



ESPAÑA

(10) ES	(11) NÚMERO	(12) A1
	444.049	
(22)	FECHA DE PRESENTACIÓN	
	2.1.76.	

## PATENTE DE INVENCION

(13) PROPOSITOS (SÍMBOLOS)	(22) FECHA	(23) PAIS
EN.75 00050 EN.75 16206	2 de enero de 1.975. 23 de mayo de 1.975.	FRANCIA FRANCIA
(42) FECHA DE PUBLICIDAD	(61) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	GOIN	
(14) TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO DE ANALISIS ELEMENTAL Y QUIMICO DE UNA MUESTRA.		
(7) SOLICITANTE (S)		
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad francesa.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
29, rue de la Fédération, Paris 15e, Francia,		
(2) INVENTOR (ES)		
Claude LE GRESSUS, Ing; Daniel MASSIGNON, Ing; René SOPIZET, Ing.		
(7) INVENTOR (ES)		
(12) REPRESENTANTE		
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET.		

PATENTE DE INVENCION  
SP 35,60.3.

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO DE ANALISIS ELEMENTAL Y  
QUIMICO DE UNA MUESTRA.

=====

*Solicitante:* COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad francesa,  
residente en 29, rue de la Fédération, Paris 15e,  
Francia.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento de análisis elemental y químico de una muestra por análisis espectral de las energías de los electrones secundarios emitidos por esta muestra cuando es sometida a un haz  
5. de electrones primarios monocinéticos concentrados sobre la

superficie de la muestra.

5. El procedimiento según la invención tiene en particular por objeto el análisis espectral de las energías de los electrones emitidos por efecto Auger por los elementos contenidos en la muestra a analizar.

10. El procedimiento según la invención, al igual que el dispositivo de puesta en práctica, se liga al campo de la microscopia electrónica: se envía un haz de electrones monocinéticos sobre una muestra, haz de electrones que barre la muestra, siendo los electrones secundarios emitidos por esta muestra bajo el efecto del haz primario, característicos de la naturaleza de los átomos aislados o agrupados en moléculas o en estructura condensada (estado cristalino, amorfo, ...) de la muestra.

15. Se sabe que el estudio de las capas electrónicas periféricas de los átomos, moléculas o estructuras organizadas de la muestra se realiza mediante el estudio del espectro de los electrones secundarios (Auger, Coster y Krong) emitidos por los elementos de la muestra excitados por el haz de electrones monocinéticos primario o por los electrones difundidos en la muestra.

20. Para precisar estos fenómenos se recuerda que el efecto Auger es un efecto de conversión interna en un átomo que ha experimentado una ionización. Así pues, cuando un electron de un haz monocinético primario de energía suficiente golpea a un átomo de la muestra, un electrón de la capa profunda (capa K por ejemplo) del átomo es eyectado con una energía  $E_p - E_k$ , siendo  $E_k$  la energía del electrón sobre la capa K y  $E_p$  la energía de los electrones del haz primario.
25. Los electrones de las capas superiores que llenan los vacíos
- 30.

- dejadados en la capa K, liberan una energía  $E_k - E_l$  por ejemplo si el electrón de sustitución de la capa K es un electrón procedente de la capa L. Esta transición libera una energía  $E_k - E_l$  que se traduce ya sea en la emisión de un fotón X o bien en la emisión de un electrón Auger que procede de una de las capas superiores del núcleo, por ejemplo un electrón de la capa M que es entonces emitido con una energía  $E_k - E_l - E_m$ . La emisión de electrones por efecto Auger permite así medir los niveles de ocupaciones electrónicos superiores de los átomos aislados o en fases organizadas, en particular en las bandas de valencia y de conducción. Las líneas de espectro emitidas por cada átomo corresponden a una transición de una capa superior característica del elemento y permiten el análisis elemental y químico de la muestra por estudio del espectro Auger, análisis a la vez cualitativo y cuantitativo.
- 5.
- 10.
- 15.

En general, se investiga las transiciones Auger en un campo entre 0 y 10 KeV.

- La invención se aplica en particular pero no con exclusividad al examen elemental y químico de una muestra por el espectro de emisión Auger del cuerpo, emisión electrónica secundaria creada por el impacto de un haz de electrones monocinéticos primario. Los conjuntos de espectrometría de electrones utilizados a este efecto deben responder a determinadas características precisas para que su funcionamiento sea de buena calidad. El área analizada sobre la muestra debe ser lo más pequeña posible. La sensibilidad debe ser, para una resolución espacial dada, suficiente para detectar la presencia de cuerpos de poca concentración en una pequeña parte de la muestra. Como se verá a continua-
- 20.
- 25.
- 30.

- ción, esta sensibilidad está parcialmente ligada a la resolución en energía y a la sensibilidad de los detectores de radiación que miden la intensidad de los electrones secundarios emitidos por la muestra. Además resulta necesario operar a intensidad de haz primario lo más pequeña posible de modo que el haz de electrones primario de elevada energía no degrade la muestra, condiciones absolutamente necesarias por ejemplo para el examen de productos biológicos fácilmente degradables; en resumen, la medida debe modificar lo menos posible el estado de la muestra. Además, para evitar toda modificación química de la muestra que necesariamente está colocada bajo ultra-vacio, es importante que el examen de la muestra sea lo más rápido posible para evitar los fenómenos de degradación química tales como por ejemplo la reducción de los óxidos de la muestra. Por último, es indispensable, para separar los picos Auger próximos, analizar la estructura espectral de estos picos y detectar los efectos de los desplazamientos químicos, que la fineza del examen espectroscópico en energía sea del orden de una fracción de electrón voltio.

La presente invención tiene precisamente por objeto un procedimiento de análisis elemental y químico de muestras por análisis espectral de los electrones secundarios emitidos por la muestra cuando ésta es sometida a un haz de electrones primarios monocinéticos concentrados sobre su superficie, que responde a las necesidades y características espectrales, geométricas y temporales precisadas anteriormente.

El procedimiento según la invención se caracteriza porque se modula, según una ley sinusoidal, a una

5. frecuencia  $\omega$ , la intensidad del haz de electrones primarios monocinéticos de energía  $E_p$  emitidos por un cañón de electrones, porque se colecta los electrones secundarios de energía  $E$  emitidos por la muestra, porque se detecta la intensidad del haz colectado generando una señal eléctrica de detección proporcional a la intensidad, porque se mide la intensidad de la componente a la frecuencia  $\omega$  de la señal de detección, lo que da el número de electrones secundarios correspondiente a la energía, y porque se modifica el valor de la energía  $E$  de colección para barrer un espectro de energía comprendido entre dos valores  $E_1$  y  $E_2$ , lo que hace que se obtenga el espectro  $n(E)$  de la intensidad de la emisión electrónica secundaria de la muestra en función de la energía  $E$ .

10. 15. Para medir la componente a la frecuencia  $\omega$  de la señal de detección, se puede operar ya sea por filtrado con ayuda de un filtro pasa-banda centrado alrededor de la frecuencia  $\omega$ , o bien por detección sincrónica en un demodulador de sensibilidad de fase introduciendo en el demodulador, por una parte, una señal eléctrica de referencia proporcional y en fase con el valor de la modulación sinusoidal a la frecuencia  $\omega$  del haz de electrones primarios y, por otra parte, la señal eléctrica de detección. Igualmente se puede proceder por correlación o transformación de Fourier

20. 25. numérica sobre la señal detectada para extraer la componente a la frecuencia  $\omega$  después de haber puesto la señal en forma numérica sobre una memoria de ordenador.

