

NW

AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
W BYDGOSZCZY

**Rozprawy
nr 64**

RYSZARD SIUDA

ODTWARZANIE RZECZYWISTEGO KSZTAŁTU LINII AUGERA
ZE WZBUDZANYCH ELEKTRONAMI WIDM CIAŁ STAŁYCH

Ryszard.
anie rzeczywistego

BYDGOSZCZ - 1995

AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
W BYDGOSZCZY

Rozprawy
nr 64

RYSZARD SIUDA

ODTWARZANIE RZECZYWISTEGO KSZTAŁTU LINII AUGERA
ZE WZBUDZANYCH ELEKTRONAMI WIDM CIAŁ STAŁYCH

Biblioteka Główna ATR w Bydgoszczy



00000008311

BYDGOSZCZ - 1995

PRZEWODNICZĄCY KOMITETU REDAKCYJNEGO
prof. dr hab. Ojcumiła Stefaniak

OPINIODAWCY

prof. zw. dr hab. Stanisław Łęgowski
dr hab. inż. Walerian Arabczyk, prof. Politechniki Szczecińskiej

REDAKTOR NAUKOWY

doc. dr Mikołaj Rozwadowski

OPRACOWANIE REDAKCYJNE I TECHNICZNE

mgr Joanna Ekstowicz-Mąka, Zbigniew Gackowski



Wydano za zgodą Rektora
Akademii Techniczno-Rolniczej
w Bydgoszczy

7-95

ISSN 0209-0597

WYDAWNICTWO UCZELNIANE
AKADEMII TECHNICZNO-ROLNICZEJ W BYDGOSZCZY

Wyd. I. Nakład 150 egz. Ark. aut. 5.5. Ark. druk. 6,0. Papier kl.III.

Oddano do druku w październiku 1995 r. Druk ukończono w październiku 1995 r.

MEN

Zakład Poligraficzny Kubik & Krause, 85-184 Bydgoszcz, ul. Cmentarna 84, tel. 719-546

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP	5
2. WIDMO EMITOWANE	10
2.1. Podstawowe składniki widma	10
2.1.1. Linia Augera	11
2.1.1.1. Energia linii	12
2.1.1.2. Kształt linii	14
2.1.1.2.1. Struktura główna	15
2.1.1.2.1.1. Aspekty teoretyczne	15
2.1.1.2.1.2. Ewidencja doświadczalna	17
2.1.1.2.2. Struktury dodatkowe	25
2.1.1.3. Efekt wypadkowy	26
2.1.2. Cień linii	27
2.1.3. Tło	29
2.2. Opisowy model widma	31
3. EFEKTY APARATUROWE	32
3.1. Układ detekcji-rejestracji	32
3.1.1. Analizator	32
3.1.2. Detekcja modulacyjna	40
3.1.3. Detektor	42
3.1.4. Zasilacz analizatora	44
3.2. Ogólna odpowiedź układu detekcji-rejestracji	48
4. ODTWARZANIE RZECZYWISTEGO KSZTAŁTU LINII	50
4.1. Odejmowanie tła	51
4.1.1. Rzeczywisty a obserwowany kształt tła	51
4.1.2. Widmo pojedyncze	52
4.1.3. Seria widm	54
4.2. Wygładzanie widma	58
4.3. Linia wypadkowa	64
4.3.1. Usuwanie efektów aparaturowych	65
4.3.2. Usuwanie cienia linii	66
4.4. Składowe linii wypadkowej	68
5. PODSUMOWANIE	75
6. DODATEK	78
6.1. Analiza głównych składowych	79
6.2. Analiza czynnikowa	81
LITERATURA	84
STRESZCZENIA	92

1. WSTĘP

W latach sześćdziesiątych nastąpił przełom w technologii wytwarzania wysokiej próżni. Miarą tego przełomu może być zmiana standardu wysokiej próżni, który przesunął się z zakresu 10^{-8} Tr (10^{-6} Pa) do 10^{-10} Tr (10^{-8} Pa). Zaowocowało to szybkim rozwojem fizycznych metod badania powierzchni ciała stałego, a w konsekwencji - powstaniem obszernej obecnie dziedziny badań zwanej nauką o powierzchni.

Jedną z metod badawczych stosowanych w tej dziedzinie jest spektroskopia elektronów Augera (Auger Electron Spectroscopy - AES). AES ma szereg zalet, jak zadowalająca czułość detekcji (rzędu 0.01 warstwy atomowej), jest istotnie techniką powierzchniową (dostarcza informacji o składzie chemicznym kilku zewnętrznych monowarstw), a spektrometry elektronów Augera, w porównaniu z instrumentami używanymi w innych technikach badawczych, są tańsze. Ostatnia zaleta odnosi się do wersji AES, w której do wzbudzenia używa się wiązek elektronów, ponieważ wiązki o pożądanym parametrach (średnica, energia i gęstość prądu) stosunkowo łatwo uzyskuje się z dział elektronowych o standardowej konstrukcji. Toteż w końcu lat 60-tych rozpoczął się szybki rozwój AES.

Początkowe wyniki otrzymywane za pomocą AES miały charakter jakościowy lub, w najlepszym razie, półilościowy. Typowe błędy analizy ilościowej szacowano na ok. 20-30 %, ale nierzadkie były przypadki, gdy błędy tę wartość znacznie przekraczały. Co więcej, dopiero na początku lat 80-tych odkryto, że w istocie sytuacja jest jeszcze gorsza [1,2]. Skoordynowana i szeroko zakrojona procedura porównywania wyników, uzyskanych dla tych samych próbek (czyste Cu, Ag i Au) za pomocą różnych spektrometrów, w różnych laboratoriach, w kilku krajach wykazała rozrzut wyników tak znaczny, iż do sporządzenia statystyki konieczne było użycie skali logarytmicznej. W tej skali średni (liczono średnią geometryczną zamiast arytmetycznej, bo jest ona lepiej przystosowana do opisu statystyki z dużymi rozrzutami) stosunek natężeń liczony dla linii Au 70 eV i 2025 eV wykazywał rozrzut o odchyleniu standardowym 356 % [2]. Późniejsze rezultaty, uzyskane przez inną grupę [3,4], dają lepszą wartość tego samego parametru, bo 192 %. Podstawowym powodem tych rozbieżności była niewystarczająca świadomość stopnia, w jakim właściwości samego spektrometru i warunki rejestracji widm mogą wpływać na kształt obserwowanego widma. Z drugiej strony, niekompletna wiedza zarówno o procesach, jak i o wartościach wielu wielkości decydujących o natężeniu linii, także wносиła błędy do wyników analizy ilościowej.

Szczególnie istotnym dla analizy ilościowej zagadnieniem jest transport elektronów - zarówno pierwotnych jak i Augera - w ciele stałym. W początkowym okresie rozwoju AES przyjmowano powszechnie, że elektrony pierwotne i wtórne zanikają wykładniczo z drogą przebywaną w materiale, a szybkość tego zaniku określają średnie drogi swobodne rozpraszania nieelastycznego. Do tego prostego opisu zachowania elektronów pierwotnych, korekcję wносиło wprowadzenie współczynnika rozpraszania wstecznego. Obecnie wiadomo, że konieczne jest

uwzględnienie także rozproszczeń elastycznych [5]. Ich wprowadzenie poprawiło znacznie dokładność wyników otrzymywanych za pomocą spektroskopii fotoelektronów (X-ray Photoelectron Spectroscopy - XPS). Jednakże w przypadku AES, oprócz transportu elektronów wtórnych (Augera), mamy dodatkowo do czynienia z transportem elektronów pierwotnych. Analityczny opis transportu elektronów pierwotnych napotyka wciąż na poważne trudności, wskutek czego często wykorzystuje się wyniki otrzymywane za pomocą symulacji metodami Monte Carlo [6].

Innym zjawiskiem, które należy brać pod uwagę przy określaniu natężeń linii Augera, jest dyfrakcja elektronów. Efekty dyfrakcyjne (Woodruff [7] proponuje właściwszą nazwę: "spójna interferencja rozproszonych składowych pola faliowego") dla elektronów Augera obserwowano już dawno [8]. Chociaż zjawiska wywołane oddziaływaniem elektronów z siecią ciała stałego stwarzają możliwości ciekawych zastosowań [7,9], nie będą one omawiane w niniejszym opracowaniu, ponieważ nie wpływają na kształt linii, lecz na jej natężenie.

Ilościowe określenie natężeń linii Augera ma podstawowe znaczenie dla analizy składu chemicznego za pomocą AES. Jest więc zrozumiałe, że tematyka ta przyciąga najwięcej uwagi. "Analiza składu chemicznego" oznacza tutaj wyznaczanie koncentracji poszczególnych pierwiastków. Jednakże określenie samych tylko koncentracji często jest niewystarczające. W wielu przypadkach (np. utlenione powierzchnie metalu) w warstwie przypowierzchniowej można się spodziewać występowania różnych stanów chemicznych pierwiastków (np. dwutlenki, tlenki lub niestechiometryczne proporcje atomów). W takich przypadkach pełna analiza chemiczna powinna obejmować określenie liczby stanów chemicznych, w których występują pierwiastki, ich identyfikację oraz wyznaczenie względnego udziału tych stanów. Tego rodzaju informacji nie daje się uzyskać ze znajomości tylko natężeń linii. Konieczna jest w takich razach analiza zmian kształtu linii wypadkowej spowodowanych różnym udziałem kształtów specyficznych dla poszczególnych stanów chemicznych. Ta zależność kształtu linii danego pierwiastka od liczby i rodzajów stanów chemicznych, w których pierwiastek występuje, stanowi dostateczny powód dla zainteresowania zagadnieniami analizy kształtu linii Augera. Nie jest to jednak powód jedyny, ponieważ można oczekiwać, że kształty linii powinny również odzwierciedlać strukturę pasm elektronowych, gdy przynajmniej jeden z poziomów uczestniczących w procesie Augera przypada na pasmo. Można przypuszczać, że na podstawie podobnych przesłanek, już dwadzieścia lat temu, w jednym z pierwszych artykułów przeglądowych poświęconych spektroskopii elektronów Augera, Chang [10] pisał, iż w kształcie linii zawarty jest znacznie więcej informacji niż potrafimy wykorzystać. Trzy lata wcześniej Mularie i Peria [11] opublikowali pracę mającą na celu odtworzenie kształtu linii Augera z widma elektronów wtórnych emitowanych z powierzchni ciała stałego, wskutek bombardowania wiązką elektronów pierwotnych. Jest to pierwsza praca, w której uwzględniono wszystkie najistotniejsze aspekty zagadnienia i która, w związku z tym, ustaliła standard w tej dziedzinie. Od tego czasu opublikowano pewną liczbę prac, w których zajmowano się tym zagadnie-

niem lub jego poszczególnymi aspektami [12-22]. Pojawiły się także artykuły przeglądowe poświęcone tej tematyce [23-27]. Pomimo postępu, który od tamtego czasu się dokonał, cytowana opinia Changa wydaje się jednak nadal aktualna, a zagadnienie odtwarzania rzeczywistego kształtu linii Augera - ważne.

Wyodrębnić można dwa aspekty problematyki związanej z kształtem linii Augera. Pierwszy aspekt to zagadnienie teoretycznego opisu zjawisk, które można wyróżnić w samym mechanizmie przejścia Augera oraz opisu procesów, którym podlegają elektrony Augera po wyemitowaniu z atomu a przed opuszczeniem ciała stałego. Kształt linii, który wynika z przewidywań teorii, będzie nazywany kształtem (widmem) *teoretycznym*. Jednakże widma obserwuje się za pomocą spektrometru. Każdy przyrząd pomiarowy przekształca sygnał wejściowy na wyjściowy, co oznacza, że - ściśle mówiąc - obydwie sygnały zawsze się różnią. Dlatego celowe jest rozróżnienie między *rzeczywistym* kształtem linii (widma) a tym kształtem, który rejestrujemy za pomocą spektrometru. Kształt rzeczywisty będziemy nazywać także *emitowanym*, w odróżnieniu od *rejestrowanego* (lub *obserwowanego*). W sytuacji wyidealizowanej, tzn. takiej, kiedy istnieje kompletna i poprawna teoria oraz kiedy spektrometr nie wprowadza żadnych (praktycznie) zniekształceń, widma *teoretyczne*, *emitowane* i *obserwowane* powinny być identyczne. Taki stan rzeczy, w ścisłym sensie, nigdy się nie zdarza. Za różnicę między widmem teoretycznym i emitowanym (rzeczywistym) odpowiedzialny może być zarówno przybliżony charakter opisu teoretycznego, jak i niedokładne uwzględnienie zniekształceń spektrometru w procesie odtwarzania widma emitowanego z widma obserwowanego. Toteż odtwarzanie widma rzeczywistego na podstawie widma obserwowanego stanowi drugi aspekt zagadnienia kształtu linii.

Nie jest celem niniejszego opracowania wyczerpujące przedstawienie aktualnego stanu teorii kształtu linii Augera. Jednakże konieczna wydaje się prezentacja głównych zagadnień z tej dziedziny, co zawiera rozdział 2. Bardziej szczegółowe omówienie znaleźć można w literaturze cytowanej w tym rozdziale oraz w niedawno opublikowanych artykułach przeglądowych Ramakera [27] i cytowanych tam pracach. W rozdziale 2 wykazano, że pojęcie *kształt rzeczywisty linii Augera* może być nieokreślone w przypadku linii, które tworzą elektrony emitowane z ciał stałych. Stosunkowo dużo miejsca poświęcono zagadnieniu, którego - według wiedzy autora - w literaturze nie omawiano, jeśli nie liczyć prac autora. Zagadnieniem tym jest niejednoznaczność pojęcia *kształt rzeczywisty linii Augera* także w przypadku, gdy linię tworzą elektrony emitowane z atomów chemicznie czystego, jednorodnego ciała stałego. Ta niejednoznaczność jest konsekwencją złożonego charakteru linii wypadkowej, tzn. faktu, iż może być ona sumą pewnej liczby składowych, z których każda odpowiada innej wartości liczby koordynacyjnej emitujących atomów.

Zaznaczono już, że widmo obserwowane powstaje jako rezultat nałożenia właściwości spektrometru na widmo emitowane. Wskutek tego znajomość właściwości spektrometru jako całości jest konieczna, jeśli chce się poprawnie odtworzyć widmo emitowane z widma obserwowanego. Ponieważ procedura odtwarza-

nia polega na numerycznym, często wieloetapowym przetwarzaniu widma obserwowanego zarejestrowanego w postaci cyfrowej, to znajomość właściwości stosowanych operacji numerycznych może być równie ważna, jak znajomość właściwości aparatury. Oba rodzaje zagadnień omawiane są przede wszystkim w rozdziale 3. Ze względu na przejrzystość wyводу niektóre zagadnienia obróbki numerycznej przeniesiono do rozdziału 4.

Wykonując zadanie odtworzenia kształtu rzeczywistego z kształtu obserwowanego, można wyróżnić dwa warianty zadania zależnie od tego czy mamy do czynienia z pojedynczym widmem, czy też z zespołem widm rejestrowanych albo podczas jakiegoś procesu (np. podczas utleniania lub adsorpcji) albo przy zmieniających warunkach doświadczalnych (np. rejestracja widm w funkcji kąta padania wiązki pierwotnej). W przypadku zespołu widm pewne dodatkowe możliwości stwarza zastosowanie wybranych metod wielowymiarowej analizy statystycznej. Dwie spośród metod tego rodzaju są coraz szerzej stosowane w spektroskopii elektronowej. Są to: analiza głównych składowych (PCA - principal component analysis) i analiza czynnikowa (FA - factor analysis). Ponieważ możliwość rozmaitych zastosowań tych metod jest wielokrotnie przywoływana, a same metody, jak się wydaje, nie są szerzej znane, to przedstawienie ich zasad wyodrębniono w Dodatku. (Mimo że przytoczone skróty nazw metod pochodzą z angielskiego, zdecydowano się na ich używanie w niniejszym tekście, ponieważ funkcjonują one w bardzo obszernej anglojęzycznej literaturze przedmiotu.)

Rozdział 4 zawiera omówienie postępowania stosowanego do odtwarzania rzeczywistego kształtu linii. Jest on więc właściwą częścią niniejszego opracowania, zajmując przy tym mniejszą część ogólnej objętości. Proporcje takie są jednak, zdaniem autora, nieuniknione, wynikają bowiem z wielowątkowości przedmiotu niniejszego opracowania. Pominięcie zagadnień omawianych w rozdziałach wcześniejszych, musiałoby negatywnie wpłynąć na przejrzystość opracowania, natomiast ich skrócenie spowodowałoby konieczność częstszego odsyłania do literatury, co z punktu widzenia wygody Czytelnika zainteresowanego głównym przedmiotem, byłoby mniej korzystne.

Zawarte w niniejszym opracowaniu omówienie odtwarzania rzeczywistego kształtu linii nie ma charakteru zamkniętego w tym sensie, że nie podaje jakiegoś jednego przepisu na postępowanie, o którym można by powiedzieć, iż jest właściwe dla każdego przypadku. Jest tak z kilku powodów. Jednym z nich jest duża różnorodność sytuacji, w których dokonuje się odtwarzania rzeczywistego kształtu linii, wynikająca z dużej liczby rodzajów ciał, których powierzchnia może być przedmiotem zainteresowania. Widać to, kiedy wyliczy się choćby niektóre z możliwych klasyfikacji ciał stałych :

- monokrystaliczne, polikrystaliczne, amorficzne;
- ciała jednorodne, warstwy na podłożu, granice faz;
- substancje proste, związki chemiczne;
- przewodniki, półprzewodniki, izolatory.

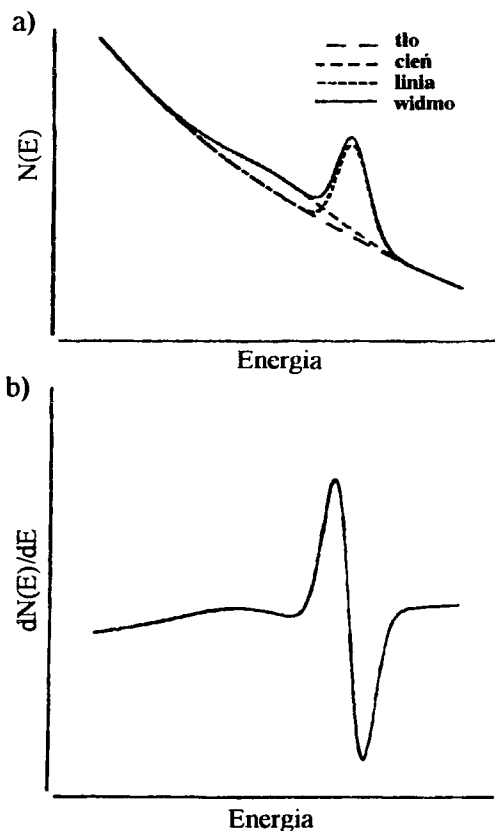
Od tego, do której grupy zalicza się badana próbka zależeć mogą zarówno szczegóły samego mechanizmu procesu Augera, jak i model linii Augera. Wybór

zaś modelu (lub klasy modeli) decyduje, co warto podkreślić, o tym, czego się poszukuje w interpretacji wyników pomiarów; ma zatem także wpływ na dobór metod analizy. Innym powodem braku uniwersalnej procedury odtwarzania rzeczywistego kształtu linii jest fakt, iż dostępne metody obróbki numerycznej stanowią dziedzinę, która podlega ciągłemu rozwojowi. Dotyczy to zarówno możliwości rachunkowych, pojemności pamięci i dostępności komputerów, jak i narzędzi matematycznych, które znajdują zastosowanie. Ten drugi aspekt dobrze ilustruje choćby zakres, w jakim do obróbki wyników pomiarów spektroskopowych włączane są dwie techniki matematyczne, mianowicie szybkie transformaty Fouriera (FFT - fast Fourier transforms) i analiza głównych składowych (PCA). Obie techniki oferują szereg cennych możliwości. O ile jednak zakres zastosowań pierwszej z nich jest obecnie raczej dobrze określony, a sama technika jest dobrze znana i szeroko stosowana, o tyle druga z nich nie jest z pewnością rozpowszechniona w takim stopniu, na jaki zasługuje. W niniejszym opracowaniu przedstawiono nie tylko standardowe zastosowania analizy głównych składowych w spektroskopii elektronów Augera, ale także starano się wskazać na możliwości innych jej zastosowań, choć zakres tych ostatnich nie jest jeszcze obecnie w pełni rozpoznany.

2. WIDMO EMITOWANE

2.1. Podstawowe składniki widma

Wiązka elektronów pierwotnych wywołuje w obszarze przypowierzchniowym ciała szereg procesów, w wyniku których z powierzchni emitowane są elektrony, tzw. wtórne, o widmie energii kinetycznej rozciągającym się od zera do wartości równej energii wiązki pierwotnej. Typowe wartości energii wiązki pierwotnej stosowane w AES to od 3000 do 5000 eV, w każdym razie nie mniejsze niż kilkaset eV. Energie kinetyczne najbardziej wydajnych linii Augera przypadają na zakres od około 50 do 1500 eV [28,29]. W związku z tym, przy i w pobliżu energii odpowiadającej jakiejś linii, występują także elektrony inne niż powstałe w wyniku przejścia Augera. W widmie można więc wyróżnić kilka składników, co pokazuje rysunek 1a.



Rys. 1.a. Składniki widma emitowanego z próbki wskutek bombardowania wiązką elektronów pierwotnych.

b. Postać różniczkowa widma, otrzymywana przy zastosowaniu detekcji modulacyjnej.

Pierwszym z tych składników jest linia Augera. Elektrony Augera emitowane z danego atomu we wnętrzu ciała stałego przebywają w tym ciele pewną drogę zanim je opuszczą. Na tej drodze mogą doznać rozproszeń zarówno elastycznych, jak i nieelastycznych. Zależnie od kąta rozproszenia, zderzenia elastyczne mogą zmieniać liczbę rejestrowanych elektronów Augera, natomiast zderzenia nieelastyczne zmniejszają dodatkowo ich energię. W rezultacie, po stronie energii niższych niż energia elektronów Augera, pojawia się dodatkowa struktura, towarzysząca kształtowi linii związanemu z tymi elektronami Augera, które nie doznały zderzeń nieelastycznych. Im dłuższa droga elektronów w ośrodku, tym większy będzie udział tej struktury. W spektroskopii fotoelektronów tę strukturę nazywa się tłem, co zostało przeniesione także do spektroskopii Augera. Powoduje to jednak pewną niejednoznaczność, ponieważ w widmach wzbudzanych elektronami, największy wkład do tła wnoszą elektrony powstające w wyniku innego mechanizmu. Z tego względu w niniejszym opracowaniu tę strukturę będziemy nazywać *cieniem*, wyraz *tło* rezerwując dla kolejnego składnika widma emitowanego. Ten składnik stanowią elektrony zarówno pierwotne, jak i wtórne, które doznały znacznych i/lub wielokrotnych strat energii. W związku z tym ich energie przypadają na cały możliwy zakres, tj. od zera do energii wiązki pierwotnej.

Najistotniejsze cechy wyodrębnionych składników widma elektronów omówione będą dokładniej w następnych podrozdziałach. Bardziej szczegółowe informacje znaleźć można w artykułach przeglądowych [30-33]. Należy jednak wspomnieć, że oprócz wymienionych elementów struktury widma, czasem pojawiają się i inne, które omawiane są w podrozdziale 2.1.1.2.2.

2.1.1. Linia Augera

Stanem początkowym układu jest obecność luki (wskutek jonizacji) w jednej z powłok rdzenia atomowego. Zachodzący następnie proces Augera jest lokalny, tzn. przestrzennie ograniczony do zjonizowanego atomu i jego najbliższego lub następnego sąsiada [30]. Zatem źródłem elektronów Augera jest atom określonego rodzaju, znajdujący się w określonym miejscu sieci danego ciała stałego.

Poziomy energetyczny tego atomu stanowią jemu właściwy *portret* energetyczny, którego szczegóły jednakże zależą od aktualnego otoczenia. Stąd podstawowa cecha spektroskopowa - energia linii - jest wielkością w pierwszym rzędzie związaną z atomem, lecz jej ostateczną wartość modyfikują wpływy otoczenia.

Inną fundamentalną cechą linii jest jej kształt, na który wpływają także właściwości otoczenia atomu. Jest tak dlatego, że zjawiska relaksacji zewnątrzatomowej zależą od reakcji elektronów walencyjnych na luki występujące w stanach początkowym i końcowym, przez co ostateczny rezultat zależy od parametrów pasm. Z tego powodu, nawet gdy żaden z poziomów biorących udział w procesie nie jest poziomem walencyjnym, szczegóły kształtu mogą być modyfikowane przez właściwości pasm. W przypadku zaś, gdy stan końcowy występuje w pasmie walencyjnym, właściwości elektronowe mogą wpływać na kształt linii

w stopniu decydującym. Obie cechy spektroskopowe linii wymagają więc przedstawienia bardziej szczegółowego.

2.1.1.1. Energia linii

Jak wspomniano, energia linii danego przejścia Augera zależy od układu poziomów energetycznych atomu i od właściwości otoczenia, a o jej wartości decyduje szereg procesów możliwych do wyróżnienia w przejściu Augera, wśród nich relaksacja wewnątrz- i zewnątrzatomowa [30,32]. Teoretyczne wyliczenia wartości wyrazów związanych ze wszystkimi zjawiskami, które można wyodrębnić w mechanizmie przejścia Augera, dają ostatecznie przewidywaną energię linii.

