate acestea, s-au format cercetători la cele două institute menționate, care au acumulat cunoștințe solide în domeniu ceea ce le-a permis să le valorifice în laboratoare bine echipate din Vest. Să amintim doar cariera strălucită a Prof.

George Comsa, care a ajuns unul dintre leaderii mondiali unanim recunoscuti ai domeniului. Cei 30 de ani ce s-au scurs de atunci au provocat transformări importante în România; unii dintre acesti cercetători ne-au părăsit definitiv, alții au părăsit țara, iar alții s-au pensionat. Au mai rămas extrem de putini cercetători activi în acest domeniu și experienta lor trebuie valorificată pentru a fi transmisă tinerilor cercetători. Acesta este unul din principalele motive pentru care a fost întocmit acest Proiect.

Exceptionala expansiune a domeniului se poate observa pe harta (planiglob) anexată acestui Proiect. Se observă că **toate** națiunile industriale din Nord sunt cel mai bine reprezentate, dar și țările fostului bloc sovietic sunt inserate. Este clar că trebuie făcut pasul decisiv și în România. Actualele proiecte comunitare pentru România privind integrarea în structurile europene constituie un mediu adecvat pentru ca, în sfârșit, acest Proiect ambicios, dar absolut obligatoriu să poată fi realizat.

#### **- Expunere de motive -**

Un mare număr de proprietăți fizico-chimice, mecanice, electrice, magnetice, optice, etc. sunt determinate de "starea suprafețelor" și multe mecanisme de interacție la interfața solid-gaz, solid-lichid și solid-solid au fost elucidate prin studii cu ajutorul unor tehnici și metode noi de investigare a suprafețelor curate și acoperite. O descriere cât mai completă a suprafeței necesită răspunsuri la următoarele întrebări:

1. Ce fel de specii atomice sunt prezente pe suprafață (în primele straturi atomice)?
2. Ce fel de legături chimice realizează aceste specii pe suprafață?
3. Care este structura geometrică și morfologia suprafeței?
4. Care este cinetica reacțiilor chimice pe suprafață?
5. Care este energia de legătură a speciilor adsorbite pe suprafață și cum influențează adsorbția legăturile din primele straturi atomice?
6. Care este distribuția spațială și chimică a speciilor atomice cu adâncimea într-un strat subțire de până la  $1\mu$ ?
7. Care este densitatea stărilor electronice în banda de valență și cum sunt influențate acestea de legăturile chimice?

8. Care sunt constantele optice (dielectrice) ale straturilor de suprafată si cum variază ele cu adâncimea stratului?
9. Care este compozitia si cristalinitatea straturilor de suprafată si de volum?
10. Care este rugozitatea suprafetei?
11. Ce fel de miscări efectuează atomii pe suprafată?

Nu există o singură metodă experimentală care să răspundă la toate aceste întrebări. De aceea, în ultimii ani, se observă o tendință accentuată de a monta pe aceeași instalație mai multe tehnici experimentale **complementare**:

XPS (ESCA), AES, SIMS, UPS, ISS, STM, AFM, etc. (*a se vedea* "Dictionar de acronime" anexat). Cu aceste echipamente foarte complexe se poate lucra în vid ultraînalt ( $10^{-10}$  Torr), dar și la presiuni ridicate (30atm) ("high pressure – low pressure equipment") și într-o plajă de temperaturi de la aceea a azotului lichid (77K) până la  $1000^{\circ}$  C, fasciculele incidente pe tinte fiind radiația electromagnetică (radiația în UV și raze X moi), electroni și ioni.

**Sensibilitatea** metodelor poate atinge ( $10^{-3}$  -  $10^{-4}$ ) dintr-un monostrat putând fi studiate **toate elementele din Sistemul Periodic prezente pe suprafete, la interfete și în straturi subtiri împreună cu compusii lor chimici**. Cu facilitățile pe care le oferă echipamentele de ultimă generație investigarea se poate extinde și la **volumul** unui număr tot mai mare de probe.

Se observă o tendință accentuată de a folosi astfel de metode și tehnici în **domenii interdisciplinare** cu deosebire la interfața fizică-chimie -biologie.

Se constată de asemenea un mare efort de pregătire profesională "la vîrf" a viitorilor specialiști încă din anii studentiei, accesul la programe comunitare adresate studenților ce se pregătesc în fizică, chimie și inginerie, pentru pregătirea licenței, a disertațiilor sau în faza de postdoctorat, etc.

Același efort este dedicat perfecționării continue ("updating") a specialiștilor din diferite domenii în forme foarte variate: cursuri intensive, seminarii, workshop-uri, etc. ca urmare a faptului că astăzi nu se mai face distincție între **procesare și caracterizare** cele două concepte fiind acum unificate.

În adevăr, întrucît structurile procesate astăzi în tot mai multe domenii sunt la scară nanometrică (**nanomaterialele** sunt, de fapt, constituite doar din **suprafete** ajungîndu-se astfel la o miniaturizare extremă și la o uriasă economie de resurse

materiale), microcaracterizarea, cu metodele si tehnicile amintite mai sus, însoteste pas cu pas procesarea.

### Consideratii privind managementul metodelor de analiză a suprafetelor, interfetelor si straturilor subtiri.

Determinarea tuturor elementelor din sistemul periodic si a combinatiilor chimice ale acestora prezente pe suprafete, la interfete si în straturi subtiri (cu posibilităti de măsurare de la  $< \text{nm}$  la  $> \mu\text{m}$ ) este acum si va rămîne de interes în cercetarea si dezvoltarea tuturor domeniilor legate de stiinta si tehnologia materialelor avansate.

*De ce merită să se investească în aceste tehnici si metode?*

- pentru că sunt implicate nu numai în **cercetarea fundamentală, tehnologică si învățămînt**, dar oferă **servicii** unui spectru foarte larg de firme si companii (inclusiv Întreprinderi Mici si Mijlocii – IMM) în ceea ce priveste caracterizarea si controlul proceselor, a calității materialelor si produselor.
- **toate** tipurile de materiale intră sub incidenta acestor metode: metale, izolatori, semiconductori, supraconductori la temperaturi ridicate.
- scala de **dimensiuni** a materialelor investigate este foarte largă: de la dimensiuni de ordinul  $\text{cm}^2$  si grosimi de ordinul  $\mu\text{m}$  la dimensiuni lineare  $< 1\mu\text{m}$  si grosimi de ordinul  $< 1\text{nm}$  (**nanomateriale, nanostructuri si nanotehnologii** :  $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ ).
- prin gruparea metodelor amintite în cadrul **Comitetului tehnic 201 –TC 201** (“Surface Chemical Analysis” – Analiza Chimică a Suprafetelor ) al **ISO** (“International Organization Standardization” – Organizatia Internatională de Standardizare) se face un mare efort de **standardizare** la care suntem chemati să participăm. Acest Comitet format din cei mai buni specialisti din lume în domeniu recomandă tripleta de metode **ESCA- Auger – SIMS** ca fiind gruparea cea mai puternică ce oferă o complementaritate ideală.
- în aceste metode s-a acumulat o imensă **bază de date** ce permite însusirea solidă a domeniului si folosirea cu succes a acestuia pentru rezolvarea unor probleme foarte diferite si în domenii foarte diverse.

