

Oppervlakte-onderzoek met EARISS

R.H. Bergmans, P. Brinkgreve, H.H. Brongersma, J.-P. Jacobs, C.A. Severijns en R.G. van Welzenis

Het oppervlak van een vaste stof of vloeistof bezit eigenschappen die fundamenteel verschillen van die van dieper gelegen lagen. Bij de TU Eindhoven is een nieuw type instrument (EARISS) ontwikkeld om deze oppervlakken te onderzoeken door verstrooiing van ionen met lage energie. Hiermee kan sinds kort ook van amorfe en polykristallijne materialen selectief en zeer gevoelig de buitenste atoomlaag onderzocht worden. Dit leidt tot nieuwe mogelijkheden in de fysica van oppervlakken.

De omringing van oppervlakte-atomen verschilt van die van atomen in de tweede en diepere atoomlagen. Hierdoor zal, bij thermodynamisch evenwicht, de samenstelling en structuur van de buitenste atoomlaag uniek zijn. Dat dit vroeger niet zo triviaal gevonden werd, blijkt bijvoorbeeld uit een langdurige controverse tussen chemici, zoals W.H.M. Sachtler, en fysici over de oppervlakte-samenstelling van Cu/Ni-legeringen. De chemische reactiviteit gaf aan dat het oppervlak vrijwel geheel uit Cu bestond, terwijl met fysische methoden geen verschil tussen de oppervlakte- en bulksamenstelling was waar te nemen. Pas in 1976 lukte het met zeer oppervlaktegevoelige technieken (verstrooiing van laagenergetische ionen en Auger-elektronenspectroscopie) aan te tonen dat de chemici gelijk hadden: het oppervlak is sterk verrijkt met Cu. Deze zgn. oppervlakte-segregatie-processen zijn universeel en kunnen voor bepaalde stoffen tot verrijkingen aan het oppervlak leiden van een factor 10^8 t.o.v. de concentratie in de bulk van het materiaal.

De unieke positie van de oppervlakte-atomen zorgt er voor dat de segregatie vrijwel beperkt is tot de buitenste atoomlaag. Soms is de tweede atoomlaag zelfs verarmd door segregatie. Een interessante toepassing van oppervlakte-segregatie komt tot uiting bij processen als fasescheiding. Enerzijds kan het oppervlak als nucleatiekern dienen. Anderzijds hebben de atomen in of nabij het oppervlak een verhoogde mobiliteit. Daardoor kan fasescheiding in de buitenste atoomlagen soms veel sneller optreden dan in de bulk van het materiaal. Zo werd met lage-energie-ionenverstrooiing voor Ag/Al legeringen een (reversibele) fasescheiding binnen 1 minuut waargenomen, terwijl voor detectie van deze overgang met conventionele (bulk-)technieken minstens 600 uur nodig is. Dit biedt nog onontgonnen mogelijkheden voor onderzoek aan fase-overgangen bij lage temperaturen. Omdat deze fasescheiding een belangrijke rol speelt bij elektrochemische corrosie, is dit van praktisch belang. Oppervlakte-segregatie speelt ook een belangrijke rol bij materialen als polymeren. Naast *intermoleculaire* segregatie van toevoegingen, zoals stabilisatoren e.d., kan hier ook *intramoleculaire* segregatie optreden. In het laatste geval bewegen bepaalde groepen van het polymeer zich

naar het oppervlak of oriënteren deze zich ten opzichte van het oppervlak. Tot nu toe zijn deze processen vooral op macroscopische schaal bestudeerd bijvoorbeeld via randhoekmetingen. Oppervlakte-onderzoek op atomaire schaal zou een veel beter inzicht kunnen geven in de atomaire samenstelling en structuur van het oppervlak, de processen, activeringsenergieën, fase-overgangen en dergelijke. In vele industriële processen (hechting, bereiding katalysatoren, kathodes) en bij bijvoorbeeld sinteren en corrosie speelt oppervlakte-segregatie bedoeld (oppervlakteveredeling) of onbedoeld een rol. Andere unieke oppervlakteprocessen zijn o.a. oppervlaktesmelten en oppervlaktediffusie. De elektronische eigenschappen van een oppervlak zijn zowel bijzonder door de abruptheid van de overgang vast-vacuüm als door processen als reconstructie en segregatie. Een analysemethode waarmee selectief de allerbuitenste atoomlaag onderzocht kan worden, is ionenverstrooiing met laagenergetische ionen (Low Energy Ion Scattering, LEIS). Hierbij worden ionen met een energie van typisch 1 keV aan het oppervlak verstrooid. Bij deze lage energie is de werkzame doorsnede voor verstrooiing relatief hoog en de kans dat de ionen diep in het preparaat doordringen en hieruit teruggestrooid worden relatief klein.

