

C. N. E. A. Biblioteca

ARCHIVO PUBLICACIONES

NO

8

ARO

1985

01-25-02

PROCESOS AUGER
EN COLISIONES ION - SUPERFICIE

Tesis presentada ante el Instituto Balseiro,
Universidad Nacional de Cuyo, República Argentina, para
optar al título de Doctor en Física.



Dr. Raúl Baragiola
Asesor Científico



Lic. Guillermo Zampieri
Doctorando

San Carlos de Bariloche

1985

RESUMEN

Durante el bombardeo de un blanco sólido con iones de gases nobles de baja energía se puede observar emisión de electrones Auger de átomos del blanco y/o del proyectil. Ambos tipos de emisión presentan características particulares; tanto los mecanismos de excitación como las formas de desexcitación pueden ser totalmente diferentes. En el presente trabajo hemos estudiado los siguientes casos:

(i) emisión Auger del proyectil

Hemos observado emisión Auger del Ne durante el bombardeo de superficies de Na, Mg, Al, y Si con iones Ne^+ . Hemos estudiado dicha emisión en función de la energía, ángulo de incidencia, y estado de carga del proyectil. Del análisis de estos experimentos se concluye que la emisión proviene de átomos de Ne que se han excitado y reflejado en su colisión con la superficie, y decaen en el vacío.

No hemos observado emisión Auger característica del proyectil durante el bombardeo de: superficies de K, V, y Ni con iones Ar^+ ; superficies de Zr y Cs con iones Kr^+ y Xe^+ , respectivamente; y superficies de Li y Be con iones He^+ .

(ii) emisión Auger del blanco

Hemos analizado los espectros de emisión de electrones Auger de superficies de Na, Mg, y Al bombardeadas con iones de gases nobles. En particular hemos estudiado el comportamiento de dichos espectros al variar la energía de los proyectiles y la función

trabajo de la superficie. Los resultados obtenidos nos permiten identificar dos componentes en la línea Auger, correspondientes a dos tipos de transiciones Auger: (a) parte de los átomos excitados en el nivel 2p durante la cascada de colisiones, decaen en el interior del sólido con la participación de dos electrones de la banda de valencia, originando una estructura Auger ancha (~ 10 eV); (b) los átomos excitados en el nivel 2p que escapan del sólido durante la cascada de colisiones, decaen en el vacío en una transición Auger de tipo "atómico", originando picos angostos (ancho ~ 1 eV). El espectro total resulta de la superposición de ambos tipos de emisión.

También hemos analizado espectros Auger de K, obtenidos durante el bombardeo con iones Ar^+ y K^+ de superficies de Be, Mg, Al, y Cu implantadas con K. Al igual que en los espectros Auger de Na, Mg, y Al, la línea Auger se compone de un pico angosto superpuesto sobre una estructura ancha. Ambas componentes corresponden a transiciones Auger en átomos de K con una vacancia 3p, que ocurren en el vacío y en el interior del sólido, respectivamente.

ABSTRACT

Bombardment of solids targets with low-energy noble-gas ions can produce Auger electron emission from the target atoms and/or from the projectiles. Both kinds of emission have particular features; both the excitation mechanisms and the deexcitation channels can be quite different. In this work we have studied the following cases:

(i) Auger emission from the projectile

We have observed Auger emission of Ne during the bombardment of Na, Mg, Al, and Si surfaces with Ne⁺ ions. We studied this emission as a function of the energy, incidence angle, and charge state of the projectile. From the analysis of these results we have concluded that the emission originates in the decay of excited Ne atoms moving outside the surface. The whole process involves reflection and excitation of the projectile in its collision with the solid, and the subsequent deexcitation while it escapes from the surface.

We have not observed Auger emission from the projectile during the bombardment of K, V, and Ni surfaces with Ar⁺ ions; Zr and Cs surfaces with Kr⁺ and Xe⁺ ions, respectively; and Li and Be surfaces with He⁺ ions.

(ii) Auger emission from the target

We have analyzed the Na, Mg, and Al Auger electron emission spectra obtained during the bombardment of these surfaces with

noble-gas ions. In particular, we have studied the dependence of the Auger feature on the projectile energy and the work function of the surface. These results allow us to identify two components in the Auger feature, corresponding to two kinds of Auger transitions: (a) part of the target atoms excited in the 2p level during the collision cascade, decay inside the solid in an Auger transition involving two electrons from the valence band; this originates a bandlike structure; (b) target atoms with a 2p vacancy which escape from the solid during the collision cascade decay in vacuum originating atomiclike peaks. The total Auger feature is the superposition of both kinds of decays.

We have also analyzed Auger spectra from K obtained during Ar^+ and K^+ bombardment of K-implanted Be, Mg, Al, and Cu surfaces. Similar to the Na, Mg, and Al Auger spectra, the K Auger feature is composed of an atomiclike peak superimposed on a bandlike structure. Both components correspond to Auger transitions in K atoms with a 3p vacancy, occurring in vacuum and inside the solid, respectively.

A. INTRODUCCION

El avance de la tecnología de ultra alto vacío y el desarrollo de nuevas técnicas espectroscópicas han concurrido para producir un enorme crecimiento del área de física de superficies en los últimos 15 años.

El logro de vacíos del orden de 10^{-10} Torr permitió mantener superficies libres de contaminación durante un tiempo suficientemente prolongado para realizar experimentos en condiciones controladas. Paralelamente, el desarrollo de nuevas técnicas espectroscópicas, sensibles sólo a las primeras capas atómicas del sólido, permitió caracterizar las superficies en estudio y realizar investigaciones de su estructura y propiedades.

En las técnicas espectroscópicas normalmente usadas se bombardea la superficie con fotones, electrones, o proyectiles atómicos y se observa la emisión de algún tipo de partículas, o, en los dos últimos casos, la pérdida de energía de los proyectiles reflejados.

Cuando se bombardea con iones pesados, que es el caso que nos interesará en este trabajo, se observa la emisión de fotones, electrones, y átomos y moléculas neutros o cargados.

El análisis en energía de los electrones emitidos provee de información sobre la estructura electrónica del blanco y del proceso de colisión. A estos espectros de energía de electrones

emitidos contribuyen numerosos mecanismos; dos principales se distinguen en una primera clasificación de los mismos. Estos están asociados a dos procesos básicamente distintos: emisión electrónica a costa de la energía potencial o de la energía cinética del ión incidente.

En la emisión potencial un electrón de la banda de valencia del sólido pasa al ión incidente neutralizándolo, y la energía liberada es emitida radiativamente o transferida a otro electrón que puede resultar eyectado al vacío. Este tipo de emisión electrónica sólo se observará si la energía de ionización del proyectil es mayor que dos veces la función trabajo de la superficie. La espectroscopía de estos electrones, extensamente estudiada por Hagstrum¹⁻², provee de información específica sobre la distribución de electrones del sólido fuera de la superficie.

En la emisión cinética la fuente de energía es la energía cinética del proyectil. La forma en que se transfiere esta energía a los electrones del sistema determina diferentes tipos de emisión cinética. En este trabajo nos ocuparemos de la emisión Auger.

La emisión Auger de electrones es un fenómeno similar al de emisión potencial, sólo que la vacancia electrónica no es traída por el proyectil sino que se forma durante el bombardeo de la superficie.

Por ejemplo, cuando se bombardea con fotones o electrones, el impacto sobre un átomo de la red puede producir la excitación de uno de sus electrones en niveles internos con la

consecuente formación de una vacancia. Esta vacancia es llenada por un electrón de un nivel superior y la energía de la transición es emitida radiativamente o transferida a otro electrón que puede resultar eyectado al vacío.

Cuando se bombardea con iones pesados la situación es bastante más compleja. En el impacto sobre un átomo de la red se transfiere impulso suficiente no sólo para desplazar el átomo de su sitio, sino también para que éste a su vez desplace a otros átomos y así sucesivamente. Este proceso multiplicativo es lo que se conoce como cascada de colisiones. Otro elemento nuevo que aparece al bombardear con iones pesados es que el proyectil mismo puede excitarse y dar lugar a emisión Auger.

En la fig. 1 se puede observar el tipo de espectros a que da lugar el bombardeo de una superficie con iones de diferentes energías. En el primer ejemplo, fig. 1(a), la energía del proyectil es insuficiente para producir emisión cinética apreciable, y casi todo el espectro corresponde a emisión potencial (neutralización Auger del ión Ne^+ incidente). Al aumentar la energía del proyectil, fig. 1(b), comienza a observarse, además de la emisión potencial, apreciable emisión cinética; y, superpuestos a ésta, dos picos correspondientes a emisión Auger del Ne. En el último ejemplo, fig. 1(c), ya la emisión cinética ha superado a la emisión potencial y, además de la emisión Auger del Ne, aparece emisión Auger del Mg.

En el estudio de estos espectros Auger interesa saber fundamentalmente:

- a) como se produce el estado excitado,
- b) como decae la excitación.

Referente al primer punto, hay que determinar primeramente que tipo de colisión da lugar a la formación de la vacancia en el nivel interno. Es decir, si se estudia la excitación de átomos del blanco, hay que determinar si ésta se produce directamente en colisiones entre el proyectil y un átomo blanco (*asimétricas*) o si es un proceso de segundo orden y las colisiones relevantes son las átomo blanco-átomo blanco (*simétricas*). Si se estudia la excitación del proyectil se deben considerar, además de las colisiones *asimétricas*, las colisiones *simétricas* entre el proyectil y otro proyectil implantado previamente.

Una vez resuelto este punto se debe estudiar en detalle el proceso de excitación electrónica durante la colisión.

Referente al punto b, se debe considerar que el decaimiento se produce en un medio alterado no sólo por la presencia de la vacancia, tal como ocurre cuando se bombardea con electrones y fotones, sino también por el desplazamiento de los átomos de sus sitios, con la posibilidad de que algunos de ellos escapen del sólido y decaigan en el vacío. Si se estudia la emisión Auger del proyectil también hay que considerar decaimientos dentro del sólido o en el vacío, que corresponderían a proyectiles implantados o reflejados, respectivamente.

En esta tesis presentamos estudios de ambos tipos de emisión Auger: del proyectil y del blanco.

En el primer caso presentamos un estudio completo de la

emisión Auger del Ne en las colisiones $\text{Ne}^+ \rightarrow \text{Na}$, Mg, Al, y Si. Como complemento del mismo se presentan estudios parciales de colisiones de iones de los restantes gases nobles con blancos sólidos de números atómicos próximos.

En el segundo caso (emisión Auger del blanco), presentamos estudios de ciertos aspectos de los espectros Auger del Na, Mg, y Al excitados por bombardeo con iones de gases nobles, y un análisis de la emisión Auger del K.

Como muchos de los estudios de superficies, el nuestro se inscribe en la frontera entre la física del estado sólido y la física atómica. Al primer campo corresponde el estudio de la cascada de colisiones y de los decaimientos Auger en el interior del sólido. Al segundo, la excitación de electrones de niveles internos y los decaimientos Auger en el vacío.

El trabajo está organizado de la siguiente manera: en la próxima sección se describen los aparatos y métodos experimentales usados en la realización de los experimentos. En la sección C se presentan los resultados obtenidos, los cuales son analizados e interpretados en la sección D. Finalmente en la sección E se resumen las conclusiones más importantes. Para evitar confusiones, adoptaremos la norma de expresar las energías de los proyectiles en keV (kilo electrón Volt), y las de los electrones emitidos en eV (electrón Volt).

Referencias

- 1.1-H.D. Hagstrum, en *Inelastic Ion-Surface Collisions*, ed. N.H. Tolk, J.C. Tully, W. Heiland, y C.W. White, Plenum, New York (1978).

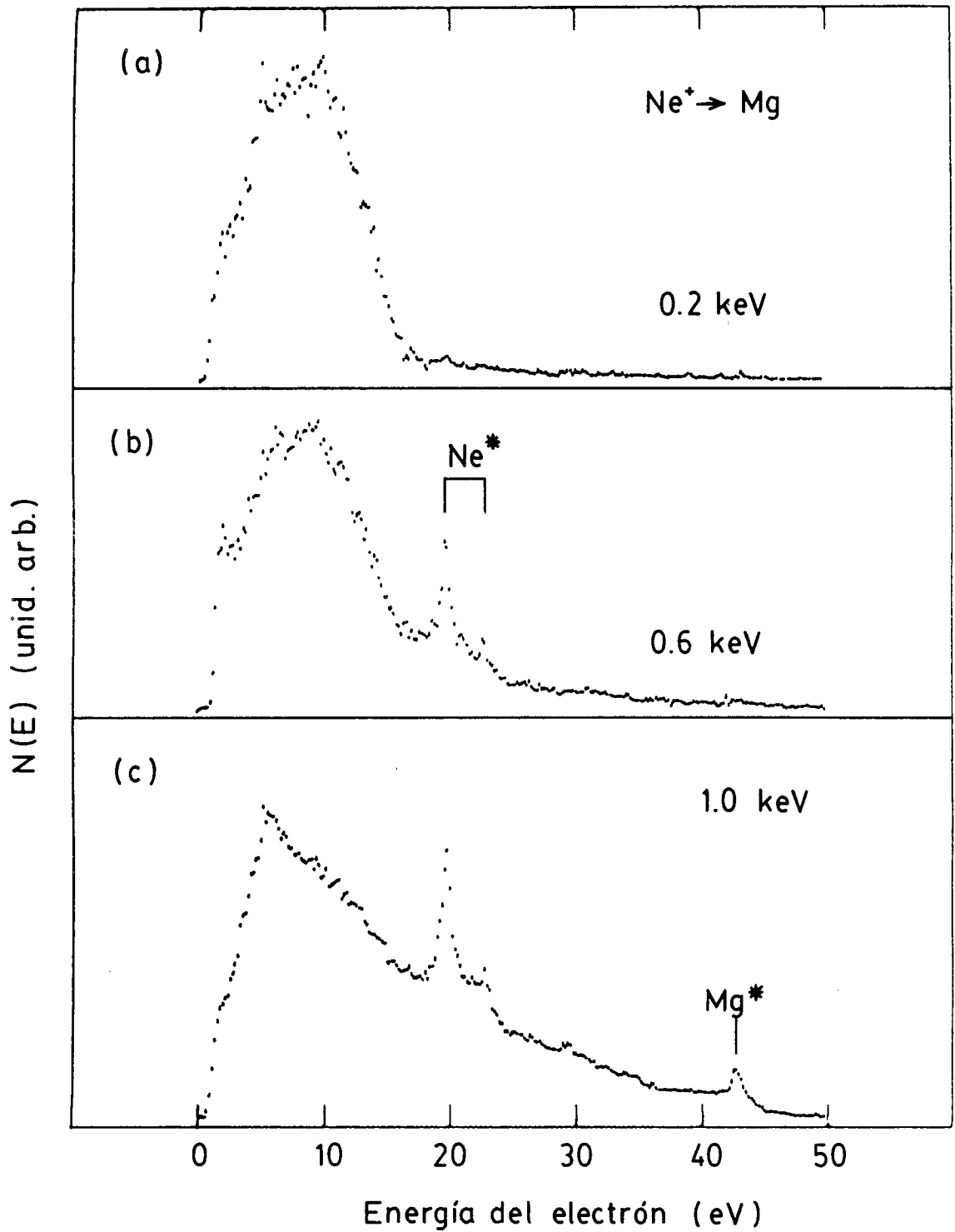


FIG. 1. Espectros de energía de electrones emitidos durante el bombardeo de una superficie de Mg con iones Ne^+ de 0.2, 0.6, y 1 keV. Estos espectros fueron tomados en el modo CRR con una resolución del 1 % y no han sido corregidos por la dependencia con la energía de la transmisión del analizador de electrones.

B. APARATOS Y METODOS EXPERIMENTALES

B.1. Equipo experimental

El equipo experimental usado se muestra esquemáticamente en la fig. 2. El mismo consiste de una cámara de ultra alto vacío equipada con diferentes facilidades para estudio de superficies. La presión en la cámara es normalmente de $\sim 10^{-10}$ Torr. El análisis del gas residual, realizado con un espectrómetro de masas del tipo cuadrupolar, muestra CO como principal componente y luego, en menor proporción, H_2 , H_2O , CO_2 , y C con sus compuestos hidrogenados (masas 12 a 16).

B.2. Muestras

Se utilizaron muestras policristalinas de Be, Mg, Al, Si, V, Ni, Cu, y Ag, de alta pureza. Las superficies de las mismas fueron limpiadas *in situ* por erosión producida por bombardeo con iones de Ar. El cañón de Ar es del tipo de cátodo frío y los iones inciden sobre la muestra con un ángulo de 52° respecto de la normal. Las corrientes típicas usadas para limpieza son del orden de las decenas de μA ; la energía de los iones varía entre 1 y 10,keV.

La evolución de los contaminantes de la superficie se puede seguir a través de sus señales Auger excitadas con electrones de 3 keV. Conociendo los "factores de sensibilidad Auger" de cada elemento²⁻¹ se puede pasar de intensidad de la señal Auger a concentración del elemento en la superficie. Todas las muestras, excepto el V, se limpiaron hasta que la concentración de los

contaminantes (oxígeno y carbón) era inferior al 1 %.

El portamuestras es un disco, con capacidad para unas 20 muestras, que puede rotar sobre su eje; a su vez el eje está montado sobre un manipulador que permite desplazarlo en las tres direcciones x, y, z . Normalmente las muestras se colocan tangencialmente al borde del disco. Una copa de Faraday y una muestra de Ta con un centro de Al de ~ 1 mm de diámetro están colocadas permanentemente. Operando sobre los controles de desplazamiento del disco, se ubica la muestra a estudiar en el punto en que convergen los analizadores y los cañones de iones y electrones.

Para estudios de los espectros de emisión en función de la orientación de la muestra respecto del haz de iones y del analizador de electrones, se colocaron muestras fuera de la posición "normal" (tangencial al disco) o se reemplazó el disco por un portamuestras especial que permite variar la orientación en forma continua. La fig. 3 muestra la disposición geométrica de la muestra, el cañón de iones y el analizador de electrones. El ángulo entre el cañón de iones y el analizador de electrones es fijo (47°).

B.3. Cañón de iones

Este cañón produce un haz de iones monoenergético analizado en masa y carga, que incide sobre la muestra (colocada tangencial al disco portamuestras) con un ángulo de 45° .

El gas es ingresado a una pequeña celda con un filamento

incandescente; los electrones emitidos por el filamento son acelerados hacia un ánodo y en el camino ionizan el gas. Los iones son extraídos con un potencial de -200 V y luego acelerados hasta la energía seleccionada. Después de extraído, el haz es enfocado con una lente de Einzel y, con ayuda de un deflector cuadrupolar, es ingresado en un filtro de Wien. El filtro de Wien, consistente en un campo eléctrico y un campo magnético cruzados, selecciona las componentes del haz con una dada velocidad²⁻². El conjunto de estos elementos, acelerador y filtro de Wien, selecciona las componentes del haz con una relación masa/carga dada. Si se usa un gas puro y los electrones son acelerados a una energía entre el primer y segundo potencial de ionización de dicho elemento, el haz correspondiente a los iones simplemente cargados es fácilmente seleccionado (en la gran mayoría de los casos es el único observable). Si se aumenta la energía de los electrones se pueden seleccionar haces de iones doblemente cargados y en algunos casos (ej.: Ar, Kr, Xe) hasta tres veces cargados. Finalmente, luego del filtro de Wien, existe otro cuadrupolo; éste permite deflectar el haz de iones sobre un punto de la muestra (separándolo de posibles componentes neutras), o barrer el haz sobre un sector de la misma.

Las corrientes típicas son del orden de los nA y la energía variable hasta 5 keV, aunque puede duplicarse, triplicarse, etc. si se usan iones múltiplemente cargados.

El gas es ingresado a la celda de ionización a una presión entre 1 y 5×10^{-8} Torr, pero, debido al uso de un sistema de

bombeo diferencial, la presión en la cámara de ultra alto vacío sólo aumenta hasta 10^{-9} Torr. Este incremento de presión no tiene ningún efecto contaminante sobre la muestra pues siempre se trabaja con gases nobles puros.

Si bien el cañón no está previsto para producir haces neutros, éstos pueden ser obtenidos cerrando totalmente el bombeo diferencial^{2,3} y poniendo las máximas tensiones en los deflectores y filtro de Wien para eliminar los iones.

B.4. Analizador de electrones

Electrones eyectados de la superficie de la muestra (colocada tangencial al borde del disco portamuestras) en una dirección a 15° de la normal (fig. 3), son colectados y analizados en energía con un analizador electrostático hemisférico.

Una lente electrostática produce una imagen de la fuente de electrones en la entrada del analizador. Previo a ingresar al analizador los electrones pueden ser retardados o acelerados. Esto da lugar a dos modos de operación: i) manteniendo constante la energía de paso en el analizador hemisférico (CAE*), o ii) manteniendo constante la relación entre el retardo y la energía de paso (CRR*). En el modo CAE la resolución es constante (igual al 2 % de la energía de paso) y la transmisión también es constante mientras las energías analizadas sean menores que la energía de paso. En el modo CRR la resolución y la transmisión son proporcionales a la energía analizada. Todos nuestros espectros, excepto cuando explícitamente se indique otra cosa,

fueron adquiridos en el modo CRR, con una resolución del 0.5 %, y han sido corregidos por el efecto de la dependencia de la transmisión con la energía (ver sección B.10).

El diagrama de energía de un electrón se muestra en la fig. 4. La energía potencial del electrón en la trayectoria ideal dentro del analizador es $eR + \phi_{sp}$ donde e es la carga del electrón, R el potencial de retardo, y ϕ_{sp} la función trabajo de los hemisferios del analizador; T es la energía cinética a que está sintonizado el analizador. La energía del electrón respecto del nivel de Fermi del blanco es entonces

$$E = eR + T + \phi_{sp} \quad (1)$$

y respecto del nivel de vacío

$$\begin{aligned} E_0 &= E - \phi_t \\ &= eR + T + \phi_{sp} - \phi_t \end{aligned} \quad (2),$$

donde ϕ_t es la función trabajo del blanco. En la sección B.9 se describen los métodos usados para medir las funciones trabajo del analizador y del blanco.

Los electrones son detectados con un multiplicador de electrones tipo "channeltron". La adquisición de datos puede efectuarse manualmente o por medio de una computadora pdp-8/a, tal como se indica en la fig. 2.

Mencionamos finalmente que esta facilidad puede utilizarse también para analizar la energía de iones positivos reflejados o eyectados por la superficie.

B.5. Cañón de álcalis

Este cañón consiste en una fuente emisora del álcali en cuestión²⁻⁴ y una lente de Einzel para extracción/aceleración y enfoque de los iones.

El material emisor, consistente en un compuesto de aluminosilicatos con el álcali en estudio, es calentado de manera indirecta por un filamento hasta una temperatura de ~ 1000 °C.

Se trabajó con fuentes de Li, Na, K, y Cs. Los haces obtenidos son de gran pureza. Sólo se observó contaminación con otros iones alcalinos diferentes del deseado, y en proporciones inferiores al 0.1 %. Se obtienen corrientes del orden de los μA y el rango de energía es de 0.02 a 2 keV.

Puesto que el material emisor es poroso, hay que tener la precaución de desgasar convenientemente las fuentes antes de su uso en un experimento. Con las fuentes bien desgasadas la presión en la cámara de ultra alto vacío se mantenía en todo momento inferior a 2×10^{-9} Torr.

B.6. Cañón de electrones

Si bien este cañón no es utilizado en la realización de los experimentos, es una herramienta de apoyo muy importante. El principio de funcionamiento es simple: los electrones emitidos por un filamento de tungsteno son extraídos y acelerados por dos ánodos y luego enfocados por un sistema de lentes. Un cuadrupolo permite dirigir el haz hacia un punto de la muestra o barrer un sector de la misma. La energía se puede variar hasta 5 keV; la corriente, a 3 keV, es del orden de los μA .

Este cañón, en combinación con el analizador de electrones, es muy usado para análisis químico de la superficie por espectroscopía Auger. También es usado para calibrar la escala de energías del analizador de electrones²⁻⁵ y, en combinación con un colector de electrones secundarios y un monitor de video, para obtener una imagen física de la superficie. En este último caso se pone el barrido del haz en sincronismo con el monitor de video y se usa la señal de electrones secundarios para modular el brillo de la pantalla.

B.7. Espectrómetro de masas

Al igual que en el caso anterior, éste elemento es utilizado sólo como herramienta de apoyo. El analizador de masas propiamente dicho es del tipo cuadrupolo, con un rango de 1 a 300 u.m.a. Puesto que su principio de funcionamiento es bastante complejo no lo describiremos aquí²⁻⁴; sólo mencionaremos que actúa dispersando los iones incidentes de acuerdo a sus masas, independientemente de sus energías, permitiendo el paso únicamente de aquellos con la masa seleccionada. Un filtro de energía está colocado previo al cuadrupolo para impedir el paso de iones muy energéticos (ej.: proyectiles reflejados) y/o átomos neutros que pueden producir iones secundarios en las paredes del cuadrupolo. Los iones que emergen del cuadrupolo son acelerados hasta 5 keV y hechos incidir sobre un detector del tipo multiplicador de electrones.

