

Dr Irena SZYMERSKA

Wstęp

Skład chemiczny i struktura powierzchni ciała stałego wywierają istotny wpływ na przebieg zjawisk fizycznych i chemicznych zachodzących na granicy faz ciało stałe-gaz czy ciało stałe-ciecz. Dlatego też badania własności warstw powierzchniowych były prowadzone już od dziesiątków lat, głównie w dziedzinach, gdzie atomy powierzchniowe i ich zdolność wchodzenia w reakcje chemiczne odgrywają szczególną rolę, takich jak badania korozji, kataliza, technologia elektronowa itd. Mówiąc o powierzchni lub obszarze powierzchniowym mamy na myśli kilkuatomową warstwę, która różni się własnościami termodynamicznymi i elektronowymi od fazy objętościowej (wewnątrz kryształu). Nasza wiedza o powierzchni nie jest tak pełna, jak o fazach trójwymiarowych, właśnie ze względu na trudności i komplikacje związane z brakiem trzeciego wymiaru. W ostatnim dwudziestolecu rozwinęły się jednak techniki badawcze, które pozwoliły na dokładniejszy opis własności powierzchni ciał stałych. Rozwój tych technik był ściśle związany z możliwością uzyskiwania bardzo wysokich próżni, $p < 10^{-8}$ Pa.

We wspomnianych metodach narzędziem badawczym są elektrony. Oddziaływanie elektronów z materią jest bardzo silne. Miarą głębokości ich penetracji w ciele stałym jest średnia droga swobodna, czyli średnia odległość, jaką przebywa elektron między kolejnymi zderzeniami.

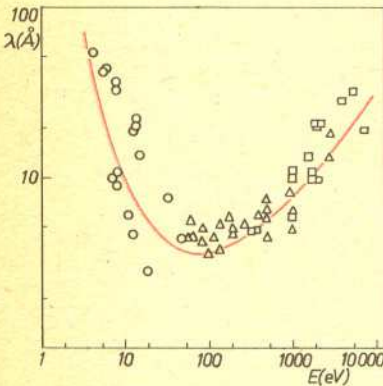
Wielkość ta zależy głównie od energii kinetycznej elektronu i w niewielkim stopniu od liczby porządkowej pierwiastka stanowiącego próbkę. Pozwoliło to na wyznaczenie uniwersalnej (tj. niezależnej od liczby porządkowej pierwiastka) krzywej pokazanej na rysunku 1. Elektronom o energii kinetycznej od 50 do 500 eV odpowiada najmniejsza droga swobodna ~ 10 Å, czyli zaledwie 2—3 warstwy atomowe. Elektrony niskoenergetyczne „widzą” więc tylko powierzchnię i dlatego na ich oddziaływanie z ciałem stałym opierają się metody „powierzchniowo czułe”. Metody te można podzielić na 2 grupy:

1. Powierzchnię bombarduje się elektronami, a rejestruje się efekt nieelektronowy, np. promieniowanie elektromagnetyczne.
2. Powierzchnię bombarduje się elektronami i analizuje się energię elektronów rozproszonych. Wśród elektronów rozproszonych znajdują się zarówno elektrony pierwotne rozproszone sprężyste lub niesprężyste, jak i elektrony wtórne.

Do tych ostatnich należą tzw. elektrony Augera. Ich nazwa pochodzi od nazwiska Piotra Augera, który badając efekty bombardowania rozrzedzonych gazów (azot, tlen, argon i in.) promieniami X o energiach 20—100 keV, zauważył w komorze Wilsona ślady elektronów o nieznanym pochodzeniu i opisał w 1925 roku fizyczne podstawy ich emisji. Odkrycie Piotra Augera zostało wykorzystane dopiero w latach pięćdziesiątych, kiedy to, dzięki rozwojowi techniki próżniowej i zastosowaniu urządzeń elektronicznych, opracowano metodę spektroskopii elektronów Augera.