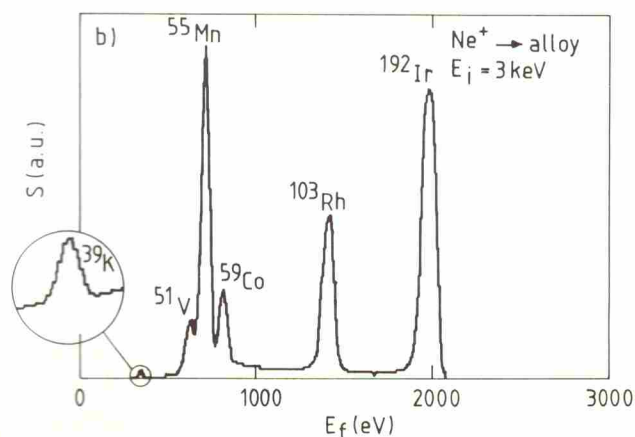


Fig. 1. Energiespectrum van Ne^+ -ionen verstrooid aan een legering. De primaire energie is 3 keV.

Door edelgasionen, zoals He^+ en Ne^+ , te gebruiken kan bij LEIS de oppervlakteselectiviteit nog verder vergroot en de kans op uit diepere lagen teruggestrooide ionen nog verder verkleind worden. Deze ionen hebben namelijk, door hun grote elektronenaffiniteit, een zeer grote neutralisatiekans. De teruggestrooide ionen die worden waargenomen, hebben in het algemeen slechts één botsing met een atoom in de allerbuitenste atoomlaag ondergaan. De energie van zo'n verstrooid ion is, voor een bepaalde strooihoek en invallende energie, slechts afhankelijk van de massa van het atoom waaraan verstrooid werd. Een energiespectrum is dus in feite een massaspectrum van de atomen in het oppervlak (figuur 1). Voor ionen, waarvan de inkomende of uitgaande baan een kleine hoek met het oppervlak maakt, kunnen schaduw- en focuseringseffecten ten gevolge van de aanwezigheid van buuratomen een belangrijke rol spelen. Aangezien de interactiepotentiaal tussen ionen en atomen goed bekend is, kunnen hoekafhankelijke metingen aan éénkristallen gebruikt worden om de precieze onderlinge posities van atomen in de buitenste atoomlaag te bepalen. Bij iets hogere energie (bijvoorbeeld 5 keV) is de indringdiepte groot genoeg om ook de posities van atomen in de eerste ten opzichte van die in de tweede atoomlaag te bepalen. LEIS is dus zeer gevoelig voor de buitenste atoomlaag. Dit in tegenstelling tot ionenverstrooiing met ionen van hogere energie evenals vrijwel alle andere oppervlakte technieken. Een belangrijk voordeel van LEIS is verder nog dat deze extreme oppervlakte-gevoeligheid niet van de structuur en aard van de oppervlakte afhangt. Dit betekent dat zowel metalen halfgeleiders en isolatoren, zowel in kristallijne als amorfe vorm onderzocht kunnen worden. Dit is uniek. Door ijking of met behulp van een theoretische werkzame doorsnede en een in-situ bepaalde neutralisatiekans kan de atomaire samenstelling in de buitenste atoomlaag kwantitatief bepaald worden. Een nadeel van de LEIS-techniek is dat, door de hoge neutralisatiekans, de signalen relatief zwak zijn. Bovendien veroorzaakt het ionenbombardement schade, zodat volgende ionen een veranderd oppervlak treffen. Dit heeft de vooruitgang van dit type onderzoek lange tijd afgeremd.

