Publ. V Reunió Espanyola del Buit i les seves Aplicacions (Barcelona 1979)

ANÀLISI DE SUPERFÍCIES MITJANÇANT L'EFECTE MÖSSBAUER

J. PARELLADA i F. SALVAT

Departament d'Optica. Facultat de Física.
Universitat de Barcelona. Diagonal 645, Barcelona-28

L'espectre Mössbauer es pot obtenir detectant els electrons originats al material difusor per la desexcitació dels nuclis ressonants. Degut a les pèrdues, tant en nombre com en energia, que experimenten els electrons en travessar el material, aquests transmeten informació referent a làmines d'absorbent situades a diferents profunditats sota la superfície. La tècnica integral permet de determinar els gruixos de les làmines de distints materials que constitueixen la capa superficial mentre que la tècnica diferencial permet de separar la contribució a l'efecte deguda a làmines de gruixària i profunditat definides. Aquest tipus d'espectroscopia resulta de gran utilitat per a l'anàlisi de capes superficials.

1. INTRODUCCIÓ

A les darreries de la dècada dels seixanta Bonchev et al. 1) i Swanson i Spijkerman 2) mostraren que els electrons emesos en la desexcitació nuclear via conversió interna (CI) es podrien utilitzar per a l'estudi de la capa superficial de l'absorbent Mössbauer. El mètode, ara conegut com espectroscopia Mössbauer per reemissió electrònica (EMRE), consisteix en detectar les excitacions ressonants en l'absorbent per mitjà dels electrons de CI i Auger que emergeixen per la superfície de la mostra.

Degut a les pèrdues d'energia sofertes pels electrons en travessar el material, és possible d'obtenir informació referent a làmines de gruix i profunditat definits. Aquesta possibilitat fa de la EMRE una eina amb àmplies perspectives en àrees de treball tals com oxidació, corrosió, implantació de ions i control de làmines primes.

En general la tècnica experimental es simple. El problema principal consisteix en desenvolupar mètodes eficaços que permetin la interpretació quantitativa dels espectres experimentals. En qualsevol cas és necessari de relacionar l'atenuació dels electrons, tant en nombre com en energia, amb el gruix de material travessat. El tema de la atenuació de feixos electrònics per materials sòlids ha estat tractat teòricament per un gran nombre d'autors. A Knop i Paul 3) es dona una àmplia bibliografia. Malauradament, per a electrons de baixa energia (diguem per sota de 10 keV) no es disposa d'una teoria completa, i és necessari d'utilitzar aproximacions teòriques o mètodes empirics. Huffman 4) mostra que es pot adoptar una llei d'atenua-

ció de tipus exponencial si es detecten essencialment tots els electrons que abandonen la superfície de la mostra sense separar-los en energies (EMRE integral). Si a l'espectròmetre es fixa un determinat rang d'energies (EMRE diferencial), la tècnica de convolució de Bäverstam et al. 5) permet d'obtenir les 'funcions de pes' i amb elles calcular l'espectre 'diferencial' degut a cada làmina de material.

2. TEORIA

L'espectre Mössbauer es deu als electrons emesos a la mostra des de diferents profunditats. A la pràctica l'espectre ressonant es troba superposat a un fons no ressonant causat per electrons resultants d'efecte fotoelèctric i Compton. El nombre total de comptes al canal n, $N_t(n)$, es pot escriure

$$N_t(n) = N_f + N_r(n) \qquad (1)$$

on N_f és el nombre de comptes degut al fons (lluny de la ressonancia) i $N_r(n)$ la contribució deguda a efecte ressonant quan la velocitat relativa v és la corresponent al canal n.

En cada desexcitació nuclear s'emeten electrons d'energies (discretes) $e_1, e_2, \ldots, e_m$ amb probabilitats $w_1, w_2, \ldots, w_m$ respectivament com a resultat del procés de CI a les diferents capes atòmiques i de la corresponent cascada Auger. Sigui $p(e_i,x,e)$ la probabilitat que un electró generat amb energia e_i a profunditat x emergeixi a la superfície amb energia e. El nombre total d'electrons ressonants que travessen la superfície amb energia e, quan la velocitat relativa es v, és proporcional a

$$\int_0^X P(e,x)\left[\int_0^\infty I_v(E,x)\ \mu_r(E)\ dE\right] dx \qquad (2)$$

on

$$P(e,x) = \sum_{i=1}^{m} w_i\ p(e_i,x,e) \qquad (3)$$

és la probabilitat d'obtenir un electró d'energia e com a resultat d'una desexcitació a profunditat x, $I_v(E,x)$ és la intensitat de radiació gamma ressonant incident a profunditat x amb energia E, $\mu_r(E)$ és el coeficient d'absorció ressonant i X es el gruix de la mostra. En general el recorregut màxim dels electrons de CI, R_c, es petit (de l'ordre de 2500 Å per al ^{57}Fe), per tant, si es treballa amb absorbents gruixuts, cal només integrar fins a R_c.

