

Referate

'n Kort inleiding tot Auger-elektronspektroskopie*

I.A. Kotzé

Uraanverrykingskorporasie van Suid-Afrika Bpk., Posbus 4587, Pretoria 0001

UITTREKSEL

Die artikel gee 'n beknopte inleiding tot Auger-elektronspektroskopie met enkele voorbeelde van die toepassing daarvan op materiaalkundige probleme van 'n praktiese aard.

ABSTRACT

A short introduction to Auger electron spectroscopy

The paper gives a brief introduction to Auger electron spectroscopy including a few examples of its application to practical problems in Materials Science.

1. INLEIDING

Slegs 'n beknopte aanbieding van die grondbeginsels van Auger-elektronspektroskopie tesame met enkele toepassingsvoorbeelde word hier beoog. Vir verdere inligting word die leser verwys na die uitgebreide vakliteratuur oor die onderwerp.¹⁻¹²

2. DIE AUGER-EFFEK

Hoewel die Auger-effek reeds in 1925 deur Pierre Auger¹³ ontdek is, was dit eers in 1953 dat Lander¹⁴ voorsien het dat die energie van elektron-opgewekte Auger-elektrone in 'n ultrahoë vakuum (UHV) gemeet kan word, in 1967 dat Weber en Peria¹⁵ aangetoon het dat Auger-elektronspektroskopie (AES) met 'n standaard LEED (lae energie elektron-diffraksie)-sisteem bedryf kan word, in 1968 dat Harris¹⁶ die oppervlaksentiwiteit van die effek aangetoon het deur meting van die gedifferensieerde energiespektrum, $\frac{dN(E)}{dE}$, en in 1969 dat Palmberg en medewerkers¹⁷ die nou bekende en wyd gebruikte silindriese spieëlanaliseerder (algemeen na verwys as CMA uit *cylindrical mirror analyzer*) gedemonstreer het. Deesdae word die tegniek alom erken as 'n tegniek vir oppervlakanalise by uitnemendheid. AES word tans algemeen gebruik by navorsing in metallurgie, katalise en korrosie en veral by die vervaardiging en karakterisering van mikroëlektroniese toestelle.

Monsters kan vandag op 'n roetinebasis in UHV analitiese sisteme ingevoer word, waar Auger-elektrone deur fyn gefokusseerde elektronbundels (bun-

deldeursneë tipies ≤ 50 nm) opgewek word. Dié elektronbundels kan dikwels ook oor die oppervlak afgetas word om aftas-Augermikroskopie moontlik te maak in die vorm van twee dimensionele chemiese verspreidingsbeelde van die afgetaste oppervlak. Bundels van edelgasione, gewoonlik argon, kan gelyktydig na die oppervlak gerig word om die oppervlakmateriaal stelselmatig weg te ets en om so die verkryging van chemiese samestellingsdiepteprofile van die monsteroppervlak moontlik te maak.

Moderne instrumente bied dikwels 'n multitegniek-analise, waar AES tesame met röntgenstraalfoto-elektronspektroskopie (algemeen bekend as XPS of ESCA) en sekondêre ioon massaspektrometrie (SIMS) gebruik kan word om vollediger inligting oor 'n oppervlak te bekom.

Die Augerproses word in Figuur 1 geïllustreer in die geval van elektronbundelopwekking. Wanneer 'n binneskielektron (sê 'n K-skil) deur botsing met 'n invallende elektron uit die atoom verwyder word, sal 'n buiteskielektron van hoë waarskynlikheid (bv. L_I -skil) die binneskilvakature vul en die atoom in 'n opgewekte enkel geïoniseerde toestand laat. Verval kan dan plaasvind deur emissie van 'n Auger-elektron (sê uit die L_{III} -skil) of van 'n röntgenstraalfoton. Die kinetiese energie van die Auger-elektron, aangedui deur KL_IL_{III} , word dan gemeet.

As eerste-ordebenadering geld vir die kinetiese energie van die Auger-elektron,

$$E_{KE} \cong E_K - E_{L_I} - E_{L_{III}} - \Phi,$$

waar E_i die atoom-elektron-bindingsenergieë is en Φ die werksfunksie van die analiseerder. Hierdie kinetiese energie is onafhanklik van die energie van die invalsbundel en is karakteristiek aan die spesifieke

*Referaat gelewer tydens die Simposium van die Vakuumvereniging van Suid-Afrika, Nov. 1981 oor Auger-spektroskopie in Suid-Afrika.

atoom waaruit dit afkomstig is. 'n Atoomsoort kan dan eenduidig deur sy Auger-elektron-spektrum geïdentifiseer word. Die vernaamste Auger-elektron-energieë van die elemente word diagrammaties in Figuur 2 getoon.¹⁸

Augerspektra kan in die direkte modus, $N(E)$, of in die gedifferensieerde modus, $\frac{dN(E)}{dE}$, opgeneem word, soos in Figuur 3 geïllustreer vir suiwer Ag. Die gedifferensieerde modus word meer algemeen gebruik, hoewel moderne pulsteltegnieke toelaat dat die direkte modus in toenemende mate gebruik word, veral wanneer swak primêre elektronbundels gebruik moet word om monsterbeskadiging te voorkom.

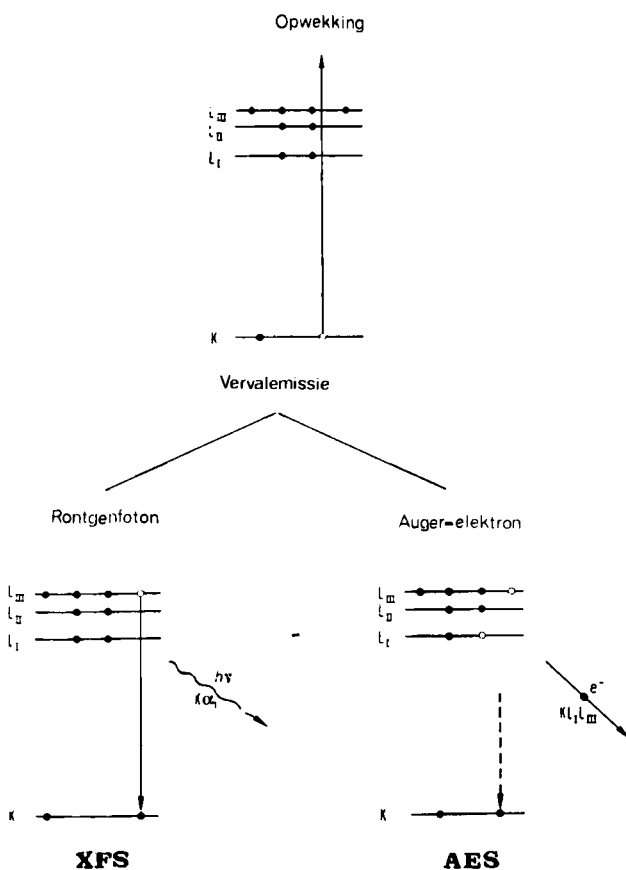
Vir die ligte elemente tot by $Z \sim 19$ vind meer as 90% van die K-emissie langs die Augerproses plaas. Röntgenstraalfotonemissie, algemeen bekend as analisetegniek by die elektronmikrosonde wat gebaseer is op elektron-geïnduseerde röntgenstraal-fluoresensie, en die Augeropbrengs is ongeveer gelyk vir Ge ($Z = 32$), waarna die K-Augeropbrengs vinnig afneem terwyl die fotonemissie ooreenkomstig toeneem. Vir elemente vanaf $Z \sim 13$ is dit egter voordelig om na die L-, M-, . . . Augeroorgange te kyk. So, byvoorbeeld, is die L-Augeropbrengs groter as

90% tot by $Z \sim 50$. Trouens, in die algemeen is die produksie van röntgenstraalfotone weglaatbaar by energieë laer as ~ 500 eV en word dit eers vergelykbaar aan die Augeropbrengs in die energiegebied rondom 2 000 eV. Hierdie gunstige situasie maak AES 'n kragtige analisetegniek, hoewel in baie toepassings die elektron-mikrosonde komplementêr daarvoor gebruik kan word.

