

Sławomir KOŃCZAK
Barbara PARKA
Krzysztof WÓJTOWICZ

ANALIZA POWIERZCHNI CIAŁ STAŁYCH
METODĄ SPEKTROSKOPII AUGERA

Streszczenie. W pracy podano podstawy i zasadę analizy powierzchni ciał stałych metodą spektroskopii elektronów Augera: wykorzystano do tego celu specjalnie skonstruowaną kamerę LEED.

1. WSTĘP

Bardzo bujny rozwój technologii wytwarzania coraz to doskonalszych i bardziej skomplikowanych przyrządów półprzewodnikowych, jak i rozwój chemii przemysłowej, jest nieodłącznie związany z procesem poznawania podstawowych własności powierzchni metali i półprzewodników. Badania własności powierzchni ciał stałych, jak i zachowania się przyrządów, których działanie jest związane z własnością powierzchni, jak np. tranzystorów polowych typu MOS czy MIS lub różnego rodzaju mierników opartych na katalitycznym spalaniu gazów wykazują, że stanowią one nierozłączną jedność.

Również zjawiska adsorpcji i katalizy heterogennej, których znaczenie w nowoczesnej technologii chemicznej jest coraz to większe, zachodzą także na powierzchni ciał stałych i ogólnie znany jest fakt zależności przebiegu tych zjawisk od stanu powierzchni [1]. Tak samo w takich dziedzinach, jak metalurgia i inżynieria materiałowa oraz w tak ważnych zjawiskach jak korozja, dyfuzja z objętości, segregacja na powierzchni, własności powierzchni ciała stałego odgrywają decydującą rolę.

Własności powierzchni ciał stałych, w porównaniu z własnościami ich objętości, są ciągle jeszcze mało znane i stąd badania tych własności stają się niezbędne nie tylko ze względów czysto poznawczych ale i użytkowych, bowiem pozwalają na opanowanie nowych technologii. Powierzchnia może być oceniana, między innymi, ze znajomości jej struktury i składu chemicznego. Znajomość tych parametrów jest zasadnicza, bowiem właśnie powierzchnia, już chociażby z teoretycznego punktu widzenia, charakteryzuje się zaburzeniem periodyczności struktury krystalicznej, zwiększeniem defektów dyslokacji, jak i dużą podatnością na przyłączanie obcych atomów z otaczającego środowiska. Z tego powodu badania powierzchni ciał stałych stanowią jeden z podstawowych kierunków badań prowadzonych w Instytucie Fizyki Politechni-

ki Śląskiej, a metoda analizy LEED i spektroskopii Augera jest jedną ze stosowanych metod badawczych. W tym celu skonstruowano kamerę do badania powierzchni metodą dyfrakcji powolnych elektronów (w skrócie LEED od angielskiej nazwy Low Energy Electron Diffraction). Kamera ta może być używana również jako spektroskop elektronów Augera (AES - Auger Electron Spectroskopy).

Metodą LEED można obserwować budowę krystaliczną powierzchni monokryształów [2], która to struktura, na skutek asymetrii sił oddziaływań międzyatomowych na powierzchni ciała, na ogół różni się od struktury płaszczyzn sieciowych w objętości ciała. Metodą tą można obserwować wpływ adsorpcji obcych cząstek w różnych warunkach na strukturę płaszczyzny powierzchniowej [2, 5-8]. Przez pomiar natężeń wiązek dyfrakcyjnych i zmian tych natężeń można badać drgania cieplne atomów powierzchniowych [9, 10] a co za tym idzie, wielkość oddziaływań międzyatomowych.

Jak już wyżej wspomniano, kamerę LEED można przystosować do spektroskopii elektronów Augera. Wiąże się to jednak z odpowiednią konstrukcją kamery LEED, posiadającą koniecznie układ trzech siatek (patrz rys. 4, 3) i z doбором odpowiedniego zasilania działa i siatek (patrz rys. 4.1).

