

# Espectroscopía electrónica de pérdidas de energía

Electron Energy-Loss  
Spectroscopy (EELS)

# ¿Qué es EELS?

- Electron

*se incide con  $e^-$*

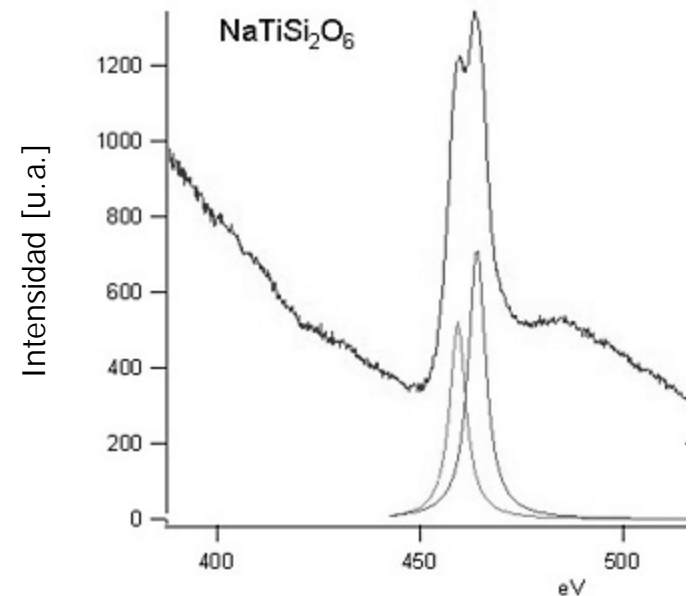
- Energy-Loss

*se miden pérdidas de  $E$*

- Spectroscopy

*es una espectroscopía electrónica y vibracional*

- Técnica de caracterización que estudia el movimiento vibracional de átomos y moléculas *en y cerca de* la superficie, mediante el análisis del espectro de energía de electrones de baja energía que son esparcidos desde dicha superficie.

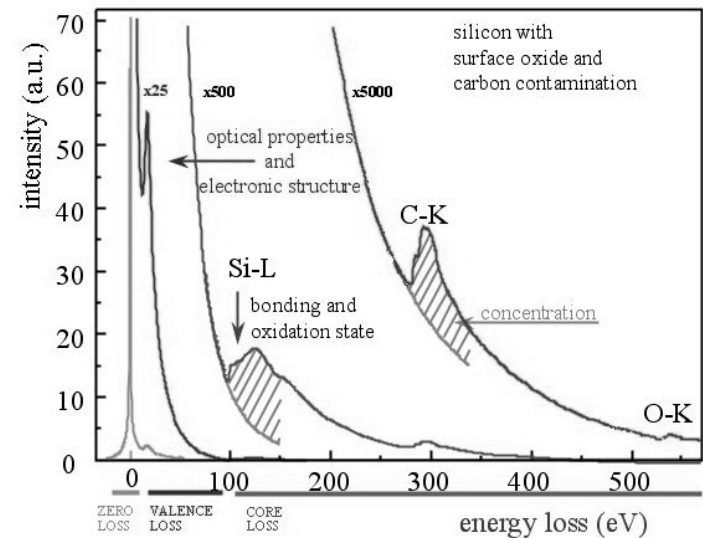


Pérdidas de Energía [eV]  
Espectro muestra de un análisis EELS

# A más detalle

- **REELS (reflection electron energy loss spectroscopy)** – Técnica mediante la cual una muestra es bombardeada con un haz de electrones de baja energía ( $E_0 < 10$  eV), con el fin de medir la distribución de energía de los electrones reflejados. Dicha distribución contiene información correspondiente a pérdidas discretas de energía de estos electrones reflejados debido a la excitación de estados vibracionales y plasmones. Provee información del tipo y la estructura geométrica de los compuestos en la superficie de la muestra.

IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd Edition (1997)



Diversos análisis para espectros EELS

# El desarrollo de la técnica

- La técnica EELS fue originalmente propuesta y demostrada por *Hillier y Baker* (J. Appl. Phys. (1944) 15, 663)
- Pero fueron *Ibach* y sus colaboradores (Rev. Sci. Instr. (1975) 46, 1325) quienes en los 70s revolucionaron con esta técnica la ciencia de superficies.
- Fue la primera técnica espectroscópica vibracional con posibilidades de barrer de una sola vez y con rapidez la región del IR.