Często jednak stosuje się podejście bardziej empiryczne, mianowicie jako punkt wyjścia przyjmuje się wartości energii mierzone w spektroskopii fotoelektronów - XPS. Ten sposób wyznaczania energii elektronów Augera będzie przyjęty na użytek niniejszego opracowania. Omija się tutaj niektóre trudności, lecz trzeba uwzględnić podstawową różnicę pomiędzy procesem Augera i fotoelektrycznym, a mianowicie występowanie w stanie końcowym dwu luk elektronowych zamiast jednej. Zgodnie z podejściem zaprezentowanym w pracy [34], dla przejścia Augera oznaczonego symbolicznie jako (ijk), otrzymujemy następujące wyrażenie na energię kinetyczną $K(ijk)$ elektronu Augera

$$K(ijk) = \varepsilon(i) - \varepsilon(j) - \varepsilon(k) - U_{\text{eff}}(jk), \quad (2.1)$$

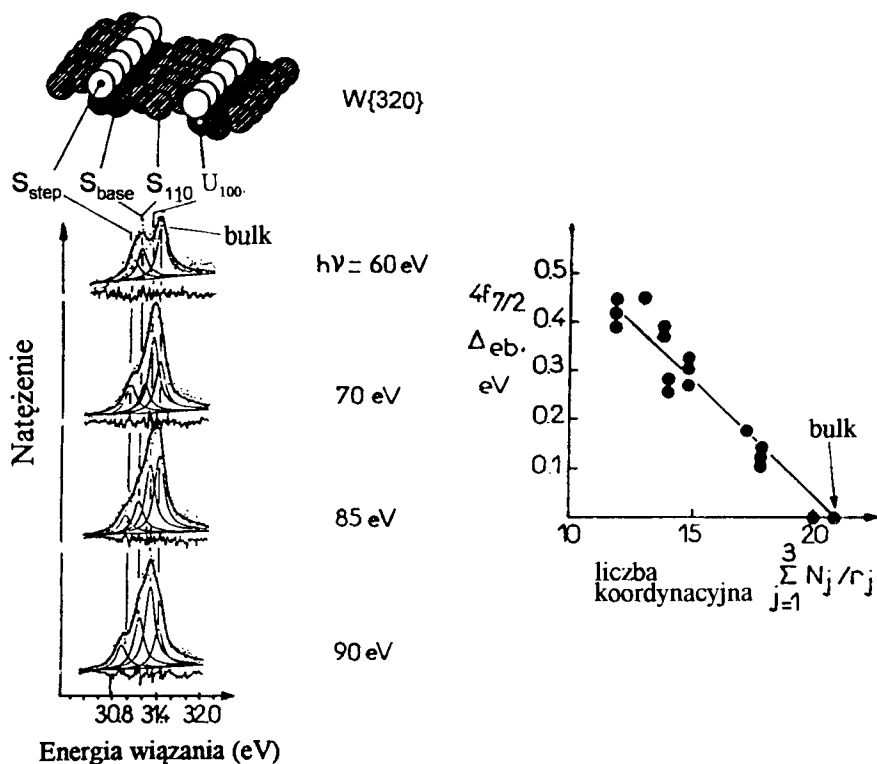
gdzie $\varepsilon(\bullet)$ oznacza energię wiązania znane z XPS, zaś $U_{\text{eff}}(jk)$ jest wyrazem uwzględniającym energię efektywnego kulombowskiego odpychania pary j-k dziur stanu końcowego. Ten wyraz przedstawić można w postaci trzech członów [35]

$$U_{\text{eff}}(jk) = F(j,k) - R_{\text{at}}(j,k) - R_{\text{exat}},$$

gdzie $F(j,k)$ związane jest z nieekranowanym kulombowskim oddziaływaniem dwu dziur stanu końcowego, $R_{\text{at}}(j,k)$ bierze pod uwagę relaksację atomową (dla izolowanego atomu, tj. reakcję zewnętrznych orbitali na lukę powstałą w wyniku jonizacji pierwotnej), zaś R_{exat} uwzględnia dodatkową relaksację zewnątrzatomową [36-38]. Wyrazy prawej strony wyrażenia (2.1) mogą podlegać wpływowi wyżej wspomnianych procesów.

Liczne są obecnie publikacje pokazujące zależność $\varepsilon(\bullet)$ od nawet tak subtelного efektu, jak wartość liczby koordynacyjnej emitującego atomu. Przejawia się to w postaci tzw. powierzchniowych przesunięć poziomów energetycznych (surface core level shifts - SCS), tj. różnic energii kinetycznej fotoelektronów emitowanych z powierzchni i wnętrza próbki. Również atomom samej powierzchni różniącym się liczbą koordynacyjną można przypisać przesunięte energetycznie składowe linii wypadkowej, co ilustruje rysunek 2 zaczerpnięty z pracy Purcell'a

i wsp. [39]. Obserwacje, jak te z rysunku 2, uzasadniają postawienie pytania o istnienie analogicznych efektów dla linii Augera [40].



Rys.2. Ilustracja wpływu liczby koordynacyjnej emitującego atomu na energię kinetyczną fotoelektronów (z [39]). Panel z lewej przedstawia kształty linii wypadkowej dla różnych energii fotonu, dla ściany W(320); rysunek z prawej przedstawia zależność wartości przesunięć energii wiązania (względem wartości dla atomów wnętrza) od liczby koordynacyjnej dla monokryształów wolframu (w podpisie rysunku zamieszczono definicję liczby koordynacyjnej, w której policzono liczby N_j najbliższych ($j = 1$), drugich najbliższych ($j = 2$) i trzecich najbliższych sąsiadów, wazone przez odległości r_j do tych sąsiadów).

Na podstawie (2.1) można oszacować różnicę energii kinetycznej elektronów Augera emitowanych z atomów tego samego rodzaju, lecz umieszczonych w różnych obszarach ciała stałego. Wyróżniając miejsca o różnych właściwościach indeksami 1 i 2, a odpowiadające im energie kinetyczne odpowiednio jako $K^{(1)}(ijk)$ i $K^{(2)}(ijk)$, możemy napisać

$$\Delta K^{(2-1)}(ijk) \equiv K^{(2)}(ijk) - K^{(1)}(ijk) = \Delta E(ijk) - \Delta R_{ex}(ijk) - \Delta U(ijk), \quad (2.2)$$

gdzie $\Delta E(ijk)$ jest sumą różnic energii poziomów energetycznych, ΔR_{ex} jest wypadkową różnicą relaksacji zewnątrzatomowych, zaś $\Delta U(jk)$ - różnicą oddziaływania dwóch dziur stanu końcowego, pomniejszoną o wyodrębniony składnik. Dla przejścia Augera typu CCC (nie uczestniczą poziomy należące do pasm) można przyjąć, że przesunięcia poziomów atomu są w przybliżeniu jednakowe [41]. Podobne założenie można także przyjąć dla $\Delta R_{ex}(\bullet)$ [42]. Przy dodatkowym założeniu, że dwie luki występujące w stanie końcowym są ekranowane tak jak jedna o podwójnym ładunku [34], otrzymuje się

$$\Delta K^{(2-1)}(ijk) = -\Delta E - 3 \Delta R_{ex} . \quad (2.3)$$

ΔE jest przesunięciem poziomów energetycznych atomów zlokalizowanych w miejscu wyróżnionym symbolicznie przez "2" w stosunku do miejsca "1" i może być zarówno dodatnie, jak i ujemne. Oznacza to, że znaki ΔE i ΔR_{ex} mogą być zarówno zgodne, jak i przeciwne. Wskutek tego możliwe jest zsumowanie się obu efektów i zmiany energii kinetycznej elektronów Augera mogą być, w związku z tym, większe niż fotoelektronów. Jednakże żadna bezpośrednia, podobna do rysunku 2, ilustracja możliwego efektu, nie jest autorowi znana.

Wśród przyczyn tego stanu rzeczy podstawową wydaje się fakt, że w AES - w przeciwieństwie do XPS - nie ma dotąd ogólnej analitycznej formuły na kształt linii. W związku z tym, nie daje się zastosować dekompozycji linii wypadkowej na jej lokalne składowe za pomocą procedur dopasowywania kształtów teoretycznych do rejestrowanych widm. Wyjątek stanowią przypadki, gdy istnieją duże przesunięcia energetyczne dla różnych stanów chemicznych atomów pierwiastka i znane są wzorce linii dla tych stanów (przez wzorzec rozumie się tutaj kształt linii odpowiadający określonej postaci chemicznej danego atomu). Jednakże i w takich przypadkach używa się metod innych, niż dopasowywanie do kształtów opisanych analitycznie, o czym będzie mowa w podrozdziale 4.4.

2.1.1.2. Kształt linii

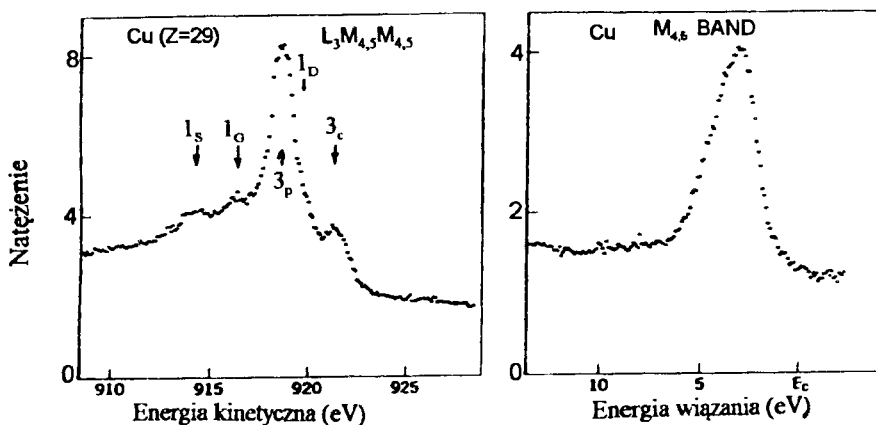
Wyżej podkreślano, że szczegóły przejścia Augera zależą od wielu parametrów zdeterminowanych zarówno przez lokalne otoczenie emitującego atomu, jak i przez nielokalne właściwości takie, jak parametry pasm elektronowych. Złożony (w konwencjonalnym obrazie - wieloetapowy) mechanizm procesu stwarza możliwości dodatkowych (w porównaniu z prostszymi procesami, jak efekt fotoelektryczny) kanałów relaksacji energii wzbudzenia pierwotnego. Skutkiem jest obecność, oprócz struktury głównej, także struktur dodatkowych, których na rysunku 1 nie pokazano. Niżej omówiona będzie najpierw główna struktura linii, a następnie funkcjonujące obecnie interpretacje obserwowanych struktur dodatkowych.

2.1.1.2.1. Struktura główna

2.1.1.2.1.1. Aspekty teoretyczne

Kształt linii Augera określają kształty funkcji gęstości stanów wszystkich poziomów uczestniczących w procesie oraz zjawiska towarzyszące, których wkład zależy od rodzaju ciała, przy czym ten ostatni czynnik może nawet mieć decydujący wpływ. Obecność luk w stanach początkowym i końcowym stawia szereg pytań, np. dotyczących modyfikowania struktury elektronowej lub odpowiedzi otoczenia na te stany. Poniżej przedstawiono poglądy na ważniejsze kwestie związane z teoretycznym kształtem linii Augera. Bardziej szczegółowe podejście i odnośniki do literatury można znaleźć w cytowanych pracach przeglądowych [27,30-32].

Jako pierwsze przybliżenie można przyjąć, że kształt linii określa wynik uzyskany z całki splotu funkcji gęstości stanów (self-convolution of density of states - SCDOS). Jednak przybliżenie to w wielu przypadkach jest drastycznie niezgodne z wynikami obserwacji. Uderzającą ilustracją stanowią tzw. atomopodobne linie Augera pewnych metali. Jednym z pierwszych przykładów cytowanych w literaturze jest linia Cu $L_3M_{4,5}M_{4,5}$, która stanowiła przez pewien czas zagadkę, ponieważ jej szerokość była wyraźnie mniejsza niż szerokość linii fotoelektronów emitowanych z pasma $M_{4,5}$ [43] (por. rys.3).



Rys.3. Zestawienie linii Augera $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ oraz fotoelektronów emitowanych z pasma $M_{4,5}$, obserwowanych dla Cu, w celu porównania ich szerokości (z [43]).

Wyjaśnienie tej zagadki stało się możliwe dopiero po uwzględnieniu mechanizmu oddziaływania luk obecnych w stanie końcowym. Okazało się, że rezultat silnie zależy od parametru, będącego stosunkiem energii efektywnego kulombowskiego oddziaływania luk stanu końcowego do szerokości pasma, w którym występują [36,37,44, 45]. W wielu ciałach stałych szerokość linii jest określona przede wszystkim przez ten parametr, zaś szerokość początkowego poziomu ener-

getycznego związana z czasem życia jonizacji pierwotnej jest nieistotna [27,30, 32]. W takich przypadkach przejście Augera można uznać za etap następujący po jonizacji pierwotnej, a kształt linii za określony przez ten późniejszy etap. Schemat jest więc dwuelektronowy.

Odpowiedni formalizm opracował Cini [36,37,45] korzystając z idei, które zawierały wcześniejsze prace Savatzky'ego [38] oraz Savatzky'ego i Lenselinka [44]. W wersji uogólnionej przez Hutsona i Ramakera [27,46], dla procesów typu CVV (do których zaliczają się niskoenergetyczne, najbardziej wydadne linie Augera ciał stałych), wyrażenie jest następujące

$$I_{\text{cvv}}(E) = B \sum_{l, l'} [P_{\text{cl}l'} R_l R_{l'} A(E + \delta_{\lambda\lambda'}, U_{\lambda\lambda'}, \rho_l, \rho_{l'})], \quad (2.4)$$

gdzie $A(\bullet)$ jest funkcją wynikającą z modelu Cini'ego-Savatzky'ego

$$A(E, U, \rho, \rho') = \frac{\rho(E) * \rho'(E)}{[1 - U I(E)]^2 + [U \pi \rho(E) * \rho'(E)]^2},$$

a $I(E)$ jest transformatą Hilberta

$$I(E) = \int \rho(E) * \rho(E') / (E - E') dE'$$

funkcji gęstości stanów, $\rho(E)$ i $\rho'(E)$ dla l i l' odpowiednio. Wyrażenie (2.4) zawiera składowe związane z możliwymi kombinacjami l, l' (np. ss, sp i pp) orbitali stanu końcowego (które mogą wykazywać przesunięcia wartości energii $\delta_{\lambda\lambda'}$) i zależy od energii oddziaływania dwóch dziur, $U_{\lambda\lambda'}$. ($U_{\lambda\lambda'}$ jest odpowiednikiem U_{eff} z równania 2.1). B jest stałą normowania, zaś $P_{\text{cl}l'}$ i R_l oznaczają odpowiednio elementy macierzowe i czynniki ekranowania dziur. Z definicji funkcji A wynika, że jeśli parametr U zmierza do zera (zaniedbywalne oddziaływanie luk w stanie końcowym), to funkcja ta redukuje się do całki splotu z funkcji gęstości stanów.

Obecność czynnika $A(\bullet)$ wnosi zależność kształtu linii Augera od efektów wieloelektronowych, a poprzez te - od parametrów pasm. Skrajne przypadki to takie, kiedy $U_{\lambda\lambda'}$ przekracza wyraźnie szerokość pasma lub kiedy jest od tej szerokości wyraźnie mniejsza. W pierwszym przypadku linia jest znacznie węższa od szerokości, której można by oczekiwać na podstawie znajomości szerokości linii fotoelektronów dla poszczególnych poziomów uczestniczących w przejściu Augera. Mówimy wtedy o *atomopodobnej* linii Augera i jest to przypadek, który ilustruje rysunek 3. Porównanie szerokości linii pokazanych na tym rysunku przekonuje, że wpływ efektów wieloelektronowych może być zasadniczy. Jeśli natomiast $U_{\lambda\lambda'}$ jest od szerokości pasma mniejsza, to kształt linii Augera jest dobrze odtwarzany przez SCDOS i mówimy, że linia jest *pasmapodobna*. Oznacza to,

że kształt linii może być modyfikowany przez dowolne zjawiska zaburzające lokalną strukturę elektronową pasm. Odtwarzanie tych kształtów za pomocą modelu (2.4) daje zgodność z wynikami doświadczalnymi zazwyczaj na poziomie tylko jakościowym. Niedawno Potthoff i wsp. [47] zaproponowali formalizm trójelektronowy, w którym uwzględniono dodatkowo kulombowskie oddziaływanie między stanami w paśmie i rdzenia poprzez energię U_c oraz odpowiedź elektronów pasma na zanik jonizacji pierwotnej. W stosunku do wyników formalizmu Ciniego-Savatzky'ego uogólnienie Potthoffa i współautorów wnosi pewien wkład tylko w układach z częściowo wypełnionym pasmem.

W wielu procesach z zakresu zainteresowań fizyki powierzchni (np. adsorpcja, wzrost cienkich warstw) struktura elektronowa układu ewoluuje, wskutek czego obserwowane kształty linii także się zmieniają. Warto zwrócić uwagę na to, że ponieważ obserwuje się różnice parametrów pasm dla warstwy ściśle powierzchniowej oraz wnętrza, to można się spodziewać zróżnicowania kształtów linii związanych z tymi obszarami.

2.1.1.2.1.2. Ewidencja doświadczalna

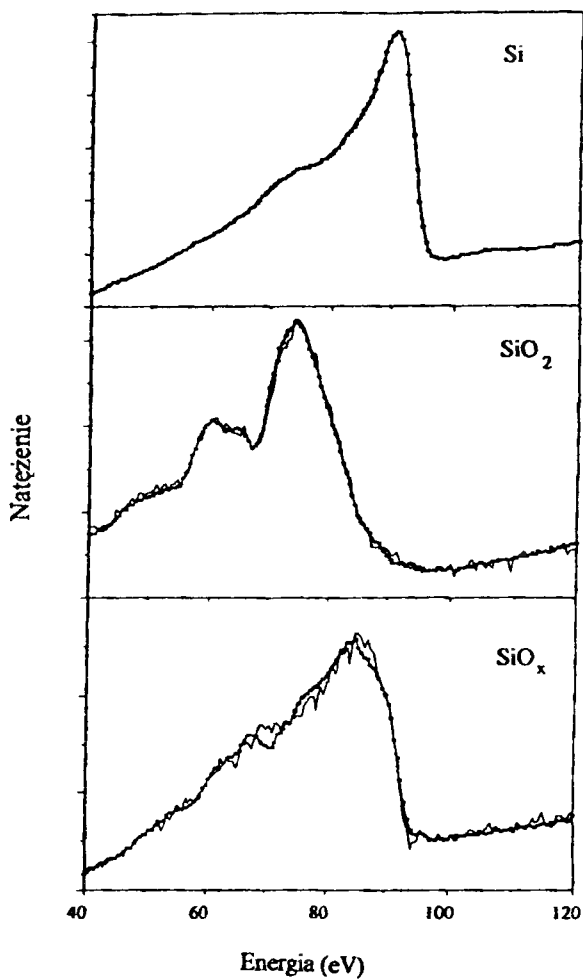
Warto ocenić, na ile istotne mogą być zmiany kształtu i/lub energii linii spowodowane efektami omawianymi w poprzednich podrozdziałach. Jak już wspomniano, największe zróżnicowanie zarówno kształtów, jak i przesunięć energetycznych obserwujemy wtedy, gdy atomy danego pierwiastka występują w różnych stanach chemicznych. Chemiczne przesunięcia energetyczne mogą przekraczać szerokość linii i mają wartości od kilku do kilkunastu eV [48,49].

Rysunek 4 przedstawia linie Si $L_{2,3}VV$, które odpowiadają atomom krzemu o różnym stopniu utlenienia [50].

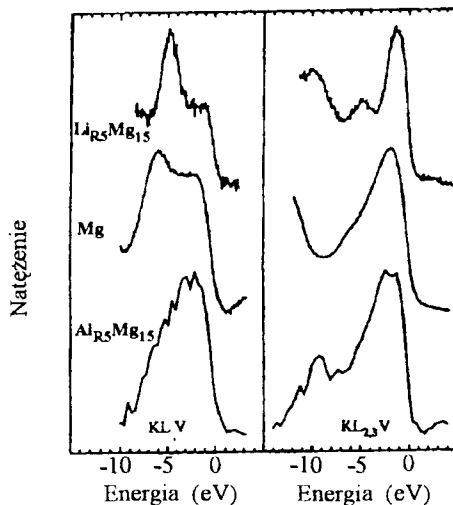
Duże różnice występują także dla stopów. Rysunek 5 ilustruje zmiany kształtu linii Mg KLV obserwowane dla atomów Mg znajdujących się w różnych otoczeniach [51].

Od dawna obserwowane są też zmiany kształtu linii Augera podczas wzrostu cienkich warstw monitorowane zarówno bezpośrednio [52-54], jak i pośrednio [55,56]. Rysunek 6 pokazuje przykład takich zmian rejestrowanych podczas wzrostu Be na W(211) [53]. Także dla układów półprzewodnikowych obserwowano zmiany linii podłoża Si(111) spowodowane naporowaniem Ge [54].

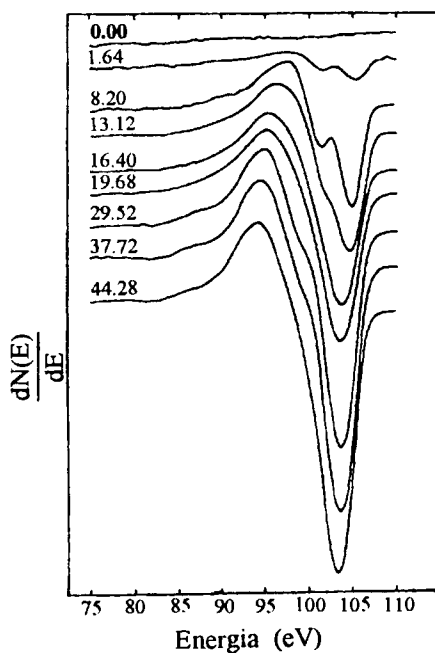
Uznać można, że efekty takie, jak przepływ ładunku, ewolucja struktury elektronowej rosnącej warstwy, a także właściwości elektronowe podłoża, znajdują odbicie w kształcie i położeniu linii Augera. Rao i wsp. [57] obserwowali systematyczne przesunięcia energetyczne linii Ni $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ oraz Cu $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ podczas wzrostu odpowiednio Ni i Cu na różnych podłożach. Obserwowane przesunięcia na określonym podłożu, można wiązać ze zmianami struktury elektronowej podczas wzrostu warstw, zaś obserwowane różnice specyficzne dla podłoża - z efektami związanym np. z różnymi zdolnościami ekranowania stanów jonizacji przez elektrony pasm w tych podłożach.



Rys. 4. Kształty i położenia energetyczne linii Augera L_{2,3}VV dla czystego Si oraz SiO₂ i SiO_x (z [50]).



Rys.5. Przykłady zależności kształtu linii Augera Mg od otoczenia atomu (z [51]). (Struktura widoczna na dolnym prawym rysunku w okolicy -9 eV jest linią fotoemisyjną Ar obecną wskutek sposobu w jaki przygotowano próbkę; widma przemieszczono pionowo, by uniknąć ich nakładania się.)

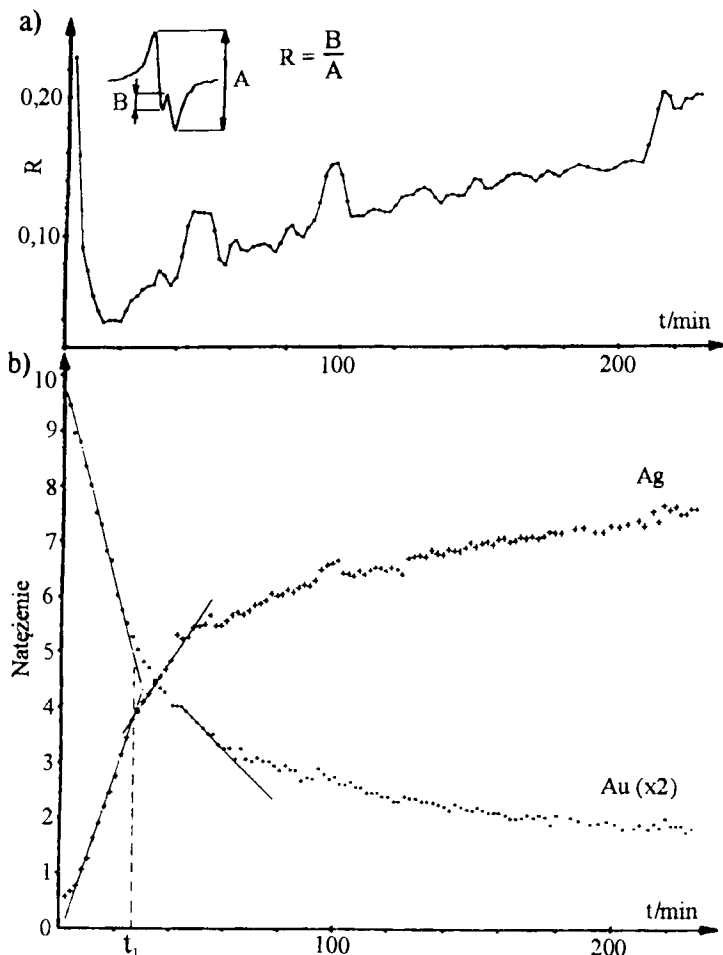


Rys.6. Zmiany kształtu różniczkowego obrazu linii Augera Be rejestrowane podczas adsorpcji Be na podłożu W(211). Przy krzywych podano wartości całkowitego pokrycia berylem (w 10^{14} atomów/cm²) (z [53]).

Przytoczone wyżej przykłady upoważniają do ogólnego stwierdzenia, że dla elektronów Augera, analogicznie jak dla fotoelektronów, istnieje doświadczalna ewidencja zależności kształtu linii od struktury elektronowej najbliższego i sąsiedniego otoczenia emitującego atomu. Nasuwa się w związku z tym pytanie, czy zmiany wartości liczby koordynacyjnej atomu mogą także spowodować przesunięcia energetyczne linii Augera, czyli rozdział linii wypadkowej na składowe, jak to ma miejsce w XPS. W przypadku przesunięć spowodowanych różnicami liczby koordynacyjnej, można oczekiwać wartości rzędu pojedynczych dziesiętnych eV (por. rys.2b i związek (2.3)). Według wiedzy autora nie ma w literaturze ilustracji takich efektów w najbardziej przekonującej postaci, tzn. w postaci rozkładu linii wypadkowej na przesunięte energetycznie składowe przypisane różnym wartościom liczby koordynacyjnej atomów. Potwierdzeniem tego stanu rzeczy jest cytat z przeglądowego artykułu Valeriego i Di Bony [69]: "Żadnych znaczących różnic energii i kształtów linii Augera rejestrowanych dla amorficznych lub krystalicznych próbek lub dla różnych ścian tego samego chemicznie czystego składnika nie publikowano". Należy jednak podkreślić, iż brak obserwacji nie musi oznaczać, że sam efekt nie występuje. Autor niniejszego opracowania ma przekonanie, iż zależność energii linii Augera od wartości liczby koordynacyjnej emitującego atomu powinna mieć miejsce, przynajmniej w niektórych przypadkach. Przekonanie to oparte jest na dwóch argumentach. Pierwszy wynika z faktu, iż nie ma żadnych powodów dla których efekt ten miałby być specyficzny dla XPS. Drugi argument wynika z własnych obserwacji autora [56], które, żeby mogły być wyjaśnione, wymagają założenia choćby częściowego wpływu wartości liczby koordynacyjnej atomów na energię emitowanych elektronów Augera. Ponieważ obserwacje te są odosobnione, to zostaną poniżej omówione bardziej szczegółowo.