Bij de TUE is een nieuw type energie- en hoekanalysator (Energy and Angle Resolved Ion Scattering Spectrometer, EARISS) voor de verstrooide ionen ontwikkeld.^[1,2] Hiermee kan *simultaan* de energie- en hoekverdeling bepaald worden. Dit verhoogt de gevoeligheid zodanig dat nu niet-destructief ('statistisch') gemeten kan worden. In het vervolg wordt eerst EARISS beschreven, terwijl daarna enkele recente resultaten en mogelijkheden besproken worden.

EARISS

In de gangbare ionenverstrooiingsapparatuur wordt slechts een zeer kleine, op hoek en energie geselecteerde, fractie van de verstrooide ionen gebruikt voor de analyse. De te analyseren energie en hoek worden elektronisch en mechanisch gevarieerd. Uitzondering hierop vormt de bij AMOLF en High Voltage ontworpen en bij

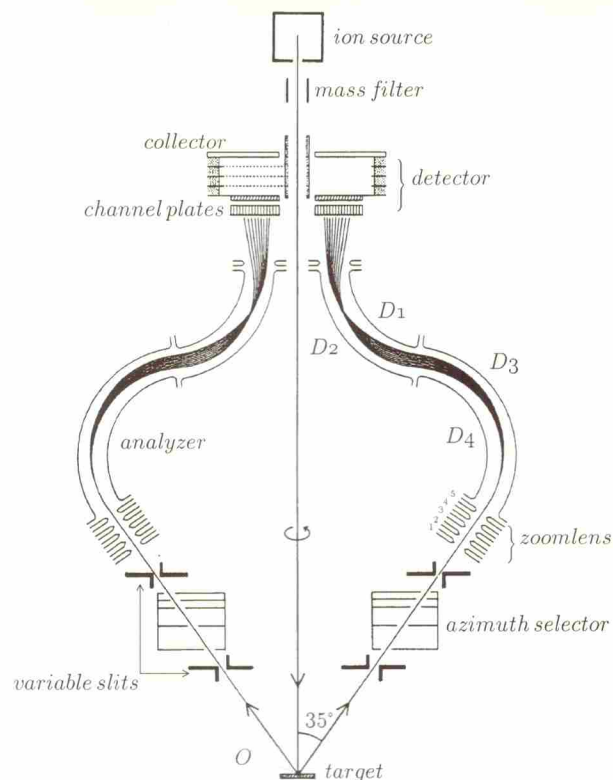


Fig. 2. Schematische doorsnede van EARISS. De primaire ionenbundel is langs de symmetrie as van de analysator. Voor enkele teruggestrooide energieën zijn de banen getekend.

IBM verder verbeterde toroïdale analysator voor energieën van ongeveer 100 keV. Hier wordt 2% van de energie en 25° van het hoekbereik afgebeeld.^[3] In de EARISS-analysator worden met behulp van een dubbel-toroïdale geometrie zowel de energie als de azimuthale hoek afgebeeld (figuur 2). De primaire ionen vallen langs de symmetrie-as van de analysator loodrecht op het preparaat. Van de verstrooide ionen worden de hoogenergetische het minst afgebogen in het elektrostatische veld tussen de platen D_1/D_2 en D_3/D_4 . Zij treffen de detector daarom dicht bij de as, terwijl de laagenergetische ionen juist ver van de as terecht komen. De geometrie is zodanig ontworpen dat een eenduidige vrijwel lineaire afbeelding in de energie verkregen wordt.^[4] Dit is gelukt door de doorsnijdingen van de afbuigplaten met een vlak door de as geen cirkelvormige maar oppervlakken van hogere orde te maken. Deze platen zijn daarom op een numeriek bestuurd draaibank gemaakt. Aangezien de analysator rotatiesymmetrisch om de as is, wordt de azimuthale verdeling van de ionen, die verstrooid worden in het snijpunt van de as met het preparaat, op de cirkelvormige detector afgebeeld. Dit behoud van de azimuthale hoek geldt alleen voor de ionen zonder impulsmoment ten opzichte van de as. Andere ionen zullen een spiraal-baan in het veld van de analysator beschrijven, waardoor de hoekinformatie niet meer bruikbaar is. Dit geldt voor de meeste ionen die niet precies in het snijpunt verstrooid worden. Met een smalle bundel Ne^+ -ionen zijn reeds de eerste goede hoekafhankelijke spectra opgenomen.