30. El procedimiento de la invención permite igualmente barrer la superficie de la muestra por el haz electrónico primario a fin de realizar un análisis elemental y

- químico de toda la superficie de la muestra. Además, para cada punto de la muestra, se puede registrar la curva  $n(E)$  de intensidad electrónica en función de la energía de los electrones emitidos. Después del tratamiento numérico en
5. ordenador, se realiza una cartografía de la muestra descubriendo la intensidad de los picos, Aun así por ejemplo, correspondiente a una transición característica de un elemento. Se obtiene así la repartición geográfica de concentración de los diversos elementos de la muestra, observación posible
10. merced a la rapidez del análisis por el procedimiento según la invención y por su sensibilidad acrecentada con respecto al arte anterior.
- La invención se refiere igualmente a un dispositivo que incluye, en un recinto en vacío:
15. - un cañón de electrones que comprende un cátodo emisor de electrones y un órgano de alimentación en tensión sinusoidal a la frecuencia  $\omega$  de un electrodo Wehnelt polarizado negativamente en tensión continua con respecto al ánodo,
20. - una muestra conectada a masa,
- un sistema electrónico de focalización sobre la muestra de los electrones primarios emitidos por el cañón de electrones,
- un analizador de energía de los electrones
25. secundarios emitidos por la muestra,
- un detector de los electrones secundarios analizados, que proporciona una señal eléctrica de detección proporcional al número de electrones secundarios detectados,
- medios conectados al detector, para medir,
30. en la señal de detección, la intensidad de la componente a

la frecuencia  $\omega$ , y

- un registrador conectado a la salida de los medios.

- El cátodo del dispositivo según la invención es, en una forma de realización preferente de la invención, un filamento calentado que es llevado a un potencial de alta tensión negativo; encontrándose la muestra que hace las veces de ánodo, a un potencial positivo con respecto al cátodo. Según la invención, el wehnelt es polarizado, es decir llevado a un potencial continuo negativo con respecto al cátodo emisor. El circuito electrónico, que comprende el cátodo emisor, el wehnelt y la muestra, es equivalente al circuito de un triodo que funciona en "categoría A" en el que la rejilla es polarizada, lo que deja pasar la tensión de modulación aplicada al wehnelt-rejilla sin distorsión. Esta particularidad es fundamental puesto que, como se verá a continuación, es importante que la modulación del haz de electrones primarios sea lo más sinusoidal posible (es decir desprovista de armónicas) con el fin de realizar una demodulación sin pérdida de información, lo que conduce a disminuciones sensibles de la intensidad media de la corriente del haz de electrones primario. Ahora bien, el pequeño valor de esta corriente permite no degradar la muestra en particular por calentamiento y permite medidas representativas tanto cualitativa como cuantitativa.

- Otras características y ventajas de la invención se pondrán de manifiesto a continuación con el transcurso de la descripción que sigue de unos ejemplos de realización dados a título explicativo pero en modo alguno limitativo y con referencia a las figuras anexas, en las que:

La figura 1 muestra la curva de variación de la intensidad de los electrones secundarios en función de la energía de emisión de los electrones primarios.

5.

La figura 2 muestra las variaciones de intensidad de los electrones secundarios emitidos para valores diferentes de la energía  $t_p$  de los electrones del haz electrónico primario.

10.

La figura 3 muestra las variaciones de la intensidad del flujo de electrones Auger emitidos a la energía  $E_x$  en función de la relación  $E_p/E_x$ .

La figura 4 muestra una curva que detalla los diferentes parámetros de un pico de emisión Auger.

15.

La figura 5 muestra un dispositivo de tipo conocido de análisis espectral de los electrones secundarios emitidos por la muestra, dispositivo que comprende una rejilla de control.

La figura 6 muestra un dispositivo de análisis espectral de analizador cilíndrico coaxial.

20.

La figura 7 muestra un esquema de realización preferente del dispositivo según la invención.

La figura 8 es un esquema explicativo de la amplificación por modulación del wehnelt del cañón de electrones.

25.

La figura 9 es un espectro de emisión Auger obtenido según la invención.

30.

En la figura 1, la curva  $n(E)$  representa la densidad de electrones secundarios emitidos por una muestra cuando ésta es bombardeada por un haz de electrones primarios de energía  $E_p$ . La energía de los electrones secundarios emitidos varía entre 0 y  $E_p$  y la curva 2 de la figura 1

indica la naturaleza general de la curva  $n(E)$ . Dada la pequeña amplitud de los picos Auger no son vistos en la curva de la figura 1 pero serán detallados en la figura 4 que representa la parte de la curva 2 vista con lupa 4.

5. En la figura 2, se ha representado, en las curvas 6, 8 y 10, la naturaleza de las curvas  $n(E)$  para energías del flujo de electrones primarios  $E_p$  variables, es decir  $E_{p1}$ ,  $E_{p2}$ ,  $E_{p3}$ .

10. En la figura 3, se ha representado la intensidad  $I(E_x)$  de los electrones Auger emitidos en función de la relación de la energía primaria  $E_p$  y de la energía  $E_x$ . Se ve que, en un cierto campo, para un mismo valor de la intensidad  $I$ , corresponden dos valores de la relación  $E_p/E_x$ .

15. En la figura 4, se ha representado la naturaleza de un pico Auger, con, en ordenadas, al número de electrones difundidos en función de su energía. Según esta curva se puede ver que es preciso tener en cuenta tres componentes de esta señal:

- 20.
- la altura  $h_r$  de retrodifusión que corresponde a los electrones retrodifundidos de energía  $E_x$ ,
  - la altura  $h_b$  de ruido que corresponde a la fluctuación aleatoria de la señal, y
  - la altura  $h_a$ , altura del pico Auger que
25. representa la magnitud que se trata de poner en evidencia.

30. La intensidad de los electrones Auger emitidos es aproximadamente  $10^{-4}$  veces la intensidad primaria  $I_p$ . Combinando las informaciones de las figuras 3 y 4, se puede ver que, para una energía  $E_x$  dada, se puede prácticamente, en un cierto campo de energía, aumentar dos o tres

5. veces la energía primaria sin por ello modificar sensible-  
mente la intensidad de la emisión Auger medida por la al-  
tura  $h_a$  pero modificando de forma importante la altura  $h_r$   
de los electrones retrodifundidos a la energía  $E_x$ . Como se  
10. verá a continuación, se tiene gran interés en disminuir  
tanto como se pueda la intensidad de los electrones retro-  
difundidos para evitar saturar los amplificadores dispuestos  
a continuación de los sistemas de medida de la intensidad  
y otros órganos de detección de los electrones de energía  
15.  $E_x$  filtrados por el analizador.

Ahora se van a describir dos dispositivos  
del arte anterior para detectar y analizar los electrones  
emitidos por el blanco muestra. Dos analizadores electrostá-  
ticos de energía existen actualmente y serán descritos de  
15. forma esquemática: el sistema de rejilla retardadora tal  
como se representa en la figura 5 y el sistema de analizador  
cilíndrico coaxial representado en la figura 6.