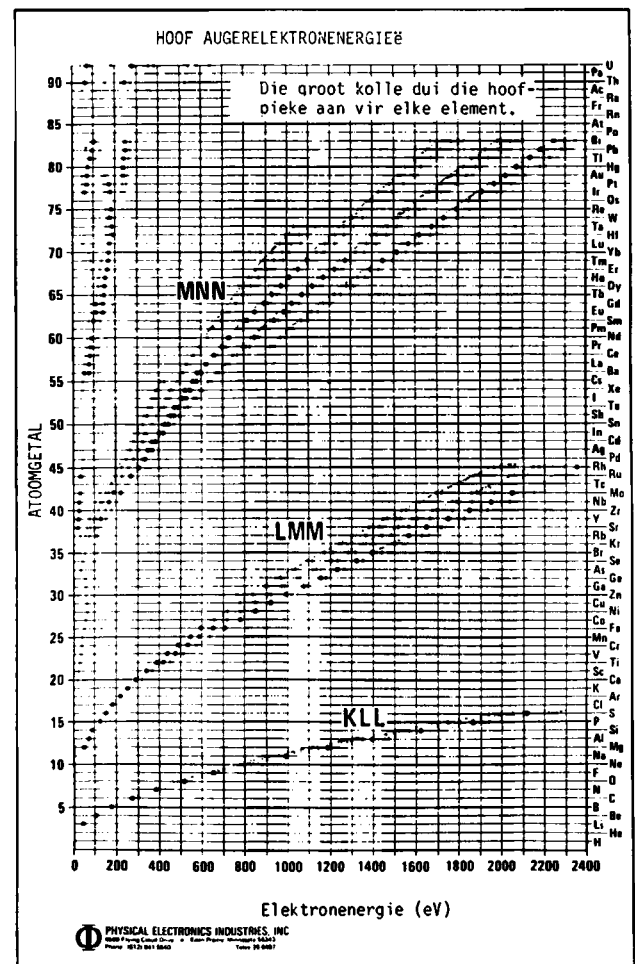
Die gebruiklike kinetiese energiebereik van Auger-elektrone is dus 0–2 500 eV. Hierdie elektron-energieë gaan gewoonlik gepaard met groot onelastiese verstrooiingsdeursnee in vaste stowwe. Elektrone in hierdie kinetiese energiebereik kan derhalwe slegs van die boonste paar atoomlae van 'n monsteroppervlakte ontsnap sonder verlies in energie, soos in Figuur 4 geïllustreer.¹⁹ Die Auger-effek is dus inderdaad oppervlaksensitief en ideaal geskik vir die chemiese analise van oppervlakke.

3. INSTRUMENTASIE

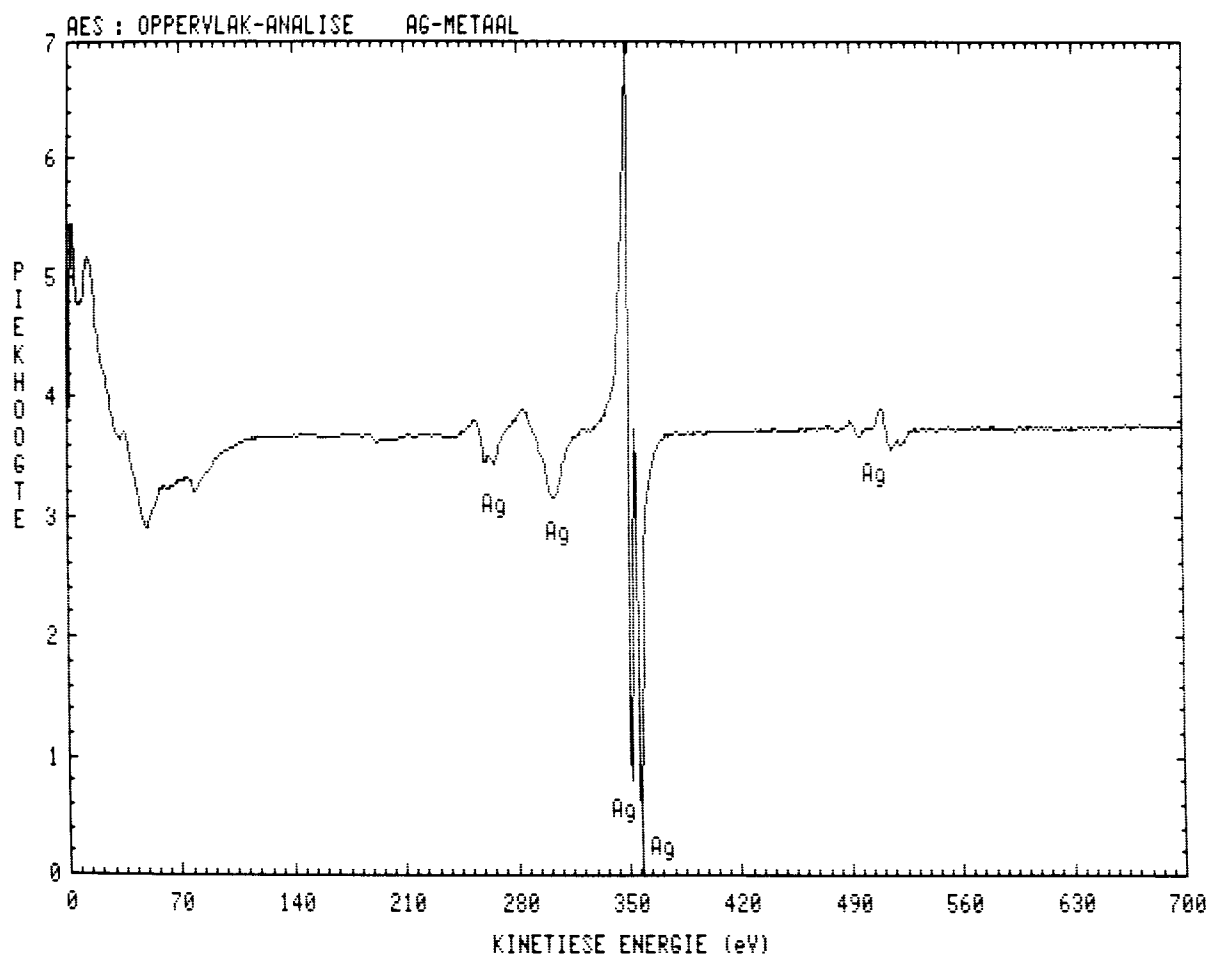
Omdat die Augersein uit die direkte oppervlaksone van 'n monster kom, moet sinvolle metings geskied in 'n onaktiewe omgewing wat nie die oppervlaksamestelling van die monster sal beïnvloed nie, hetsy deur adsorpsie, desorpsie of chemiese reaksie. Tipies word



