

**Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação**

ESPECTROSCOPIA AUGER

Curso: IE 607 – Medidas para Caracterização e Análise de Materiais

Professores: Dr. Furio Damiani e Dr. Peter Jürgen Tatsch

Aluno: Marcus Anibal Pereira

RA: 001127

Maior / 2000

Índice Geral

	Páginas
Prefácio	2
1- Introdução	2
2- O Processo de Emissão de Elétrons Auger	3
3- A Espectroscopia de Elétrons Auger	9
4- Aplicações da Espectroscopia Auger	19
5- Equipamentos Comerciais	24
Referências Bibliográficas	25
Apêndice	26

Prefácio

A espectroscopia de elétrons Auger é uma das várias técnicas de análise de materiais, mais precisamente, no estudo de suas superfícies. As vantagens desta técnica são sua excelente resolução, podendo chegar a algumas camadas atômicas em profundidade e dezenas de nanômetros nas laterais, a difusão da técnica, que conta com uma vasta publicação sobre seu desenvolvimento e aplicação, e sua vasta aplicação, já que todos os elementos acima do Hélio na tabela periódica podem ser detectados pela técnica. O objetivo deste trabalho é dar uma visão geral sobre os princípios básicos envolvidos nesta técnica, bem como o funcionamento do espectrômetro, o procedimento de análise e a interpretação de resultados.

1. Introdução

Em síntese, a espectroscopia Auger, uma das mais difundidas técnicas de estudo de superfícies¹⁻⁶, consiste na análise da energia cinética de elétrons emitidos pela amostra, originários das camadas internas dos átomos (fig.1.1)²⁴. Estes elétrons são emitidos por consequência da de-excitação atômica após o bombardeamento da amostra com elétrons, prótons ou raios x. Os elétrons ejetados são denominados elétrons Auger, em homenagem ao seu descobridor, o professor Pierre Auger, em 1927. O processo de emissão de elétrons Auger é abordado no item 2 do trabalho.

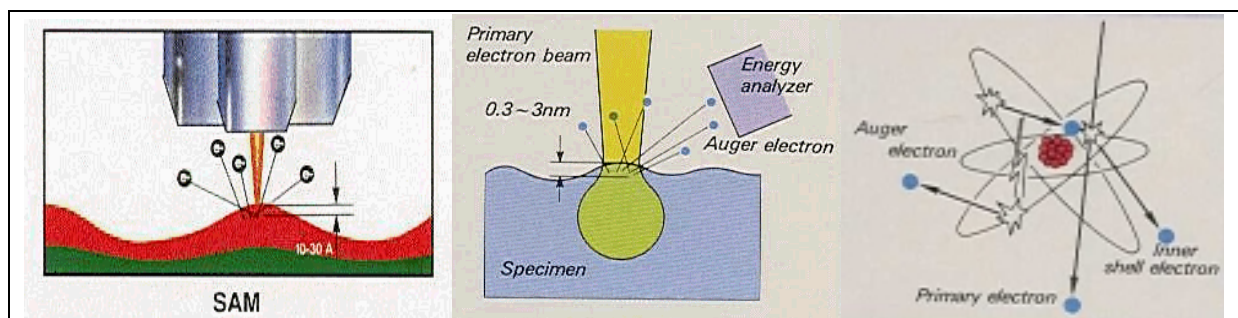


Figura 1.1 Representação do princípio da análise Auger.

A análise de energia dos elétrons Auger não é uma prática simples. O espectro levantado na análise, possui várias características cujas interpretações são discutidas na seção 2.1. Juntamente com os elétrons Auger são emitidos elétrons secundários com uma ampla gama de energia, atuando como ruído na análise. Os elétrons Auger representam pequenos picos no espectro de energia dos elétrons emitidos pela amostra durante a relaxação do estado de excitação de seus átomos (de-excitação). A ênfase destes picos é necessária para a análise mais acurada do espectro, e é abordada na seção 3.2, onde são descritos também os analisadores e as outras partes constituintes dos espectrômetros.

A energia cinética dos elétrons Auger está compreendida na faixa entre 10 e 3000 eV, e o caminho livre médio destes elétrons nos sólidos fica em torno de 0,3 e 3 nm. Por

isto, apenas os elétrons originados nas camadas atômicas mais superficiais chegam a ser emitidos. Podemos perceber então, que os cuidados necessários com a amostra antes e durante a análise são requisitos básicos para que não se cometa o erro de estudar camadas de impurezas depositadas sobre a amostra. A instrumentação necessária é vista na seção 3.3 deste trabalho.

Os ítem 4 e 5 tratam das aplicações e dos equipamentos comerciais para espectroscopia Auger.

1.1. Revisão Histórica ^{7,8,15}

O processo de transição através de elétrons Auger tornou-se conhecido em 1926 através do trabalho de Pierre Auger. Em 1953, Lander observou picos Auger em espectros de elétrons secundários em vários materiais, tendo assim noção da gama de aplicações da espectroscopia de elétrons Auger, que só tornou-se possível em 1967, quando L. A. Harris desenvolveu uma técnica de detecção para os elétrons Auger.

Após Harris^{9,11}, melhorias significativas na técnica de detecção decorreram respectivamente dos seguintes trabalhos:

- Weber e Peria¹⁰, que ainda em 67 desenvolveram o sistema de detecção com grade de retardo que incrementou a sensibilidade da técnica;
- Palmberg, Bohm e Tracy¹² que contribuíram com o desenvolvimento da estrutura do analisador de espelho cilíndrico, que melhorou substancialmente a velocidade e a sensibilidade das medições, abrindo as portas para o amplo espectro de aplicações em AES (Auger Electron Spectroscopy).
- N.C. McDonald, em 1975, contribuiu com o desenvolvimento do sistema de deflexão do feixe, surgindo a microsonda Auger de varredura (Scanning Auger Microscopy-SAM), que possibilita o mapeamento de elementos químicos em uma superfície.

2. O Processo de Emissão de Elétrons AUGER^{13-15,17}

O processo de emissão de elétrons Auger pode ser visualizada na figura 2.1.

A espectroscopia de elétrons Auger envolve a análise das características dos elétrons, chamados de elétrons Auger, que são emitidos de um sólido sem o processo de radiação. Isto é possível através de um feixe de elétrons energéticos que são incididos no átomo no nível do caroço (“core”)²³. Neste caso podemos considerar três mecanismos:

- A ionização do nível do caroço (do átomo da amostra que está sendo analisada);
- A transição Auger sem o processo de radiação;
- A detecção dos elétrons Auger que escapam da amostra para o vácuo.

Para um exemplo didático da técnica de espectroscopia Auger, vamos utilizar um átomo de Berílio (Be) em condição de neutralidade (figura 2.2-a)¹¹. O estado atômico (neutro) do Be será tomado como referência atribuindo-se a ele energia zero. Após a excitação (um elétron é removido do nível k, fig. 2.2.b) a energia correspondente a este estado é igual à energia de ligação do elétron removido (E_k). Neste exemplo, o único mecanismo possível de de-excitação é a emissão de elétron Auger¹⁴, pois as regras de seleção de dipolos proíbem emissões de raios X para transições envolvendo estados de mesmo momento angular (do tipo 2s-1s). A repulsão coulombiana entre os elétrons 2s na presença da lacuna no nível 1s, conduz à transição Auger representada e } 2.2-b, resultando no íon Be^{++} . A energia no estado final, é a soma das energias de ionização dos estados anteriores, denotadas por $E_{L1}(\text{Be}^0)$ e $E_{L1}(\text{Be}^+)$. Assim a energia do elétron emitido é dada por :

$$E_A = E_K - (E_{L1}(\text{Be}^0) - E_{L1}(\text{Be}^+)) \quad 2.1$$

e a transição é indicada por K-L₁-L₁ (esta notação é normalmente utilizada em raios X e é mais detalhada no Apêndice A1).

A transição exemplificada é bastante simples. Nos elementos mais pesados o resultado da relaxação atômica quase nunca é o nível de vácuo, e a estabilização ocorre via seqüência de emissões Auger e raios X, resultando em estado de ionização múltipla.

