

# ISTITUTO NAZIONALE DI FISICA NUCLEARE

Sezione di Genova

---

INFN/TC-97/14  
7 Maggio 1997

A. Daccà, G. Gemme, R. Parodi:

**TECNICHE DI SPETTROSCOPIA ELETTRONICA PER L'ANALISI DI  
SUPERFICI**

PACS N.: 82.80.Pv

*SIS-Pubblicazioni*  
*dei Laboratori Nazionali di Frascati*

## **TECNICHE DI SPETTROSCOPIA ELETTRONICA PER L'ANALISI DI SUPERFICI**

**A. Daccà, G. Gemme, R. Parodi**

**INFN - Sezione di Genova, via Dodecaneso 33, I-16146 Genova (Italy)**

### **Abstract**

A surface analysis system by XPS and Auger electron spectroscopy has been installed at INFN - Sezione di Genova in the framework of Progetto Speciale Superconduttività. The system is potentially useful for the solution of a variety of problems in which the chemical state of materials surfaces is relevant. With the present Internal Note we try to explain the fundamental principles on which the techniques are based in order to diffuse their knowledge in the INFN scientific community and to spread their application.

### **1. - INTRODUZIONE**

La spettroscopia elettronica è applicata all'analisi di superfici in molte migliaia di laboratori di tutto il mondo. È un'attività diffusa in un gran numero di aree di ricerca scientifica e tecnologica, ed ha conosciuto un periodo di rapida e continua crescita tra la fine degli anni '60 ed i primi anni '70<sup>(1)</sup>.

Si può affermare che attualmente le principali tecniche di spettroscopia elettronica - XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) ed AES (*Auger Electron Spectroscopy*) - hanno raggiunto la

maturità nel loro sviluppo e possono essere applicate per la soluzione di una vasta classe di problemi.

Le varie tecniche di analisi di superfici hanno differenti caratteristiche scientifiche e strumentali. In ogni caso, ogni metodo utilizzato per l'analisi di una superficie deve rispondere ad alcune richieste generali. In primo luogo deve essere sensibile alla composizione degli strati atomici più esterni del campione analizzato. Questo significa che è richiesta una sensibilità superficiale dell'ordine di 1 nm o migliore. La tecnica deve essere in grado di distinguere tra i vari elementi, e possibilmente tra i vari stati chimici dello stesso elemento, presenti sulla superficie. Oltre ad una informazione di carattere chimico sarebbe importante poter ottenere informazioni sulla struttura e la morfologia della superficie in esame. La risoluzione spaziale è naturalmente molto importante per qualunque tecnica microanalitica. Gli ordini di grandezza richiesti dipendono dalle applicazioni; la possibilità di distinguere strutture sulla scala di 1  $\mu\text{m}$  può comunque essere considerata soddisfacente in linea generale. La tecnica deve inoltre essere in grado di rivelare la presenza di una piccola quantità di un elemento dispersa in una matrice di un elemento diverso. Infine i dati raccolti dovrebbero permettere un'analisi di tipo quantitativo.

Queste richieste sono nel complesso estremamente ambiziose, e nessuna tecnica è in grado di soddisfarle tutte. Tra le varie tecniche di analisi di superfici quelle basate sulla spettroscopia elettronica sono fra le più diffuse. L'AES permette di raggiungere risoluzioni laterali fino a 10 nm negli strumenti più avanzati e fino a 100 nm negli spettrometri convenzionali, con una sensibilità dell'ordine dello 0.1% di strato atomico. L'XPS ha risoluzioni laterali più modeste (dell'ordine di 100  $\mu\text{m}$ ) ed una sensibilità atomica confrontabile con l'AES, ma permette di distinguere i diversi stati chimici degli elementi presenti sulla superficie. Entrambe le tecniche forniscono informazioni quantitative con ragionevole accuratezza.

Lo spettrometro installato presso la Sezione di Genova è uno strumento potente e flessibile (Physical Electronics™ 5602 Multitechnique System) che permette l'analisi di superfici con tecniche diverse e fra di loro complementari. Può infatti essere utilizzato come spettrometro XPS sfruttando una sorgente di raggi X a doppio anodo Mg-Al, oppure una sorgente monocromatizzata a singolo anodo di Al (FWHM  $\sim$  0.3 eV); inoltre è dotato di un cannone elettronico per analisi Auger con una risoluzione laterale di 100 nm, di un microscopio elettronico a scansione (SEM), e di un cannone ionico per l'erosione delle superfici in-situ che permette l'analisi delle variazioni delle caratteristiche superficiali con la profondità (v. par. 3.2).