Esta facilidad se puede usar para análisis químico de la

superficie o del gas en la cámara de ultra alto vacío. En el primer caso se bombardea la superficie con iones de gases nobles de algunos keV y se analiza el espectro de masas de los iones secundarios producidos. En el segundo caso los átomos o moléculas del gas son ionizados por bombardeo electrónico y luego acelerados hacia el cuadrupolo donde son analizados.

B.8. Método de medición

Puesto que los espectros de emisión electrónica dependen fuertemente del estado de contaminación de la superficie, es muy importante asegurarse que en los experimentos el haz de iones incide sobre el sector de la muestra que ha sido limpiado convenientemente. También debe tenerse en cuenta que el sector bombardeado esté situado en el punto al que "mira" el analizador, es decir en el punto de máxima transmisión del sistema que componen la lente y el analizador hemisférico.

Los espectros de electrones que se presentan en este trabajo fueron tomados siguiendo un procedimiento común. Cuando el cañón de iones se encontraba optimizado y la muestra lista para ser bombardeada se procedía de la siguiente manera:

i) *localización del punto de máxima transmisión del analizador de electrones*: operando sobre los controles de desplazamiento del disco portamuestras, se desplazaba frente al analizador la muestra de Ta con un centro de Al. En cada posición se operaba sobre los controles del cuadrupolo del cañón de electrones hasta que el centro de Al ocupaba toda la pantalla del monitor de video, y se tomaba un espectro de electrones Auger del Al. En la

posición de máxima señal Auger se consideraba que el centro de Al estaba en el punto de máxima transmisión del analizador.

ii) *incidencia del haz de iones en el punto de máxima transmisión del analizador:* se dejaba el haz de electrones fijo y se operaba sobre los controles de desplazamiento del disco portamuestras hasta que el orificio de la copa de Faraday ocupaba el centro de la pantalla. Se cortaba momentáneamente el haz de electrones y se operaba sobre los controles del cuadrupolo del cañón de iones hasta medir máxima corriente en la copa de Faraday. En esta situación se consideraba que el haz de iones incidía sobre el punto de máxima transmisión del analizador.

iii) *ubicación de la muestra en el punto de máxima transmisión del analizador:* se cortaba el haz de iones y se reencendía el de electrones. Operando nuevamente sobre los controles de desplazamiento del disco portamuestras se colocaba el sector de la muestra a estudiar en el centro de la pantalla.

En esta situación se consideraba que ambos cañones incidían sobre el mismo sector de la muestra, que a su vez se encontraba en el punto de máxima transmisión del analizador.

Antes de comenzar con el experimento se tomaba un espectro de electrones Auger, excitados con bombardeo electrónico, para establecer el nivel de contaminación de la superficie.

B.9. Medición de funciones trabajo

Se vió en la sección B.4 que para referir las energías de los electrones emitidos al nivel de Fermi del blanco, hay que

conocer la función trabajo de los hemisferios del analizador; y para referirlas al nivel de vacío hay que conocer, además, la función trabajo del blanco. Estos niveles de referencia son normalmente usados en espectroscopía de sólidos y de átomos libres, respectivamente.

Para determinar la función trabajo de los hemisferios del analizador observamos la reflexión elástica en el blanco de electrones acelerados por un potencial V_{ac} . La energía de estos electrones respecto del nivel de Fermi del blanco es

$$E = eV_{ac} + \phi_f + E_{kt} \quad (3)$$

donde ϕ_f es la función trabajo del filamento que emite los electrones y E_{kt} es la energía térmica media de los electrones emitidos. Cuando se sintoniza este pico en el analizador se pueden igualar las ecuaciones (1) y (3), de donde se obtiene

$$\phi_{sp} = eV_{ac} - (eR + T) + \phi_f + E_{kt} \quad (4),$$

fijado el potencial V_{ac} , eR y T quedan determinados por el experimento; $\phi_f = 4.55$ eV y $E_{kt} = 0.23$ eV son los valores correspondientes a nuestro cañón de electrones (filamento de tungsteno a 2700 °K).

En algunos casos también hemos medido la función trabajo de la muestra. Para ello polarizamos la misma con un potencial negativo V_p . Esto significa que al segundo miembro de las ecuaciones (1) y (2) debemos restarle eV_p :

$$E = eR + T + \phi_{sp} - eV_p \quad (5)$$

y

$$E_0 = eR + T + \phi_{sp} - \phi_t - eV_p \quad (6).$$

Los electrones con $E_0=0$, es decir aquellos que escapan del sólido con energía justo arriba del nivel de vacío, son fácilmente identificados en el borde de baja energía de estos espectros. Entonces, de la ecuación (6)

$$\phi_t = (eR+T)_{E_0=0} + \phi_{sp} - eV_p \quad (7);$$

fijado V_p , $(eR+T)_{E_0=0}$ queda determinado por el experimento; ϕ_{sp} ha sido medido previamente.

Con este método hemos medido las funciones trabajo del Mg, Al, y Si obteniendo 3.68, 4.25, y 4.78 eV, respectivamente, en excelente acuerdo con valores publicados²⁻⁴. Hacemos notar, sin embargo, que este procedimiento no siempre es factible, ya que la medición de los electrones con $E_0=0$ es muy sensible a interferencias de campos espúreos en la zona de medición.

B.10. Tratamiento de los datos

Todos los espectros que se presentan, excepto cuando explícitamente se indique otra cosa, han sido corregidos por la transmisión del analizador, multiplicándolos por la energía de cada canal.

Para estudiar la forma de los picos Auger, en general es necesario restarles el fondo de electrones secundarios sobre el que están superpuestos. Para ello ajustamos dos porciones del espectro, a energías menores y/o mayores que los picos, con una función de la forma

$$N(E) = a(E-E_0)^{-m} + b$$

donde a , E_0 , m , y b son los parámetros a optimizar. En la fig. 5 se muestran los resultados de aplicar este procedimiento a

un espectro de emisión Auger del Ne.

Referencias

- * Las siglas corresponden a la denominación de los modos en idioma inglés: Constant Analyzer Energy (CAE) y Constant Retard Ratio (CRR).
- 2.1-P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, y N.C. Mac Donald, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electr. Ind. Inc., Edina (1972).
- 2.2-El haz puede contener componentes de diferente velocidad por dos causas: i) si el gas ingresado a la celda de ionización está contaminado, el haz contendrá iones de igual energía pero diferente masa y por lo tanto diferente velocidad; ii) aún cuando el gas ingresado sea puro, si los electrones tienen suficiente energía pueden producir iones múltiplemente cargados que serán acelerados por el potencial acelerador a energías doble, triple, etc. de la del haz de iones simplemente cargados. Obviamente ambos efectos se pueden presentar simultáneamente.
- 2.3-Al inundar de gas todo el camino del haz dentro del cañón se simula una cámara de neutralización.
- 2.4-fabricada por SPECTRAMAT.
- 2.5-medición de la función trabajo de los hemisferios del analizador.

2.6-ver trabajo especial de A. Nikolic, Instituto Balseiro (1984).

2.7-R. Baragiola, en *Inelastic Particle-Surface Collisions*, ed. E. Taglauer y W. Heiland, Springer-Verlag, Berlin (1981).

2.8-H. B. Michaelson, *J. Appl. Phys.* 48, 4729 (1977).

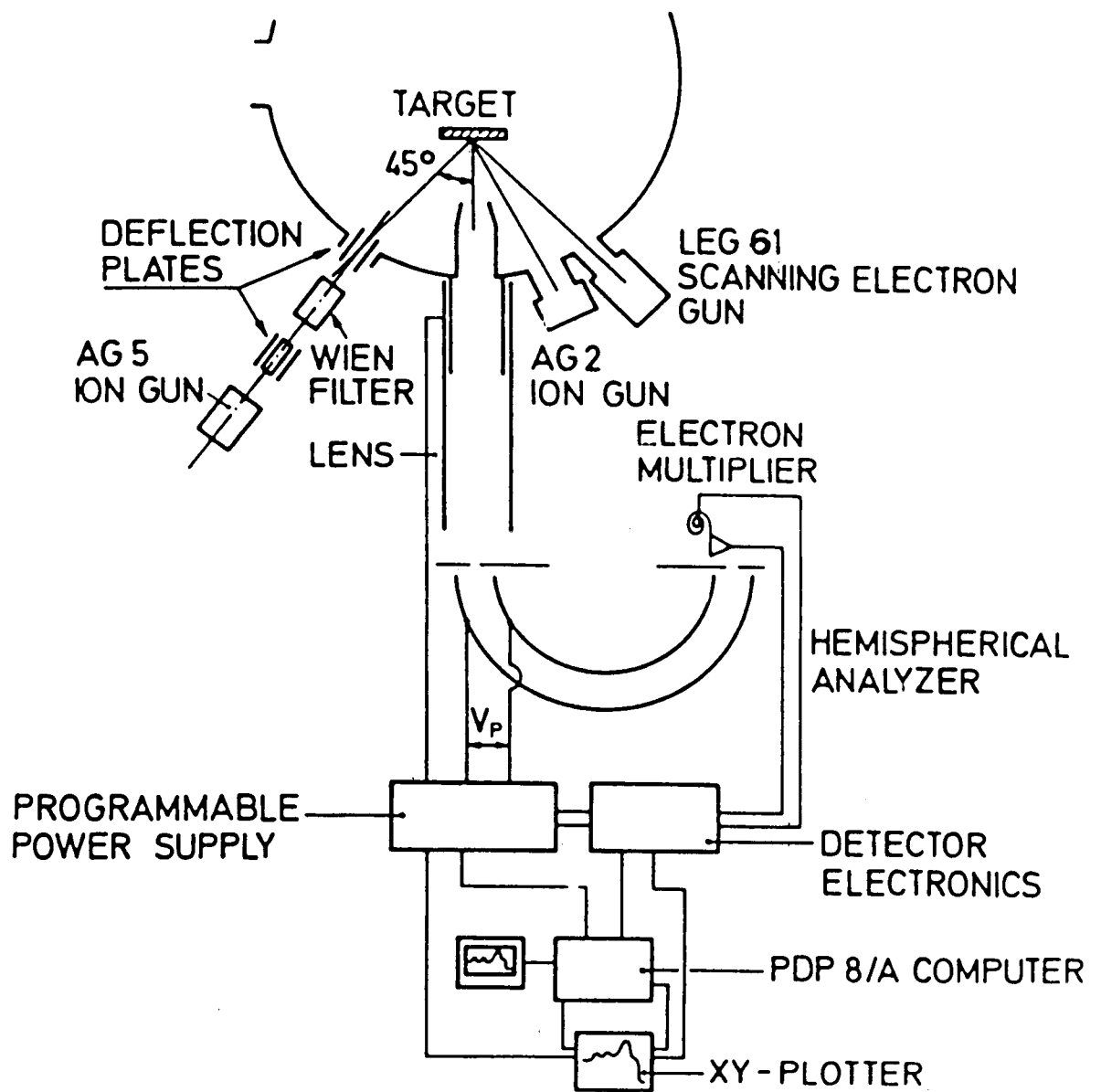


FIG. 2. Esquema de las partes principales del equipo experimental. Las mediciones se realizan con el cañón de iones AG5; el cañón de iones AG2 es usado para limpiar las muestras.

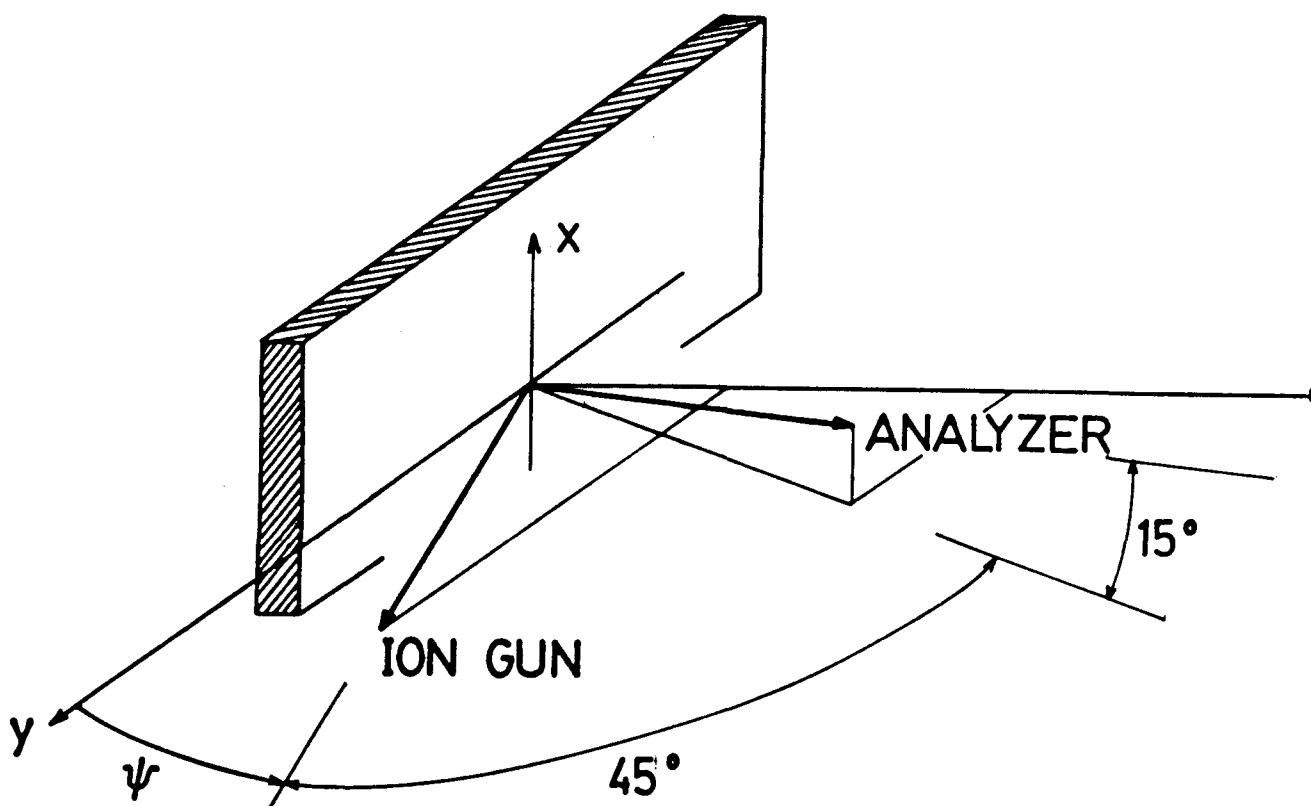


FIG. 3. Esquema de las disposición geométrica de la muestra, cañón de iones, y analizador de electrones. z es la dirección normal a la superficie; el ángulo entre el cañón de iones y el analizador de electrones es fijo (47°): ψ puede variarse en forma continua. La posición "normal" de la muestra corresponde a $\psi = 45^\circ$.

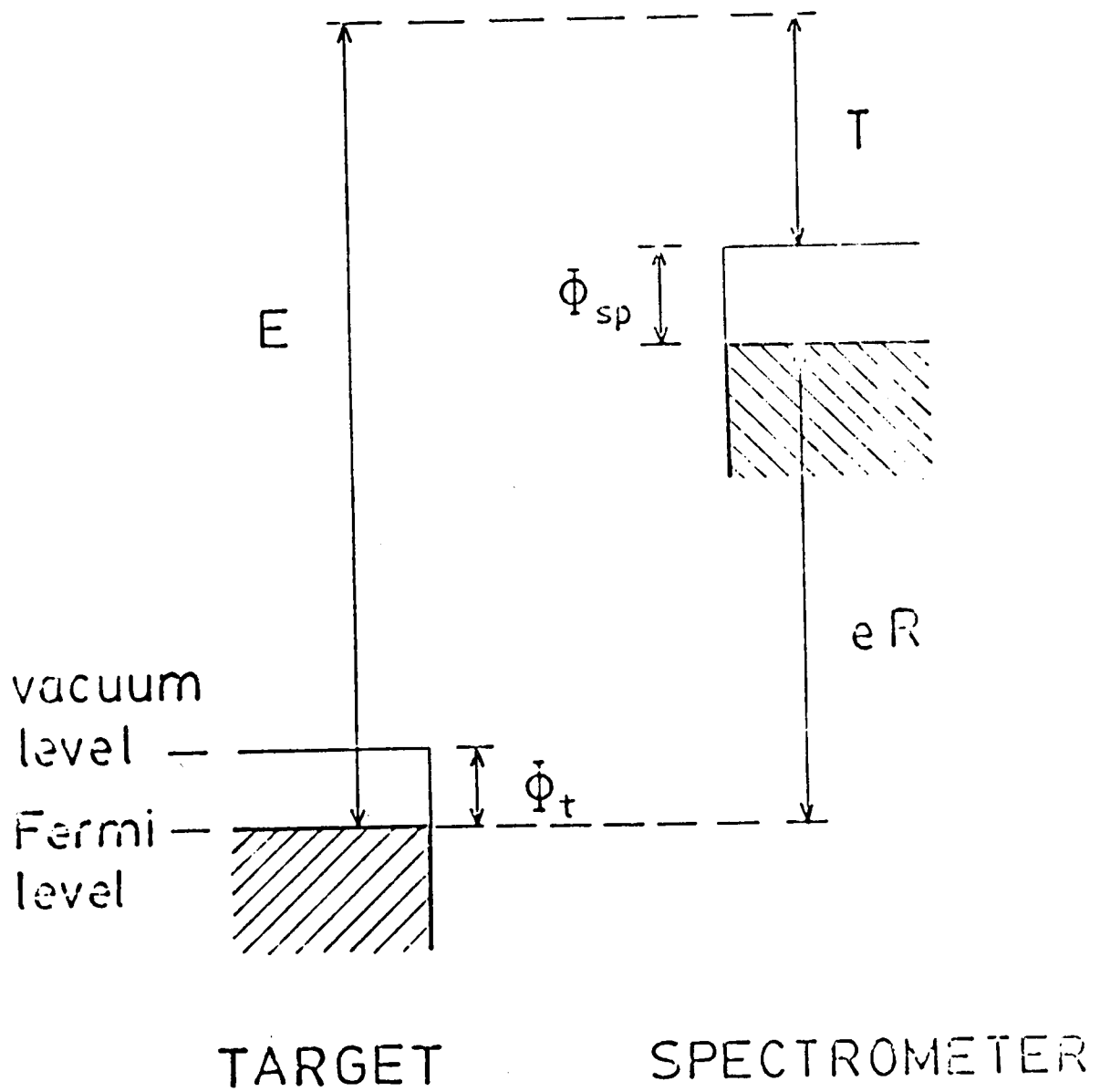


FIG. 4. Diagrama de energía de un electrón en el analizador.

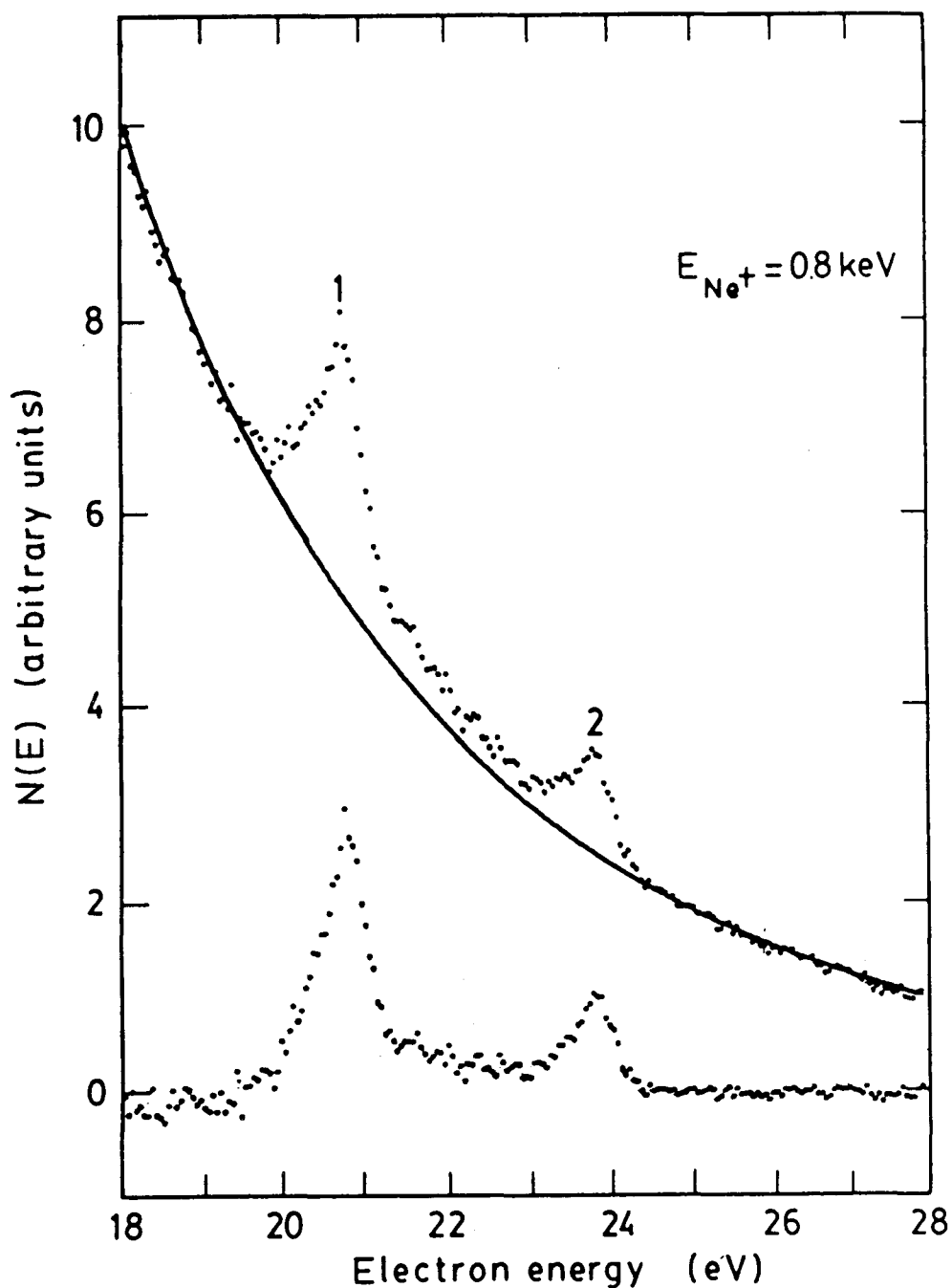


FIG. 5. Espectro de energía de electrones emitidos durante el bombardeo de una superficie de Al con iones Ne^+ de 0.8 keV (curva de puntos superior). La línea llena es una aproximación al fondo de electrones secundarios. El espectro inferior es la diferencia entre las dos curvas superiores. Las energías de los electrones están referidas al nivel de vacío.

C. RESULTADOS

C.1. Emisión Auger del proyectil

C.1.1. Neón

Hemos observado emisión Auger del Ne bombardeando Na evaporado sobre distintos substratos, y superficies de Mg, Al, y Si. Para determinar cómo se produce la excitación Auger y el posterior decaimiento, hemos estudiado la emisión en función de la energía, ángulo de incidencia, y estado de carga del proyectil. También hemos analizado espectros de energía obtenidos durante el bombardeo de superficies de Be, Cu, y Ag, y de una superficie de Mg en distintos estados de oxidación.

En la fig. 6 se muestran espectros correspondientes a colisiones de proyectiles Ne^+ de 1 keV con superficies de Mg, Al, y Si. Para comparar con un espectro conocido de colisiones en fase gaseosa, las energías de los electrones se han referido al nivel de vacío. Dos picos Auger, identificados como 1 y 2, son claramente visibles sobre el fondo de electrones secundarios; sus intensidades están en la relación 11:2.2:1 yendo de Mg a Al y Si. Considerando su posición en energía, idéntica en los tres casos, y que sólo aparecen cuando se bombardea con Ne, se concluye rápidamente que los mismos corresponden a transiciones Auger de éste átomo.

En todos nuestros experimentos hemos observado que la intensidad de los picos no depende en absoluto del tiempo de bombardeo, es decir de la cantidad de átomos de Ne que se

implantan en la superficie. Esto indica que la excitación de los átomos de Ne se produce en colisiones *asimétricas* con átomos del blanco. Las colisiones *simétricas* entre el Ne^+ incidente y un átomo de Ne previamente implantado no tienen contribución apreciable.