A fluorescência de raios X e a transição Auger são eventos concorrentes e portanto, probabilisticamente, mutuamente exclusivos. A probabilidade de ocorrência das transições Auger é favorecida para energias de ligação abaixo de 2keV. Esta probabilidade é chamada “yield Auger” (rendimento Auger). Para o exemplo anterior, o yield do processo Auger é unitário ($a=1$), enquanto o yield de emissão de raios x é zero ($w=0$), pois não há possibilidade de haver emissões de raios x.

A expressão 2.1, implica que a energia do elétron Auger é função unívoca dos níveis envolvidos, e portanto cada elemento da tabela periódica possui um conjunto de energias Auger características.

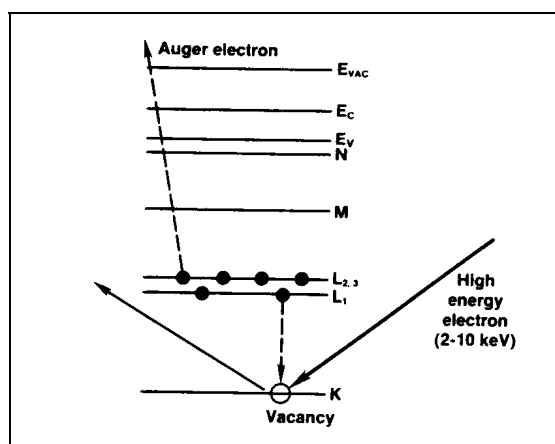


Figura 2.1 - Representação de um processo fundamental na geração de elétrons Auger por bombardeamento de altas energias de elétrons.

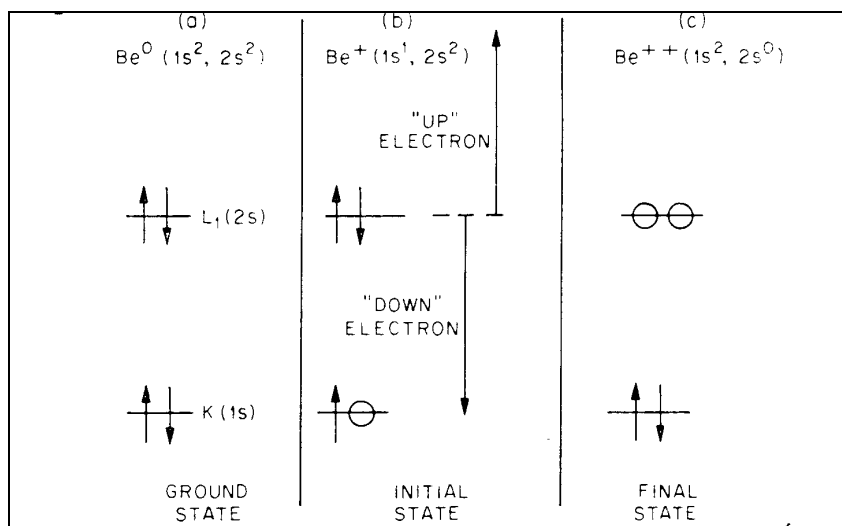


Figura 2.2 Representação de uma transição Auger no Berílio. a) Átomo em estado neutro; b) um elétron do nível $1s$ é removido, um elétron do nível $2s^2$ toma o lugar do anterior, cedendo energia ao seu vizinho, emitido como elétron Auger; c) um íon Be^{++} resulta do processo.

Podemos perceber que pelo menos estados de energia e três elétrons tomam parte do processo, e portanto H, He e átomos de Li isolado não podem gerar elétrons Auger. Nos sólidos, os elétrons de valência são partilhados e as transições Auger do tipo K-V-V ocorrem envolvendo estes elétrons. A energia cinética dos elétrons Auger originados de uma transição entre níveis genéricos W-X-Y, podem ser estimados através da uma relação empírica¹⁵:

$$E_{WXY} = E_W(Z) - 1/2 [E_X(Z) + E_X(Z+1)] - 1/2[E_Y(Z) + E_Y(Z+1)] \quad 2.2$$

onde, $E_w(Z)$ é a energia de ligação do nível w no elemento de número atômico Z , e $E_w(Z+1)$ é o mesmo nível no elemento seguinte na tabela periódica.

Na prática, os cálculos para determinação das energias Auger são bem mais complexos, pois devem ser considerados os esquemas de acoplamento que governam as transições de ionização simples - dupla (campos magnéticos devidos aos spins e momento angular orbital das camadas parcialmente preenchidas, e interações eletrônicas). As transições Auger mais pronunciadas, observadas na AES, são aquelas envolvendo orbitais vizinhos (KLL, LMM, MNN, NOO, MMM e OOO).

Uma expressão mais aceitável fisicamente é¹⁵:

$$E_{XWY} = E_X - E_W - E_Y - F(WY:X) + R_{Xin} + R_{Xex} \quad 2.3$$

onde $F(WY:x)$ é a energia de interação entre as lacunas W e Y no estado final x , e os termos R_x decorrem da interação de elétrons dos orbitais externos e internos no processo de relaxação.

2.1. Avaliação do Espectro AUGER^{14,15,18}

O espectro de elétrons secundários, onde se encontram as emissões Auger, relaciona duas grandezas características das emissões de elétrons: na abcissa temos a energia cinética dos elétrons emitidos (relacionada à "história" deste elétron), enquanto a ordenada está relacionada à quantidade (corrente) de elétrons capturados pelo analisador em cada valor de energia.

Como vimos, a energia de um elétron Auger é função unívoca dos níveis energéticos envolvidos nas transições, e portanto, para cada elemento da tabela periódica, existe um conjunto único de energias correspondente às transições Auger. Para os elementos mais pesados, o número de transições Auger permitidas será bem maior, pois o número de estados atômicos aumenta. Felizmente para AES, as probabilidades de transição favorecem apenas um pequeno número delas, de modo que mesmo o mais pesado dos elementos poderá ser analisado por AES na prática.

A identificação dos picos Auger dentro do espectro de energia dos elétrons secundários, pode ser feita pela comparação das energias dos elétrons detectados da amostra com as energias características de cada elemento, através de tabelas e espectros padrões de energias características para identificação de elementos.

Os elétrons Auger são apenas uma pequena parcela dos elétrons emitidos pela amostra, e aparecem como pequenos picos em meio a uma grande quantidade de ruído no espectro dos elétrons secundários. Isto dificulta a identificação das transições sendo necessária a utilização da forma diferencial do espectro, onde os picos Auger são realçados e o ruído é suprimido. Como exemplo mostramos um espectro de AES de uma amostra de CuInSe_2 na figura 2.3.(a) e (b).

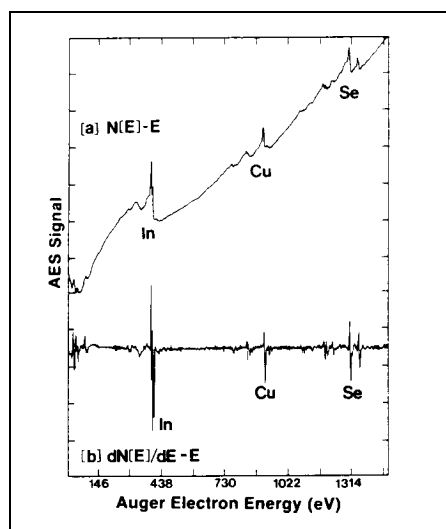


Figura 2.3 Espectro do AES da amostra de CuInSe_2 : (a) Direto ou $N(E)$ vs. espectro E obtido pela técnica “pulse-counting”; (b) Diferenciado ou $dN(E)/dE$ vs. espectro de E obtido pela detecção por “lock-in amplifier”.

No espectro Auger, por convenção, a posição energética do pico Auger é tomada como sua máxima excursão negativa da ordenada. Esta convenção não corresponde na

realidade à posição real dos picos no espectro direto (não diferencial), o que não impede seu uso prático. Para cálculos energéticos detalhados, é utilizado o espectro direto, geralmente obtido com excitação primária por raios X.