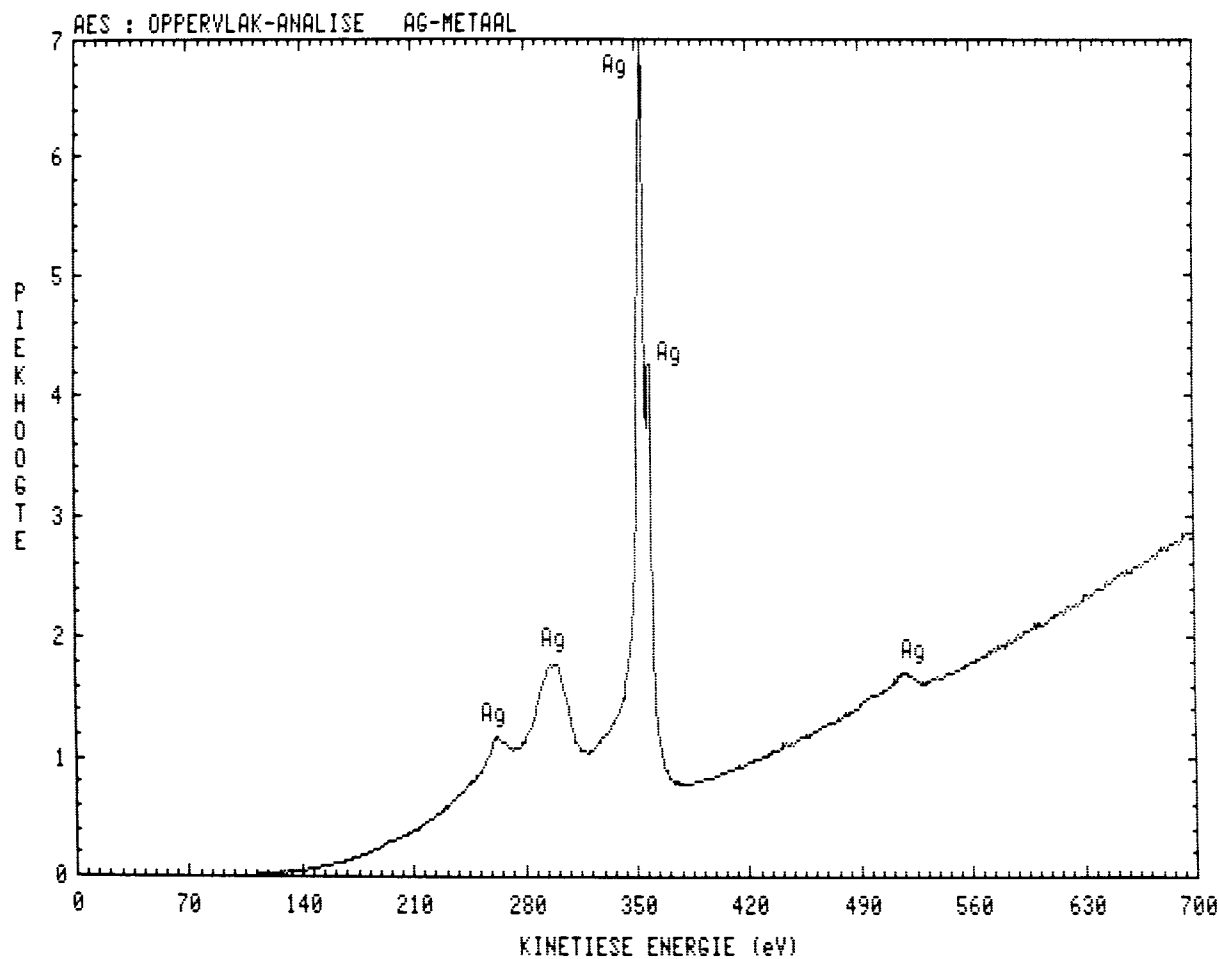
FIGUUR 1: Diagrammatiese voorstelling van die K-skilopwekking van 'n atoom deur 'n invallende elektron en die daaropvolgende verval deur emissie van of 'n röntgenfoton of 'n Auger-elektron.



FIGUUR 2: Diagrammatiese voorstelling van die vernaamste Auger-elektron-oorgange van die elemente,¹⁷ met erkenning aan Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division.



FIGUUR 3: Auger-elektronsppektrum van Ag, (a) in die gedifferensieerde modus, $\frac{dN(E)}{dE}$, en (b) in die direkte modus $n(E)$.

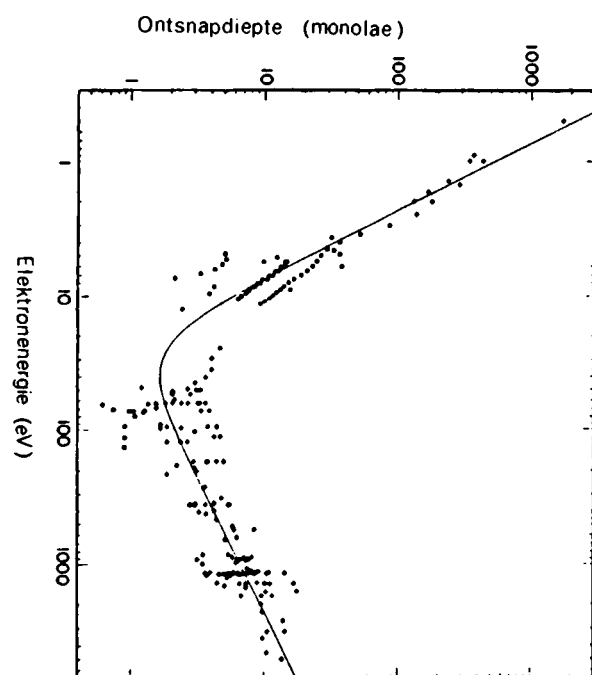


analises uitgevoer in ultrahoë vakuumkaners wat in staat is tot vacua in die orde van 10^{-8} Pa of beter. Sulke analisekamers word meesal met verstuiwings-ioënpompe gepomp, hoewel turbopompsisteme ook beskikbaar is. 'n Tipiese op 'n silindriese spieël gebaseerde analisekonfigurasie word in Figuur 5 geïllustreer. Elektrone van 'n bepaalde energie wat deur die primêre bundel uit die oppervlak vrygestel word, tree die silindriese spieëlanaliseerder binne en word op 'n elektronvermenigvuldiger gefokusseer deur 'n geskikte negatiewe spanning op die buitesilinder van die analiseerder te plaas. Deur hierdie spanning lineêr te varieer, word elektrone van verskillende energieë opeenvolgens op die elektronvermenigvuldiger gefokusseer. Die $\frac{dN(E)}{dE}$ -spektrum word dan

geregistreer deur hierdie negatiewe spanning met 'n klein wisselspanning van frekwensie f te moduleer en die afvoer van die elektronvermenigvuldiger teen die aftasspanning, gekalibreer vir die direkte uitlees van die elektronenergie, deur sinchrone deteksie te stip met behulp van 'n sluitversterker wat ingestem is op die modulatiefrekwensie. Die energiedistribusie $N(E)$, daarenteen, word verkry deur die afvoer van die elektronvermenigvuldiger teen die aftasspanning te stip, of deur modulering van die intensiteit van die primêre bundel en sinchrone deteksie met 'n sluitversterker of deur pulsteltegnieke. Primêre bundelstrome is tipies $\sim 1 \mu\text{A}$ vir die gedifferensieerde spektrum en $\sim 1 \text{ nA}$ vir die direkte spektrum.

4. VERSTUIWING EN SAMESTELLINGSDIEPTEPROFILERING

Die oppervlaktegevoeligheid van AES kan nuttig gebruik word om 'n samestellingsprofiel as funksie



FIGUUR 4: Ontsnaptedpte van elektrone uit 'n vastestofoppervlakte as funksie van energie; geneem uit verw., 19 met die toestemming van Heyden and Son, Ltd., kopiereghouers.

van diepte vanaf die buite-oppervlak van die oppervlaksone van 'n monster te verkry. Deur 'n gefokusseerde bundel, deursnee D , van positiewe ione, tipies van argon, na 'n oppervlak te rig gelyktydig en konsentries met 'n primêre elektronbundel, deursnee d , $d \ll D$, kan die piekamplitude van 'n spesifieke element van belang gemoniteer word, terwyl die monsteroppervlak stelselmatig deur die ioonbundel geërodeer word. Deur die elektronbundel na die vloer van die erosiekrater te mik en die piekamplitude as funksie van etstyd (diepte vanaf buitevlak) te stip, word 'n konsentrasieprofiel van die element as funksie van diepte verkry. Die dieptesresolusie wat verkry word, is van die orde van die ontsnapdiepte van die uitgesende Auger-elektrone, nl. $\sim 1,5 \text{ nm}$.