2. PODSTAWY ZASTOSOWANIA EFEKTU AUGERA

Pojawienie się efektu Augera zobrazowane jest na rys. 1, a szczegółowo opisane w pracach [12-14]. Z przedstawionych rysunków widać, że proces powstawania elektronów Augera jest podobny i konkurencyjny do procesu powstawania promieniowania X. Ważnym jest fakt, że spektroskopia ta jest nieniszczącą analizą powierzchni, co wynika z niskich energii elektronów stosowanych w tym procesie i daje informacje o domieszkach i zanieczyszczeniach, jakie występują na powierzchni, a więc może być przydatna np. w poprawianiu technologii elektronowej (np. badania wpływu płukania, trawienia, użycia rozpuszczalnika, starzenia itp., na mikroskład powierzchni).

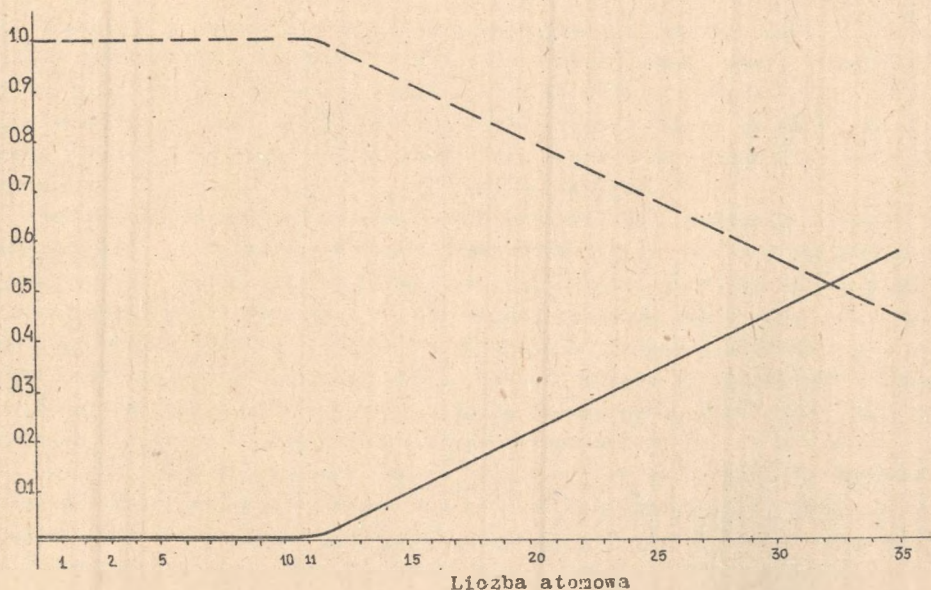
AES może służyć do badania zmian koncentracji domieszek na powierzchni podczas grzania, desorpcji i dyfuzji z objętości. Pierwiastkiem, którego koncentrację na powierzchni często się tą metodą poszukuje, jest siarka a to ze względu na rolę jaką spełnia w zjawisku korozji [15].

W połączeniu z LEED-em metoda AES jest nieoceniona w badaniach nad adsorpcją, wpływem zaadsorbowanych pierwiastków i związków chemicznych na katalizę i adsorpcję innych pierwiastków i związków [5, 6, 16, 17].

Jednym z głównych powodów zastosowania spektroskopii Augera jest fakt, że wydajność tego procesu jest znacznie większa niż wydajność promieniowania X w przypadku lżejszych pierwiastków i energii wiązki padającej poniżej 500 eV i staje się porównywalna z wydajnością promieniowania X tylko w przedziale energii ok. 2000 eV. Na rys. 2 przedstawiona jest zależność wydajności procesu Augera i promieniowania X dla jonizacji w warstwie



Rys. 1. Powrót atomu wzbudzonego do stanu podstawowego [13]
 a) emisja promieniowania X, b) emisja elektronu Augera



Rys. 2. Wydajność elektronów Augera i promieniowania X dla jonizacji w warstwie K w funkcji liczby atomowej [13]

elektronowej K od liczby atomowej pierwiastka. Korzysta się jeszcze z innych specjalistycznych metod badania struktury i stanu powierzchni przedstawionych w pracy [13]. Porównywanie niektórych metod uwidoczniło w tabelicy 1 [20].