2.1.2. Estruturas Características do Espectro AUGER

A figura 2.4¹¹ representa os espectros de energia de elétrons emitidos por uma amostra de Berílio bombardeada por feixes de elétrons primários com energias de 695, 1310, e 1910 eV, onde estão destacadas estruturas típicas:

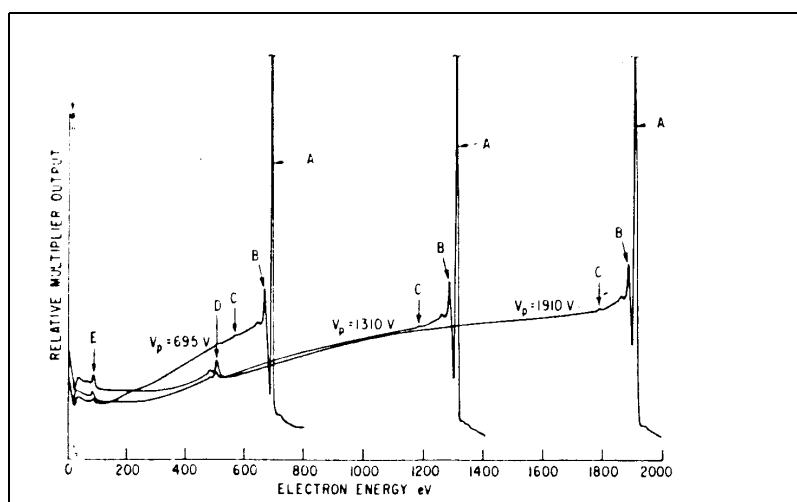


Figura 2.4. Curva de distribuição de energias de elétrons secundários obtidos de uma amostra de Be excitada com feixes de elétrons primários com três energias diferentes.

Elétrons primários que sofrem colisão elástica (sem perda de energia) na amostra, aparecem como picos estreitos e com a maior intensidade do espectro, com abcissa igual a energia do feixe primário. Na figura aparece indicado pela letra (A) no lado direito do espectro. Esta característica pode ser utilizada para a calibração da escala de energia do espectro.

Os elétrons ejetados da amostra após cederem energia aos elétrons de valência, aparecem como pequenos picos (B) com energia ligeiramente inferior à dos elétrons elásticos e espaçados por uma quantidade característica determinada pela frequência de oscilação do plasma. Esta característica é útil na determinação da densidade de elétrons de valência.

Os elétrons primários ejetados da amostra após a ionização da camada K (nível 1s) do Berílio, são representados pelo pequeno pico indicado pela letra (C), ocorrendo sempre a uma distância fixa de (A).

Os picos (D) e (E) indicam elétrons Auger provenientes de Be e O presentes na amostra.

Na figura 2.5¹⁴, observamos o espectro de energia de elétrons secundários emitidos por uma amostra de GaP com as características citadas acima (A,B,C) e a presença de transições Auger características dos elementos Ga,P,S,Ar,C e N.

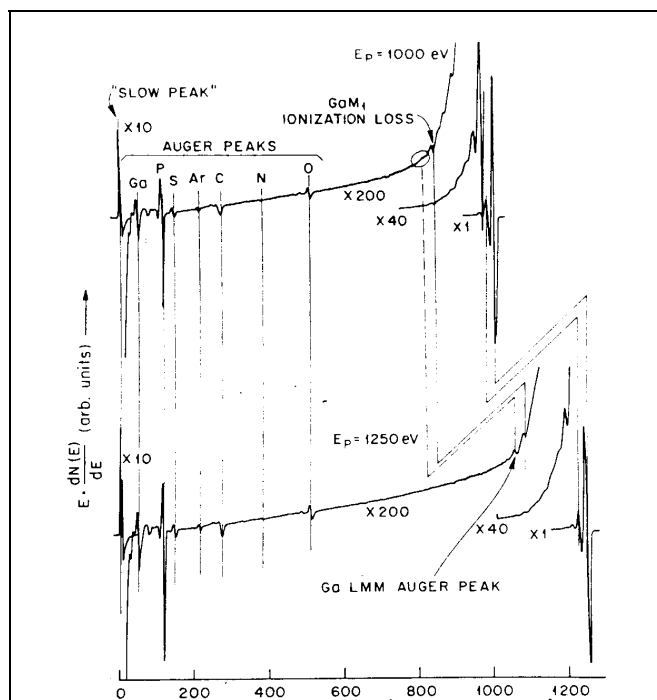


Figura 2.5. Curva de distribuição de energias de elétrons secundários obtidos de uma amostra de GaP excitada com feixes de elétrons com energias de 1000 e 1250eV.

3. A Espectroscopia de Elétrons AUGER

A espectroscopia de elétrons Auger é baseada fundamentalmente em dois aspectos:

- 1- A excitação dos átomos da amostra;
- 2- A análise do espectro de energia dos átomos secundários emitidos pela amostra.

3.1. Excitação da Amostra^{13-15,17}

A importância do modo de excitação da amostra é dado ao fato de que a amplitude de cada raia no espectro de energia dos elétrons Auger é proporcional à taxa de ionização de um dado estado do átomo. Para energias de ligação inferiores a 2 keV, a taxa de

ionização pode ser considerada nula. A corrente total de elétrons Auger (desconsideradas as perdas) é igual à taxa de ionização vezes a carga do elétron.

Além da ionização por feixe de elétrons (a mais empregada na prática), a emissão de elétrons Auger pode ser decorrência da excitação induzida por raios X ou por prótons, embora estes dois métodos venham sendo utilizados apenas como objeto de estudos sem

uma utilização em larga escala. Considerando os objetivos deste trabalho, apenas a excitação por feixe de elétrons primários será abordada.

A razão principal para que a excitação por feixe de elétrons primários tenha se tornado a mais utilizada, é que feixes eletrônicos de alta intensidade podem ser obtidos, e que sua focalização e posicionamento são de relativa simplicidade. A combinação de seções frontais de ionização elevadas e feixes primários de grande intensidade resultam em uma alta sensibilidade e velocidades elevadas de medida. Um inconveniente referente à excitação por elétrons primários, é o elevado número de elétrons secundários de alta energia redifundidos na amostra, e que originam ionizações secundárias, afetando principalmente a análise quantitativa.

Feixes de elétrons podem ser gerados em fontes termiônicas, ou em fontes por emissão de campo.

a) Emissão por Campo: A emissão de elétrons por aplicação de campo elétrico em um material, ocorre devido a redução da barreira de potencial da função trabalho do material, possibilitando o escape de elétrons para o vácuo a temperatura ambiente. Estas barreiras de potencial, nos metais, situam-se na faixa de 4 a 5eV com uma extensão de alguns nanômetros. Portanto a aplicação de um campo elétrico elevado o bastante para anular esta barreira é impraticável. Entretanto, a aplicação de campos elétricos moderados, podem reduzir esta barreira o suficiente para possibilitar um aumento na probabilidade de tunelamento de elétrons para o vácuo, viabilizando a aplicação da técnica na prática.

Para a obtenção de campos mais elevados, o material utilizado como emissor de elétrons é fabricado com uma forma pontiaguda (raio da ponta de aproximadamente 50nm), e um campo eletrostático positivo da ordem de kilovolts é aplicado entre o emissor e o eletrodo de extração. O processo de emissão por campo é representado pela equação de Fowler - Nordheim:

$$J = (1,55 \times 10^{-6} \cdot E^2 / F \cdot \exp[-6,86 \times 10^{-7} \cdot F^{3/2} \cdot T(x) / E]) \text{ A/cm}^2 \quad 3.1$$

onde:

J - densidade de corrente;

E - intensidade do campo;

T(x) - função elíptica de Nordheim;

$x = 3,62 \times 10^{-4} \cdot E^{1/2} \cdot F$;

F - função trabalho do material.

A expressão 3.1 mostra que a densidade de corrente neste caso é fortemente relacionada à função trabalho da superfície emissora. Por isso, na prática, é usual a utilização de cristais orientados com o mínimo da função trabalho na direção da ponta emissora de elétrons. Como veremos na seção 3.3, o sistema é mantido em condição de ultra alto vácuo

(Ultra High Vacuum- UHV). Para o emissor, essa condição é importante pelo fato de que a adsorção de gases pela superfície do material aumenta a função trabalho, reduzindo portanto, a corrente de elétrons emitidos. Para minimizar este problema, antes da utilização do equipamento, a adsorção acumulada é removida submetendo o material a um aquecimento rápido (pulso). O material mais comumente utilizado para este tipo de emissor é o tungstênio, por suportar temperaturas e campos elevados.

b) Emissão Termiônica: É o método mais simples e mais difundido para excitação de amostras com feixe de elétrons. Neste método, o material emissor é simplesmente aquecido até que alguns elétrons possuam energia suficiente para transpor a barreira para o vácuo, de modo que, quanto maior a temperatura maior a emissão termiônica. Neste caso, a densidade de corrente de emissão é representada pela equação de Richardson:

$$J = A(1 - r) \cdot T^2 \cdot \exp(-e \cdot F / kT) \quad \text{A/cm}^2 \quad 3.2$$

onde:

J - densidade de corrente;

A - constante de Richardson, que varia conforme o material (idealmente igual a 120A/cm².deg²);

T - temperatura absoluta;

F - função trabalho.