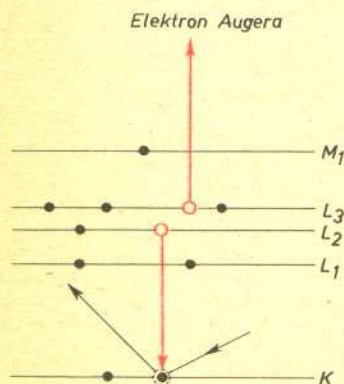
Proces emisji elektronów Augera

Jeśli atom pierwiastka o liczbie atomowej Z bombardowany jest elektronami lub fotonami, to może nastąpić jego jonizacja, np. może zostać wybity elektron z orbity K (rysunek 2). Taki jon będzie dążył do stanu o niższej energii przez zapelnienie luki na poziomie K elektronem z innego, wyższego poziomu energetycznego, np. L_2 . Uwolniona przy tym energia $E_K - E_{L_2}$ może zostać wypromieniowana jako foton promieniowania X; tzw. fluorescencja rentgenowska. Inną drogą pozbycia się tej nadwyżki energii jest przekazanie jej elektronowi, np. z poziomu L_3 i wyrzucenie go z atomu, jeśli ilość energii jest wystarczająca. Ten właśnie elektron jest elektronem Augera, a opisany proces nazywamy przejściem Augera KL_2L_3 . Emisja elektronów Augera jest więc zjawiskiem konkurencyjnym

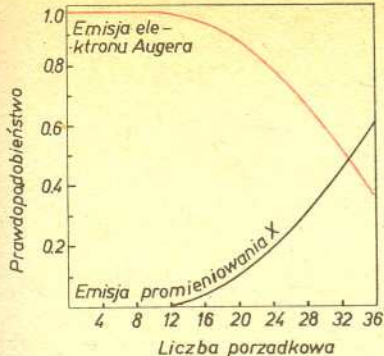


Rys. 1 Zależność średniej drogi swobodnej elektronu w ciele stałym od energii. Wartości doświadczalne uzyskano trzema niezależnymi metodami.

O pierwszej z wymienionych metod pisał doc. Stefan Mróz w *Delcie* 3/1982.



Rys. 2 Proces emisji elektronu Augera KL_2L_3 z atomu Na



Rys. 3 Prawdopodobieństwo emisji elektronu Augera i promieniowania X jako funkcja liczby porządkowej pierwiastka

Obserwuje się również zjawisko Augera w atomach już zjonizowanych. Np. ze zderzenia fotonu z dwukrotnie zjonizowanym atomem tlenu uzyskuje się czterokrotnie zjonizowany atom tlenu i dwa elektrony. Takie procesy zachodzą m.in. w materii międzygwiazdowej.

w stosunku do fluorescencji rentgenowskiej. Prawdopodobieństwo emisji elektronu Augera jest wysokie dla pierwiastków o małej liczbie atomowej i maleje ze wzrostem Z , przeciwnie niż prawdopodobieństwo fluorescencji promieni X, jak to widać na rysunku 3. Z opisanego mechanizmu emisji elektronu Augera wynika, że przynajmniej 2 stany energetyczne i 3 elektrony biorą udział w tym procesie, dlatego też wodór i hel nie mogą emitować elektronów Augera.

Energia kinetyczna elektronów Augera zależy od energii poziomów elektronowych w atomach, a więc jej pomiar może być podstawą identyfikacji atomów emitujących. Należy tylko dokonać pomiaru rozkładu energetycznego elektronów wtórnych i zidentyfikować pojawiające się w rozkładzie maksima z przejściami Augera charakterystycznymi dla określonych atomów. Można tego dokonać albo obliczając energię elektronu Augera na podstawie znanych z rentgenografii energii poziomów elektronowych, biorących udział w procesie emisji albo porównując otrzymaną krzywą z widmem już znanym. W rozkładzie energetycznym piki (lokalne ostre maksima) Augera są słabo widoczne i trudno byłoby określić ich położenie. Dlatego najczęściej bada się pochodną funkcji rozkładu, która jest bliska zeru dla wolnozmiennego tła i duża w obszarze pików. W przypadku ogólnym, jeśli w procesie Augera biorą udział elektrony z poziomów W , X , Y , energia kinetyczna elektronu emitowanego dana jest przez:

$$E_{W,X,Y}(Z) = E_W(Z) - E_X(Z) - E_Y(Z),$$

gdzie $E_{W,X,Y}(Z)$ jest energią kinetyczną elektronu Augera, który po pierwotnej jonizacji poziomu W i przeskoku elektronu z poziomu X na W jest emitowany z poziomu Y .