2a. EMRE INTEGRAL

Si es detecten simultàniament tots els electrons que travessen la superfície (amb qualsevol energia), es pot representar l'atenuació per mitjà d'una senzilla llei exponencial

$$p(e_i,x) = \exp\left[-\eta(e_i)\ x\right] \qquad (4)$$

on $\eta(e_i)$ és el coeficient d'atenuació per a electrons d'energia e_i. Per a determinar $\eta(e)$ s'utilitza l'equació empírica de Cosslett-Thomas 6):

$$\eta(e) = 1.4\ 10^2\ \rho\ e^{-3/2}\quad (\mathring{A}^{-1}) \tag{5}$$

essent ρ la densitat del material i e l'energia de l'electró (en g/cm^3 i eV respectivament).

Per a absorbents multilaminars aquesta aproximació permet de calcular el percentatge d'àrea sota la curva espectral degut a cada làmina en funció dels gruixos de cada una d'elles 4). Imposant que aquests percentatges coincideixin amb els calculats sobre l'espectre experimental ajustat, és possible d'obtenir el gruix de cada làmina solucionant un sistema (no lineal) amb tantes equacions com làmines.

Huffman 4) desenvolupa els càlculs teòrics de manera analítica, això l'obliga a considerar una única amplada de línia. Aquesta simplificació resulta massa restrictiva si es pretén una teoria suficientment general. A més la llei d'atenuació exponencial (4) és només aplicable a absorbents prims ja que suposa un recorregut màxim infinit per a electrons de qualsevol energia. Actualment estem desenvolupant un mètode numèric utilitzant una llei d'atenuació més realista. El tractament numèric permet, a més a més, d'incloure diverses amplades de línia evitant la restricció de Huffman.

2b. EMRE DIFERENCIAL

Si a l'espectròmetre seleccionem energies en un interval adequat és possible de detectar pràcticament només electrons de CI a la capa K, ja que, en general, els originats per altres mecanismes o son numèricament despreciables o presenten energies molt diferents. Si seleccionem una determinada energia e, el nombre de comptes al canal n degudes a efecte ressonant ve donat per

$$N\ (e,n) = \int_0^X w^e(x)\ N(e,n,x)\ dx \tag{6}$$

on $N(e,n,x)$ és el nombre d'electrons emesos a profunditat x i $w^e(x)$ es la funció de pes definida per

$$w^e(x) = p(e_K,x,e)\ \frac{I(x)}{I_o} \tag{7}$$

essent $p(e_K,x,e)$ la probabilitat de detectar un electró de CI a la capa K generat a profunditat x, $I(x)$ la intensitat de radiació gamma ressonant que incideix a aquesta profunditat i $I_o=I(x=0)$.

Per a l'anàlisi dels espectres experimentals és essencial el coneixement de la funció de pes $w^e(x)$. Fins ara el mètode més potent de que es disposa per a determinar aquestes funcions és la tècnica de convolució de Bäverstam et al. 5). A la pràctica l'absorbent hom el suposa constituït per N_1 làmines del mateix gruix i la integral (6) s'aproxima per mitjà d'una suma. Els paràmetres que defineixen l'espectre degut a cada làmina, $N(e,n,x)$, s'ajusten mitjançant un complex tractament numèric de manera que reprodueixin el més exactament possible una sèrie d'espectres experimentals obtinguts per a diferents energies. El problema principal es redueix aquí al tractament numèric, ja que la tècnica de convolució proporciona resultats essencialment exactes.

3. APLICACIONS

La tècnica integral és d'utilitat quan s'intenta determinar les gruixàries, relatives o absolutes, de les diferents làmines suposades uniformes, que constitueixen la capa superficial de la mostra. En general caldrà conèixer la composició de cada làmina i l'ordre en el qual estan situades. Fonamentalment aquest mètode ha estat utilitzat per a l'estudi de capes d'òxid sobre substrat metal·lic. El tractament de Huffman permet d'obtenir les gruixàries de les diferents làmines amb un error que dependrà de l'exactitud amb què es coneguin els coeficients d'absorció i atenuació per a cada constituent.

Tot i que la EMRE diferencial ofereix una més àmplia varietat d'aplicacions, el mètode de convolució, essencialment empíric, es massa complicat per a fins pràctics. Bonchev et al. 7) donen una sèrie de nomogrames que, en condicions molt restrictives, permeten d'obtenir les funcions de pes i simplificar notablement el mètode de Bäverstam. Les tècniques diferencials resulten particularment adequades per a l'estudi d'implantació de ions i el control de làmines primes. Amb unes bones funcions de pes són capaces de separar espectres parcials deguts a làmines d'unes poques desenes d'Å (al voltant de 50 Å en ^{57}Fe) situades a profunditats menors que el recorregut màxim dels electrons de CI a la capa K.

REFERÈNCIES

1) Zv. Bonchev, A. Jordanov i A. Minkova, Nuc. Inst. and Meth. 70 (1969)36

2) K. R. Swanson i J. J. Spijkerman, J. Appl. Phys. 41(1970)3155

3) G. Knop i W. Paul a 'Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy' (North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1965) ed. per K. Siegbahn

4) G. P. Huffman, Nuc. Inst. and Meth. 137(1976)267

5) U. Bäverstam, T. Ekdahl, Ch. Bohm, B. Ringström, V. Stefánsson i D. Liljequist, Nuc. Inst. and Meth. 115(1974)373

6) V. E. Cosslett i R. N. Thomas, Br. J. Appl. Phys. 15(1964)883

7) Zv. Bonchev, A. Minkova, G. Kushev i M. Grozdanov, Nuc. Inst. and Meth. 147(1977)481