En la figura 5, se ha representado un cañón  
de electrones 12 que envía un haz de electrones primarios  
20. 14 a través de una óptica de aceleración y de focalización  
16. El haz de electrones primarios, de energías  $E_p$  llega  
sobre el blanco muestra 18 conectado electricamente a masa,  
lo que tiene por efecto una misión electrónica secundaria  
representada por las flechas 20, 22 y 24. Los electrones  
25. secundarios emitidos, en particular los electrones Auger  
son colectados por la rejilla 26. El análisis espectral de  
los electrones emitidos es permitido por una rejilla de  
control 28 llevada a un potencial continuo negativo  $-V$  al  
que se añade un potencial alterno  $\Delta V = k \sin \omega t$ . Esta reji-  
30. lla de control es alimentada por una alimentación 30 que

5. controla a través de la tensión continua  $V$  y las variaciones sinusoidales  $kV$ . Las variaciones sinusoidales de la tensión impuesta sobre la rejilla de control 28 son enviadas por el brazo 32 a un amplificador de sensibilidad de fase 34 una de cuyas entradas se conecta a la rejilla de colección 26. Este amplificador de detección de fase denominado en la literatura anglosajona "lock-in amplifier" es seguido por un sistema registrador 36 que detecta el número de electrones correspondientes a una energía  $E$  ( $E = qV$ ) indicación enviada por la alimentación 30 al cable 35 que constituye una de las entradas del registrador 36. La curva proporcionada por el registrador 36 es una curva que debe ser tratada como se verá a continuación para dar la representada en la figura 4.

10. En la figura 6, se ha representado otro dispositivo del arte anterior constituido por un analizador cilíndrico coaxial. Los electrones emitidos por el blanco muestra 18 bajo la influencia del haz primario 14 son recogidos por el analizador cilíndrico coaxial 40 que focaliza los electrones en 42, electrones que corresponden al potencial  $-U$  aplicado sobre el cátodo del analizador alimentado por la alimentación 30. El cátodo del analizador es igualmente llevado a una variación de tensión sinusoidal  $\Delta V = k \sin \omega t$ . Después de la colección en un multiplicador de electrones de canal 44, las tensiones correspondientes al número de electrones de energía  $E$  son introducidas en el amplificador de sensibilidad de fase 34 (como en el dispositivo de la figura 5) cuya salida se conecta a un registrador 36.

15. En estos dos sistemas del arte anterior, el análisis de la energía de los electrones emitidos se realiza por órganos de control de rejilla retardadora o de analiza-

der cilindrico coaxial en los cuales rejillas o placas son moduladas por una tensión sinusoidal  $\Delta V = k \sin \omega t$ . En el dispositivo de control de la figura 5, la intensidad  $I$  recogida por la rejilla colectora 26 depende del potencial  $V$  aplicada a la rejilla retardadora según la fórmula:

5.

$$I(V+\Delta V) = I(V+k \sin \omega t) - I_0 + \frac{\partial I}{\partial V} k \sin \omega t - \frac{1}{4} \frac{\partial^2 I}{\partial V^2} k^2 \cos 2\omega t \dots$$

Si la tensión de referencia enviada al brazo 32 sobre el detector de sensibilidad de fase 34 está en  $\omega$ , se efectúa una detección sincrónica en  $\omega$  y el valor de la tensión de salida del amplificador de sensibilidad de fase 34 será proporcional a la magnitud  $\frac{\partial I}{\partial V}$ . En el sistema de rejilla de control retardadora, los electrones recogidos sobre la rejilla colectora son todos aquellos cuya energía es superior al valor del potencial  $V$ . Se tiene por tanto:

10.

$$I(V) = \int_{qV}^{E_p} n(E) dE$$

15.

la derivada de la tensión  $I$  con respecto a  $V$ ,  $\frac{\partial I}{\partial V}$  de la fórmula más arriba es por tanto proporcional a la curva  $n(E)$ . La detección sincrónica en  $\omega$  indica así en el sistema de rejilla retardadora la curva  $n(E)$  de la figura 4. Una detección en  $2\omega$  determina la variación de la derivada con respecto a la energía de la curva  $n(E)$  en función de la energía.

20.

En el caso del analizador coaxial de la figura 6, siendo además el sistema focalizante, solo los electrones comprendidos en la ventana de modulación  $\Delta V$  (representado en la figura 4) alcanzan el detector 44. Una detección sincrónica en  $\omega$  representa por tanto la variación de la curva derivada:

25.

$$\frac{d n(E)}{dE} = f(E)$$

30.

Como lo muestra el desarrollo en serie de Taylor, la señal

5. conocida en 44 es proporcional a la amplitud de la modulación  
no tanto que los términos impares pueden ser despreciadas,  
es decir para los valores pequeños de la modulación. Como  
se ha visto en la figura 4, la presencia de ruidos  $h_1$  no des-  
preciable con respecto a la amplitud  $h_2$  del pico surge im-  
pone un sistema de detección de fase para eliminar el ruido  
de frecuencia aleatoria. En los sistemas del arte anterior,  
esquematizados en las figuras 5 y 6, la variación sinusoidal  
de tensión ( permitiendo el barrido en energía y la detec-  
10. ción por órganos amplificadores de sensibilidad de fase) se  
realiza sobre el analizador de la energía de los electrones  
emitidos.

15. [llo ocasiona numerosas desventajas: la in-  
certidumbre sobre la energía, es decir la anchura experimen-  
tal de la tarea 42 de electrones filtrados por el analizador  
coaxial es proporcional a la amplitud  $\Delta V$  de la modulación.  
Los menores valores de modulación utilizables en la práctica  
están comprendidos entre 1 y 2 voltios, lo que es muy malo  
respecto a la resolución intrínseca del analizador coaxial  
20. (por ejemplo del orden de 0,2 voltios alrededor de una ener-  
gía de 100 voltios. Esto hace que la resolución en energía  
del aparato no sobrepase el valor de los 2 eV impuesto para  
la variación del potencial retardador (sistema de rejilla)  
o focalizador (sistema de cilindro); picos cuya separación  
25. o desviación en energía es inferior a 2 eV no serán separa-  
dos por el analizador. Por el contrario, como se verá a con-  
tinuación, el dispositivo según la invención permite conser-  
var toda la sensibilidad del analizador.

30. Con referencia a la figura 4, se ve que una  
variación sinusoidal de amplitud  $\Delta V$  corresponde en un pico

- Auger, a dos alturas  $h_1$  y  $h_2$  y una variación de amplitud  $h_2 - h_1$ . En el sistema de detección de fase, a los valores  $h_1$  y  $h_2$  corresponde una variación de fase relativamente pequeña  $\Delta\psi$  proporcional a la variación  $h_2 - h_1$ . Este tipo de detección no es eficaz más que cuando la curva  $n(E)$  experimenta variaciones de pendientes rápidas. El ruido  $h_B$  comparado a  $h_a$  no es despreciable y por tanto es necesario hacer funcionar el "lock-in" (o amplificador de sensibilidad de fase) sobre constantes de integración de tiempo fuertes, próximas del segundo y sobre sensibilidades mediócras ( $300 \mu V$ ), ello para eliminar las fluctuaciones debidas al ruido no despreciable con respecto a las variaciones de fase correspondientes a una variación de energía  $\Delta V$ . Así pues, la única forma de conciliar:
5. - la eliminación del ruido en el espectro registrado (elección de la constante de tiempo igual a 300 milisegundos o incluso 1 segundo),
  10. - el análisis en excelentes condiciones de resolución en energía (amplitud de la modulación inferior o igual a 2 voltios),
  15. - la búsqueda de impurezas a pequeñas concentraciones, lo que corresponde a una débil intensidad del pico Auger, implica utilizar cañones de electrones de gran caudal (intensidad de la corriente a  $50 \mu A$  por ejemplo) y velocidades de análisis (barrido en energía) lentas; el espectro correspondiente a la curva total  $n(E)$  se obtiene en 500 segundos por ejemplo con un analizador coaxial. A pesar de la utilización de óptica electrónica, el empleo de haces de electrones de gran intensidad limita la resolución espacial de los microscopios Auger de tipo clásico (1 micron de
  - 20.
  - 25.
  - 30.

resolución para 1 micro-amperio de caudal) e introduce una degradación de muestras importante: reducción térmica de los óxidos o difusión de impurezas en el volumen analizado por ejemplo. Se puede decir que condiciones obtenidas en el arte anterior con ayuda de aparatos ya mencionadas para el análisis elemental son:

5. analizador: amplitud de la modulación  $\Delta V = 2$  voltios

cañón:  $I_p = 10^{-7}$  amperios

resolución espacial : 5000 Å de diámetro.