## 2. - ANALISI DI SUPERFICI MEDIANTE SPETTROSCOPIA ELETTRONICA - GENERALITÀ

### 2.1. - Sensibilità superficiale

Sia nell'AES che nell'XPS viene misurata l'energia cinetica degli elettroni emessi dal campione per effetto rispettivamente del bombardamento di elettroni primari o raggi X. Per elettroni con energie comprese nell'intervallo tra 10 e 1000 eV, il cammino libero medio è dell'ordine di 2-3 nm<sup>(2)</sup>. Questa distanza corrisponde ad una decina di strati atomici nella maggior parte dei materiali, ed è quella che dà alle tecniche citate la loro specificità superficiale.

### 2.2. - X-ray Photoelectron Spectroscopy

L'XPS consiste nell'analisi dell'energia cinetica degli elettroni emessi per effetto fotoelettrico da una superficie irradiata con raggi X<sup>(1)</sup>.

La base fisica della tecnica XPS è illustrata in figura 1. L'energia trasportata da un fotone X è assorbita da un atomo, il quale transisce ad uno stato eccitato dal quale si rilassa emettendo un elettrone. Fotoelettroni sono emessi da tutti i livelli energetici accessibili dell'atomo bersaglio, e quindi il loro spettro energetico è caratteristico del tipo di atomo e può essere considerato la sua *impronta digitale*. Le linee dello spettro sono identificate sulla base del livello energetico dal quale traggono origine. Ad esempio nello spettro XPS del rame illustrato in figura 2 si distinguono le linee relative ai livelli 2s, 2p, 3s e così via. La scala dell'energia è espressa in energia di legame, in elettronvolts, prendendo come zero il livello di Fermi dell'atomo eccitato. Naturalmente la scala energetica può essere anche espressa in termini dell'energia cinetica degli elettroni emessi; il legame fra energia cinetica  $E_K$  ed energia di legame  $E_B$  è dato dalla relazione

$$E_B = h\nu - E_K - \phi \quad (1)$$

dove  $\phi$  è una costante legata ai valori delle funzioni lavoro del campione e dello spettrometro. Naturalmente la quantità fisica misurata da uno spettrometro è l'energia cinetica degli elettroni

emessi, ma la rappresentazione di uno spettro in termini dell'energia di legame può facilitarne l'interpretazione.

Le intensità delle linee di emissione sono importanti per l'analisi quantitativa e dipendono, oltre che dalla quantità di materiale presente, dalla sezione d'urto di fotoemissione all'energia di interesse e da vari fattori strumentali e geometrici.

La larghezza di un picco di fotoemissione è data dalla larghezza intrinseca del livello energetico coinvolto, cui si sommano l'allargamento determinato dalla risoluzione energetica finita dello spettrometro e la larghezza naturale della riga X primaria. Nell'approssimazione in cui i picchi sono curve gaussiane i vari contributi si sommano nel modo seguente:

$$\Delta E_{FWHM} = \sqrt{\Delta E_i^2 + \Delta E_s^2 + \Delta E_X^2} \quad (2)$$

dove  $\Delta E_i$  è la larghezza intrinseca legata alla vita media dello stato eccitato dello ione emittitore;  $\Delta E_s$  è la risoluzione dello spettrometro e  $\Delta E_X$  è la larghezza naturale della riga X.

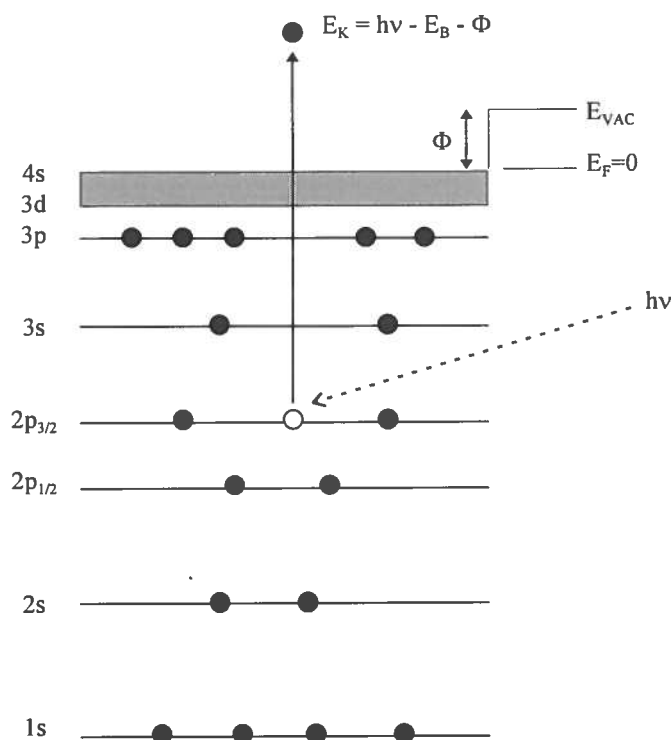


FIG. 1 - Illustrazione schematica della fotoemissione di un elettrone da un livello  $2p_{3/2}$ .