Fig. 3. Een schijf van de azimuthselector. De uitvergroting toont de smalle spleten ($60\ \mu\text{m}$ breed) en veertjes voor de centrering van de schijf.

Problemen blijven echter de lage intensiteit en het afregelen van de bundel naar de as van de analysator. Bovendien is de hoekresolutie nog verre van optimaal. Om de primaire bundel over een macroscopisch deel van het oppervlak (bijvoorbeeld $0,5\ \text{cm}^2$) van het preparaat te kunnen verplaatsen en zo de stralingsschade te beperken, is een azimuthselector nodig die de spiraalbanen onderdrukt. De selector wordt geplaatst in de veldvrije ingang van de analysator.

De azimuthselector

De azimuthselector bestaat uit vijf schijven met ieder 1593 spleten van $60\ \mu\text{m}$ breed. Door een geschikte keuze van de afstanden tussen de schijven worden de ionen, die banen volgen in vlakken die hoeken van meer dan $0,2^\circ$ met een vlak door de as maken, onderdrukt. Deze grote nauwkeurigheid is vereist om de maximale hoekverdraaiing ter plaatse van de detector tot 3° te beperken (behoud van impulsmoment!).

In figuur 3 is een schijf afgebeeld. Technologisch gezien is het nauwkeurig positioneren en vlak houden van de schijven erg lastig. Temeer daar de analysator langdurig op $250^\circ\ \text{C}$ uitgestookt moet kunnen worden hetgeen

nodig is voor het bereiken van ultra-hoogvacuüm. Het systeem is zo ontworpen dat de nauwkeurigheid van centreren en uitlijnen van de spleten van de 5 schijven, ook na uitstoken, beter dan $1\ \mu\text{m}$ is. In een proefopstelling is dit optisch geverifieerd. De azimuthselector wordt binnenkort ingebouwd zodat dan op eenvoudige wijze nauwkeurige hoekafhankelijkheden gemeten kunnen worden.

Twee-dimensionale detectie

De geanalyseerde ionen vallen eerst op twee kanalenplaten, in cascade, om het signaal te versterken. Per invallend ion wordt een wolk van ongeveer 10^7 elektronen gevormd. Deze wolk treft een 2D-detector. Deze detector bestaat uit een patroon van goed geleidende ring- en sikkelvormige strips op een glazen drager (figuur 4). De breedte van de ringvormige 'energie strips' (B) neemt toe met de straal, terwijl de breedte van de sikkelvormige (A) 'azimut strips' met de hoek toeneemt. Uit de verdeling van de lading van de elektronen over de strips is het zwaartepunt van de wolk (straal r en hoek gebleven φ) te bepalen. Aangezien een ladingswolk tot zeer korte spanningspulsen ($\approx 1\ \text{ns}$) leidt, moet de detector aan hoogfrequent eisen voldoen. Dit compliceert de bouw aanzienlijk. Aangezien de versterkingsfactor van de kanalenplaten van plaats tot plaats, maar ook in de tijd, varieert, is het nodig voor iedere ladingspuls de A en B signalen te normeren. Dit gebeurt door van de laatste kanalenplaat een signaal af te leiden dat evenredig is met de grootte van de ladingswolk die de kanalenplaat verlaat. Door het toepassen van goed geleidende gouden strips op de detector zijn hoge tel-snelheden mogelijk. Snelheden van $4 \cdot 10^5$ ionen/s zijn reeds gehaald bij een oplossend vermogen van ongeveer 1% in energie en hoek.