- expansiunea acestui domeniu este demonstrată și de dinamica articolelor publicate în principalele reviste de specialitate monitorizate de Institutul de Informare Științifică (**ISI** - SUA). Astfel, în ultimii 5 ani numărul articolelor publicate conținând investigații ESCA - AES depășește 15.000. Dacă se adaugă și metodele complementare : SIMS, SE, STM, AFM se găsește o cifră ce depășește 25.000 publicații. La acestea trebuie adăugat un imens număr de determinări efectuate în laboratoarele Companiilor ce posedă astfel de metode de analiză ca și industriile ce au linii de producție cu tehnologii avansate echipate cu unul sau mai multe “capete de analiză” din familia acestor tehnici.

- metodele se adresează unor domenii interdisciplinare implicând colective mixte formate din fizicieni, chimiști, ingineri, geologi, biochimisti, etc.

- **ecuația costurilor** indică clar de ce este nevoie de o astfel de investiție:

costuri procesare = costuri echipamente caracterizare (20%) + costuri inteligență (80%).

Dacă la aceasta adăugăm, pentru comparație, timpul de viață al unei investiții în echipamente de microcaracterizare (15 – 20 ani) și cel al unei investiții într-o tehnologie de vârf (3 – 5 ani) avem alte argumente în favoarea acestui Proiect.

Ignorarea acestor argumente explică, parțial, motivele prăbusirii în țara noastră a unor domenii în care s-au investit sume importante în anii '60 - '70: industria de semiconductori, microelectronica, cataliza și, în același timp, lipsa de progres a cercetării științifice și tehnologice legate de celelalte domenii amintite anterior dependente de metodele de analiză propuse în acest Proiect.

Apreciem că formarea unor experți în aceste domenii de vârf se întinde pe o perioadă de cel puțin 5 ani în cadrul unor laboratoare bine echipate din Occident.

Se pune **întrebarea**: se poate renunța la o astfel de investiție **autohtonă** și la pregătirea unor specialiști români în speranța că astfel de determinări se pot face în laboratoare din Vest? Răspunsul este categoric **nu!**, din următoarele motive:

- contaminarea probelor la transport face ca analiza să fie total imprecisă.

- fluxul de informații între procesarea unor materiale și caracterizarea lor trebuie să fie, în multe cazuri, continuu și rapid.

- deseori este nevoie de prepararea și caracterizarea unor materiale “in situ” și în același mediu în care a avut loc procesarea (“under the same roof”).



- costuri foarte ridicate ale unor astfel de analize si lipsa de control a acuratetii rezultatelor.

- pierderea continuă de materie cenusie autohtonă stiut fiind faptul că investitia majoră se face, în acest caz, în pregătirea stiintifică de înalt nivel.

Din toate aceste motive si din altele ce vor fi expuse mai departe **recomandăm** să se procedeze **fără întârziere** la constituirea unui **Laborator National** si la achizitionarea unui echipament “multitechnique” ESCA-AES-SIMS-STM.

### **Configuratie si costuri.**

Se poate porni pentru început de la o configuratie mai simplă cuprinzând: Camera de introducere a probelor (“Fast Entry – Lock”), Camera de preparare si Camera de analiză cu o singură tehnică experimentală montată: XPS (ESCA), costul initial estimat fiind de aprox. 800.000 USD. Camera de analiză va fi prevăzută din faza de proiect cu flanse “oarbe” pentru montarea ulterioară a tehnicilor AES, SIMS, STM , SE astfel încît costul final va fi de aproximativ 1.5 milioane USD.

**Structura modulară** foarte versatilă si flexibilă a echipamentelor moderne poate si trebuie să conducă la folosirea cu maximum de eficientă a acestora în prezent, dar si la posibilitatea de “upgrading” în viitor cu costuri minime astfel încît să se **maximizeze** timpul de exploatare la un nivel competitiv.

**Fizicianul suedez Kai Siegbahn, Laureat al Premiului Nobel** în fizică în anul 1981 pentru metoda XPS (ESCA) a spus: “**în mod normal întrebarea care se pune este nu cît costă o astfel de investitie, ci care este pretul plătit în absenta ei?**”

### **Managementul resurselor umane.**

Operarea acestui echipament foarte complex presupune formarea unui grup format din 5 fizicieni (specializati în metodele mentionate), 3 chimisti (specializati în chimie anorganică, organică, analitică si cataliză) 1 inginer electronist (specializat în detectia si procesarea semnalelor electrice mici de ordinul  $\mu V$ ) si 1 tehnician specializat în tehnica vidului ultraînalt.

Atragem atentia că echipamentul trebuie să aibă facilitati de automatizare a achizitiei spectrelor ceea ce face posibil ca el sa poată lucra **24 de ore din 24**

putându-se programa pentru lucru “overnight”. În acest fel randamentul de lucru al acestui echipament și, în consecință, al grupului se maximizează.

Acestui nucleu permanent de specialiști (“permanent positions”) se vor alătura pentru diferite perioade de timp alți fizicieni, chimiști, ingineri, universitari, biochimiști, etc. pentru rezolvarea tematicii ce-i interesează stabilindu-se astfel un dialog continuu și fructuos între colective în domenii multidisciplinare. Se realizează astfel “**ecuația**” cu care lucrează și Occidentul: **minimizarea** numărului de **pozitii permanente** și **maximizarea** numărului de **mobilități**. Aceasta este, de altfel, **soluția ideală** pentru crearea de interfete cu domeniile interesate și înprospătarea continuă a tematicii, ideilor și persoanelor, dar și pentru propagarea rapidă a acestor idei în mediile de cercetare, academice și industriale. Se vor adăuga de asemenea studenți ce-și pregătesc Master-ul și doctoranzi, care vor contribui decisiv la progresul domeniilor în care vor lucra (de asemenea o **soluție** adoptată în Occident cu rezultate excelente).

Toate aceste resurse materiale și umane vor fi **coordonate administrativ** fie de către un **Consiliu de Administratie** format din reprezentanți ai Academiei, managerul Laboratorului National și reprezentanți ai Asociației finanțatorilor, fie va fi cotelat administrativ de către Institutul de Chimie Fizică al Academiei.

O gestionare rațională a timpului de lucru între domeniile candidate: **Cercetare, Educație și Servicii** va conduce la obținerea de **profit** ceea ce va permite întreținerea în condiții optime de lucru a echipamentului.

În acest sens se are în vedere dezvoltarea unei strategii, care să atingă un punct esențial al echipei de lucru: managementul experimentelor incluzând optimizarea **timpului și costului** unei analize (*a se vedea capitolul „Strategia analizelor ESCA – Auger”*).

### **Locul de instalare**

Considerăm că locul ideal de instalare este **Institutul de Chimie Fizică al Academiei** întrucât aici există o **experiență anterioară** acumulată în domeniu, există grupuri puternice în domenii adiacente precum Spectroelipsometria, Cataliza, Electrochimia, Coroziunea, Materiale ceramice și neconventionale, etc. dar și pentru avantajul deloc neglijabil că acesta reprezintă un plasament **central** ușor accesibil tuturor beneficiarilor atât din București cât și din țară. Dezvoltarea

unei rețele de calculatoare cu acces la Internet și toate celelalte facilități realizate deja în cadrul acestui Institut îl fac, în adevăr, un candidat foarte serios. Nu trebuie omis, de asemenea, nici standardul științific impus de Academia Română acestui Institut, ca de altfel tuturor Institutelor sale.