Os dois mecanismos de emissão de elétrons, apresentam vantagens e desvantagens na prática. Em função da área reduzida, a emissão de elétrons por campo, é concentrada em um ângulo pequeno, e a densidade de corrente por ângulo sólido é bem maior do que para as fontes termiônicas, e por isto as primeiras são conhecidas como fontes de alto brilho, com emissões com ordem de grandeza maiores que 10⁷ A/(cm².SR), em comparação com emissões da ordem de 10⁴ A/(cm².SR) das fontes de filamento de tungstênio. Em contrapartida, as fontes termiônicas são de construção simples, possuem boa reprodutibilidade e possuem uma ampla gama de correntes de emissão.

O posicionamento e focalização do feixe pode ser feito tanto por campo eletrostático como por campo eletromagnético. A última opção tornou-se possível devido as dificuldades na obtenção de bobinas resistentes a temperaturas elevadas sob UHV. A figura 3.1 mostra o esquema de um canhão de elétrons utilizando focalização eletrostática do feixe.

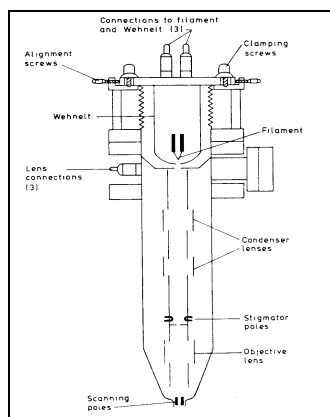


Figura 3.1 Focalização *eletrostática* do feixe de elétrons (fonte termiônica).

A focalização eletromagnética é mostrada na figura 3.2, onde as bobinas de deflexão permanecem completamente isoladas do vácuo, para que o calor seja melhor dissipado. Este sistema é maior em dimensões e peso que o sistema anterior devido aos requisitos de isolamento em alta tensão.

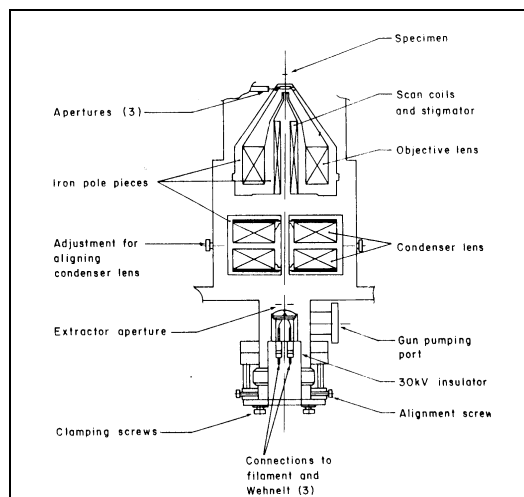


Figura 3.2 Focalização *eletromagnética* do feixe de elétrons(fonte termiônica)

3.2. Analisadores de Energia¹³⁻¹⁷

O segundo componente básico de um espectrômetro Auger é o aparato de medida da energia dos elétrons secundários emitidos pela amostra - o analisador.

A medição da energia (velocidade) dos elétrons secundários emitidos por uma amostra, é o coração de um espectrômetro.

Devido aos baixos valores das energias cinéticas dos elétrons secundários e pelo fato de que os campos magnéticos não são facilmente produzidos em UHV, os analisadores de elétrons Auger em geral são do tipo eletrostático. Os dois principais tipos de analisadores empregados em espectroscopia Auger são o Analisador de espelho cilíndrico (Cylindrical Mirror Analyser - CMA) e o Analisador com Retardo de Campo (Retarding Field Analyser - RFA).

O CMA é do tipo dispersivo, ou seja, os elétrons são defletidos pelo campo elétrico conforme o valor de sua energia cinética. No RFA, um potencial de retardo é imposto frente ao coletor, permitindo apenas que os elétrons com energias maiores que a barreira potencial atinjam o coletor.

A resolução de energia de um analisador pode ser definida de dois modos. A resolução absoluta é definida como a largura total correspondente à metade da altura do pico observado. A resolução relativa, por sua vez, é definida por:

$$R = (E - E_0) / E_0 \quad 3.3$$

onde: E_0 é a energia cinética na posição do pico.

É comum o uso da recíproca de R, chamada potência resolvida. Nota-se que a resolução absoluta independe da posição do pico no espectro, enquanto a resolução relativa é definida para uma dada energia cinética. Na espectroscopia Auger a largura dos picos no espectro são independentes da fonte primária e, portanto, os requisitos de resolução são ditados pelo próprio espectro Auger. Na prática, é desejável alta sensibilidade nas energias mais elevadas (>1000 eV) e alta resolução absoluta nas energias inferiores (<150 eV), o que é realizado mantendo-se a resolução relativa constante (valores típicos da ordem de 4×10^{-3}).

3.2.1 O Analisador de Espelho Cilíndrico

O CMA consiste basicamente de dois cilindros metálicos com raios r_1 (interno) e r_2 (externo), coaxialmente posicionados. O cilindro interno possui potencial nulo (terra) e nele existem dois conjuntos de aberturas cilíndricas, um na entrada e outro no final. Ao cilindro externo é aplicado um potencial negativo de controle $-V$. Desta forma, um campo eletrostático é estabelecido entre as duas superfícies e os elétrons que ingressam no analisador nas proximidades do seu eixo de simetria, tendem a ser defletidos através das duas aberturas conforme mostra a figura 3.3. Sendo $-V$ tensão de controle aplicada ao cilindro externo, apenas os elétrons dotados de energia eV são focalizados através das aberturas deste cilindro.

Podemos perceber que, em contraste ao analisador de retardo de campo (item 3.2.2), onde todos elétrons com energia suficiente para transpor a barreira de retardo são capturados, no CMA apenas os elétrons com energias próximas a eV são analisados para esta tensão de controle. Disto resulta que a relação sinal/ruído do CMA excede a do RFA por um fator de até 100.

Os CMAs podem ser construídos para diversos ângulos de entrada, mas particularmente, um ângulo de $42^{\circ} 20'$ oferece uma dependência de 2ª ordem da distância focal em relação à variação do ângulo de entrada¹⁶.

A fotografia de um CMA comercial é mostrada na figura 3.4.

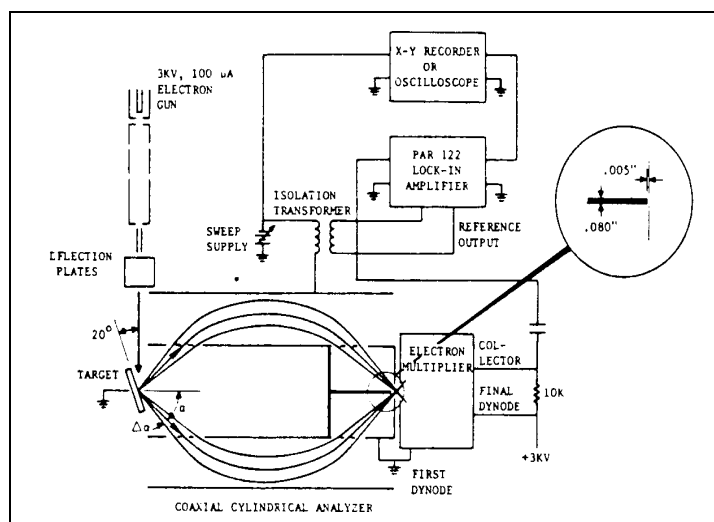


Figura 3.3: Esquema de um CMA

O CMA possui uma relação direta entre a corrente de elétrons coletados e a energia destes elétrons:

$$I_c = I_p \cdot k \cdot E \cdot N(E) \quad 3.4$$

onde:

I_p - corrente do feixe primário;

k - fator geométrico.