3. PODSTAWY SPEKTROSKOPII AUGERA

3.1. Efekt Augera

Efekt Augera przedstawiono na rys. 1. Kosztem energii E elektronu "spadającego" z wyższej podwarstwy energetycznej, np. L_2 na zjonizowaną wewnętrzną warstwę, np. K, emitowany jest z innej podwarstwy, np. L_3 , elektron. Tak emitowane elektrony nazywają się elektronami Augera. Elektrony Augera mają energie dyskretne takie, że widmo energii elektronów Augera może być stabelaryzowane i wykorzystane w spektroskopii [12, 14].

Dla opisanego wyżej procesu można napisać:

$$E = E_k(Z) - E_{L_2}(Z) - E'_{L_3}(Z)$$

$E'_{L_3}(Z)$ jest energią jonizacji atomu już zjonizowanego na innej warstwie. Jeśli jest ona znana, to można stąd znaleźć energię kinetyczną elektronu

Charakterystyka metod badania powierzchni ciała stałego

Metoda	Urządzenia						Próbka			
	Zasada <u>Czynnik pierwotny</u> Czynnik wtórny	Zakres	Maks. czułość [gramy]	Czas trwania cyklu pomiarowego [s]	Min. czas scanningu [s]	Możli- wość prze- glądu powierz.	Min. obje- tość [cm ³]	Głębokość wnika- nia [μm]	Wymaga- ne ciś- nienie [atm]	Metoda nie- nisząca
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Spektroskopia fluorescencji X	<u>Bombardowanie promieniami X</u> Analiza energii promieniowania X	$Z \geq 9$ pojedynczo lub jednocześnie	10^{-7}	30	10	tak	10^{-2}	10	1	tak
Mikrosonda elektronowa	<u>Bombardowanie elektronowe</u> Analiza emisji promieniowania X	$Z \geq 5$ pojedynczo lub jednocześnie	10^{-14}	120	10	tak	10^{-12}	1	10^{-5}	tak
Spektroskopia mas	<u>Zjonizowana para</u> Analiza mas	Wszystkie pierwiastki pojedynczo lub jednocześnie	10^{-12} do 10^{-8}	120	5×10^{-2}	nie	10^{-4}	10^2	10^{-4}	nie
Mikrosonda jonowa	<u>Bombardowanie jonowe</u> Analiza mas	Wszystkie pierwiastki pojedynczo lub jednocześnie	10^{-12} do 10^{-8}	90	5×10^{-2}	tak	10^{-10}	10^2	10^{-7}	nie

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Analiza aktywacyjna	<u>Bombardowanie neutronowe</u> Analiza energii cząstek	75 pierwiastków pojedynczo	10^{-12} do 10^{-6}	600		nie	10^{-4}		1	tak
Spektroskopia emisyjna	<u>Pobudzona para</u> Analiza optyczna	Wszystkie pierwiastki pojedynczo lub jedn.	10^{-14}	60	10	nie	10^{-4}	10^2	1	nie
Spektroskopia fotoelektryczna ESCA	<u>Bombardowanie X lub VV</u> Analiza prędkości elektronów	Wszystkie pierwiastki pojedynczo lub jedn.	10^{-11}	120	100	nie	10^{-4}	10^{-3}	10^{-6}	tak
Spektroskopia Augera	<u>Bombardowanie elektronami</u> Analiza prędkości elektronów	$Z \geq 3$ pojedynczo lub jednocześnie	10^{-14}	20	5×10^{-2}	tak	10^{-10}	10^{-4}	10^{-7}	tak
Analiza chemiczna (mokra) podano dla porównania	<u>Roztwór</u> Różne	Wszystkie pierwiastki pojedynczo	10^{-9}	300		nie	10^{-2}	Cała objętość	1	nie

Augera dla atomu swobodnego. W przypadku ciała stałego, jeśli elektrony biorące udział w procesie Augera pochodzą z pasm wewnętrznych, to energia elektronu Augera zostaje zmniejszona, w porównaniu z energią elektronu pochodzącego ze swobodnego atomu, o pracę wyjścia.