### **Prospectiuni în viitor**

- acest **Laborator National** prezentat de noi în această **Schită de PROIECT** va putea avea inițiativa atragerii de fonduri comunitare fiind un domeniu de vîrf al cercetării, dezvoltării tehnologice și educației.

- va putea contribui la amplificarea legăturilor între industrie, universități și institute de cercetare întrucît este un domeniu tipic interdisciplinar.

-va contribui la diseminarea informației științifice în țara noastră. Propunerea noastră de înființare a unui Laborator National ar putea constitui, prin extrapolare, nucleul pentru crearea unui Centru National de Analize Fizico-Chimice cu experți în domeniile:

- analiza suprafețelor, interfețelor și straturilor subțiri (cu metodele propuse în Schita de Proiect)

- analiza volumelor (XRD, IR, UV-VIS, Activare cu neutroni, Reacții nucleare induse de particule încărcate, RMN, RES, Raman, etc.)

- analize mecanice (elasticitate, duritate, etc.)

- analize de mediu, agricultură, construcții, etc.

Mentionăm că pentru toate domeniile amintite mai sus există încă specialiști și, parțial, resurse materiale, dar ele trebuie gestionate corect în cadrul unui Program National prioritar. Fenomenul globalizării, care își face deja simțită prezența în domeniul cercetării și dezvoltării tehnologice, va deschide piața materiilor prime, a materialelor și tehnologiilor tot mai mult și către economia noastră, iar tinerea sub control a calității și proprietăților acestora reclamă măsuri urgente ca cele expuse în cadrul acestei Schite de PROIECT.

În caz contrar, există riscul ca în țară să intre materii prime și materiale de calitate îndoielnică și care vor conduce, implicit, la produse de proastă calitate ce nu-și vor găsi piete de desfacere, mai ales în perspectiva integrării europene.

Aceste aspecte sunt relevate chiar de **Comunitatea Europeană**, care a înfiintat deja din 1995 Reteaua Europeană a Managerilor si Administratorilor din domeniul Cercetării Stiintifice (**EARMA**). Scopul îl reprezintă reuniunea institutiilor europene de profil la nivelul unei singure **organizatii centrale**, cu foarte strânse conexiuni cu structurile UE, parte componentă a unei bătălii geostrategice a Europei cu SUA si Japonia. În al doilea rînd, EARMA doreste să initieze o foarte largă deschidere spre organisme similare din Europa Centrală si de Est, pornind de la recunoasterea **slăbirii constante** (pînă la cvasidizolvare) a institutelor de cercetare stiintifică, fapt ce a dus la pierderi enorme si adesea desconsiderate de clasa politică, cele de “materie cenusie” prost remunerată si marginalizată social. Afilierea la astfel de institutii si programe comunitare se poate face numai prin constituirea unor proiecte nationale puternice între care si cel pe care noi îl propunem aici. Se recunoaste unanim acum că managementul si activitatea administrativă din domeniul cercetării reprezintă o **valoare adăugată**.

La întrebarea **ESCA (XPS) — AUGER ÎNCOTRO?** răspundem cu cîteva **cuvinte cheie** întîlnite pe parcursul acestei cărți:

- Caracterizarea **suprafetelor, interfetelor, straturilor subtiri** (ARXPS, Depth Profiling) si chiar a **volumelor** (“in situ fracturing”).

- **Standardizare**

- **Nanostructuri si nanotehnologii**

- **Acuratete** în determinări cantitative.

-**Domenii interdisciplinare**.

- Măsurători complementare: **SIMS, RBS, SE, STM, AFM, TEM.....**

- **Radiatie sincrotron**

- Activități în stiinta si tehnologia materialelor aducătoare de **profit**

- Activități în **educatie - cercetare - dezvoltare**

### **Mic dictionar de termeni si acronime.**

adhesive tape - bandă adezivă

alloy - aliaj

altered surface layer - stratul de suprafață modificat

analyser - analizor (de energii)

analysis chamber - camera de analiză

angular effects - efecte unghiulare

annealing - recoacere

aperture - fantă (a spectrometrului)

Argon ion sputtering - erodarea (curățirea, îndepărtarea) cu ioni de Argon

Auger electron energies - energii ale electronilor Auger

Auger parameter - parametrul Auger  
average contamination - contaminare medie  
background subtraction (removal) - scăderea fondului  
backscattering factor - factor de retroîmprăștiere (în AES)  
backscattered electron spectrum - spectrul de electroni retroîmprăștiati  
bake - out - degazare prin încălzire  
band structure - structura de benzi  
beam - fascicul (de electroni, ioni)  
biased grid - grilă la un potential dat  
binding energy - energie de legătură  
binding state - stare legată  
bonded atoms - atomi legați  
breakdown - străpungere  
bremsstrahlung - radiație de frînare  
brightness - strălucire  
bulk - volum  
bulk plasmon - plasmon de volum  
charge neutralization - neutralizarea sarcinii  
charging effect - efect de încărcare  
chemical environment - înconjurare chimică  
chemical etching - curățire (corodare) chimică  
chemical shift - deplasare chimică  
cleavage planes - plane de clivaj  
collisional cascade - cascadă de ciocniri  
Conflat seal - etansare cu flansă tip Conflat  
core level - nivel al miezului atomic (nivel legat)  
cross section - secțiune eficace  
cryogenic pump - pompă criogenică (la temperatura He lichid)  
decay process - proces de dezintegrare  
deflection plates - plăci de deflexie  
derivative spectra - spectre derivate  
detectors - detectori (channeltrons, position sensitive detectors, etc.)

diffusion pump - pompă de difuzie  
dispersive analysers - analizoare dispersive (de tip CMA sau CHA)  
drawback - neajuns, dezavantaj, esec  
elastic peak - picul elastic  
electrical feedthroughs - conexiuni electrice  
electron beam damage - stricăciune produsă de fasciculul de electroni  
electron gun - tun de electroni  
    electron flood gun - tun de electroni de compensare a sarcinii  
electron multiplier - multiplicator de electroni  
electron optics - optică electronică  
electron spectrometer - spectrometru de electroni  
electron retardation - întârzierea electronilor  
electronic shell - pătură electronică  
empty level - nivel neocupat  
energy calibration - calibrare energetică  
energy distribution - distribuție energetică (a electronilor)  
energy resolution - rezoluție energetică  
escape depth - adâncime de scăpare  
exchange interaction - interacție de schimb  
exit aperture / slit - apertură / slit de ieșire  
expectation value - valoarea medie  
fast - entry lock - camera de introducere a probelor  
Fermi level / edge - nivel Fermi  
field emission - emisie în câmp (electric)  
final - state effects - efecte ale stării finale  
fingerprint - amprenta  
to fit the requirements - a îndeplini condițiile  
fitting constraints - constrângeri în fitarea datelor  
flexible bellows - silfoane flexibile  
fracture stage - dispozitiv de sectionare  
flange - flansă  
flat surface - suprafață plană, netedă