5. KWANTITATIEWE ANALISE

Die Augerinteraksie is 'n betreklik komplekse proses,¹⁹⁻²¹ sodat 'n absolute kwantitatiewe Auger-analise nog nie geredelik moontlik is nie. Verskeie empiriese metodes wat van standaard gebruik maak, is egter in omloop en lewer bevredigende resultate. Die bekendste hiervan word beskryf in die publikasie *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*.²⁹

Elementsensitiwiteitsfaktore, $S = \frac{I}{I_{\text{Ag}}}$, word eksperimenteel bepaal vir suiwer elementstandaarde relatief tot suiwer Ag, waar I die Auger piek-tot-piekamplitude in die gedifferensieerde spektrum is. Die atoomkonsentrasie van element x in 'n monster word dan uitgedruk as

$$C_x = \frac{I_x}{S_x} / \sum_i \frac{I_i}{S_i}$$

waar S_j die relatiewe sensitiwiteite en I_j die Auger piek-tot-piekamplitudes van die aanwesige elemente is. Die sensitiwiteite van die elemente word grafies in Figuur 6 vir 'n primêre bundel van 5 keV geïllustreer.²²

In werklikheid word die Augeropbrengs van 'n element beïnvloed deur die matriks en die chemiese toestand waarin hy hom bevind, sodat hierdie metode slegs as semikwantitatief beskou moet word. Oor die algemeen egter is die resultate wat só verkry is, heel bevredigend.

Daar word algemeen aanvaar dat die waarnemingsgevoeligheid van AES vir 'n spesifieke element in die omgewing van 0,1 atoom-persent is.

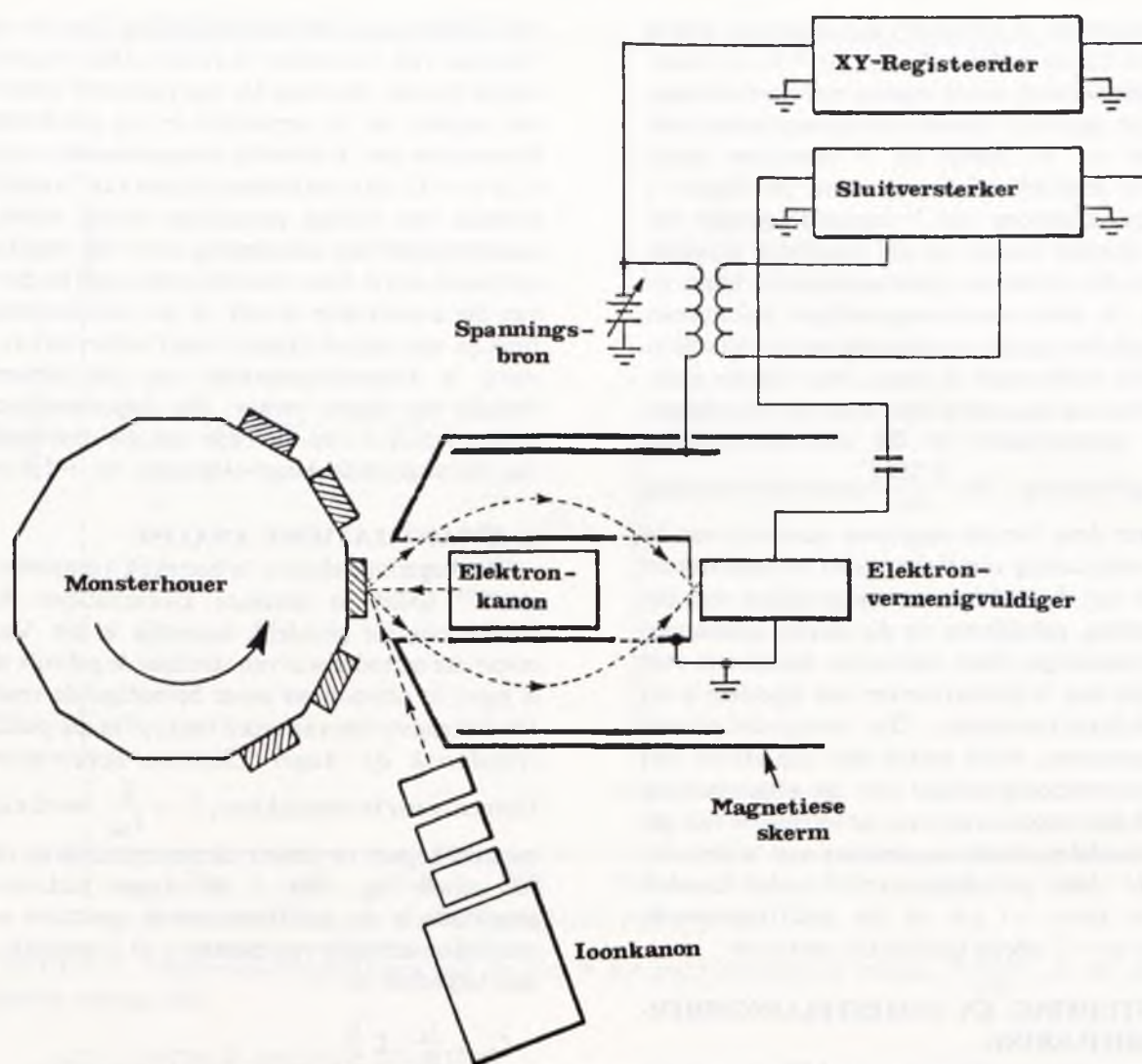
6. TOEPASSINGS VAN AES

Ter illustrasie van die toepassing van AES op tipiese probleme in die praktyk, word twee voorbeelde bespreek:

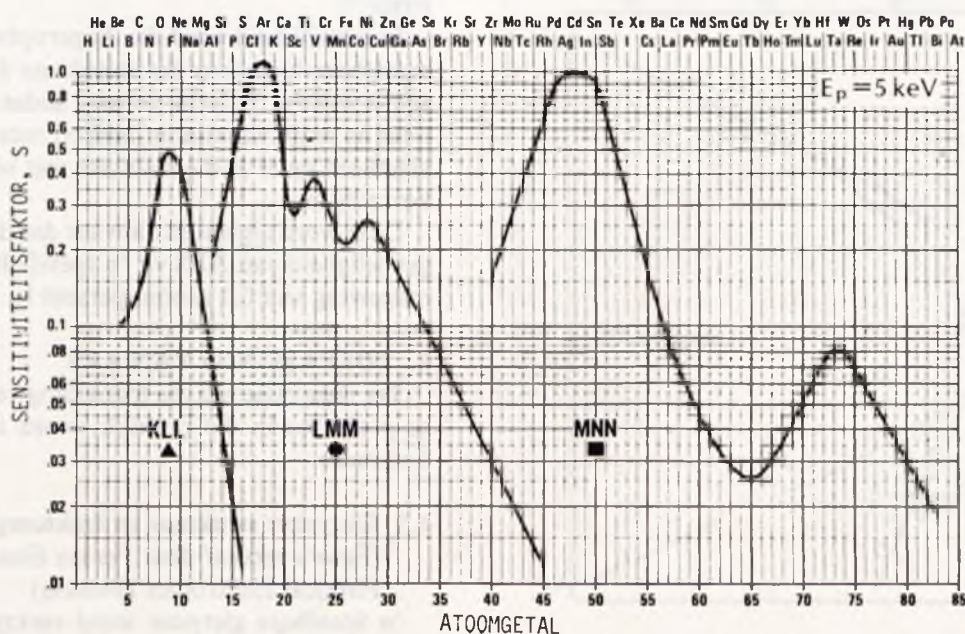
6.1 Gietyster: struktuur en fraktuurgedrag

(Foto's verskaf deur Perkin Elmer Corporation: Physical Electronics Division)

'n Smeerbare gietyster word verkry wanneer klein toevoegings van elemente soos Mg of Ce by die smelt gemaak word, wat die effek het dat by stolling C in die vorm van grafietsferoliete of sferiese nodules segregeer, in plaas van die normale grafietplaatjies.