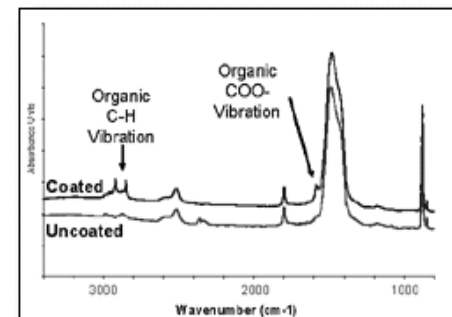
Esp. Vibracional: → Interacción de fotones o electrones con superficies → Transferencia de energía hacia o desde las especies adsorbidas ← via excitación o de-excitación vibracional

- Hasta entonces los métodos IR como RAIRS (Reflection-Absorption IR Spectroscopy) para estudiar capas adsorbidas en superficies metálicas eran los más utilizados. Sólo se podían estudiar moléculas con momentos dipolares grandes como CO, NO, etc.



Prof. Harald Ibach

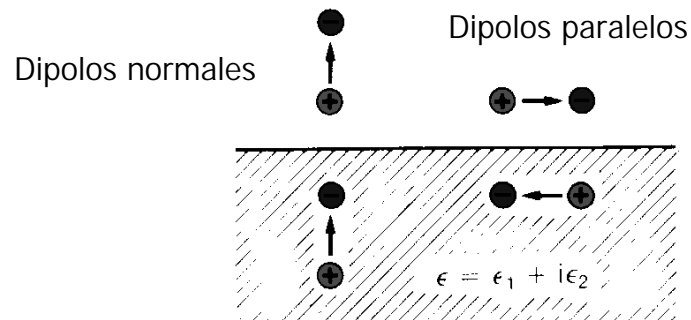
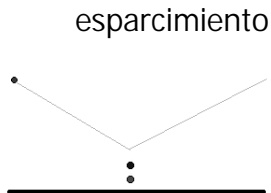
INSTITUTE OF BIO- AND NANOSYSTEMS (IBN)  
Jülich Research Center, Alemania



Espectro RAIRS

[www.uksaf.org](http://www.uksaf.org)

# Mecanismos



- El cuanto de energía en una onda elástica recibe el nombre de FONÓN, en analogía con el fotón, que es un cuanto de energía en una onda EM.
- Los fonones son los cuantos de las vibraciones de la red.

- EELS se desarrolló gracias a experimentos de esparcimiento de  $e^-$  en fase gas que al incidir en muestras permitían medir o conocer los estados electrónicos dentro de las moléculas.
- Los  $e^-$  con  $E = 0.1$  a  $10$  keV inciden a través de una delgada capa del material de interés.
  - interactúan con los campos eléctricos superficiales producidos por las moléculas de los adsorbatos y los átomos del sustrato.
- Los  $e^-$  detectan los dipolos oscilantes presentes en la superficie. Dichos dipolos se deben a modos de vibración de los adsorbatos moleculares presentes.
  - Los dipolos contribuyen (orientación normal) o contrarrestan (orientación paralela) los efectos dipolares en el vacío que se tenga sobre la superficie.
- También se detectan los enlaces de quimisorción con la superficie. Más aún, los fonones en la superficie de sustratos semiconductores (no metálicos) interactúan directamente con el haz de electrones.

# Principios Físicos

- A altas energías, el haz transmitido contiene electrones dispersados inelásticamente cuya energía ha sido disminuida en cantidades correspondientes a la frecuencia de absorción característica del sólido.
- A energías menores, el haz reflejado es monitoreado buscando las mismas transiciones.