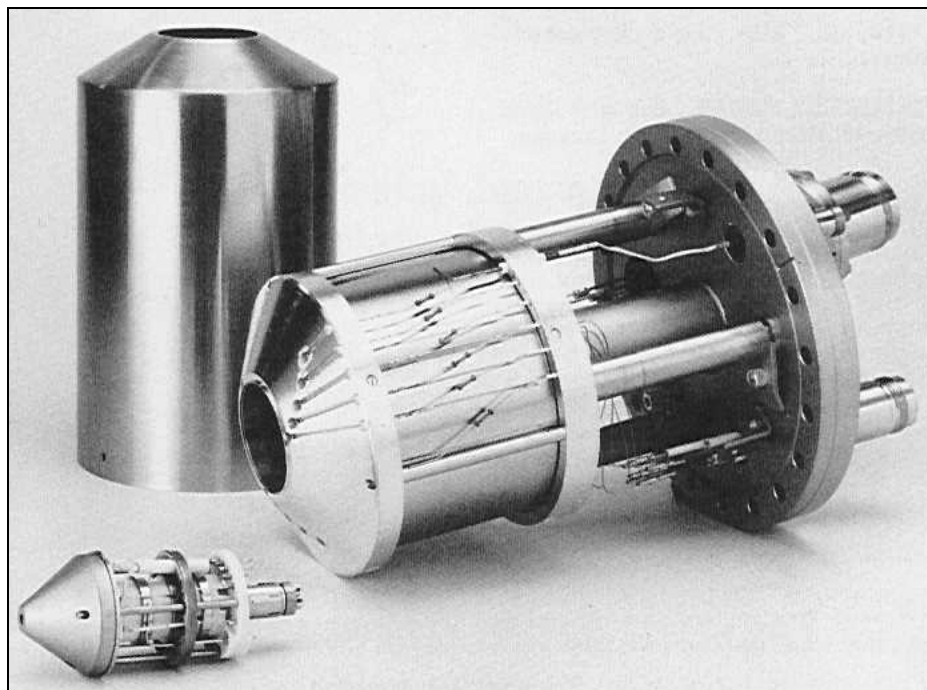


Figura 3.4: Fotografia de um CMA

Esta relação linear entre corrente e energia de passagem proporciona uma resolução relativa constante ao longo do espectro. Para obtenção do espectro derivativo se faz necessária a modulação do feixe primário por uma função senoidal e a detecção síncrona dos secundários. Consideremos a expansão de 3.4 em série de Taylor em torno da energia E_0 :

$$I_c(E) - I_c(E_0) = I_p \cdot k \cdot (E_0 \cdot \frac{dN(E)}{dE} \Big|_{E_0}) \cdot (E - E_0) + \dots \quad 3.5$$

O sinal detectado tem a forma:

$$I_c(\omega, E) = k \cdot I_p \cdot (E \frac{dN(E)}{dE} + N(E)) \quad 3.6$$

pois apenas as componentes de frequência ω são utilizadas.

3.2.2. O Analisador com Retardo de Campo

Pela baixa resolução em relação ao CMA, o RFA é atualmente pouco utilizado nas aplicações gerais de Auger. Entretanto, este tipo de analisador foi utilizado nas experiências que proporcionaram à espectroscopia Auger sua difusão atual.

A figura 3.5 mostra de maneira simplificada o funcionamento do RFA.

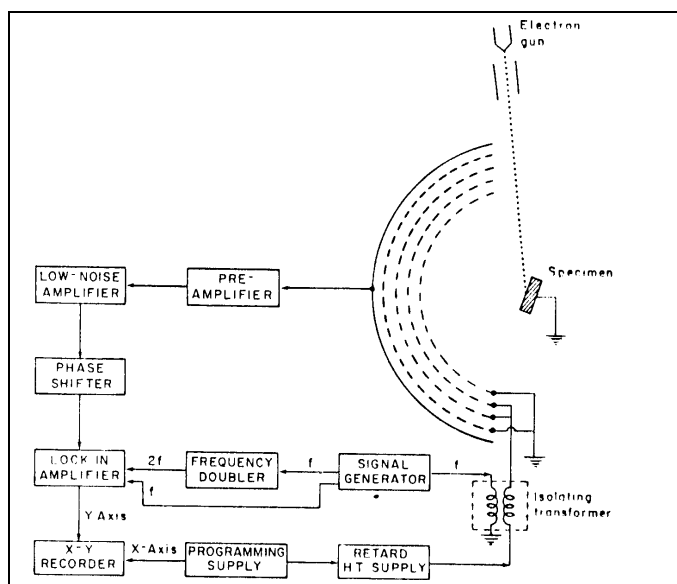


Figura 3.5: Esquema de um RFA.

Conforme mostra o esquema, um feixe de elétrons incide normal à superfície de análise e os elétrons secundários são emitidos radiais à fonte na região livre de campo elétrico entre a amostra e a grade 1. Os elétrons cujas energias são inferiores a E_p , são capturados pela placa interna, cujo potencial E é mantido próximo a E_p (energia dos elétrons primários). Se a corrente de coletor I_c for medida como função da tensão de retardo E , a relação de I_c com a distribuição de energia dos elétrons coletados será dada por:

$$I_c(E) = I_p \int_E^{E_p} N(E) dE \quad 3.7$$

Em 1967 Palmberg, Scheiber e Tharp, reconheceram independentemente que a distribuição de energia $N(E)$ poderia ser obtida através da diferenciação de $I_c(E)$.

Considerando uma corrente de elétrons $I_c(E_0)$ para uma dada energia de retardo E_0 , a variação de $I_c(E)$ decorrente de variações em torno de E_0 , é dada pela expansão em série de Taylor em torno de E_0 ,

$$I_c(E) = I_c(E_0) + \left. \frac{dI_c}{dE} \right|_{E=E_0} (E-E_0) + \left. \frac{d^2I_c}{dE^2} \right|_{E=E_0} \frac{(E-E_0)^2}{2!} + \dots \quad 3.8$$

Que substituindo em 3.7, teremos:

$$I_c(E) = I_c(E_0) + I_p N(E_0) (E-E_0) + I_p \left. \frac{dN(E)}{dE} \right|_{E=E_0} \frac{(E-E_0)^2}{2!} + \dots \quad 3.9$$

A distribuição de energia $N(E_0)$, pode ser obtida modulando E com um sinal $E-E_0=k.\text{sen}(wt)$, e medindo a componente $I_c(E)$ na frequência w . Esta componente será $-kI_pN(E_0)$ para tensões de modulação suficientemente pequenas. O terceiro termo da equação fornece meios para a determinação de $dN(E)/dE$ utilizando um RFA.

$$I_c(2w) = -1/4.k^2.I_p.dN(E)/dE|_{E=E_0} \quad 3.10$$

Na prática a tensão de modulação é superposta a E por um transformador de isolamento, alimentado por um oscilador. A segunda harmônica do oscilador (obtida através de retificação da fundamental) é usada como referência para o amplificador lock-in para a recepção síncrona da componente de frequência $2w$.

3.2.3. O Analisador MAC ²⁷

O analisador MAC é um arranjo que combina campo esférico de retardo e campo cilíndrico de dispersão, proporcionando uma característica de alta transmissividade e alta resolução. O esquema do MAC é mostrado na figura 3.6.