10. amplificador

de sensibilidad: constante de tiempo: 300 milisegundos,

de fase sensibilidad 100 microvoltios;

duración de registro del espectro 500 segundos,

de ahí un umbral de detección del 1% atómica con un ana-

15. lizador coaxial.

En la figura 7, se ha representado un dis-

positivo del espectro Auger de una muestra según la inven-

ción: un cañón de electrones 12 que comprende un filamento

calentado (cátodo) 13 envía un haz de electrones primarios

20. 14 sobre una muestra blanco 18 conectada a masa por mediación

de un aparato de medida de corriente débil 71. El conjunto

se coloca en un recinto de vacío 11. Una óptica de concentra-

ción del haz se representa simbólicamente en 16 y los elec-

trones del haz 14 son acelerados entre el cátodo emisor 13

25. y la muestra ánodo 18, constituyendo la muestra el ánodo. Es la

tensión continua proporcionada por la alimentación 54 entre

cátodo 13 y muestra ánodo 18 la que determina la energía  $E_p$

de los electrones del haz primario 14. Por el contrario, la

intensidad del haz es determinada por la polarización del

30. Wehnelt 17 que cumple la misión de rejilla para la modulación.

La tensión continua entre el cátodo emisor y el Wehnelt 17 es la tensión  $V_0$  desarrollada en los bornes de la resistencia regulable R. El condensador C es un condensador de desacoplamiento. Según la invención, la tensión sobre el electrodo Wehnelt es modulada sinusoidalmente por el transformador 55 alimentado por el generador de tensión sinusoidal 56. Los electrones secundarios 60 emitidos en el punto de focalización 61 por la muestra 18 son analizados en un analizador 58. La salida de este analizador 58 se conecta por la conexión 65 a un detector (multiplicador de electrones de canal por ejemplo) que proporciona una señal enviada por la vía 67 sobre un demodulador de sensibilidad de fase 34.

En este demodulador de sensibilidad de fase, de tipo clásico, entra por el hilo 32 una tensión de referencia procedente del generador 56 de tensión sinusoidal del electrodo Wehnelt; sale del demodulador de detección de fase 34 una señal que es enviada a un registrador 36. Las indicaciones que dan los valores de las energías de los electrones secundarios E seleccionados, son enviadas igualmente por el hilo 63 al registrador 36 para dar los valores de abscisas.

El barrido en energía se realiza por el órgano 70 que proporciona una rampa de tensión correspondiente al intervalo  $E_1 - E_2$  aplicado sobre el analizador 58. En una forma de realización preferente de la invención, el analizador 58 es un analizador de cilindro coaxial pero se puede igualmente utilizar un analizador de rejilla. Estos analizadores están representados en las figuras 5 y 6.

La invención consiste igualmente en suprimir la modulación de tensión aplicada sobre el electrodo de control del analizador 58 y en realizar un cañón de electro-

nes de modulación meramente sinusoidal de brillantez según el esquema de la figura 7 en el que la intensidad del haz electrónico primario es modulada.

5. Se ha verificado que la corriente muestra tal como puede ser medida por el amperímetro 71 entre la muestra y la masa no presentaba distorsión apreciable con respecto a la polarización sinusoidal del Wehnelt.

10. La intensidad de luz emitida es proporcional a la intensidad de la corriente de electrones primarios y es modulada según la misma ley sinusoidal y la intensidad de luz será proporcional a la amplitud de la modulación sinusoidal de brillantez del cañón de electrones. Lo mismo ocurre para la intensidad de retrodifusión. Con referencia a la figura 4, se elegirá una escala de energía primaria  $E_p$  determinada por la polarización del ánodo muestra 19 alimentado por la alimentación continua 54 de modo que la suma  $h_r + h_a$  (figura 4) sea compatible con la escala dinámica de los demoduladores (o amplificadores) de sensibilidad de fase y que la relación  $h_a/h_r$  sea lo más grande posible. La modulación de la intensidad del haz de electrones emitidos por el cañón, o modulación de brillantez vuelve por tanto a imponer un grado de modulación que puede alcanzar 100% sobre la altura suma  $h_r + h_a$  y no ya como en el arte anterior una variación  $h_2 - h_1$  (figura 4) pequeña con respecto al ruido en un intervalo de modulación de tensión sobre el analizador del arte anterior. Además, la variación de fase en el dispositivo que utiliza un demodulador de sensibilidad de fase es, para una parte importante, debida a la variación de la intensidad de luz  $h_a$ , lo que permite así estudiar una muy pequeña variación, en particular próxima de los extremos

15.

20.

25.

30.

de la curva  $n(f)$ . Durante una alternancia de la modulación al 100%, el vector suma  $h = h_r + h_a$  varia entre cero y  $h$  máxima mientras que el ruido medio permanece constante. Se ve entonces que la variación de fase resulta muy importante y que, por consiguiente, en esta forma de detección la relación señal/ruido es muy elevada, lo que ofrece sustanciales ventajas: se puede disminuir 100 veces la corriente primaria sin pérdida de información y se puede igualmente trabajar sobre sensibilidades de 30  $\mu$ V en energía sobre el analizador sin ser molestado por un nivel de ruido importante.

Para medir la componente a la frecuencia  $\omega$  de la señal de salida del detector 59, se puede igualmente utilizar un filtro pasa-banda (no representado) centrado alrededor de la frecuencia  $\omega$  y dispuesto entre el detector 59 y el órgano de registro 36. En este caso, este órgano de detección de la componente a la frecuencia  $\omega$ , 34, no se conecta por el hilo 32 al generador 56. Igualmente se puede utilizar un correlador en tiempo real para medir la componente a la frecuencia  $\omega$ , correlador en sí conocido del experto, o incluso un transformador de Fourier. Cualquier medio para extraer en la señal la componente a la frecuencia  $\omega$  está comprendido dentro del marco de la invención y simbolizado en la figura 7 por el órgano 34.

En una forma de realización preferente de la invención, se utiliza un cilindro coaxial como analizador 58 que permite una mayor rapidez de respuesta temporal. Como merced al dispositivo según la invención que consiste en modular el haz 14 en intensidad, se es menos sensible al ruido de la cadena de medida, se puede igualmente trabajar sobre constantes de tiempo de integración del amplificador

- de sensibilidad de fase mucho más cortas, del orden de algunas decenas de milisegundos únicamente, y por tanto reducir considerablemente el tiempo de análisis que puede ser de (10 a 50 segundos para un barrido en energía desplegado sobre 1000 voltios aproximadamente). Para evitar que la duración de análisis esté limitada por la constancia de tiempo del registrador 36 X-Y se puede utilizar un osciloscopio o bien un transformador analógico digital que envíe las diferentes informaciones correspondientes a una energía dada E sobre una memoria de ordenador.

La reducción de la intensidad del haz primario ocasiona una mejor focalización y la resolución espacial resulta inferior a 1000 Å.

- Para aumentar la sensibilidad se puede disponer, después del analizador coaxial un centelleador provisto de un fotomultiplicador, antes del detector de sensibilidad de fase o cualquier otro órgano que tome la componente de la señal detectada a la frecuencia  $\omega$ .