focusing of the beam - focalizarea fasciculului  
gasket - garnitură  
gass admission (handling) system - sistem de introducere a gazelor  
gate valve - valvă tip "poartă"  
glass to metal seal - trecere (etansare) sticlă - metal  
grain boundaries - frontierele granulei (domeniului)  
grain boundaries segregation - segregarea la frontierele domeniului  
ground state - stare fundamentală  
heating / cooling stage - suport pentru încălzire / răcire (pentru tratamentul tinte)  
hole - vacantă  
inelastic mean free path (imfp) - drumul liber mediu pînă la prima ciocnire inelastică  
inner / outer radius - raza interioară / exterioară  
insulating surface - suprafață izolatoare  
internal standard - standard intern  
intra / extra atomic relaxation energy - energia de relaxare intra / extra atomică  
ion flux density - densitatea fluxului de ioni  
ionic solids - solide ionice  
ionization cross - section - secțiune eficace de ionizare  
ionization gauge - joja de ionizare  
kinetic energy - energie cinetică  
knife - edge flanges - flanse tip cutit  
lattice - retea  
least squares approach - metoda celor mai mici pătrate  
lifetime - timp de viață  
line broadening - lărgirea liniei spectrale  
lineshape - forma liniei  
magnetic shield - ecranare magnetică  
matrix effects - efecte de matrice  
mesh - sită  
modulation voltage - semnal (potential) de modulare  
molecular solids - solide moleculare  
monolayer - monostrat



multilayer structure - structură multistrat  
multiplet splitting - desplicare multiplet  
objective lens - lentile obiectiv  
orbital angular momentum - momentul unghiular orbital  
organic coating - acoperire organică  
outgassing rate - viteza de degazare  
outermost atom layer - primul monostrat  
overlap - suprapunere  
overlapping spectral features - caracteristici spectrale ce se suprapun  
overlayer - strat de suprafată  
pass energy - energia de trecere  
peak area - aria picului  
peak shape - forma picului  
peak width - lărgimea picului  
penetration depth - adâncimea de penetrare  
plasmon loss - pierdere plasmonică  
potential modulation - modularea potentialului (în spectre diferențiale AES)  
potential well - groapa de potential  
powder sample - probă sub formă de pulbere  
preparation chamber - camera de preparare  
primary electron energy - energia electronului incident  
protective coating - depunere de protecție  
pumping speed - viteza de pompare  
quantification - cuantificarea, determinarea cantitativă (în XPS, AES)  
quantum number - număr cuantic  
radiation shield - protecție la radiație  
radiationless transition - tranziție neradiativă  
rastering of the beam - baleiajul fasciculului  
raw materials - materii prime  
recorder - înregistrator  
reference energy - energie de referință  
relative sensitivity factors - factori relativi de sensibilitate

reliability - încredere  
retarding potential - potential de întârziere (retardare)  
roughness - rugozitate  
sample - proba  
sample handling - manipularea probei  
sample heating - încălzirea probei  
sampling depth - adâncimea ce poate fi detectată  
satellites - sateliti (structuri secundare ce însoțesc tranzitiile proeminente)  
scan - baleiaj, explorare  
scattering process - proces de ciocnire  
screen (to) - a ecrana  
secondary electron emission - emisia de electroni secundari  
shake - off (sattelite) - satelit ce apare în urma ionizării atomului în Banda de Valenta (BV) de către fotoelectronul emis . Rezultă un ion cu două vacante: în pătura interioară și în B.V.  
shake - up (sattelite) - satelit ce apare în urma excitării unui electron din B.V. într-o stare neocupată mai înaltă  
shell - patură (electronică)  
short - range order - ordine locală (pe un domeniu de rază scurtă)  
signal to noise ratio - raport semnal / zgomot  
silicon wafer - placheta de siliciu  
single crystal - monocristal  
spare parts - piese de schimb  
spatial resolution - rezoluție spațială  
specimen surface - suprafața probei  
spectra addition - adunarea spectrelor  
spectra deconvolution - deconvoluția (descompunerea în componente) spectrelor  
spectra display - vizualizarea spectrelor  
spectra smoothing - netezirea spectrelor  
spectra subtraction - scăderea spectrelor  
spherical retarding grids - grile de retardare sferice  
spin - orbit coupling - cuplaj spin - orbită

spot size - mărimea (diametrul) spotului (fasciculului de electroni)

spot - welding - sudura în punct

sputter - depth profiles - profile de adâncime obținute prin erodare (cu ioni de Ar)

sputtering - procedeu de curățire (prin erodare) a suprafețelor și de profilare adâncime cu ioni de Ar

sputtering yield - randamentul de erodare

sputter ion pump - pompa cu pulverizarea ionilor

stainless steel chamber - incinta (camera) din oțel inoxidabil

sticking probability - probabilitate de alipire (trapare)

stray magnetic fields - câmpuri magnetice perturbatoare

subshell - subpatură

surface cleaning - curățirea suprafeței

surface depletion - sărăcirea suprafeței (într-un anumit element, etc.)

surface layer - strat de suprafață

surface / bulk plasmon - plasmon de suprafață / volum

surface roughness - rugozitatea suprafeței

survey - scan (wide scan) - înregistrare pe o plajă energetică largă

synchronous / phase sensitive detector - detector sincron / sensibil la fază (amplificator Lock - In)

synchrotron radiation - radiație sincrotron

take - off angle - unghiul dintre planul suprafeței și fasciculul incident

target - țintă

thickness of the surface layer - grosimea stratului de suprafață

titan sublimation pump - pompă de sublimare cu titan

3d transition metals - metale tranzitionale 3d (de la Sc la Cu)

tunnelling probability - probabilitate de tunelare

twin - anode - anod dual

uncertainty principle - principiul de nedeterminare (Heisenberg)

vacuum annealing - recoacere în vid

valence band - banda de valență

vibrational loss spectrum - spectrul de pierderi vibraționale

X - ray fluorescence yield - randamentul pentru raze X de fluorescență

water cooling - apa de răcire  
wavelength - lungime de undă  
work function - lucrul de extracție  
yield - randament (de electroni Auger, de sputtering, etc.)

### **Acronime**

AES (**A**uger **E**lectron **S**pectroscopy) – Spectroscopia de electroni Auger  
AFM (**A**tomical **F**orce **M**icroscopy) – Microscopia de forță atomică  
APS (**A**ppearance **P**otential **S**pectroscopy) – Spectroscopia potențialelor de prag  
CAT (**C**onstant **A**nalysers **T**ransmission) - Transmisia constantă a analizorului  
CMA (**C**ylindrical **M**irror **A**nalysers) – Analizor lentilă cilindrică  
CHA (**C**oncentric **H**emispherical **A**nalysers) – Analizor semisfere concentrice  
CVD (**C**hemical **V**apor **D**eposition) - Depunere prin vapori chimici  
CRR (**C**onstant **R**elative **R**esolution) - Rezoluție relativă constantă  
CRR (**C**onstant **R**etardation **R**atio) - Raport de întârziere constant  
EDX (**E**nergy **D**ispersiv **X**-Ray) - Dispersia energetică a razelor X  
EELS (**E**lectron **E**nergy **L**oss **S**pectroscopy) – Spectroscopia de electroni cu pierderi energetice  
EPMA (**E**lectron **P**robe **M**icro**A**nalysis) - Microanaliză cu fascicule de electroni  
ESCA (**E**lectron **S**pectroscopy for **C**hemical **A**nalysis) – Spectroscopia de electroni pentru analize chimice  
ESD (**E**lectron **S**timulated **D**esorption) – Desorbția stimulată de electroni  
ESR (**E**lectron **S**pin **R**esonance) - Rezonanța Electronică de Spin  
FAT (**F**ixed **A**nalysers **T**ransmission) - Funcția de transmisie a analizorului fixată

FABMS (**F**ast **A**tom **B**ombardment **M**ass **S**pectrometry) - Spectrometria de masă prin bombardament cu atomi rapizi