Rysunek 7 przedstawia intensywności linii Augera podłoża (Au 69 eV), obserwowane łącznie ze zmianami *zakładki* obecnej w linii Ag, podczas wzrostu Ag na polikrystalicznym Au [56].

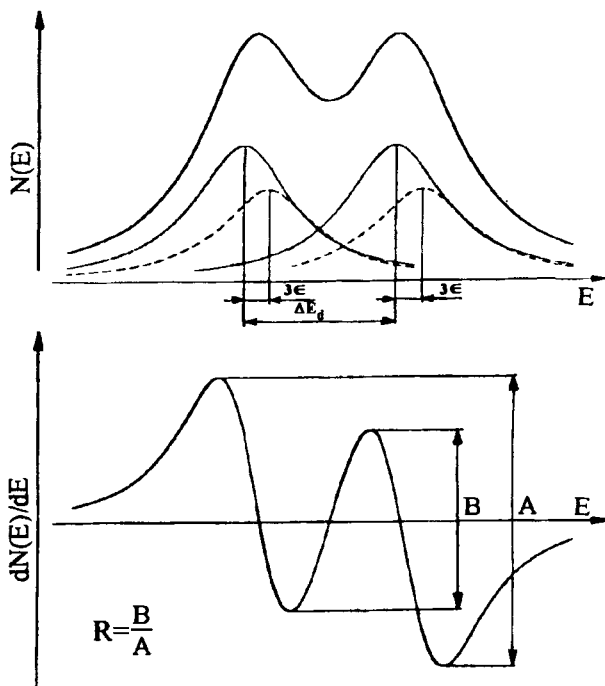
W zasadzie charakter zmian intensywności jest zdominowany przez odcinki prostoliniowe, oddzielone punktami załamań. Takie zachowanie przypisuje się mechanizmowi wzrostu warstwa-po-warstwie (inaczej Franka - Van der Merwe), a punkty załamań interpretuje się jako koniec wzrostu warstwy poprzedniej i początek następnej [58,59]. W przebiegach pokazanych na rysunku 7 obecne są jednak zaburzenia w przebiegu natężenia linii podłoża po czasie t_1 oraz w przebiegu natężenia linii warstwy około załamań. Zaburzenia pierwszego typu można przypisać, m.in., nierównościom podłoża w skali atomowej (wymieniono tę możliwość, ponieważ - o ile autorowi wiadomo - praca autora [60] jest jedyną, która zwraca uwagę na tę możliwość, podczas gdy inne możliwe przyczyny, jak np. zmiany kształtu linii czy struktury pasm elektronowych, są wymieniane powszechnie). Jeżeli spełnione są warunki dla wzrostu warstwa-po-warstwie, to obecność występów na powierzchni podłoża może spowodować efekt podobny do zaobserwowanego dla linii Au [60] dla czasów większych od t_1 , tj. odchylenie od prostej.



Rys. 7. Wykresy wysokości zakładki R w linii Ag (a) i intensywności linii Augera Ag i Au (b), obserwowane podczas wzrostu warstwy Ag na Au (z [56]).

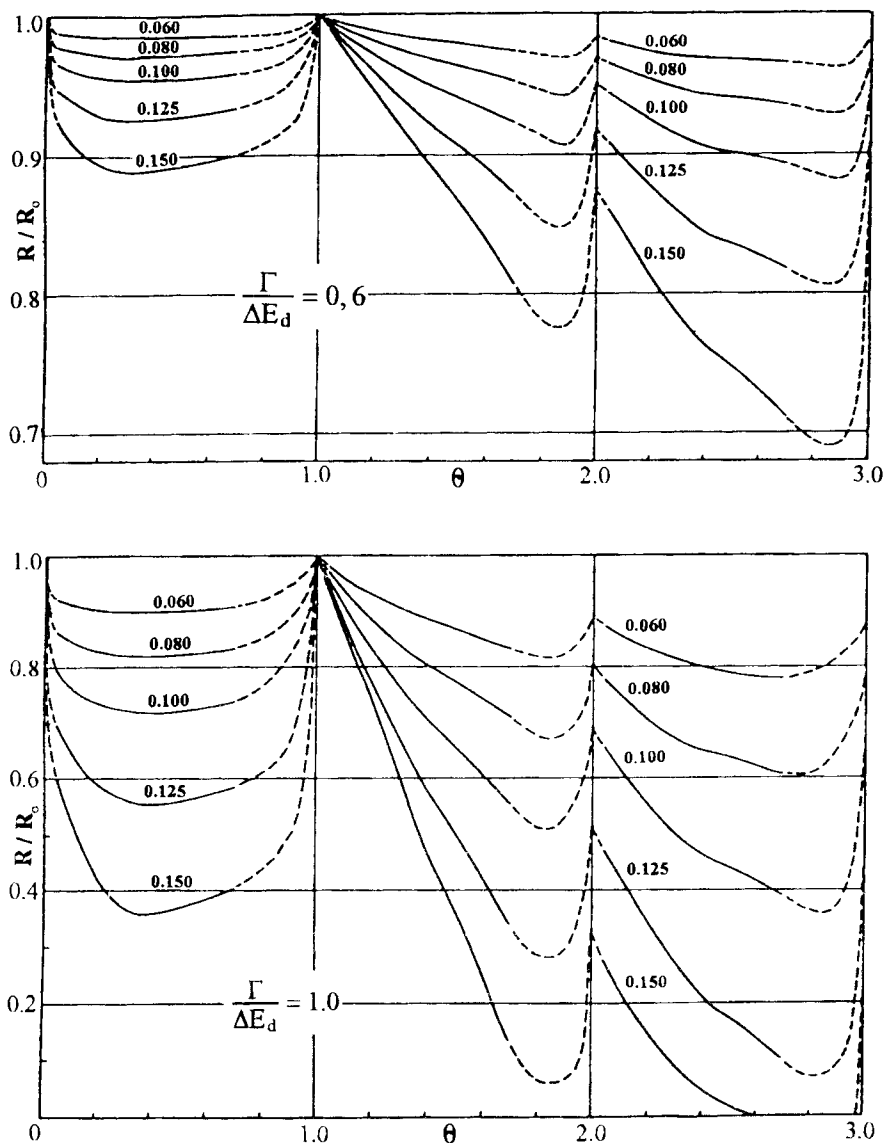
Drugi rodzaj zaburzeń można tłumaczyć bardziej jednoznacznie, gdyż koincydencja przejściowych wzrostów zarówno natężenia, jak i zakładki linii Ag (ok. 50 i ok. 95 minuty) dowodzi, iż mamy do czynienia z wyostreniem kształtu tej linii. Opis mechanizmu prowadzącego do takiego wyostrenia kształtu linii podano w [56]. Punktem wyjścia jest powyższe spostrzeżenie oraz założenie, że atomom Ag o różnych wartościach liczby koordynacyjnej odpowiadają różne wartości energii linii, przy czym różnice te są mniejsze od obserwowanej szerokości linii wypadkowej. Atomom Ag można przyporządkować pewien zakres możliwych wartości liczby koordynacyjnej. Poszczególne wartości z tego zakresu będą w czasie wzrostu warstwy Ag obsadzone przez różne liczby atomów. Fazami wzrostu, w których ten zakres jest najwęższy, są: sam początek wzrostu, kiedy to pojawiają się pojedyncze atomy Ag oraz momenty kompletowania kolej-

nych monowarstw. Teoretycznie, w przypadku idealnie gładkiego podłoża, na samym początku wzrostu i w chwili skompletowania pierwszej monowarstwy, wszystkie atomy warstwy powinny mieć tylko jedną wartość liczby koordynacyjnej i taką samą konfigurację rodzajów sąsiednich atomów. Gdy wypełnia się druga monowarstwa, wszystkie atomy w obu monowarstwach mają jednakowe liczby koordynacyjne (w obrębie monowarstwy), ale różnią się rodzajem sąsiadów w warstwie spodniej, co może powodować skutki podobne do istnienia dwóch wartości liczby koordynacyjnej. Podczas zapelniania trzeciej monowarstwy, atomy ulokowane w każdej z monowarstw mają inny rodzaj otoczenia, jeśli brać pod uwagę zarówno liczbę, jak i rodzaj sąsiadów. Pomiedzy zapelnianiem się kolejnych monowarstw, w każdej rosnącej monowarstwie mogą istnieć zarówno dwuwymiarowe wysepki, jak i zlepki mniejszej liczby atomów nie wyłączając pojedynczych. W rezultacie zakres wartości liczby koordynacyjnej obsadzonych przez atomy jest znacznie większy niż w chwilach zapelniania monowarstw. Konsekwencją omówionego sposobu zmian wartości liczby koordynacyjnej będzie, wobec przyjętego założenia o przesunięciach energetycznych, zmiana kształtu linii i wysokości zakładki, co tłumaczy rysunek 8.



Rys 8. Górna część rysunku przedstawia linię wypadkową (górną krzywą ciągłą) złożoną z dwu dubletów. Każdy dublet złożony jest z linii o takich samych szerokościach Γ . Przesunięcie w ramach dubletu wynosi ΔE_d , zaś między nimi zaznaczono hipotetyczne przesunięcie związane z różnymi wartościami liczby koordynacyjnej. Dolny rysunek pokazuje pochodną kształtu wypadkowego, w którym występuje tzw. zakładka oraz definiuje R (z [59]).

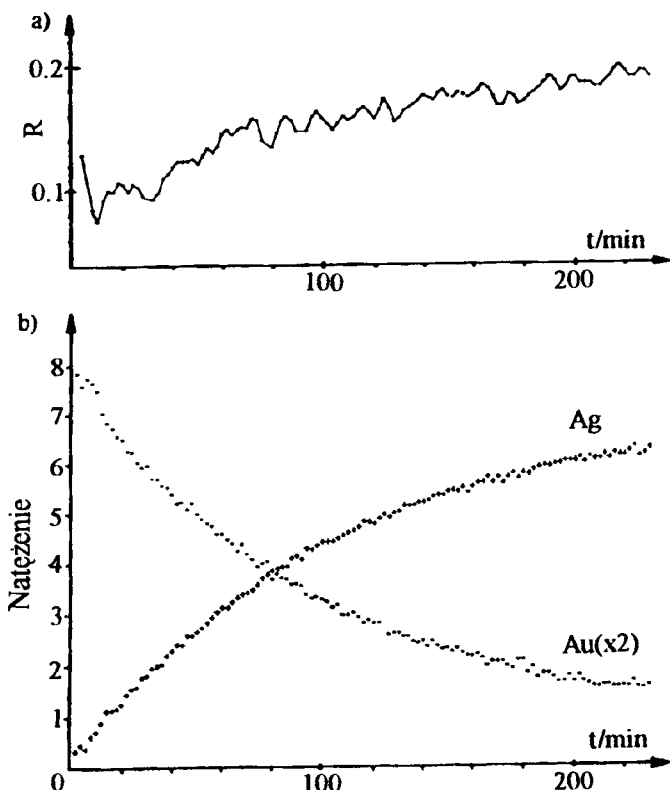
Opis takiego wyidealizowanego mechanizmu przewiduje więc (por. rys.9) maksymalne wartości czynnika R (względnej wysokości tzw. zakładki) na samym początku i przy wypełnieniu pierwszej monowarstwy. Natomiast podczas kompletowania dalszych monowarstw, lokalne maksima mogłyby być coraz mniejsze.



Rys.9. Zależność stosunku czynnika R (por. rys.8) do jego wartości maksymalnej (R_0) podczas wzrostu 3 pierwszych monowarstw, dla różnych wartości parametrów charakteryzujących linię. Liczby przy krzywych podają wartości ϑ/Γ , tj. stosunek przesunięcia energetycznego przypadającego na jednostkową zmianę wartości liczby koordynacyjnej, do szerokości składowych dubletu (z [59]).

Porównując rysunki 7 i 9 dostrzec można różnice, a mianowicie wyraźnie mniejszą wartość R przy załamaniu związanym z pierwszą monowarstwą (w porównaniu z wartością na samym początku) oraz wzrost, zamiast spadku, wartości R przy kolejnych załamaniach. Pierwszą z różnic można tłumaczyć odstępstwem obrazu formowania warstwy rzeczywistej od obrazu idealnego, a w szczególności niecałkowitym wypełnieniem pierwszej monowarstwy, co jest tym bardziej prawdopodobne, że podłoże było polikrystaliczne. Natomiast drugie z odstępstw mogłoby wyjaśnić założenie ewolucji struktury elektronowej. Warto zauważyć, że wzrostowi warstwy mogą towarzyszyć zarówno przesunięcia poziomów energetycznych atomów Ag, jak i zmiany parametrów pasm elektronowych. Ten właśnie mechanizm może tworzyć tło, na które nakładają się dodatkowo wyżej dyskutowane efekty związane ze zmianami liczby koordynacyjnej atomów.

Dodatkowym wskazaniem na rzecz słuszności sugerowanego wyjaśnienia obserwacji z rysunku 7 są wyniki pokazane na rysunku 10, gdzie przy innym mechanizmie wzrostu w tym samym układzie Ag/Au, w zależności R od t dopatrzeć się można jedynie tła.



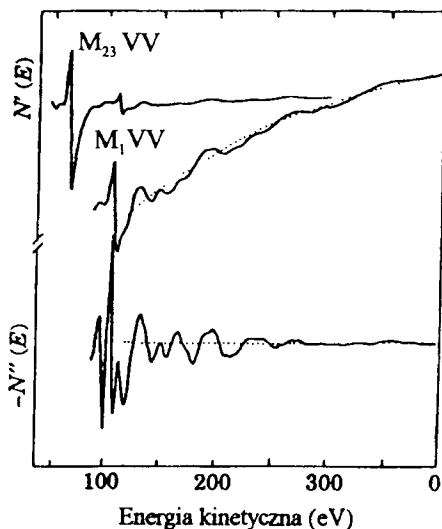
Rys. 10. Przebieg zakładki linii Ag (a) oraz intensywności tej linii i linii Au (b), podczas wzrostu warstwy w takim samym układzie Ag/Au, jak na rysunku 7, lecz dla innego mechanizmu wzrostu (z [56]).

Zdaniem autora, obserwacje przedstawione na rysunku 7 stanowią wprawdzie pośredni, ale jednak dowód na istnienie w wypadkowej linii Ag 351/356 eV jej składowych, związanych z różnymi wartościami liczby koordynacyjnej atomów Ag, czyli efektu analogicznego do znanego w XPS.

2.1.1.2.2. Struktury dodatkowe

Wokół linii Augera, po stronie zarówno wysokich, jak i niskich energii, daje się często zauważyć obecność dodatkowych struktur.

Składowe obecne po niskoenergetycznej stronie linii przypominają kształtem cień linii, co nasuwa właśnie taką ich interpretację. Jednak Jensen i wsp. [61] porównując widma otrzymane za pomocą konwencjonalnej AES z widmami zarejestrowanymi techniką koincydencji elektronów Augera i fotoelektronów wykazali, że szeroka struktura obecna po niskoenergetycznej stronie linii Al $L_{2,3}VV$ nie może być w całości przypisana nieelastycznemu rozpraszaniu elektronów Augera, lecz musi być związana, przynajmniej częściowo, z samym mechanizmem przejścia.



Rys. 11. Rozciągnięta struktura subtelna linii Augera $M_{1,23}VV$ rejestrowana dla Cu(111) w postaci pierwszej i drugiej pochodnej. Środkowy rysunek jest powiększeniem górnego (pierwsza pochodna), a dolny - drugą pochodną sygnału. Linie kropkowane zaznaczają średnie tło (z [69]).

Według autorów, większość przejść Augera typu CVV zaburzona jest przez efekty korelacyjne VV i pozostawia w pasmie walencyjnym więcej niż dwie dziury, co powoduje przesunięcie linii w kierunku niższych energii. Jednakże na ostateczny kształt linii mogą również wywierać pewien, choć mniejszy, wpływ korelacje CV. Udział tych ostatnich jest znacznie większy dla przejść typu CCV, po-

nieważ w tym przypadku stan końcowy zawiera lukę w powłoce należącej do rdzenia.

Powyżej głównej linii typu CVV (przykłady to przejścia MVV lub NVV rejestrowane dla metali przejściowych z grupy 3d [62-65]) obserwuje się oscylacje sygnału, które rozciągają się nawet do kilkuset eV. Zaproponowano dwa mechanizmy w celu wyjaśnienia tych oscylacji. Pierwsza propozycja, sformułowana przez De Crescenzi i wsp. [63,64], odwołuje się do znanego wcześniej zjawiska EXAFS (extended x-ray absorption fine structure) [66] i, przez analogię, oscylacje te nazywa rozciągniętą strukturą subtelną linii Augera (EXFAS - extended fine Auger structure). Drugie wyjaśnienie [67] wiąże obserwowane efekty ze zjawiskami interferencji i dyfrakcji elektronów, podobnie jak to ma miejsce w LEED (dyfrakcji elektronów niskoenergetycznych - low energy electron diffraction). Poglądy na mechanizm powstawania tych oscylacji nie są wciąż uzgodnione [64,67,68]. Zestawienie argumentów na rzecz obu przytoczonych hipotez można znaleźć w niedawnym artykule przeglądowym Valeriego i Di Bony [69]. Wydaje się, że przeważa obecnie pogląd zgodny z którym, żeby wytłumaczyć omawiane oscylacje, konwencjonalny obraz przejścia Augera (osobno rozpatrujemy jonizację pierwotną i następnie proces Augera) trzeba zastąpić zintegrowanym obrazem procesu autojonizacji atomu. Czynniki jonizujący (elektrony pierwotne) są w stanie wzbudzać elektrony rdzenia do poziomów o widmie ciągłym powyżej poziomu Fermiego. Można więc mówić o obsadzeniu tych poziomów. W konsekwencji, za stan początkowy uważać należy jonizację pierwotną oraz elektron wzbudzony do któregoś ze stanów o widmie ciągłym, zaś za stan końcowy przemieszczenie luki do pasma walencyjnego. Towarzyszy temu emisja elektronu o energii kinetycznej wynikającej z zachowania energii.

2.1.1.3. Efekt wypadkowy

Dotychczasowe omówienie zagadnień związanych z energią elektronów Augera i kształtem rozkładu energetycznego, który one tworzą (kształt linii Augera), pozwala stwierdzić, że kształt głównej struktury linii jest w ogólnym przypadku złożeniem pewnej liczby kształtów składowych (elementarnych). Te kształty elementarne właściwe są dla określonego materiału i dla lokalnych warunków, w których znajdują się atomy emitujące elektrony Augera, w związku z czym można je uważać za lokalne i przypisać im opisujące je funkcje $I_i(E,M)$, pełniące rolę wzorców kształtów. Indeks numeruje wszystkie możliwe w danej próbce stany (w sensie różnych stanów chemicznych lub konfiguracyjnych), w jakich występują atomy wybranego pierwiastka, a które różnią się kształtem i/lub położeniem (energją) odpowiadających im wzorców, właściwych dla danego ciała stałego, co podkreśla symbol M. $I_i(E,M)$ będą użyte do zapisu kształtu linii wypadkowej, a nie do jej natężenia, co wymaga unormowania pola pod funkcją - wzorcem każdego kształtu lokalnego

$$\int_0^{\infty} I_i(E, M) dE = 1 .$$

Zatem kształt wypadkowy określa wyrażenie

$$I(E, M, W) = \sum_{i=1}^m I_i(E, M) w_i(M, W) \quad (2.5)$$

z wagami $w_i(M, W)$ określającymi udział poszczególnych wzorców. Suma wag składa się na natężenie J rozpatrywanego przejścia Augera

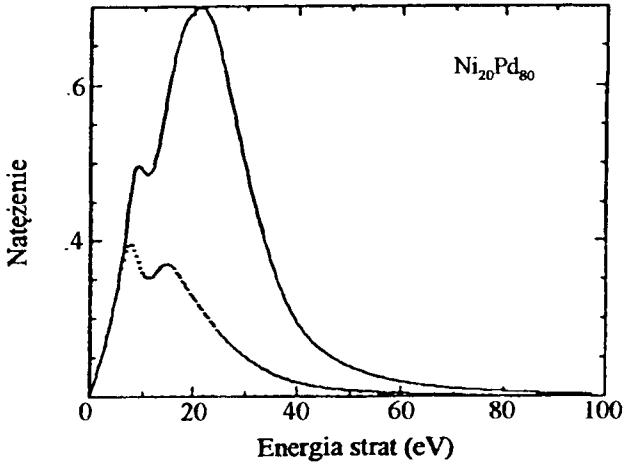
$$J(M, W) = \sum_{i=1}^m w_i(M, W) .$$

Wartości wag zależą zarówno od materiału (co zaznacza symbolicznie użycie litery M w zbiorze parametrów), jak i od warunków eksperymentalnych (co zaznacza W). W związku z tym, **dla tej samej próbki można spodziewać się różnych kształtów wypadkowych, jeśli zmienne będą warunki obserwacji.** Pojęcie *rzeczywisty kształt linii Augera*, w przypadku widm ciał stałych, jest więc określone niejednoznacznie; dla tej samej próbki możemy obserwować pewne różnice kształtu wypadkowego, jeśli użyjemy różnych efektywnych głębokości penetracji poprzez, np. użycie różnych energii wiązki pierwotnej lub różnych geometrii pomiaru. Ta niejednoznaczność nie odnosi się natomiast do wzorców kształtów lokalnych.

2.1.2. Cień linii

Ten składnik widma pojawia się wskutek strat energii, których elektrony Augera doznają na drodze od emitującego atomu do wyjścia z próbki. Mogą to być straty o charakterze dyskretnym (jak np. wzbudzenie plazmonów lub elektronów ze stanów o energii wiązania mniejszej niż energia elektronów Augera) lub ciągłym (wskutek oddziaływań z elektronami pasm). Łącznie rozpraszanie charakteryzuje pewna funkcja, zwana funkcją strat. Podaje ona zależność prawdopodobieństwa, przypadającego na jednostkę drogi, że elektron straci pewną energię, od wartości tej energii (straty energetycznej). Kształt funkcji strat, podobnie jak to było w przypadku wzorców linii, jest określony lokalnie. Dobrze znanym przykładem lokalnych różnic są straty dyskretne, związane ze wzbudzeniem plazmonów objętościowych i powierzchniowych. Rozłożenie mierzonej funkcji strat ciągłych na składowe powierzchniową i objętościową dla stopu Pd i Ni można znaleźć w pracy Mondio i wsp. [70]. Rysunek 12 pokazuje przykład wyników prezentowanych w cytowanej pracy. Trzeba jednak dodać, że rozróżnienie mię-

dzy składową powierzchniową i objętościową funkcji strat ciągłych nie wchodzi w skład postępowania standardowego.



Rys.12. Objętościowa i powierzchniowa (linia kropkowana) funkcje strat stopu $Ni_{20}Pd_{80}$ uzyskane za pomocą REELS (reflected electron energy loss spectroscopy) dla wiązki o energii 0.7 keV i kąta padania 40° (z [70]).

Konsekwencją lokalnego charakteru funkcji strat jest fakt, iż stosunek liczby elektronów Augera, które strat nie doznały do liczby tych, które strat doznały, tak samo jak kształt cienia, zależą od głębokości emisji oraz kąta, pod którym rejestrowane elektrony opuszczają próbkę.

Jednak godząc się z pewnym przybliżeniem, można wszystkim elektronom Augera przypisać wspólną, średnią funkcję strat $\sigma(E,M)$ niezależnie od tego, na jakiej głębokości te elektrony powstają. W takim przypadku cień $s_i(E,M,W)$ linii lokalnej $l_i(E)$ opisuje wyrażenie

$$s_i(E,M,W) = a_{nel}(M,W) l_i(E) * \sigma(E,M) , \quad (2.6)$$

gdzie współczynnik $a_{nel}(M,W)$ charakteryzuje średnią intensywność procesu rozpraszania nieelastycznego elektronów Augera. Dokładniejsza definicja $a_{nel}(M,W)$ wymaga rozważenia transportu elektronów Augera i możliwa jest na gruncie określonego modelu tego procesu. Jeśli włączyć do takiego modelu także rozpraszanie elastyczne [5] (poprzez średni współczynnik a_{el}), i wziąć pod uwagę możliwość, iż część elektronów Augera nie ulega rozproszeniu w ogóle (a_{nr}), to można napisać

$$a_{nel}(M,W) + a_{el}(M,W) + a_{nr}(M,W) + a_{str}(M,W) = 1 ,$$

gdzie a_{str} uwzględnia fakt, iż nie wszystkie elektrony Augera docierają do analizatora. Średnia funkcja strat energetycznych ma odnosić się tylko do kształtu, a nie do intensywności, wskutek czego wymaga unormowania

$$\int_0^{\infty} \sigma(E, M) dE = 1 .$$

Dla danej linii Augera (energii elektronów Augera), wartości wprowadzonych współczynników zależą od materiału i warunków eksperymentalnych, co podkreślono symbolicznie w ich zapisie przez umieszczenie liter M i W.

Średnią funkcję strat można wyznaczyć z dobrym przybliżeniem doświadczalnie, z obserwacji struktury poniżej pików elastycznie rozproszonych elektronów pierwotnych o energii równej energii elektronów Augera, o czym będzie mowa w podrozdziale 4.3. Generalnie, funkcja strat jest specyficzna dla materiału próbki, jednakże zarówno obserwacje, jak i wyniki teoretyczne zdają się wskazywać na istnienie uniwersalnych cech, przynajmniej dla niektórych klas materiałów [71-73]. Tougaard [71] na podstawie własnych pomiarów przeprowadzonych dla metali szlachetnych w zakresie energii 300 - 1500 eV oraz obserwacji Wehenkela i wsp. [74] dla metali przejściowych, zaproponował uniwersalny kształt funkcji strat, który w naszej notacji można zapisać jako

$$\sigma(E, M) = \frac{\text{const}_1 E}{(\text{const}_2 + E^2)^2}, \quad (2.7)$$

gdzie stałe mają wartości $\text{const}_1 = 2866 \text{ eV}^2$ i $\text{const}_2 = 1643 \text{ eV}^2$, a E oznacza tutaj energię strat.

Aktualny przegląd zagadnień nieelastycznego rozpraszania elektronów i odniesienia do obszernej literatury znaleźć można w artykule Powella [75].