En las figs. 7 y 8 se muestran espectros de Ne^+ --> Al tomados a diferentes energías de impacto y dos posiciones de la muestra. Se observa que a energías menores que 1.5 keV, las formas de los picos son similares; pero a mayores energías se producen claras diferencias: mientras a $\psi = 45^\circ$ los picos se ensanchan simétricamente, a $\psi = 15^\circ$ el ensanchamiento es preponderantemente hacia el lado de menor energía. El mismo comportamiento se observa bombardeando la superficie de Mg.

La fig. 9 muestra que el ensanchamiento hacia el lado de bajas energías crece linealmente con la velocidad del Ne^+ incidente.

En las figs. 10 y 11 se muestran las dependencias de los anchos totales a mitad de altura y de las posiciones de los picos 1 y 2 con la velocidad del Ne^+ incidente. De acuerdo a lo observado en los espectros de la fig. 7, los anchos crecen al aumentar la velocidad del Ne^+ . Debe notarse también que el ensanchamiento es mayor cuando menor es el número atómico del blanco, e igual para ambos picos (excepto en el caso del Si). Respecto de la posición, se observa un suave desplazamiento hacia mayores energías que es, dentro del error experimental, igual para ambos picos e independiente del número atómico del blanco y

de su orientación.

La intensidad de los picos también varía con la energía con que incide el Ne^+ : crece rápidamente a partir de una energía umbral, alcanza un máximo, y luego disminuye lentamente. En los tres casos estudiados, Mg, Al, y Si, hemos observado emisión Auger hasta energías del Ne^+ incidente de 0.3, 0.5, y 0.7 keV, respectivamente. Los máximos de intensidad se producen a 1.2 keV con el Mg, y 1.5 keV con el Al; con el Si es difícil determinar éste punto con precisión debido a la poca intensidad de la señal. A energías superiores a 2 keV, el crecimiento del fondo de electrones secundarios y la disminución de la intensidad de las señales Auger hacen cada vez más difícil observar los picos; a energías mayores que 5 keV éstos son ya prácticamente indistinguibles.

Tanto con el Mg como con el Al^{3-2} , a energías cercanas al umbral de excitación, sólo se observa el pico 1. La fig. 12 muestra la dependencia del cociente de las intensidades de los picos con la velocidad del Ne^+ incidente.

En la fig. 13 se muestra la variación de la intensidad del pico 1 con el ángulo ψ . La intensidad crece a medida que la incidencia se hace más rasante, y luego cae bruscamente. La máxima intensidad se produce a $\psi = 15^\circ$ en el caso del Mg y $\psi \sim 30^\circ$ en el caso del Al.

Para determinar si la excitación depende del estado de carga del Ne incidente, medimos espectros de energía bombardeando con Ne neutro. En la fig. 14 se comparan espectros de colisiones de

proyectiles Ne^+ y Ne^0 de 1 keV con una superficie de Mg. Se observa que ambos espectros coinciden excepto por la emisión potencial de electrones por el Ne^+ entre 0 y 16 eV. Esto muestra que la presencia de una vacancia 2p en el Ne^+ incidente no juega ningun papel relevante en la excitación. En los espectros (a) y (b) se observa una débil estructura en 32 eV.

La emisión Auger del Ne depende fuertemente del estado de oxidación de la superficie. En la fig. 15 se comparan espectros tomados con una muestra de Mg limpia y expuesta a 2 y 5.6 L de oxígeno³⁻³. A 2 L los picos han disminuido en intensidad y se han corrido 0.5 eV hacia menores energías; a 5.6 L ya han desaparecido totalmente.

Finalmente mencionamos que no hemos observado emisión Auger del Ne bombardeando superficies de Cu, Ag, y Be ($\psi=15^\circ$ y 45°).

C.1.2. Argón, Kriptón, y Xenón

Hemos investigado la posibilidad de que el fenómeno de excitación Auger del Ne en colisiones con blancos sólidos de números atómicos inmediatamente superiores, se repitiera con otros sistemas similares, como son los restantes gases nobles con capa externa np y blancos sólidos de números atómicos próximos.

Hasta el presente sólo se ha observado excitación de estados autoionizantes $KL3s^23p^n n'l'$ del Ar en experimentos muy diferentes de los nuestros: transmisión de proyectiles Ar^+ de 400 keV a través de láminas delgadas de C³⁻⁴.

Nosotros hemos medido distribuciones de energía^{de} electrones

provenientes de colisiones de proyectiles Ar^+ con K evaporado sobre diferentes substratos, y con superficies de V y Ni; Kr^+ con una superficie de Zr; y Xe^+ con Cs evaporado sobre Mg. En ninguno de los experimentos hemos observado líneas de autoionización características del proyectil.

Todas las mediciones fueron realizadas en condiciones experimentales óptimas, con excepción de aquellas realizadas con la muestra de V que presentaba una contaminación con oxígeno del orden del 15 %.

C.1.3. Helio

A pesar que el He tiene una capa externa $1s$, hemos investigado también la posibilidad de que se exciten sus estados autoionizantes en colisiones con blancos sólidos de números atómicos inmediatamente superiores. En este sentido hemos tomado espectros de colisiones de proyectiles He^+ con Li evaporado sobre Al, y con una superficie de Be. Tampoco en este caso hemos observado picos de autoionización.

C.2. Emisión Auger del blanco

C.2.1. Sodio, Magnesio, y Aluminio

Hemos visto ya en la fig. 1 que a energías del proyectil suficientemente altas se observa también emisión Auger del blanco.

Previo al estudio de este tipo de emisión conviene analizar espectros Auger excitados por bombardeo electrónico. La fig. 16 curva (a) muestra la emisión Auger $L_{2,3}VV$ $3-5$ del Mg excitada

con electrones de 3 keV. Se observan dos picos, en 35.35 y 46.10 eV, y una estructura menos intensa en 58.50 eV. El pico en 46.10 eV corresponde a electrones Auger propiamente dichos, y el pico en 35.35 eV a electrones Auger que han perdido energía excitando un plasmón de volumen³⁻⁶ ($\hbar\omega_p = 10.7$ eV). El ancho del pico Auger es de ~ 14 eV (aproximadamente el doble del ancho de la banda de valencia del Mg). El borde de bajas energías está enmascarado por el pico de "pérdida", en tanto que el de altas energías, correspondiente a la transición de dos electrones del nivel de Fermi, es claramente visible a 50 eV.

La estructura en 58.80 eV se asocia³⁻⁷ a transiciones en átomos de Mg doblemente ionizados en el nivel 2p ($L_{2,3}^{2+}$).

En la fig. 16 curva (b) se observa como se transforma el espectro de energías cuando se oxida la superficie. Sólo aparece una estructura en 35 eV que corresponde a la desexcitación Auger de una vacancia en la capa $L_{2,3}$ del Mg, llenada por electrones de la capa $L_{2,3}$ del oxígeno³⁻⁸.

La fig. 17 muestra tres espectros Auger del Mg, excitados con proyectiles Ar^+ de diferentes energías. Superpuesto a una estructura ancha, similar a la que aparece en el caso de bombardeo electrónico, se observan tres picos muy angostos (ancho a mitad de altura ~ 1 eV), situados en 39.30, 44.10, y 47.65 eV. También en este caso aparece un pico satélite en 58.50 eV.

La fig. 18 muestra que al oxidar la superficie subsisten sólo los tres picos centrales, habiendo sufrido un corrimiento promedio de 0.8 eV hacia menores energías. Se observa que el pico

más intenso en la fig. 17 disminuye en mayor proporción que los otros dos.

Los espectros Auger del Na y Al presentan similares características; en el caso del Na se observa sólo un pico angosto.

Existe consenso general en asignar la estructura ancha en la fig. 12 a transiciones Auger en átomos con una vacancia en el nivel 2p, en la que participan dos electrones de la banda de valencia ($L_{2,3VV}$); y el pico en 58.50 eV a transiciones Auger en átomos con una vacancia doble en el nivel 2p.

La asignación de los tres picos angostos ha sido motivo de controversias.

Nosotros hemos estudiado el comportamiento de estos picos angostos en función de la energía del proyectil, de la función trabajo de la superficie, y del ángulo de incidencia del haz de iones.

Al aumentar la energía del proyectil se produce un fuerte crecimiento de la señal Auger (fig. 17) y un ensanchamiento de los picos angostos. Un análisis en detalle de este ensanchamiento (fig. 19) revela que el mismo es totalmente asimétrico: sólo se produce hacia el lado de mayores energías. Este comportamiento se observa en los tres blancos analizados (Na, Mg, y Al) y también en el Si $3-7$.

La curva (a) de la fig. 20 muestra la zona del pico principal del espectro Auger del Al. Las curvas (b) y (c) muestran espectros similares al de la curva (a) pero luego de que

depositamos pequeñas cantidades de Na en la superficie para bajar la función trabajo. Se observa que los picos se corren 0.7 y 1.35 eV, respectivamente, hacia menores energías. Estos corrimientos también se observan con los otros dos picos menos intensos situados a menores energías. Nótese que la estructura ancha debajo del pico, asociada a transiciones $L_{2,3}VV$, no se modifica por la adsorción de pequeñas cantidades de Na en la superficie. El mismo comportamiento fue observado con la muestra de Mg.

También hemos estudiado el comportamiento de los picos angostos ante cambios en la función trabajo del blanco producidos por adsorción de oxígeno. En la tabla I se comparan los corrimientos de la posición en energía del pico principal del espectro Auger del Mg (excitado con iones Ar^+ de 4 keV), con los cambios en la función trabajo fotoeléctrica del Mg (001) y Mg (100) medidos por Hayden y colaboradores³⁻¹⁰. Se observa que la función trabajo varía de una manera no trivial, primero decreciente y luego crecientemente, y que ésta variación es seguida por la posición en energías del pico en estudio.

En la fig. 21 se comparan espectros Auger del Al a dos ángulos de incidencia del proyectil, $\Psi = 15^\circ$ y 90° . La principal diferencia entre los mismos es el crecimiento de la intensidad del pico angosto, relativo a la señal Auger $L_{2,3}VV$, al disminuir el ángulo de incidencia. En la fig. 22 se ha graficado el cociente de estas dos señales en todo el rango de variación de Ψ (según la aproximación esquematizada en el recuadro superior de la figura).

C.2.2. Potasio

Hemos estudiado la emisión Auger del K bombardeando K implantado en muestras de Be, Mg, Al, y Cu con proyectiles Ar^+ y K^+ .

Todas las muestras fueron implantadas con iones K^+ de 1 keV. En varias oportunidades, durante la implantación, se reducía la corriente de K^+ (típicamente del rango de los μA al rango de los nA^{3-11}) y se tomaban espectros de los electrones emitidos. En estos espectros se observaba que el pico Auger del K crecía linealmente con la dosis de implantación, hasta que, a una dosis característica de cada sustrato, empezaba a saturarse.

Todos nuestros resultados fueron obtenidos con la muestras implantadas hasta saturación. Sin embargo debe notarse que la concentración de átomos de K en la superficie depende de las propiedades de la matriz que determinan el perfil de implantación (coeficiente de sputtering, coeficiente de reflexión, distribución de rangos, coeficiente de difusión, etc.), y por lo tanto puede ser diferente en cada muestra.

C.2.2.1. Excitación con proyectiles K^+

La fig. 23 muestra tres espectros tomados durante el bombardeo de la muestra de Mg con proyectiles K^+ de energías 1, 0.6, y 0.2 keV. En el espectro correspondiente a la energía de 1 keV, la señal Auger del K se destaca claramente sobre el fondo de electrones secundarios. La misma se compone de un pico angosto superpuesto a una estructura ancha; similar a las emisiones Auger

del Na, Mg, Al, y Si. Se observa que la forma de los espectros varía fuertemente con la energía del bombardeo. A bajas energías se producen dos efectos notables: el pico Auger se hace más intenso que el pico de bajas energías de los electrones secundarios; y la estructura ancha del pico Auger predomina sobre el pico angosto.

La fig. 24 muestra espectros tomados durante el bombardeo de las muestras de Be, Al, y Cu con proyectiles K^+ de 1 keV. Estos espectros, similares entre sí, son muy diferentes de los de la fig. 23, correspondientes a la muestra de Mg. Sólo el pico angosto se destaca sobre el fondo de electrones secundarios, y su intensidad, relativa al fondo, es muy pequeña. Se observa también que la forma general de estos espectros no cambia con la energía de los proyectiles.

Tanto la posición como el ancho del pico angosto depende muy poco de la energía del proyectil en el rango 0.2-1 keV. En los espectros tomados con la muestra de Al este pico tiene un ancho (a mitad de altura) constante de 0.75 eV. En el caso de la muestra de Mg el ancho cambia de 0.9 eV a 1 keV, a 0.6 eV a 0.2 keV. La posición en energía del pico no cambia con la energía de los proyectiles, pero sí lo hace con la dosis de implantación, corriéndose hacia menores energías.

La dependencia de la intensidad del pico angosto con la energía del proyectil se muestra en la fig. 25, para las muestras de Be, Mg, y Al. En los espectros tomados con las muestras de Be y Al (fig. 24, la substracción del fondo de electrones

secundarios es sencilla. En los espectros tomados con la muestra de Mg, la separación del pico angosto de la estructura ancha fue hecha de una manera aproximada, tal como se sugiere en la fig. 23. Puesto que no conocemos la concentración de átomos de K en la superficie de cada muestra, no podemos determinar secciones eficaces de producción de electrones Auger. En lugar de esto normalizamos las intensidades a la energía de bombardeo de 1 keV, y estudiamos en forma relativa las dependencias con la energía del proyectil. Las tres curvas tienen aproximadamente la misma pendiente y determinan³⁻¹² un umbral para la excitación algo menor de 0.2 keV. Con la muestra de Mg, que produce la señal Auger más intensa, observamos excitación hasta energías de bombardeo de 0.15 keV.

C.2.2.2. Excitación con proyectiles Ar⁺

También hemos observado excitación del K durante el bombardeo de la muestra de Mg con proyectiles Ar⁺ con energías entre 0.5 y 5 keV. A las energías más altas, el pico, aunque muy débil, se destaca claramente sobre el fondo de electrones secundarios; su intensidad disminuye al disminuir la energía de los proyectiles y desaparece en el ruido a una energía de ~ 0.8 keV.

En este caso el comportamiento de la intensidad del pico con la dosis de implantación no es lineal: el pico recién comienza a observarse luego de una dosis de implantación grande, y a partir de allí crece rápidamente hasta su saturación.

También hemos observado excitación del K bombardeando Ia

muestra con Ne^+ y Kr^+ .

Referencias

- 3.1-J. Østgaard Olsen y N. Andersen, J. Phys. B 10 101 (1977);
N. Andersen y J. Østgaard Olsen, J. Phys. B 10 L719 (1977).
- 3.2-El caso del Na no se estudió en función de la energía del proyectil, y en el caso del Si la señal es demasiado débil para realizar alguna afirmación.
- 3.3-La exposición a un gas se mide en Langmuirs: $1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \times \text{seg}$.
- 3.4-P. Ziem, R. Baragiola, y N. Stolterfoht, Proc. Int. Conf. Phys. X-ray Spectra, U.S. GPO, Washington (1976).
- 3.5-En la notación usual en espectroscopía de electrones Auger el primer símbolo indica el nivel interno en que se encuentra la vacancia, y los dos siguientes los niveles de los electrones que realizan la transición.
- 3.6-A.M. Baró y J.A. Tagle, J. Phys. F 8 563 (1978).
- 3.7-M. Salmerón, A.M. Baró, y J.M. Rojo, Surf. Sci. 41 11 (1974).
- 3.8-M. Salmerón, A.M. Baró, y J.M. Rojo, Surf. Sci. 53 689 (1975).
- 3.9-R.A. Baragiola, en *Inelastic Particle-Surface Collisions*, ed. E. Taglauer y W. Heiland, Springer-Verlag, Berlin (1981).
- 3.10-B.E. Hayden, E. Schweizer, R. Kotz, y A.M. Bradshaw, Surf.

Sci. 111 26 (1981).

3.11-Para no alterar la composición de la superficie.

3.12-Dando mayor peso a los datos correspondientes a la muestra de Mg, que era la que tenía la mejor relación pico Auger/fondo de electrones secundarios.

FIG. 6. Espectros de energía de electrones emitidos durante el bombardeo de Ne (en fase gaseosa) con iones Mg^+ de 5 keV (tomado de Østgaard Olsen y Andersen, ref. 3.1), y durante el bombardeo de superficies de Mg, Al, y Si con iones Ne^+ de 1 keV (este trabajo). Las energías de los electrones están referidas al nivel de vacío. Todos los picos corresponden a estados autoionizantes del Ne de configuración $K2s^22p^4nln'l'$. En el espectro Mg^+-Ne , los picos más intensos (c, f, g, j, y k) corresponden a estados con carozo $2p^4$ (1D); los picos más débiles (a, b, d, e i) corresponden a estados con carozo $2p^4$ (3P). Sólo dos picos aparecen en los espectros Ne^+-Mg , Al, y Si.

$N(E)$ (arbitrary units)

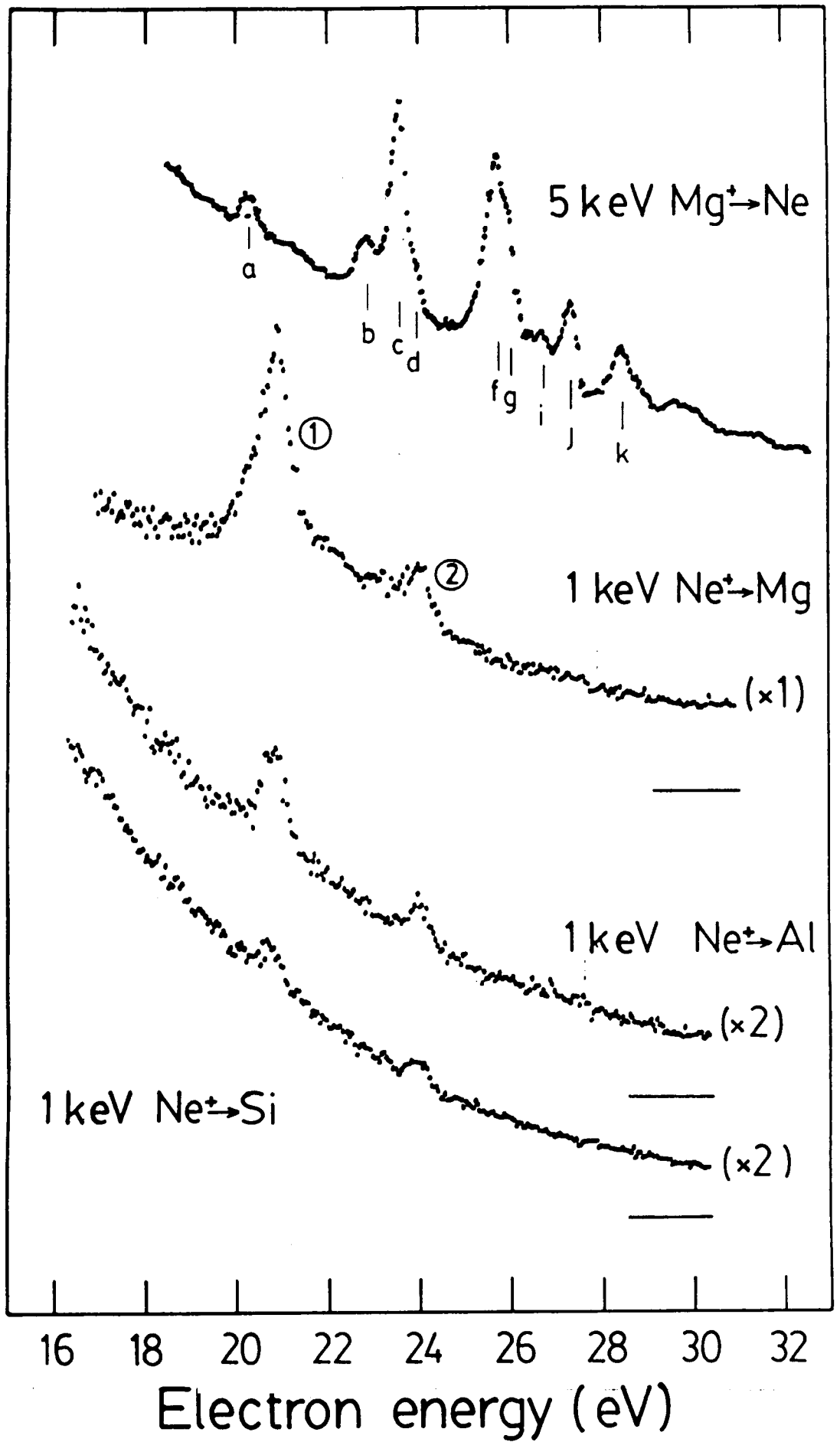


FIG. 7. Espectros de energía de electrones emitidos durante el bombardeo de una superficie de Al con iones Ne^+ de 3, 1, y 0.6 keV. Angulo de incidencia $\psi = 45^\circ$. Las energías de los electrones están referidas al nivel de vacío. Las líneas verticales corresponden a las energías de los picos a y c de la fig. 6.

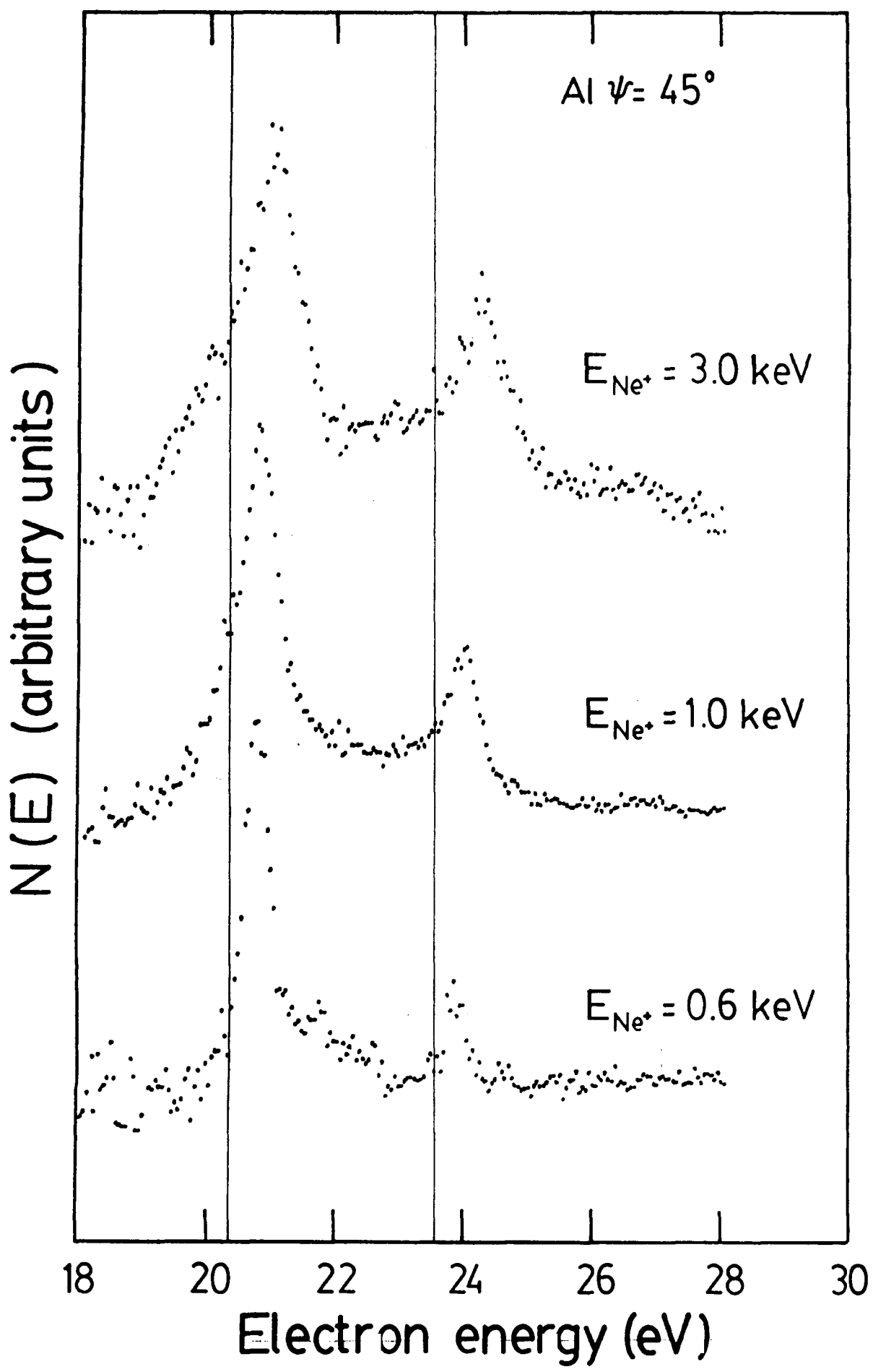
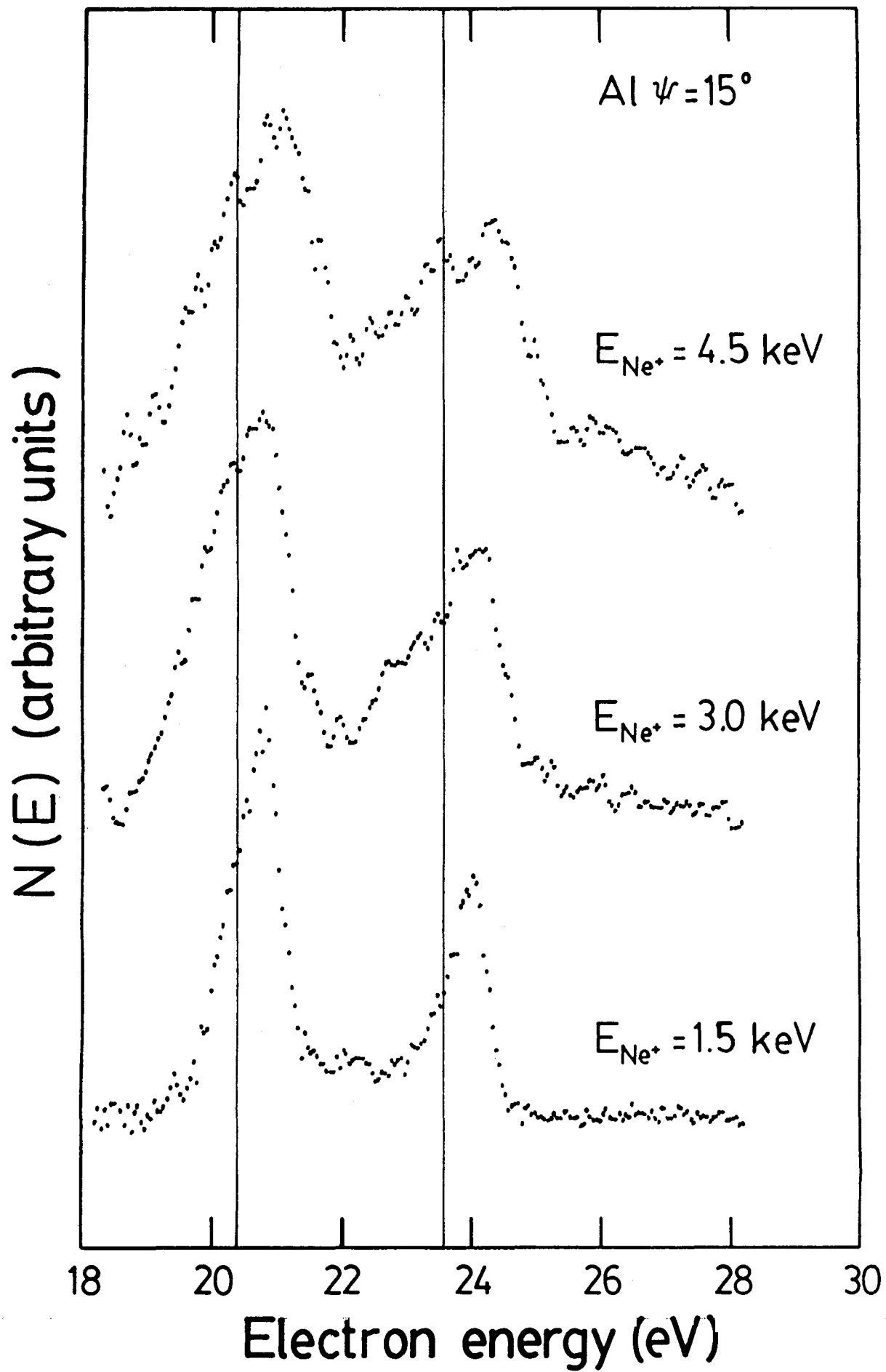