- En el cuadro siguiente se resume un ejemplo de realización y los parámetros obtenidos:

- cañón de filamento de tungsteno,
- grado de modulación 60% sobre el electrodo Wehnelt,
- frecuencia de la modulación: 3 KHz,
- $I_p = 10^{-9}$  amperios,
- resolución espacial: mejor que 1000 Å,
- resolución en energía igual a la resolución intrínseca del analizador (0,2 eV para una energía de 100 eV),
- tiempo de registro del espectro 50 segundos,
- constante de tiempo del detector de sensibilidad de fase: 30 milisegundos,

- sensibilidad del demodulador "lock in"  $30 \mu V$  de donde un umbral de detección del orden de 0,1%.

En otro ejemplo de realización:

- cañón de filamento de tungsteno,
- 5.
- grado de modulación 100%,
  - frecuencia de modulación 1,5 KHz,
  - $I_p = 5 \times 10^{-8}$  A,
  - resolución espacial: mejor que 1000 Å,
- 10.
- resolución en energía, tiempo de registro y constante de tiempo como en el ejemplo anterior,
  - relación señal/ruido  $> 100$  para el pico Auger 93 del silicio, lo que da un umbral de detección mejor que 0,01% atómica.

- Para aumentar la resolución espacial se
- 15.
- utiliza en una variante de realización de la invención un cañón de cristal de hexaboruro de lantano ( $LaB_6$ ) que da una resolución espacial mejor que 500 Å, siendo por lo demás igual cualquier otro parámetro. Si se quiere todavía mejorar la resolución espacial para hacerla descender en torno a 100
- 20.
- Å, se utiliza en otra variante de realización un cañón de emisión de campo. El interés del dispositivo según la invención para observar sistemas biológicos es entonces muy claro.

- Una ventaja suplementaria de la invención
- 25.
- ligada a la utilización de un analizador de cilindro coaxial es que por la modulación de la intensidad del haz primario asociada a una detección de fase en  $\omega$  que se conecta a la frecuencia de modulación en  $\omega$  de la intensidad del haz primario, se detecta no ya la derivada  $\frac{dn(E)}{dE}$  de la curva de la intensidad de los electrones secundarios emitidos en
- 30.
- función de la energía como en el arte anterior, sino la cur-

va misma  $n(E)$ , lo que abre la vía para el análisis cuantitativo evitando las renormalizaciones impuestas por las integraciones necesarias cuando no se obtienen más que las derivadas  $dn(E)/dE$ .

5. Va sin decir que el tipo de registro es cualquiera y que se puede almacenar sobre un ordenador las informaciones correspondientes al barrido de un espectro  $n(E)$ . Además, igualmente se pueden utilizar analizadores magnéticos de tipo conocido.
10. En la figura 8, se ha representado el esquema de polarización y de amplificación por modulación del wehnelt del cañón de electrones. El conjunto cátodo-emisor, wehnelt-rejilla y muestra anódica constituye un montaje triodo. Va sin decir que sería posible sin salir del marco de la invención disociar la misión del ánodo y de la muestra interponiendo una placa anódica suplementaria. En el esquema representado en la figura 8, se han indicado en abscisas el valor de la intensidad de la corriente primaria  $I_p$  en función de la tensión  $W$  entre el cátodo emisor y el wehnelt.
15. Este tipo de diagrama es conocido de los electrónicos. Se regula el valor de la resistencia  $R$  de la figura 7 para que la tensión de polarización de la rejilla-wehnelt utilizada  $V_g$  corresponda sensiblemente al punto de inflexión de la curva 80  $I_p = f(W)$  que es la característica de transferencia del cañón de electrones 12 de la figura 7. Se ve que la modulación sinusoidal de tensión entre el wehnelt y el cátodo, en función del tiempo, representada en la curva 82, se traduce por una modulación sinusoidal de la intensidad de la corriente  $I_p$  sin distorsión notable (curva 84). Este
20. punto es muy importante puesto que la modulación de brillan-
- 25.
- 30.

5.           tez o de intensidad es meramente sinusoidal por lo que la medida de la intensidad de la componente en el haz de electrones secundarios a la frecuencia  $\omega$  se reduce a una demodulación en un espectro de frecuencia muy estrecha, por ende sin pérdida de información. Este fenómeno ocasiona la posibilidad de utilizar pequeñísimas corrientes primarias  $I_p$ , en particular corrientes entre  $10^{-7}$  y  $10^{-10}$  A con relaciones señales a ruido superiores a 10.

10.           En la figura 9, se ha representado un espectro obtenido según la invención comparado al espectro obtenido por el arte anterior. En la curva 102, se ha representado la variación  $n(E)$  de la intensidad del haz de electrones secundario en función de la energía, curva de variación obtenida merced al sistema según la invención. Sobre la curva 104 se representa el valor de la derivada  $dn(E)/dE$  de esta curva obtenida numericamente. Sobre la curva 100 se ha representado la curva  $dn(E)/dE$  obtenida con un dispositivo de analizador coaxial modulado en energía del arte anterior para una amplitud de modulación de 2 voltios. El procedimiento y el dispositivo de puesta en práctica según la invención permiten la obtención de un espectro 104 más claro y mucho más detallado que la curva 100, lo que ilustra los progresos obtenidos. Una última ventaja de la invención es que permite barrer un espectro rápidamente y evitar así la degradación de la muestra química o física.

15.           

20.           

25.           

30.           Para realizar un análisis de la muestra sobre toda su superficie, se barre con ayuda de las placas de deflexión 10 y 21 (figura 7) alimentadas por la alimentación 23, el haz 14 sobre la superficie de la muestra 18. En el arte anterior para obtener una señal lo más fuerte posible,

5. se utilizaba una gran modulación del cátodo del analizador coaxial, lo que como ya se ha visto se efectúa en detrimento de la resolución en energía. Una modulación del orden de 20 eV era corriente, lo que no permitía hacer una imagen de la repartición del cromo por su pico Auger a 523 eV y una repartición del oxígeno por su pico a 510-513 eV. En las condiciones del arte anterior, el barrido de la superficie duraba 100 segundos, lo que corresponde a un tiempo de estancia por punto de 25 microsegundos (existen  $4 \cdot 10^6$  puntos imágenes en una imagen). En estas condiciones, la frecuencia de modulación era de 30 KHz, la constante de tiempo en el "lock-in" de 10 ms y la sensibilidad máxima útil de 10  $\gamma$  V. La imagen "AUGER" no podría realmente ser obtenida más que para los elementos de mayores concentraciones en la muestra.

10. El procedimiento según la invención (modulación sinusoidal de brillantez del haz de electrones primarios) que aumenta considerablemente la relación señal/ruido, permite:

- 15.
- 20. - una disminución de la corriente de electrones primarios,
  - conduce a una resolución espacial mejorada,
  - hace posible la imagen de repartición de los elementos trazas,
  - puede obtenerse en el caso de muestras deteriorables frágiles en tiempos más cortos.

25. La mejora propuesta proporcionando la curva directa  $n(E)$  permite una adquisición sobre calculador (registrador) 36 cuya intercara es simple de realizar pero que ofrece una ventaja considerable sobre el registro sucesivo de espectro o de imágenes de distribución.