2.1.3. Tło

Każdy elektron poruszający się w ośrodku może doznać rozpraszania niesprężystego, w wyniku którego traci część swojej energii przekazując ją innemu elektronowi (lub elektronom). Liczba możliwych kanałów oddziaływań nieelastycznych w danym ośrodku jest tym większa, im większa jest energia elektronu, zaś prawdopodobieństwo rozproszenia tym większe, im dłuższa jego droga w ośrodku. W rezultacie zarówno elektrony pierwotne, rozproszone elastycznie bądź nieelastycznie, jak i wytworzone przez nie elektrony wtórne, w tym również elektrony Augera, wnoszą wkład do ciągłego widma energii elektronów wtórnych, czyli emitowanych z próbki bombardowanej wiązką pierwotną. Widmo to rozciąga się od zera aż do energii elektronów pierwotnych, a jego kształt silnie zależy

od energii wiązki pierwotnej E_p . Wyróżnia się w nim obszary tzw. elektronów rzeczywiście wtórnych oraz rozproszonych pierwotnych.

Elektrony rzeczywiście wtórne dominują w zakresie energii do ok. 200 eV (lub ogólniej, do $\sim E_p/10$), zaś rozproszone pierwotne sięgają do kilkuset eV poniżej piku elastycznego ($\sim E_p/2$) [57-59]. Przy energiach pierwotnych typowych w AES (>1000 eV) wyróżnić można trzeci obszar, pośredni między dwoma wymienionymi, w którym wkład wnoszą zarówno elektrony rzeczywiście wtórne, jak i pierwotne rozproszone z dużymi stratami. Tym, w niniejszym opracowaniu, będą nazywane wszystkie elektrony wtórne, z wyjątkiem rozproszonych elastycznie elektronów pierwotnych, elektronów Augera i tych, które tworzą cień elektronów Augera. W AES opis kształtu tła jest istotny zarówno dla ilościowego określania natężeń linii, jak i - zwłaszcza - dla zagadnienia kształtu linii, co dokładniej uzasadnia podrozdział 4.1.

Istnieje pewna liczba wyrażeń, które próbowano dopasowywać do obserwowanego kształtu tła [13,24,25,81-83] (por. także artykuły przeglądowe poświęcone temu zagadnieniu [26,79,81,84,85]). Jednakże we wcześniejszych pracach nie przywiązywano dostatecznej wagi do możliwości występowania zniekształceń wprowadzanych przez układ detekcji i rejestracji spektrometru. Wydaje się, że przełom w tej praktyce zapoczątkowała praca [85], w której uwzględniono wpływ transmisji spektrometru i własności detektora na rejestrowane widma. Od tego czasu opublikowano inne prace, w których badano własności układu analizator-detektor [86-90]. Obecnie świadomość nieodzowności uwzględniania efektów aparaturowych, zwłaszcza gdy przedmiotem zainteresowań jest rzeczywisty kształt tła, jest powszechna. Zagadnienie wpływu właściwości spektrometru na kształt rejestrowanego widma omawiane jest dokładniej w rozdziale 3.

Spośród proponowanych formuł na kształt tła w zakresie piku elektronów rzeczywiście wtórnych najczęściej używana jest postać potęgowa, wprowadzona przez Sickafusa [12], zgodna z teorią procesu kaskadowego mnożenia elektronów wtórnych, opracowaną przez Wolffa [91] oraz z pomysłami wyrażonymi w pracy Seah'a [81]. Zgodnie z Sickafusem, tło opisać można zależnością

$$b(E) = A E_p^q E^{-m}, \quad (2.8)$$

gdzie q jest w przybliżeniu stałe dla danego materiału, m oraz A są stałe dla poszczególnych odcinków widma. Tam, gdzie tło opisuje (2.8), $\log(b(E))$ wykreślony w funkcji $\log E$ jest linią prostą, co stanowi podstawę wygodnej metody określania tła, zwanej metodą linearyzacji. W zakresie wyższych energii ($E > \approx E_p/2$) tło opisać można krzywą wykładniczą, z wyjątkiem pobliża piku elastycznego [77,78]. Langeron [78] uzyskał dobre rezultaty przybliżając tło (w widmie zarejestrowanym za pomocą CMA, przy $E_p = 5$ keV) sumą dwóch krzywych wykładniczych, malejącą i rosnącą, dla opisanego udziału obu wspomnianych podzakresów tła.

2.2. Opisowy model widma

Podsumowując treść poprzednich paragrafów, można podać następujące wyrażenie na rozkład energetyczny elektronów emitowanych z powierzchni ciała stałego, wskutek bombardowania wiązką elektronów pierwotnych

$$n(E, M, W) = b(E, M, W) + \sum_{i=1}^m \{s_i(E, M, W) + l_i(E, M) w_i(M, W)\}, \quad (2.9)$$

gdzie pierwszy wyraz opisuje tło, pierwszy wyraz sumowania związany jest z cieniem, zaś drugi - z właściwym kształtem linii Augera. Zgodnie z mechanizmem powstawania cienia linii założono, że liczba cieni odpowiada liczbie wzorców lokalnych składowych linii. Jednak w przypadku, gdy przesunięcia energetyczne poszczególnych składowych są małe, w porównaniu z ich szerokościami (a jest tak zawsze z wyjątkiem znacznych efektów chemicznych), rozsądne jest przypisanie cienia tylko linii wypadkowej. Wówczas wyrażenie (2.9) przybiera postać

$$n(E, M, W) = b(E, M, W) + s(E, M, W) + \sum_{n=1}^m l_n(E, M) w_n(M, W) . \quad (2.10)$$

Jeśli przedmiotem zainteresowania nie jest dekompozycja linii wypadkowej na poszczególne składowe $l_i(E)$, to zależność ostatnia upraszcza się jeszcze bardziej

$$n(E, M, W) = b(E, M, W) + s(E, M, W) + l(E, M) w(M, W), \quad (2.11)$$

gdzie $l(E)$ jest teraz (unormowanym) jedynym wzorcem kształtu linii, zaś $w(M, W)$ zawiera czynniki określające intensywność linii. Wśród nich są współczynniki $a(M, W)$ omawiane w podrozdziale 2.1.2. Jeden z tych współczynników $a_{nej}(M, W)$ określa udział cienia. W przeciwieństwie do $s(E, M, W)$ i $l(E, M)$, pole pod $b(E, M, W)$ nie musi być normowane do jedności.

3. EFEKTY APARATUROWE

3.1. Układ detekcji-rejestracji

Przejście od widma rejestrowanego (obserwowanego) do emitowanego wymaga uwzględnienia wpływu całego układu detekcji-rejestracji (UDR) spektrometru. UDR jest pewnym zespołem urządzeń, z których każdemu odpowiada jego własna funkcja odpowiedzi, stała czasowa i zwykle jeden lub więcej nastawnych parametrów. Dopiero wybór wartości tych parametrów ustala rzeczywiste właściwości poszczególnych urządzeń układu.

Niezbędnymi elementami każdego UDR są: analizator energii elektronów, detektor elektronów, wzmacniacz, rejestrator oraz odpowiednic zasilacze. Dla takiego minimalnego zestawu układu można wymienić takie nastawne parametry, jak: szybkość zmian napięcia analizatora, napięcie zasilające detektor, czułości i stałe czasowe wzmacniacza i rejestratora. Ponadto ważna może być stabilność pracy zasilaczy poszczególnych elementów.

Dla niektórych elementów UDR poprawny wybór ich parametrów zapewnia rejestrację ze zniekształceniami na tyle małymi, iż można je praktycznie zaniedbać. Jednakże należy podkreślić, że konieczne jest upewnienie się, iż tak jest w istocie, ponieważ właściwości rzeczywiste elementów nie muszą odpowiadać nominalnym. Dotyczy to np. doboru szybkości narastania napięcia analizatora i stałych czasowych dalszych elementów UDR [92] oraz rzeczywistej (tzn. mierzonej na elektrodach analizatora a nie na wyjściu generatora) wartości napięcia modulacji [93], jeśli używa się tej techniki detekcji. Do tych oczywistych w zasadzie, lecz nie zawsze w praktyce przestrzeganych zaleceń, można dodać jeszcze jedno, a mianowicie sprawdzenie pewności połączeń elektrycznych, ich optymalnych położeń wzajemnych i długości. Od jakości połączeń zależy stosunek sygnału do szumu całego UDR. Według opinii wyrażonej w pracy [16], poziom szumu można obniżyć nawet o rząd wielkości i to w spektrometrach produkowanych przez renomowane firmy.

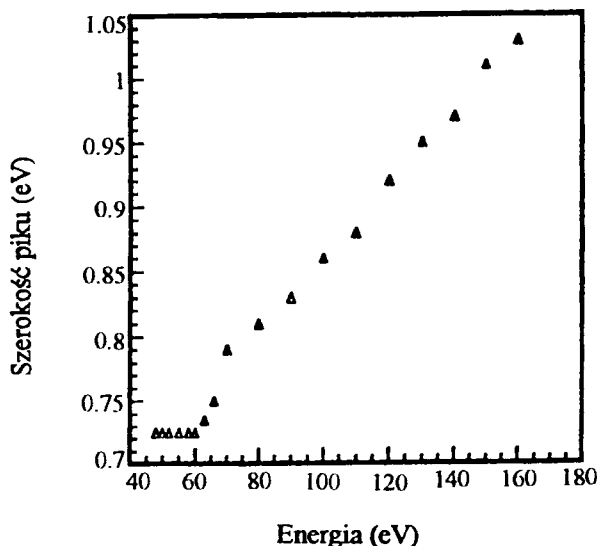
Dwa elementy UDR mają jednak podstawowe znaczenie dla przedmiotu niniejszego opracowania i warto omówić je dokładnie. Są to analizator i detektor; ponadto właściwości detekcji modulacyjnej, jeśli używa się tej techniki. Istotne okażą się również właściwości zasilacza analizatora.

3.1.1. Analizator

W AES powszechnie używa się analizatorów elektrostatycznych, co spowodowane jest ich stosunkowo niską ceną i zadowalającymi właściwościami elektro-no-optycznymi.

Najpełniejszy opis właściwości analizatora daje jego funkcja aparaturowa, tj. zależność przepuszczalności analizatora od energii kinetycznej elektronów. Ze względu na własności tej funkcji, analizatory dzielimy na górnoprzepustowe (np. retarding field analyzer - RFA) lub pasmowe. W tej drugiej klasie wyróżnić moż-

na konstrukcje o szerokości pasma proporcjonalnej do energii (np. cylindrical mirror analyzer - CMA) lub stałej (np. tandem RFA-CMA). Ta klasyfikacja odnosi się jednak raczej do teoretycznych, nominalnych właściwości przyrządu, a rzeczywiste niekoniecznie muszą odpowiadać oczekiwaniom. Tak np. w przypadku RFA często spotyka się opinię o niezależności szerokości funkcji aparaturowej (tj. szerokości przedziału, w którym funkcja rośnie od zera do wartości maksymalnej) od zakresu energii. Że nie musi tak być wynika z rysunku 13.



Rys. 13. Zależność szerokości pików elastycznego rejestrowanego za pomocą RFA od energii wiązki pierwotnej.

Rysunek przedstawia przeprowadzone przez autora pomiary szerokości *peak-to-peak* (ptp) obrazu różniczkowego rozproszonych elastycznie elektronów pierwotnych dla dwusiatkowego RFA o dużym promieniu (ok. 100 mm). Powyżej 65 eV widoczna jest proporcjonalność szerokości pików do energii, co świadczy o stałej rozdzielczości energetycznej ($r = \Delta E/E$, równej 0.3 %), zamiast stałej szerokości funkcji aparaturowej, ΔE . Dla energii niższych, obserwowana szerokość ptp zachowuje się inaczej, jednakże najprawdopodobniej nie jest to bezpośrednim odzwierciedleniem właściwości analizatora. Przy 50 eV ekstrapolowana z zakresu wyższych energii wartość szerokości daje 0.15 eV, co jest zbliżone do rozrzutu termicznego energii elektronów, emitowanych z gorącej katody działa elektronowego [94]. W związku z tym, stałą szerokość mierzoną poniżej 50 eV wiązać należy z rozkładem termicznym.

W zakresie niskich energii wszystkie analizatory elektrostatyczne mogą wykazywać zmiany kształtu funkcji aparaturowej i to zależne od historii spektrometru. Używanie pomp sublimacyjnych, naporowywanie cienkich warstw w komorze lub rozpylanie za pomocą dział jonowych badanych próbek powoduje

osiadanie różnych substancji, także na elektrodach analizatora. W rezultacie różne obszary elektrod mogą mieć lokalnie różne wartości pracy wyjścia [95], wskutek czego funkcja aparaturowa rozszczepia się na kształty związane z poszczególnymi obszarami, przesunięte o wartości rzędu dziesiątych eV, tj. zbliżone do jej własnej szerokości, której można by oczekiwać dla niskich energii na podstawie ekstrapolacji z zakresu energii wyższych. W efekcie rzeczywista szerokość funkcji aparaturowej w przedziale energii poniżej 100 eV może znacznie przewyższać oszacowania wynikające z pomiarów dla energii wyższych. Ten efekt nie ma praktycznego znaczenia w spektroskopii intensywności linii Augera, ponieważ nie zmienia pola pod funkcją aparaturową analizatora, a zmiany szerokości funkcji aparaturowej i tak są o mniej więcej rząd wielkości mniejsze niż szerokość linii. Jednak gdy od standardowej AES przechodzimy do spektroskopii dużej rozdzielczości, sytuacja wymaga analizy.

Jeśli przez Γ_0 oznaczymy szerokość linii, przez ΔW największą różnicę pomiędzy pracami wyjścia w różnych obszarach elektrody analizatora, zaś przez $r = \Delta E/E$ jego rozdzielczość energetyczną (która w przypadku CMA często jest stała), to zmianę obserwowanej szerokości linii oszacować można za pomocą wyrażenia

$$\Gamma/\Gamma_0 = [1 + (\Delta W/\Gamma_0 + r E/\Gamma_0)^2]^{1/2},$$

gdzie E jest energią linii, a Γ jej obserwowaną szerokością. Za typową wartość spodziewanych przesunięć energetycznych, związanych ze zmianą liczby koordynacyjnej, przyjęto ≈ 0.1 szerokości linii, co oznacza, że zacieranie złożonego charakteru linii wypadkowej będzie miało miejsce, gdy poszerzenie przekroczy (osiągnie) podobną wartość. Krzywe na rysunku 14 pokazują względne poszerzenie jako funkcję energii linii, E , wyliczone dla $\Gamma_0 = 3$ eV i $\Delta W/\Gamma_0 = 0.05, 0.10$ i 0.15 .

Widać, że w zakresie $100 \text{ eV} \leq E \leq 250 \text{ eV}$ wkład od ΔW dominuje i jednocześnie powoduje efekty, których stopień może być istotny. Innymi słowy: poniżej 100 eV poszerzenie jest zaniedbywalne, zaś powyżej 250 eV jest zdominowane przez proporcjonalność szerokości energetycznego okna analizatora do energii. Oznacza to również, że posługując się techniką preretardacji należy spowolnić elektrony do energii poniżej 100 eV.

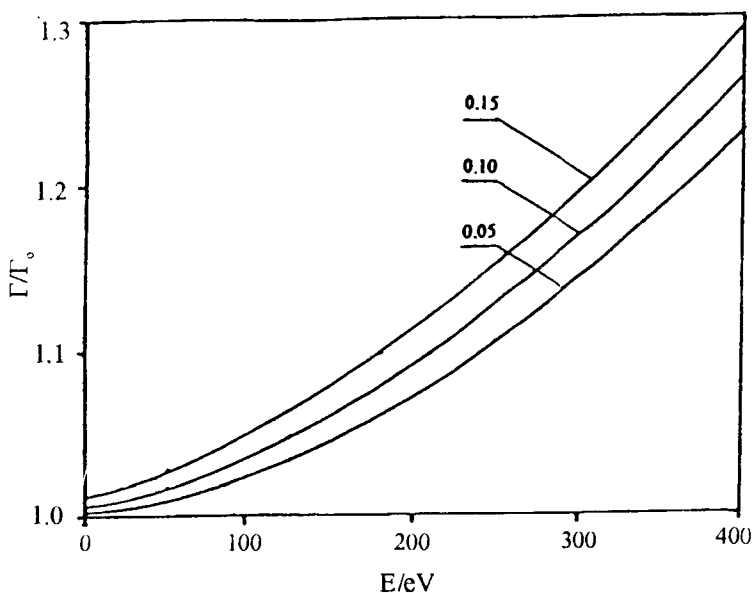
Uwzględnienie wpływu analizatora na widmo wymaga znajomości postaci funkcji aparaturowej. Kształt tej funkcji zależy od wielu czynników, co można zaznaczyć poprzez następujący zapis

$$T = T(E[k(W), V]),$$

który rozumieć należy tak, że przy danym napięciu analizatora V jest on *przezroczysty* w pewnym zakresie energii kinetycznej elektronów, rozciągającym się wokół pewnej wartości E . Związek między E i V wynika z teorii analizatora, i np. dla CMA ma postać

$$k = \frac{E}{|e| \cdot V} \ln \frac{a}{b} ,$$

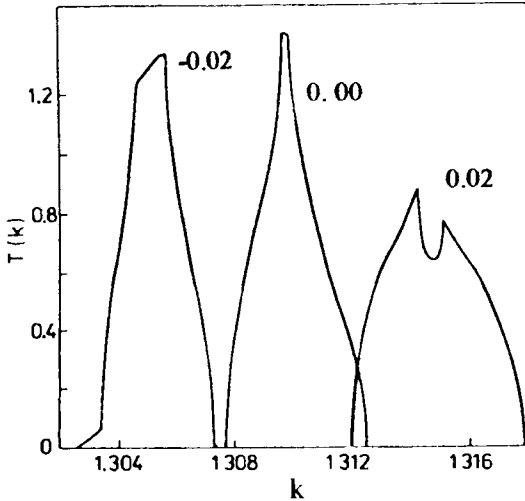
gdzie a i b są promieniami cylindra zewnętrznego i wewnętrznego [96], zaś e oznacza ładunek elektronu. CMA ma różną od zera transmisję tylko dla k z pewnego zakresu Δk wokół pewnej wartości k_0 . Jednak ten zakres oraz kształt funkcji, zależą od położenia i szerokości poszczególnych szczelin analizatora (co było przedmiotem szczegółowych studiów autora [97]) i od konkretnych warunków pomiaru (np. geometrii, rozmiarów i położenia wiązki pierwotnej), co podkreśla obecność litery W . Zależność Δk od geometrii zespołu *wiązka pierwotna-próbka-CMA* prowadzi do zależności rzeczywistej rozdzielczości energetycznej CMA od geometrii tego zespołu. Efekt ten był badany przez autora w pracy [99]. Ponieważ ma on wpływ nie tylko na natężenia linii (co demonstruje inna praca autora [100]), lecz i na obserwowane kształty linii, to celowe wydaje się omówienie tego zagadnienia w sposób bardziej szczegółowy.



Rys.14. Stosunek obserwowanej szerokości linii do jej szerokości własnej, w funkcji energii, dla różnych wartości stosunku (liczby przy krzywych) różnic pracy wyjścia do szerokości własnej linii. Przyjęto, że rozdzielczość energetyczna analizatora jest stała i równa 0.005.

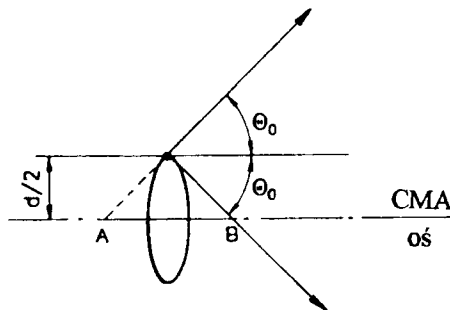
Na rysunku 15 przedstawiono teoretyczne krzywe wyliczone dla CMA z ogniskowaniem 2-go rzędu ($k_0 = 1.3098$) (wykorzystując minimalną szerokość wiązki torów za szczeliną wyjściową analizatora [98]), dla różnych położen źródła punkowego [99]. Widoczne duże zmiany kształtu funkcji aparaturowej związane są ze znacznymi osiowymi przemieszczeniami źródła. Przy przemieszcze-

niach mniejszych zmiany są mniejsze, lecz mogą być na tyle istotne, że nie można ich zaniedbać. O ile wspomniane wcześniej ewentualne zmiany lokalnej pracy wyjścia na elektrodach nie zmieniają pola pod funkcją aparaturową niezależnie od typu analizatora, to w przypadku analizatorów dyspersyjnych zarówno kształt funkcji, jak i pole pod nią wykazują zależność od parametrów układu *wiązka pierwotna-analizator-próbka* [99].



Rys.15. Kształty funkcji aparaturowej CMA dla różnych osiowych położenia źródła punktowego. Liczby przy krzywych określają przemieszczenie źródła z ogniska w jednostkach promienia cylindra wewnętrznego (z [99]).

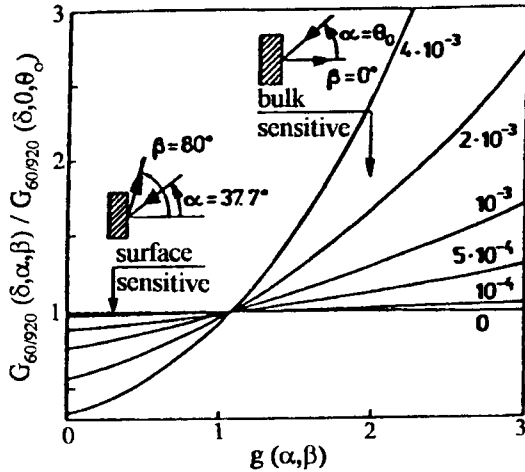
Rysunek 16 służy do wyjaśnienia tego typu efektów w CMA (ogólniej - w analizatorach dyspersyjnych).



Rys. 16. Przesunięcie źródła punktowego o $d/2$ w kierunku prostopadłym do osi CMA jest równoważne jego rozmyciu wzdłuż osi w zakresie od A do B, tj. na odcinku o długości ok. d (z [99]).

Przemieszczenie źródła punktowego z osi CMA jest równoważne rozmyciu tego źródła na pewnym odcinku wzdłuż osi [99], wskutek czego zamiast któregoś z kształtów podobnych do pokazanych na rysunku 15, rzeczywista funkcja aparaturowa ma kształt będący średnią ważoną kształtów, odpowiadających poszczególnym osiowym położeniom źródeł punktowych. To poszerzenie zakresu k można oszacować jako $\Delta k/k = \Delta E/E = \Delta x/D$, gdzie Δx jest efektywnym osiowym rozmyciem źródła (por. rys.16), spowodowanym odosiowym przesunięciem $d/2$ źródła punktowego (lub maksymalnym rozmiarem d osiowego źródła rozciągłego), zaś D - dyspersją analizatora. Dla standardowej konstrukcji CMA (tzn. wykorzystującej ogniskowanie drugiego rzędu), $D = 5.6 \cdot b$ [96] (b - promień cylindra wewnętrznego), a typowe wartości D są rzędu 100 mm. Wartość $\Delta E/E$ jest zbliżona do energetycznej zdolności rozdzielczej analizatora, tj. wynosi zwykle $(0.3 \text{ do } 0.5)10^{-2}$. Widać więc, że podwojenie szerokości funkcji aparaturowej (zakresu k) uzyskamy dla $\Delta x = (\Delta E/E)D \approx 0,5$ mm. Ponieważ w zakresie wyższych energii ($> \approx 500$ eV) obserwowana szerokość linii jest zdominowana przez szerokość aparaturową, to nawet od 10 do 20 % tej wartości może zmienić znacząco obserwowany kształt linii, zwłaszcza jej szerokość. Ma to dwojakie konsekwencje. Po pierwsze, wpływa na stosunek linii wysoko- i niskoenergetycznych, co, jak już wspomniano, musi być uwzględnione w analizie ilościowej (ignorowanie tego efektu w spektrometrach wyposażonych w działa elektronowe, wytwarzające wiązkę pierwotną o rozmiarach rzędu 0.1 mm, było jednym z czynników powodujących wspomnianą we Wstępie niepowtarzalność wyników analizy ilościowej w AES). Po drugie - i co istotniejsze z punktu widzenia tematu niniejszego opracowania - poszerzenie aparaturowe zaciera przesunięcia energetyczne składowych w liniach złożonych. Ta czułość CMA na położenie źródła oznacza, iż należy oczekiwać zmian rzeczywistych parametrów przyrządu w szeregu sytuacji, np. gdy wiązka pierwotna ma średnicę na tyle dużą, że obszaru na który pada nie można traktować jako źródła punktowego. W tym przypadku różne nachylenia próbki, nawet przy stałej szerokości wiązki pierwotnej, powodują zmianę rozmiarów obszaru, z którego emitowane są elektrony wtórne (Augera), co wpływa na kształt rzeczywistej funkcji aparaturowej analizatora, a w szczególności na jej szerokość, która wyznacza rozdzielczość analizatora. Efekty te można zaobserwować w rejestrowanych widmach [100], co ilustruje rysunek 17.

Z oszacowań podanych w pracy [100] i powyższych rachunków wynika, że dla CMA źródło można uważać za punktowe, gdy jego rozmiary (wyrażone w jednostkach dyspersji) są mniejsze niż 10^{-3} . Nowsze działa elektronowe dają wartości średnicy wiązki o rząd poniżej tej wartości. W takich przyrządach, jak to wynika z powyższej dyskusji, wciąż istotne jest jednak ewentualne nieosiowe przemieszczenie wiązki. Nieosiowość położenia ma konsekwencje podobne do omówionych wyżej, co może być ważne w skaningowej wersji AES, na co zwrócono uwagę w pracy autora i wsp. [102].

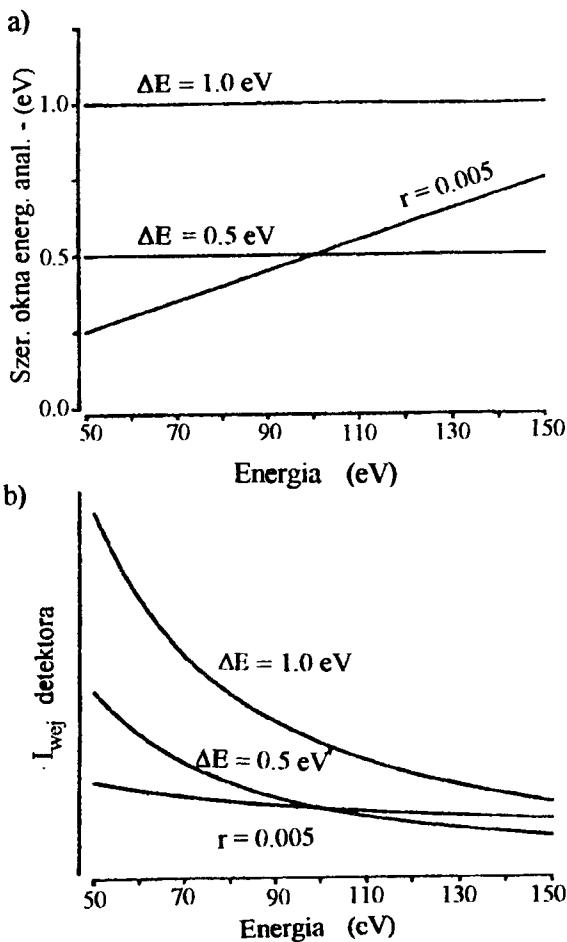


Rys. 17. Zależność stosunku intensywności linii Cu 60 eV do Cu 920 eV, której należałoby oczekiwać dla CMA przy różnych geometriach pomiaru. Zmiany intensywności są konsekwencją zmian wartości czynnika geometrycznego $g(\alpha, \beta)$, od którego zależy $r = \Delta E/E$ analizatora. Liczby przy krzywych odpowiadają różnym zredukowanym średnicom wiązki pierwotnej (stosunek średnicy wiązki do dyspersji CMA) (z [100]).