La posizione esatta e la forma di una riga nello spettro dipendono non solo dal tipo di elemento emettitore, ma anche dal suo stato chimico ed ambiente circostante. Qualunque effetto che può causare una perturbazione dei livelli energetici di un atomo nella regione superficiale causerà un concomitante spostamento delle righe nello spettro (*chemical shift*), estremamente utile ai fini dell'analisi.

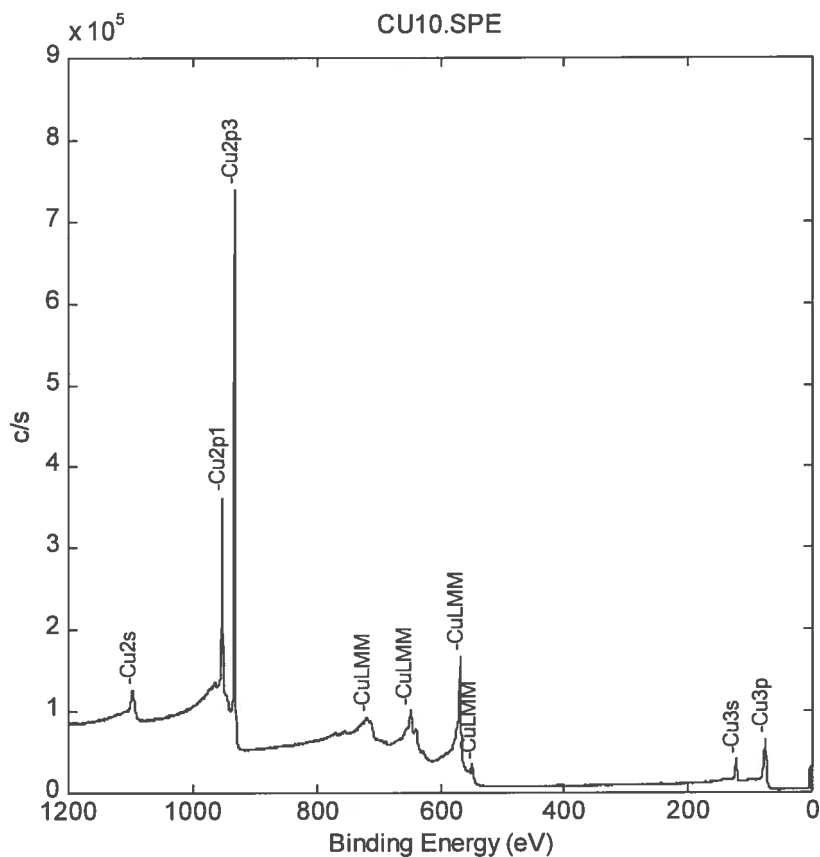


FIG. 2 - Spettro XPS del rame.

Oltre ai picchi di fotoemissione lo spettro XPS in figura 2 mostra caratteristiche legate all'effetto Auger (le strutture identificate dall'indice *LMM*), che discuteremo in seguito; sia i picchi di fotoemissione, sia i picchi Auger sono sovrapposti ad un background che deriva dal gran numero di elettroni che hanno subito processi di scattering anelastico all'interno del materiale prima di emergere dalla superficie. Il background aumenta con un andamento discontinuo in corrispondenza di ciascun picco, dal lato delle basse energie cinetiche, poichè

ogni linea di emissione agisce come una sorgente di elettroni che possono perdere energia prima di essere rivelati. Ricordiamo che è proprio la forte incidenza di processi di scattering che dà alla tecnica a sua sensibilità superficiale.