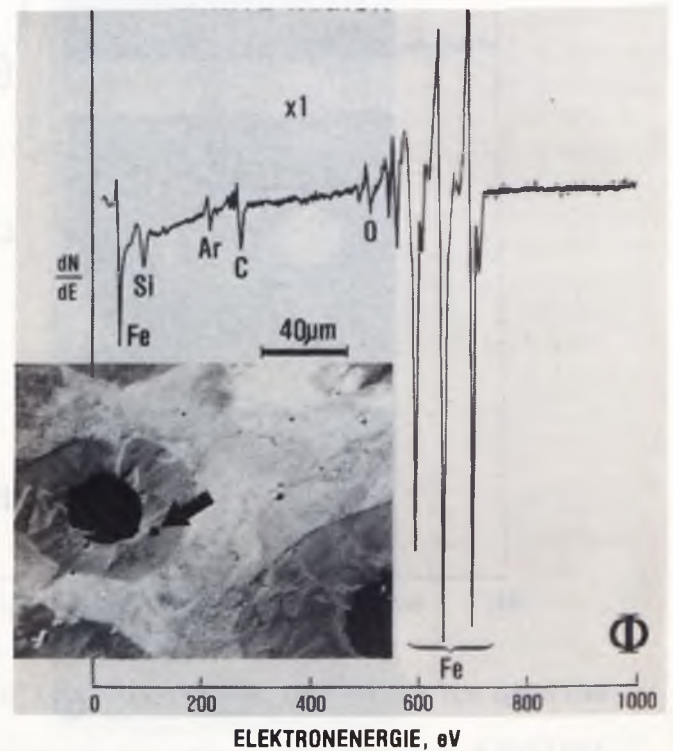
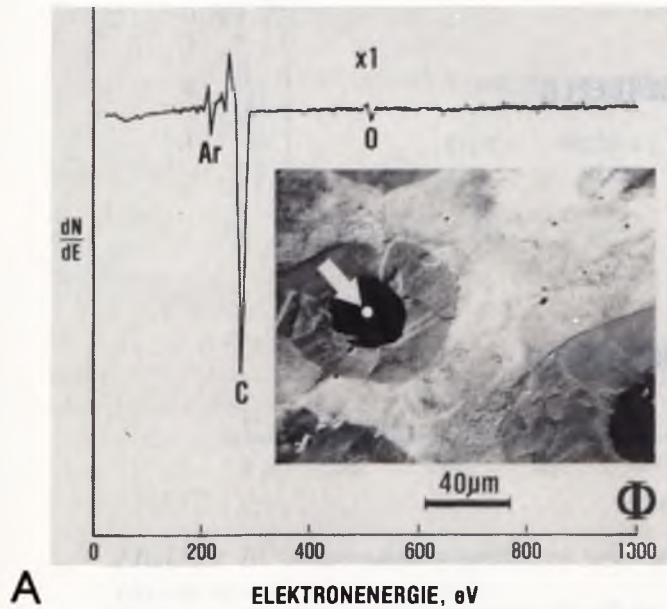
FIGUUR 5: Diagrammatiese voorstelling van 'n Auger-elektronspektrometriese opstelling gebaseer op 'n silindriese spieëlanaliseerder, met erkenning aan Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division.



FIGUUR 6: Die elementsensitiwiteitsfaktore, S , vir primêre elektrone van 5 keV, geneem uit verw. 22, met erkenning aan Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division.

GEPOLEERDE GIETYSSTERMONSTER GRAFIETPARTIKEL

GEPOLEERDE GIETYSSTERMONSTER FERRIETGEBIED



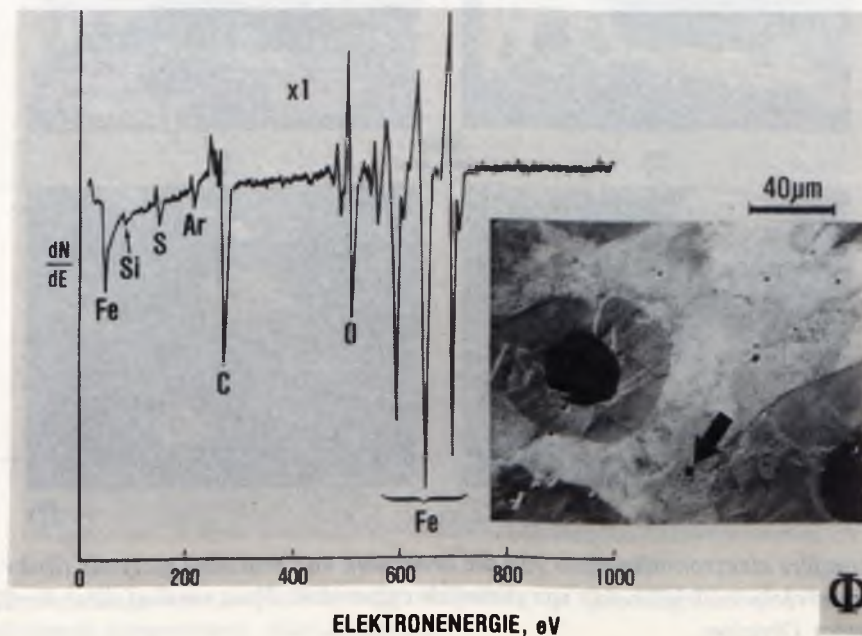
FIGUUR 7: Sekondêre elektronmikrofoto van 'n slypvlak van nodulêre gietyster met Auger-elektron-spektra vanaf die verskillende sones:

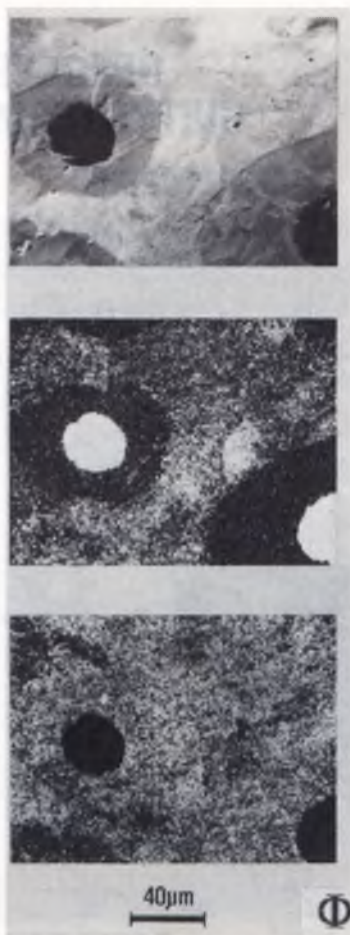
- (a) die grafietsone,
- (b) die ferrietsone, en

(c) die perlietsone. Foto's verskaf deur Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division.