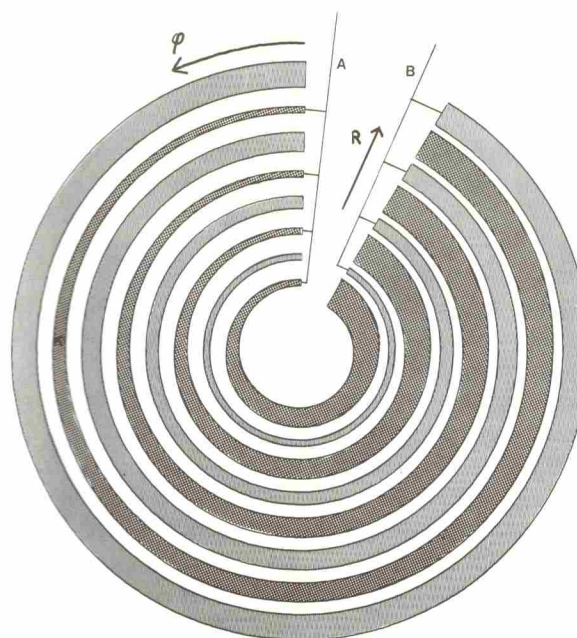


Fig. 4. Schematische afbeelding van de detector. De breedte van de A-strips neemt toe met het azimuth, die van de B-strips met de straal.

Toepassingen

Figuur 5 toont een spectrum van 4 keV Ne^+ -verstrooiing aan GaAs opgenomen zonder azimut selector. Voor een gegeven azimut vertoont de intensiteit 2 maxima. Deze zijn een gevolg van de verstrooiing aan Ga (isotopen 69 en 71) en aan As (massa 75). Figuur 5 is in 3 minuten gemeten met een bundelstroom van 11 nA. Bij integratie over het azimut is een stroom van 20 pA voldoende. Voor nauwkeurige hoekafhankelijke metingen is het nodig de gevoeligheid van de kanalenplaten te ijken met vergelijkbare metingen aan een amorf preparaat die een isotrope hoekverdeling dienen op te leveren.

Een belangrijk gebied van toepassing van LEIS met EARISS is het onderzoek aan gedragen katalysatoren.^[5] Figuur 6 toont een voorbeeld van een analyse met 2 keV Ne^+ -ionen (dosis $6 \cdot 10^{12}$ ionen) van een gedragen koolstofkatalysator waarop clusters van Pd/Pt zijn aangebracht. Deze wordt gebruikt voor slurry-fase hydrogenen. Door het hoge specifieke oppervlak ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$) en het feit dat slechts weinig Pd- en Pt-atomen aan het oppervlak van een cluster zitten, zijn de signalen te zwak om met conventionele methoden de oppervlaktesamenstelling te meten. Het is niet mogelijk om anders dan met EARISS op niet-destructieve wijze de samenstelling van de allerbuitenste atoomlaag te bepalen (Pd_5Pt_1). Een ander gebied van toepassing is het onderzoek van polymeren. Deze zijn bijzonder gevoelig voor stralingsschade. Voor zware ionen (Ar^+) leidt een dosis van 10^{12} ionen/ cm^2 al tot merkbare veranderingen. Voor He^+ geldt dit bij 10^{13} ionen/ cm^2 . De voor EARISS vereiste ionenstroom ligt aanzienlijk lager dan deze waarden. De eerste niet-destructieve onderzoeken aan polymeren zijn met EARISS uitgevoerd.