Energia elektronów Augera pochodzących od atomów z powierzchni ciała stałego, gdzie oprócz atomów materiału podstawowego zaadsorbowane są pewne atomy z otoczenia tworzące z atomami materiału podstawowego różne związki chemiczne, podlegają bardziej akomplikowanym zmianom energii aniżeli w poprzednio opisanych przypadkach.

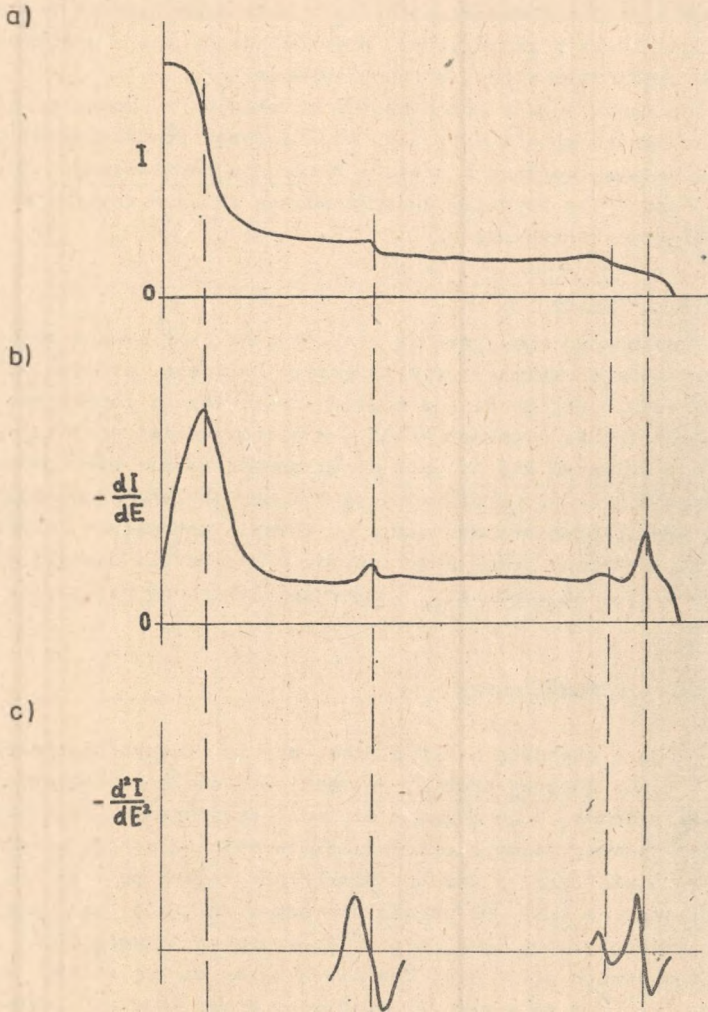
3.2. Jonizacja pierwotna

Warunkiem koniecznym aby wystąpił efekt Augera jest luka w wewnętrznej warstwie elektronowej. Wytwarza się ją przez jonizację promieniami X lub bombardując próbkę elektronami. Ze względu na trudności techniczne związane z otrzymaniem źródła promieniowania X w ultrawysokiej próżni, ostatnio luki wewnętrzne wytwarza się na ogół przez bombardowanie elektronami. Prąd elektronów Augera jest proporcjonalny do prawdopodobieństwa powstania luki, które to prawdopodobieństwo zależy od energii padających elektronów. Np. według [13] maksimum prawdopodobieństwa przypada dla energii elektronów pierwotnych $E \sim 3E_K$; gdzie E_K - energia elektronów na orbicie K.