30. El tiempo de respuesta del analizador (de

- cilindro coaxial) es muy rápido y para tiempos de estancia del punto de análisis  $\Delta t$  sobre cada punto de  $100 \mu s$  como máximo, se puede para cada punto imagen registrar la curva  $n(E)$  en su totalidad. Se trata sucesivamente cada punto registrado por una función de tipo conocido, y se restituye en una visualización electrónica las variaciones puntuales de  $n(E)$  en cada canal de energía seleccionado: por ejemplo Si-92 eV. Para un solo barrido de la superficie que posee entonces la información total, y se puede considerar que cada punto ha sido congelado en su estado físico-químico real y que todas las informaciones recogidas corresponden al mismo estado. Este punto es esencial frente a destrucciones de muestra: incluso cuando se registra un espectro en 50 s entre el registro de la transición Auger del Si a 92 eV en el instante  $t = 1$  segundos y el registro de la transición Auger del oxígeno por ejemplo a 510 eV en el tiempo  $t = 50$  segundos, se ha producido un bombardeo de la superficie que ha durado 50 segundos durante los cuales la superficie se ha modificado (destequiometría del óxido por ejemplo). Si no se quiere ya limitar la espectrometría Auger al estudio de superficies desnudadas y de muestras absolutamente puras, es preciso a toda costa neutralizar estas modificaciones rápidas bajo bombardeo electrónico:
- disminuyendo la corriente primaria (modulación sinusoidal de brillantes),
  - disminuyendo el tiempo de adquisición de los datos.
- El tiempo de adquisición es un punto fundamental; el tiempo de tratamiento y de restitución (alisadura de cada curva, derivación) es menos importante y puede realizarse sobre un pequeño calculador periférico. El dispositi-

vo clásico de tratamiento de la información no ha sido representado más que por la cámara de visualización de la superficie 76 sin mayor detalle puesto que la cámara es clásica. En 76 penetra por el hilo 77 la información correspondiente a la altura del pico Auger, y por el hilo 78 el emplazamiento del punto de análisis 61 determinado por el potencial aplicado a las placas 19 y 21. Se efectúa así una tarjeta de la emisión Auger de la superficie de la muestra de energía dada  $E$ , o para una zona de energía entre  $E_1$  y  $E_2$ .

5.  
10.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debahacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a dos solicitudes de Patente presentadas en Francia con nº EN.75 00050 de 2 de enero de 1.975, y EN.75 16206 de 23 de mayo de 1.975, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO DE ANALISIS ELEMENTAL Y QUIMICO DE UNA MUESTRA, caracterizándose por lo siguiente:

15.  
20.  
25.

1.- Procedimiento y dispositivo de análisis elemental y químico de una muestra, por análisis espectral de las energía de los electrones secundarios emitidos por la muestra cuando es sometida a un haz de electrones primarios monocinéticos concentrado sobre su superficie, el procedimiento caracterizado porque se modula según una ley sinusoidal,

30.

a una frecuencia  $\omega$ , la intensidad del haz de electrones primarios monocinéticos emitidos por un cañón de electrones; se colecta el haz de los electrones secundarios que tiene una energía  $E$ ; se detecta la intensidad del haz colectado engendrando una señal eléctrica de detección proporcional a la intensidad; se mide, en la señal de detección, la intensidad de la componente a la frecuencia  $\omega$ , lo que da el número de electrones secundarios que corresponde a la energía; y se modifica el valor de la energía  $E$  de colección para barrer un espectro de energía comprendido entre dos límites  $E_1$  y  $E_2$ , lo que hace que se obtenga el espectro  $n(E)$  de la intensidad de la emisión electrónica secundaria en función de la energía  $E$ .

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para medir la intensidad de la componente a la frecuencia  $\omega$  de la señal de detección, se introduce en un detector de sensibilidad de fase, una señal eléctrica de referencia proporcional y en fase con el valor de la modulación sinusoidal a la frecuencia  $\omega$  del haz de electrones primarios, y la señal eléctrica de detección,

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para medir la intensidad de la componente a la frecuencia  $\omega$  de la señal de detección, se opera por filtrado de la señal alrededor de la frecuencia  $\omega$ .

15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para medir en la señal de detección la intensidad de la componente a la frecuencia  $\omega$ , se opera por correlación sobre una señal previamente registrada en un elemento memoria de un ordenador.

20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1,

5. caracterizado porque se registra el espectro  $n(E)$  que representa el espectro de emisión electrónica secundaria de la muestra para un punto de la muestra, y después porque se barre la superficie de la muestra por el haz de electrón primario para registrar la curva  $n(E)$  en cada punto de una red de puntos sobre la superficie de la muestra.

10. 6.- Dispositivo para la realización del procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque incluye en un recinto vacío un cañón de electrón que comprende un cátodo emisor de electrones y un órgano de alimentación en tensión sinusoidal a la frecuencia  $\omega$  de un electrodo Wehnelt polarizado negativamente en tensión continua con respecto al cátodo; una muestra conectada a masa; un sistema electrónico de focalización sobre la muestra de los electrones primarios emitidos por el cañón de electrones;

15. un analizador de energía de los electrones secundarios emitidos por la muestra; un detector de los electrones secundarios analizados que proporciona una señal eléctrica de detección proporcional al número de electrones secundarios detectados;

20. medios conectados al detector para medir, en la señal, la intensidad de la componente a la frecuencia  $\omega$ ; y un registrador conectado a la salida de los medios.

25. 7.- Dispositivo según la reivindicación 6, caracterizado porque el analizador de rejilla retardadora.

8.- Dispositivo según la reivindicación 6, caracterizado porque el analizador es un analizador de cilindro coaxial.

30. 9.- Dispositivo según la reivindicación 8, caracterizado porque el analizador de cilindro axial es seguido de un multiplicador de canal.

- 10.- Dispositivo según la reivindicación 8, caracterizado porque el analizador coaxial es seguido de un centelleador y de un fotomultiplicador.
5. 11.- Dispositivo según la reivindicación 6, caracterizado porque los medios para medir la intensidad de la componente a la frecuencia  $\omega$  de la señal de detección, están constituidos por un demodulador de sensibilidad de fase conectado a la salida del detector y al órgano de alimentación sinusoidal del electrodo Wehnelt.
10. 12.- Dispositivo según la reivindicación 6, caracterizado porque los medios para medir la intensidad de la componente a la frecuencia  $\omega$  de la señal de detección están constituidos por un filtro pasabanda centrado en la frecuencia.
15. 13.- Dispositivo según la reivindicación 6, caracterizado porque los medios para medir la intensidad de la componente a la frecuencia  $\omega$  de la señal de detección, están constituidos por un correlador en tiempo real.
20. 14.- Dispositivo según una de las reivindicaciones 6 a 13, caracterizado porque el cañón de electrones es un cañón termoelectrónico de cátodo de tungsteno.
- 15.- Dispositivo según una de las reivindicaciones 6 a 13, caracterizado porque el cañón de electrones es un cañón electrónico de cátodo de  $LaB_6$ .
25. 16.- Dispositivo según una de las reivindicaciones 6 a 13, caracterizado porque el cañón de electrones es un cañón de emisión de campo.
30. 17.- Dispositivo según una de las reivindicaciones 6 a 16, caracterizado porque comprende además medios por electrodos deflectores para barrer el punto de impacto

del haz de electrones primarios sobre la muestra.

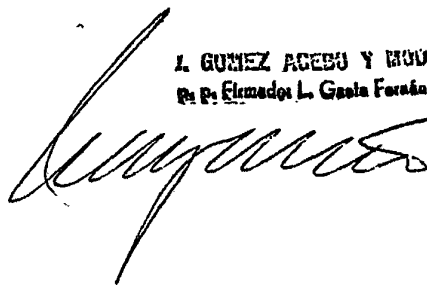
5. 18.- Procedimiento y dispositivo de análisis elemental y químico de una muestra, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

Esta Memoria consta de veintinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 5 MAR. 1976

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE.