FIM (**F**ield **I**on **M**icroscopy) - Microscopia ionică de câmp

FT - IR (**F**ourier **T**ransform **I**nfra - **R**ed) - Infra - rosu cu transformată Fourier

FWHH (**F**ull **W**idth at **H**alf **H**eight) – Lărgimea la semiînăltime

HRAES (**H**igh **R**esolution **A**uger **E**lectron **S**pectroscopy) - Spectroscopia de electroni Auger de înaltă rezoluție

ILS (**I**onization **L**oss **S**pectroscopy) - Spectroscopia de pierderi prin ionizare

INS (**I**on **N**eutralization **S**pectroscopy) - Spectroscopia de neutralizare a ionilor

ISS (**I**on **S**cattering **S**pectroscopy) – Spectroscopia de împrăștiere a ionilor

LDOS (**L**ocal **D**ensity of **S**tates) – Densitatea de stări localizată

LEED (**L**ow **E**lectron **E**nergy **D**iffraction) – Difractia de electroni de joasă energie

LEIS (**L**ow **E**nergy **I**on **S**cattering) - Împrăștierea ionilor de joasă energie

MBE (**M**olecular **B**eam **E**pitaxy) - Epitaxie cu fascicule moleculare

MOS (**M**etal **O**xide **S**emiconductor) - Semiconductor metal - oxid

NMA (**N**uclear **M**icro**A**nalysis) - Microanaliza nucleară

NMR (**N**uclear **M**agnetic **R**esonance) - Rezonanța Magnetică Nucleară

PIXE (**P**roton **I**nduced **X**-**R**ay **E**mission) – Emisia de raze X indusă de protoni

PVD (**P**lasma **V**apour **D**eposition) - Depunere din plasma de vapori

RBS (**R**utherford **B**ack**S**cattering) – Retroîmprăștierea Rutherford

RFA (**R**etarding **F**ield **A**nalyser) – Analizor cu câmp întârziator

RHEED (**R**elected **H**igh **E**nergy **E**lectron **D**iffraction) – Difractia de electroni reflectați de energie înaltă

SAM (**S**econdary **A**uger **M**icroscopy) – Microscopia de electroni secundari Auger

SEM (**S**econdary **E**lectron **M**icroscopy) – Microscopia de electroni secundari

SEXAFS (**S**urface **E**xtended **X**-**R**ay **A**bsorption **F**ine **S**tructure **S**pectroscopy) - Spectroscopia de suprafață a structurii fine extinse de absorbție cu raze X

SNMS (**S**puttered **N**eutral **M**ass **S**pectrometry) - Spectrometria de masă a atomilor neutri.

STM (**S**canning **T**unnelling **M**icroscopy) – Microscopia de tunelare cu baleiaj

TEM (**T**ransmission **E**lectron **M**icroscopy) - Microscopia de electroni prin transmisie

TFA (**T**hin **F**ilm **A**nalysis) - Analiza straturilor subțiri

UHV (**Ultra High Vacuum**) – Vidul ultra - înalt

UPS (**Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy**) – Spectroscopia de fotoelectroni în ultraviolet

XAES (**X-ray excited Auger Electron Spectroscopy**) - Spectroscopia de Electroni Auger prin excitare cu raze X

XPS (**X-ray Photoelectron Spectroscopy**) Spectroscopia de fotoelectroni cu raze X

XRD (**X - Ray Diffraction**) - Difractie cu raze X

## CURRICULUM VITAE (CV 11)

<b>Programul 4 – Parteneriate in domeniile prioritare</b>			<b>Formular A2.2</b>
Directia de cercetare		Tipul proiectului	
Acronimul Propunerii		Numarul alocat la inregistrarea on-line	

**Funcția în cadrul Proiectului:**

1. **Nume:** Osiceanu
2. **Prenume:** Petre
3. **Data și locul nașterii:** 1949-iulie-11, Bals, jud Olt
4. **Cetățenie:** Romana
5. **Stare civilă:** Casatorit – 2 copii
6. **Studii:**

<b>Instituția</b>	Liceul Teoretic Bals	Facultatea de Fizica, Universitatea Bucuresti	Facultatea de Fizica, Universitatea Bucuresti	Institutul de Fizica Atomica Bucuresti-Magurele
Perioada: de la (luna, anul) până la (luna, anul)	Septembrie 1964- Iunie 1967	Septembrie.1967– Iunie1972	Sept.1972- Sept.1973	1978 - 1988
Grade sau diplome obținute	Diploma de bacalaureat	Diploma – fizician Facultatea de Fizica, Universitatea Bucuresti	Diploma – Specializare in Fizica Atomica si Nucleara	Studii doctorat -examene -referate -module si experimente

7. Titlul științific: Doctor in fizica

8. Experiența profesională:

<b>Perioada:</b> de la .....(luna, anul) până la .....(luna, anul)	August1973 – Aprilie 1977	Aprilie1977 -Sept. 1977	Sept.1977-prezent	
<b>Locul:</b>	Bucuresti-Magurele	Pitesti	Bucuresti	
<b>Instituția:</b>	IFA-Institutul de Fizica Atomica Laborator Reactii Nucleare	Institutul de Reactori Nucleari Energetici (IRNE)	Institutul de Chimie Fizica "Ilie Murgulescu" Academia Romana	
<b>Funcția:</b>	Fizician-CS	CS	CS,CSIII, CSII, CSI	
<b>Descriere:</b>	Reactii nucleare induse de neutroni si particule incarcate la Reactorul nuclear,Accele ratoarele Ciclotron si Tandem.	Evaluarea sectiunilor eficace de fisiune a U235 in domeniul neutronilor termici.	Caracterizari fizico-chimice,electrice si magnetice pe materiale oxidice, catalizatori , sisteme catalitice, etc. Investigarea suprafetelor, interfetelor, straturilor subtiri si nanostructurilor prin Spectroscopie de Electroni: XPS,APS,AES.	

--	--	--	--	--

**9. Locul de muncă actual și funcția:** Institutul de Chimie Fizică "Ilie Murgulescu" ,  
Academia Română, Laboratorul de Chimia Suprafetei și Cataliza  
Cercetător Științific Principal I

**10. Vechime la locul de muncă actual: 30ani**

**11. Brevete de invenții:**

**1.** Brevet nr. 100723 / 25.02.1988

**"Procedeu de obtinere a oxizilor micști pe baza de lantanoide"**

L. Patron, S. Ploștinaru, A. Contescu, M. Vass, **P. Osiceanu**, L. Cristea, Cr. Contescu, D. Crisan, N. Stanica, M. Petrascu

**2.** Brevet nr. 92365 / 08.12.1977

**"Procedeu și instalație pentru separarea izotopilor Uraniului"**

M. Petrascu, L. Marinescu, V. Simion, **P. Osiceanu**, Gh. Voiculescu, S. Dobrescu, C. Borcea, A. Buta, M. Petrovici, I. Lazar, I. Brancuși, I. Mihai

**12. Lucrări elaborate și / sau publicate** (se anexează – lista lucrărilor elaborate/publicate trebuie să conțină maxim 5 (cinci) lucrări în domeniul proiectului, relevante pentru activitățile ce urmează să fie desfășurate în cadrul proiectului):

- **13. Membru al asociațiilor profesionale:**

- *in Organisme internaționale:*

- Reprezentantul național în Consiliul Societății Europene de Radiație Sinhrotron(1990-1992)