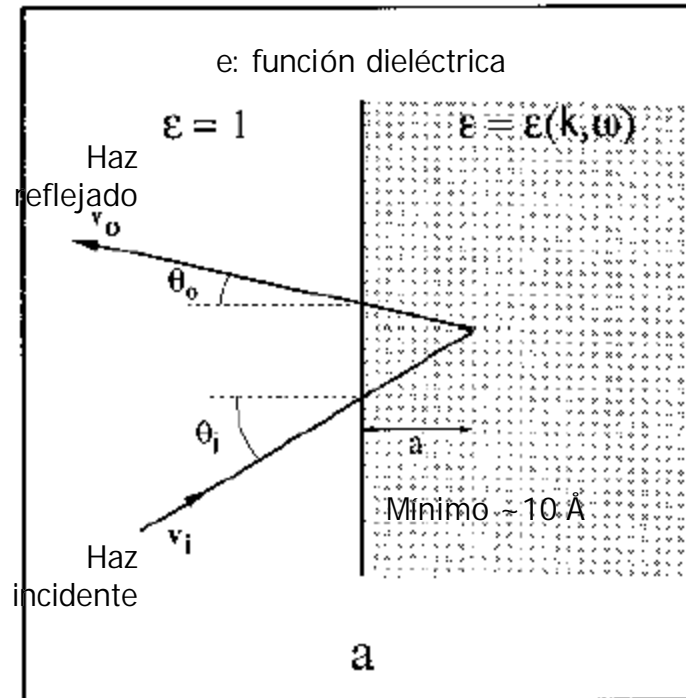
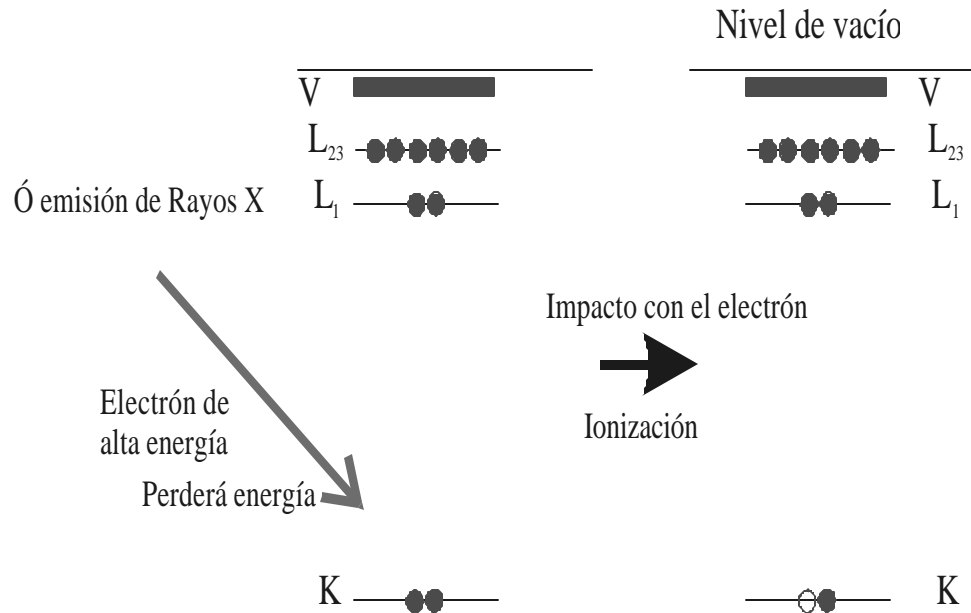


Figura 1. Trayectoria de los electrones en un experimento REELS

- Los electrones sufren colisiones inelásticas.
- Las energías con las que salen los electrones reflejados nos hablan de la composición y características de la muestra.

# ¿Qué pasa con los e<sup>-</sup>?



# Sección transversal inelástica

- La sección transversal inelástica de dispersión o  $K_{sc}$  describe las pérdidas de energía de los electrones que viajan en los sólidos.
- En principio, esta función depende de la energía del electrón que interactúa con el sólido, su trayectoria, y las propiedades dieléctricas del medio que se está considerando.
- Las excitaciones se provocan a unos cuantos Angstroms de la superficie.