4. REJESTRACJA ELEKTRONÓW AUGERA

Elektrony Augera stanowią nikły ułamek, ok. 10^{-5} wszystkich elektronów emitowanych z bombardowanej próbki, występując razem z emisją wtórnego rozpraszania elastycznego, rozpraszania z charakterystycznymi stratami energii i innych procesów. Widmo elektronów emitowanych z próbki pokazuje rys. 3b. Różnego typu analizatory energii elektronów Augera opisane są w pracach [12-14]; jak i w [18]. Najpopularniejszymi ostatnio są: analizator cylindryczno-zwierciadlany (CMA) oraz wykorzystujący kamerę LEED analizator tzw. "hamującego pola" RFA. Ten pierwszy ma szereg zalet w stosunku do RFA, mianowicie nie ma w nim tak wysokiego prądu kolektora, stosuje się pojedyncze a nie podwójne różniczkowanie, używa się prądu pierwotnego o małej wartości oraz istnieje możliwość szybkiego rejestrowania widma. W niniejszej pracy użyto spektrometru RFA opartego na kamerze LEED (rys.4).

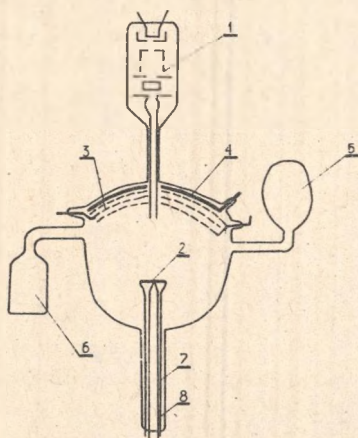
Na rys. 5 przedstawiony jest układ blokowy spektrometru Augera. Do drugiej siatki przykładana się napięcie hamujące, o wartościach od 0 do dowolnie obranej wartości napięcia, liniowo zmienne w czasie. Zależność prądu kolektora od chwilowego napięcia $V = \frac{E}{e}$ przedstawiona jest na rys. 3a. Pik Augera stanowi mały schodek, przesadnie na rysunku powiększony (A). Z rysunków 3 widać, że aby z widma elektronów wysublimować pik Augera, należy sygnał kolektora podwójnie zróżniczkować po energii. W tym celu, jak widać na rys. 5, należy na napięcie liniowo zmienne w czasie $V(t)$ nakła-



Rys. 3. Wykresy prądów kolektora w RFA po różnych operacjach [12]

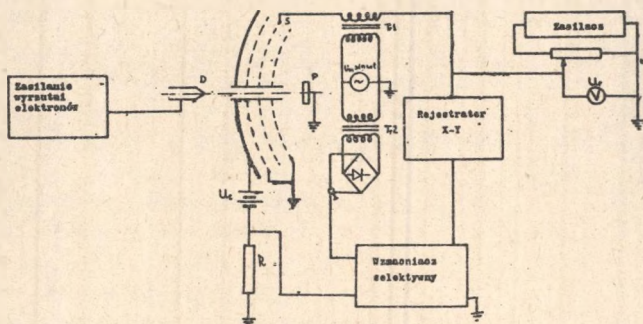
I - natężenie prądu elektronów wtórnych, E - energia elektronów wtórnych

dać napięcie zmienne sinusoidalnie $U_0 \sin \omega t$ o niewielkiej amplitudzie. Jak łatwo wykazać druga pochodna $\frac{d^2I}{dE^2}$ jest proporcjonalna do amplitudy składowej o częstotliwości 2ω [18]. Wzmacniacz selektywny (np. użyto w tej pracy nanowoltomierz homodynamiczny) wzmacnia sygnał pochodzący z kolektora, a rejestracji sygnałów dokonuje się przy pomocy rejestratora XY.