Bardziej bezpośrednią konsekwencją dyspersyjności CMA, znaną od dawna [101], jest zależność parametru k od osiowego przemieszczenia źródła. Warto oszacować dokładność z jaką, ze względu na ten efekt, powinno być możliwe powtórzenie odległości próbki od analizatora, żeby było możliwe porównywanie kształtów linii Augera rejestrowanych dla różnych próbek. Jeśli widmo rejestrowano w postaci cyfrowej z odstępem ΔE_p , to ustawienie kolejnej próbki powinno być na tyle precyzyjne, by błąd energii spowodowany niedokładnością położenia był o, mniej więcej, rząd wielkości mniejszy (można przyjąć czynnik 0.2) niż ΔE_p . Wynika stąd, że błąd położenia powinien spełniać warunek $\Delta x \leq (0.2 \cdot \Delta E_p / E) D$, gdzie E oznacza energię linii. Wynik liczbowy zależy od konkretnego przypadku. Jeśli CMA ma dyspersję 100 mm, energia linii wynosi 350 eV (np. dla Ag) i ważne jest zachowanie szczegółów kształtu linii, to ΔE_a powinno być nie większe niż 0.3 eV, co daje $\Delta x \leq 0.017$ mm. Wymagania są więc duże, ale dobre manipulatory je spełniają. W przypadku RFA, który jest analizatorem niedispersyjnym, efekty związane z przemieszczeniem źródła są proporcjonalne nie do $\Delta x/b$, jak to było w przypadku CMA, lecz do $(\Delta x/r_s)^2$ (gdzie r_s jest promieniem wewnętrznej siatki), co powoduje, iż praktycznie nie zmieniają one rzeczywistych właściwości przyrządu [99]. Dla RFA parametr k , wiążący energię kinetyczną elektronów z napięciem strojenia analizatora, ma postać $k = E/(e \cdot V)$, a przejście od transmisji zerowej do maksymalnej zachodzi w pewnym Δk wokół $k_0 = 1$.

W konkluzji można stwierdzić, że jeśli używa się analizatora dyspersyjnego, to istotny wpływ na rzeczywisty kształt funkcji aparaturowej analizatora ma geometria układu *wiązka pierwotna-próbka-analizator*. Jeśli ponadto widma rejestrowane są w szerokim zakresie energii (od kilkudziesięciu do kilkuset eV), to funkcja aparaturowa danego analizatora (także niedispersyjnego) może zmieniać kształt, wskutek lokalnych różnic pracy wyjścia na elektrodach. Jednakże w węższych przedziałach można uznać, że układ elektrooptyczny analizatora daje stałą szerokość lub stałą rozdzielczość energetyczną, zależnie od typu przyrządu i wybranego rodzaju pracy.

Rysunki 18a i b unaocniają wpływ parametrów analizatora na rejestrowany kształt widma.



Rys.18.a. Trzy przykłady typowych zależności szerokości okna energetycznego analizatora od energii.

b. Temu samemu kształtowi tła rejestrowanemu za pomocą analizatorów o własnościach pokazanych w części a) rysunku, odpowiadają różne kształty *obserwowane*.

Na części a) rysunku pokazano charakterystyki trzech hipotetycznych analizatorów, zaś na części b) prąd, który byłby rejestrowany za analizatorami (wejściowy prąd detektora) w poszczególnych przypadkach. We wszystkich przypadkach przyjęto ten sam kształt rozkładu energetycznego elektronów docierających do analizatora, $n(E) = b(E) = A/E^{1.5}$, gdzie A jest stałą.

Trzeba jeszcze wspomnieć o możliwości zaburzeń związanych z rozpraszaniem elektronów na elementach konstrukcji analizatora [103,104]. W wyniku tego zjawiska pojawić się mogą dodatkowe struktury, które uwidaczniają się w pobliżu wąskich i silnych linii, np. piku elastycznego. Ich obecność można formalnie uwzględnić w kształcie funkcji aparaturowej, jednak praktyczne określenie tego składnika nie jest proste. W pracy [103] zaproponowano opartą na metodzie dekonwolucji procedurę usuwania tych niepożądanych efektów. Na szczęście ich udział w stosunku do regularnej części funkcji aparaturowej jest mały, w związku z czym często dopuszczalne jest ich pominięcie. Jednak wtedy, gdy przedmiotem badań są szczegóły rzeczywistego kształtu linii, ich znajomość może być istotna. W zasadzie efekty te można uwzględnić wykorzystując do odtworzenia efektów aparaturowych obraz piku elastycznego wraz z jego otoczeniem (por. podrozdział 4.3). Pomiary piku elektronów pierwotnych (o dostatecznie dużej energii) rozproszonych elastycznie wstecz, stanowią praktyczną metodę wyznaczania rzeczywistej funkcji aparaturowej analizatora.

Rozważania zawarte w niniejszym podrozdziale pozwalają napisać następujące wyrażenie na prąd elektronów przechodzących przez analizator

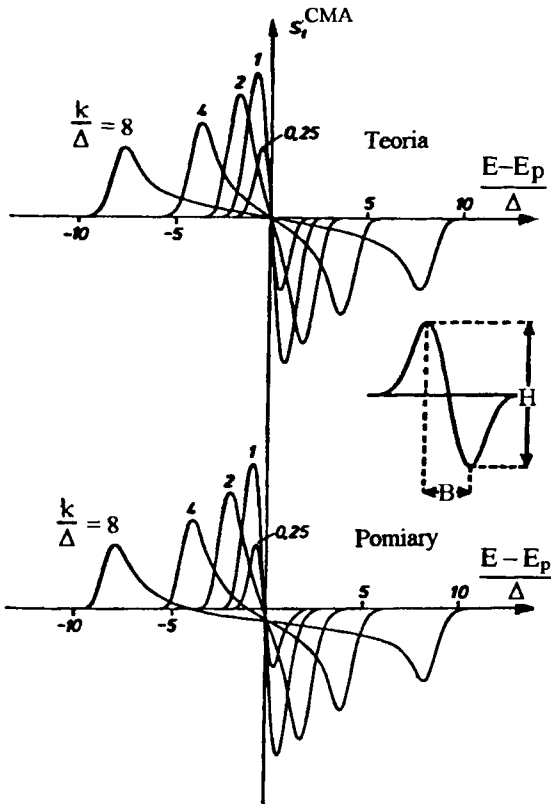
$$I(V) = \int_{-\infty}^{\infty} T(E'[k(W),V]) n(E') dE' = \int_{a(V)}^{b(V)} T(E'[k(W),V]) n(E') dE' , \quad (3.1)$$

przy czym granice całkowania zredukowano do $a(V)$ i $b(V)$, tj. do takich granic energii, w których analizator ma niezerową transmisję. W przypadku RFA $b(V) = E_p$ (E_p - energia wiązki pierwotnej) niezależnie od napięcia analizatora.

3.1.2. Detekcja modulacyjna

Detekcję modulacyjną wprowadzili do AES Weber i Peria [105] (spektrometr z RFA), Harris [106] (spektrometr z 127° analizatorem dyspersyjnym) oraz Palmberg i wsp. [107] (spektrometr z CMA). Jej nowszą, cyfrową odmianę stanowi różnicowe rejestrowanie widm. Polega ono na tym, że sygnał próbkuje się ze stałym krokiem na osi energii (lub napięcia analizatora) i rejestruje się przyrost sąsiednich wartości. Ta wersja nie wykazuje istotnych różnic właściwości w porównaniu z analogową, jeśli wartość kroku na osi energii jest na tyle mała, że nie powoduje przemodulowania linii [108] (tzn. gdy stanowi nie więcej niż ok. 0.3 szerokości linii). Pomimo iż nowsze spektrometry mogą rejestrować widma bez techniki modulacyjnej, bywa ona wciąż szeroko stosowana. Jej popularność bierze się stąd, iż uwypukla ona obecność segmentów widma o większych krzy-

wiznach (linie) kosztem tych, których krzywizna jest mniejsza (tło). Ta właściwość stanowi podstawę tzw. dynamicznego usuwania tła [109] (por. podrozdział 4.1), a ponadto uwidacznia zmiany w szczegółach kształtu linii. Trzeba jednak zaznaczyć, że czułość na zmiany kształtu może być trudna do ilościowego uwzględnienia, zaś nie uwzględniona może być źródłem błędów w analizie ilościowej (por. Seah i Anthony [110]). Przy dostatecznie małych amplitudach modulacji, wzmocniony sygnał wzmacniacza fazoczułego jest proporcjonalny do pochodnej prądu detektora, gdy jako częstotliwości odniesienia używamy częstotliwości modulacji f_0 , lub do drugiej pochodnej, gdy częstotliwość odniesienia jest $2f_0$.



Rys.19. Teoretyczne i doświadczalne zmiany kształtu linii otrzymane dla różnych wartości amplitudy modulacji (z [110]).

Badania wpływu amplitudy modulacji na obserwowane natężenie i kształt linii [110,111] pozwalają wyodrębnić (por. rys.19) dwa efekty: modulacyjne poszerzenie linii, gdy amplituda napięcia modulującego przekracza pewną wartość (zależną od szerokości linii) oraz zależność intensywności (mierzonej jako wysokość ptp postaci różniczkowej) od amplitudy modulacji. Ta ostatnia zależność jest niemonotoniczna, kiedy rejestrujemy składową prądu o częstotliwości f_0 .

Efekty te można opisać ogólnie za pomocą formalizmu wprowadzonego przez Houstona [111]. Zgodnie z nim obserwowany kształt linii jest

$$I_{\text{obs}}(V) = I_0(V) * f_m(V), \quad (3.2)$$

gdzie $I_0(V)$ oznacza pierwszą pochodną prądu po napięciu analizatora, zaś $f_m(V)$ ma postać

$$f_{m1}(V) = \frac{-2/\pi v_m V}{[(v_m/2)^2 - V^2]^{1/2}}$$

i jest funkcją opisującą efekt modulacji, przy czym * oznacza operację splotu a v_m - amplitudę modulacji. W przypadku, kiedy detekcję fazoczułą przeprowadza się dla drugiej harmonicznej $I_0(V)$ oznacza drugą pochodną prądu, zaś $f_m(V)$ ma postać

$$f_{m2}(V) = \frac{2 v_m}{3 \pi} [(v_m/2)^2 - V^2]^{3/2}.$$

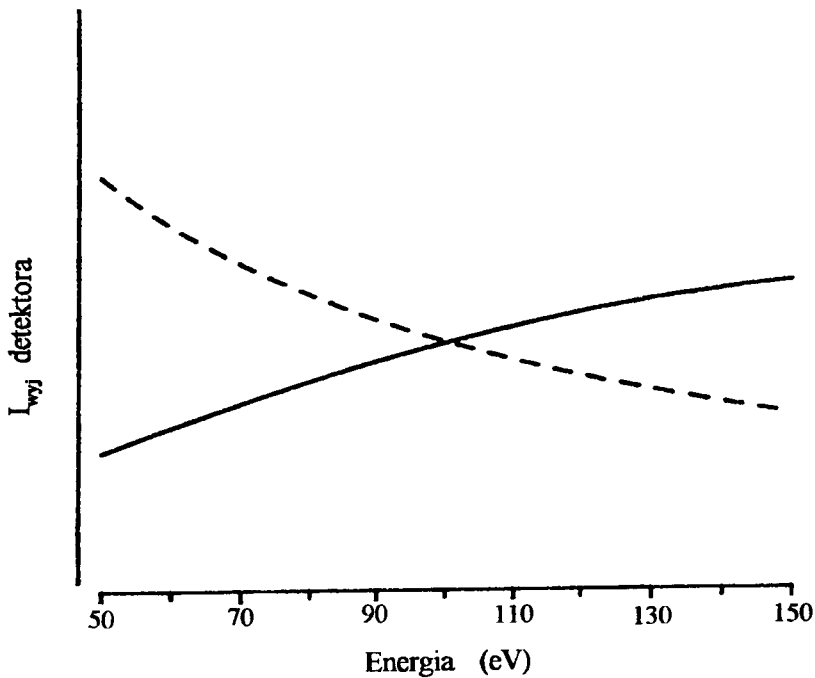
W obu sytuacjach może pojawić się poszerzenie modulacyjne, które może dominować nad tym, które wprowadza funkcja aparaturowa analizatora, jeśli v_m przekroczy pewien ułamek rejestrowanej szerokości linii. W poprzednim podrozdziale omówiono wpływ funkcji aparaturowej analizatora na obserwowaną szerokość linii. Do tego trzeba dodać poszerzenie modulacyjne, które może być istotne lub nawet dominujące, gdy rejestruje się linie niskoenergetyczne lub analizator pracuje z preretardacją, tj. z wstępnym spowolnieniem elektronów. Poszerzenie modulacyjne może więc zacierać małe przesunięcia energetyczne składowych linii wypadkowej. Żeby tego uniknąć jest konieczne, by amplituda modulacji nie przekraczała ok. 0.3 szerokości aparaturowej linii Γ (Seah i Anthony [109]).

3.1.3. Detektor

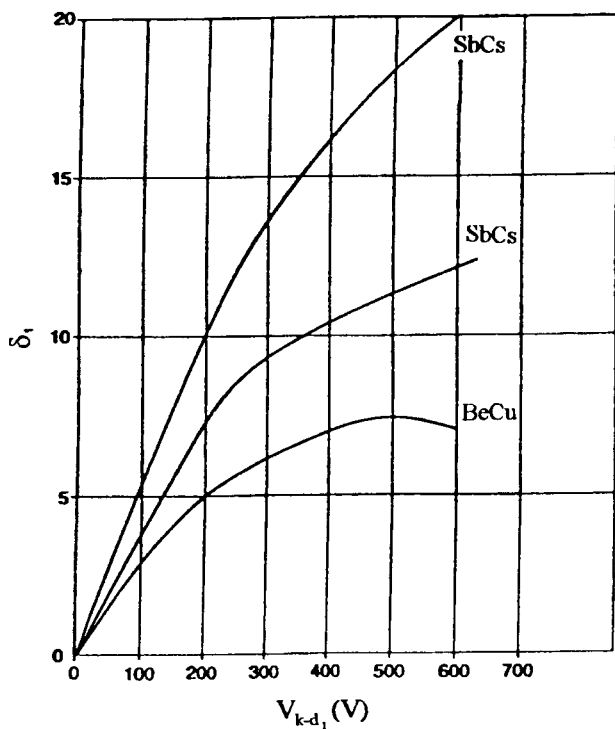
W układach LEED/AES wykorzystujących RFA, prąd rejestrowany w układzie jest prądem kolektora znajdującego się za siatkami i może zależeć od sprzężeń pojemnościowych pomiędzy siatkami, czyli od szczegółów konstrukcji. W spektrometrach z analizatorami dyspersyjnymi, prąd wyjściowy powielaczy elektronowych zależy m.in. od napięcia polaryzacji. Jednak niezależnie od tego, czy detektorem jest kolektor w przyrządzie LEED/AES, powielacz elektronów z dzielonymi dynodami, czy ciągłym rozkładem pola (channeltron) - liczba elektronów wtórnych przypadających na jeden elektron wejściowy zależy od jego energii [112,113]. W rezultacie zależność współczynnika powielania prądu detektora od energii docierających elektronów deformuje obraz obserwowanego rozkładu energetycznego elektronów. Jeśli oznaczyć prąd elektronów docierających do detektora przez $I_{\text{wej}}(E)$, zaś prąd wyjściowy przez $I_{\text{wyj}}(E)$, to można napisać

$$I_{\text{wyj}}(E) = I_{\text{wej}}(E) p_D(E) , \quad (3.3)$$

gdzie $p_D(E)$ jest funkcją opisującą dyskusowane właściwości detektora. Wyznaczenie rzeczywistego kształtu $p_D(E)$ najczęściej nie jest proste i zwykle we wcześniejszych pracach obecność tego czynnika ignorowano. W widmach rejestrowanych w szerokim zakresie energii, pomijanie obecności $p_D(E)$ podważa wartość wyników. Można przypuszczać, że niezbędne nieraz ustalenia dotyczące kształtu tła, wynikają w części z nieznaności czynników aparaturowych, w tym $p_D(E)$ dla poszczególnych spektrometrów. Wagę różnicy między kształtami $I_{\text{wej}}(E)$ i $I_{\text{wyj}}(E)$ obrazuje rysunek 20.



Rys.20. Krzywa przerywana jest powtórzeniem (w innej skali) najniższej krzywej z rysunku 18.b, czyli odpowiadałaby prądowi wyjściowemu detektora, gdyby liczba elektronów wybijanych z pierwszej dynody powielacza elektronowego nie zależała od ich energii, natomiast gdyby zależność od energii była taka, jak to pokazuje najniższa z krzywych na rysunku 21, to prąd wyjściowy będzie się zmieniał wg krzywej ciągłej.



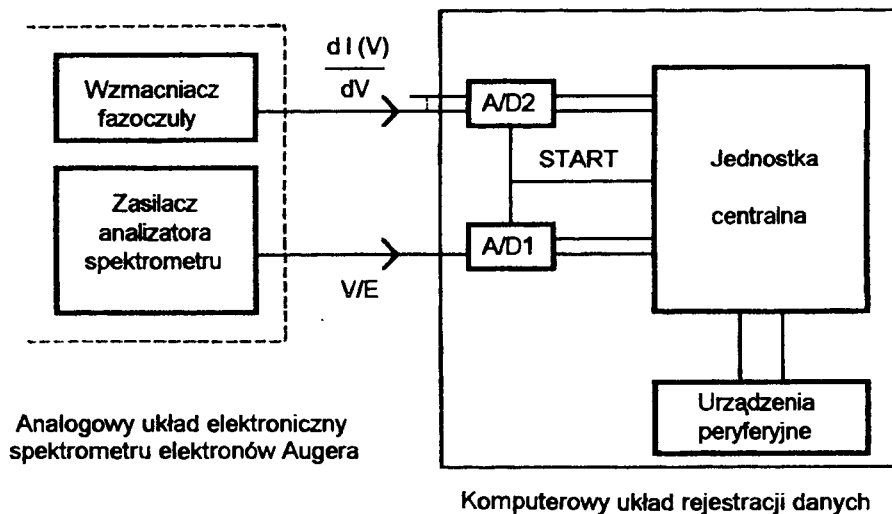
Rys.21. Zależności liczby elektronów emitowanych z pierwszej dynody powielacza (przypadających na jeden elektron padający na tę dynodę) od energii elektronu padającego, dla różnych materiałów dynody (z katalogu firmy Thorn EMI Electron Tubes Ltd.). Wyższa z dwóch górnych krzywych odpowiada specjalnemu wariantowi dynody.

Wyniki szczegółowych badań własności powielaczy elektronowych z ciągłym rozkładem pola, tzw. channeltronów, znaleźć można w [113].

3.1.4. Zasilacz analizatora

Kiedy zadaniem jest odtworzenie składowych linii Augera związanych z różnymi stanami chemicznymi pierwiastka lub różnymi wartościami liczby koordynacyjnej atomów danego rodzaju, konieczne jest dysponowanie nie pojedynczym widmem, lecz zespołem widm, różniących się udziałami tych składowych. Ważne jest w takich przypadkach, by zasilacze elementów UDR zachowywały się stabilnie w czasie pomiarów, który wynosić może nawet kilka godzin. Szczególnie istotne jest to w odniesieniu do zasilacza analizatora, którego napięcie wyznacza energię rejestrowanych elektronów. Dla serii widm wymaga się, by wszystkie widma próbkowano (rejestrowano sygnał) przy tych samych wartościach energii (przeliczanych z wartości napięcia analizatora). Ten warunek tłumaczy się na wymagania, które spełniać musi zasilacz analizatora. Omówimy je dla przypad-

ku, kiedy rejestracja widm w postaci cyfrowej odbywa się za pomocą układu przedstawionego schematycznie na rysunku 22.



Rys.22. Schemat układu służącego do rejestracji widm (różniczkowych) w postaci cyfrowej (z [114]).

W analogowym układzie elektronicznym spektrometru wyróżniono dwa urządzenia, tj. wzmacniacz fazoczuły oraz zasilacz analizatora. Sygnał wyjściowy wzmacniacza fazoczułego (por. podrozdział 3.1.2 o detekcji modulacyjnej) jest proporcjonalny (przy małych amplitudach napięcia modulującego) do pierwszej pochodnej prądu elektronów przepuszczanych przez analizator. Sygnał ten jest mierzony w funkcji napięcia analizatora (energii kinetycznej elektronów). W wersji cyfrowej pomiar polega na próbkowaniu sygnału przy określonych wartościach napięcia analizatora, do czego niezbędne są przetworniki analogowo-cyfrowe A/D1 i A/D2. Próbkowanie widma rozpoczyna się, gdy narastające napięcie analizatora osiągnie założoną wartość progową, co daje pierwszy punkt widma, a kolejne pomiary dokonywane są w chwilach

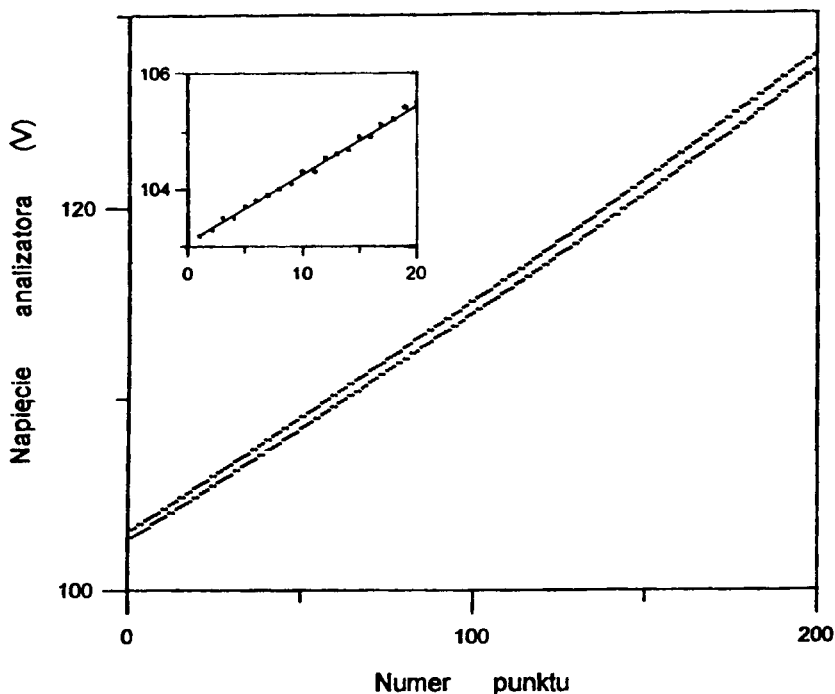
$$t_i = t_1 + (i - 1) \Delta t, \quad i = 1, 2, \dots, n,$$

gdzie Δt jest stałym odstępem próbkowania, natomiast n liczbą pomiarów (punktów). Zakładając, że zegar komputera sterującego pomiarem nie wnosi własnych błędów, powtarzalność wartości napięcia analizatora, przy których próbkowane są poszczególne widma, będzie zależała od właściwości zasilacza analizatora. Zasilacz generuje napięcie, które powinno narastać liniowo ze stałym nachyleniem, czyli zgodnie z zależnością

$$V(t) = \alpha t,$$

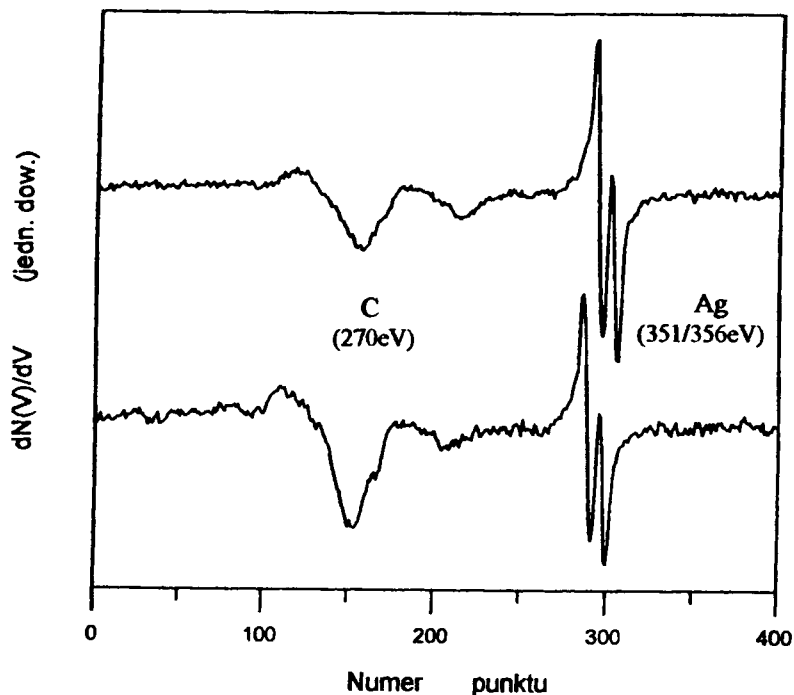
gdzie współczynnik α powinien być stały w czasie rejestracji wszystkich widm zestawu. Ten wymóg w żadnym rzeczywistym układzie nie jest ściśle spełniony.

Rysunek 23 ilustruje właściwości zasilacza analizatora wmontowanego do spektrometru elektronów Augera używanego w Instytucie Matematyki i Fizyki ATR.



Rys.23. Dwa przykłady zależności napięcia analizatora od czasu, zarejestrowane podczas rejestracji dwóch widm. Wstawka pokazuje przebieg dla pierwszych 20 punktów i daje możliwość zauważenia szumów (z [114]).