- Reprezentantul național în IUVSTA – Divizia de Știință Aplicată a Suprafetei(1992-1998)

- Persoana de contact: ISO-TC201"Surface Chemical Analysis"

- *in Organisme naționale:*

- Membru - Societatea Română de Chimie

- Membru - Societatea Română de Cataliza

**14. Limbi străine cunoscute: engleza, franceza**

**15. Alte competențe:**

- **Referent(Reviewer) la Jurnalul "Applied Surface Science" - ELSEVIER**

- **consultant științific** al Asociației Române a Antreprenorilor de Construcții-**ARACO**

**16. Specializări și calificări:**

- **Specializare:** "Synchrotron radiation and applications " sept – oct 1991, ICTP Trieste – Italia

- **Specializare** "Tehnici de investigare a suprafețelor" - aprilie – mai 1992 IMEC – Leuven Belgia și Universitatea Tehnologică Eindhoven - Olanda

- **Specializare și stagiu de lucru** XPS : "Materiale electronice bazate pe Siliciu" aprilie- octombrie 1993 IMEC Leuven – Belgia

- **Specializare și stagiu de lucru** XPS: „Nanostructuri II-VI pentru obținerea de sisteme cuantice cu aplicații în dispozitive de emisie a luminii”

februarie – aprilie 2007 – Institutul de Fizică Solidului , Universitatea Bremen-Germania.

- **Absolvent** al „Cursului de inițiere teoretică și practică în Microscopie Electronică”, București, 19-21 sept. 2005

- **Absolvent** al Cursului "Synthesis , Characterization, and performance of catalytic materials"

Prof. Dr. J.A.Schwartz, University of Syracuse, București, oct-nov 1997



**17. Experiența acumulată (inclusiv experiența managerială) în alte programe/proiecte naționale/internaționale:**

<b>Programul/Proiectul</b>	<b>Funcția</b>	<b>Perioada: de la... până la...</b>
Program DFG (Deutschen Forschungsgemeinschaft)/ Ellipsometric study of the formation of quantum dots, their optical properties and microstructural composition	<b>Cercetator stiintific</b> Investigarea compozitiei microstructurale si a stoichiometriei sistemelor cuantice de tip "quantum wells and quantum dots" prin metoda XPS	<b>2005-2007</b>
<b>Program Tempus</b> Universitatea Politehnica Bucuresti – Centrul Interuniversitar de Microelectronica(IMEC) – Leuven – Belgium	<b>Cercetator stiintific</b> Investigarea suprafetelor, interfetelor si straturilor subtiri a unor materiale electronice: SiO <sub>2</sub> /Si, CoSi <sub>2</sub> , TiSi <sub>2</sub> , GaAs, InAs, Si <sub>0.86</sub> Ge <sub>0.14</sub> / SiO <sub>2</sub> / Si, etc	<b>1992-1993</b>
<b>Proiect CEEEX nr.50</b> Materiale hibride obtinute prin grefarea complexilor metalici pe suporti functionalizati si aplicatiile lor in oxidari biomimetice	<b>Membru colectiv lucru</b>	<b>2006-2008</b>
<b>Proiect CEEEX nr. 267</b> Materiale compozite nanostructurate pentru pilele de combustie cu oxizi solizi active catalitic in procesele de oxidare directa a combustibililor de tip hidrocarbura	<b>Membru colectiv lucru</b>	<b>2006-2008</b>
<b>Proiect CEEEX</b> (acronim <b>FOTONTECH</b> ) Servicii de cercetare stiintifica pentru dezvoltari de tehnologii mixte pentru micro/nano srecturi si sisteme fotonice integrate cu aplicatii in comunicatii	<b>Membru colectiv lucru</b>	<b>2006-2008</b>
<b>Proiect CEEEX</b> (acronim <b>OSTEOSOL</b> ) Studiul acoperirilor sol-gel pentru structuri functionale osteointegratoare	<b>Membru colectiv lucru</b>	<b>2006-2008</b>
<b>Proiect CEEEX</b> (Acronim <b>FEROCER</b> ) Dezvoltarea integrata de concepte si tehnologii noi in domeniul prepararii , caracterizarii, modelarii si aplicatiilor materialelor feroelectrice ceramice micro- si nanostructurate	<b>Membru colectiv lucru</b>	<b>2005-2007</b>

<b>Grant CNCISIS nr. 1276</b> Straturi subtiri multifunctionale pe baza de $TiO_{2-x}N_x$ , preparate prin metoda sol-gel cu aplicatii in protectia mediului inconjurator, optica si microelectronica.	<b>Membru colectiv lucru</b>	<b>2007-2008</b>
<b>Grant Academia Romana</b> Studiul heterostructurilor GaN/InGaN/GaN destinate dispozitivelor optoelectronice de mare eficienta	<b>Membru colectiv lucru</b>	<b>2005-2006</b>
<b>Grant CNCISIS nr. 33084</b> Studiul privind obtinerea si caracterizarea straturilor subtiri nanostructurate de $TiO_2$ si $SiO_2$ depuse prin metoda sol-gel pentru depoluarea apelor contaminate	<b>Membru colectiv lucru</b>	<b>2004-2006</b>
<b>Grant CERES 4-239/2004</b> Proprietati optice, electrice, termochimice si electrocatalitice induse de compozitie si metoda de sinteza a sistemului oxidic ternary $ZrO_2-TiO_2-Y_2O_3$	<b>Membru colectiv lucru</b>	<b>2004-2006</b>

#### 18. Alte mențiuni:

- **Premiul Academiei "N.Teclu"1996 - individual**- pentru grupul de lucrari: **"Compozitia si stoichiometria suprafetelor unor elemente tranzitionale 3d si compusi ai siliciului"**

#### **Predare cursuri post-universitare**

- **"Spectroscopia de electroni in investigarea suprafetelor, interfetelor si straturilor subtiri"**

Universitatea Politehnica Bucuresti si Institutul de Microtehnologie Bucuresti , sept 1992 , nov – dec 1993 **(in cadrul Programului Tempus)**

-**"Analiza fizico-chimica a suprafetelor si straturilor subtiri"** nov 2002

**(in cadrul Programului national MATNANTECH)**

-**"Metode moderne de investigare a suprafetelor, interfetelor si straturilor subtiri"** aprobat de Biroul Prezidiului Academiei Romane**(2007)** si organizat de Institutul de Chimie Fizica „Ilie Murgulescu” Bucuresti si Institutul de Chimie Macromoleculara „Petru Poni” Iasi.

- **Asistenta si suport** pentru studenti doctoranzi in domeniul procesarii, interpretarii si corelarii rezultatelor experimentale obtinute prin metode spectroscopice: XPS, Auger, IR, UV-VIS precum si din masuratori electrice si magnetice (conductivitati electrice, susceptibilitati magnetice).

- **Support si management stiintific** pentru configurarea laboratorului de spectroscopie in cadrul institutului si pentru antamarea unor proiecte de investitii (documentatie, caiete de sarcini, legaturi cu furnizorii, handbook-uri, texte de specialitate recente, abonamente la reviste de specialitate, etc.)