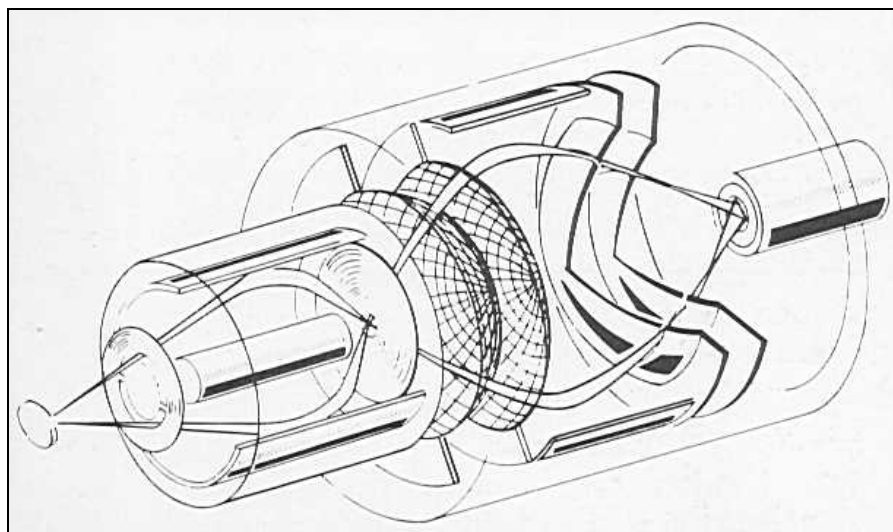


Figura 3.6: Esquema de um analisador tipo MAC

3.3 Considerações Sobre Instrumentação ^{14,15,23}

A análise de uma amostra por espectroscopia, inclui toda a instrumentação necessária para que ocorra a análise dos elétrons. Por isso, devemos considerar alguns

aspectos instrumentais de suporte necessários para que o processo fundamental de análise seja confiável. Alguns dos principais requisitos de instrumentação são:

1) Condição de Ultra Alto Vácuo (UHV)

Existem duas razões básicas pelas quais a análise de uma amostra por espectroscopia Auger deve ocorrer sob UHV:

1a) Os elétrons emitidos pela amostra devem sofrer o menor número de colisões possível com moléculas de gás até atingir o analisador, para que não sejam espalhados e perdidos para análise. Isto é, o caminho médio livre deve ser bem maior do que as distâncias percorridas pelos elétrons Auger no espectrômetro.

2a) A análise Auger é sensível à superfície e portanto a amostra deve estar livre de contaminações superficiais. A principal fonte de contaminações é a presença de gases residuais não eliminados pelo sistema de vácuo. Considerando que uma monocamada de gás pode acumular na superfície em 1,5s a uma pressão de 10^{-6} torr em temperatura ambiente, e considerarmos ainda que uma camada não superior a 0,05 camada atômica pode acumular num espaço de 30 min, podemos compreender o porque da utilizações de níveis de vácuo de até 10^{-11} torr.

2) Preparação da Amostra

Na preparação da amostra para espectroscopia podemos incluir a preparação fora do espectrômetro, a inserção da amostra no espectrômetro e o posicionamento para subsequente preparação *in vácuo* necessária.

a) Preparação Fora do Sistema de Vácuo: A preparação da amostra antes de sua inserção no sistema de vácuo do espectrômetro, começa com a montagem da amostra em uma sonda ou em um manipulador, de maneira que a superfície a ser analisada seja apresentada com uma contaminação mínima. Por isso, alguns cuidados contra a contaminação da amostra devem ser tomados, tais como: uso de luvas para evitar contato da pele com a amostra ou qualquer outro componente levado ao vácuo junto com a amostra, limpeza de todo equipamento utilizado para manipular a amostra (mantidos preferencialmente em sala limpa), dentre outros que já são atualmente usados habitualmente em laboratórios de microeletrônica.

b) Inserção da Amostra no Espectrômetro: Nos primeiros espectrômetros Auger, a etapa de inserção da amostra no espectrômetro consumia uma parcela de tempo considerável da análise, visto que a pressão na câmara de análise era reduzida à pressão atmosférica e o manipulador inserido na câmara, para que então a câmara fosse recolocada e levada novamente à condição de UHV.

Os sistemas atuais empregam sistemas de transferência que variam conforme o fabricante.

A figura 3.7 ilustra a seqüência de inserção da amostra num espectrômetro comercial. O sistema mostrado utiliza uma câmara de inserção com vácuo intermediário. A

amostra é colocada nesta câmara após a pré-evacuação. Uma válvula entre as câmaras de inserção e de análise é aberta com um mínimo de perturbação do UHV quando a amostra é levada para a câmara de análise. A seqüência de operação das válvulas é coordenado por um sistema de comando por microprocessador.

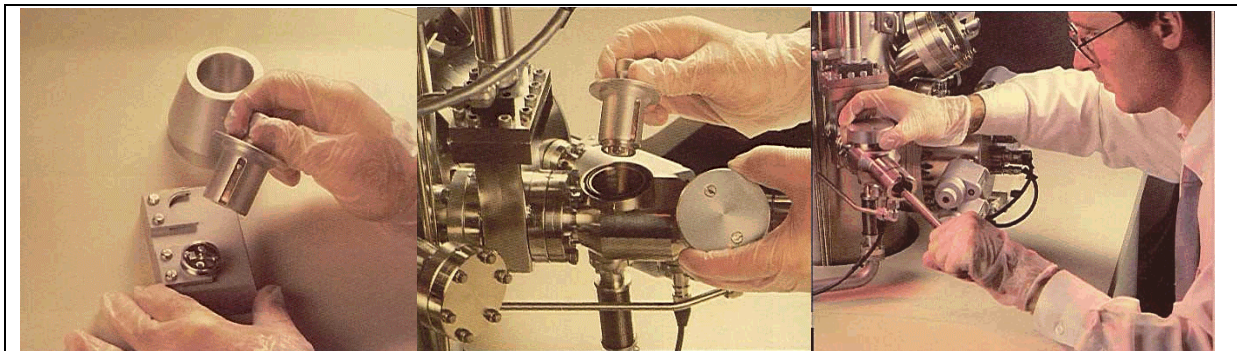


Figura 3.7: Seqüência de inserção da amostra no espectrômetro.

4. Aplicações da Espectroscopia AUGER 15,17,21-27

As aplicações da espectroscopia Auger são inúmeras. Uma das mais importantes é sua utilização para obtenção da distribuição dos elementos na superfície da amostra - a Microscopia de Varredura Auger (Scanning Auger Microscopy). Em microeletrônica, a espectroscopia Auger tornou-se uma importante ferramenta na análise de falhas e na avaliação e melhoria dos processos.

4.1. Aplicação da Espectroscopia Auger para Estudo de Contato Ohmico

Como aplicação da técnica de espectroscopia Auger vamos detalhar um trabalho sobre contato ohmico²². A amostra foi obtida pela deposição numa evaporadora de filmes de Au (10nm) / Zn (10nm) / Au (80nm) sobre um substrato de p-GaSb. A figura 4.1 mostra a amostra que foi tratada num forno RTA – Rapid Thermal Alloying – (300°C / 15nm.) e analisada pelo processo de espectroscopia Auger. Os autores deste trabalho constataram a presença de quantidades reduzidas de Ga no filme metálico e na superfície da amostra.

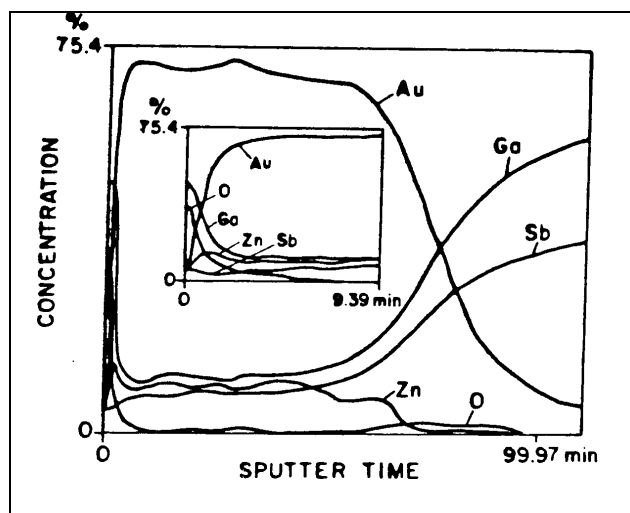


Figura 4.1: Perfil de profundidade Auger de uma amostra p-GaSb com contato ôhmico AuZn tratada em um RTA (Rapid Thermal Alloying).

4.2. Análise Quantitativa

Na análise quantitativa a partir de AES, a concentração absoluta de um dado elemento é relacionada com a corrente de elétrons Auger para a região analisada.

Dois métodos podem ser utilizados na análise quantitativa por AES: a medida com padrões externos e a medida com fatores de sensibilidade aos elementos.