Rys. 4. Przekrój użytej szklanej kamery LEED-AES

1 - wyrzutnia elektronów, 2 - próbka, 3 - siatki, 4 - ekran, 5 - getter molibdenowy, 6 - głowica próżniomierza jonizacyjnego, 7 - doprowadzenia elektryczne próbki służące do grzania próbki, 8 - termopara



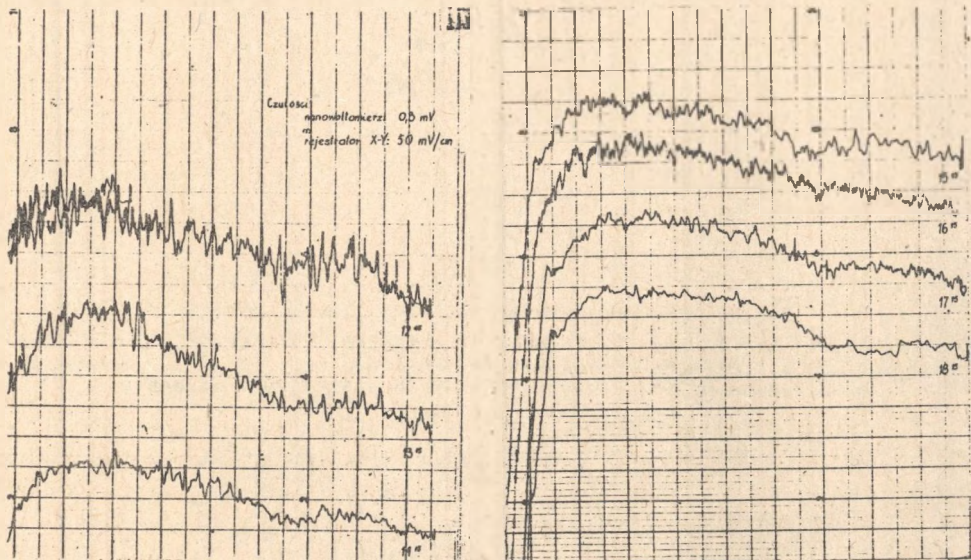
Rys. 5. Układ blokowy spektrometru Augera

D - wyrzutnia elektronów, S - siatka hamująca, P - próbka, U_c - napięcie polaryzujące ekranu, $U_m \sin \omega t$ - napięcie modulujące, U_r - napięcie hamujące, R - rezystor, Tr1, Tr2 - transformatory

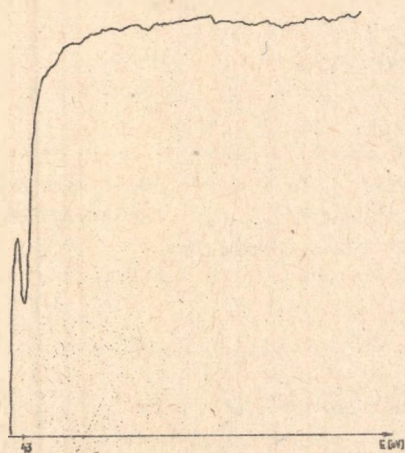
5. EKSPERYMENT

Używany spektrometr Augera jest szczegółowo opisany w pracy [18]. Jest on, ze względu na łatwość otrzymania próżni, konstrukcją szklaną. Fakt ten, niestety, ogranicza zbyt szerokie jego wykorzystanie. Próżnię w spektrometrze rzędu 10^{-9} Tr otrzymano na stanowisku próżniowym z pompą jonowo-sorpcyjną PZK - 100.

Spektrometr zaopatrzony jest w sondę jonową PJ-68 przystosowaną do pomiaru ultrawysokiej próżni [19]. Do układu przyłączony jest również getter molibdenowy dla polepszenia próżni. Jako próbki do pierwszych badań użyto folii platynowej. Największą trudnością eksperymentalną są, mimo dość dokładnego ekranowania przewodów, szumy pochodzące z sieci energetycznej, o czym świadczą zanikanie ich wieżorem (rys. 6).