Widać, że w omawianym przyrządzie nie tylko α nie jest stały, ale obecne są szумы (ich amplituda wynosi ok. 0.7 V). Obecność szumów w napięciu zasilacza zwiększa zawartość szumów w widmach i ponadto powoduje zatarcie szczegółów linii wypadkowej. Zatem można oczekiwać, że przydatność spektrometru wyposażonego w ten zasilacz do uzyskania widm, które mogłyby być następnie rozłożone na składowe linii wypadkowej przesunięte energetycznie mniej niż ok. $0.7V \cdot 1.72 = 1.2$ eV (1.72 jest przelicznikiem napięcia analizatora na energię kinetyczną elektronów dla CMA), jest raczej ograniczona. Zakładając, że szумы obecne w zależności czasowej napięcia analizatora zostały wyeliminowane, pozostaje wciąż problem niestabilności współczynnika α . Konsekwencją tej niestabilności jest dryf rejestrowanych linii wzdłuż numeru wartości energii (napięcia analizatora), przy której linie (np. ich maksima) występują. Efekt ten ilustruje rysunek 24, na którym przedstawiono dwa spośród serii widm Augera, zarejestrowanych podczas czyszczenia powierzchni Ag(110) wiązką jonów argonu.



Rys.24. Dwa widma Augera zarejestrowane przy zależnościach napięcia analizatora od czasu pokazanych na rys.23 (z [114]).

Minimum linii Ag 351/356 eV znajduje się dla widma dolnego w punkcie 306, zaś dla widma górnego w punkcie 300. Mniejsza różnica położenia występuje w przypadku linii C 270 eV. Dryf linii wzdłuż numeru punktów widm uniemożliwia zastosowanie metody analizy głównych składowych i komplikuje poważnie analizę zespołów widm, co stanowi istotną wadę. Wadę tę można jednak znacznie zredukować za pomocą odpowiedniej procedury numerycznej [114]. Korzystniej jednak byłoby użyć zasilacza, który nie wymagałby korekcji numerycznej zespołów widm. Warto określić, jakie musiałyby być właściwości zasilacza, żeby korekcja była zbędna. Załóżmy, że wymagana dokładność odtwarzania wartości napięć, przy których próbkowane są wszystkie widma serii, wynosi $\Delta_1 V$. Wartość ta powinna o prawie rząd wielkości być mniejsza od odstępów między poszczególnymi punktami na osi napięcia analizatora ΔV_a . Natomiast wartość ΔV_a zależy od tego, jak dokładnie ma być zarejestrowana struktura linii. Jeśli szerokość najwęższej struktury obecnej w linii wynosi np. ΔV_s , to ΔV_a powinno być o rząd wielkości mniejsze od ΔV_s . Dostajemy zatem $\Delta_1 \approx 0.2 \cdot \Delta V_a = 0.02 \cdot \Delta V_s$. Oznaczając napięcie analizatora, przy którym występuje linia przez V_{linii} , dostajemy $0.02 \cdot \Delta V_s / V_{linii}$ jako wyrażenie na względną dokładność napięcia zasilacza. Dla linii Ag 351/356 eV, która występuje przy $V_{linii} \approx 200$ V i dla której szerokość zakładki wynosi ok. 1 V, daje to $10^{-4} = 0.01\%$ jako wymaganą dokładność zasil-

łącza. Czas rejestracji zespołu widm podczas jakiegoś procesu jest zwykle rzędu 1 godziny. Stąd szacunkowa wartość stabilności zasilacza wynosi 0.01% na godzinę.

Należy podkreślić, że przytoczone oszacowania odnoszą się do linii Augera o średniej wartości energii i dotyczą przypadku, w którym istotne byłoby zachowanie szczegółów struktury linii. W przypadku, gdy występują przesunięcia chemiczne a struktura samej linii jest mniej złożona niż linia Ag 351/356 eV, to wymagania mogłyby być nie tak ostre. Z kolei, w zagadnieniach, w których przedmiotem zainteresowania byłyby składowe linii związane z różnymi wartościami liczby koordynacyjnej emitujących atomów, wymagania mogłyby być jeszcze o rząd wielkości zwiększone.

Obecność szumów w napięciu strojącym analizator i właściwości układu rejestracji cyfrowej widm mogą łącznie generować efekty, które są w stanie skomplikować strukturę zespołu widm [114,139]. Zagadnienie to będzie omówione w podrozdziale 4.4.

3.2. Ogólna odpowiedź układu detekcji-rejestracji

Omawiając poszczególne elementy układu detekcji-rejestracji (UDR) spektrometru, wskazywano nie tylko na możliwe zniekształcenia kształtu widma, ale także na to, jak można te deformacje opisać ilościowo. Ten ostatni aspekt jest istotny dla usuwania zniekształceń, o czym będzie mowa w rozdziale 4.

Podsumowując dotychczasową dyskusję, ostateczny wpływ UDR (czyli analizatora, detektora i ewentualnie detekcji modulacyjnej) na widmo emitowane $n(E,M,W)$ można przedstawić następująco

$$\begin{aligned} N(V,M,W) &\equiv I(V,M,W) = \\ &= \frac{b(V)}{a(V)} \left\{ \int T(E'[k(W),V]) n(E',M,W) dE' \right\} * f_m(V) \} p_D(V), \end{aligned} \quad (3.4)$$

gdzie $N(V,M,W)$ oznacza widmo rejestrowane. Całka występująca w (3.4) jest, o ile autorowi wiadomo, zawsze zastępowana splotem widma emitowanego i funkcji aparaturowej (por. np. ostatnią pracę Seah'a [115] na temat wyznaczenia rzeczywistych właściwości spektrometru). Tymczasem, co widać zwłaszcza jeśli pominąć obecność efektów modulacyjnych (splot z $f_m(V)$), wyrażenie na $N(V,M,W)$ jest liniowym równaniem całkowym, czyli relacją szerszą niż całka splotu. Szczegółowa dyskusja matematyczna różnic między obiema wymienionymi relacjami wykracza poza kompetencje autora. Jednak niektóre aspekty nierównoważności obu relacji mogą być zrozumiane, jeśli porównać działanie analizatorów, z których jeden ma stałą szerokość funkcji aparaturowej ($\Delta E = \text{const}$), zaś drugi szerokość proporcjonalną do energii ($r = \Delta E/E = \text{const}$). W pierwszym przypadku można użyć całki splotu zamiast równania całkowego, natomiast

w drugim takie zastąpienie może być uznane tylko za przybliżenie. Jest ono tym lepsze, im mniejszą wartość ma stosunek zakresu energii, w którym widmo rejestrujemy do średniej wartości energii z tego zakresu, tj. im mniejsze jest $(E_2 - E_1)/(E_1 + E_2)$. Mimo że wyrażenie (3.4) będzie można najczęściej zastąpić splotem, postać (3.4) trzeba uważać jednak za ogólny punkt wyjścia do konkretnych, szczególnych sytuacji. Warto także podkreślić, że wyrażenie (3.4) wiążące widmo rejestrowane z widmem emitowanym ma własność liniowości względem tego drugiego, co oznacza, iż każdemu składnikowi obecnemu w $n(E,M,W)$ odpowiada pewien składnik w $N(V,M,W)$.

4. ODTWARZANIE RZECZYWISTEGO KSZTAŁTU LINII

W poprzednich rozdziałach przedstawiono procesy fizyczne i krok po kroku wpływ elementów spektrometru, które łącznie prowadzą do pewnej, obserwowanej zależności wzmocnionego prądu detektora, rejestrowanego w funkcji napięcia analizatora. Tę zależność nazwano widmem obserwowanym, w przeciwieństwie do rozkładu energetycznego elektronów emitowanych z powierzchni, zwanego widmem emitowanym (lub rzeczywistym). Przejście od napięcia analizatora do energii wymaga przeprowadzenia skalowania według zależności

$$E = (e \cdot V + \Delta W_{pa}) \kappa ,$$

gdzie V jest napięciem odpowiedniej elektrody (cylinder zewnętrzny CMA, siatka RFA) analizatora, ΔW_{pa} jest różnicą prac wyjścia materiałów elektrody analizatora i próbki, a κ - stałym współczynnikiem. Dla RFA współczynnik κ równy jest jedności, zaś dla CMA jego wartość jest większa od jedności i zależy od szczegółów konstrukcji analizatora i położenia próbki. Dokładne określenie wartości energii wymaga zatem znajomości ΔW_{pa} , co jest osobnym zadaniem. Typowe wartości ΔW_{pa} są rzędu dziesiątych eV i tego rzędu błąd zostanie popełniony, jeśli pominie się ten wyraz. Z punktu widzenia odtwarzania kształtu linii, tak dokładna znajomość bezwzględnej wartości jej energii nie jest jednak potrzebna. W przypadku, gdy przedmiotem zainteresowania jest nie pojedyncze widmo, lecz seria widm, ważniejsze są stabilność i powtarzalność w odtwarzaniu siatki punktów na osi energii, w których widmo się próbkuje.

Na podstawie (3.4) i (2.9-2.11) można widmo rejestrowane traktować jako sumę trzech składowych, odpowiadających trzem składnikom widma emitowanego

$$N(E,M,W) = B(E,M,W) + S(E,M,W) + L(E,M,W) , \quad (4.1)$$

gdzie założono, iż napięcie analizatora zostało przeliczone na energię (założenie to będzie obowiązywało w dalszych ustępach). Jeśli przedmiotem zainteresowania są kształty poszczególnych składowych linii Augera, to trzeba do nich dojść wychodząc od widma obserwowanego, czyli w kierunku niejako odwrotnym do porządku, w jakim omawiano zagadnienia w rozdziałach 2 i 3. Liczba i rodzaj niezbędnych operacji numerycznych zależą będzie nie tylko od właściwości spektrometru, ale także od tego, jak jest określony cel. Może nim być pojedynczy, wypadkowy kształt linii (łącznie z cieniem lub bez) albo poszczególne składowe kształtu wypadkowego, jeśli takie występują.

Pierwszą operacją, którą należy przeprowadzić jest odjęcie tła, które bywa dominującą cechą widma, jeśli rejestrujemy je w zakresie niskich energii i w postaci różniczkowej (por. rys.27).

4.1. Odejmowanie tła

4.1.1. Rzeczywisty a obserwowany kształt tła

Usuwanie tła jest operacją o istotnym znaczeniu dla jakości ostatecznych rezultatów. Wadliwe przeprowadzenie tej operacji ma skutki trudne do usunięcia w dalszych stadiach przetwarzania widma.

Jak już wspomniano, cechą tła, która odróżnia je od innych składników widma, jest mała krzywizna. Ta różnica pozwoliła opracować Houstonowi i wsp. [110] metodę tzw. dynamicznego usuwania tła. Wykorzystuje ona fakt, iż tam, gdzie występuje tylko tło, może ono być z dobrym przybliżeniem opisane wielomianem określonego, zwykle niewysokiego, stopnia. Wskutek tego zróżniczkowany elektronicznie odpowiednią liczbę razy sygnał (por. podrozdział o detekcji modulacyjnej) wykazuje tło liniowe, które łatwo odjąć. Jeśli następnie sygnał po odjęciu tła scałkować taką samą liczbę razy, jak był różniczkowany sygnał pierwotny, to odtwarza się samą linię już bez tła. Ta procedura wprowadza jednak pewne zniekształcenia. Biorą się one z tendencji do obcinania skrzydeł linii, pozostawiania residuów tła w miejscach, gdzie zawiera ono większe krzywizny, tj. zwykle pod linią, a ponadto do zniekształcania cienia linii. Stąd tam, gdzie istotne są szczegóły kształtu, przydatność dynamicznego usuwania tła, może okazać się ograniczona.

Dla obserwowanego obrazu tła, na podstawie (2.9-2.11), (3.4) i (4.1), można napisać

$$B(E, M, W) = \left\{ \int_{a(V)}^{b(V)} T(E' [k(W), V]) b(E', M, W) dE' \right\} * f_m(E) \} p_D(E) . \quad (4.2)$$

Przed dalszą dyskusją wyrażenia (4.2), wyróżnić należy dwa przypadki zależnie od tego czy stosuje się, czy nie, detekcję modulacyjną.

Jeśli rejestrujemy widma bez detekcji modulacyjnej, to $f_m(E) = \delta(E-E')$ i spłot z tą funkcją nie zmienia drugiego czynnika spłotu (tj. całki obecnej w (4.2)), w związku z czym otrzymuje się

$$B(E, M, W) = \left\{ \int_{a(V)}^{b(V)} T(E' [k(W), V]) b(E', M, W) dE' \right\} p_D(E) .$$

W ostatnim wyrażeniu, kiedy szerokość funkcji aparaturowej analizatora jest stała, całkę można zastąpić całką spłotu. Jeśli jednak szerokość funkcji aparaturowej zależy od energii (napięcia analizatora), to wtedy, ściśle biorąc, nie jest to uprawnione. Powodem jest fakt, iż $B(E, M, W)$ przy danej wartości E zależy od pola pod funkcją aparaturową, a ono zależy od E . Skutkiem tej właściwości funkcji aparaturowej jest "wzmacnianie" tych fragmentów $b(E, M, W)$, gdzie pole pod



funkcją aparaturową jest większe. Ponieważ tło nie zawiera żadnych wąskich struktur, to wyżej wspomniane zróżnicowane ważenie $b(E,M,W)$ jest jedynym efektem, którym może się różnić $b(E,M,W)$ i całka, pod którą $b(E,M,W)$ występuje. Ten efekt można uwzględnić przez wprowadzenie odpowiedniego wielomianu $p_A(E)$ (byłaby to funkcja liniowa, gdyby $r = \Delta E/E = \text{const}$). Dla obserwowanego kształtu tła można zatem napisać

$$B(E,M,W) \propto b(E,M,W) p_A(E) p_D(E) \quad (4.3)$$

W przypadku, gdy używa się detekcji modulacyjnej, to amplitudę modulacji dobiera się do szerokości linii tak, by uniknąć przemodulowania (zniekształcenia) kształtu linii. Jeśli spełniony jest ten warunek, to w odniesieniu do tła amplituda modulacji jest wystarczająco mała by nie deformować jego kształtu. Wobec tego skutek obecności $f_m(E)$ w (4.2) sprowadza się do zastąpienia rezultatu całkowania jego pierwszą pochodną. Wobec tego, gdy używa się detekcji modulacyjnej, można napisać

$$B'(E,M,W) \propto [b(E,M,W) p_A(E)]' p_D(E) \quad (4.4)$$

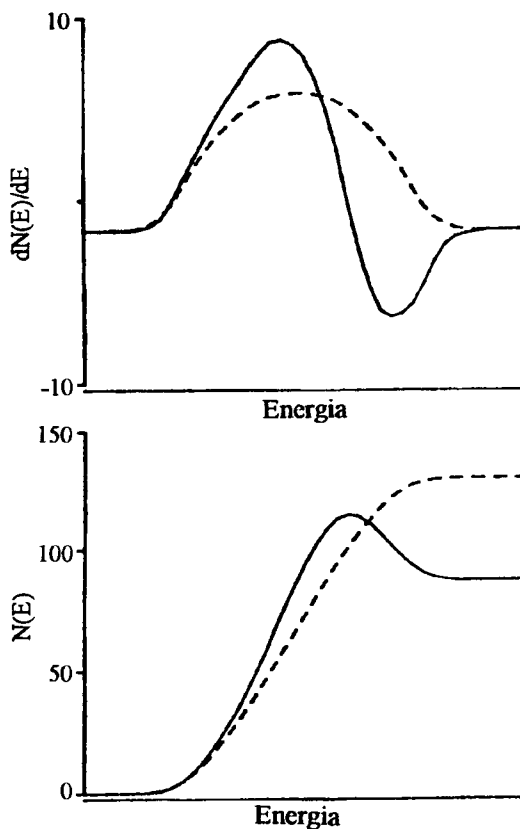
gdzie "prim" oznacza pochodną po E .

Widzimy zatem, że poprawne odtworzenie kształtu tła wymaga znajomości zarówno $p_A(E)$ jak i $p_D(E)$, co w większości starszych prac było ignorowane. Ustalenie rzeczywistych postaci obu funkcji może być trudne, zwłaszcza w przypadku detektora, ponieważ dla analizatorów można zaryzykować zależność liniową lub wartość stałą (zależnie od typu analizatora), przynajmniej dla energii wyższych od ok. 100 eV i w niezbyt szerokim zakresie energii.

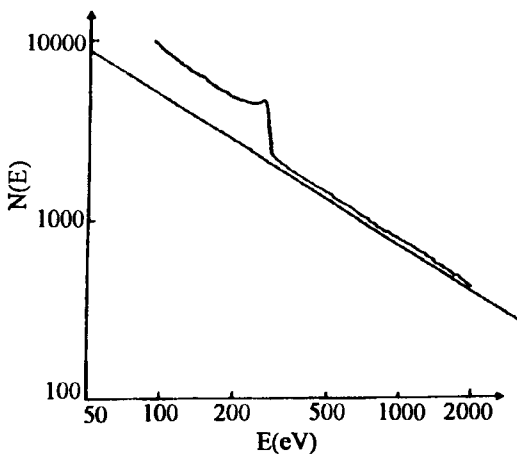
4.1.2. Widmo pojedyncze

W widmie rejestrowanym obecne jest nie tylko tło, lecz także linie i cienie linii. Dlatego kluczowym zagadnieniem jest określenie tych segmentów widma, gdzie obecne jest tylko tło. Niewłaściwe określenie obszarów samego tła spowoduje odjęcie od widma nie tylko tła, lecz jeszcze *czegoś*, przy czym to *coś* przy różnych energiach może powodować pewien niedobór lub nadmiar tej składowej widma, którą identyfikuje się jako linię. Na rysunku 25 pokazano jakie konsekwencje wywołają niektóre błędy popełnione przy odejmowaniu tła w obszarze linii i jej cienia, jeśli widmo rejestrowano w postaci różniczkowej. Przykład przekonuje więc o ważności szczegółów kształtu tła. Te zaś zależą od znajomości właściwości UDR, czyli $p_A(E)$ i $p_D(E)$.

Pomocna w wyznaczaniu obszarów obecności tła może być wspomniana już metoda jego linearyzacji, zaproponowana przez Sickafusa [12]. Wykorzystuje ona założenie, iż kształt tła między liniami opisuje funkcja potęgowa (2.8). Wówczas wykres $\log(N(E)) \propto \log E$ powinien być liniowy w przedziałach, gdzie występuje tylko tło (por. rys.26).



Rys.25. Jeśli w wyznaczeniu kształtu tła (w obszarze linii) widma różniczkowego popełni się niedokładności przedstawione na górnym rysunku, to skutki dla widma prostego (nieróżniczkowego) są takie, jak na rysunku dolnym.

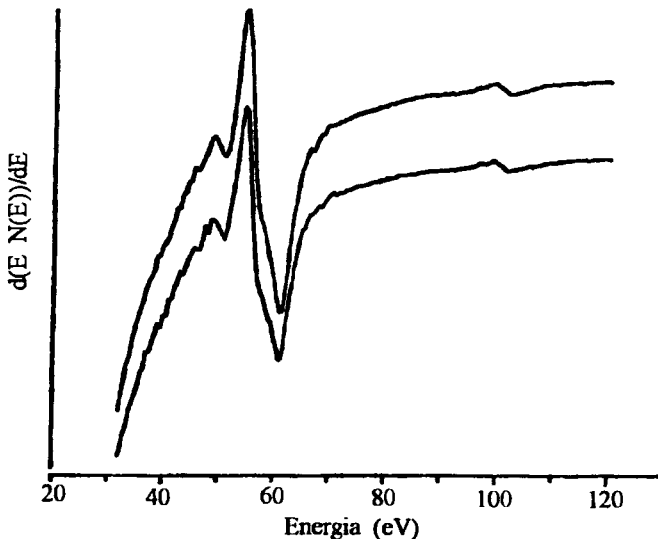


Rys.26. Tło, jeśli ma kształt potęgowy (por. (4.3) i (4.4)), staje się liniowe we współrzędnych logarytmicznych (z [82]).

Można następnie odcinek prostej wyznaczony dla energii wyższych od energii linii ekstrapolować do zakresu energii linii i poniżej oraz odjąć tę prostą od widma. Jest to więc sposób na odjęcie tła po stronie energii wyższych niż energia linii. Po stronie energii niższych od energii linii, obecny jest wciąż w widmie składnik, który przypisuje się elektronom cienia. Jego usunięcia dokonuje się w sposób, który omówiony będzie w podrozdziale 4.3. Usuwanie tła metodą linearyzacji często daje dobre wyniki, lecz nie zawsze. Niewykluczone, iż przyczyną niepowodzeń mogą być nieuwzględnione, lub uwzględnione niepoprawnie, zniekształcenia wprowadzane przez UDR. Jeśli metoda linearyzacji zawodzi, to - w przypadku pojedynczego widma - jedyną alternatywą w określeniu zakresu występowania tła jest arbitralna decyzja i w rezultacie otrzymany wynik jest jedynie lepszym lub gorszym przybliżeniem. Jednak dysponując serią widm - zarejestrowanych np. przy różnej geometrii pomiarów - ma się szansę na wyznaczenie obszaru tła w sposób lepiej uzasadniony.

4.1.2. Seria widm

Sposób wyznaczania odcinków widma, gdzie obecne jest tylko tło, można zilustrować na przykładzie widm otrzymanych za pomocą RFA dla powierzchni Ni(110) przy różnych kątach padania wiązki pierwotnej. Widma rejestrowano w zakresie, gdzie występują niskoenergetyczne linie Augera Ni 61 eV i Ni 102 eV. Ideę postępowania omówimy bardziej szczegółowo, ponieważ - o ile wiadomo - nie ma żadnej publikacji na ten temat [116]. Rysunek 27 pokazuje dwa spośród serii dziewięciu takich widm (zamieszczenie większej liczby widm uczyniłoby rysunek mało czytelnym).



Rys.27. Dwa widma spośród serii widm rejestrowanych dla różnych kątów wiązki pierwotnej za pomocą RFA z powierzchni Ni(110) (z [133]).

Widma rejestrowano z krokiem 0.5 eV, w zakresie od 32 do 120 eV (177 punktów). Ten zespół widm (rejestrowanych przy tych samych wartościach energii) stanowi pewną macierz, której strukturę matematyczną można badać za pomocą jednej z metod wielowymiarowej analizy statystycznej, zwanej analizą głównych składowych (PCA) [117], wprowadzonej do AES przez Gaarenstrooma [118] i obecnie coraz szerzej stosowanej [50,119].

Dla zespołu widm rejestrowanych dla Ni(110) wyniki PCA podaje tabela 1, w której zamieszczono wartości tzw. skumulowanej wariancji, $cv(j)$, oraz stosunki kolejnych wartości własnych do pierwszej wartości własnej (wyjaśnienie znaczenia tych wielkości znaleźć można w Dodatku. Widać, że 99,869 % informacji zawartej w zespole widm można odtworzyć przy użyciu tylko pierwszej głównej składowej. Warto dodać, że w zagadnieniach fizycznych i chemicznych typowa dokładność odtwarzania wynosi powyżej 99,9 %, często 99,99 %. Stosunki kolejnych wartości własnych do λ_1 także dobrze ilustrują cechy zespołu widm: λ_2 stanowi mniej niż 1/1000 λ_1 , a λ_3 jest jeszcze ponad sześć razy mniejsza. Wyniki te, łącznie z dodatkowymi kryteriami (które nie będą tutaj omawiane), sugerują występowanie 3 lub 4 liniowo niezależnych składowych.

Tabela 1

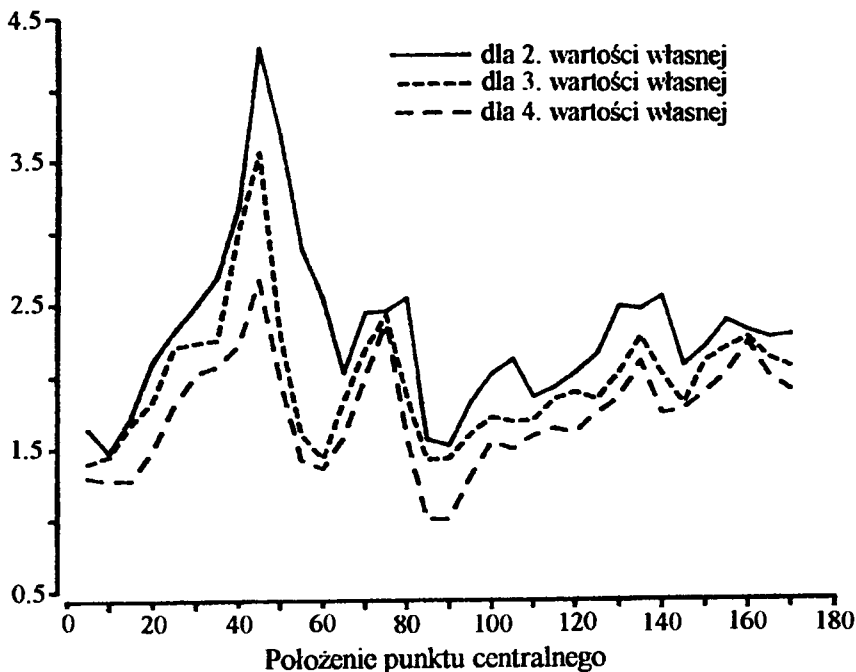
j	1	2	3	4
$cv(j)$	0.99869	0.99964	0.99972	0.99985
λ_j/λ_1	1.000000	0.000960	0.000138	0.000070

j	5	6	7	8
$cv(j)$	0.99989	0.99993	0.99996	0.99998
λ_j/λ_1	0.000041	0.000039	0.000026	0.000022

Wiadomo, że tło, linia i jej cień są z pewnością liniowo niezależne, ponieważ żaden z tych fizycznie interpretowalnych składników widma nie da się przedstawić przez pozostałe. Może być jednak tak, iż stosunek udziału dwóch z nich (np. linii i cienia) nie zależy od kąta padania wiązki pierwotnej, tj. od parametru wyróżniającego poszczególne widma omawianej serii. W takim przypadku oba składniki z punktu widzenia PCA występowałyby jako jeden, co wynika z faktu, że PCA rozróżnia tylko składniki liniowo niezależne. Gdyby znane były kształty poszczególnych fizycznie interpretowalnych składników widm (tj. kształty składników występujących w opisowym modelu widma), to można by określić ich udział w każdym widmie zestawu za pomocą TFA (target factor analysis) (por. Dodatek) [117,118]. TFA polega na rekonstrukcji poszczególnych widm (n-wymiarowych wektorów) za pomocą dowolnych wektorów (czynników), co do których można domniemywać, iż konstytuują wszystkie wektory (widma) obserwowane. Ich liczba jest znana z PCA, natomiast wybór takich domniemywanych

czynników do rekonstrukcji widm wynika z apriorycznej wiedzy o zagadnieniu (w omawianym przypadku - z modelu widma). Jednak w naszym przypadku te czynniki nie są znane i wobec tego, zamiast dekompozycji widm, można spróbować zbadać ich strukturę w sposób inny, niż za pomocą standardowej PCA.