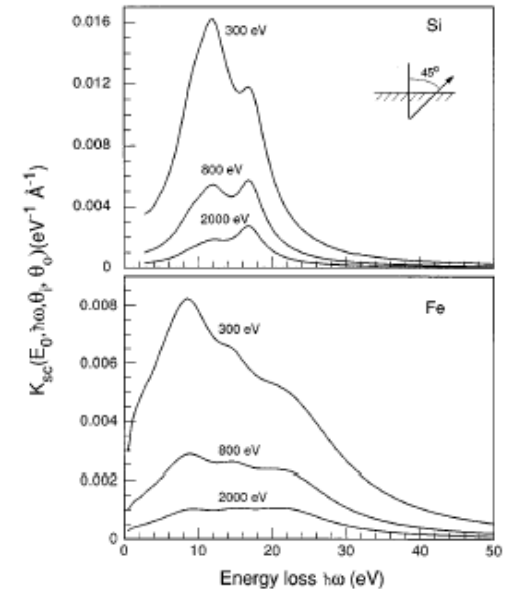


FIG. 6. Energy dependence of  $K_{sc}$  for fixed geometry ( $\theta_i=0^\circ$ ,  $\theta_o=45^\circ$ ) for Si (upper) and Fe (lower). Three energies ( $E_0=300$ , 800, and 2000 eV) are considered.

Análisis de espectros de energía obtenidos mediante REELS, Sección Transversal contra Pérdida de Energía

$$K_{\text{bulk}}(E_0, \hbar\omega) = \frac{1}{\pi E_0 a_0} \int_{k_-}^{k_+} \frac{dk}{k} \text{Im} \left\{ \frac{1}{\epsilon(k, \omega)} \right\},$$

$$K_{\text{foil}}(E_0, \hbar\omega, b, \alpha) = K_{\text{bulk}}(E_0, \hbar\omega) + K_{\text{surf-foil}}(E_0, \hbar\omega, b, \alpha),$$

$E_0$ :  
Energía  
cinética

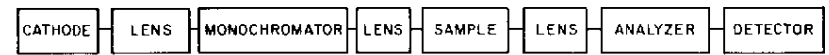
$\hbar\omega$ :  
Pérdida de  
energía

$k$ :  
Momento

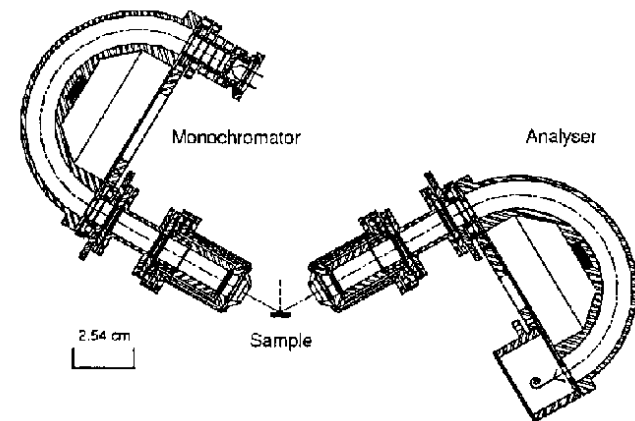


# Instrumentación requerida

- Cámara de vacío
- Fuente (cañón de electrones)
- Espectrómetro de pérdidas de energía - Analizador
- Software de interpretación