No primeiro método o espectro Auger da amostra é comparado com um espectro padrão obtido à partir de uma concentração conhecida do elemento de interesse.

A concentração N_{xA} de um elemento x na amostra pode ser relacionada à do padrão N_{xP} pela relação :

$$N_{xA}/N_{xP} = (I_{xA}/I_{xP}) \cdot (\lambda_P/\lambda_A) \cdot [(1+R_{BP})/(1+R_{BA})] \quad 4.1$$

onde:

R – é definido como fator de retroespalhamento;

I – são as correntes Auger;

λ – são as profundidades de escape para elétrons.

Neste método o conhecimento da seção frontal de ionização e Yield Auger não são necessários e a corrente Auger é reduzida a uma medida relativa.

O segundo método, apesar da menor precisão, é de grande utilidade. Adotando-se fatores de sensibilidades significativos para cada elemento, a concentração de um elemento x pode ser expressa por:

$$C_x = (I_x/S_x) / \sum_A (I_A/S_A) \quad 4.2$$

onde SA é a sensibilidade relativa ao elemento A.

Este método desconsidera as variações nos fatores de retroespalhamento e da profundidade de escape com o material, podendo portanto, ser considerado semiquantitativo. Entretanto, a utilização de fatores de sensibilidade permite a eliminação do uso de amostras padrão e da sensibilidade às irregularidades na superfície (todos os picos Auger são igualmente afetados pelas irregularidades na superfície).

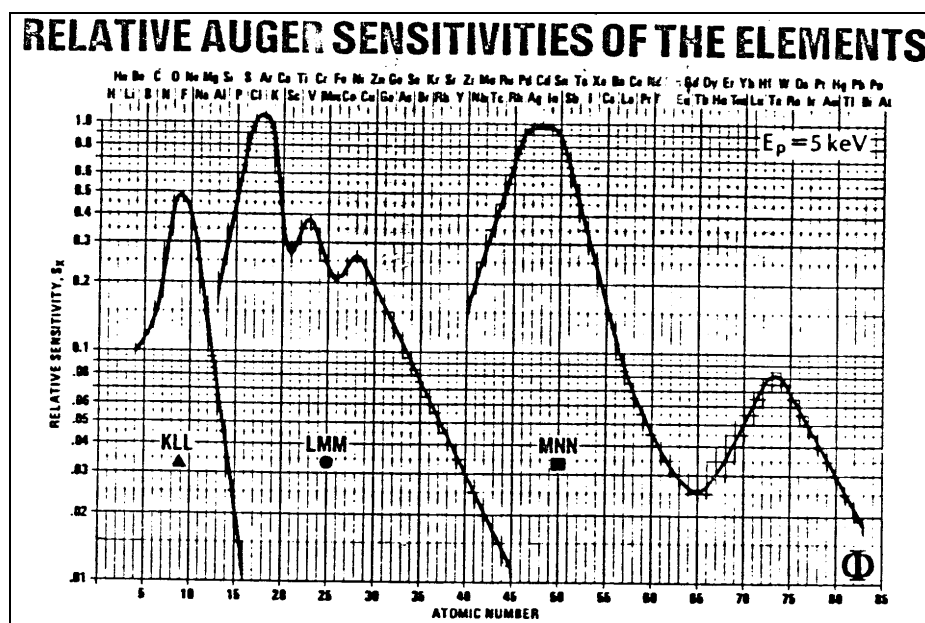


Figura 4.2: Sensibilidades Auger relativas para os diversos elementos.

4.2. Microscopia de Varredura Auger (Scanning Auger Microscopy – SAM)

Imagens de uma amostra podem ser obtidas combinando o feixe analítico de elétrons com um sistema de deflexão do feixe para varredura x-y da amostra. A limitação para a aplicação deste sistema é sua relação sinal- ruído, bastante pobre devido a instabilidade da corrente de elétrons na fonte de emissão por campo. Os sistemas de SAM, entretanto, podem ser utilizados para realizar análise pontual com excelente resolução ($< 3\mu\text{m}$), ou para obter um mapeamento bidimensional da concentração de determinados elementos na superfície. Os elétrons secundários usuais são utilizados para monitorar a topologia da superfície e localizar as áreas de interesse. Na obtenção do mapeamento das concentrações, a intensidade do display é controlada pela magnitude dos picos Auger selecionados. A máxima excursão negativa no espectro diferencial é tomada como medida de corrente.

4.3. Análise de Filmes Finos

A espectroscopia Auger é uma importante ferramenta para análise de filmes finos (Thin Film Analysis – TFA). Esta aplicação é realizada através da combinação de desbaste por íons e de AES para determinação do perfil da concentração de elementos com a profundidade em filmes finos.

Para isto são utilizados dois feixes: o feixe de elétrons e um feixe de íons, que realiza o desbaste no material, com dimensões muito superiores ao diâmetro do feixe de elétrons.

A simultaneidade do bombardeamento iônico da amostra com a análise Auger, provoca perturbações mínimas na medida, visto que o número de elétrons secundários criados pelo bombardeamento iônico é pequeno em relação à quantidade criada pelo feixe de elétrons.

A maior vantagem desta técnica sobre uma análise sequencial, onde o desbaste é cessado durante a medida Auger, é que a contaminação é bastante reduzida pois o tempo para deposição de impurezas é menor.

A composição da amostra em função da profundidade no material analisado é obtida considerando-se a intensidade das energias correspondentes aos diversos elementos presentes no espectro em função do tempo de desbaste.

Do tempo de desbaste, obtemos a profundidade em que se realiza a análise a cada instante:

$$Z(t) = \int_0^t Z \cdot dt \quad 4.3$$

sendo,

$$Z = M / (\rho \cdot N_A \cdot e \cdot S \cdot J_p) \quad \text{é a taxa de sputtering em m/s. 4.4}$$

onde:

S – yield de sputtering;

J_p – densidade de corrente de íons primários;

M – massa atômica;

ρ – densidade do material;

N_A – número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$).

A partir da intensidade do sinal proveniente do analisador, a concentração de um dado elemento químico é obtida por:

$$C_i(z) = (I_i/I_{i0})_z - d(I_i/I_{i0})/dz \cdot \lambda_i \quad 4.5$$

onde:

I_{i0} – é a intensidade para um substrato padrão do dado elemento;

I – é a profundidade efetiva de escape dos elétrons Auger perpendiculares à superfície;

$C_i(z)$ – é a concentração local em frações molares a uma profundidade z;

I_i – é a intensidade do sinal proveniente do analisador.

4.4. Análise de Falhas

A falha de um dispositivo pode ser freqüentemente relacionada à contaminação de uma superfície durante uma determinada etapa do processo, por exemplo:

- Impurezas, como hidrocarbonetos e alcalinos, deixadas na superfície após uma limpeza e a remoção incompleta de fotorresiste, podem resultar em baixa aderência entre filmes metálicos;
- a remoção incompleta de passivação sobre um contato metálico pode resultar em uma ligação com baixa resistência mecânica e/ou alta resistência de contato;
- elementos metálicos ativos (como Fe, Ni, Cr, Ag, Cu, etc.) em filmes de ouro atuam como inibidores potenciais de ligação;
- metais difundidos da superfície podem formar óxidos sobre filmes de ouro.

Em geral estas concentrações de impurezas e formações de óxido possuem uma distribuição com espessuras menores que algumas centenas de ângstrons e, portanto, uma técnica de análise sensível a superfície é necessária para sua identificação.

4.5. Avaliação do Processo

A análise Auger de superfícies e a análise da composição de perfis, são um meio bastante útil de avaliação de um processo. A composição da superfície ou das interfaces, podem ser caracterizadas antes e depois de um processo de limpeza. Por comparação direta podemos deduzir características de interdifusão, importantes na obtenção de determinadas propriedades mecânicas, elétricas e ópticas. Um exemplo de aplicação de Auger na avaliação de processos é a otimização do processo de limpeza de superfícies MOS, onde contaminantes como Cl, F e S resultantes do processo afetam o funcionamento do dispositivo.

As referências 19 a 21 são exemplos de aplicações de AES à microeletrônica. Um grande número de artigos podem ser encontrados nas publicações “Applied Surface Science” e “Surface and Interface Analysis”.