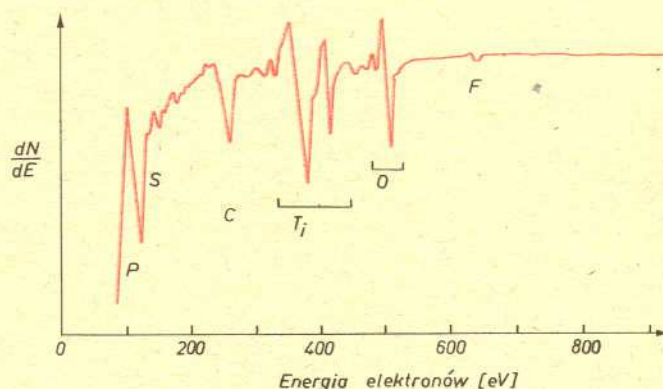
$E_W(Z)$, $E_X(Z)$ i $E_Y(Z)$ są energiami wiązania elektronów odpowiednio na poziomie W , X , Y w atomie obojętnym o liczbę porządkową Z .

W ścisłych obliczeniach należy uwzględnić to, że po emisji elektronu Augera pozostaje atom dwukrotnie zjonizowany, a wszystkie energie poziomów elektronowych są wyznaczone jako energie jednokrotnej jonizacji. Wprowadzając

$E'_Y(Z) = E_Y(Z + \Delta)$, gdzie $\Delta \in \left\langle \frac{1}{2}, 1 \right\rangle$ uwzględnia nadmiarowy ładunek dodatni (zmniejszenie ekranowania jądra przez elektrony), otrzymujemy

$$E_{W,X,Y}(Z) = E_W(Z) - E_X(Z) - E_Y(Z + \Delta).$$

Powyższe rozważania odnoszą się do atomu swobodnego. Jeśli atom jest związany w jakikolwiek sposób np. w metalu lub cząsteczce, poziomy energetyczne ulegają przesunięciu, wskutek czego zmienia się położenie pików Augera. Na rysunku 4 pokazano dla przykładu widma Augera uzyskane dla próbki tytanu, którego powierzchnia była zanieczyszczona fosforem, siarką, węglem, tlenem i fluorem.



Rys. 4 Widmo elektronów Augera dla próbki tytanu

Analiza ilościowa

Pod koniec lat sześćdziesiątych pojawiły się pierwsze prace sygnalizujące możliwość zastosowania spektroskopii elektronów Augera do określania stężenia pierwiastków w obszarze powierzchniowym o grubości 2–10 warstw atomowych. Obecnie analizę ilościową stosuje się głównie do określania składu powierzchniowego metalicznych stopów dwuskładnikowych.



Rozwiązanie zadania F 143.

Pozorna sprzeczność wynika z faktu, iż energia oddziaływania ładunków Q_1, Q_2

wyrażona wzorem: $E = k \frac{Q_1 Q_2}{r}$, gdzie

k — stała zależna od układu jednostek,
 r — odległość, nie wyraża całkowitej energii ich oddziaływania. Są one bowiem zgromadzone na konkretnych ciałach i naelektryzowanie tych ciał wymaga określonego nakładu pracy. Pominięto więc energię własną nośników ładunków. Suma tych dwóch energii — własnej (obu ciał) i wzajemnego oddziaływania ładunków (traktowanych jako punktowe) jest równa energii pola elektrostatycznego wytworzonego przez układ. W każdym punkcie pola natężenie jest sumą natężeń pochodzących od obu źródeł: $E = E_1 + E_2$.

Gęstość energii pola, proporcjonalną do kwadratu natężenia, można rozdzielić na trzy wyrazy proporcjonalne do E_1^2, E_2^2 i $2 E_1 \cdot E_2$:

$$E^2 = (E_1 + E_2)^2 = E_1^2 + E_2^2 + 2 E_1 \cdot E_2.$$

Pierwsze dwa opisują gęstości energii własnych naładowanych ciał, ostatni — energię ich wzajemnego oddziaływania.

Podział energii elektrostatycznej na dwa składniki jest bardzo wygodnym narzędziem podczas rozwiązywania konkretnych zadań. We wszystkich zagadnieniach energetycznych, w których rozkład ładunku w obrębie ciała nie ulega zmianie, wygodnie jest operować modelem ładunku punkowego, pomijając stałe energie własne. Oczywiście nie zawsze jest to możliwe, np. gdy ciała wymieniają ładunek lub gdy zmiana położenia ciała zmienia konfigurację ładunku na nich zgromadzonego.