FIG. 8. Espectros de energía de electrones emitidos durante el bombardeo de una superficie de Al con iones Ne^+ de 4.5, 3, y 1.5 keV. Angulo de incidencia $\psi = 15^\circ$. Las energías de los electrones están referidas al nivel de vacío. Las líneas verticales corresponden a las energías de los picos a y c de la fig. 6.



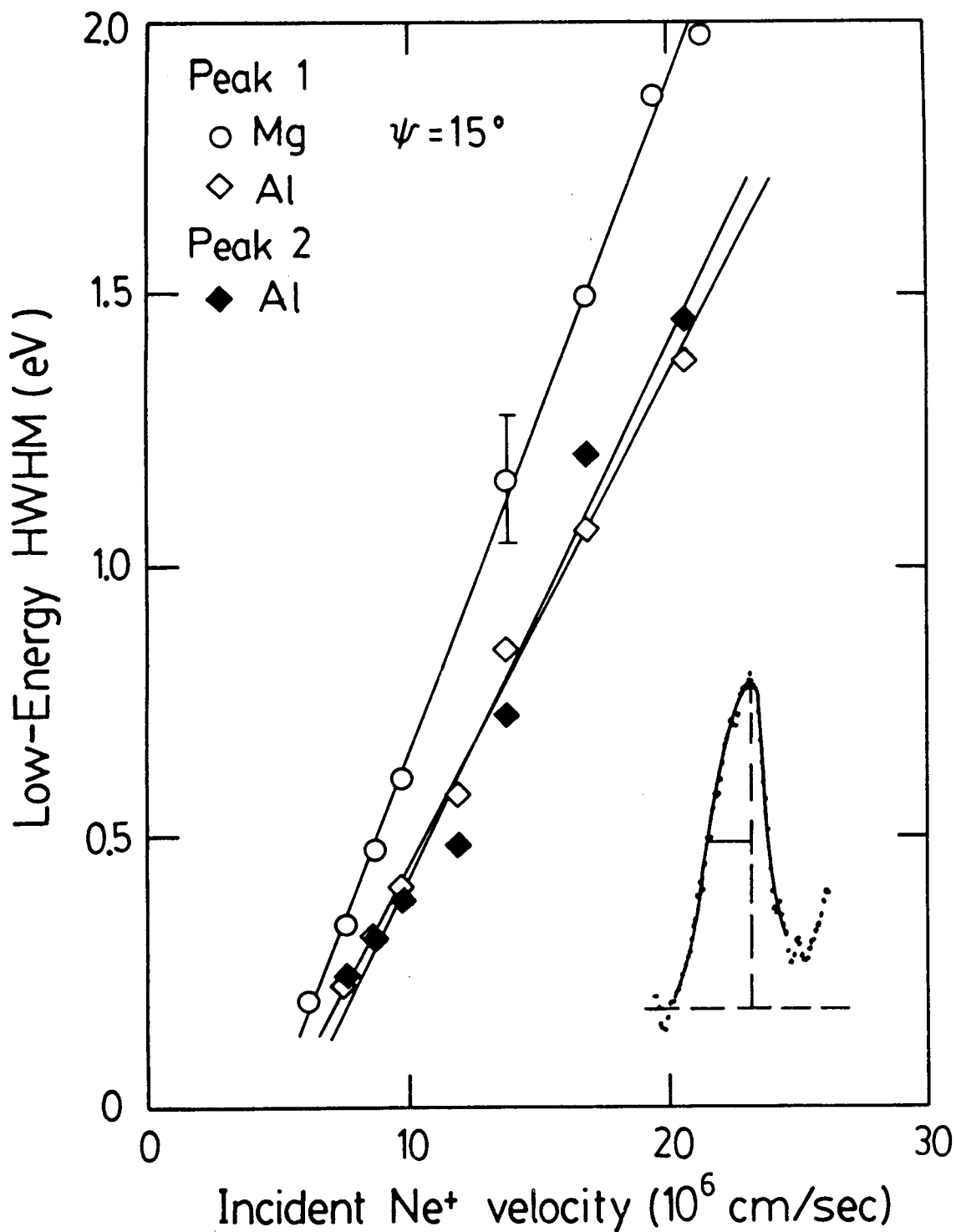


FIG. 9. Semiancho a mitad de altura del lado de bajas energías (esquemático en la parte inferior de la figura) de los picos 1 y 2 (fig. 6) vs. la velocidad del Ne⁺ incidente. Angulo de incidencia $\psi = 15^\circ$. Las líneas corresponden al mejor ajuste con una recta.

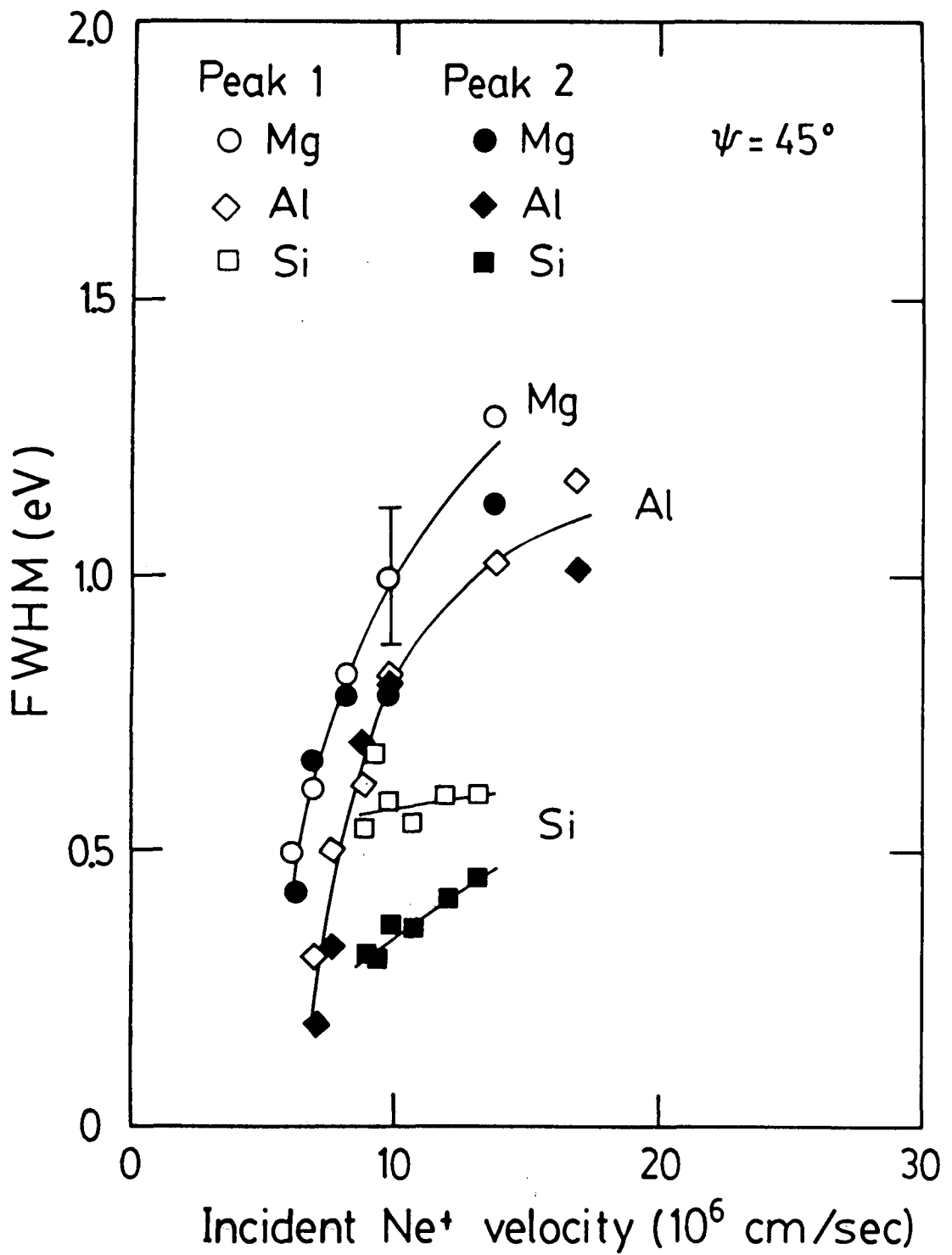


FIG. 10. Ancho total a mitad de altura de los picos 1 y 2 (fig. 6) vs. la velocidad del Ne^+ incidente. Angulo de incidencia $\psi = 45^\circ$.

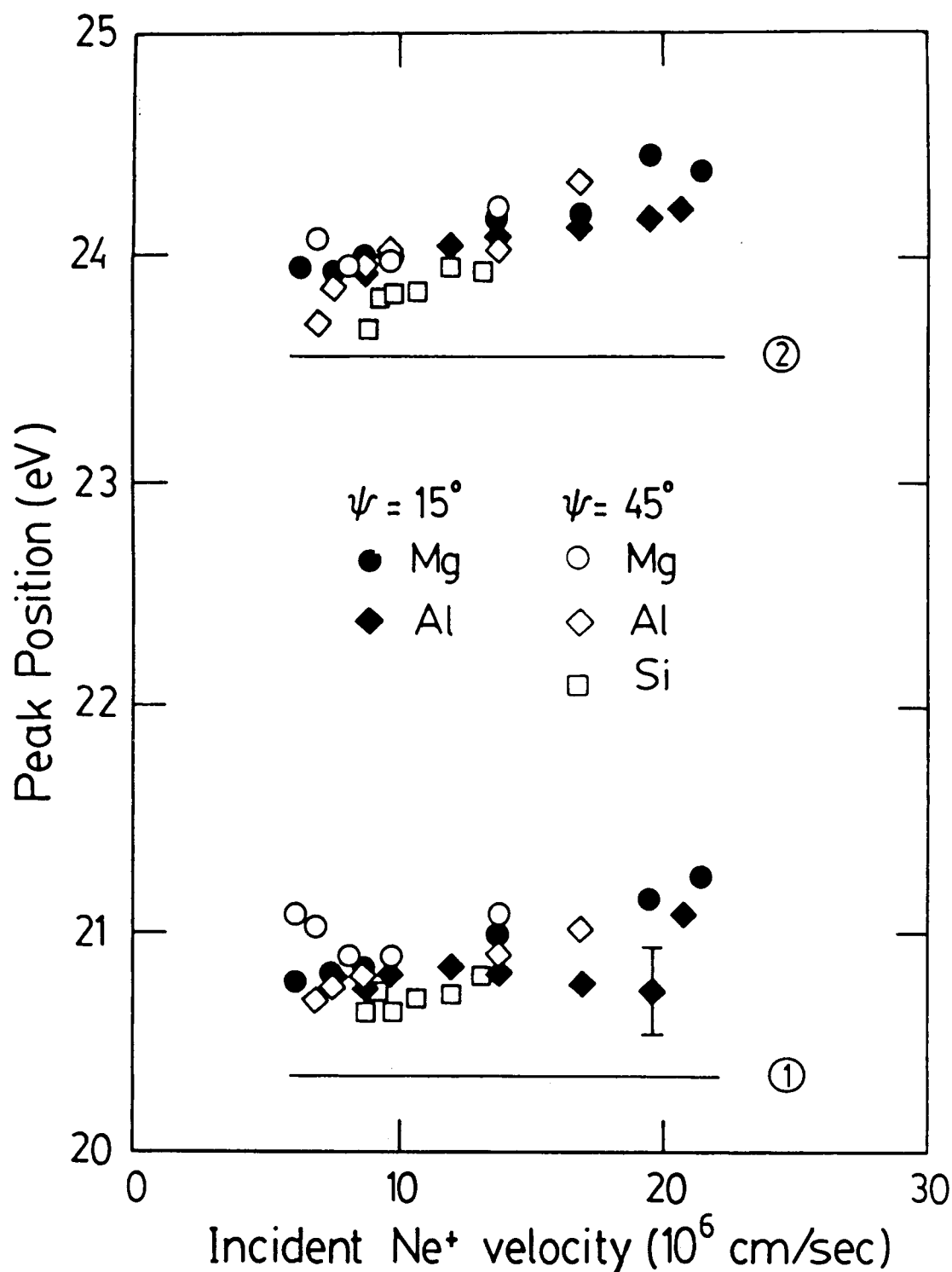


FIG. 11. Energía respecto del nivel de vacío de los electrones en los picos 1 y 2 (fig. 6) vs. la velocidad del Ne^+ incidente. Las líneas horizontales corresponden a las energías de los picos a y c de la fig. 6.

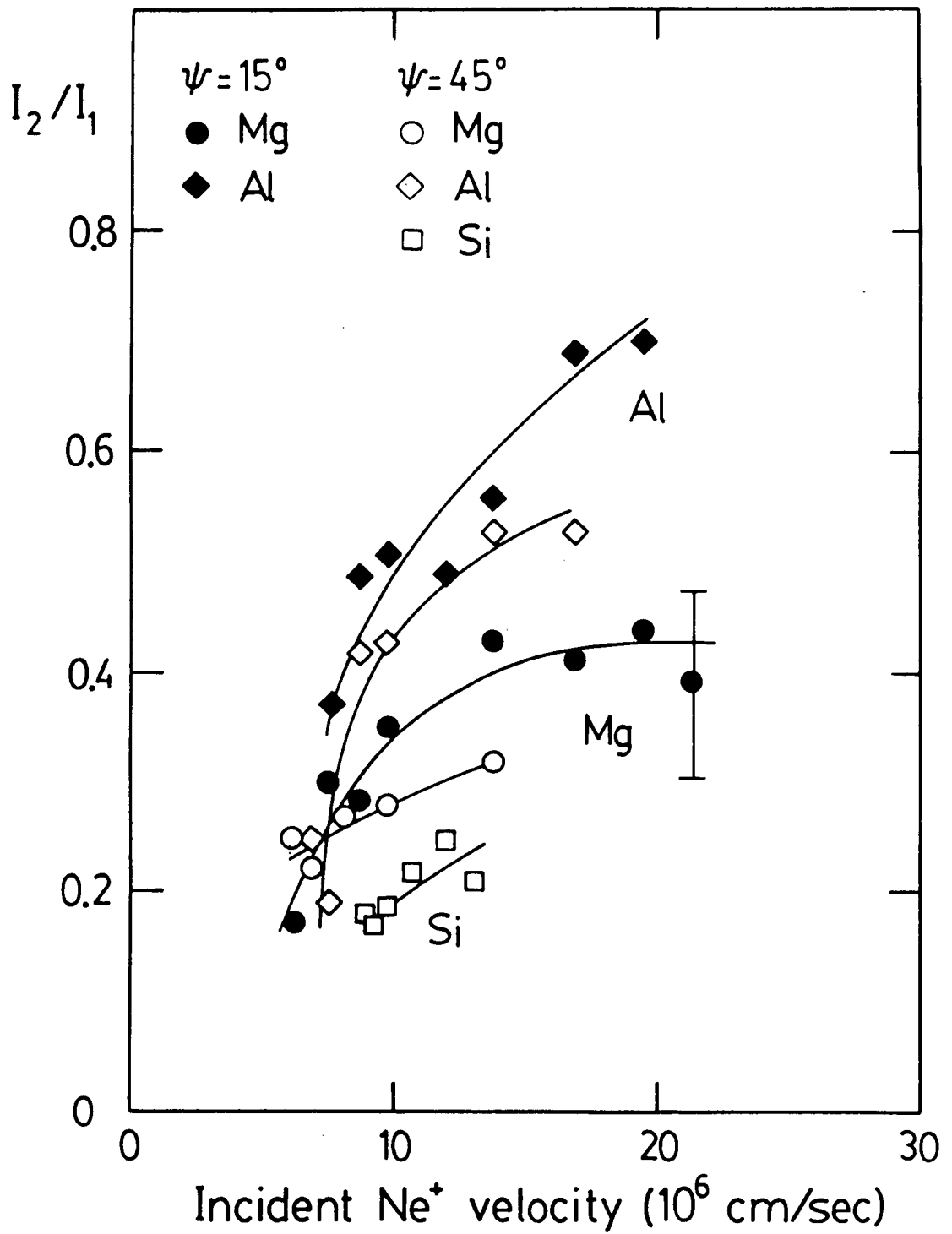


FIG. 12. Cociente de las intensidades del pico 2 al pico 1 (fig. 6) vs. la velocidad del Ne^+ incidente.

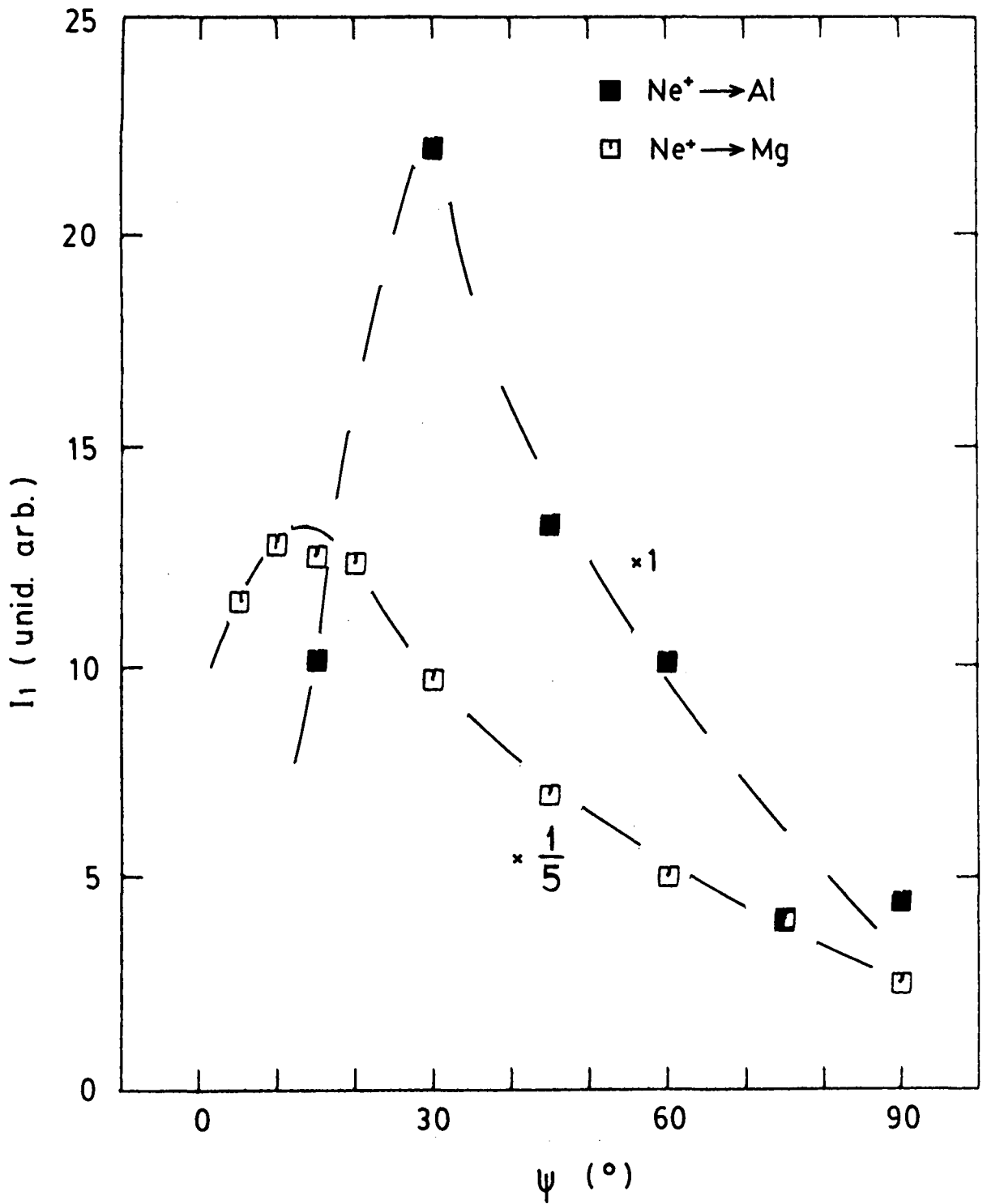
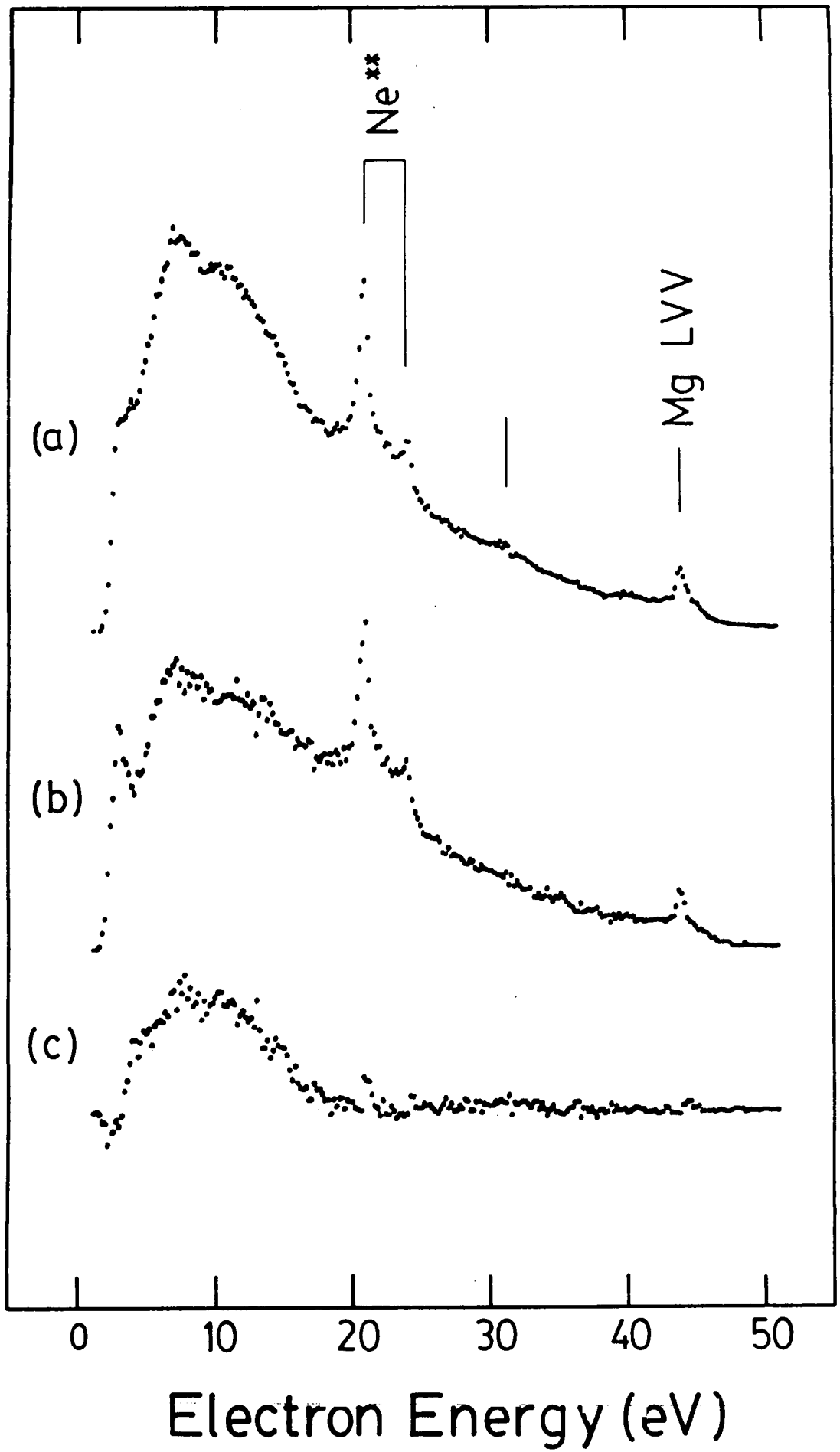


FIG. 13. Intensidad del pico 1 (fig. 6) vs. el ángulo ψ de incidencia del Ne^+ . Los símbolos en negro corresponden a 1.5 keV $\text{Ne}^+ \rightarrow \text{Al}$; los símbolos en blanco corresponden a 1 keV $\text{Ne}^+ \rightarrow \text{Mg}$.