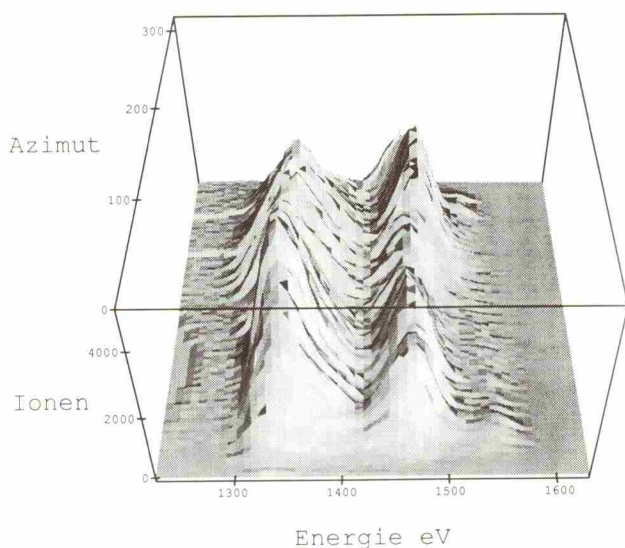


Fig. 5. Intensiteitsspectrum van 4 keV Ne^+ -ionen verstrooid aan GaAs als functie van de verstrooide energie en hoek. De 2 heuvelruggen komen overeen met verstrooiing aan Ga en aan As.

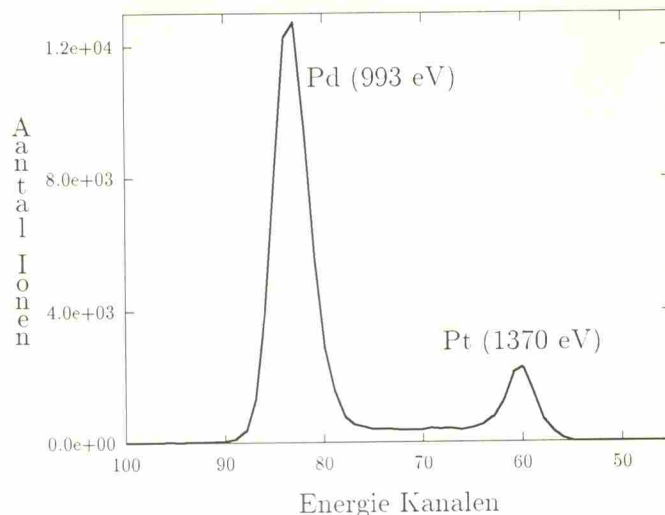


Fig. 6. Energiespectrum van 2 keV Ne^+ -ionen verstrooid aan een bimetalliche (Pd/Pt) katalysator op koolstofdrager. Dankzij de gevoeligheid van EARISS wordt voor deze hoog disperse drager ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$) toch een goed spectrum verkregen.

Conclusie

De gevoeligheid van EARISS is, bij gelijk energie-oplossend vermogen, tenminste 300 maal hoger dan die van vergelijkbare apparatuur. Dit maakt het mogelijk om op niet-destructieve wijze het oppervlak van zowel kristallijne als amorphe materialen te onderzoeken. Dankzij de unieke gevoeligheid voor de buitenste atoomlaag, zijn er vele nieuwe mogelijkheden voor toepassing. Dit geldt in het bijzonder voor materialen als polymeren en katalysatoren die anders moeilijk of niet toegankelijk zijn.

Referenties

1. G.J.A. Hellings, H. Ottevanger, S.W. Boelens, C.L.C.M. Knibbeler and H.H. Brongersma, *Surf. Sci.* **162** (1985) 913.
2. P.A.J. Ackermans, P.F.H.M. van der Meulen, H. Ottevanger, F.E. van Straten and H.H. Brongersma, *Nucl. Instr. Meth.* **B15** (1986) 138.
3. R.M. Tromp, M. Copell, M.C. Reuter, M. Horn von Hoegen and J. Speidell, *Rev. Sci. Instrum.* **62** (1991) 2679.
4. G.J.A. Hellings, H. Ottevanger, C.L.C.M. Knibbeler, J. van Engelshoven and H.H. Brongersma, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **49** (1989) 359.
5. H.H. Brongersma and G.C. van Leerdam, in: *Fundamental Aspects of Heterogeneous Catalysis Studied by Particle Beams*, Eds. H.H. Brongersma and R.A. van Santen, Plenum Press, N.Y. (1991), p. 283.

R.H. Bergmans, J.-P. Jacobs en C.A. Severijns werken als promovendi in de groep Fysica van Oppervlakken en Grenslagen, onder leiding van H.H. Brongersma. R.G. van Welzenis en P. Brinkgreve zijn respectievelijk verbonden aan de Faculteit Technische Natuurkunde en de Stafgroep Constructie en Technologie van de Centrale Technische Dienst.