Okazało się bowiem, że skład powierzchniowy różni się od składu fazy objętościowej. Ilościowo można również określać stopień pokrycia powierzchni warstwą zaadsorbowaną oraz zależność stężenia pierwiastka od odległości od powierzchni ciała stałego.

Analiza ilościowa opiera się na równaniu wiążącym natężenie prądu elektronów Augera rejestrowane przez analizator ze stężeniem badanego pierwiastka w obszarze powierzchniowym. Dokładne określenie tej zależności jest obecnie jeszcze niemożliwe. Stosuje się zazwyczaj równania przybliżone, oparte na założeniach idealizujących budowę warstwy powierzchniowej oraz upraszczających zjawiska rozpraszania elektronów pierwotnych i emisji elektronów Augera.

Sytuację dodatkowo utrudnia fakt, że w wyniku pomiarów nie otrzymuje się bezpośrednio natężenia prądu elektronów Augera, lecz wielkość do niego proporcjonalną, a mianowicie wysokość pików w widmie $dN(E)/dE = f(E)$. Z tych powodów analiza ilościowa jest analizą porównawczą, opartą na wzorcach, tj. powierzchniach o znanych stężeniach danego pierwiastka.

Możliwości spektroskopii elektronów Augera

Spektroskopia elektronów Augera umożliwia jednoznaczną identyfikację pierwiastków. Badania wykazały, że głębokość, z jakiej pochodzą elektrony Augera, wynosi 3 do 30 Å dla $E_{WXY} < 500$ eV; zależy ona od wartości E_{WXY} oraz od materiału badanego. Natomiast nie wpływa na nią energia elektronów padających na próbkę.

W idealnych warunkach można wykrywać tą metodą zanieczyszczenia powierzchniowe, aż do minimalnych stężeń rzędu 10^{12} atomów/cm² (dziesiąt części procenta warstwy monomolekularnej). W praktyce osiąga się mniejsze czułości, ok. 1% warstwy monomolekularnej.

Widmo energetyczne elektronów Augera zawiera również informacje o chemicznym związaniu atomów interesującego nas pierwiastka. Jedną z nich jest tzw. przesunięcie chemiczne spowodowane przesunięciem wewnętrznych poziomów energetycznych wskutek przemieszczania się elektronów walencyjnych w chwili powstania wiązania chemicznego.

Przesunięcia chemiczne w widmach elektronów Augera są zwykle trudne do rozszyfrowania. Jeśli bowiem $\Delta_W, \Delta_X, \Delta_Y$ są odpowiednio przesunięciami poziomów energetycznych WXY , to zmierzone przesunięcie energii pików Augera będzie wynosiło

$$\Delta E = E_W - E_X - E_Y - (E_W + \Delta_W - E_X - \Delta_X - E_Y - \Delta_Y) = -\Delta_W + \Delta_X + \Delta_Y.$$

Należałoby więc znać wartości wszystkich Δ , a tymczasem eksperymentalnie wyznacza się tylko ΔE .

Jeśli w procesie Augera biorą udział elektrony z pasma walencyjnego, można dodatkowo uzyskiwać dane dotyczące struktury pasmowej ciała stałego i gęstości stanów w paśmie. Metoda spektroskopii elektronów Augera jest nieniszcząca i może być stosowana zarówno do ciał krystalicznych, jak i amorficznych.

Uwagi końcowe

Ogromna użyteczność spektroskopii elektronów Augera do badań powierzchni ciał stałych powoduje szybki rozwój tej metody. Duży postęp daje się zauważyć w konstrukcji spektrometrów. W ostatnich latach opracowano spektrometry skaningowe umożliwiające określenie rozkładu stężenia wybranego pierwiastka na badanej powierzchni. Z drugiej strony, rozpowszechnianie spektroskopii elektronów Augera jest hamowane wysoką ceną spektrometrów oraz dużą pracochłonnością tej metody. Ilościowa analiza jest jeszcze niedopracowana.

Ocenia się, że jej wyniki są obciążone błędem systematycznym 20—30%. Aby ten błąd zmniejszyć, należy opracować metody pozwalające możliwie dokładnie wyznaczać wartości współczynników wstecznego rozproszenia oraz średniej drogi swobodnej elektronów. Udoskonalenia wymagają również techniki pomiaru prądu elektronów Augera.