FIG. 14. Espectros de energía de electrones emitidos durante el bombardeo de una superficie de Mg con: (a) iones Ne^+ de 1 keV, y (b) Ne^0 de 1 keV. La señal Auger LVV del Mg ha sido usada como referencia para normalizar el número de cuentas. El espectro (c) es la diferencia entre los espectros (a) y (b). Las energías de los electrones están referidas al nivel de vacío. Los espectros no han sido corregidos por la dependencia con la energía de la transmisión del analizador de electrones.

$N(E)$ (arbitrary units)



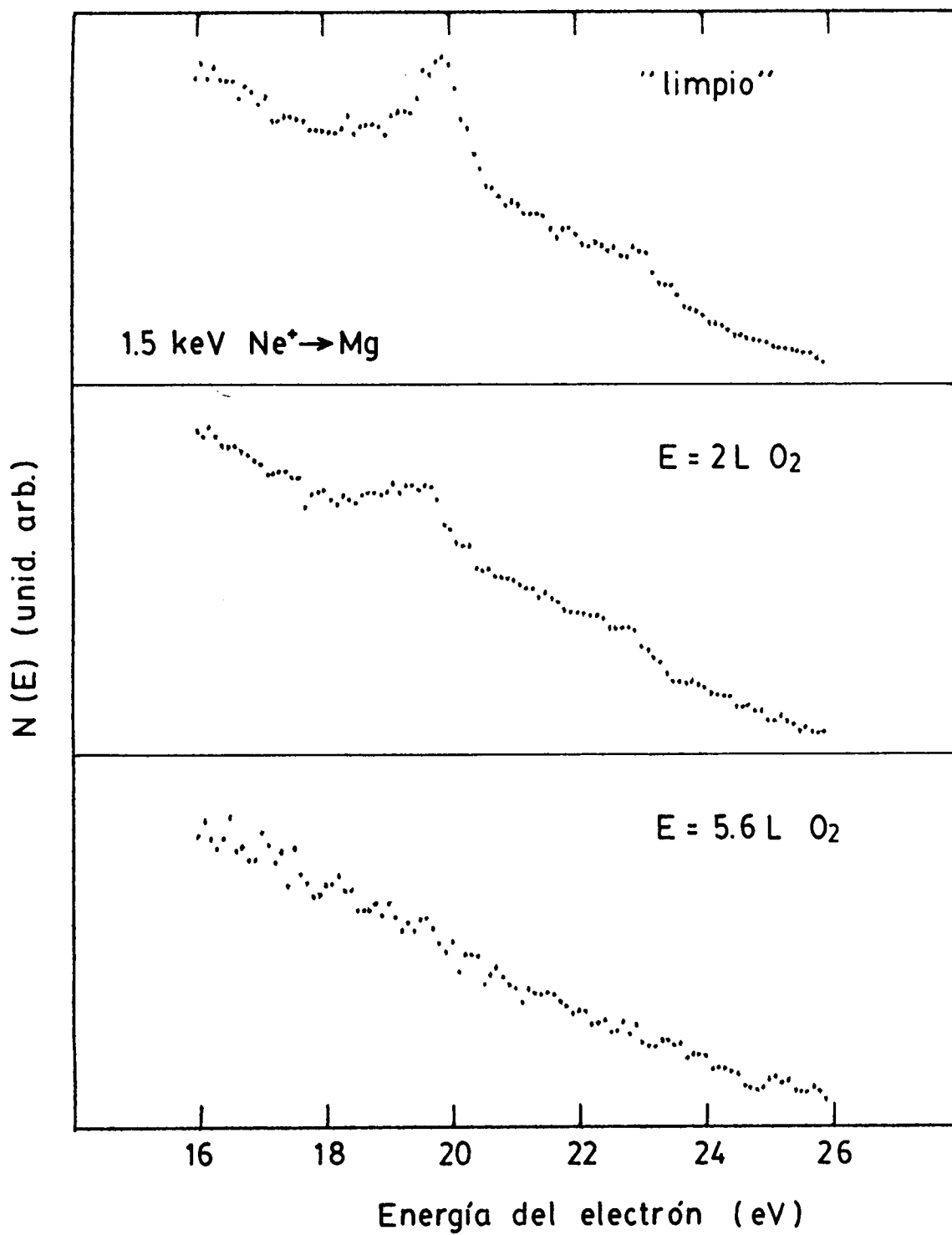


FIG. 15. Espectros de energía de electrones emitidos durante el bombardeo con iones Ne⁺ de 1.5 keV de una superficie de Mg limpia, y expuesta a 2 y 5.6 L de O₂.

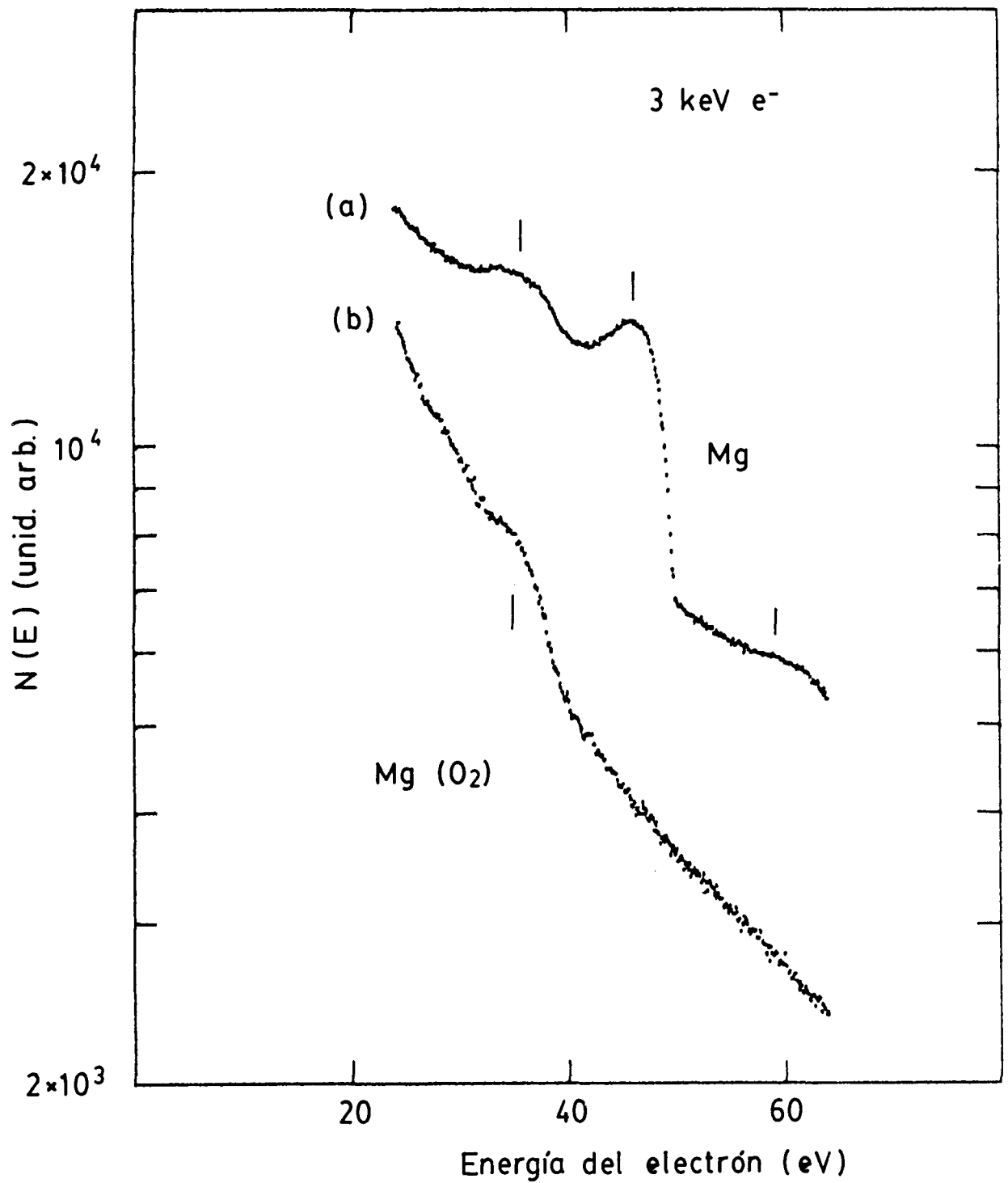


FIG. 16. Espectros de energía de electrones emitidos durante el bombardeo de una superficie de Mg limpia, curva (a), y expuesta a 1000 L de O₂, curva (b), con electrones de 3 keV. Las energías de los electrones emitidos están referidas al nivel de Fermi del blanco.

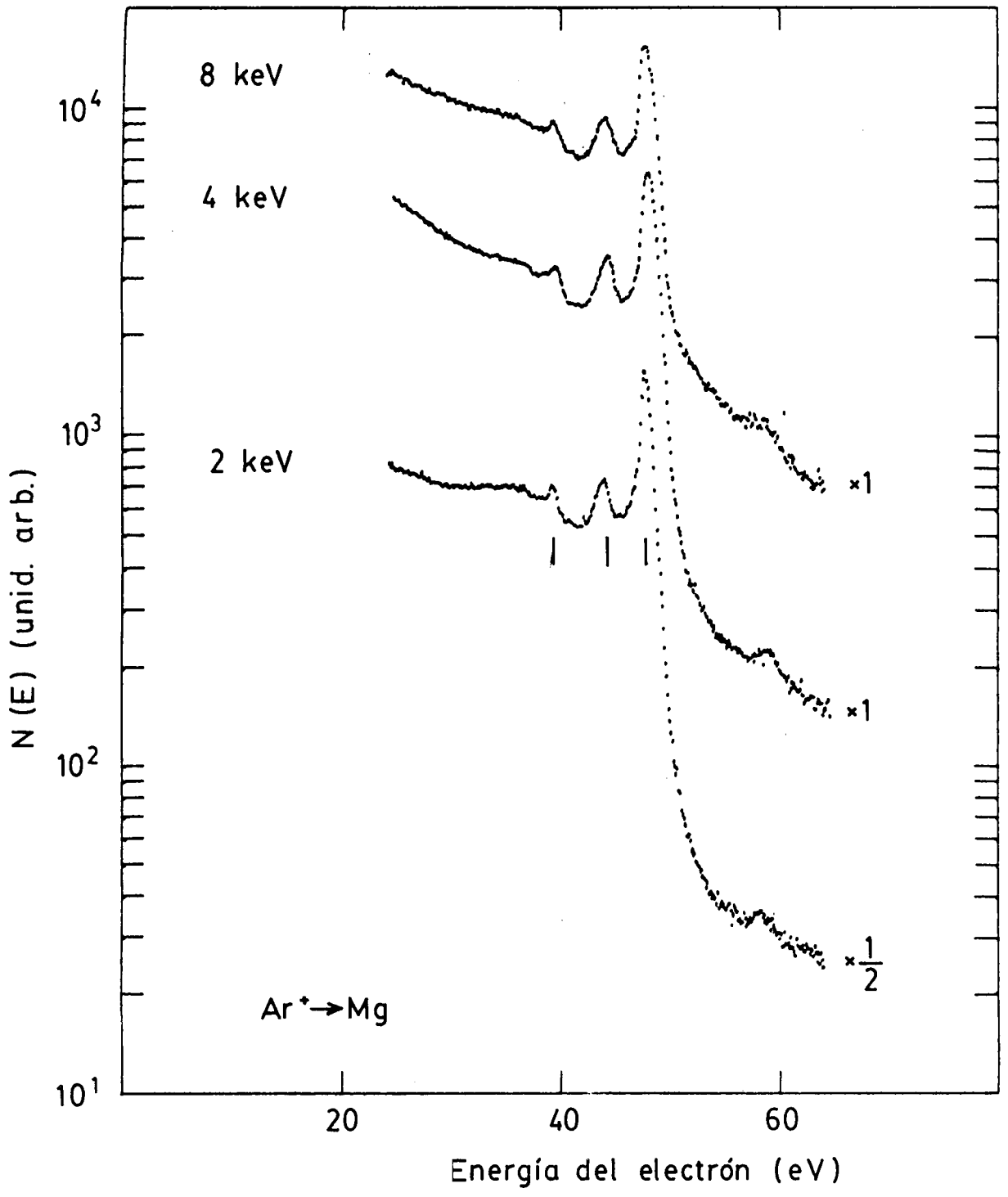


FIG. 17. Espectros de energía de electrones emitidos durante el bombardeo de una superficie de Mg con iones Ar⁺ de 8, 4, y 2 keV. Las energías de los electrones están referidas al nivel de Fermi del blanco.

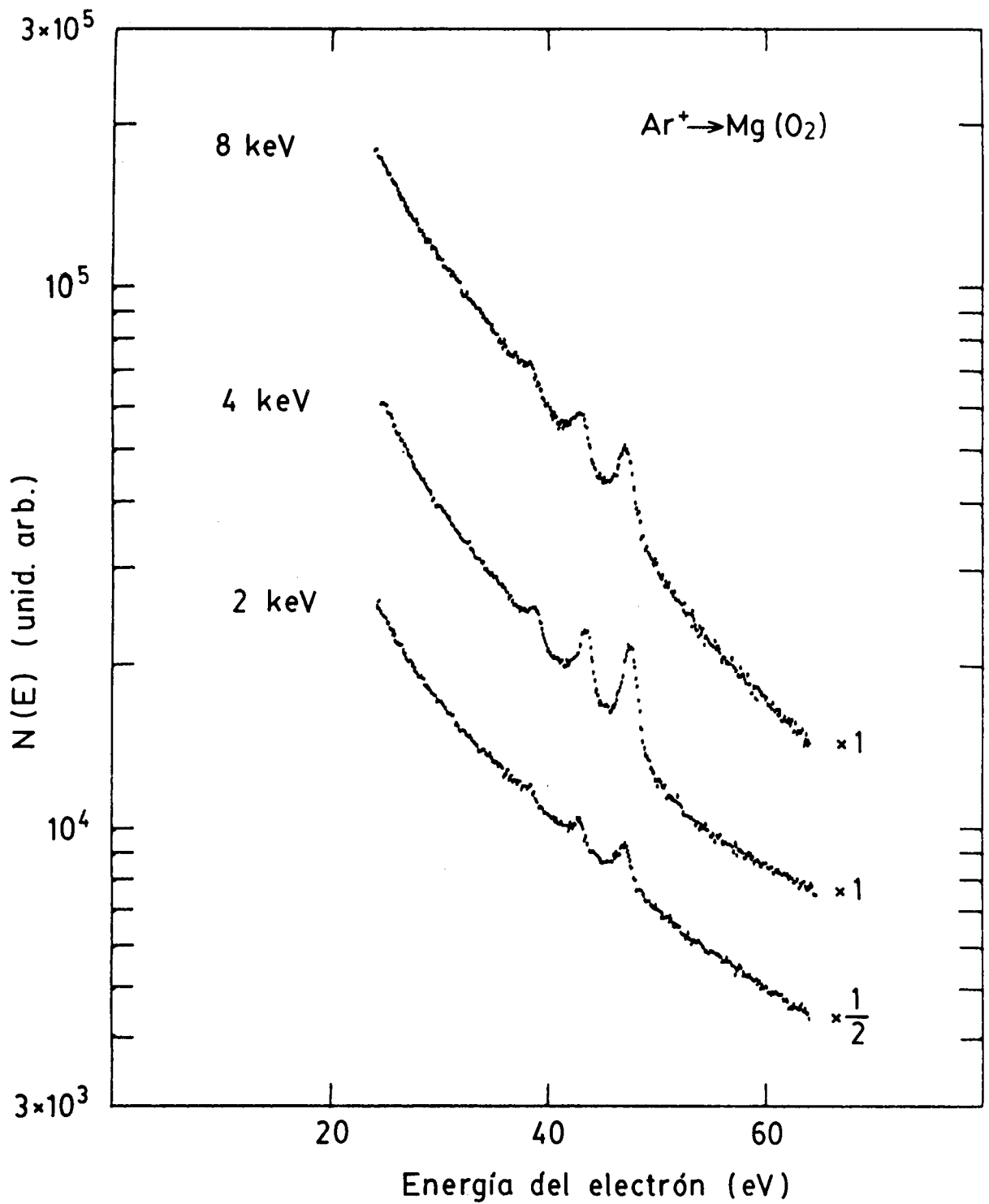


FIG. 18. Espectros de energía de electrones emitidos durante el bombardeo de una superficie de Mg expuesta a 1000 L de O_2 con iones Ar^+ de 8, 4, y 2 keV. Las energías de los electrones están referidas al nivel de Fermi del blanco.

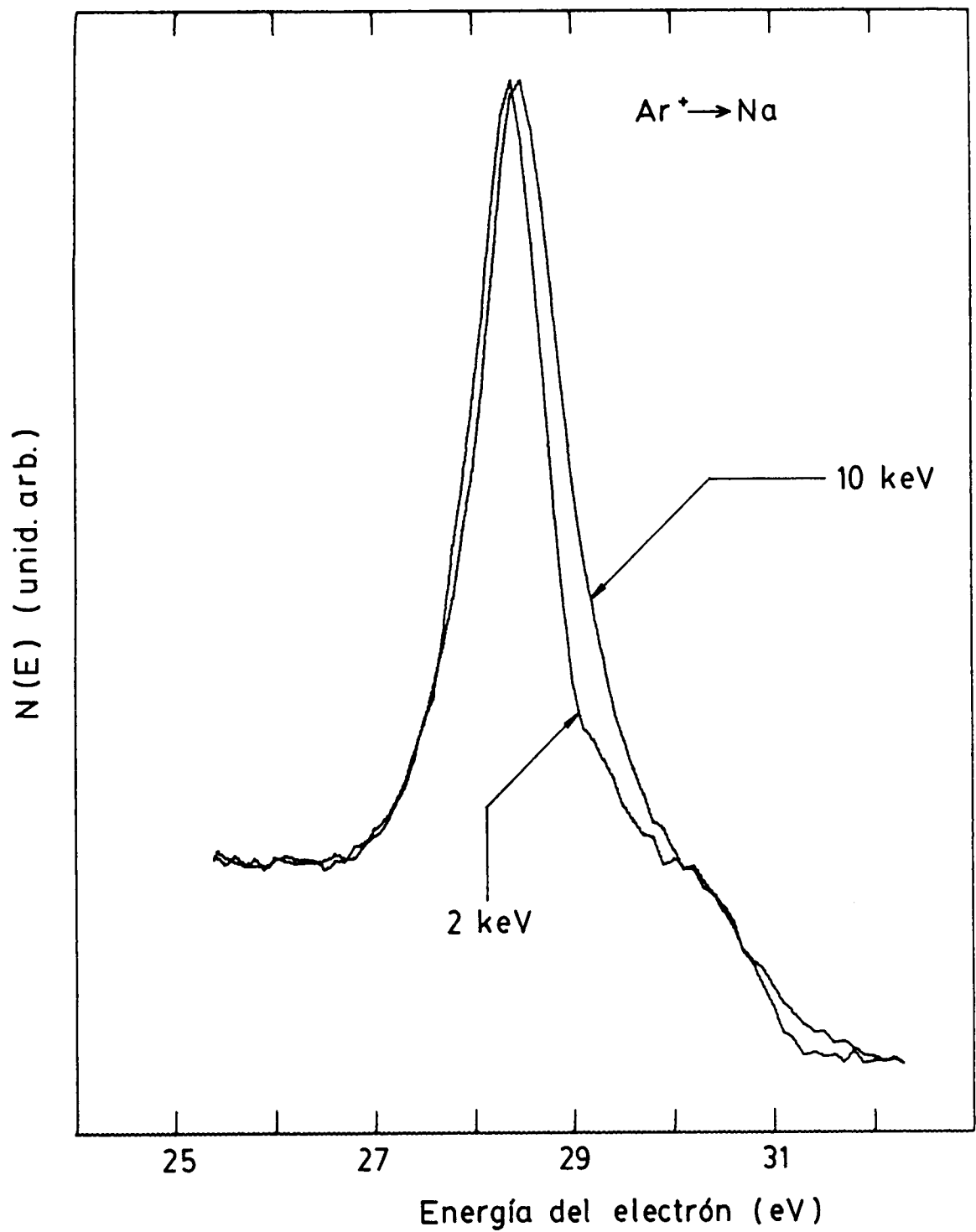


FIG. 19. Detalle del pico angosto en el espectro Auger del Na excitado con iones Ar^+ de 2 y 10 keV. Las energías de los electrones están referidas al nivel de Fermi del blanco.