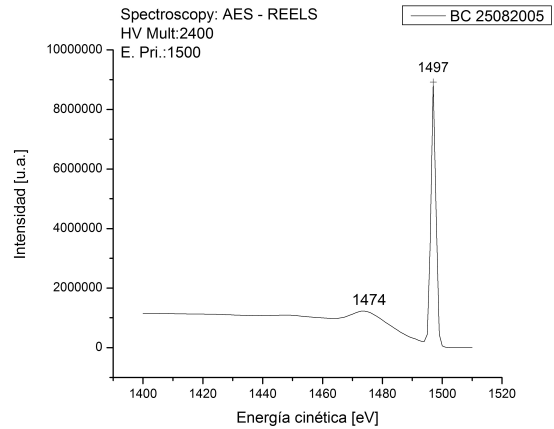
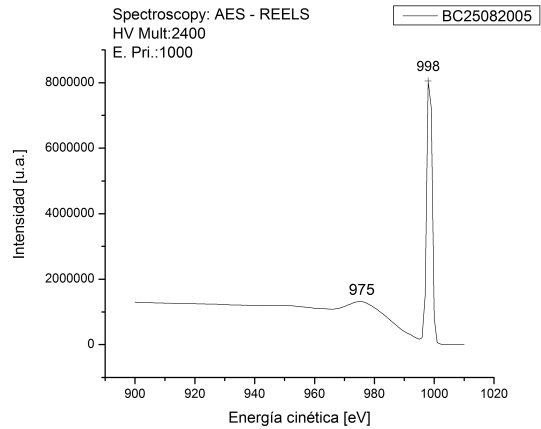
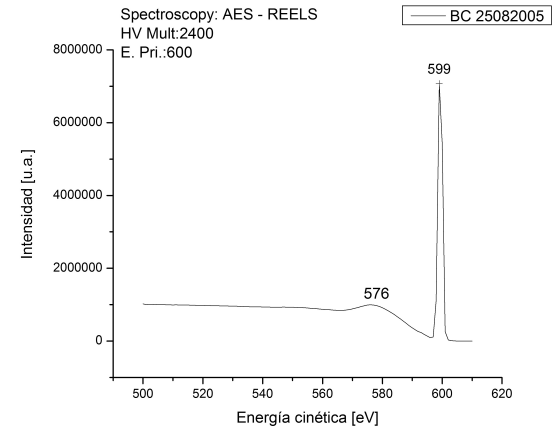
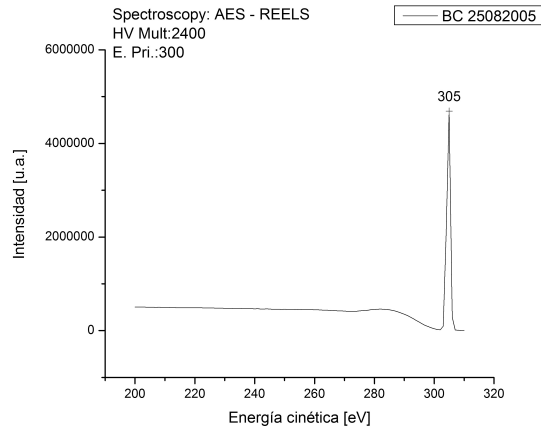
Block diagram of an electron energy loss spectrometer.



# Dependencias

- Alto vacío
- Se trata de una técnica confinada a muestras relativamente delgadas, y es mejor para elementos ligeros (Sodio y más pequeños). Es mejor para muestras tan “delgadas” que los electrones sólo sufrirán una colisión inelástica.

# Ejemplos de espectros



# Ventajas

- La principal característica de los espectros obtenidos es que se pueden observar los plasmones de volumen y de superficie.
- Existen fórmulas para encontrar con la distancia entre plasmones y el área bajo la curva las propiedades ópticas de las muestras analizadas.
- Técnica para análisis superficial ( $\sim 10\text{\AA}$  dentro)

# Dónde se utiliza

- EELS-TEM (Microscopio electrónico de transmisión)
  - Alta energía
- REELS-AES (Espectroscopía de electrones Auger)
  - Baja energía ~ 100eV – 3keV
  - Se analiza la energía y la distribución angular del haz reflejado.

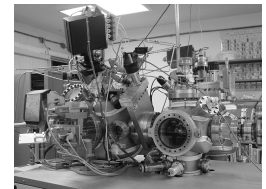


T-EELS

transmisión

R-EELS

reflexión



V-EELS o HR-EELS

vibracional o alta resolución

L-EELS

baja energía

TR-EELS

time-resolved

C-EELS

electrones de core

# Reportes de eficacia

## Time-Resolved Electron Energy Loss Spectroscopy

T. H. Ellis, L. H. Dubois, S. D. Kevan, M. J. Cardillo

In the past two decades, powerful techniques have been developed to study in detail the static properties of simple, well-defined surfaces. A good foundation is now being laid in understanding surface geometries, electronic structures, and vibrational frequencies (1-3). The elucidation of elementary surface rate processes is a more complex endeavor, however, and less progress has been made toward this goal (4-6). Despite the fact that numerous technologically important processes such as electronic materials growth and processing, heterogeneous catalysis, and corrosion are governed by surface kinetics, a suitable surface probe of rate processes that

possesses sufficient dynamic range and chemical sensitivity to yield useful kinetic information has not yet been developed.