L. GONZALEZ ACEBO Y MOULI  
Por: Firmado: L. Gasta Fernández



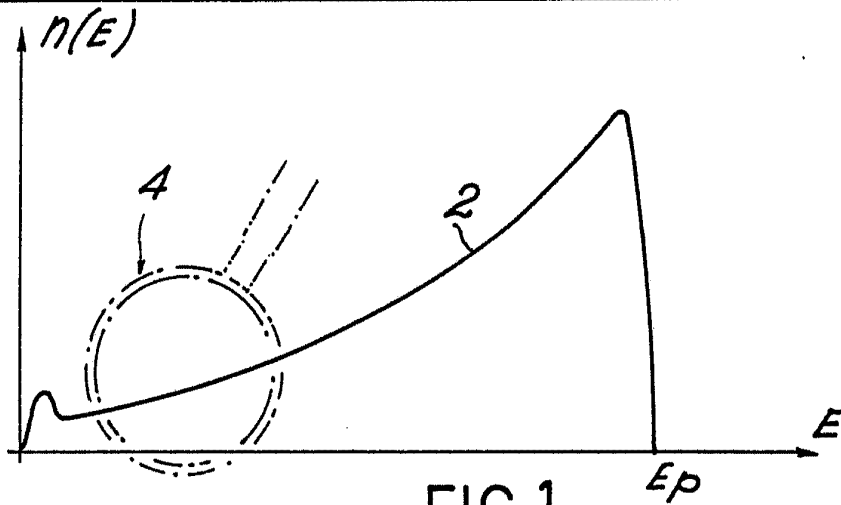


FIG.1

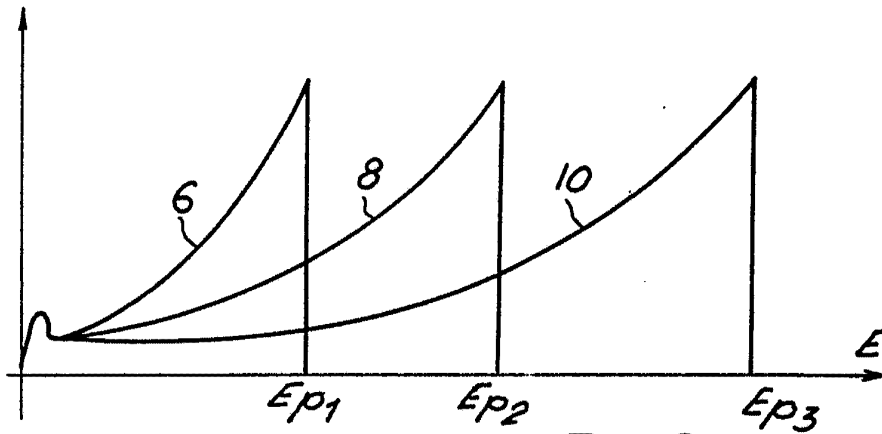


FIG.2

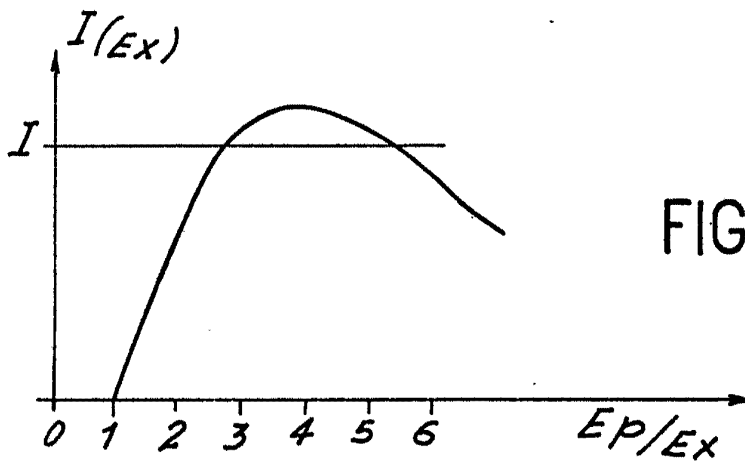


FIG.3

ESCALA  
VARIABLE

5 MAR. 1976

MURID.