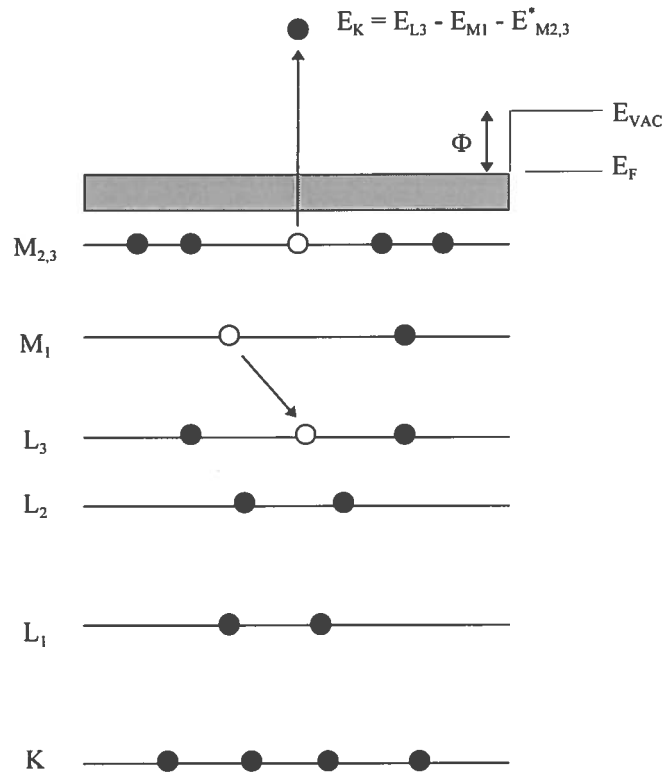
L'XPS dà la possibilità di identificare a quali elementi ed a quali stati chimici appartengano gli atomi confinati nei primi strati atomici del campione analizzato. Tuttavia, in certe condizioni, è possibile ottenere informazioni di tipo strutturale. Ad esempio, la forma del background presente nello spettro contiene informazioni riguardo alla distribuzione in profondità delle specie presenti. Inoltre se lo spettrometro consente di selezionare l'angolo sotto il quale sono emessi gli elettroni rivelati, allora confrontando spettri presi ad angoli di emissione differenti (ad esempio ad angolo di emissione normale alla superficie, ed ad angolo di emissione quasi radente) è possibile ottenere dati sulla distribuzione in profondità. Infatti a causa del libero cammino medio finito degli elettroni, lo spettro ad angolo radente mostrerà un contributo relativamente più intenso da parte delle specie presenti negli strati atomici più esterni; analogamente lo spettro misurato ad angolo di emissione normale avrà contributi più intensi da parte delle specie situate più in profondità (v. par. 3.2).

In conclusione, l'XPS è una tecnica estremamente potente di analisi di superficie. Il suo limite maggiore è la scarsa risoluzione laterale che ne limita l'applicazione a campioni omogenei su scale dell'ordine di 100  $\mu\text{m}$ . Il fascio di raggi X causa un danneggiamento minore della superficie rispetto al fascio di elettroni dell'AES, e quindi l'XPS è da preferirsi in tutte le applicazioni nelle quali si è in presenza di campioni suscettibili di danneggiamento per radiazioni. Anche il problema dell'accumulo di carica positiva sui campioni isolanti durante l'analisi è meno rilevante per l'XPS che per l'AES, e può essere facilmente rimediato con l'uso di un cannone elettronico di bassa energia che funga da neutralizzatore.

### **2.3. - Auger Electron Spectroscopy**

Nell'AES si misura l'energia cinetica degli elettroni emessi in seguito al bombardamento della superficie con un fascio di elettroni primari e al conseguente decadimento non radiativo degli atomi eccitati. Uno schema di decadimento Auger è illustrato in figura 3. L'atomo è eccitato in seguito alla creazione di una buca in un livello di core come risultato dell'interazione con un elettrone (o un fotone) incidente. Un elettrone da un livello energetico superiore decade per colmare la buca e l'energia in eccesso è trasferita ad un ulteriore elettrone che lascia il

materiale. Una caratteristica nomenclatura è utilizzata per identificare una transizione Auger: si parla di transizione *ABC* per indicare che *A* è il livello della buca di origine, *B* il livello dal quale la buca è stata riempita e *C* il livello da cui è stato emesso l'elettrone Auger.



**FIG. 3** - Illustrazione schematica della emissione di un elettrone Auger.

È consuetudine utilizzare un fascio elettronico primario per stimolare l'emissione Auger anche se qualunque radiazione incidente in grado di ionizzare livelli di core degli atomi bersaglio può produrre tale effetto. Ciò spiega la presenza di picchi Auger negli spettri XPS. L'energia cinetica di un elettrone Auger è data dalla relazione

$$E_K = E_A - E_B - E_C^* \quad (3)$$

in funzione delle energie dei livelli coinvolti. Si nota una differenza evidente con l'espressione dell'energia cinetica di un fotoelettrone, in quanto l'energia cinetica di un elettrone Auger non dipende dall'energia del fascio primario. Questo fatto può essere utilizzato per distinguere i picchi Auger dai picchi di fotoemissione negli spettri XPS. Infatti, misurando due spettri con



differenti energie dei fotoni (utilizzando p.es. sorgenti a doppio anodo Mg-Al), si noterà che l'energia cinetica dei picchi Auger non muterà, mentre cambierà la posizione dei picchi di fotoemissione di una quantità pari alla differenza delle energie dei fotoni incidenti.