Rys. 6a i b. Widma Augera dla Pt rejestrowane w różnych porach dnia

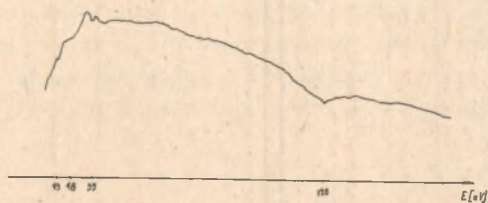


Rys. 7a. Widmo Augera dla Pt uzyskane w kamerze LEED-AES ($p=10^{-9}$ Tr). (Wysokość pików w wartościach względnych)

Pierwsze próby polegały na otrzymaniu widma powierzchni platyny (rys. 7a) i jej zmian podczas grzania próbki (próbki grzano oporowo, a jej temperaturę mierzono termoparą Pt-PtRh przyspawaną do próbki). Wyniki analizy przedstawione są na rys. 7b. Na rysunku widać wyraźnie wzrost ostrości pików Pt (43 i 48 eV), co można wytłumaczyć sobie uformowaniem krystalicznego powierzchni oraz spadek wysokości pików 55 i 155 eV pochodzących od materiału katody.

Warto również przedstawić prace innych autorów związane z platyną. Np. w pracy [16] przedstawiono badania nad adsorpcją tlenu i tlenku węgla na monokryształach platyny (płaszczyzna 100) oraz wpływ obecności

tlenku węgla na adsorpcję tlenu. Posłużono się metodami LEED, AES oraz spektroskopią masową. Zaobserwowano, że adsorpcja tlenu zachodzi chaotycznie, określano współczynniki przylegania i znaleziono trzy stany adsorpcyjne tlenu. Zauważono, że adsorpcja CO zmienia strukturę powierzchni platyny. Najciekawszym jest również i to, że obecność CO działa na adsorpcję tlenu jak inhibitor.

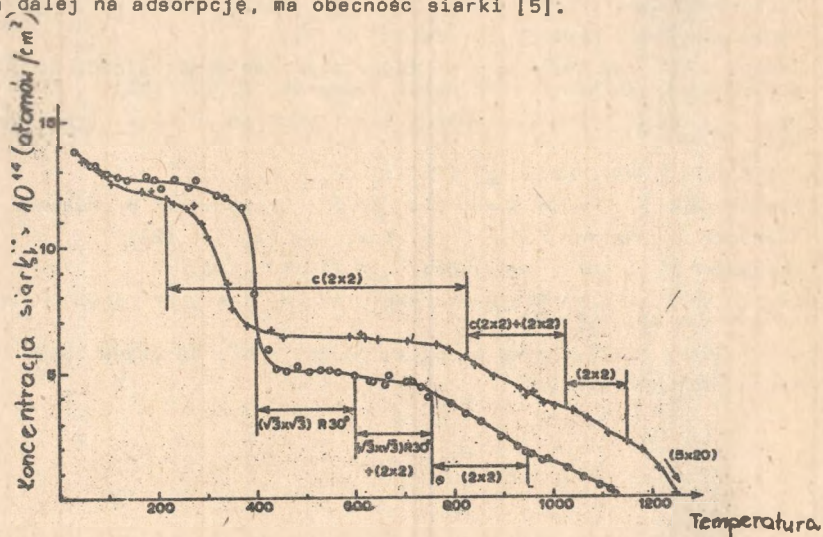


Rys. 7b. Widmo Augera dla Pt i po wygrzewaniu próbki

43 eV, 48 eV - piki Pt, 55 eV, 155 eV - piki Ir (materiał katody) - znikają po wygrzewaniu

W pracy [17] obserwowano, że wraz ze wzrostem temperatury próbki, a co za tym idzie zmianą koncentracji siarki desorbowanej z powierzchni platyny (którą to zmianę rejestrowano metodą AES), następuje zmiana obrazu LEED-owskiego, czyli zmiana struktury powierzchni (rys. 8). Podobna zmiana obrazu obserwowano przy adsorpcji siarki.