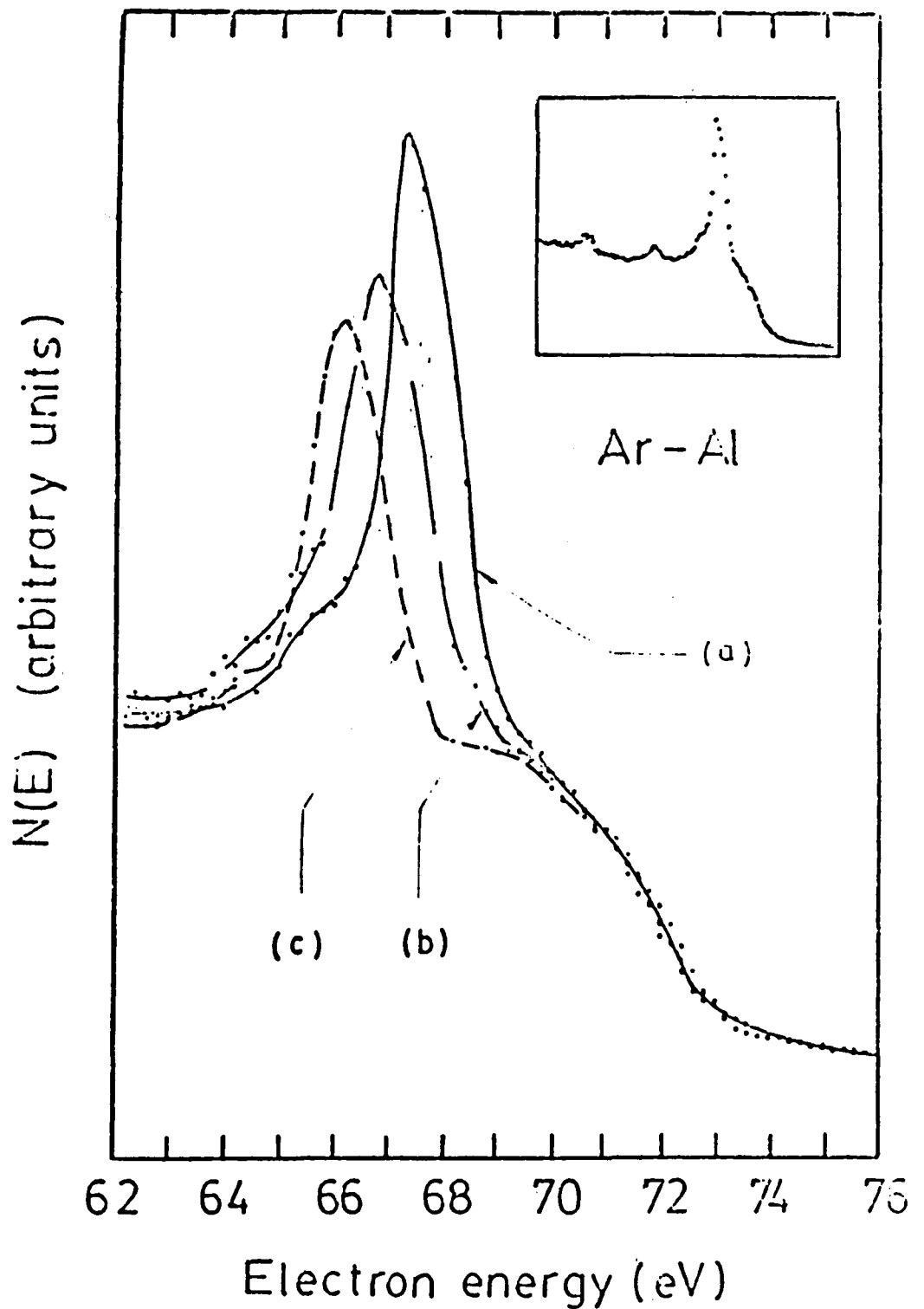


FIG. 20. Detalle del pico angosto más intenso en el espectro Auger del Al (mostrado en el recuadro) excitado con iones Ar^+ de 4 keV. Curva (a): Al limpio, curvas (b) y (c): Al con pequeñas cantidades de Na adsorbido. Las energías de los electrones están referidas al nivel de Fermi del blanco. La región a energías mayores que 70 eV fue usada para normalizar el número de cuentas.

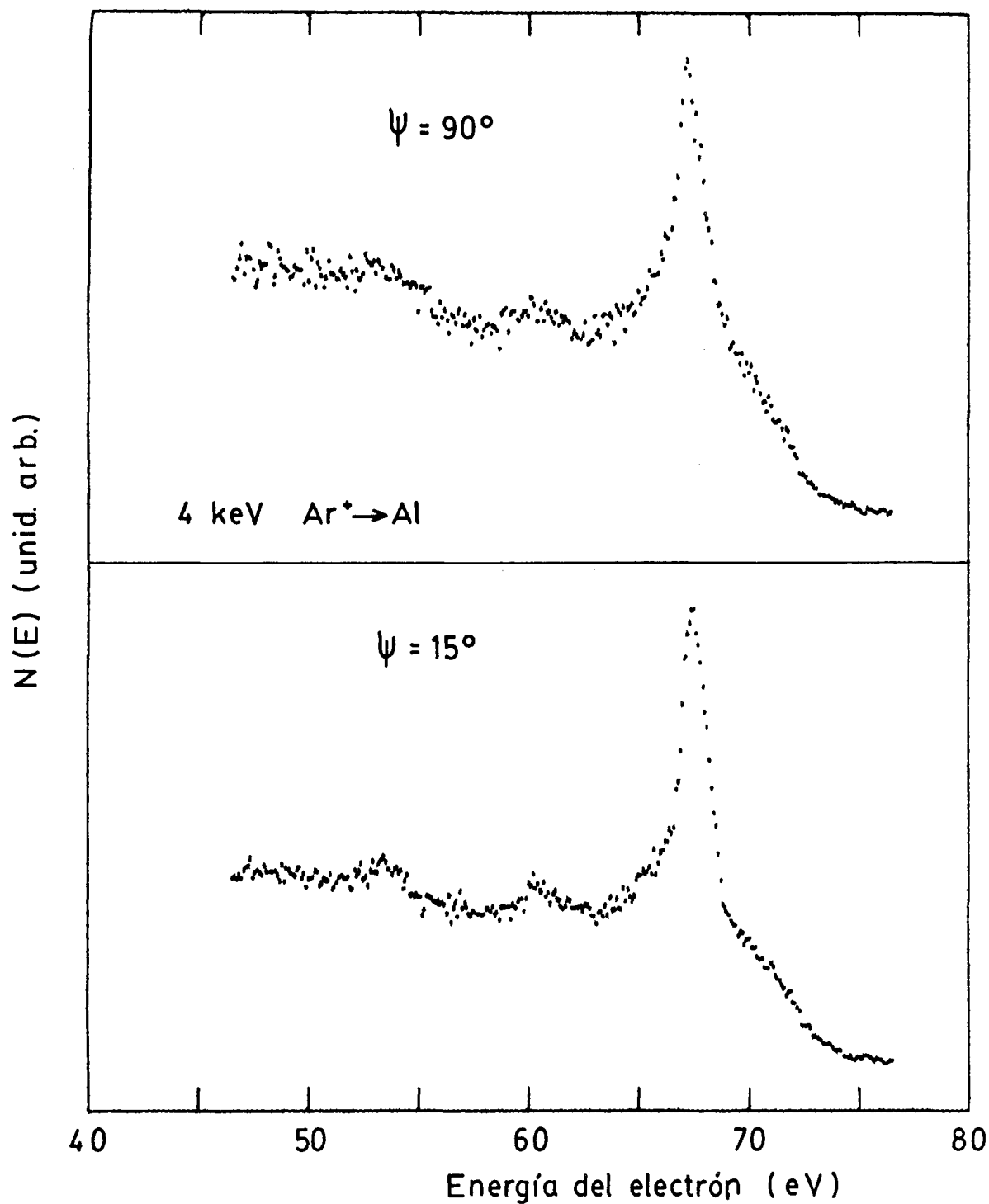


FIG. 21. Espectros de energía de electrones emitidos durante el bombardeo de una superficie de Al con iones Ar^+ de 4 keV a dos ángulos de incidencia: $\psi = 90^\circ$ y 15° . Las energías de los electrones están referidas al nivel de Fermi del blanco.

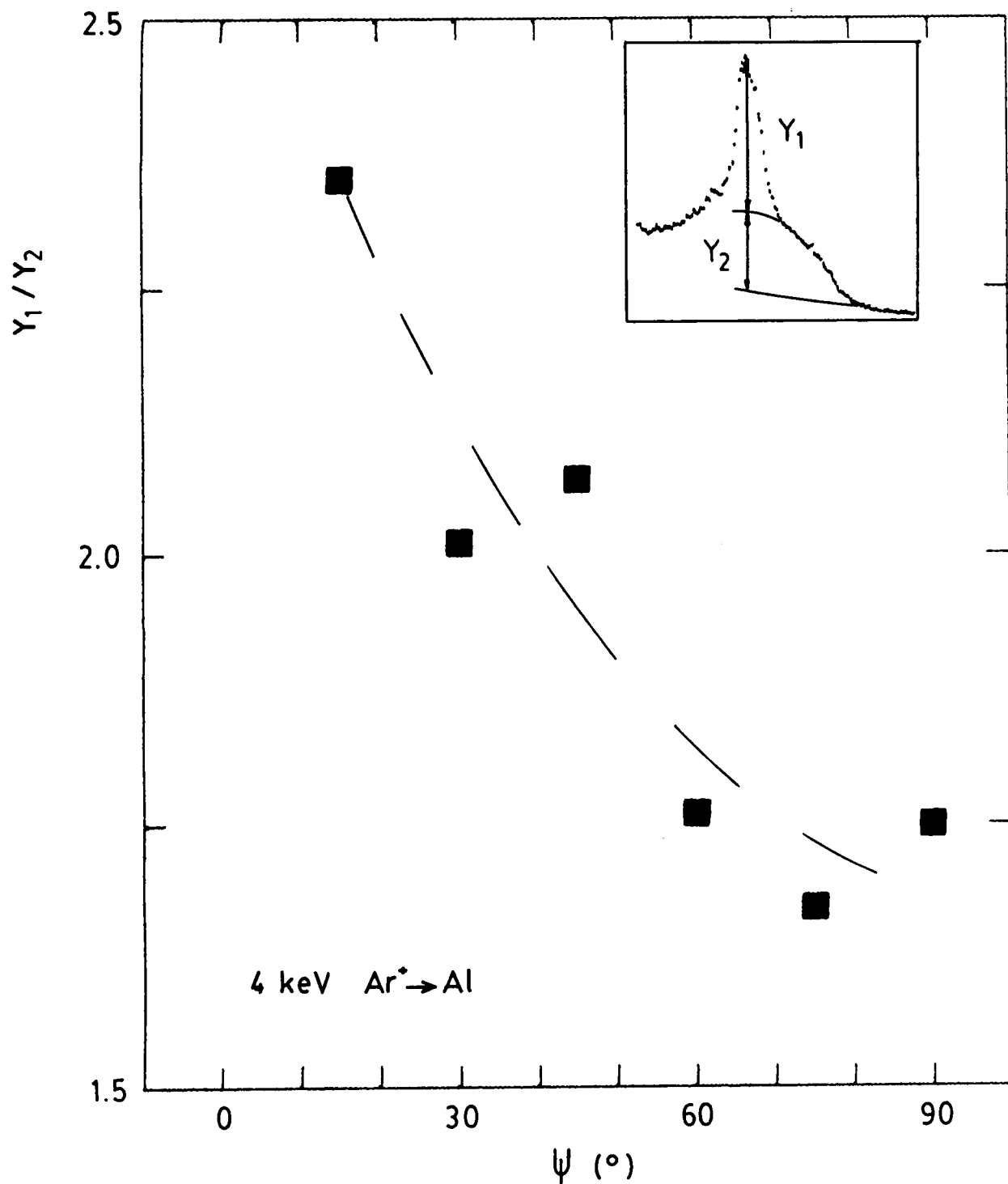
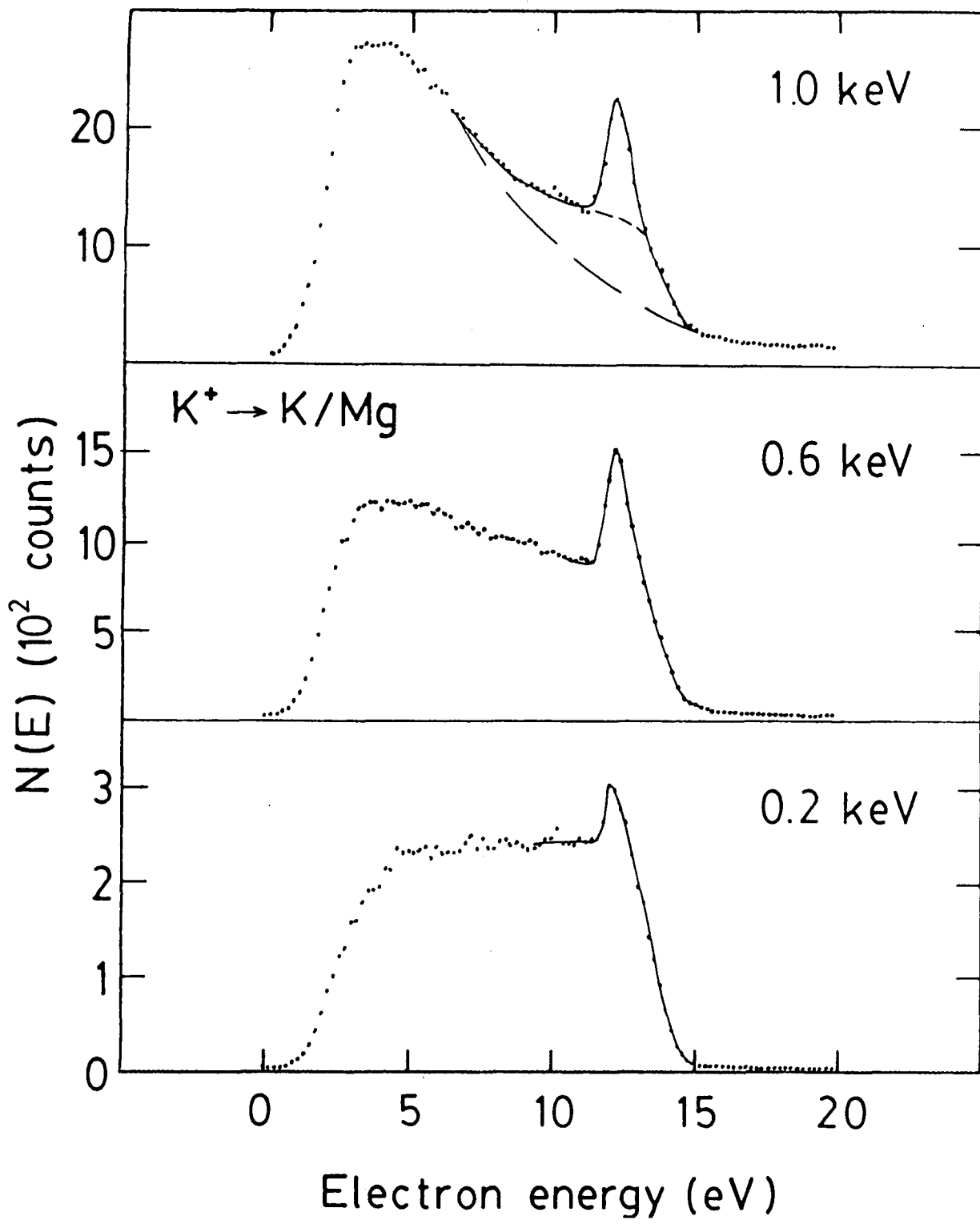


FIG. 22. Cociente de intensidades del pico angosto más intenso y de la estructura ancha (esquematisado en el recuadro) en el espectro Auger del Al vs. el ángulo ψ de incidencia del proyectil.

FIG. 23. Espectros de energía de electrones emitidos durante el bombardeo de una superficie de Mg implantada con K, con iones K^+ de 1, 0.6, y 0.2 keV. El número de cuentas está normalizado a una corriente del haz de 10^{-9} A. Estos espectros fueron tomados en modo CAE con una resolución constante de 0.4 eV. En el espectro correspondiente a la energía de impacto de 1 keV, las líneas separando la estructura Auger del fondo de electrones secundarios (— —), y el pico angosto de la componente ancha (— — —) han sido dibujados sólo aproximadamente.



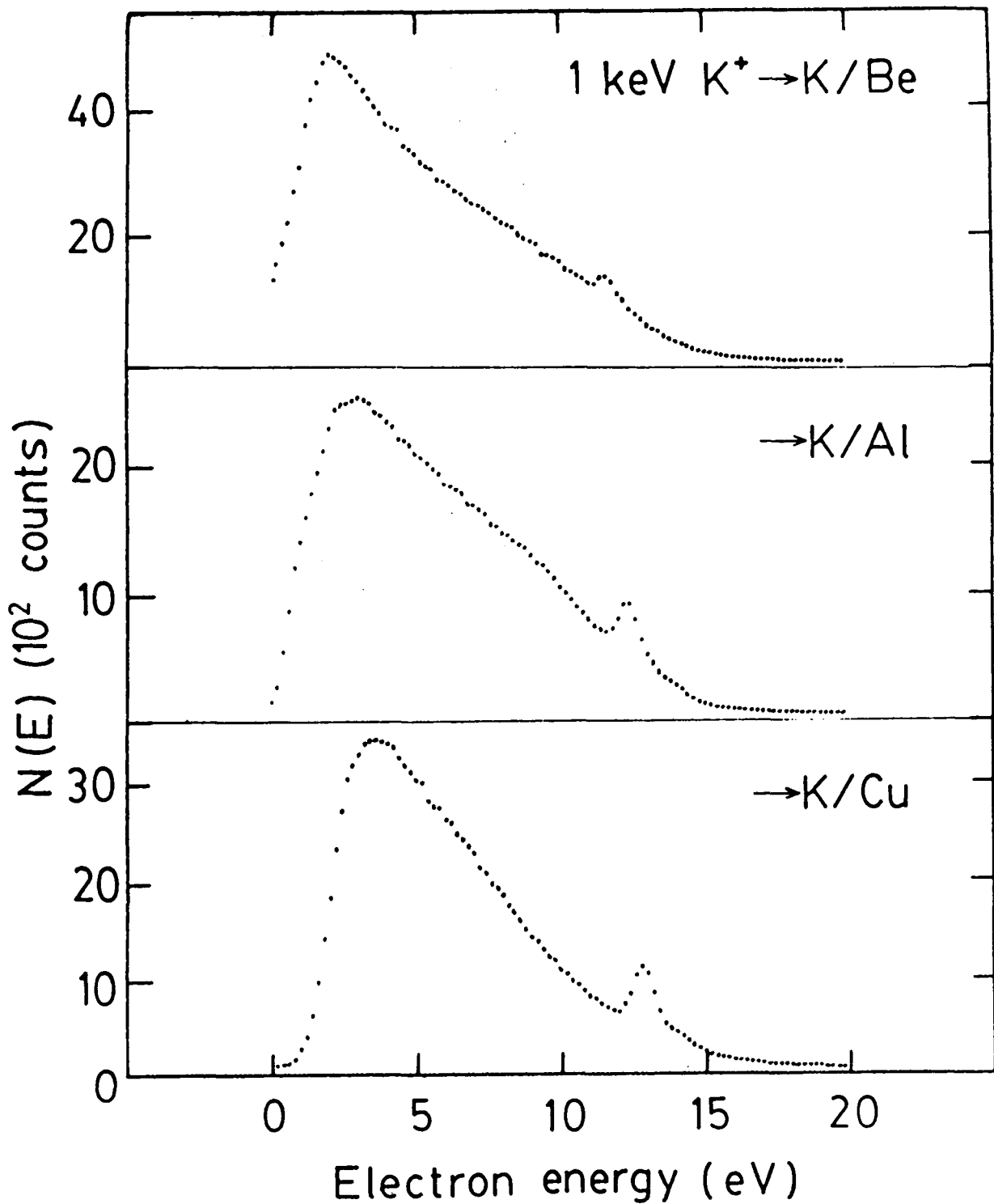


FIG. 24. Espectros de energía de electrones emitidos durante el bombardeo de superficies de Be, Al, y Cu implantadas con K, con iones K^+ de 1 keV. El número de cuentas está normalizado a una corriente del haz de 10^{-9} A. Estos espectros fueron tomados en modo CAE con una resolución constante de 0.4 eV.

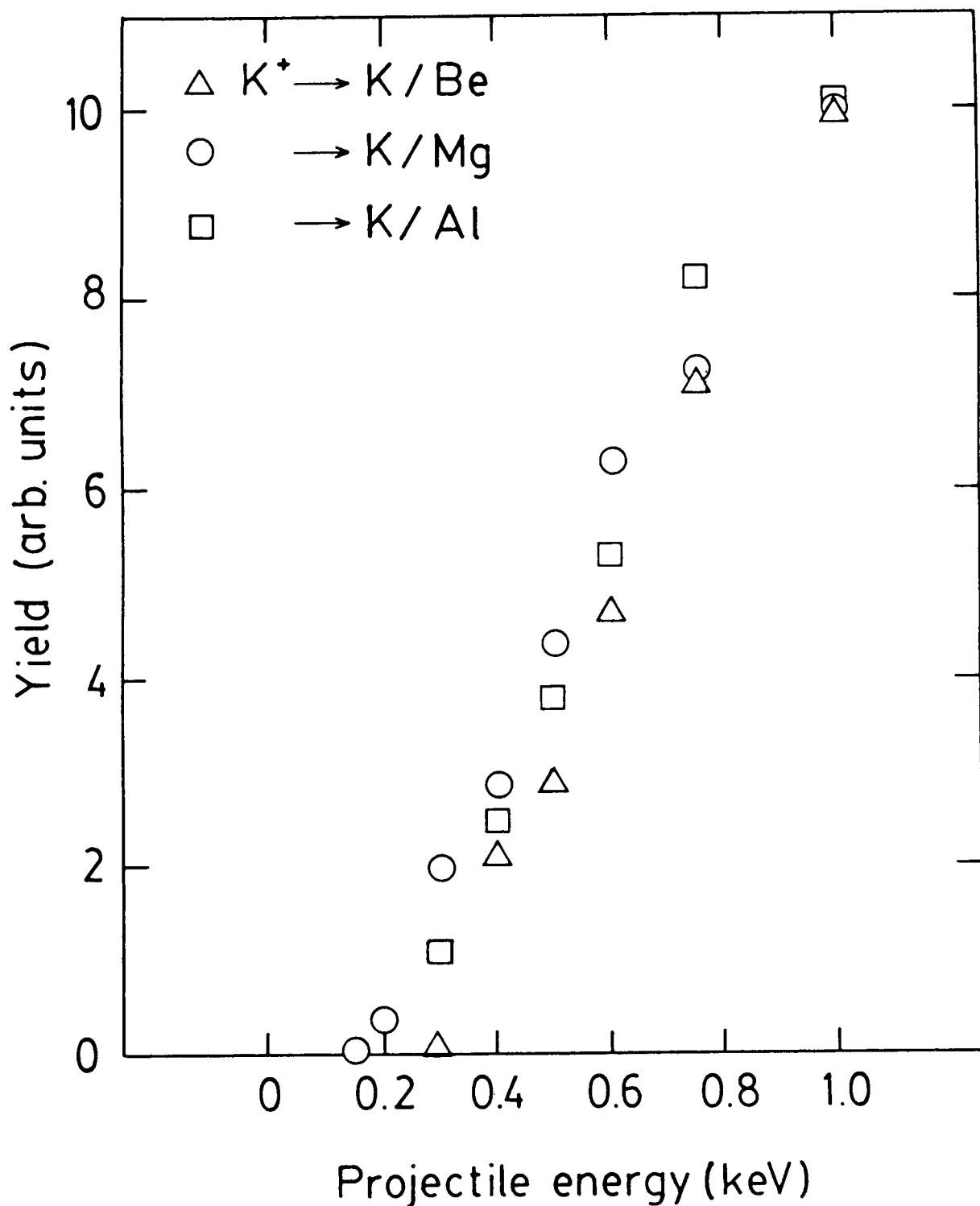


FIG. 25. Intensidad del pico angosto en los espectros Auger del K (figs. 23 y 24) vs. la energía de los proyectiles K^+ . Las intensidades han sido normalizadas a 1 keV.

TABLA I

Corrimientos en energía del pico angosto más intenso en el espectro Auger del Mg y cambios en la función trabajo fotoeléctrica del Mg(001) y del Mg(100) (ref. 3.10) inducidos por adsorción de oxígeno.

Exp. (L)	ΔE^{Au6} (eV)	$\Delta \phi$ (eV)	
		Mg(001)	Mg(100)
5	-0.25	-0.50	-0.50
10	-0.75	-0.85	-0.66
20	-0.60	-0.75	-0.60

D. DISCUSION

D.1. Emisión Auger del proyectil

D.1.1. Neón

Ferrante y Pepper⁴⁻¹ fueron los primeros en observar emisión Auger del Ne durante el bombardeo de superficies de Mg y Al con proyectiles Ne^+ de energías entre 0.4 y 3 keV. En su interpretación, la excitación se producía en colisiones *asimétricas* entre el Ne incidente y un átomo de la superficie del metal.

Benazeth y colaboradores⁴⁻² repitieron el experimento a energías mayores que 5 keV. Los resultados obtenidos fueron similares a los de Ferrante y Pepper, pero ellos propusieron que los electrones Auger del Ne resultaban de la autoionización de átomos de Ne implantados en el sólido, excitados por el Ne incidente en colisiones *simétricas*. Esta conclusión se basaba en la observación de que el ancho de los picos no dependía de la energía de los proyectiles Ne^+ , en contra de lo que se espera para una fuente de electrones en movimiento (efecto Doppler).

En publicaciones posteriores cada grupo trató de fortalecer su posición aportando nuevos resultados. Pepper y Ferrante⁴⁻³ no encontraron relación alguna entre los picos Auger del Ne y la densidad de átomos de Ne implantados en la superficie. Benazeth y colaboradores⁴⁻⁴ reportaron coincidencias entre sus resultados experimentales y un modelo *ad hoc* conteniendo varios parámetros para caracterizar la implantación.