Two recent developments in the experimental technique of electron energy-loss spectroscopy (EELS)—dispersion compensation (7) and parallel detection (8)—have led to the measurement of surface vibrational spectra with a signal strength several orders of magnitude higher than the strength in conventional systems. This increased signal strength permits the measurement of the rates of surface processes on the millisecond time scale, thereby making possible time-resolved EELS (TREELS).

latter techniques have provided useful kinetic information in the past (4-6), but they have been limited to detection of gas-phase products only (that is, they observe the final result of a series of elementary reaction steps on the surface rather than the individual steps themselves).

While the possibilities presented by TREELS are as broad as chemistry itself, four of them have special relevance to both fundamental and applied research:

1) Time-resolved adsorption studies can measure the dynamic properties of metastable precursor and nonequilibrium adsorption states, as well as the dependence of the sticking probability on the incident particle and substrate properties (9-12). In addition, sensitive, time-resolved studies will allow investi-

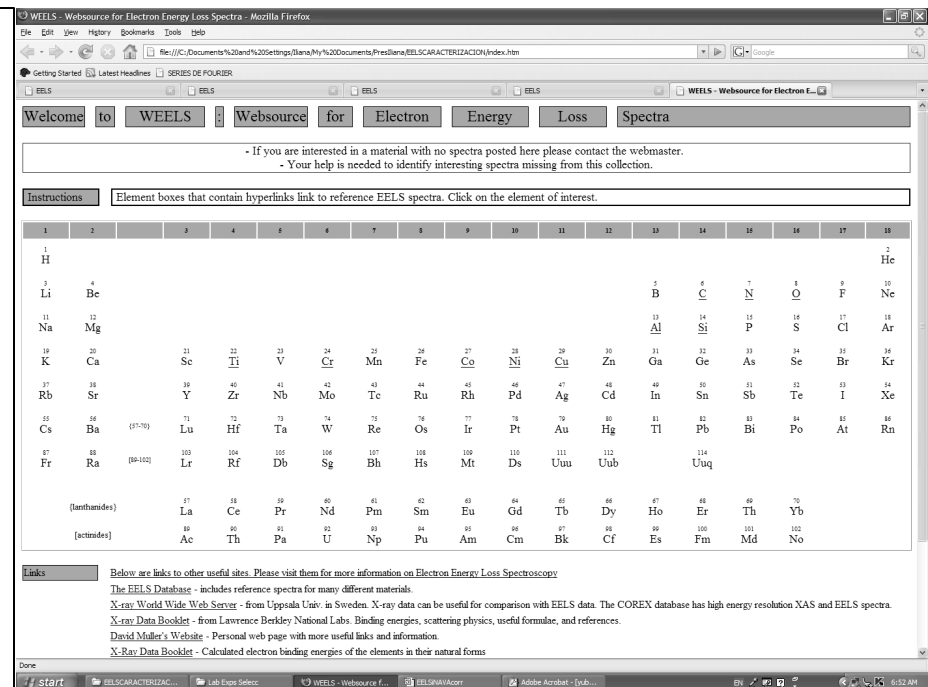
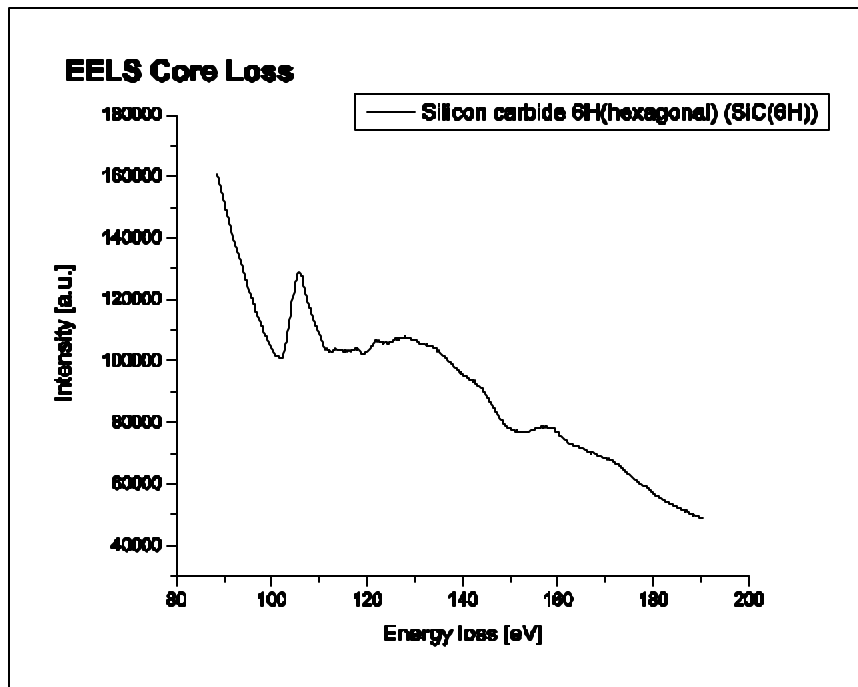
---