GEPOLEERDE GIETYSSTERMONSTER

PERLIETGEBIED





**SEKONDÊRE
ELEKTRONMIKROFOTO**

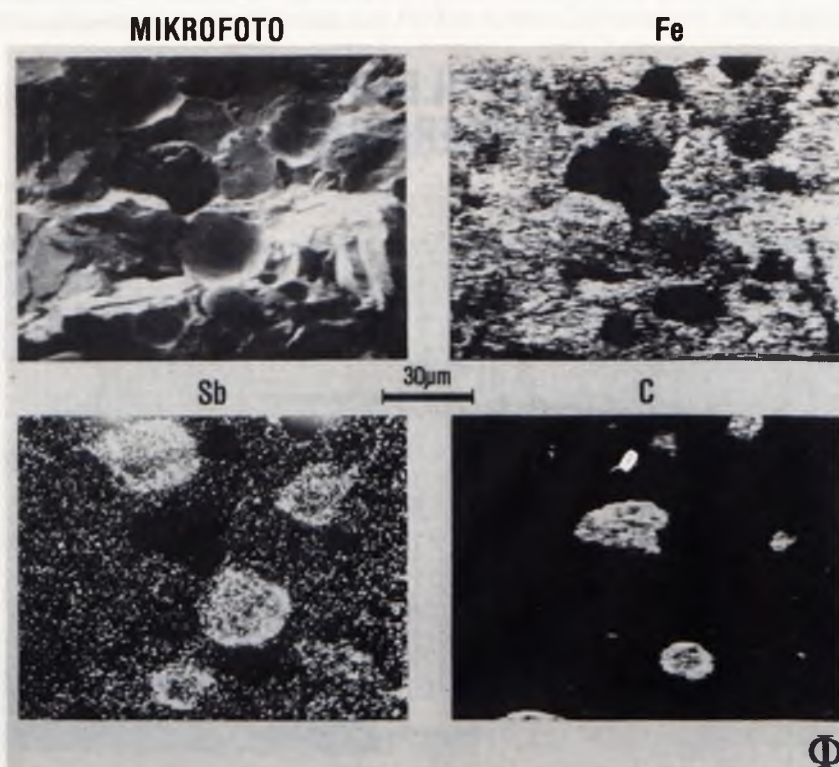
GEPOLEERDE GIETYSSTERMONSTER

C AUGERBEELD

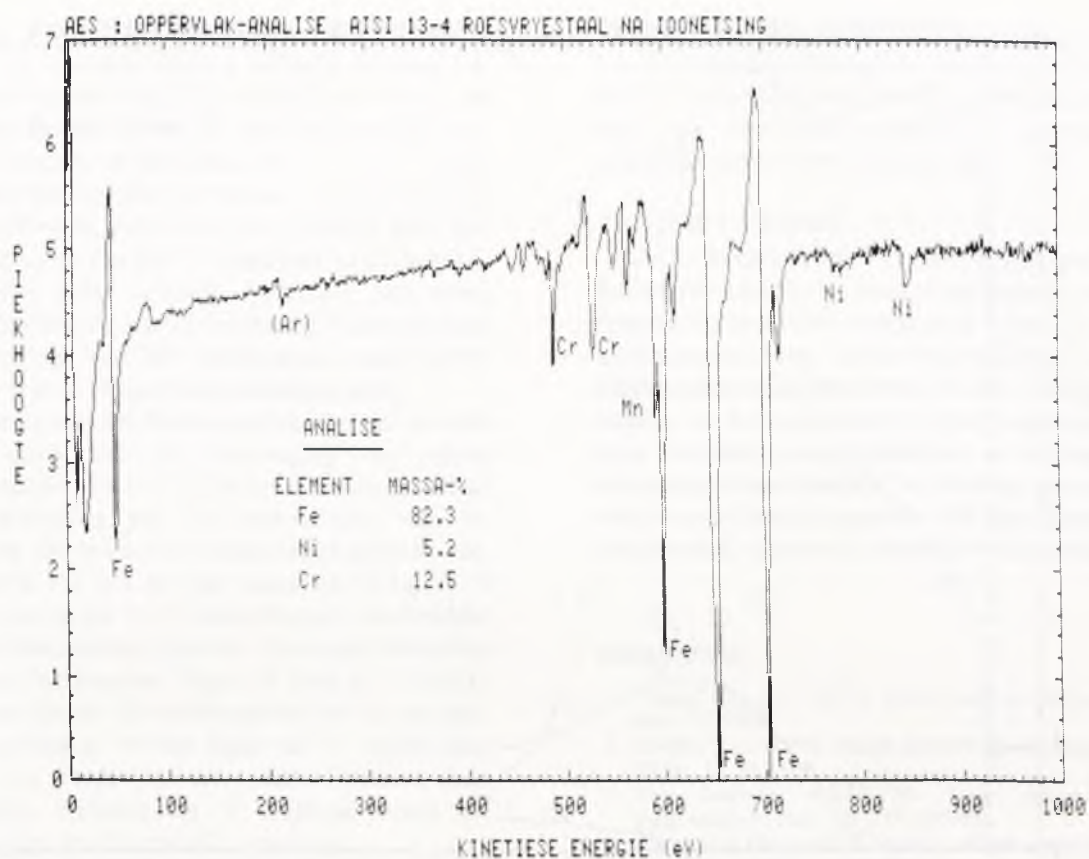
Fe AUGERBEELD

FIGUUR 8: Sekondêre elektronmikrofoto tesame met C- en Fe-Augerverspreidingsbeelde van 'n slypvlak van nodulêre gietyster. Let op die verskil in C-konsentrasie tussen die verskillende sones: grafietnodule, ferrietzone en perlietmatriks. Foto verskaf deur Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division.