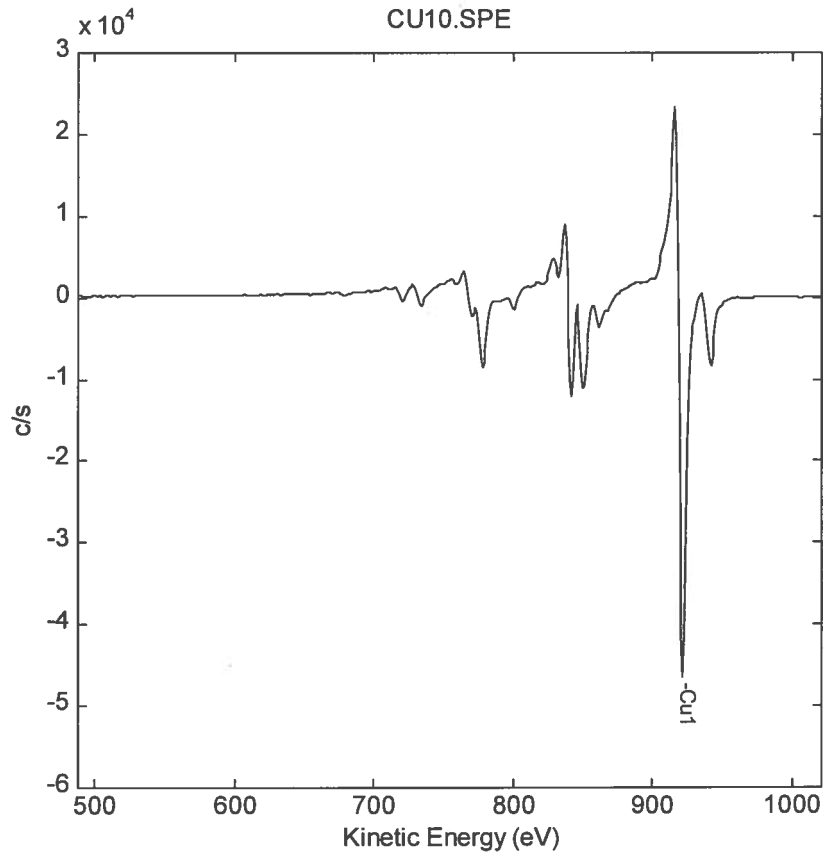


FIG. 4 - Spettro Auger del rame in forma differenziale.

L'uso di un fascio elettronico come metodo di eccitazione dà alla tecnica una peculiarità: l'elevata risoluzione laterale. Inoltre se il fascio elettronico è opportunamente deflesso e lo strumento equipaggiato con un rivelatore di elettroni secondari e/o backscattered si possono ottenere immagini e mappe della composizione superficiale del campione.

Gli spettri Auger sono in generale utilizzati al pari degli spettri XPS come *impronte digitali* dei campioni analizzati, e la loro forma è confrontata con quella di spettri di riferimento ai fini dell'identificazione degli elementi presenti. Una caratteristica dei picchi Auger è la loro maggiore larghezza rispetto ai picchi di fotoemissione che li rende relativamente insensibili all'ambiente circostante dell'atomo di origine. Per questo motivo interpretare un chemical shift in uno spettro Auger è in generale più difficile che in uno spettro XPS.

Ai fini di un'analisi superficiale l'AES è superiore all'XPS in tutti i casi nei quali si richiede un'elevata risoluzione spaziale. Tuttavia i campioni devono essere preferibilmente buoni conduttori e non soffrire di danneggiamento per irradiazione.

#### **2.4. - Interpretazione degli spettri**

L'interpretazione di uno spettro Auger o XPS procede in generale da una analisi qualitativa ad una di tipo quantitativo. Ciò vuol dire che in primo luogo si identificano gli elementi presenti e, se possibile, il loro stato chimico, e successivamente si cerca di stimare la quantità di ciascun elemento presente nel volume analizzato.

L'identificazione di un elemento e del suo stato chimico è legata alla posizione delle linee spettrali sulla scala delle energie, ed avviene confrontando lo spettro misurato con spettri standard di riferimento per i vari elementi o con i dati di un database che contiene la posizione delle linee di fotoemissione per i vari elementi. Il processo di identificazione è simile per AES ed XPS e procede per eliminazione dai picchi più intensi sino a quelli meno pronunciati. La struttura di uno spettro XPS è in generale più complessa di quella di uno spettro Auger, a causa quanto meno della contemporanea presenza di picchi Auger e di fotoemissione nello stesso spettro. Questo fatto può generare confusione quando una linea di fotoemissione di un elemento è vicina ad una linea Auger di un altro elemento. Questo problema può essere risolto con la tecnica di misurare due spettri con differenti energie del fascio di fotoni, come illustrato nel paragrafo precedente.