W tym celu z pełnej macierzy obserwacji wybierano jedenastopunktowe sekwencje kolejnych punktów i dla każdego fragmentu macierzy (9 widm x 11 punktów w każdym wycinku widm) wykonano PCA. Rysunek 28 przedstawia w skali logarytmicznej wartości stosunku λ_i/λ_1 dla $i = 2, 3, 4$, otrzymane dla jedenastopunktowych sekwencji, w których punkt centralny pokrywał się z 5-tym, 10-tym, 15-tym, itd. punktem kompletnej macierzy obserwacji.



Rys.28. Log ze stosunku kolejnych wartości własnych do pierwszej wartości własnej, dla różnych położenia środka jedenastopunktowych fragmentów pełnej macierzy obserwacji.

Z rysunku wynika, że matematyczna struktura jedenastopunktowych sekwencji (podzakresów) widm może zmienić się bardzo znacznie z wyborem podzakresu. Stosunek λ_1/λ_2 dla położenia w zakresie pierwszych 20 punktów ma wartość ok. 0.000040, zaś dla podzakresu, którego środek stanowi 45 punkt widma, ta wartość wzrasta do 0.019285, a potem obserwujemy szereg lokalnych minimum i maksimum, przy czym wartości minimum wykazują systematyczny wzrost. Wydaje się, że tę ostatnią właściwość należy powiązać ze zmianą (maleniem) stosunku sygnału do szumu, w miarę przesuwania się w kierunku wyższych energii (por. rys.27). Jeśli tak, to początek widma oraz obszary od 80 do 100 i powyżej

140 punktu uznać można za znacznie bardziej jednorodne od innych. Można je zrekonstruować przy użyciu tylko jednego składnika. Ponieważ wszędzie obecne jest tło, więc jego obecność w tych obszarach jest oczywista. Pojawia się jednak pytanie, czy w tych miejscach mogą być obecne także inne składniki widma. Ścisłe rzecz biorąc mogłyby one być obecne, gdyby ich udziały były proporcjonalne do udziału tła. Innymi słowy, gdyby składniki (tło, linia, cień) były kolinearne. Jednak taka kolinearność w obszarze, gdzie linia wnosi duży wkład nie występuje, wskutek czego uprawnione jest stwierdzanie, iż wyróżnione podzakresy o najwyższej jednorodności to te przedziały, w których obecne jest tylko tło.

Po określeniu odcinków widma, gdzie wiadomo, że tylko tło jest obecne, można przystąpić do aproksymacji tła. Im większy zakres energii pokrywają takie odcinki, tym lepsze uzyskuje się wyniki, pod warunkiem jednak, iż obejmują one linię (i jej cień) obustronnie. Jeśli nie są znane zniekształcenia wprowadzane przez UDR, to właściwie nie ma podstaw, żeby postulować jakiś określony kształt dla krzywej opisującej tło. W takim razie najbardziej naturalna jest aproksymacja za pomocą wielomianów różnych stopni i wybór takiego, który w świetle jakiegoś kryterium daje najlepszy wynik. W przypadku pojedynczego widma trudno podać takie kryterium. Jeżeli jednak przedmiotem analizy jest zespół widm, to można odwołać się do oceny struktury całego zespołu widm, otrzymanych po odjęciu różnych wariantów tła. Gdyby odjęte zostało dokładnie tylko tło (tzn. prawdziwa postać tła), to struktura zestawu widm badana za pomocą PCA powinna wykazać taką liczbę głównych składowych, która zgodna jest z modelem widma. W praktyce odejmuje się jednak tło przybliżone, co wprowadza jakieś zniekształcenia. Obecność tych zniekształceń powoduje pojawienie się przynajmniej jednej głównej składowej ponad ich oczekiwaną liczbę. Wobec tego, jako kryterium jakości tła przyjęć można minimum udziału tych dodatkowych składowych.

Jeśli natomiast zniekształcenia wprowadzane przez UDR są znane, warto wypróbować funkcję $b(E,M,W) \propto A/E^m$ w zakresie niskich energii, postać wykładniczą dla energii wysokich lub złożenie obu - w zakresie pośrednim (por. podrozdział 2.1.3). Zauważmy, że np. w pierwszym z wymienionych przypadków dostaje się

$$B(E,M,W) \propto A/E^m p(E)$$

lub

$$B'(E,M,W) \propto -mA/E^{m+1} p_1(E)$$

odpowiednio w przypadku (4.3) i (4.4), gdzie $p(E)$ i $p_1(E)$ to pewne wielomiany. Wybierając jedną z powyższych możliwości, w procedurze dopasowania można wyznaczyć parametry m , A oraz 3 do 5 współczynników wielomianu, ponieważ wielomian 3 lub 4 stopnia zwykle wystarcza, by uwzględnić zniekształcenia wprowadzane przez UDR, jeśli rozpiętość zakresu energii nie przekracza 200 czy 300 eV.

4.2. Wygładzanie widma

Widmo zawsze zawiera bardzo trudne do całkowitego wyeliminowania szumy. Ich udział, jeśli jest zbyt duży, utrudnia bądź uniemożliwia wykonanie niektórych operacji (np. dekonwolucji). Mimo to dosyć często zaleca się unikanie wstępnego wygładzania widm [120,121]. Przyczyną obaw jest fakt, iż z operacją wygładzania (filtracji szumu) wiąże się mniejsze lub większe zniekształcenie sygnału, przy czym stopień zniekształcenia jest zwykle nieznyany. Jednakże, mimo słusznie zalecanej ostrożności, warto zredukować szumy w dwu przypadkach: kiedy potrafimy utrzymać poziom zniekształceń w znanych, możliwych do zaakceptowania granicach lub kiedy poziom szumów jest tak wysoki, że uniemożliwia przeprowadzenie koniecznych operacji (np. wspomnianej już dekonwolucji).

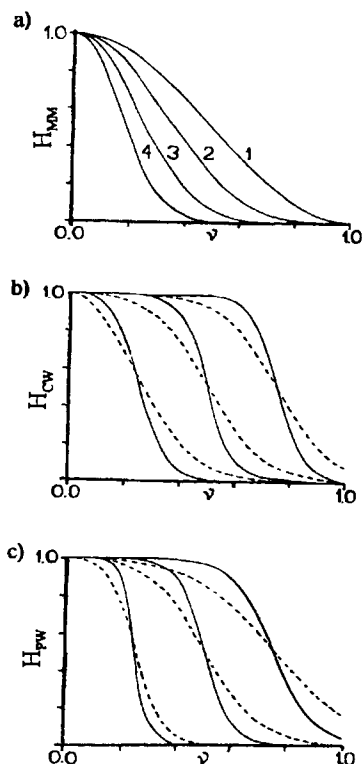
Prawdopodobnie najczęściej używanym w spektroskopii sposobem wygładzania widm jest stosowanie metody wędrującej średniej, szczególnie w wersji opracowanej przez Savitzky'ego i Golay'a [122] (z erratą dodaną przez innych [123,124]). Ten sposób zwany jest także filtrowaniem cyfrowym, a Savitzky i Golay [122] wykazali jego równoważność z aproksymacją wielomianami, za pomocą metody najmniejszych kwadratów. Filtry cyfrowe wykazują różne właściwości zależnie od współczynników (wag), które przypisuje się poszczególnym, składającym się na średnią, wartościom. Istnieją także inne metody redukcji udziału szumów [125,127], również takie, które wymagają bardziej zaawansowanych technik matematycznych, jak np. różnego rodzaju manipulacje w dziedzinie częstotliwości (Fouriera) widma, stosowane np. w technice nazywanej optymalnym filtrem Wienera [120]. Porównania własności różnych filtrów cyfrowych i optymalnego filtra Wienera dokonali Seah i wsp. [127,128] (por. także inne porównanie [129]). Autorzy stwierdzili, że filtry Savitzky'ego-Golay'a (S-G) dają wyniki lepsze, niż inne (o innych wagach) i jednakowo dobre, jak optymalny filtr Wienera. Za optymalną liczbę punktów braną do średniej uznali taką, która daje $0.7 \cdot \Gamma$, gdzie Γ jest szerokością połówkową linii (gaussowskiej). Stwierdzono ponadto, że powtarzanie wygładzania nie poprawia wyniku, jeśli długość przedziału średniowania jest zgodna z powyższym kryterium. Niestety, autorzy [127,128] nie włączyli do porównań filtra tzw. dwumianowego, który przez niektórych autorów [131] jest ceniony bardziej, niż filtry S-G, ponieważ nie wykazuje niestabilności właściwości, obserwowanej w pewnych przypadkach dla filtrów S-G, a przypisywanej oscylacyjnemu kształtowi transformaty Fouriera filtra, czyli jego tzw. funkcji transmisyjnej [130,132,133]. Turton [132] zaproponował usunięcie tej wady filtrów S-G przez tłumienie oscylacji funkcji transmisyjnej za pomocą monotonicznie malejącej dodatkowej funkcji, przez którą mnoży się wyjściowe funkcje filtra S-G. Inną metodą, bardziej bezpośrednią, jest manipulacja wprost na transformatach Fouriera, zamiast na oryginalnych danych, przez użycie dolnoprzepustowych funkcji w dziedzinie częstotliwości. Dwa kształty dla funkcji transmisji, oba wyprowadzone z tzw. funkcji sigmoidalnej (zwanej także logistyczną), zaproponował autor w pracy [133]. Obie funkcje mają tę właściwość,

że umożliwiają dowolny wybór częstotliwości, ν_0 , wokół której przepuszczalność funkcji transmisyjnej maleje od 1 do 0, co widać z wyrażeń definiujących funkcje

$$H_{CW}(\nu) = \frac{1 + \exp(\nu_0 / \phi)}{1 + \exp[(\nu_0 - \nu) / \phi]},$$

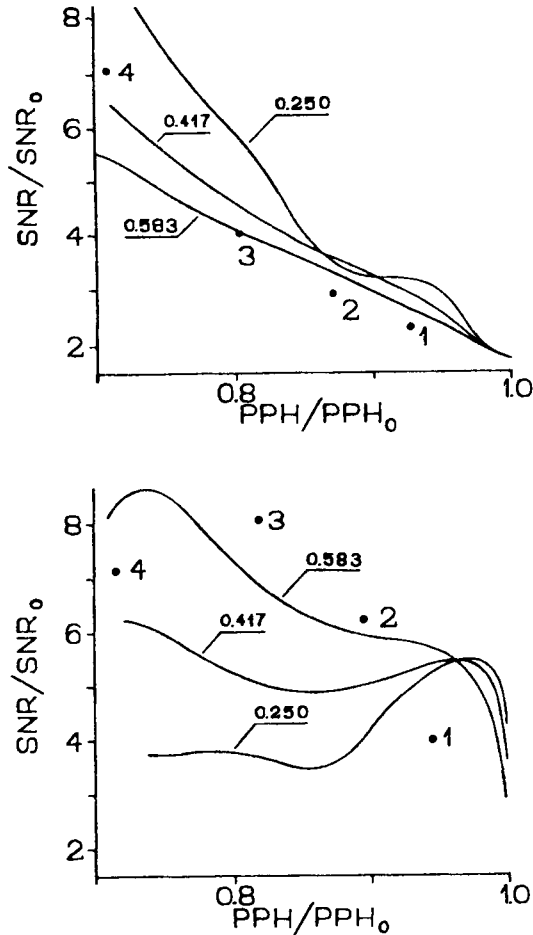
$$H_{PW}(\nu) = \frac{1 + \exp(-1/\alpha)}{1 + \exp[(\nu/\nu_0 - 1)/\alpha]}$$

oraz rysunku 29. ϕ i α są stałymi, które można wybrać dowolnie i ustalić szybkość zmian funkcji w obszarze przejściowym. $H_{CW}(\nu)$ ma stałą szerokość tego obszaru przejściowego (constant width) niezależnie od wyboru ν_0 , podczas gdy $H_{PW}(\nu)$ ma szerokość proporcjonalną do ν_0 (proportional width). Obie funkcje są unormowane tak, by $H_{CW}(0) = H_{PW}(0) = 1$.

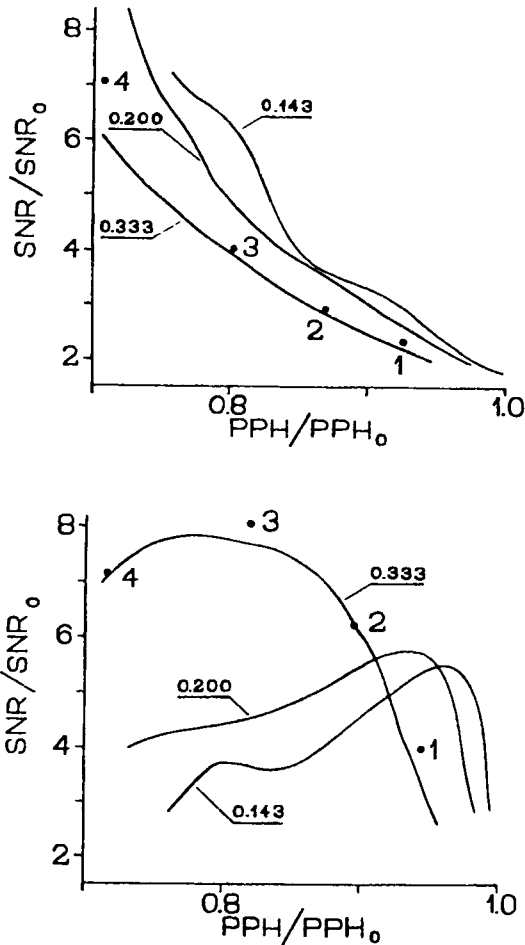


Rys.29. Funkcje transmisyjne (z [133]): (a) Marchanda-Mermeta, (b) sigmoidalna o stałej szerokości (CW) i (c) sigmoidalna o proporcjonalnej szerokości (PW). W przypadku (a) liczby przy krzywych oznaczają rząd funkcji. W przypadku (b) krzywe wyliczono dla $\nu_0 = 0.25, 0.50, 0.75$ oraz $\phi = 0.05$ (krzywe ciągłe) i $\phi = 0.10$ (krzywe przerywane). W przypadku (c) ν_0 są takie same, jak dla (b) a $\alpha = 0.10$ (krzywe ciągłe) i $\alpha = 0.20$ (krzywe przerywane).

Wyniki wygładzania uzyskane dla tych funkcji porównano z wynikami uzyskanymi dla zoptymalizowanej funkcji opracowanej przez Marchanda i Mermeta [130], której kilka wariantów również pokazano na rysunku 29a. Część otrzymanych wyników przedstawiają rysunki 30 i 31.



Rys. 30. Wyniki wygładzania widm (z rys.27) za pomocą tej samej funkcji transmisji H_{CW} . Na osi pionowej odkładano stosunek sygnału do szumu po wygładzeniu, do jego wartości przed wygładzeniem, zaś na osi poziomej - stosunek intensywności linii po wygładzeniu, do jej intensywności początkowej (PPH oznacza miarę intensywności równą tzw. "peak-to-peak height" w widmie różniczkowym). Wygładzanie polegało na wyborze różnych wartości v_0 , przy podanych obok krzywych wartościach ϕ . Górny rysunek dotyczy widma górnego (z rys.27), dolny - widma dolnego. Punkty odpowiadają wynikom otrzymanym dla funkcji Marchanda-Mermeta o rzędzie równym liczbowi podanym przy punktach (z [133]).



Rys.31. Wyniki wygładzania widm (z rys.27) za pomocą tej samej funkcji transmisji H_{PW} . Opis jak pod rys.30. Liczby obok krzywych podają wartości α (z [133]).

Można stwierdzić, że obie funkcje zaproponowane przez autora, przy odpowiednich parametrach ustalających ich kształt, dają w zakresie małych zniekształceń wyniki lepsze niż funkcja Marchanda-Mermeta. Zaletą obu funkcji zaproponowanych w [133] jest możliwość lepszego ich dopasowania do struktury sygnału i szumu oryginalnego widma, niż to ma miejsce dla funkcji Marchanda-Mermeta. Z porównania przedstawionych rezultatów wynika także wniosek, iż funkcja transmisyjna o stałej szerokości, daje wyniki nieco lepsze, niż funkcja o szerokości proporcjonalnej do częstotliwości odcięcia.

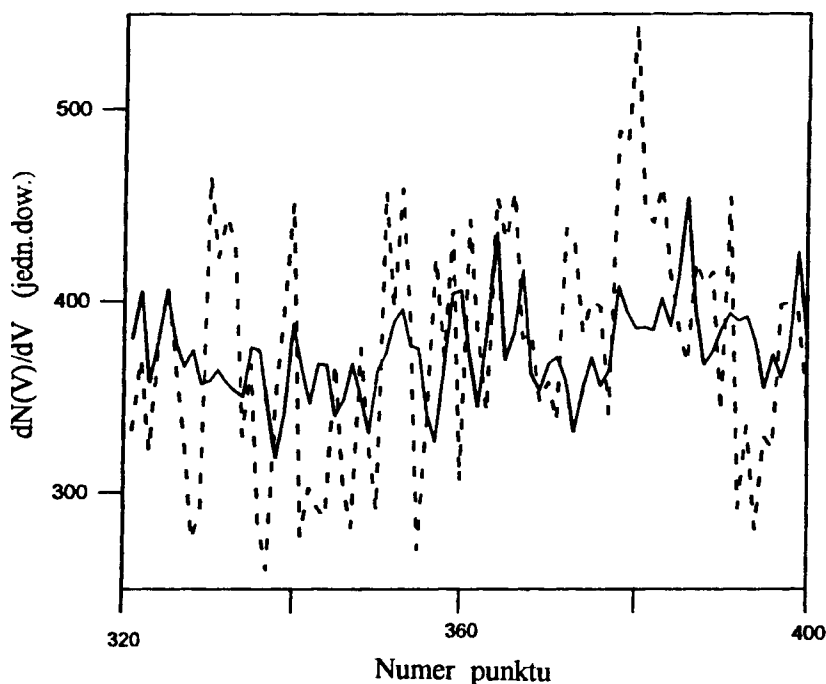
Konkluzją wyrażaną w wielu pracach [126-128,133] jest, iż skuteczne filtrowanie szumu za pomocą filtrów dolnoprzepustowych jest możliwe albo wtedy, gdy składowe sygnału i szumów w przestrzeni Fouriera są dobrze rozdzielone, albo gdy udział szumów jest znany w zakresie niższych częstotliwości. Zazwyczaj

żadna z tych możliwości nie zachodzi i trzeba podjąć ryzyko pewnego zniekształcenia linii lub zaniechać wygładzania, gdy nie jest ono konieczne. Omawiane komplikacje ilustrują przykłady z pracy autora [133], pokazane na rysunkach 30 i 31. Mimo iż oba widma, które poddano wygładzaniu zarejestrowano tym samym przyrządem, przy takich samych nastawach, to widoczne są różnice otrzymanych rezultatów. Przyczyną jest różna struktura obu widm w domenie częstotliwości: w pierwszym, trudno wyodrębnić zakres częstotliwości, w którym udział szumu byłby większy niż samej linii, podczas gdy w drugim taki obszar istnieje i przez jego odcięcie uzyskujemy znaczny wzrost stosunku sygnału do szumu przy zanedbywalnych zniekształceniach samej linii. Spośród dwóch nowych funkcji transmisyjnych zaproponowanych w [133], jedna zachowuje się lepiej (funkcja sigmoidalna o stałej szerokości), ponieważ jest w stanie dokładniej oddzielić obszar w domenie częstotliwości zdominowany przez sygnał, od obszaru zdominowanego przez szumy.

Żeby rozstrzygnąć kwestię "wygładzać czy nie wygładzać", konieczna jest pewna wiedza o strukturze sygnału i szumu w domenie częstotliwości. W tym celu trzeba i tak zastosować przekształcenie Fouriera danych, w związku z czym wygodnym sposobem ewentualnego wygładzania jest wypróbowanie jednej lub kilku funkcji transmisji, a następnie wybór optymalnego jej (ich) wariantu. Takie postępowanie nie jest obecnie uciążliwe rachunkowo, ponieważ procedury liczące szybkie transformaty Fouriera są łatwo dostępne w literaturze [120], a czas, którego wymagają przy użyciu maszyn klasy PC, jest w typowych przypadkach rzędu co najwyżej sekund. W związku z tym manipulacje na widmie Fouriera danych, zamiast na samych danych pomiarowych, wydają się być lepszą drogą, tym bardziej, że nie traci się skrajnych punktów widm, jak to ma miejsce, gdy używa się filtrów cyfrowych.

Wszystkie omawiane dotąd prace poświęcone redukcji udziału szumu w widmie porównywały filtry i warunki ich optymalnego użycia w przypadku, kiedy w widmie występuje pojedyncza linia. Często jednak się zdarza, iż widmo zawiera kilka linii, które mogą wykazywać znaczne różnice szerokości (por. rys.24, gdzie obecna jest szeroka linia C oraz wąska, o złożonej strukturze, linia Ag). W takich przypadkach optymalne parametry filtru (lub funkcji transmisyjnej) dobrane ze względu na jedną linię różnią się od optymalnych parametrów dla innych linii. Dla całego widma należy przyjąć wartości parametrów, które odpowiadają linii najszerszej, ponieważ daje to gwarancję, iż struktura linii węższych nie zostanie zniekształcona. Warto jednak wspomnieć, że dodatkowa możliwość wygładzania widm pojawia się wtedy, gdy dysponuje się zespołem widm. Jak wiadomo z przedstawionych zasad PCA (por. Dodatek), widma można odtworzyć przy użyciu kilku pierwszych głównych składowych. Składowe te odtwarzają tylko istotną część informacji zawartej w macierzy obserwacji (zespole oryginalnych widm), podczas gdy odrzucone składowe opisują wyłącznie szum. Jeśli zatem do modelu PCA zespołu widm użyć np. k pierwszych głównych składowych, a całkowita liczba widm wynosi m, to poprawa stosunku sygnału do szumu w widmach rekonstruowanych, w porównaniu z widmami oryginalnymi, bę-

dzie tym znaczniejsza, im mniejsze będzie k/m . Dokładniej ta kwestia jest dyskutowana przez Malinowskiego i Howery'ego [117]. Według Malinowskiego i Howery'ego szumy wciąż obecne w rekonstruowanych widmach są proporcjonalne do $\sqrt{k/m}$, podczas gdy szumy usunięte wskutek rekonstrukcji PCA są proporcjonalne do $\sqrt{(m-k)/m}$. Zatem redukcja stosunku szumu do sygnału wynosi właśnie $\sqrt{k/m}$. Dla zespołu widm, o których wspomniano w podrozdziale 3.1.4 (por. rys.24), można było użyć do rekonstrukcji 2 głównych składowych, podczas gdy oryginalnych widm było 23. Wobec tego w tym przykładzie osiągnięto redukcję szumu równą $\sqrt{2/23} \approx 0.29$. Otrzymane zmniejszenie szumu ilustruje rysunek 32, na którym porównano fragmenty widma oryginalnego z widmem zrekonstruowanym (opuszczono obszary, gdzie obecne są linie po to, by skalę dobrać do wysokości szumów).



Rys.32. Porównanie szumów obecnych w oryginalnym widmie (z serii, z której dwa widma pokazano na rys.24) - linia przerywana - i w widmie zrekonstruowanym przy użyciu 2 głównych składowych (z [114]).

Warto podkreślić, że redukcja szumów przez rekonstrukcję widm gwarantuje zachowanie struktury wszystkich linii obecnych w widmach, pod warunkiem, że właściwie wybierze się liczbę głównych składowych k . Jeśli k jest znacznie mniejsze od m , to otrzymuje się znaczną poprawę stosunku sygnału do szumu.

Warto jednak zaznaczyć, że nie ma potrzeby wygładzania widm wówczas, kiedy zamierzone operacje numeryczne polepszają stosunek sygnału do szumu

(np. całkowanie) lub kiedy jest to dopasowywanie metodą najmniejszych kwadratów krzywych o znanej analitycznie postaci. W tym ostatnim przypadku wygładzenie może być jednak mimo wszystko wskazane, kiedy dopasowuje się różne warianty krzywych i ważne jest zwiększenie zdolności rozróżniania wariantów. Podobnie, jeśli używamy do analizy zespołów widm metody PCA, to zredukowanie szumu bez naruszenia kształtów składowych widm może polepszyć zdolność tej metody do rozróżniania liczby istotnych składników widma. Trzeba jednak ostrzec, że nawet drobne naruszenie struktury zespołów danych, może bardziej zaszkodzić niż pomóc, wskutek czego niezbędne jest wygładzanie kontrolowane, czyli świadomość tego, co się naprawdę z widmami robi.

4.3. Linia wypadkowa

Po odjęciu tła otrzymuje się obserwowany kształt linii wypadkowej oraz jej cienia, co na podstawie (2.8) do (2.10) oraz (3.4) można zapisać następująco

$$S(E, M, W) + L(E, M, W) = \int_{a(V)}^{b(V)} \{ [\int T(E' | k(W), V)] (s(E', M, W) + l(E', M, W)) dE' \} * f_m(E) p_D(E), \quad (4.5)$$

gdzie

$$l(E, M, W) = \sum_{i=1}^m l_i(E, M) w_i(M, W)$$

oznacza linię wypadkową. Uzyskanie rzeczywistego kształtu linii wymaga usunięcia zarówno zniekształceń aparaturowych, jak i cienia. Informacja o obu tych zakłóceniach kształtu linii zawarta jest w strukturze rozkładu energetycznego, w pobliżu piku rozproszonych elastycznie elektronów pierwotnych o energii równej energii elektronów Augera, których kształt linii jest przedmiotem analizy. To spostrzeżenie stanowi podstawę procedury zastosowanej przez Mularie i Peria [11], a następnie przez innych [15, 16]. Polega ona na dekonwolucji widma (4.5) poprzez użycie obserwowanego kształtu piku elastycznego.