Nuestro trabajo trató de aportar nuevos elementos para clarificar esta situación contradictoria.

D.1.1.1. Origen de los picos

Consideraremos en esta sección aquellos resultados experimentales que permitan establecer si la excitación del Ne se produce en colisiones *simétricas* o *asimétricas*, y si la desexcitación se produce dentro o fuera del sólido.

Nuestra observación de que la intensidad de los picos no depende del tiempo de bombardeo, en acuerdo con los resultados de Ferrante y Pepper, indica que la emisión de electrones Auger no depende de la cantidad de átomos de Ne implantados en la superficie. De manera que, al menos en nuestro rango de energías, la excitación del Ne se produce en colisiones *asimétricas* con átomos de la superficie.

La forma de los picos Auger, con anchos en ciertas circunstancias de tan sólo 0.25 eV (fig. 10), es mucho más cercana a la forma correspondiente a la emisión de átomos libres (fig. 6) que a la de átomos en sólidos (fig. 16.a). Por otra parte, a diferencia de Benazeth et al, nosotros sí hemos observado ensanchamiento y corrimiento de los picos al aumentar la energía de los proyectiles Ne^+ . En particular, la dependencia *lineal* del ensanchamiento de los picos hacia bajas energías con la velocidad del Ne^+ incidente (fig. 9) es una fuerte evidencia en favor de la ocurrencia de efecto Doppler. Esta dependencia de la forma de los picos con la energía del Ne^+ incidente y con la orientación de la muestra sugiere que la fuente de electrones son

átomos de Ne que se han reflejado en la superficie y decaen mientras se separan de ésta.

Una prueba determinante respecto de este punto, decaimiento dentro del sólido o fuera del mismo, es la correlación que existe entre la posición de los picos Auger y la función trabajo de la muestra. Para analizar el significado de la misma consideremos el decaimiento Auger de un átomo situado fuera del sólido. Puesto que los niveles electrónicos de un átomo libre están referidos al nivel de vacío, la energía cinética del electrón eyectado, referida al nivel de vacío, es una constante (E_0^{AUG}). Luego, la energía del electrón referida al nivel de Fermi del blanco (E^{AUG}), tal como la mide nuestro analizador (ver fig. 4), depende de la función trabajo del blanco (ϕ_t):

$$E^{AUG} = E_0^{AUG} + \phi_t$$

de manera que cambios en ϕ_t producen cambios en la posición en energía a la cual aparece el pico Auger en los espectros. Por el contrario, los niveles electrónicos en el interior del sólido están referidos, no al nivel de vacío, sino al nivel de Fermi⁴⁻⁵. Luego las transiciones Auger que se producen en el interior del sólido tienen el nivel de Fermi como nivel natural de referencia, y la posición en energía de los electrones emitidos es independiente de la ocasional función trabajo de la superficie.

La fig. 26 muestra los picos Auger del Ne que se producen durante el bombardeo de superficies de Na, Mg, y Al, con las energías de los electrones referidas al nivel de Fermi de los blancos. Se observa que los picos se corren hacia mayores

energías yendo del Na al Mg y Al. Los corrimientos y las diferencias en las funciones trabajo de los blancos se comparan en la tabla II. La correlación casi exacta entre los corrimientos de los picos y las diferencias de las funciones trabajo indica que los picos del Ne corresponden a decaimientos de átomos fuera de la superficie.

Según las investigaciones de Andersen y Østgaard Olsen⁴⁻⁶ sobre colisiones similares a las nuestras pero en fase gaseosa, la excitación del Ne se produce exclusivamente a estados autoionizantes⁴⁻⁷ $K2s^2 2p^4 n l n' l'$; la excitación de estados con una vacancia 2s sólo ocurre con iones livianos (H^+ y He^+) a energías mucho mayores⁴⁻⁸. En la tabla III se presentan todos los estados autoionizantes observados por Andersen y Østgaard Olsen. La separación en energía entre los picos 1 y 2 de nuestros espectros es ~ 3.15 eV, muy similar a la existente entre los picos a y c de la tabla III; las posiciones en energía de estos picos están también en razonable acuerdo. Por último, los estados autoionizantes correspondientes a los picos a y c están entre los tres estados con mayor energía de ionización, lo que, como se verá en la próxima sección, es de vital importancia. Basándonos en estas observaciones asignamos los picos 1 y 2 de nuestros espectros a transiciones de los estados autoionizantes $K2s^2 2p^4 (^3P) 3s^2$ y $K2s^2 2p^4 (^1D) 3s^2$ al estado fundamental del Ne^+ .

D.1.1.2. Formación de los estados autoionizantes

En la sección anterior se concluyó que los picos 1 y 2 de

nuestros espectros se originan en el decaimiento en el vacío de átomos de Ne en estados autoionizantes $K2s^22p^4(^3P, ^1D)3s^2$. El proceso completo involucra reflexión y excitación del proyectil en su colisión con el sólido, y posterior decaimiento cuando escapa de la superficie. El propósito de esta sección es analizar los mecanismos involucrados en la formación de los estados autoionizantes.

La reflexión de iones pesados de bajas energías en superficies de blancos sólidos se puede describir correctamente en términos de colisiones binarias⁴⁻⁷.

La excitación de electrones en niveles internos es también correctamente descrita, en estas colisiones lentas de átomos pesados, por el modelo de promoción electrónica⁴⁻¹⁰. Para aplicar este modelo es importante conocer exactamente cual es el estado de carga del proyectil al momento de la colisión. La teoría de Hagstrum⁴⁻¹¹ sobre la neutralización Auger de iones incidentes en sólidos, predice que prácticamente todos los iones incidentes son neutralizados al estado fundamental antes de alcanzar la superficie⁴⁻¹². Esto es confirmado por los espectros de la fig. 14; el excelente acuerdo entre los espectros tomados con Ne^+ y con Ne^0 , excepto precisamente por los electrones eyectados en la neutralización Auger del Ne^+ , confirma la predicción de que prácticamente todos los iones son neutralizados.

Para facilitar la comparación de nuestros espectros con aquellos de colisiones en fase gaseosa, analizaremos brevemente las principales características de estas últimas. La fig. 27

muestra el diagrama de correlación *diabático* para el sistema Ne-Mg. Se observa que los electrones 2p del Ne se promueven a través de los orbitales moleculares $4f\sigma$ y $3d\pi$. En el primer caso la promoción es muy fuerte y se producen muchos cruces con niveles vacíos en un rango muy pequeño de distancias internucleares. En el segundo caso, en cambio, sólo se producen cruces con niveles vacíos a distancias internucleares cercanas al límite de átomo unido. Consecuentemente, en estos experimentos de bajas energías, sólo cabe esperar excitación de los electrones $4f\sigma$, lo cual deja un carozo de Ne $K2s^22p^4$ en estados de espín singlete: 1D y 1S . Los estados autoionizantes con estos carozos son precisamente los que dominan los espectros de colisiones en fase gaseosa (fig. 5). La formación de estados autoionizantes con carozo 3P ha sido explicada por Østgaard Olsen y colaboradores⁴⁻¹⁴.

Muy diferentes son nuestros espectros de colisiones con blancos sólidos. El número de picos se reduce a sólo dos, asignados a los estados $K2s^22p^4(^3P, ^1D)3s^2$, siendo más intenso el pico con carozo en estado de espín triplete. De manera que, para lograr un buen entendimiento de nuestros espectros, debemos agregar a las consideraciones previas nuevos elementos inherentes sólo a colisiones con blancos sólidos.

Para simplificar el análisis dividimos todo el proceso de colisión en tres etapas. Esta división es puramente heurística, válida sólo en cuanto ayuda a clarificar qué procesos ocurren y en qué orden se supone que suceden. Las tres etapas son las siguientes: (1) El ión Ne^+ incidente es neutralizado al estado

fundamental por un electrón de la banda de valencia del sólido. En este proceso se eyectan los electrones entre 0 y ~ 16 eV de la fig. 14. (2) El Ne neutralizado sufre una colisión violenta con un átomo de la superficie; en esta colisión el Ne es reflejado y los dos electrones $4f\sigma$ son promovidos a niveles excitados de la cuasimolécula. El resultado de estas transiciones es la formación de un carozo de Ne en estado de espín singlete: $K2s^22p^4\ ^1D, \ ^1S$. La formación del estado 3P involucra un proceso de rearrreglo del carozo que discutiremos más adelante. (3) El Ne emerge de la colisión "atómica", con su doble vacancia en el nivel 2p, y de nuevo interactúa con la superficie como un todo. Mientras se separa de la superficie se produce un intercambio resonante de electrones (tunneling) entre los niveles Rydberg del átomo y niveles del sólido de la misma energía⁴⁻¹⁵. De acuerdo con lo observado por Yu y Lang en experimentos de emisión de iones⁴⁻¹⁶, sólo se poblarán niveles electrónicos del Ne con energías de ionización mayores que la función trabajo del blanco. Es decir, estados autoionizantes que, en un modelo de electrón independiente, tienen sus niveles Rydberg claramente debajo del nivel de Fermi del sólido.

La colisión binaria que se postula en la etapa (2) debe ocasionar la reflexión del Ne y la excitación de los electrones $4f\sigma$. Para que se produzca la excitación de los electrones $4f\sigma$ es necesario que los núcleos se acerquen más que una distancia crítica R_c que es del orden de 0.7 \AA en el caso del Na^{4-14} , y cada vez menor a medida que aumenta el número atómico del

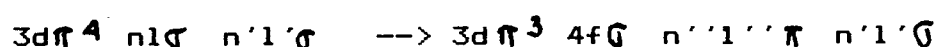
blanco⁴⁻¹⁷. A partir de una energía de impacto en que se alcanza la distancia R_c , la probabilidad de excitación crece rápidamente. La probabilidad de reflexión, en cambio, crece suavemente a medida que disminuye la energía de impacto. La combinación de ambas probabilidades determina curvas de intensidad de los picos vs. energía de impacto como las medidas por Ferrante y Pepper⁴⁻¹: rápidamente crecientes a partir de un umbral, alcanzan un máximo, y luego decrecen lentamente.

Vemos en la tabla III que de todos los estados autoionizantes observados en colisiones en fase gaseosa, sólo unos pocos cumplirían la condición que impone la etapa (3). Dos de los tres con mayor energía de ionización son los que efectivamente se observan.

Transiciones Auger de electrones del sólido llenando una de las dos vacancias 2p del Ne se pueden producir en cualquier momento durante la etapa (3). Estas transiciones, menos probables^{4-11,17} que las ya consideradas en esta etapa, inhiben la formación de los estados autoionizantes. Los electrones eyectados durante las mismas pueden ser el origen de la débil estructura a 31 eV en la fig. 14.

Con respecto a la mayor intensidad del estado autoionizante con carozo triplete, nosotros proponemos una interpretación basada en el modelo de Østgaard Olsen y colaboradores⁴⁻¹⁴ para colisiones en fase gaseosa. Estos autores mostraron que el estado molecular con dos vacancias en el nivel $4f\sigma$ puede poblar estados moleculares con sendas vacancias en los niveles $3d\pi$ y

4f σ que se correlacionan con estados del Ne de carozo 3P , a través de una transición de dos electrones involucrando niveles Rydberg y del carozo:



que ocurre en el cruce de las curvas potenciales respectivas.

La extensión de este modelo a colisiones con un sólido debe incluir, como elementos esenciales, los continuos de estados electrónicos ocupados y vacíos del blanco. La inclusión de los mismos resulta en una mayor probabilidad de que ocurran las transiciones de rearreglo del carozo $^1D \rightarrow ^3P$, puesto que 1) pueden participar mayor número de electrones (equivalentes del electrón $n1\sigma \ ^{4-19}$), 2) hay más niveles vacíos accesibles (equivalentes del nivel $n''1''\pi$), y 3) las transiciones se pueden producir sobre un rango mayor de distancias internucleares. El incremento del cociente I_2/I_1 al aumentar la velocidad del Ne^+ (fig. 12) está de acuerdo con este modelo, puesto que cuanto más rápido se mueven los núcleos menor es la probabilidad de que se produzca el rearreglo.

Mencionamos finalmente que el carozo $K2s^22p^4 \ ^3P$ podría también formarse en un proceso de dos colisiones violentas con excitación de un sólo electrón 2p en cada colisión. Sin embargo, la probabilidad de supervivencia de la primer vacancia 2p, en el camino hacia la segunda colisión, debería ser sumamente pequeña, tal como encontramos para el Ne^+ incidente. Además, de esta manera no se explica porqué a bajas energías se favorece la formación del carozo 3P sobre la del 1D .

D.1.1.3. Análisis de los espectros

En esta sección analizaremos, en base al modelo propuesto, las principales características de los espectros.

Puesto que sólo los proyectiles reflejados contribuyen a los picos 1 y 2, la intensidad de los mismos debe depender del ángulo de incidencia Ψ . Esta dependencia es la que se muestra en la fig. 13. A grandes ángulos de incidencia, la probabilidad de reflexión crece rápidamente a medida que la incidencia se hace más rasante; ésto provoca un fuerte crecimiento en la intensidad de los picos. Puesto que, a éstos ángulos, la reflexión proviene de colisiones violentas, las condiciones para excitación de los electrones $4f\sigma$ en la cuasimolécula están aseguradas. Cuando la incidencia se hace muy rasante, las colisiones múltiples comienzan a predominar, con el resultado de que las colisiones binarias se vuelven más "suaves"⁴⁻⁷. A partir de un cierto ángulo Ψ , los átomos de Ne comienzan a reflejarse sin haber sufrido ninguna colisión binaria suficientemente violenta como para producir excitación de los electrones $4f\sigma$; consecuentemente la intensidad de los picos comienza a disminuir.

La ausencia de picos en los espectros de Ne^{+} --> Si tomados a $\Psi = 65^\circ$, también debe considerarse como dependencia de la intensidad de los picos con el ángulo de incidencia.

La forma de los picos también depende del ángulo de incidencia, tal como se observa en las figs. 7 y 8. Las diferencias entre estos espectros se deben fundamentalmente al ensanchamiento de las líneas por efecto Doppler, o sea el cambio

en la energía cinética del electrón emitido debido al movimiento del centro emisor. Como en nuestro caso la velocidad del Ne reflejado (en estado autoionizante) es mucho menor que la del electrón eyectado, podemos escribir

$$E_{lab} = E^{AUG} + (2mE^{AUG})^{1/2} u_a \quad (8),$$

donde E_{lab} y E^{AUG} son las energías cinéticas del electrón en el sistema del laboratorio y en el sistema en que el Ne está en reposo, respectivamente, m es la masa del electrón, y u_a la velocidad del Ne en la dirección del analizador (positiva cuando el movimiento es hacia el analizador). El hecho de que los espectros de las figs. 7 y 8 sean similares para energías de impacto menores que 1.5 keV se debe a que, a estas energías, todas las colisiones en que se produce excitación de los electrones $4f\sigma$ resultan en ángulos de dispersión mayores que 45° ; con lo que, tanto para $\psi = 45^\circ$ como para $\psi = 15^\circ$, todos los átomos excitados se mueven *hacia* el analizador (ver fig. 3). Sin embargo, a mayores energías de impacto, es posible obtener excitación de los electrones $4f\sigma$ con ángulos de dispersión cada vez menores. Esto hace que cuando la muestra está a $\psi = 15^\circ$, muchos átomos de Ne se pueden reflejar *alejándose* del analizador y, de acuerdo con la fórmula (8), se produce un ensanchamiento de los picos hacia bajas energías. Esta es precisamente la diferencia que se observa entre los espectros de las figs. 7 y 8.

Finalmente mencionaremos otras fuentes de ensanchamiento y/o corrimiento de los picos, sin precisar su magnitud ni comportamiento con ψ :

(i) Luego de la autoionización el electrón eyectado deja detrás la superficie polarizada por la presencia del ión residual; puesto que esta polarización equivale a una carga negativa (carga imagen), la energía cinética del electrón resulta incrementada. Este efecto seguramente juega un papel importante en los corrimientos observados (figs. 7, 8, y 11).

(ii) Los niveles electrónicos del átomo están ensanchados a causa de su interacción con el sólido.

(iii) La autoionización del átomo puede producir excitación de pares electrón-agujero en el sólido (shake-up), reduciéndose la energía cinética del electrón eyectado.

D.1.2. Argón, Kriptón, y Xenón

Era interesante comprobar si lo discutido precedentemente para el Ne ocurría con los átomos de los restantes gases nobles. En fase gaseosa, tanto en las colisiones simétricas Ar-Ar y Kr-Kr⁴⁻²⁰, como en las asimétricas K-Ar⁴⁻²¹⁻²³, se observa excitación de estados autoionizantes. Nuestras mediciones, sin embargo, no presentan evidencia alguna de picos correspondientes al decaimiento de tales estados.

La adiabaticidad del movimiento de los núcleos permite analizar separadamente el movimiento de los mismos y el de los electrones. En el caso particular del Ar, hemos estudiado detalladamente la cinemática de la colisión Ar-K, encontrando una total similitud con lo que ocurre en la colisión Ne-Na. Luego, la causa de la ausencia de picos de autoionización del Ar debe

buscarse en la dinámica de los electrones. Existen dos posibilidades: (a) los electrones $3p$ del Ar no se promueven durante la colisión, o (b) la excitación de los electrones $3p$ sí se produce, pero la formación o el decaimiento del estado autoionizante es impedido por algún mecanismo. La primera posibilidad parece improbable, puesto que la promoción de los electrones sí se produce en la misma colisión en fase gaseosa⁴⁻²¹⁻²³, y en la colisión de dos átomos de K en el sólido (ver sección D.2.2). La segunda posibilidad aparece como más probable, pero falta aún encontrar que aspecto particular de la interacción del Ar con la superficie, ausente o irrelevante en la interacción del Ne con la superficie, impide la formación o decaimiento del estado excitado.

D.1.3. Helio

El hecho de que la capa "externa" del He sea s y no p , determina que la excitación electrónica se produzca por mecanismos totalmente diferentes de los estudiados precedentemente. En este caso las transiciones electrónicas son de tipo rotacional y ocurren a distancias internucleares muy cercanas al límite de átomo unido.

La colisión He-Li en fase gaseosa ha sido analizada exhaustivamente por Sidis y colaboradores⁴⁻²⁵. Basándonos en sus cálculos podemos estimar la sección eficaz del proceso de reflexión y excitación de un átomo de He incidente en una superficie de Li o Be. Para ello agregamos a la probabilidad de excitación de los dos electrones $1s$ del He, la condición de que

éste se disperse en un ángulo mayor que 45° (condición de reflexión). Esta estimación, para una energía del He de 1 keV, da una sección eficaz dos órdenes de magnitud menor que la correspondiente al mismo proceso en la colisión Ne-Mg⁴⁻²⁶. Esta sería la principal causa por la que no se observan picos de autoionización del He en las colisiones estudiadas.

D.2. Emisión Auger del blanco

D.2.1. Sodio, Magnesio, y Aluminio

En esta sección analizaremos el comportamiento de los picos angostos en los espectros Auger del Na, Mg, y Al con la energía y ángulo de incidencia del proyectil, y con la función trabajo de la superficie.

Dijimos en la sección C.2.1 que existe consenso general en asignar la estructura ancha en los espectros Auger a transiciones $L_{2,3}VV$, pero disenso en la identificación del origen de los picos angostos.

El pico más intenso ha sido asignado a transiciones Auger en el vacío, en átomos que escaparon de la superficie durante la cascada de colisiones⁴⁻²⁷⁻³², o a transiciones Auger en el interior del sólido de características "atómicas"⁴⁻³³. En este último caso es necesario postular la existencia de átomos excitados con electrones en niveles cuasidiscretos, "desacoplados" de la banda de valencia del sólido debido al estado de movimiento.

Los picos menores también han sido asignados a transiciones

Auger en el vacío, o a pérdidas discretas de energía de los electrones del pico más intenso, como ser excitación de plasmones^{4-34,35} o excitación de electrones $3s^{4-36}$.

La hipótesis de picos de pérdida de energía por excitación de plasmones se descarta ante la observación de que la separación de los picos no depende del estado de la superficie (fig. 18) ni de que el elemento emisor se encuentre en aleaciones; dos situaciones que ciertamente cambian la energía de los plasmones.

Tanto la hipótesis de transiciones Auger en el sólido de características "atómicas", como la de pérdidas de energía por excitación de electrones del sistema en (o hacia) niveles cuasidiscretos, se apoyan en el argumento de que el movimiento de los átomos durante la cascada de colisiones "desacopla" dichos niveles de la banda de valencia del sólido. Tal suposición carece de sustento en las condiciones de nuestros experimentos. En el caso más favorable, en nuestro rango de energías, los átomos blanco excitados pueden moverse con velocidades del orden de un décimo de la velocidad de los electrones del nivel de Fermi; lo cual constituye un movimiento de los núcleos totalmente adiabático.

Nosotros creemos que nuestros experimentos aportan evidencias determinantes en favor de que los picos angostos corresponden a transiciones Auger en el vacío, en átomos que han escapado del sólido durante la cascada de colisiones.

Diferentes causas pueden provocar ensanchamiento de los picos. Por ejemplo, es posible que se superpongan dos o más

transiciones Auger, no resueltas en nuestro experimento⁴⁻³⁰. Este tipo de ensanchamiento, sin embargo, no puede tener la pronunciada dependencia con la energía del proyectil que muestra la fig. 19. Tampoco la interacción del átomo excitado con la superficie puede ser la causa de tal dependencia. A medida que aumenta la energía del proyectil, los átomos blanco que escapan del sólido tienen mayor energía cinética, y decaen a mayores distancias de la superficie. Consecuentemente, todas las fuentes de ensanchamiento basadas en la interacción del átomo excitado con la superficie se vuelven menos importantes.

La causa más probable del ensanchamiento observado tiene que ver con el efecto Doppler. Cuando aumenta la energía de bombardeo, los átomos blanco adquieren mayores energías cinéticas, y esto ocasiona mayores corrimientos Doppler en las energías de los electrones Auger emitidos. La asimetría del ensanchamiento, y el hecho de que el borde de bajas energías del pico no cambie, indican que los electrones provienen de átomos que se mueven con componentes de velocidad hacia el analizador, lo cual, en la geometría particular de nuestro experimento (fig. 3), corresponde a átomos que se mueven hacia fuera del sólido.

Una prueba complementaria de la anterior, en favor de que estas transiciones Auger ocurren en el vacío, resulta del comportamiento de los picos con la función trabajo de la superficie. Según se discutió ya en la sección D.1.1.1, las posiciones en energía de picos correspondientes a transiciones Auger en el interior del sólido, no dependen de la función trabajo

del blanco, en tanto que las posiciones de picos correspondientes a transiciones Auger fuera del sólido deben correrse de acuerdo con los cambios de la función trabajo. En la fig. 20 se observan estos dos comportamientos: (i) la estructura ancha del espectro Auger, que corresponde a transiciones en el interior del sólido, no sufre cambio alguno al cambiar la función trabajo; (ii) el pico angosto, en cambio, se corre hacia menores energías al disminuir la función trabajo, y por lo tanto corresponde a transiciones fuera del sólido. La disminución de la intensidad del pico angosto se debe seguramente a que la adsorción de átomos de Na en la superficie reduce la probabilidad de escape de los átomos blanco.

Este comportamiento de los picos angostos no depende de la forma en que se cambie la función trabajo de la superficie. La tabla I muestra que la variación de la función trabajo del Mg durante la oxidación es "seguida" por la posición en energías del pico más intenso (lo mismo ocurre con los dos picos menores). Nótese que en este caso la variación no es simple como en el caso anterior (adsorción de Na); la función trabajo primero disminuye y luego aumenta, y ésto mismo sucede con la posición en energía del pico. El acuerdo con la ecuación (7) es muy bueno si se tiene en cuenta que se comparan valores correspondientes a experimentos diferentes.

Por último, si los picos angostos correspondieran a decaimientos en el interior del sólido, no cabría esperar que su intensidad, relativa a la de la estructura Auger ancha (también

asignada a decaimientos dentro del sólido), variara al cambiar el ángulo de incidencia. Sin embargo, esta variación existe, tal como lo muestran las figs. 21 y 22. Este hecho es, en cambio, esperable dentro de nuestra suposición de que los picos corresponden a decaimientos de átomos excitados que han escapado del sólido. Cuanto más rasante es la incidencia de los proyectiles, la cascada de colisiones se desarrolla más cerca de la superficie y, consecuentemente, una mayor proporción de átomos excitados logran escapar del sólido.

D.2.2. Potasio

La mayoría de los estudios sobre emisión Auger del blanco han sido realizados con los metales livianos, especialmente Mg y Al. El estudio de la emisión Auger de los elementos de la tercera fila de la tabla periódica está en su etapa preliminar. Benazeth y colaboradores⁴⁻³⁸ y Thomas y colaboradores⁴⁻³⁹ han publicado espectros en forma derivada⁴⁻⁴⁰ de los elementos entre el Ti y el Ge, bombardeando con iones muy energéticos (20-200 keV). El uso de espectros derivados permite una rápida identificación de las estructuras Auger, pero al costo de perder detalles espectroscópicos debido a la pobre resolución.