*[Handwritten signature]*

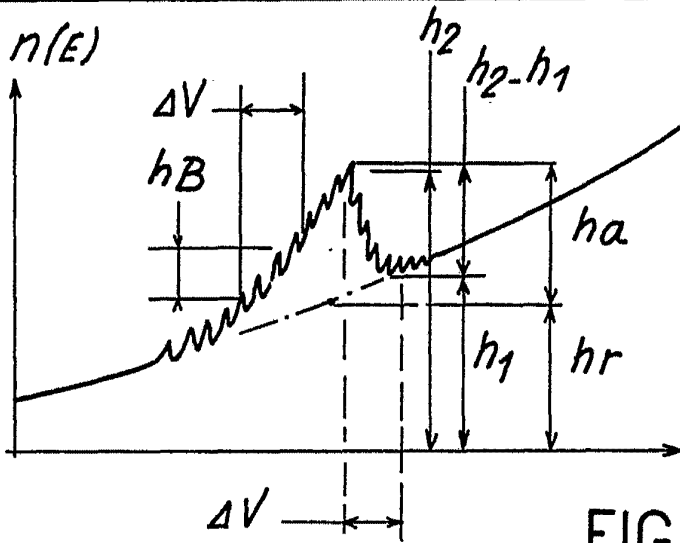


FIG.4

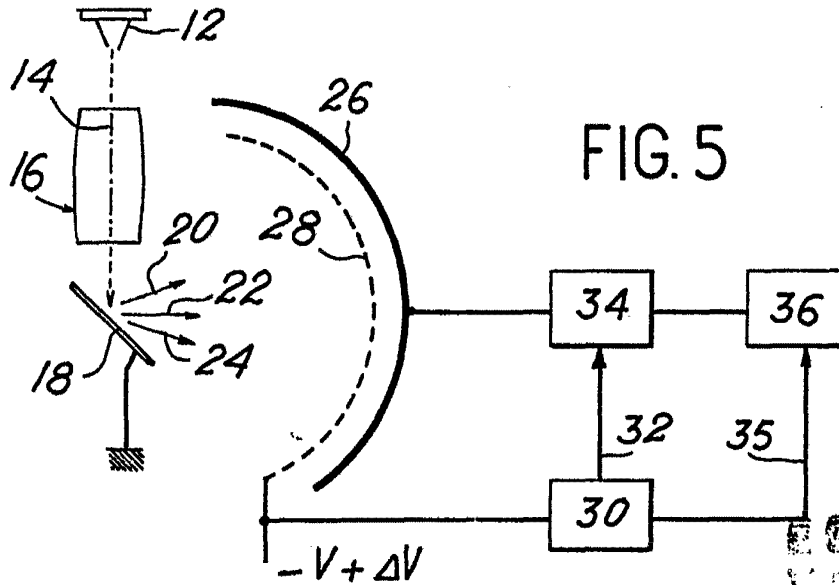


FIG.5

ESCALA VARIABLE

- 5 MAR. 1976

Madrid

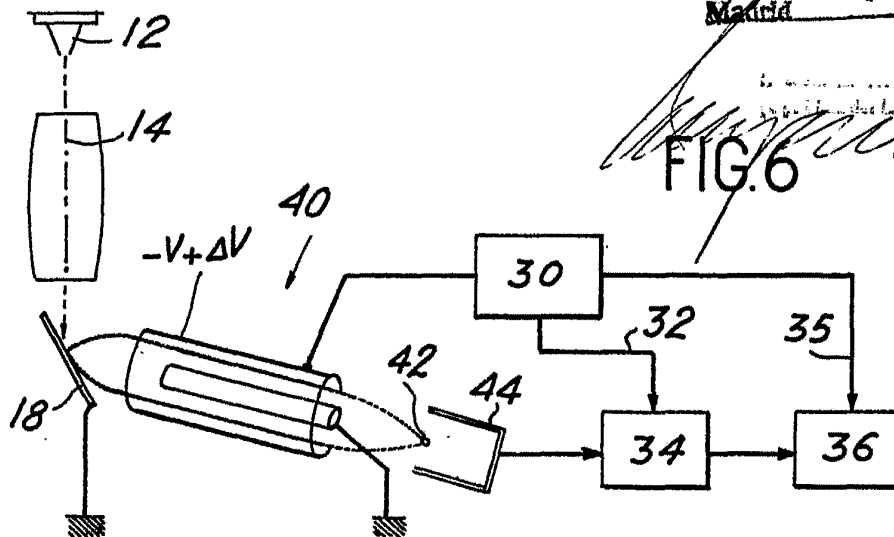
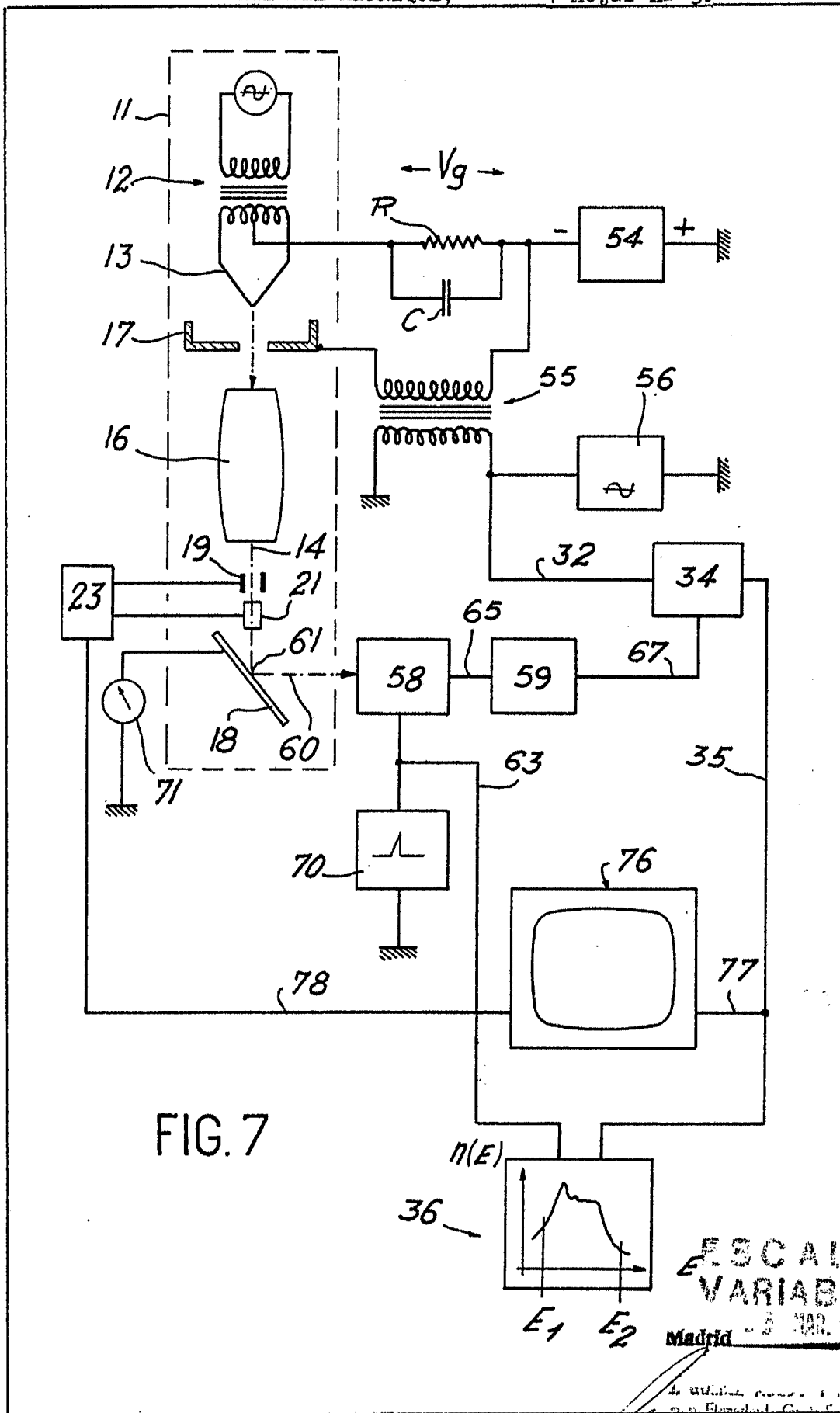


FIG.6



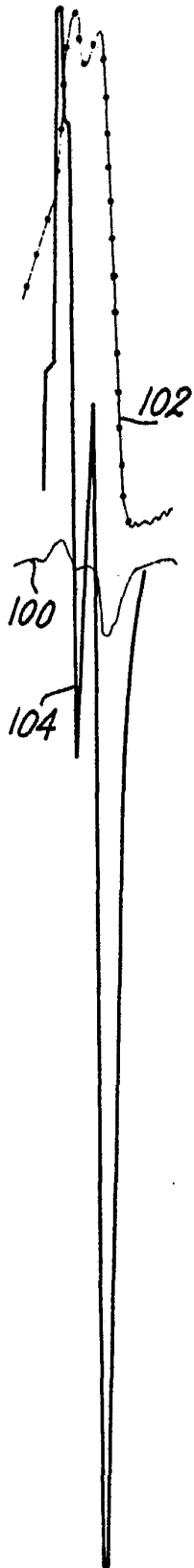


FIG. 8

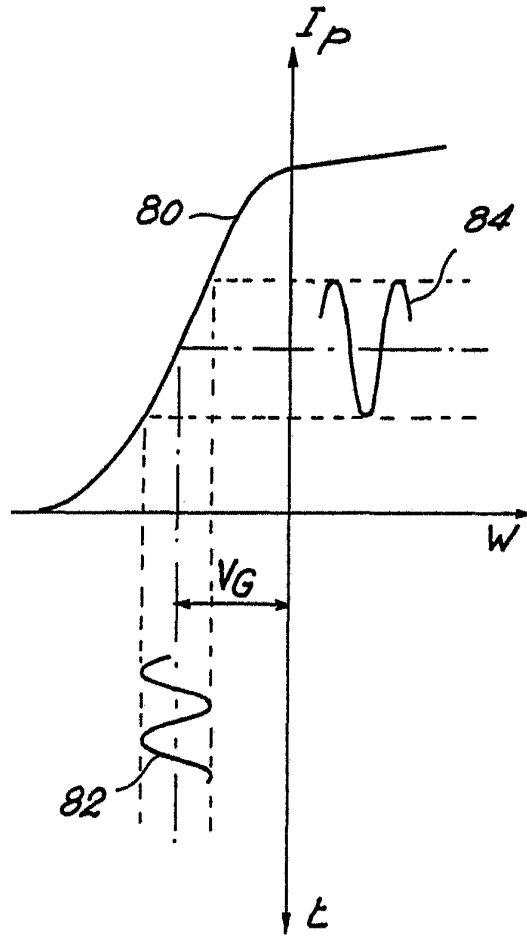


FIG. 9

ES  
VANT

Madrid: 5 MAR 1976

El Director General de Investigación Científica y Tecnológica  
P. p. Firmado: L. Gasta Fernández