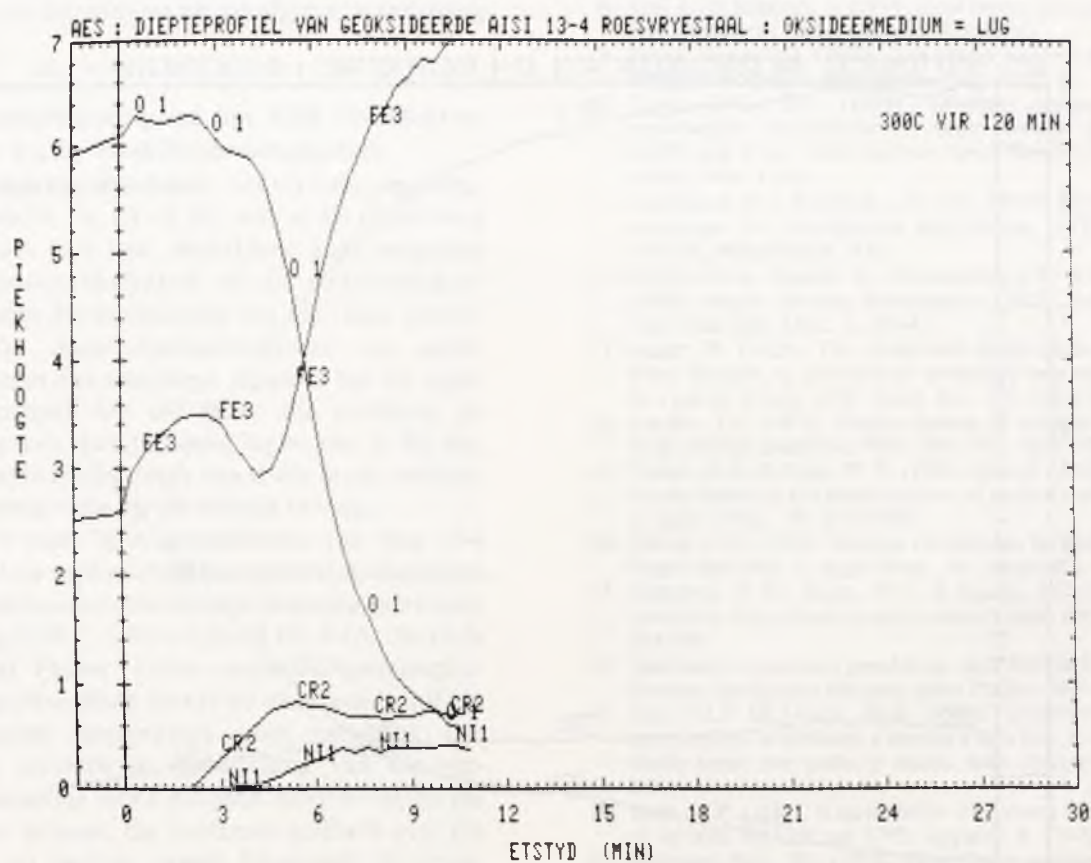
GIETYSSTER FRAKTUUROPPERVLAK



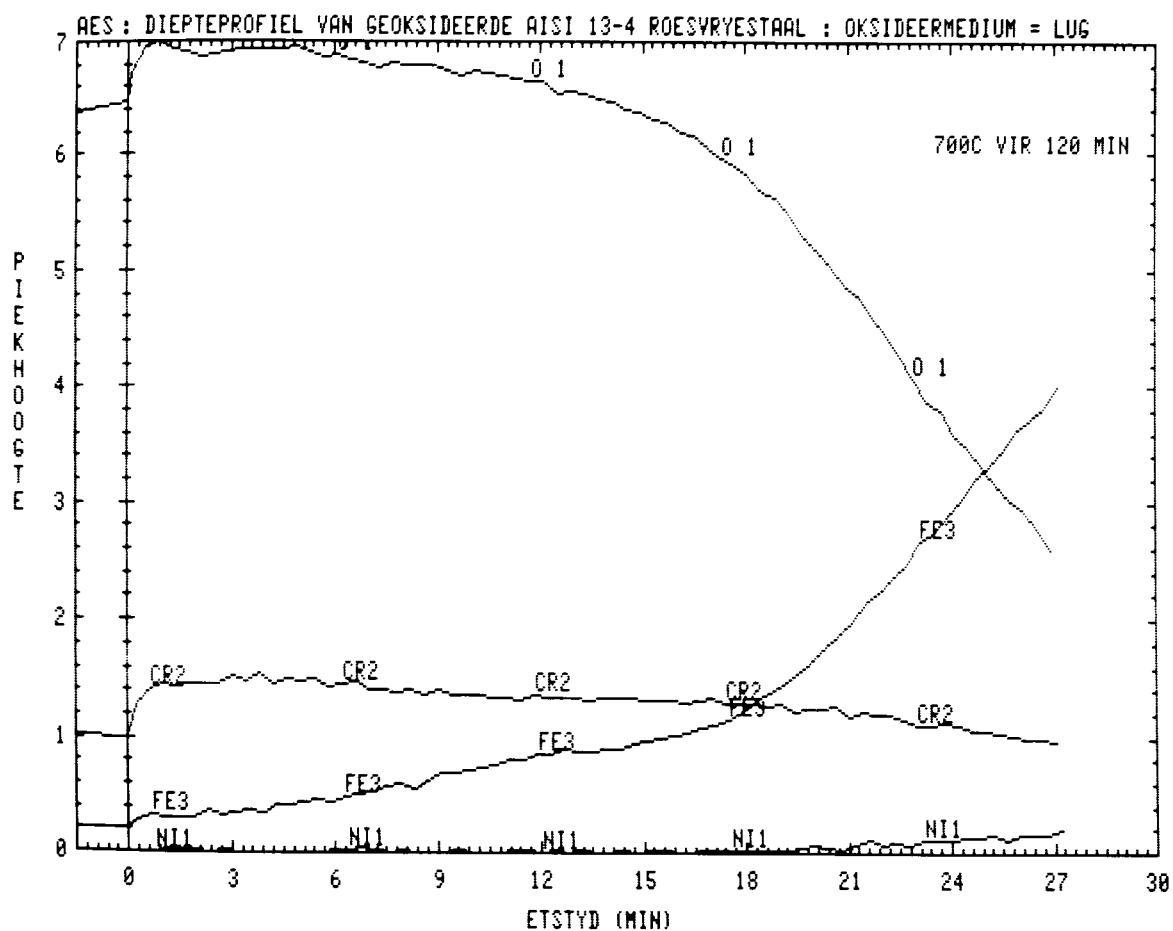
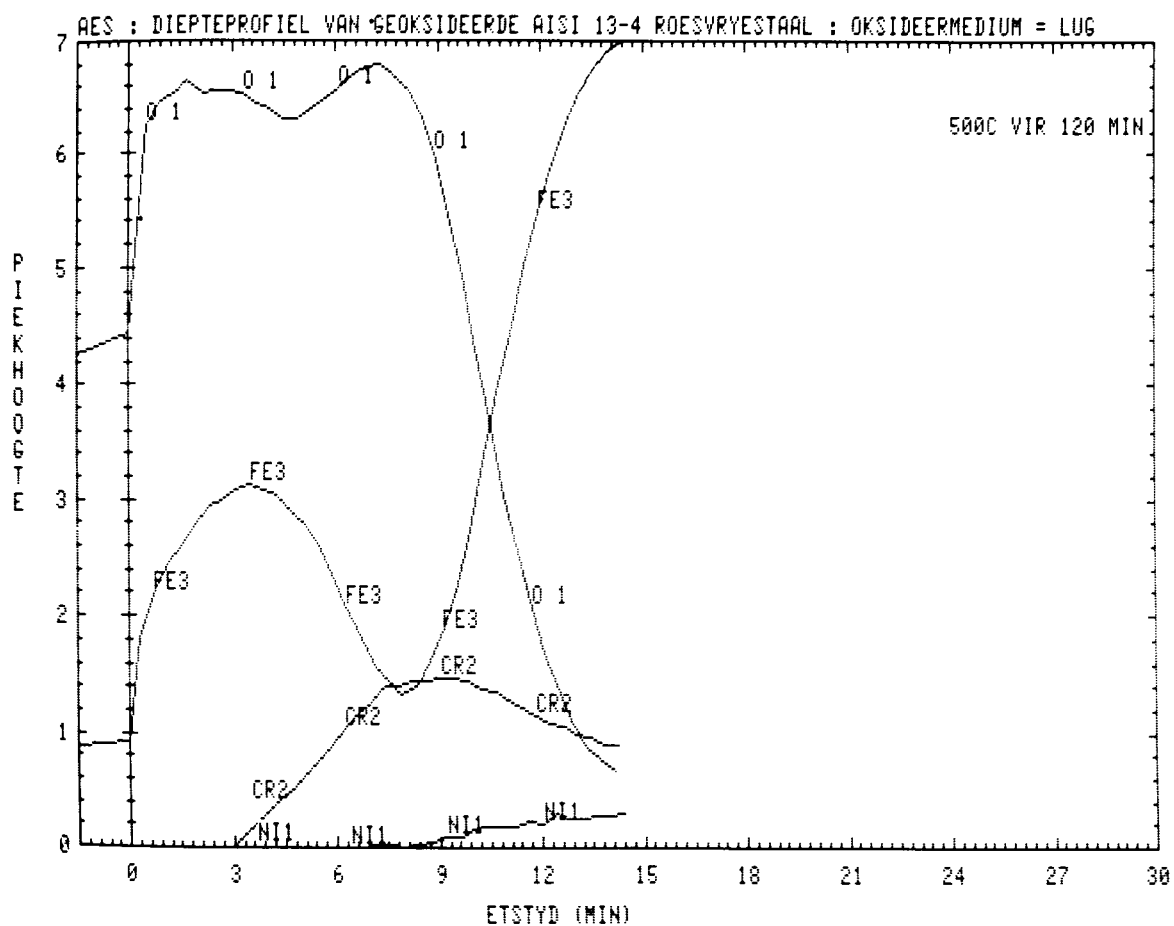
FIGUUR 9: Sekondêre elektronmikrofoto van die breekvlak van nodulêre gietyster (links bo), tesame met Fe-, Sb- en C-Augerverspreidingsbeelde van dieselfde oppervlak. Foto verskaf deur Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division.



FIGUUR 10: Auger-elektronspektrum van tipe AISI 13-4 vlekvrystaal na verwydering van oppervlak-oksiede en ander kontaminante.