Una volta associate le linee principali agli elementi corrispondenti, rimangono da identificare una serie di strutture secondarie che compaiono dal lato delle energie di legame crescenti rispetto ai picchi principali. Questi picchi originano da fenomeni dissipativi all'interno del campione e possono talvolta essere utili in fase di analisi. Tra i vari possibili fenomeni dissipativi si può citare lo *shake-up* che ha luogo quando un fotoelettrone viene emesso da una ionizzazione in uno stato eccitato, e può dare luogo a linee di intensità confrontabile con la linea principale. Altri processi dissipativi hanno luogo quando i fotoelettroni interagiscono con eccitazioni elementari all'interno del solido (altri elettroni, fononi, plasmoni) perdendo definite quantità di energia.

Una fonte ulteriore di linee secondarie in uno spettro XPS è la presenza di satelliti nella radiazione incidente non monocromatizzata proveniente dalle sorgenti convenzionali a doppio

anodo. Le più intense fra loro danno luogo a picchi di intensità pari all'8% della linea principale, spostate di 8.4 eV verso le basse energie di legame, per l'anodo di magnesio, e di intensità pari al 6%, spostate di 9.8 eV per l'anodo di alluminio.

La peculiarità dell'analisi XPS, ed in misura minore dell'AES, è la possibilità di identificare lo stato chimico delle specie presenti. Essenzialmente, più forte è il legame chimico cui è sottoposto un atomo, più fortemente legati risultano i suoi livelli energetici e di conseguenza più elevata risulta l'energia di legame dei fotoelettroni.

### 3. - ANALISI QUANTITATIVA E STRUTTURALE

#### 3.1. - Analisi quantitativa

L'analisi quantitativa è un'aspetto di centrale importanza per le tecniche di analisi spettroscopiche, anche se presenta spesso grandi difficoltà<sup>(3)</sup>. Attualmente non è disponibile alcun metodo che dia risultati soddisfacenti in tutti i casi. Tuttavia si possono ottenere buoni risultati usando una combinazione di analisi teorica e dati sperimentali come discusso nel seguito.

Ovviamente lo scopo ultimo di un'analisi spettroscopica è proprio quello di ottenere una descrizione quantitativa della composizione superficiale del campione studiato. A tal fine, le intensità spettrali misurate devono essere messe in relazione con il numero di atomi del campione che emettono elettroni i quali contribuiscono alla formazione dello spettro. In linea di principio è possibile scrivere equazioni sia per l'XPS che per l'AES che esprimano le intensità misurate in termini di flusso di particelle incidenti (fotoni o elettroni), di numero di atomi sulla superficie che partecipano all'emissione, di sezioni d'urto coinvolte, di fattori geometrici e strumentali, ecc. In pratica questi termini non sono noti con sufficiente accuratezza per poter essere di aiuto allo spettroscopista. Piuttosto, sia per l'XPS che per l'AES, è consuetudine confrontare le intensità degli spettri misurati con valori di riferimento, ottenuti sia per via teorica che tramite misure di spettri su campioni standard.

Considerando il caso semplice di una lega binaria omogenea degli elementi A e B, che dia origine a due linee spettrali con intensità  $I_A$  ed  $I_B$ , si possono confrontare le intensità misurate con quelle corrispondenti che ci si aspetta dall'emissione degli elementi puri,  $I_A^0$  ed  $I_B^0$ , e, assumendo una relazione lineare tra composizione atomica percentuale e intensità del segnale, si ottiene la frazione di atomi - p. es. di A - confrontando le intensità relative:

$$X_A = \frac{\frac{I_A}{I_A^0}}{\frac{I_A}{I_A^0} + \frac{I_B}{I_B^0}} \quad (4)$$

In generale i fattori  $I^0$  sono normalizzati in qualche maniera (comunemente si pone  $I_{F1s}^0 = 1$ ) e ad essi ci si riferisce come fattori di sensibilità.

Il metodo di analisi quantitativa descritto contiene varie approssimazioni, e può portare a risultati inaccurati. È tuttavia di uso comune, ed ha una sua validità in particolare quando è possibile effettuare un numero considerevole di analisi nelle medesime condizioni sperimentali e quando i fattori di sensibilità sono stati misurati nelle stesse condizioni usando campioni di composizione nota.