W innych pracach, badając tymi samymi metodami adsorpcję tlenu, węgla i etylenu na Pt (100), sugeruje się, że duży wpływ na strukturę powierzchni, a dalej na adsorpcję, ma obecność siarki [5].



Rys. 8. Zmiana koncentracji siarki desorbowanej na powierzchniach 111 (o) i (100) (x) Pt w funkcji temperatury

6. WNIOSKI

Połączenie metod analizy powierzchni LEED i Augera stwarza szerokie możliwości w uzyskaniu informacji co do własności, struktury i składu powierzchni ciała stałego. Nie oznacza to, że zaproponowana metoda jest najlepsza. Na przykład metoda ESCA, polegająca na analizie fotoelektronów, nie jest tak skomplikowana i precyzyjniej określa czy fotoelektron pochodzi od swobodnego atomu czy też od związku chemicznego. Jednak badania przedstawioną metodą i uzupełnioną innymi parametrami, np. elektryczno-powłokowymi, akustycznymi falami powierzchniowymi i innymi, mogą w sumie dać pełną informację o stanie powierzchni i być podstawą do nowych opisów teoretycznych, dotyczących powierzchni ciał stałych, a więc poszerzyć naszą wiedzę o niej.

LITERATURA

- [1] Póitorak O.M.: Zarys teorii katalizy w układach niejednorodnych, PWN Warszawa 1971.
- [2] Estrup P.I., McRae E.G.: Surf. Sci., 25 (1971).
- [3] McRae E.G.: Surf. Sci., 13 (1969), 130.
- [4] McRae A.U.: Science 139 (1963), 3553.
- [5] Lang B. i inni: Surf. Sci., 47 (1975), 89.
- [6] Baron K. i inni: Surf. Sci., 41 (1974), 45.
- [7] Weber R.E., Peria W.T.: Surf. Sci., 44 (1969), 13.
- [8] Rovida G. i inni: Surf. Sci., 14 (1969), 93.
- [9] Mróz S.: Prace ITE, (1973).
- [10] Nesterenko B.A. i inni: Surf. Sci., 32 (1972), 576.
- [11] Kaszczyszyn S., Mróz S.: Prace ITE (1973).
- [12] Taylor N.I.: The technique of Auger electron spectroscopy in surface analysis, in Techniques of metal research, V.VII (1971).
- [13] Ertl G., Küppers J.: Low energy electrons and surface chemistry, Weinheim (1974).
- [14] Chang C.C.: Surf. Sci., 25 (1971), 53.
- [15] Kaszczyszyn S.: Praca doktorska (1976), Uniwersytet Wrocławski.
- [16] Kneniger G., Netzer F.P.: Surf. Sci., 49 (1975), 125.
- [17] Heegemann W. i inni: Surf. Sci., 49 (1975), 161.
- [18] Legierska T., Parka B.: Praca magisterska. Instytut Fizyki Politechniki Śląskiej, (1976).
- [19] Groszkowski J.: Technika wysokiej próżni. NNT, Warszawa 1968.
- [20] Prace ITE: 20 (1973).

АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ
МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ АУГЕРА

Р е з ю м е

В работе представлено основы и принципы анализа поверхности твердых тел методом спектроскопии электронов Augera: использовано для этой цели специально сконструированную камеру LEED.

THE ANALYSIS OF SOLID BODY SURFACES BY MEANS
OF AUGERS SPECTROSCOPY METHOD

S u m m a r y

In the paper the bases and the principle of analysing the solid body surfaces by means of Augers electron spectroscopy method were given; LEED camera, constructed specially for this purpose was used.