## **Articole, Carti –semnificative**

### **1. P. Osiceanu**

**“Metode de analiza a suprafetelor, interfetelor si straturilor subtiri: XPS(ESCA) – Auger”.**

CARTE in format electronic publicata(octombrie 2007) pe pagina web a Institutului de Chimie Fizica “Ilie Murgulescu” al Academiei [www.icf.ro](http://www.icf.ro)

**2. P. Osiceanu, M. Anastasescu, C. Anastasescu Chr. Trapalis, T. Giannakopoulou, N. Todorova**

**“An XPS study on dopped TiO<sub>2</sub> sol-gel thin films”**

**2007 Int. Semiconductor Conf. Proc. , Oct 15-17 , Sinaia, Romania**

**3.T. Giannakopoulou, N. Todorova, P. Osiceanu, T. Lagoyannis, T. Vaimakis, C. Trapalis**  
**“Description of TiO<sub>2</sub> Thin Films by Optical Dispersion Models”**

**Nanoscience and Nanotechnologies International Workshop Proc.,  
Thesaloniki, Greece , 15-18 July, 2007**

**4. M. Zaharescu, L. Predoana, M. Gartner, M. Anastasescu, L. Todan, P. Osiceanu,**  
**C. Vasiliu, C. Grigorescu, G. Pavelescu**

**“Composition-Structure-Properties Correlation in the SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Sol-Gel Films Obtained with  
Different Precursors”**

**Proceedings of 31<sup>st</sup> International Conference on Advanced Ceramics and Composites, Jan. 21-  
26, Daytona Beach, U.S.A., 2007**

**5.V.Fruth, M.Popa, J.M. Calderon, M.Anghel, D.Berger, M.Gartner, M.Anastasescu, P.Osiceanu and  
M.Zaharescu**

**“Chemical solution deposition and characterization of BiFeO<sub>3</sub> thin films”**

**J. Eur. Ceram. Soc. (2007), doi:10.1016/j.jeuroceramsoc.2007.02.175**

### **6. P. Osiceanu**

**“An XPS study on ion beam induced oxidation of titanium silicide”**

**Appl. Surf. Sci. 253, (2006)381**

**7. B. Mitu, S. Vizireanu, M. Dinescu, V. Părvulescu , P. Osiceanu, S. Somacescu, G. Dinescu**

**“Comparative Properties of Ternary Oxides of ZrO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Obtained  
by Laser Ablation, Magnetron Sputtering and Sol-gel Techniques”**

**Thin Solid Films 515, (2006)6484**

**8. C. Trapalis, C. Kordas, P. Osiceanu, A.Ghita, C.Anastasescu, M.Crisan, M. Zaharescu**

**“Surface stoichiometry and structural properties of copper containing sol-gel SiO<sub>2</sub> films”**

**Plasma Processes and Polymers 3(2006)192**

**9. M.Gartner, A.Ghita, M.Anastasescu, P.Osiceanu, G.Dobrescu, M.Zaharescu, D.Macovei,  
M.Modreanu, C.Trapalis, G.Kordas**

**“The influence of Cu on the morphological and chemical properties of nanostructured TiO<sub>2</sub> films”**

**Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 7( 2005) 401**

**10. P. Osiceanu**

“Metode de analiza a suprafetelor: ESCA – Auger”  
**CARTE, Editie promotionala - Ed. Zecasin(2002)**

**11. P. Osiceanu**

“An angle resolved XPS study on silicon native oxide grown on Si(100) substrate”  
**Rev. Roum. Chim. 47(2002)521**

**12. P. Osiceanu**

“An XPS study of SiGe alloys ion beam oxidation”  
**Rev. Roum. Chim. 43(1998)913**

**13. N. Stanica, P. Osiceanu**

“Density of unoccupied states in some of the 3d elements from appearance potential spectra”  
**Rev. Roum. Chim. 43(1998)399**

**14. O. Buiu, P. Osiceanu, W. Vandervorst, O. Cozar**

“Oxygen – ion beam oxidation of silicon – an ESCA study” - *contributie in CARTEA:*  
**“Surface Oxide Films” (J.A. Bardwell, Editor), PV 96-18, ISBN 1-56677-168-4, ch.29, San Antonio, Texas-USA, 1997**

**15. P. Osiceanu, M. Vass**

“An appearance potential study of vacuum annealed “304” stainless steel surface”  
**Rev. Roum. Chim. 41(1996)883**

**16. P. Osiceanu, M. Vass**

“An appearance potential study of titanium surface, titanium-hydrogen and titanium –oxygen systems”  
**Rev. Roum. Chim. 41(1996)177**

**17. C. Parlog, M. Gartner, P. Osiceanu, V. Teodorescu, F. Moise, and A. Ianculescu**

“Optical and microstructural properties of TiO<sub>2</sub>(Ni<sup>2+</sup>) thin films”  
**Ceramics International 22(1996)95**

**18. B. Brijs, W. De Coster, H. Bender, W. Storm, P. Osiceanu, W. Vandervorst**

“Stoichiometry changes during low energy oxygen bombardment”  
**Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B99(1996)614**

**19. P. Osiceanu, M. Vass**

“Experimental and design parameters of an Appearance Potential Spectrometer”  
**Rom. J. Phys. 40(1995)125**

**20. M. Gartner, P. Osiceanu, B. Popescu, E. Ivanov, M. Vass**

“Composition, stoichiometry and optical properties of tantalum oxide films”  
**Rom. J. Phys. 40(1995)703**

**21. P. Osiceanu, G. Aldica, M. Popescu, L. Patron, S. Plostinaru, P. Spacu**

“A Preliminary Study on the Preparation and Physical Properties of Some High T<sub>c</sub> Superconductors(Y,Tm) – ba – Cu Oxides”  
**Rev. Roum. Chim. 40(1995)845**

**22. B. Brijs, W. De Coster, H. Bender, , P. Osiceanu, J. L. Alay, W. Vandervorst**

“Sputtering phenomena of CoSi<sub>2</sub> under low energy oxygen bombardment”  
**Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B85(1994)306**

23. W. De Coster, B. Brijs, **P. Osiceanu**, J. L. Alay, M. Caymax W. Vandervorst  
“Ion ebeam mixing and oxidation of a Si/Ge – multilayer under oxygen bombardment”  
**Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B85(1994)911**

24. M. Gartner, C. Parlog, **P. Osiceanu**  
“Spectroellipsometric characterization of lanthanides-doped TiO<sub>2</sub> films obtained via sol-gel technique”  
**Thin Solid Films 234(1993)561**

### **Conferinte - semnificative**

1. C. Trapalis, M. Anastasescu, **P. Osiceanu**, M. Gartner, N. Todorova, T. Gianakopoulou,  
“Chemical and structural properties of N doped TiO<sub>2</sub> sol-gel films”  
**15<sup>th</sup> Int. summer school on vacuum, electron and ion technologies**  
**17–21 September 2007, Sozopol, Bulgaria**

2. C. Trapalis, C. Anastasescu, **P. Osiceanu**, A. Szekeres, M. Gartner, M. Zaharescu,  
N. Todorova, T. Gianakopoulou, P. Bolanis  
“A study on optical, microstructural and chemical composition of doped TiO<sub>2</sub> sol-gel films for visible-light photocatalytic applications”  
**15<sup>th</sup> Int. summer school on vacuum, electron and ion technologies**  
**17–21 September 2007, Sozopol, Bulgaria**