### 3.2. - Analisi strutturale

L'AES e l'XPS sono tecniche di analisi di superficie, con una profondità di analisi di pochi strati atomici. Come conseguenza di questa sensibilità superficiale, la maggior parte dei campioni presi dal laboratorio e analizzati in uno spettrometro risulteranno avere una composizione superficiale consistente essenzialmente in carbonio ed ossigeno. Ciò è dovuto alla presenza inevitabile di idrocarburi adsorbiti sulla superficie, vapore acqueo, strati di ossidi, ecc., che si trovano su campioni esposti all'aria o maneggiati senza cautele particolari atte a preservarne la pulizia. L'analisi di queste impurità può essere talvolta di interesse, ma in generale non è molto utile. Per evitare questi problemi è necessario un metodo per la rimozione dei contaminanti adsorbiti; inoltre spesso i campioni esaminati hanno una composizione non omogenea in profondità, ed una tecnica idonea ad analizzarne la composizione in funzione della profondità è quindi di grande utilità. La tecnica che consente il raggiungimento di questi obiettivi è l'erosione della superficie mediante bombardamento con ioni di alta energia (*ion beam depth profiling* o *ion beam sputtering*).

Nello sputtering un fascio ionico, tipicamente argon nell'intervallo di energia tra 0.5 e 5 keV, è diretto sulla regione di interesse del campione. L'impatto degli ioni argon causa l'erosione della superficie e l'esposizione di strati sempre più interni via via che il processo

prosegue, cosicchè l'analisi del fondo del cratere che si forma sulla superficie del campione permette di ottenere informazioni sulla composizione in funzione della profondità. È chiaro che per ottenere risultati significativi l'area analizzata deve essere limitata al fondo del cratere, e quindi l'ampiezza della regione bombardata dal fascio ionico deve essere scelta tenendo conto delle caratteristiche dello spettrometro. Ovviamente l'analisi Auger consente di ridurre l'area di sputtering rispetto all'analisi XPS.

Senza entrare nei dettagli dei processi fisici che hanno luogo sulla superficie durante lo sputtering, è importante sottolineare due aspetti di questa tecnica.

In primo luogo l'informazione diretta che si ottiene durante un'analisi in profondità è una curva che descrive la composizione del campione in funzione del *tempo* di sputtering. La correlazione tra il tempo e la profondità analizzata non è immediata ed in generale è ottenibile solo attraverso l'uso di campioni di calibrazione, ossia di campioni sui quali è depositato uno strato del materiale che vogliamo analizzare di spessore noto, che ci permette di ricavare la relazione tra tempo di sputtering (in determinate condizioni sperimentali) e spessore rimosso. L'uso di modelli teorici può essere utile quando non si dispone di campioni di calibrazione, e dà comunque risultati molto approssimati.

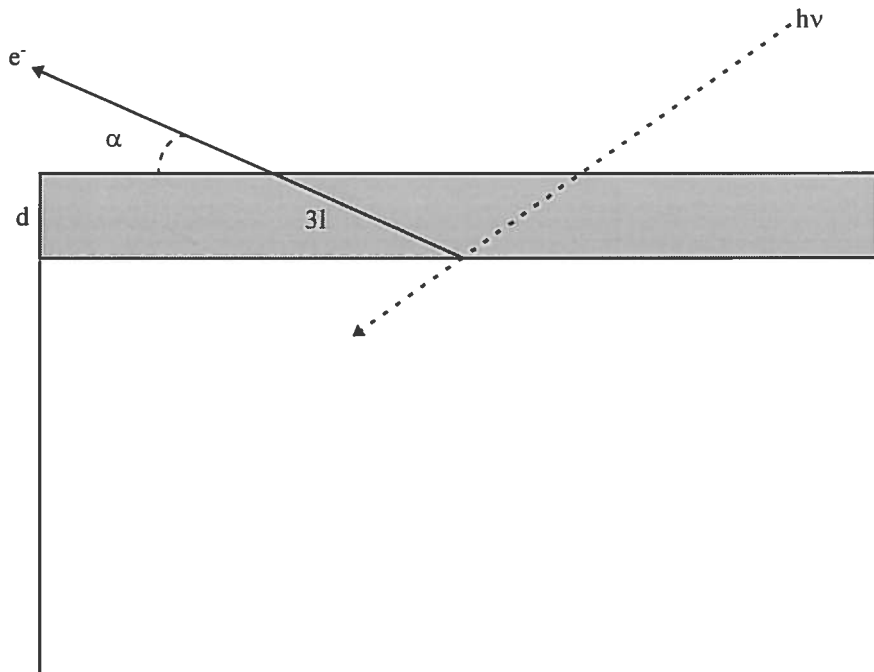


FIG. 5 - Variazione della profondità analizzata con l'angolo di emissione.