T. H. Ellis is a Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada postdoctoral fellow, L. H. Dubois is a member of the technical staff in the Physical and Inorganic Chemistry Department, S. D. Kevan is a member of the technical staff in the Condensed State Physics Department, and M. J. Cardillo is head of the Chemical Physics Department, AT&T Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey 07974.

# Bases de datos públicas de EELS

The EELS Data Base  
<http://www.cemes.fr/~eelsdb/>

*WEELS: Webservice for Electron Energy Loss Spectra*  
<http://people.ccmr.cornell.edu/~davidm/WEELS/index.htm>



Espectro de un carburo de silicio graficado con los datos de *The EELS Data Base*

Interfaz de *Weels*

# Referencias

1. Atkins, P.W. *Physical Chemistry 6th. ed.* (1999) Freeman, p. 853
2. Buberl, H. et al. *Surface and Thin Film Analysis. Principles, Instrumentation, Applications.* ( ) John Wiley & Sons, p. 50-70
3. Tutorial for Electron Energy Loss Spectroscopy  
<http://www.chembio.uoguelph.ca/educmat/chm729/eels/eels0.htm>
4. Vickerman, J.C. *Surface Analysis-The principal techniques.* (1997) John Wiley & Sons, p. 285-292
5. Walls, J.M. y R. Smith. *Surface Science Techniques.* (1994) Pergamon, p. 60.
6. Wikipedia  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Electron\\_energy\\_loss\\_spectroscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/Electron_energy_loss_spectroscopy)
7. Yubero, F. et. al. *Model for quantitative analysis of reflection-electron-energy-loss spectra: Angular dependence.* (Phys. Rev. B (1996) **53**, 15, 9719-9727).



## Model for quantitative analysis of reflection-electron-energy-loss spectra: Angular dependence

F. Yubero

*Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique, Bâtiment 2094, Centre Universitaire Paris-Sud,  
F-91405 Orsay, France*

J. M. Sanz

*Instituto Universitario Nicolás Cabrera and Departamento de Física Aplicada C-XII, Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco,  
E-28049 Madrid, Spain*

B. Ramskov and S. Tougaard

*Department of Physics, University of Odense, DK-5230 Odense M, Denmark*

(Received 14 August 1995)

A model to reproduce inelastic electron scattering cross sections as determined from reflection-electron-energy-loss experiments is proposed. This model is an extension of model B from Yubero and Tougaard [Phys. Rev. B **46**, 2486 (1992)]. Here, a more general geometry is considered where the incidence and exit angles can be varied. Then, for a given geometry and energy of the primary electrons, the dielectric function of the sample is the only input for the calculations. A systematic study of the behavior of the model is presented for the case of Si and Fe.

### I. INTRODUCTION

Quantification of electron spectroscopies as x-ray photoelectron spectroscopy, Auger electron spectroscopy, REELS (reflection-electron-energy-loss spectroscopy), or x-ray absorption spectroscopy rely on a thorough understanding of the energy losses of electrons as they travel within the surface region (up to 100 Å depth) of solids. Therefore, the study of the inelastic scattering properties of low-energy electrons (100–10 000 eV) is very important for these surface electron spectroscopies.