3. **P. Osiceanu**, V. Pirvulescu, S. Somacescu, B. Mitu, S. Vizireanu, R. Birjega, M. Dinescu, G. Dinescu and B.L. Su  
“Surface composition and stoichiometry of sensors based on YSZ doped with TiO<sub>2</sub> obtained by chemical and physical methods”  
**International Conference on Molecular Machines and Sensors, 7-9 May, 2007, Shanghai, China**

4. S. Somacescu, V. Pirvulescu, **P. Osiceanu** and B.L. Su  
“Zinc oxide meso-structure obtained by hydrothermal synthesis for detection of NO<sub>x</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> gases”  
**International Conference on Molecular Machines and Sensors, 7-9 May, 2007, Shanghai, China**

5. B. Mitu, S. Vizireanu, M. Dinescu, V. Pârvulescu, **P. Osiceanu**, S. Somacescu, G. Dinescu  
“Comparative Properties of Ternary Oxides of ZrO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Obtained by Laser Ablation, Magnetron Sputtering and Sol-gel Techniques”  
**E-MRS 2006 Spring Meeting, Nice – France, May29 – June2, 2006**

6. V. Fruth, M. Popa, J.M. Calderon, M. Anghel, D. Berger, M. Gartner, M. Anastasescu, **P. Osiceanu** and M. Zaharescu  
“Deposition and characterization of BiFeO<sub>3</sub> thin films”  
**Electroceramics Conference, 18-22 June, 2006, Toledo-Spain**

7. M. Gartner, M. Anastasescu, A. Ghita, **P. Osiceanu**, M. Zaharescu, M. Crisan, A. Barau, L. Predoana, J. Mrazek, V. Matejec, Soong-Hyuck Suh

“Spectroellipsometric characterization of sol-gel hybrid films in the TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> system for sensors applications”

**4<sup>th</sup> Workshop on Ellipsometry, 20-22 February 2006, Berlin Germany**

**8. P. Osiceanu**

“An XPS Study on Ion Beam Induced Oxidation of Titanium Silicide”

**E-MRS 2005 Spring Meeting, Strasbourg - France, May31 - June3, 2005**

**9. C.C. Trapalis, G. Kordas, M. Gartner, P.Osiceanu, A. Ghita, M.Anastasescu, M.Modreanu**

“Surface stoichiometry and optical properties of Copper containing sol-gel films”

**VEIT Summer School, Sunny Beach - Bulgaria, 11-17 Septembrie 2005**

**10. P. Osiceanu**

“A surface and depth profiling analysis of some 3d metal silicides after ion beam oxidation”

**VEIT Summer School, Sunny Beach - Bulgaria, 11-17 Septembrie 2005**

**11. M.Gartner, A.Ghita, M.Anastasescu, P.Osiceanu, G.Dobrescu, M.Zaharescu, D.Macovei, M.Modreanu, C.Trapalis, G.Kordas**

“The influence of Cu on the morphological and chemical properties of nanostructured TiO<sub>2</sub> films”

**E-MRS Spring Meeting, Strasbourg - France, May31 - June3, 2005**

**12. O. Buiu, P. Osiceanu, W. Vandervorst**

“Oxygen – Ion Beam Oxidation of Silicon – An ESCA Study”

**Proc. of the Symposium on Surface Oxide Films 96(1996)143**

**Bardwell JA, Ed. Pennington, Electrochemical Society Inc.**

**13. P. Osiceanu**

“Some quantitative aspects on ESCA – Auger methods”

**A IX-a Conf. De Chimie Fizica, galati, 23-25 sept 1998**

**14. P. Osiceanu**

“Titanium stoichiometry in ion beam oxidation of TiSi<sub>2</sub>”

**Proc. of the 19<sup>th</sup> Annual semic. Conf. , Sinaia, 11-14 oct. 1996**

**15. P. Osiceanu**

“ESCA – Auger: Where to?”

**A VIII-a Conf. De Chimie Fizica, Bucuresti, 25-27 sept. 1996**

## Memoriu de activitate - Osiceanu Petre ,CS-I, ICF- lab 4

In anii de inceput(1973 – 1977) la Institutul de Fizica Atomica - Laboratorul “Reactii nucleare” m-am implicat in analiza materialelor bazata pe reactii nucleare induse de neutroni si particule incarcate in cadrul unor contracte cu Agentia Internationala pentru Energie Nucleara(AIEA) cu sediul la Viena. De asemenea am lucrat in experiente de imbogatire a Uraniului in izotopul fisionabil 235 prin metoda “spraying”.

Incepand din anul 1978 in cadrul Laboratorului “Chimia Suprafetei si Procese Catalitice” din Institutul de Chimie Fizica - Bucuresti am lucrat cu tehnici de caracterizare destinate, cu preponderenta, catalizatorilor industriali si a unor sisteme catalitice de tip Ni/silice, NiCuCr/carbune activ, catalizatori pt depoluare, etc. Preocuparea de baza a fost aceea de a elabora si pune in functiune un spectrometru de electroni care sa lucreze in vid ultraintal pentru investigarea primelor straturi atomice ale suprafetei (dimensiuni nanometrice), realizand un spectrometru de electroni de tip “Appearance Potential Spectrometer” din familia de metode XPS(ESCA), AES, etc., ceea ce a reprezentat domeniul de baza in care mi-am sustinut disertatia.

O sinteza a preocuparilor arata astfel:

- Obtinerea experimentală a vidului în încălț metalice și de sticlă, inclusiv a vidului ultraintal
- Măsurarea și evaluarea calitativă și cantitativă a compoziției fizico-chimice și stoichiometriei suprafețelor, interfețelor și straturilor subțiri prin metode ale spectroscopiei de electroni: Spectroscopia de fotoelectroni cu raze-X (XPS), Spectroscopia de electroni Auger (AES), Spectroscopia potențialelor de prag (APS).
- Lucru în echipă în laboratoare bine echipate (“clean rooms”) din Belgia, Olanda și Germania în domeniul XPS(ESCA) coroborat cu metode de investigare complementare.
- Corelarea și interpretarea rezultatelor obținute din analiza compoziției și stoichiometriei suprafețelor, interfețelor și straturilor subțiri (XPS, UPS, AES, RBS, SIMS), structurii geometrice și morfologiei (XRD, STM, AFM, TEM, SEM, SAM), structurii chimice a straturilor subțiri și volumelor (FTIR, Raman, UV-VIS, Fotoluminiscentă-PL)
- Procesarea și interpretarea, prin metoda deconvoluției teoretice cu constrângeri experimentale, a spectrelor cu distribuție gaussiană, lorentziană sau combinația acestora.
- Măsurarea gradului de reducere la catalizatori prin metoda permeometrului de curent alternativ
- Măsurarea rezistivității supraconductorilor la temperaturi înalte și, mai general, a perovskitelor în intervalul de temperaturi (77-300)K
- Măsurarea conductivității pe materiale mezoporoase folosite ca senzori de gaz și în pile de combustie
- Elaborarea și predarea unor cursuri post-universitare privind tehnicile de investigare a suprafețelor, interfețelor și straturilor subțiri.
- Lucrul în echipă cu chimiști și ingineri în cadrul unor granturi de tip CEEX, CNCSIS, CERES, Academiei
- Diseminarea în țară, ca reprezentant național sau/si persoana de contact, a rezultatelor și recomandărilor unor organizații științifice internaționale ca: Societatea Europeană de Radiație Sincrotron, Divizia de Știința Aplicată a Suprafețelor -IUVSTA, ISO-Technical Committee TC201(“Surface Chemical Analysis”).