Nosotros hemos estudiado la emisión Auger del K bombardeando muestras implantadas con K, con iones Ar^+ y K^+ de baja energía.

D.2.2.1. Excitación con proyectiles K^+

Se comentó ya en la sección C.2.2.1 que hemos encontrado sorprendentes diferencias entre los espectros tomados con la

muestra de Mg y aquellos tomados con las muestras de Be, Al, y Cu. Nosotros pensamos que estas diferencias muy probablemente se deben a diferentes densidades de átomos de K en las superficies de cada muestra. Un análisis más cuidadoso de este punto requeriría una detallada caracterización de la distribución de los átomos de K, algo que está fuera de los propósitos de este primer estudio del fenómeno.

La forma de la línea Auger en los espectros tomados con la muestra de Mg es muy similar a la forma de las líneas Auger del Na, Mg, y Al. En este caso la emisión corresponde al llenado de una vacancia 3p en un átomo de K. Siguiendo las conclusiones a que se arribó en la sección anterior en la interpretación de los espectros, asignamos la estructura ancha a transiciones Auger en el interior del sólido con participación de dos electrones de la banda de valencia ($M_{2,3}VV$), y el pico angosto a transiciones Auger en átomos de K que se encuentran en el vacío⁴⁻⁴¹.

El corrimiento hacia bajas energías de la posición del pico angosto al aumentar la dosis de implantación, es debido a la disminución de la función trabajo del blanco desde la del substrato "limpio" a la de una superficie de K. La energía cinética de estos electrones respecto del nivel de vacío es 14.2 eV. Comparando con experimentos de fase gaseosa⁴⁻²¹, asignamos el pico angosto a átomos de K en el estado autoionizante $KL3s^23p^4s^2$ (2P) que decaen en el vacío al estado fundamental del ion K^+ .

El comportamiento similar de las curvas de intensidad de la señal Auger vs. la energía del proyectil (fig. 24), sugiere que

en los tres casos analizados la excitación del K resulta de un mismo proceso. Hay tres clases de colisiones que pueden conducir a la excitación del K: (i) colisiones *asimétricas* entre un átomo de K y un átomo del sustrato; (ii) colisiones *simétricas primarias* entre un proyectil K^+ y un átomo de K implantado; y (iii) colisiones *simétricas secundarias* entre un átomo de K implantado puesto en movimiento en la cascada de colisiones, y otro átomo de K implantado. Puesto que no aparece ningún pico cuando se bombardean los sustratos "limpios", las colisiones *asimétricas* se descartan como fuentes de excitación. La importancia relativa de los otros dos tipos de colisiones debe variar con la concentración de átomos de K^{4-42} . En este sentido, el crecimiento lineal de la señal Auger con la dosis de implantación indica que, al menos antes de la saturación, la excitación ocurre preferencialmente en colisiones *simétricas primarias* entre un proyectil K^+ y un átomo de K implantado⁴⁻⁴³.

Al igual que en el caso de excitación del Ne, la excitación electrónica se puede describir con el modelo de promoción electrónica⁴⁻¹⁰. Durante la colisión K-K, dos electrones 3p se promueven fuertemente a través del orbital molecular $5f \sigma_u$, cruzando muchos niveles vacíos. La excitación de estos electrones deja uno o ambos átomos de K con sendas vacancias en el nivel 3p. Como prueba del modelo podemos calcular la energía umbral del proyectil para producir excitación. Analizando las curvas de energía potencial de las cuasimoléculas $Ar-Ar^{4-20}$ y K^+-Ar^{4-22} , estimamos que la promoción del nivel $5f \sigma_u$ se produce a R_e

$\sim 1.3 \text{ \AA}$. Con este valor, y un potencial de interacción de Thomas-Fermi, obtenemos una energía umbral para excitación de 0.12 keV, en muy buen acuerdo con nuestros experimentos.

D.2.2.2. Excitación con proyectiles Ar⁺

Puesto que en los experimentos que realizamos la señal Auger del K era siempre muy débil (relativa al fondo de electrones secundarios), no es posible derivar mayores conclusiones. Simplemente, el comportamiento de la señal con la dosis de implantación parece indicar que la excitación se produce preferentemente en colisiones *simétricas* entre átomos de K; las colisiones *asimétricas* Ar-K no parecen tener contribución apreciable.

Referencias

- 4.1-J. Ferrante y S.V. Pepper, Surf. Sci. 57 420 (1976).
- 4.2-C. Benazeth, N. Benazeth, L. Viel, y C. Leonard, Comp. Rend. (Paris) B287 253 (1978).
- 4.3-S.V. Pepper y J. Ferrante, Surf. Sci. 88 L1 (1979).
- 4.4-N. Benazeth, C. Leonard, C. Benazeth, L. Viel y M. Negré, Surf. Sci. 97 171 (1980).
- 4.5-La posición del nivel de Fermi respecto del nivel de vacío (función trabajo) no es única, depende de la configuración particular de los átomos en la superficie (J. Holzl y F.K. Schulte, Springer Tracts Mod. Phys. 85 (1979)).
- 4.6-J. Østgaard Olsen y N. Andersen, J. Phys. B 10 101 (1977);

N. Andersen y J. Østgaard Olsen, J. Phys. B 10 L719 (1977).

4.7-Segun Melhorn, en sus notas de clases dadas en la Universidad de Aarhus (Dinamarca), los estados autoionizantes son estados cuasidiscretos de un átomo neutro inmersos en el continuo del siguiente estado de carga. A los estados cuasidiscretos de un átomo ionizado en capa interna, se los llama estados Auger. Así, tomando como ejemplo un átomo de Ne, el estado $K2s^22p^43s^2$ sería un estado autoionizante, y el estado $K2s2p^6$ sería un estado Auger. En general esta diferenciación es irrelevante y se usa la denominación común de estados Auger.

4.8-A.K. Edwards y M.E. Rudd, Phys. Rev. 170 140 (1968); A.K. Edwards, tesis presentada a la Universidad de Nebraska, Lincoln, Nebraska, U.S.A. (1967).

4.9-W. Heiland y E. Taglauer, Nucl. Instrum. Meth. 132 535 (1976).

4.10-U. Fano y W. Lichten, Phys. Rev. Lett. 14 627 (1965); M. Barat y W. Lichten, Phys. Rev. A 6 211 (1972). Este modelo también describe correctamente la excitación de los electrones de las capas externas de los átomos de gases nobles, que es nuestro caso.

4.11-H.D. Hagstrum, en *Inelastic Ion-Surface Collisions*, ed. N.H. Tolk, J.C. Tully, W. Heiland, y C.W. White, Academic Press, New York (1976).

4.12-Capa más externa de átomos del sólido.

4.13-N. Stolterfoht, en *Structure and Collisions of Ions and*

- Atoms, ed. I.A. Sellin, Springer, Berlin (1978).
- 4.14-J. Østgaard Olsen, T. Andersen, M. Barat, Ch. Courbin-Gaussorgues, V. Sidis, J. Pommier, J. Agusti, N. Andersen, and A. Russek, Phys. Rev. A 19 1457 (1979).
- 4.15-J.K. Nørskov y B.I. Lundqvist, Phys. Rev. B 19 5661 (1979); R. Brako y D.M. Newns, Vacuum 32 39 (1982).
- 4.16-M.L. Yu y N.D. Lang, Phys. Rev. Lett. 50 127 (1983).
- 4.17-Al aumentar Z_2 , los niveles electrónicos del átomo unido se vuelven más ligados, y los cruces de curvas de energía se corren hacia menores distancias internucleares.
- 4.18-P. Varga, W. Hofer, y H. Winter, Surf. Sci. 117 142 (1982).
- 4.19-En esta transición jugarían un papel importante los electrones del sólido excitados apenas arriba del nivel de Fermi. La excitación de pares electrón-agujero por átomos incidentes ha sido tratada por muchos autores; en nuestro rango de energías ha sido discutida por H.D. Hagstrum, Y. Takeishi, y D.D. Pretzer, Phys. Rev. 139 A256 (1965), y Z. Kirson, R.B. Gerber, y A. Nitzan, Surf. Sci. 124 279 (1983).
- 4.20-J.C. Brenot, D. Dhucq, J.P. Gauyacq, J. Pommier, V. Sidis, M. Barat, y E. Pollack, Phys. Rev. A 11 1245 (1975).
- 4.21-K. Jørgensen, N. Andersen, y J. Østgaard Olsen, J. Phys. B 11 3951 (1978).
- 4.22-S. Kita, M. Izawa, y H. Inouye, J. Phys. B 16 L499 (1983).
- 4.23-V.V. Afrosimov, Y.S. Gordeev, y V.M. Lavrov, Sov. Phys. JETP 35 34 (1972).
- 4.24-J.S. Briggs, Rep. Progr. Phys. 39 (1976).

- 4.25-V. Sidis, N. Stolterfoth, y M. Barat, *J. Phys. B* 10 2815 (1977).
- 4.26-En este último caso la estimación se realiza usando un potencial de interacción de Thomas-Fermi, y considerando una probabilidad de excitación de tipo escalón: 1 si se alcanza una distancia internuclear menor que 0.6 y 0 en caso contrario (Q.C. Kessel, en *Case Studies in Atomic Collisions Physics* vol. 1, ed. E.W. Mc Daniel y M.R.C. Mc Dowell, North Holland, Amsterdam (1969)).
- 4.27-J.F. Hennequin, P. Joyes, y R. Castaign, *Comp. Rend.* 265B, 312 (1967).
- 4.28-J.T. Grant, M.P. Hooker, R.W. Springer, y T.W. Haas, *J. Vac. Sci. Technol.* 12 481 (1975).
- 4.29-K. Wittmaack, *Surf. Sci.* 85 69 (1979).
- 4.30-W.A. Metz, K.O. Legg, y E.W. Thomas, *J. Appl. Phys.* 51 2888 (1980).
- 4.31-R. Baragiola, en *Inelastic Particle-Surface Collisions*, ed. E. Taglauer y W. Heiland, Springer-Verlag, Berlin (1981).
- 4.32-R. Baragiola, E. Alonso, y H. Raiti, *Phys. Rev. A* 25 1969 (1982).
- 4.33-C. Benazeth, N. Benazeth, y L. Viel, *Surf. Sci.* 78 625 (1978).
- 4.34-F. Louchet, L. Viel, C. Benazeth, B. Fagot, y N. Colombie, *Rad. Effects* 14 123 (1972).
- 4.35-J.J. Vrakking y A. Kroes, *Surf. Sci.* 84 153 (1979).
- 4.36-C. Benazeth, L. Viel, y N. Colombie, *Comp. Rend.* 276B 863

- (1973).
- 4.37-En particular, nuestro experimento no resuelve los dos picos a que dan lugar los agujeros $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ en el estado inicial (separación en energía menor que 0.5 eV).
- 4.38-L. Viel, C. Benazeth, y N. Benazeth, Surf. Sci. 54 635 (1976).
- 4.39-K.O. Legg, W.A. Metz, y E.W. Thomas, J. Appl. Phys. 51 4437 (1980).
- 4.40-Los espectros en forma derivada, $dN(E)/dE$, se obtienen modulando las tensiones aplicadas al analizador de electrones.
- 4.41-Estos pueden ser proyectiles reflejados o átomos que estaban en el substrato y escaparon durante la cascada de colisiones.
- 4.42-P. Viaris de Lesegno y J.F. Hennequin, Surf. Sci. 103 257 (1981).
- 4.43-En realidad la dependencia debería ser lineal con la concentración de átomos de K. Nosotros hacemos la aproximación que esto es equivalente a linealidad con la dosis de implantación.

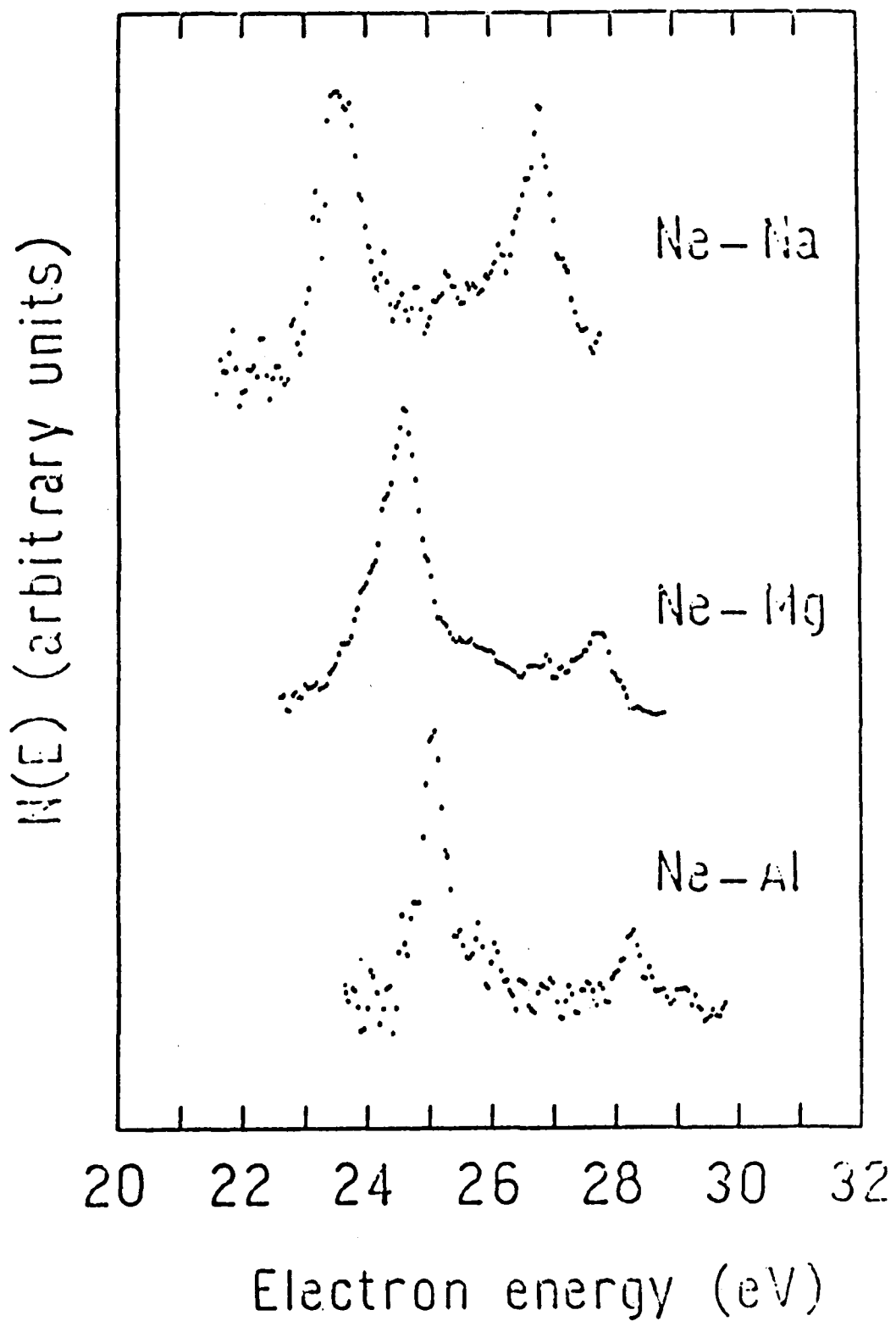


FIG. 26. Espectros de energía de electrones emitidos durante el bombardeo de superficies de Na, Mg, y Al con iones Ne^+ de 1 keV. Las energías de los electrones están referidas a los niveles de Fermi de los blancos.

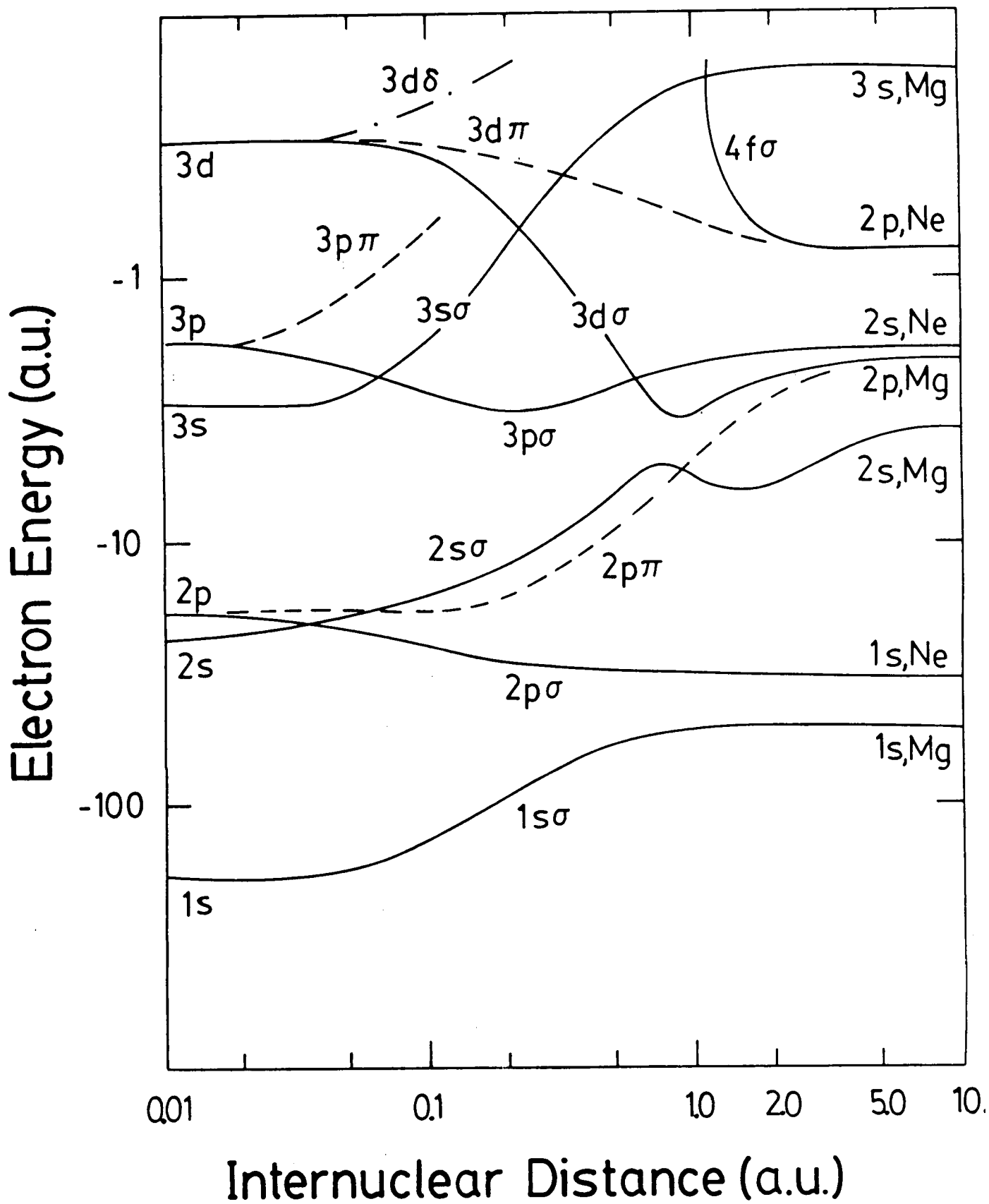


FIG. 27. Diagrama de correlación *diabático* para el sistema Ne-Mg, estimado del diagrama del sistema Ne-Ne⁴⁻¹³.

TABLA II

Corrimientos del pico principal en los espectros de la fig. 26 y diferencias en las funciones trabajo de los blancos.

blanco	E^{AUG} (eV)	ϕ_t (eV)	ΔE^{AUG} (eV)	$\Delta \phi_t$ (eV)
Na	23.60	2.70		
Mg	24.60	3.70	1.00	1.00
Al	25.05	4.25	0.45	0.55

TABLA III

Estados autoionizantes del Ne observados en colisiones en fase gaseosa (ref. 4.6). Todos los estados tienen un carozo $K2s^22p^4$; las transiciones se producen al estado fundamental del ión Ne^+ : $K2s^22p^5$.

pico	energía cinét. del electrón (eV)	estado	energía de excitación (eV)	energía de ionización (eV)
a	20.35	$(^3P)3s^2(^1S) ^3P$	41.95	6.90
b	22.90	$(^3P)3s3p(^3P) ^3D, ^3P$	44.50	4.35
c	23.55	$(^1D)3s^2(^1S) ^1D$	45.15	7.00
d	24.05	$(^3P)3s3p(^1P) ^3P, ^3D$	45.65	3.20
	25.25	$(^3P)3s3d$	46.80	2.00
e	25.50	$(^3P)3s4s(^3S) ^1P$	47.10	1.75
f	25.65	$(^1D)3s3p(^3P) ^3F$	47.25	4.90
g	25.95	$(^1D)3s3p(^3P) ^3P, ^3D$	47.55	4.60
h	26.10	$(^3P)3s3d(^3D) ^1D, ^1F, ^1P$	47.70	1.15
	26.40	$(^3P)3p^2(^3P) ^3D, ^3P$	47.95	4.15
i	26.70	$(^3P)3p^2(^3P) ^1D, ^1P, (^1S)$	48.30	3.85
j	27.30	$(^1D)3s3p(^1P) ^1F, ^1P, ^1D$	48.90	3.25
		$(^1S)3s^2 ^1S$		7.00
k	28.40	$(^1D)3s3d(^1D)$	50.00	2.15
l	28.85	$(^1D)3s3d(^3D)$	50.45	1.70
m	29.45		51.05	
n	29.65		51.25	
o	30.10		51.70	

E. CONCLUSIONES

Lo expuesto en las secciones precedentes nos permite establecer las siguientes conclusiones:

- (1) Durante el bombardeo de superficies de Na, Mg, Al, y Si con iones Ne^+ de baja energía, se produce emisión Auger del neón. La misma se compone de dos picos cuya forma e intensidad varía con la energía del Ne^+ y con la orientación de las muestras respecto del cañón de iones y del analizador de electrones.
- (1') Estos picos corresponden a la autoionización en el vacío de átomos de Ne en los estados $2s^2 2p^4 3s^2 \ ^3P$ y 1D . El proceso de colisión comprende tres etapas: (i) neutralización Auger del ion Ne^+ incidente, (ii) colisión violenta del Ne con un átomo blanco en la superficie, en la que se produce la excitación de dos electrones 2p del Ne y la reflexión del mismo, y (iii) intercambio de electrones entre el Ne reflejado y la superficie que finaliza en la formación de los estados autoionizantes.
- (2) No se observa emisión del proyectil durante el bombardeo de:
(i) superficies de K, V, y Ni con iones Ar^+ ; (ii) superficies de Zr con iones Kr^+ ; ni (iii) superficies de Cs con iones Xe^+ . Tampoco se observa emisión Auger del He cuando se bombardean superficies de Li y Be con iones He^+ .
- (3) Durante el bombardeo de superficies de Na, Mg, y Al con iones de gases nobles de baja energía, se produce emisión

Auger de átomos del blanco. La misma se compone de picos angostos (ancho a mitad de altura ~ 1 eV) superpuestos sobre una estructura ancha. A diferencia de esta estructura ancha que no se altera, los picos se ensanchan asimétricamente al aumentar la energía de los proyectiles, y se corren en energía al cambiar la función trabajo de la superficie.

(3') La estructura ancha corresponde a transiciones Auger en el interior del sólido, en átomos con una vacancia 2p, con la participación de dos electrones de la banda de valencia. Los picos angostos corresponden a transiciones Auger en el vacío, en átomos con una vacancia 2p que han escapado del sólido durante la cascada de colisiones.

(4) Durante el bombardeo de diferentes substratos implantados con K, con iones Ar^+ y K^+ de baja energía, se produce emisión Auger de átomos de K. La misma se compone de un pico angosto (ancho a mitad de altura de ~ 1 eV) superpuesto sobre una estructura ancha.

(4') La estructura ancha corresponde a transiciones Auger en el interior del sólido, en átomos de K con una vacancia 3p, en la que participan dos electrones de la banda de valencia. El pico angosto corresponde a la autoionización en el vacío de átomos de K en el estado $KL3s^23p^14s^2$ ($2p$).

Estas conclusiones de nuestro trabajo, referidas a un número limitado de experimentos, se basan en discusiones que contienen la mayoría de los conceptos físicos relevantes en los procesos Auger que ocurren en las colisiones ión-superficie.

Estas discusiones, además de arrojar luz sobre el tema principal de nuestras investigaciones, proveen de argumentos aplicables a observaciones de otros procesos de transferencia electrónica entre iones lentos y superficies, como la neutralización de iones y la emisión de iones y electrones secundarios.