5. Equipamentos Comerciais²²⁻²⁷

Os fabricantes de espectrômetros Auger oferecem sistemas em diferentes configurações. Em geral as partes básicas constituintes do sistema são:

- 1 - Analisador (sendo o CMA o mais utilizado);
- 2 - Sistema UHV;
- 3 - Sistema de controle de vácuo;
- 4 - Sistema de manipulação da análise;

5 - Sistema computacional para análise dos resultados.

Em geral, as configurações oferecidas são bastante flexíveis permitindo diversos tipos de análise através da substituição de algumas partes do sistema. É comum equipamentos incorporarem funções de SAM, SEM e TFA.

A tabela 5.1 compara algumas características de espectrômetros comerciais.

MODELO	NANOSCAN 50	PHI 3067	JAMP 7100	DEPHT PROFILING SPECTROMETER
FABRICANTE	RIBER	PERKIN ELMER	JEOL	VARIAN
TIPOS DE ANÁLISE	AES,SAM,XPS ISS,RHHED EDX	SAM,SEM,AES TFA,EDX	AES,SAM,TFA	
ANALISADOR	MAC	CMA	CMA	CMA
CANÇÃO DE ELETRONS	CAMPO	TERMIÔNICO	TERMIÔNICO	TERMIÔNICO
REL. SINAL- RUIDO		>=60:1*		250:1**
DIÂMETRO MÍNIMO DO FEIXE	30 nm	3µm	50nm	3µm
RESOLUÇÃO DE ENERGIA	0,3 eV	0,3;06;1,2% (AJUST.)	0,5%	0,3%

*@5keV, 1µA; **@5keV, 5µA

Tabela 5.1: Comparação entre equipamentos Auger.

Referências Bibliográficas

- 1- Sze, S.M , VLSI Techonlogy, McGraw Hill, 1988
- 2- Piercy, R. , "Small Spot Surface Analysis Techniques", MMT, Vol.12, No.11, oct.1989.
- 3- Linder, R. et al., "Surface Analysis in Semiconductor Fabrication, MMT, Vol.8, No.2, feb. 1985.
- 4- Paul, Dennis F. and Hammond, J.S., "Interface Characterization of Thin Film Structures, MMT, Vol.13, No.5, april 1990.
- 5- Singer, Peter H., "the New Surface Analysis" Semiconductor International, nov. 1988, pp. 59-61.
- 6- Singer, Peter H., "the New Surface Analysis part II" Semiconductor International, dec. 1988, pp. 106-111.
- 7- Stein, D.F., "Reversible Temper Embrittlement", Annual Review of Material Science, Vol.7, 1977, pp.123-153.
- 8- Holloway, Paul H., "Progress in Instrumentation, Data Reduction, and Depth Profiles in Auger Electron Spectroscopy", Applied Surface Science, Vol.26, 1986, pp.550-560.

- 9- Haris, L.A., "Some Observations of Surface Segregation by Auger Electron Emission", Journal of Applied Physics, Vol.39, No.3, feb 68, pp.1428-1431.
- 10- Webber, R.E and Peria W.T., " Use of LEED Apparatus for Detection and Identification of Surface Contaminants", Journal of Applied Physics, Vol.38, No.11, oct.1967, pp.4355-4358.
- 11- Haris, L.A., "Analysis of Materials by Electron Excited Auger Electrons", Journal of Applied Physics, Vol.39, No.3, feb 68, pp.1419-1427.
- 12- Palmberg, P.W., Bohn, G.K. and Tracy, J.C. "High Sensitivity Auger Spectrometer", Applied Physics Letters, Vol.15, No.8, oct.1969, pp.254.
- 13- Carlson, Thomas A., Photoelectron and Auger Spectroscopy, Plenum Press, New York, 1975.
- 14- Dekeiser, W., et al. Electron Emission Spectroscopy, D.Reidel Publishing Co., 1973.
- 15- Briggs, D. and Seah, P., Practical Surface Analysis, John Wiley & sons, 1983.
- 16- Zashknara, V.V., et al., "Focusing Properties of an Electrostatic Mirror with a Cylindrical Field, Soviet Physics - Technical Physics, Vol.11, No.1, Jul .1966, pp.96-99.
- 17- Czanterna, A.W., Methods of Surface Analysis, Elsevier Scientific Publishing Co., 1975.
- 18- Ding, Z.-J. et al, "Theoretical and Experimental Studies of N(E) Spectra in Auger Electron Spectroscopy, Applied Surface Science, Vol.33/34, 1988, pp.99-106.
- 19- Gonzalez, M.L et al., "Structural Characterization of III-V Semiconductor Surfaces by Quantitative AES", Surface and Interface Analysis, Vol.14, 1989, pp.347-353.
- 20- Proceedings of the European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, 1987, pp.279-359.
- 21- Scott et al., "Auger Analysis of Si Sputtered With Ar⁺ Ions in F2 Ambient", Surface Science, No.221, 1989, pp.263
- 22- A.M.Oyama, R. de Oliveira, P.S.Pizani and J.C.Galzerani (UFSC); L.P.Cardoso, S.L.Morelhão and R.Landers (Unicamp). "AuZn Ohmic Contact to p-GaAs: Electrical and Structural Properties of the Interface" - 5th Brazilian School (1991).
- 23- Livro "ADVANCED ANALYTICAL TECHNIQUES" Cap. I, seção 1.3.1 Auger Electron Spectroscopy, páginas 10 à 28.

Catálogos

- 24- Perkin Elmer, PHI Model 3067 Scanning Auger Microprobe- Specifications.
- 25- Perkin Elmer, The PHI 660 Scanning Auger Microprobe.
- 26- JEOL, JAMP 7100 Auger Microprobe
- 27- JEOL, JAMP 30 Auger Microprobe
- 28- VARIAN, Auger Electron Spectroscopy
- 29- Riber, NAOSCAN 50 The Field Emission Auger Microprobe.

Apêndice: Considerações Adicionais

Para melhor compreensão do texto, este apêndice traz algumas definições utilizadas no estudo das transições Auger.

A1. Descrição das Interações Orbitais

O movimento orbital dos elétrons, sendo estas partículas dotadas de carga, proporciona a formação de campos magnéticos cuja intensidade e direção dependem da velocidade do elétron e do raio da órbita, respectivamente.

As duas últimas grandezas podem ser caracterizadas pelo momento angular orbital, que é perfeitamente quantificado, pois o elétron só pode descrever determinadas órbitas discretas. O número quântico característico l assume valores 1,2,3...

Outra característica de um elétron em órbita é o spin, que só pode ter dois estados (positivo ou negativo) e é também responsável pela formação de campo magnético. O número quântico que representa o spin é s , e pode assumir valores $\pm 1/2$. O momento angular total é a combinação do orbital angular e do momento de spin, que pode ser obtido pela soma vetorial dos dois momentos.

Existem duas maneiras de computar esta soma. A primeira é conhecida como acoplamento $j-j$ e a segunda acoplamento L-S (ou Russel- Saunders).

No acoplamento $j-j$ a soma é obtida considerando-se individualmente o momento angular total de cada elétron, somando cada momento angular e spin individualmente. Assim, para cada elétron o momento angular total será representado pelo número quântico $j = l+s$ que assume valores $1/2, 3/2, 5/2, \text{etc.}$.

O momento angular total em um átomo será dado então por :

$$J = \sum j$$

No acoplamento L-S a soma vetorial é obtida somando-se todos os momentos angulares eletrônicos e então todos os momentos de spin individuais. Estas duas somas são representadas pelo número quântico de momento angular orbital total $L = l$, e o número quântico de spin atômico total $S = s$. O acoplamento dos dois momentos totais é $J = |L \pm S|$.

O acoplamento L-S se aplica melhor aos elementos de baixo número atômico $Z \sim < 20$, enquanto o acoplamento $j-j$ é mais adequado aos elementos com número atômico elevado $Z \sim > 75$.

A nomenclatura de transições utilizada na bibliografia de raios X e Auger é baseada nos acoplamentos L-S e é relacionada à nomenclatura $j-j$ da seguinte maneira: $K = 1s$; $L_1 = 2s$; $L_2 = 2p_{1/2}$; $L_3 = 2p_{3/2}$; $M_1 = 3s$; $M_2 = 3p_{1/2}$ As camadas de valência são representadas por V.