The inelastic electron scattering cross section describes the energy losses of electrons traveling in solids. In principle, this function depends on the energy of the electron interacting with the solid, its trajectory, and the dielectric properties of the medium considered.

It is well known<sup>1,2</sup> that the inelastic scattering cross section  $K_{\text{bulk}}(E_0, \hbar\omega)$  for electrons traveling in an infinite medium is given by

$$K_{\text{bulk}}(E_0, \hbar\omega) = \frac{1}{\pi E_0 a_0} \int_{k_-}^{k_+} \frac{dk}{k} \operatorname{Im} \left( \frac{1}{\epsilon(k, \omega)} \right),$$

where  $E_0$ ,  $\hbar\omega$ , and  $k$  are the kinetic energy, the energy loss, and the momentum transferred by the electron, respectively,  $k_{\pm} = (2m/\hbar^2)^{1/2} [E_0^{1/2} \pm (E_0 - \hbar\omega)^{1/2}]$  are the maximum and minimum momentum transfer allowed by the energy and momentum conservation laws,  $a_0$  is the Bohr radius, and  $\epsilon$  the dielectric function of the medium. For small values of  $k$ , the dependence of  $\epsilon$  on  $k$  is weak compared with  $1/k$ , so the general shape of  $K_{\text{bulk}}(E_0, \hbar\omega)$  is given as a first approximation by the energy-loss function (ELF)  $\operatorname{Im}[1/\epsilon(\omega)]$ . Then, the ELF governs the energy losses of electrons traveling in the bulk of a solid.

If we consider an electron traveling through a thin foil,<sup>2-5</sup> it is found that the corresponding inelastic scattering cross section  $K_{\text{foil}}(E_0, \hbar\omega, b, \alpha)$  is given by

$$K_{\text{foil}}(E_0, \hbar\omega, b, \alpha) = K_{\text{bulk}}(E_0, \hbar\omega) + K_{\text{surf-foil}}(E_0, \hbar\omega, b, \alpha),$$

where in general  $K_{\text{surf-foil}}(E_0, \hbar\omega, b, \alpha)$  is a complicated function of  $\epsilon$ , the foil thickness  $b$ , and the angle of incidence  $\alpha$  of the primary electrons with respect to the surface normal of the foil.  $K_{\text{surf-foil}}(E_0, \hbar\omega, b, \alpha)$  gives the surface contribution to the total energy losses of the electrons. These surface excitations are produced within a few angstroms of the total thickness of the foil localized at the two interfaces of the foil with the vacuum. The size of this "surface region" has a physical extension that increases with the square root of the energy  $E_0$  of the electrons.<sup>2,5</sup> It comes out that, for large enough thicknesses, the surface energy-loss function  $\operatorname{Im}[1/(\epsilon+1)]$  governs the inelastic cross section  $K_{\text{surf-foil}}(E_0, \hbar\omega, b, \alpha)$ .

The interpretation of inelastic electron scattering cross sections obtained from REELS experiments appears more complicated than the situations described above. The electrons follow many different trajectories inside the solid within its surface region, and all of them contribute to the measured cross section. Many authors<sup>6</sup> have considered that the combined effect of the surface and bulk excitations can be modeled by a linear combination of  $\operatorname{Im}[1/\epsilon]$  and  $\operatorname{Im}[1/(\epsilon+1)]$ . Although reproducing the shape of experimental cross sections with this approximation is possible, the fitting parameters carry limited quantitative information.<sup>7</sup>

In Ref. 8 a model was considered where it is assumed that the surface energy losses in a REELS experiment can be obtained from the surface energy losses calculated for a transmission geometry when the thickness of the foil is large enough that the surface losses have reached their saturation value.<sup>2-5</sup> The validity of this approximation is ques-

# Glosario

- Adsorción: Proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapadas o retenidas en la superficie de un material, en contraposición a la absorción, que es un fenómeno de volumen.
- Quimisorción: Tipo de adsorción donde una molécula se adhiere a una superficie a través de la formación de un enlace químico, en contraposición a la fisisorción, causada por las fuerzas de Van der Waals.
- Absorción: es una operación unitaria de transferencia de materia que consiste en poner un gas en contacto con un líquido para que este disuelva determinados componentes del gas, que queda libre de los mismos.