FIGUUR 11: Samestellingsdiepteprofile van die oksiedlaag op tipe AISI 13-4 vlekvrystaal na oksidasie in stil lug by verskillende temperature, soos aangedui.



Die nodules word tipies omring deur 'n ferrietsone waar die $\gamma \rightarrow \alpha$ fase-oorgang volledig verloop het sonder vorming van Fe_3C deur uitdiffusie van C na die nodules. In die res van die matriks vind die normale perliettransformasie plaas, nl. $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$, met die bekende lamellêre struktuur. Figuur 7(a), (b) en (c) toon hierdie struktuur baie duidelik aan. Let veral op die vorm van die C-Augerpiek in die verskillende gebiede waar duidelik onderskei kan word tussen die grafiët- en korbiedvorm. In Figuur 8 word die samestellings van die verskillende sones verder geïllustreer d.m.v. Augerverspreidingsbeelde.

Die vorming van die ferrietsone kan beheer en selfs voorkom word deur die toevoeging van sekere elemente soos Sn, Sb en Cu. Sb het egter die eienskap dat dit aanleiding gee tot verbrossing van die materiaal en dit word nie kommersieel gebruik nie. Ten einde die rol van Sb van nader toe te lig, is 'n monster *in situ* in die UHV-analisekamer deur middel van 'n fraktuurstadium gebreek – normale toerusting by moderne instrumente. Figuur 9 toon so 'n breukvlak. Let op dat die Sb in die metaal op die metaal/grafiëttussenvlak in 'n dun laag van 2–4 nm dikte voorkom. Let verder op dat tydens fraktuur daar feitlik sonder uitsondering 'n skeiding tussen die grafiëtsferoliete en die matriks voorkom.

Klaarblyklik tree die Sb dus op as diffusiesperlaag om uitdiffusie van C te inhibeer, die $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ perliettransformasie in die matriks daardeur te bevoordeel en die vorming van ferriet te voorkom. Hierdie segrasie van Sb na die metaal/grafiëttussenvlak het egter 'n verlaging in die binding tussen die matriks en die nodules tot gevolg met verbrossing as resultaat.

6.2 Die oksidasiegedrag van tipe AISI 13-4 vlekvrystaal in lug by verskillende temperature

Die korrosietraagheid van vlekvrystale, legerings van hoofsaaklik Fe, Cr en Ni, was al die onderwerp van studie oor baie jare. Beskikbare analisetegnieke soos röntgenstraaldiffraksie en die elektronmikrosonde het slegs die bestudering van dik skaal moontlik gemaak. Auger-dunlagieteknieke en ander moderne oppervlak-analitiese tegnieke het dit egter moontlik gemaak om nie alleen die struktuur en samestelling van dun passiewe lagies toe te lig nie, maar die passiveringsproses vanaf die eerste reaksies tussen die omgewing en die metaal te volg.

Figuur 10 toon 'n Augerspektrum van tipe 13-4 vlekvrystaal na verwydering van oppervlakoksiede en ander kontaminante deur argonioonetsing (nominale samestelling 0,08 C, 1 Mn, 1 Si, 13 Cr, 4 Ni, res-Fe in % by massa). Figuur 11 toon samestellingsdiepteprofile van die oksiedlaag verkry by oksidasie in stil lug by verskillende temperature, soos aangedui. Die opmerklike verskille in samestelling van die verskillende oksiedlae word duidelik aangetoon: by lae temperature bestaan die buitenste gedeelte van die oksiedlaag uit bykans suiwer Fe-oksied; by intermediaire temperature uit 'n mengsel van Fe- en Cr-oksiede terwyl by hoë temperature die buite-oksied hoofsaaklik uit Cr-oksied bestaan, met 'n dun laag

van hoë Mn-inhoud heel bo (lg. nie aangetoon nie). Let veral op die afwesigheid van Ni in hierdie oksiedlae. In die praktyk toon hierdie verskillende oksiedlae dan ook merkbare verskille in gedrag teenoor spesifieke korrosiewe omgewings.

7. SAMEVATTING

Na 'n beknopte inleiding tot Auger-elektron-spektroskopie (AES) is twee illustratiewe voorbeelde bespreek van die toepassing van hierdie oppervlaksensitiewe analisetegniek op praktiese materiaal-kundige probleme. In die verbygaan is ook verwys na komplementêre oppervlakanalisesegnieke soos fotoelektron-spektroskopie en sekondêre ioon-massaspektrometrie. Vir 'n volledige karakterisering word verskillende tegnieke dikwels komplementêr aangewend, dikwels in dieselfde vakuumkamer.

VERWYSINGS

1. Chang, Chuan C. (1971). Auger electron spectroscopy, *Surf. Sci.*, 25, 53-79.
2. Rivière, J.C. (1973). Auger electron spectroscopy, *Contemp. Phys.*, 14, 513-539.
3. Van Oostrum, A. (1979). Some aspects of Auger microanalysis, *Surf. Sci.*, 89, 615-634.
4. Stein, D.F. & Joshi, A. (1981). Auger spectroscopy, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 11, 485-504.
5. Wild, R.K. (1981). Auger electron spectroscopy (AES) for surface analysis, *Vacuum*, 31, 183-194.
6. Paterson, P.J.K. & Wright, P.W. (1979). Some metallurgical applications of auger spectroscopy, *Metals Forum*, 2, 55-67.
7. Zeller, Mary V. & Phillips, Bradway F. (1981). Combined techniques yield rapid analysis of surface layers, *Ind. Res. Dev.*, 23, 136-140.
8. Ertl, G. & Küppers, J. (1974). *Low energy electrons and surface chemistry* (Verlag Chemie, Weinheim).
9. Sevier, Kenneth D. (1972). *Low energy electron spectrometry* (Wiley-Interscience, New York).
10. Davis, L.E., Ed. (1979). *Modern surface analysis: metallurgical applications of Auger electron spectroscopy (AES) and X-ray photo-electron spectroscopy (XPS)* (TMS-AIME, New York).
11. Carbonara, R.S. & Cuthill, J.R., Eds. (1976). *Surface analysis techniques for metallurgical applications*. ASTM-STP 596 (ASTM, Philadelphia, PA.).
12. Alford, N.A., Barrie, A., Drummond, I.W. & Herd, Q.C. (1979). Auger electron spectroscopy (AES). An appraisal, *Surf. Interface Anal.*, 1, 36-44.
13. Auger, P. (1925). The compound photo-electric effect, *J. Phys. Radium*, 6, 205; (1923). Secondary beta rays produced in a gas by X-rays, *C.R. Acad. Sci.*, 177, 169-171.
14. Lander, J.J. (1953). Energy spectra of secondary electrons from various materials, *Phys. Rev.*, 91, 1382-1387.
15. Weber, R.E. & Peria, W.T. (1967). Use of LEED apparatus for the detection and identification of surface contaminants, - *J. Appl. Phys.*, 38, 4355-4358.
16. Harris, L.A. (1968). Analysis of materials by electron excited Auger electrons, *J. Appl. Phys.*, 39, 1419-1427.
17. Palmberg, P.W., Bohn, W.T. & Tracey, J.C. (1969). High sensitivity Auger electron spectrometer, *Appl. Phys. Lett.*, 15, 254-255.
18. Standaard-Augerkaart gepubliseer deur Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, MN.
19. Seah, M.P. & Dench, W.A. (1969). Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids, *Surf. Interface Anal.*, 1, 2-11.
20. Seah, M.P. (1981). A quantitative framework for the analysis of surfaces by AES and XPS, *Analysis*, 9, 171-180.
21. McIntyre, N.S., Ed. (1978). Quantitative surface analysis of materials, *ASTM-STP 643* (ASTM, Philadelphia, PA).
22. Davis, L.E., et al. (1976). *Handbook of Auger electron spectroscopy*. (Physical Electronics Industries, Eden Prairie, MN.).