Il secondo aspetto da tenere presente è che lo sputtering ionico è una tecnica distruttiva che altera in modo *irreversibile* e spesso difficile da prevedere la composizione superficiale del campione. Un fenomeno tipico è quello dello sputtering preferenziale, che dipende dal fatto che specie chimiche diverse hanno rese di sputtering diverse. Un esempio si ha quando sulla superficie è presente un ossido metallico. In questo caso la resa di sputtering<sup>(4)</sup> degli atomi di ossigeno è in generale diversa (e di solito maggiore) di quella degli atomi metallici. L'analisi in profondità dello strato di ossido fa sì che l'ossigeno sia rimosso dalla superficie con maggiore probabilità rispetto agli atomi del metallo di modo che, via via che l'analisi procede, la composizione dell'ossido risulta impoverita di ossigeno. L'effetto è quello di simulare un gradiente di concentrazione di ossigeno nello strato di ossido, che in realtà è dovuto ad un effetto indotto dall'analisi stessa.

Queste considerazioni servono a sottolineare che, come per qualunque tipo di analisi, i risultati di un'analisi in profondità devono essere interpretati con cautela, e, se possibile, integrati da altre informazioni sulle caratteristiche del campione da analizzare.

È possibile, in alcune circostanze, ottenere informazioni strutturali anche senza ricorrere a tecniche distruttive. Un esempio è la possibilità di effettuare analisi, sia XPS che AES, variando l'angolo di uscita dalla superficie del campione degli elettroni analizzati (*Angle Resolved Analysis*).

La ragione di questo effetto si dimostra semplicemente facendo riferimento alla figura 5. Se  $l$  è il libero cammino medio degli elettroni nel solido, allora il 95% dell'intensità del segnale proviene da una distanza dell'ordine di  $3l$  all'interno del solido. Tuttavia la profondità verticale esplorata è data da

$$d = 3l \sin \alpha \quad (5)$$

che è massima per  $\alpha = 90^\circ$ .

Nel caso di un substrato con un sottile strato sovrastante di spessore  $d$ , l'intensità di elettroni emessi dallo strato superficiale è data dalla relazione

$$I(\alpha) = I_0 e^{-d/l \sin \alpha} \quad (6)$$

Appare chiaro che modificando l'angolo solido sotto il quale sono raccolti gli elettroni provenienti dal campione è possibile variare la profondità analizzata: per angoli piccoli (emissione radente) tale profondità sarà minore che per angoli prossimi alla normale. In tal modo misurando una serie di spettri al variare dell'angolo è possibile ricostruire il profilo di concentrazione in funzione della profondità delle specie presenti sul campione. La tecnica sommariamente descritta ha il vantaggio, rispetto allo sputtering, di non alterare la struttura della superficie del campione; lo svantaggio dell'analisi risolta in angolo è che la profondità analizzata può variare in un ristretto intervallo, rendendo tale tecnica di un certo interesse solo per i casi nei quali si ha a che fare con strati sottili di materiali.

#### 4. - CONCLUSIONI

Le tecniche, delle quali sono stati illustrati i principi, sono utilizzate in molteplici settori di ricerca scientifica e tecnologica. Il campo di applicazione più vasto, quello che storicamente ha determinato il maggior impulso per lo sviluppo delle tecniche di analisi di superficie, è quello della microelettronica. La necessità di caratterizzare lo stato chimico delle superfici dei dispositivi microelettronici durante i vari passi del processo industriale di lavorazione dei wafer di silicio, su dimensioni sempre decrescenti, hanno stimolato lo sviluppo di strumenti analitici con caratteristiche di sensibilità e risoluzione spaziale senza precedenti. Attualmente sia l'XPS che, in particolare l'AES, per la sua migliore risoluzione spaziale, sono utilizzati nei laboratori delle principali industrie di microelettronica e cominciano ad essere integrati nelle linee di produzione.

Accanto al settore elettronico, altri campi di indagine che si avvalgono delle tecniche spettroscopiche sono la ricerca metallurgica, che studia i fenomeni di segregazione superficiale e al bordo di grano ed i loro effetti sulle caratteristiche fisiche dei metalli e delle leghe; lo studio dei catalizzatori; la scienza dei polimeri; lo studio dei processi di corrosione; la ricerca nel campo dei materiali biocompatibili per applicazioni medicali.

Quelli descritti non esauriscono naturalmente i possibili campi di applicazione della spettroscopia elettronica; possono però contribuire a dare un'idea della versatilità di queste tecniche e della loro generale utilità.

**BIBLIOGRAFIA**

- (1) K. Siegbahn, et al., *Atomic, Molecular and Solid State Structure Studies by Means of Electron Spectroscopy*, Almqvist and Wiksells, Uppsala (1967).
- (2) M.P. Seah and W.A. Dench, *Surf. Interf. Anal.*, **1**, 2 (1979).
- (3) M.P. Seah, in *Practical Surface Analysis. Volume 1 - Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Second Edition, Ed. D. Briggs and M.P. Seah, Wiley, Chichester (1990).
- (4) Con *resa di sputtering (sputtering yield)* si intende il numero medio di atomi che sono espulsi dalla superficie del campione per ione incidente.