Można jednak w stosunku do tej procedury wysunąć szereg zastrzeżeń, choć należy z góry zastrzec, iż często nie ma ona lepszej alternatywy. Elektrony piku elastycznego o energii danej linii Augera mogą mieć inną efektywną głębokość penetracji materiału próbki niż elektrony Augera, ponieważ te drugie powstają jako skutek istnienia luk, wytworzonych przez jonizację pierwotne, spowodowane przez wiązkę pierwotną, której energia wielokrotnie przekracza energię linii Augera, czyli wnika głębiej. W rezultacie, obraz strat wokół piku elastycznego o energii równej elektronom Augera może odbiegać od tego, który tworzą wszystkie zarejestrowane elektrony Augera, które zostały rozproszone nieelas-

tycznie na drodze od miejsca generacji do powierzchni próbki [134]. Te odstępstwa dotyczą zarówno udziału strat, jak i kształtu funkcji strat. Chociaż spodziewać się można różnic tym większych, im większe jest zróżnicowanie składu w głąb próbki, to ściśle rzecz biorąc także ciała jednorodnie pod względem składu mogą taki efekt wykazywać. Wynika to z możliwości wpływu lokalnej wartości liczby koordynacyjnej na strukturę pasma, a przez to na funkcję strat (por. podrozdział 2.1.2 i rys.12.). Ponadto, jeśli widma rejestrowano dla różnych geometrii, to wskazane by było rejestrować także obrazy pików elastycznego przy tych samych konfiguracjach. Mimo tych zastrzeżeń, nie jest jednak znana metoda bardziej realistyczna. Jej zaletą jest także to, iż usuwa zarazem poszerzenie aparaturowe i efekty rozpraszania nieelastycznego - wyniki można więc uznać za dobre przybliżenie. Jakość tego przybliżenia można jeszcze poprawić, gdy odseparuje się oba efekty (tj. poszerzenie aparaturowe od eksperymentalnej funkcji strat), a następnie oddzielnie usunie efekty aparaturowe i straty. Możliwość poprawy uzyskanych rezultatów wynika stąd, że udziały obu efektów dla elektronów Augera i dla elektronów rozproszonych elastycznie mogą być różne, więc ich rozdzielanie daje sposobność uwzględnienia tej różnicy, choć komplikuje procedurę, ponieważ właściwe wyważenie obu udziałów wymaga zwykle przeprowadzenia wielu prób i porównania otrzymanych wyników. Rozdzielenie obu efektów ma i tę zaletę, że umożliwia poprawne uwzględnienie poszerzenia aparaturowego w przypadku, gdy funkcja aparaturowa (jej szerokość) zależy od energii. Z tych powodów warto oba zagadnienia omówić oddzielnie.

Na razie warto jednak podkreślić, że jeśli zarówno widmo, jak i pik elastyczny rejestrowano w postaci różniczkowej, to po dekonwolucji pierwszego przez drugi dostajemy widmo w postaci prostej (nieróżniczkowej). Jest to konsekwencją własności splotu funkcji, które można zapisać następująco [139]:

$$\text{jeśli } f(x) = g(x) * h(x), \quad \text{to } f'(x) = g'(x) * h(x) = g(x) * h'(x)$$

$$\text{oraz } TF[f(x)] = TF[g(x)] \cdot TF[h(x)],$$

gdzie $TF[\bullet]$ oznacza transformatę Fouriera, a "prim" przy symbolu funkcji - jej pochodną. Z drugiej własności wynika prosty przepis na dekonwolucję [16]

$$g(x) = TF^{-1} \{ TF[f'(x)] / TF[h'(x)] \},$$

$$\text{bo } TF^{-1} \{ TF[f(x)] \} = f(x).$$

4.3.1. Usuwanie efektów aparaturowych

Jak już wspomiano, całkę w (4.5) można zastąpić splotem pod warunkiem, że funkcja aparaturowa ma stałą szerokość. Wówczas (4.5) można przepisać w postaci

$$S(E,M,W) + L(E,M,W) = \\ = \{[s(E,M,W) + l(E,M,W)] * T(E) * f_m(E)\} p_D(E) . \quad (4.6)$$

Jednak często ostatnie założenie nie jest spełnione i wówczas zastąpienie całki w (4.5) całką splotu nie jest formalnie poprawne. Z fizycznego punktu widzenia zastrzeżenia można sformułować następująco: w zakresie, w którym widmo rejestrowano, szerokość funkcji aparaturowej nie była stała, wskutek czego zmieniał się nie tylko poziom sygnału (lokalnie proporcjonalny do pola pod funkcją aparaturową), lecz także poszerzenie struktur obecnych w całym zakresie. Pierwszy aspekt można by uwzględnić podobnie, jak to zrobiono w przypadku tła, tzn. przez użycie odpowiedniego (tego samego) wielomianu. Jest to wystarczające, gdy szerokość aparaturowa jest mniejsza od szerokości własnej linii. Jednak w przypadku przeciwnym pozostaje wciąż aspekt drugi. Sposób na jego uwzględnienie podali Dromey i wsp. [95], którzy przed przeprowadzeniem dekonwolucji zastosowali przekształcenie skali energii.

Warto podkreślić, że w wielu przypadkach poszerzenie aparaturowe nie jest istotne. Jest tak mianowicie wtedy, gdy szerokość łączna efektów aparaturowych stanowi ułamek szerokości własnej linii, a w jej kształcie nie ma składników o szerokości własnej porównywalnej z wartością poszerzenia.

4.3.2. Usuwanie cienia linii

Odjęcie tła, a następnie usunięcie poszerzenia aparaturowego, prowadzi do wyniku, który jest sumą linii i jej cienia, tj.

$$s(E,M,W) + l(E,M,W) .$$

Kolejny etap odtwarzania rzeczywistego kształtu linii polega na wyodrębnieniu i odjęciu cienia $s(E,M,W)$ tak, żeby otrzymać tylko linię $l(E,M,W)$. Ponieważ cień powstaje na skutek nieelastycznego rozpraszania elektronów Augera, to jego kształt zależy zarówno od kształtu funkcji strat, jak i od rzeczywistego kształtu linii Augera.

Istnieją dwa zasadnicze modele związku między cieniem linii i linią. Pierwszy został przeniesiony z praktyki stosowanej w XPS i znany jest w różnych wersjach [12,136]. Nie zakłada się tutaj znajomości funkcji strat. Natomiast przyjmuje się (właściwie na mocy intuicji i przekonania, że lepiej oszacować cień jakkolwiek niż wcale), że intensywność cienia przy danej energii jest proporcjonalna do pola pod tą częścią linii, która przypada na energie wyższe, niż energia dana. Wartość współczynnika proporcjonalności dobiera się metodą prób i błędów. Model ten jest starszy i pochodzi z czasów, kiedy wiedza na temat procesów rozpraszania elektronów była znacznie uboższa niż obecnie.

Lepiej uzasadniony jest model - w którym wymagana jest znajomość funkcji strat - przyjmujący, że cień jest splotem funkcji strat i rzeczywistego kształtu linii Augera. Zgodnie z tym (por. także wyrażenie (2.6)) można napisać

$$s(E, M, W) \propto I(E, M, W) * \sigma(E, M)$$

Czynnością wstępną jest zatem znalezienie funkcji strat, co jest możliwe na podstawie zarówno pomiarów, jak i oszacowań teoretycznych [71]. We wstępnej części niniejszego podrozdziału przedstawiono sposób doświadczalnego wyznaczenia funkcji strat, którą stanowi struktura obserwowana poniżej piku elastycznego i którą można od samego piku oddzielić. Ścisłe biorąc, aby otrzymać kształt funkcji strat, należałoby z tej struktury, po jej wyodrębnieniu, usunąć jeszcze poszerzenie aparaturowe. Tę operację można pominąć, jeżeli szerokość własna linii jest większa od aparaturowej. Założywszy znajomość funkcji strat, można zaproponować pewien ogólny schemat rozseparowania widma na linię i jej cień. W świetle przyjętych założeń słuszny jest związek

$$v(E) = [\alpha_{nel} \sigma(E) + \alpha_A \delta(E)] * I(E) , \quad (4.7)$$

gdzie

$$v(E) \equiv s(E) + I(E)$$

$$\alpha_A = a_A / (a_A + a_{nel}) \quad \text{i} \quad \alpha_{nel} = a_{nel} / (a_A + a_{nel}) ,$$

przy czym $a_A = a_{nr} + a_{el}$, zaś pozostałe współczynniki zdefiniowano w podrozdziale 2.1.2 (w (4.7) dla prostoty zrezygnowano z podkreślanej wszędzie wcześniej zależności $s(E)$ i $I(E)$ od materiału i warunków doświadczalnych). Transformacja Fouriera obu stron (4.7) pozwala uzyskać

$$FT[I(E)] = \frac{1}{\alpha_A} \frac{FT[v(E)]}{1 + (\alpha_{nel}/\alpha_A) FT[\sigma(E)]} ,$$

czyli

$$I(E) = FT^{-1} \{ FT[I(E)] \} , \quad (4.8)$$

gdzie argument odwrotnej transformacji Fouriera dany jest przez poprzedni związek.

W ostatnich latach popularność zdobywa metoda Tougaard [135] korekcji "tła", tj. według nomenklatury przyjętej w niniejszym opracowaniu - odejmowania cienia od sumy linii i jej cienia. Oprócz niej znane są inne, starsze metody, które rozwijano głównie w XPS [136], ale używane także w AES [13,26,137]. Porównanie metody Tougaard z niektórymi wcześniejszymi wskazuje na przewagę tej pierwszej [72]. Jej podstawę, podobnie jak i innych, stanowi przekonanie

nie, iż w zakresie występowania linii przy danej energii, udział cienia jest proporcjonalny do liczby elektronów Augera, które mają energię wyższą niż dana. Ten wkład jednak ważyć można w różny sposób. Tougaard proponuje użycie pewnej uniwersalnej funkcji [71] (por. podrozdział 2.1.2). Ostatnio jednak Vegh [76] zaproponował postępowanie inne, które blisko linii daje wyniki odmienne od metody Tougaarda. Wprawdzie cytowane prace dotyczą linii fotoelektronów w XPS, jednak nie ma powodu, żeby ich nie stosować w AES w odniesieniu do struktury, którą nazwaliśmy cieniem linii Augera, ponieważ w obu spektroskopiach mechanizm generowania tej struktury jest taki sam.

4.4. Składowe linii wypadkowej

W poprzednim podrozdziale nie zakładano jawnie, iż linia jest wypadkową pewnej liczby linii składowych. Jeśli tak jest, to byłoby pożądane dokonanie rozłożenia linii wypadkowej na jej składowe.

Takie postępowanie można obecnie uznać za standardowe (por. liczbę prac, w których takiego rozkładu dokonano [50,119]), ale tylko wtedy, gdy powodem istnienia składowych jest występowanie różnych stanów chemicznych atomów próbki. W takich przypadkach poszczególne składowe wykazują przesunięcia energetyczne, często przekraczające szerokość związanych z nimi linii. Narzędziem, które do dekompozycji linii wypadkowej się wykorzystuje, są wspomniane już metody PCA i TFA przeniesione do AES z chemometrii [117], gdzie od dawna używane były do analizy zespołów widm. Jest to bardzo cenne narzędzie, które jednak ma swoje ograniczenia, do których zaliczyć trzeba konieczność dysponowania wzorcami linii, na które obserwowane w danej serii widma chce się rozłożyć. Ten wymóg można często spełnić, jeżeli atomy pierwiastka występują w próbce w różnych stanach chemicznych lub kiedy próbka jest stopem. W cytowanej literaturze można znaleźć opis postępowania, które pozwala wyodrębnić w takich przypadkach składowe linii wypadkowej, w związku z tym szczegółowe omówienie tego zagadnienia w tym miejscu można pominąć. Jeśli jednak jako cel przyjęto by wyznaczenie składowych związanych z poszczególnymi wartościami liczby koordynacyjnej, to trzeba by skompletować bibliotekę wzorców, odpowiadających występującym w danej próbce wartościom liczby koordynacyjnej, czego obecnie nikt jeszcze nie dokonał. Przyczyną braku takich prac są trudności, które warto omówić dokładniej.

Pierwszym źródłem trudności jest subtelność różnic między hipotetycznymi składowymi. Narzuca to konieczność właściwego doboru parametrów spektrometru podczas rejestracji widm, łącznie z wyborem tzw. kroku próbkowania widma, tj. odstepu energetycznego pomiędzy sąsiednimi wartościami energii, w których rejestruje się natężenie linii. Krok próbkowania ΔE_p musi być mniejszy od szerokości, ΔE_{min} , najmniejszego przesunięcia energetycznego składowych, obecnych w widmie złożonym. Kolejnym parametrem jest stała czasowa UDR. Jej wartość jest równa największej spośród tych, które charakteryzują poszczególne elementy UDR spektrometru. Aby uniknąć zniekształceń podczas rejestrowa-

nia linii, czas potrzebny na jej rejestrację powinien być przynajmniej 5 razy dłuższy od stałej czasowej UDR [138]. Jeśli szczegóły kształtu mają pozostać nie zartarte przez stałą czasową, to powyższy warunek trzeba odnieść do wartości ΔE_{\min} . To samo ΔE_{\min} , szerokość funkcji aparaturowej spektrometru (tj. ΔE_a analizatora, ale z uwzględnieniem także ewentualnego poszerzenia modulacyjnego, ΔE_m , jeśli stosuje się tę metodę detekcji) oraz szerokość własna linii Γ_0 muszą spełniać zależność

$$\Delta E_{\min} \geq [\Gamma_0^2 + (\Delta E_a)^2 + (\Delta E_m)^2] - \Gamma_0 \leq x \cdot \Gamma_0$$

wyrażającą warunek, że całkowite poszerzenie aparaturowe ma być mniejsze zarówno od przesunięć energetycznych składowych, jak i mniejsze od określonego ułamka, x , szerokości własnej linii. W przypadku efektów SCS (lub ogólniej, związanych ze zmianami wartości liczby koordynacyjnej) spodziewane wartości przesunięć są rzędu dziesiątych eV i stanowią zarazem dziesiątą część szerokości linii ($x \approx 0.1$). Jeśli przyjąć, iż zaakceptować można poszerzenie wypadkowe ok. 10 %, to suma kwadratów nie powinna przekraczać wartości $\approx 0.2 \cdot \Gamma_0^2$. Jeden ze składników (modulacyjny) może być w zasadzie dowolnie mały, z czego wynika warunek, że $\Delta E_a \leq 0.4 \Gamma_0$ (czyli od 1.5 do 2 eV). Dla CMA o $r = \Delta E_a/E = 0.005$ daje to energię linii ≤ 400 eV.

Innym źródłem trudności jest - o czym już wspomniano - brak analitycznej formuły na kształty linii Augera, co wyklucza postępowanie (typowe w dekompozycji linii XPS), polegające na dopasowywaniu liczby i położeń składowych do rejestrowanego kształtu wypadkowego za pomocą numerycznych procedur najmniejszych kwadratów. W tym stanie rzeczy konieczne jest posłużenie się innymi narzędziami, takimi jak PCA i TFA. PCA służyć może skutecznie do analizy zespołów widm, które różnią się względnymi udziałami poszczególnych składowych, co można osiągnąć przez manipulację warunkami pomiaru takimi, jak geometria czy energia wiązki pierwotnej. W przypadku manipulowania geometrią pomiaru trzeba pamiętać, że może pojawić się zależność szerokości funkcji aparaturowej analizatora od konfiguracji zespołu *wiązka pierwotna-próbka-analizator*, gdy szerokość wiązki pierwotnej nie jest zaniedbywalna (por. podrozdział 3.1.1). Ustalenie liczby składowych w takim zespole widm polega na wyznaczeniu rzędu macierzy obserwacji i, w zasadzie, nie powinno nastrożać kłopotów pod warunkiem, że ewentualne niedoskonałości UDR nie generują pozornych składowych (por. podrozdział 3.1.4 oraz dyskusję poniżej). Jednakże dekompozycja na składowe, wobec braku wzorców, jest wciąż zagadnieniem otwartym.

Ponieważ PCA wydaje się być jedynym obecnie narzędziem, za pomocą którego możliwe byłoby wykazanie obecności składowych linii Augera, związanych z różnymi wartościami liczby koordynacyjnej atomów, to warto określić źródła ewentualnych ograniczeń dla efektywności tej metody. Można wprowadzić parametr, który miałby na celu scharakteryzowanie zdolności PCA do rozróżniania liczby składowych obecnych w widmach, jeśli te składowe różnią się tylko przesunięciem energetycznym ΔE_{\min} . Tę wielkość, zdefiniowaną jako $\Delta E_{\min}/\Gamma_0$,

można nazwać rozdzielczością metody. Rozdzielczość będzie zależęć od kroku próbkowania widm, zawartości szumów, liczby widm w serii, być może od liczby składowych i innych jeszcze czynników, jak np. konkretny kształt linii. Nie jest znana autorowi praca, w której badano by zależność rozdzielczości PCA od wymienionych czynników, w związku z czym nie ma podstaw, by podać tu jakąś wartość. Można się spodziewać, że właściwości UDR spektrometru także mają wpływ na faktyczną rozdzielczość metody w odniesieniu do określonego zespołu widm.

Jedną z niedoskonałości, którą mogą być obciążone widma, jest dryf wartości energii, przy których próbkuje się widma. Powodem dryfu może być niestabilność zasilacza (por. podrozdział 3.1.4) lub nie dość dokładna powtarzalność położenia przy ustawianiu kolejnych próbek, jeśli widma rejestrowano dla różnych próbek (por. podrozdział 3.1.1). Okazuje się, że nieregularne przesunięcia osi energii przy przejściu od widma do widma, mogą generować efekty podobne do obserwowanych w detekcji modulacyjnej, a ich konsekwencje zaciemniają strukturę linii wypadkowej. Zgodnie z wiedzą autora, efekty te nie były dyskutowane w literaturze, wobec czego niżej zostaną przedstawione niektóre wyniki z nieukończonyj jeszcze pracy [140].

PCA (por. Dodatek) generuje zestaw głównych składowych, które są ortogonalne, a każde widmo serii można zrekonstruować za pomocą tych głównych składowych. Z drugiej strony dla i -tego widma można napisać rozwinięcie na szereg Taylora

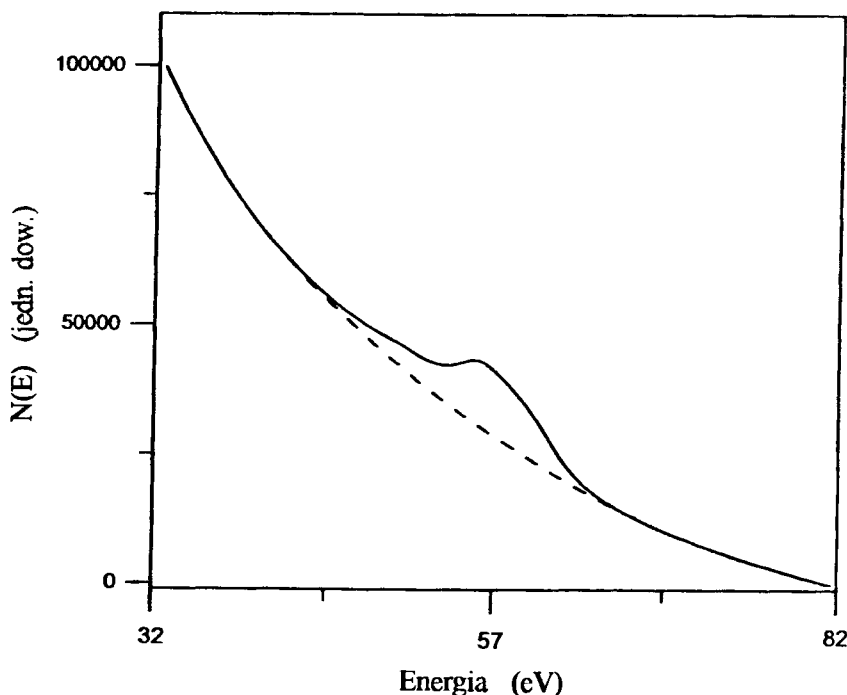
$$N_i(E+\Delta E_i) = N_i(E) + N'_i(E) \Delta E_i + 1/2 N''_i(E) (\Delta E_i)^2 + \dots ,$$

które pozwala przedstawić funkcję, jako kombinację liniową jej kolejnych pochodnych z ich udziałami $(\Delta E_i)^k/(k!)$ zależącymi od wartości dryfu energii ΔE_i . Pojawia się interesujące pytanie: czy główne składowe wynikające z PCA, mogą być tożsame z kolejnymi pochodnymi obecnymi w rozwinięciu Taylora? Warunkiem koniecznym ewentualnej równoważności obu przedstawień widm jest ortogonalność ciągu pochodnych, ponieważ główne składowe są ortogonalne. Dla przedziału (E_1, E_2) , w którym rejestrowano widma, warunek ortogonalności przybiera postać

$$\int_{E_1}^{E_2} N'_i(E') N'_i(E') dE' = 1/2 [N^2_i(E_2) - N^2_i(E_1)] = 0$$

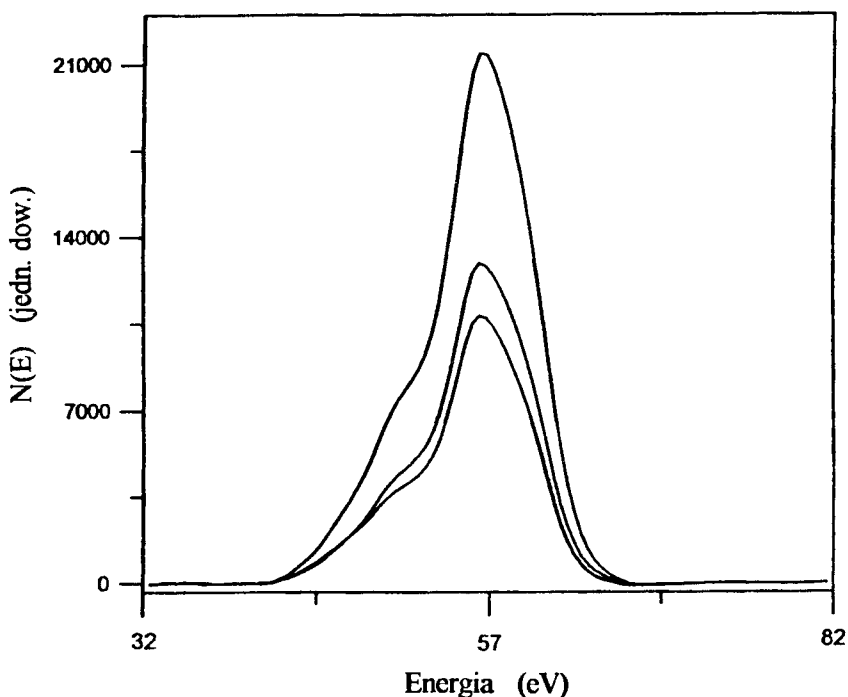
i będzie spełniony, jeśli tylko $N_i(E_1) = N_i(E_2)$, co ma miejsce zawsze po odjęciu tła. Można zatem zapytać: czy PCA może "podstawiać" kolejne pochodne funkcji (widma) na główne składowe? Wydaje się, że jest to możliwe wtedy, gdy źródłem rejestrowanych zmian widm są zakłócenia, a nie systematyczne zmiany struktury. W przypadku, gdy występują oba rodzaje zmian, można oczekiwać nałożenia obu efektów, tzn. główne składowe wyodrębniane przez PCA będą zawierały kolejne pochodne, ale nie tylko.

Te oczekiwania ilustrują wyniki otrzymane dla kąto-wo zależnych widm Augera rejestrowanych dla Ni(110). W podrozdziale 4.1.2 omówiono sposób, w jaki określono odcinki widm, gdzie tylko tło jest obecne. Z oryginalnych różniczkowych widm zachowano zakres, w którym obecna jest pierwsza wydatna linia Ni oraz przyległe zakresy, w których obecne jest tylko tło. Takie skrócone (do 100 punktów) widma poddano PCA, której wyniki wskazują na obecność 3 lub 4 głównych składowych. Po sporządzeniu wykresu udziału pierwszej głównej składowej w funkcji udziału drugiej dla wszystkich widm stwierdzono, że regularność zależności zakłóca widmo nr 8. Usunięto to widmo z zestawu widm, a pozostałe zrekonstruowano za pomocą trzech pierwszych głównych składowych i następnie scałkowano. Rezultat ilustruje rysunek 33.



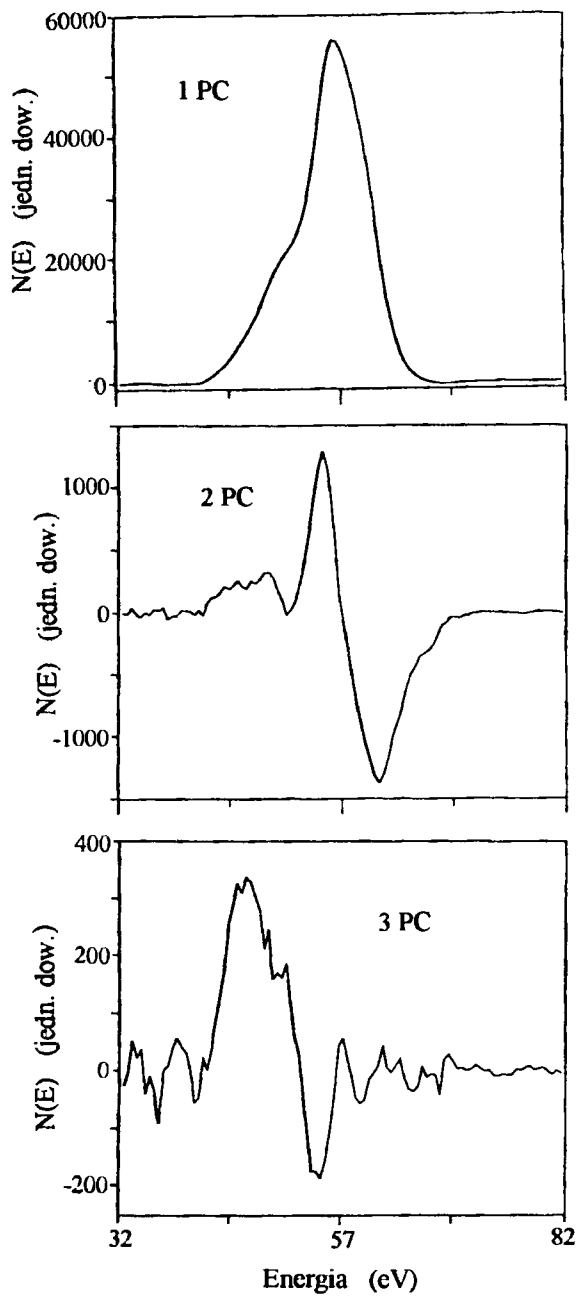
Rys.33. Scałkowane widmo różniczkowe z serii, jak widma pokazane na rys.27. Linia przerywana zaznacza przebieg aproksymowanego wielomianem tła (z [140]).

Po odjęciu tła otrzymano widma $N(E)$, które mogą zawierać zarówno linię Augera, jak i związany z nią cień, a ponadto jakieś residua po odjęciu przybliżonego tła. Trzy takie widma pokazano na rysunku 34 (umieszczenie wszystkich 10 widm czyni rysunek nieprzejrzystym).

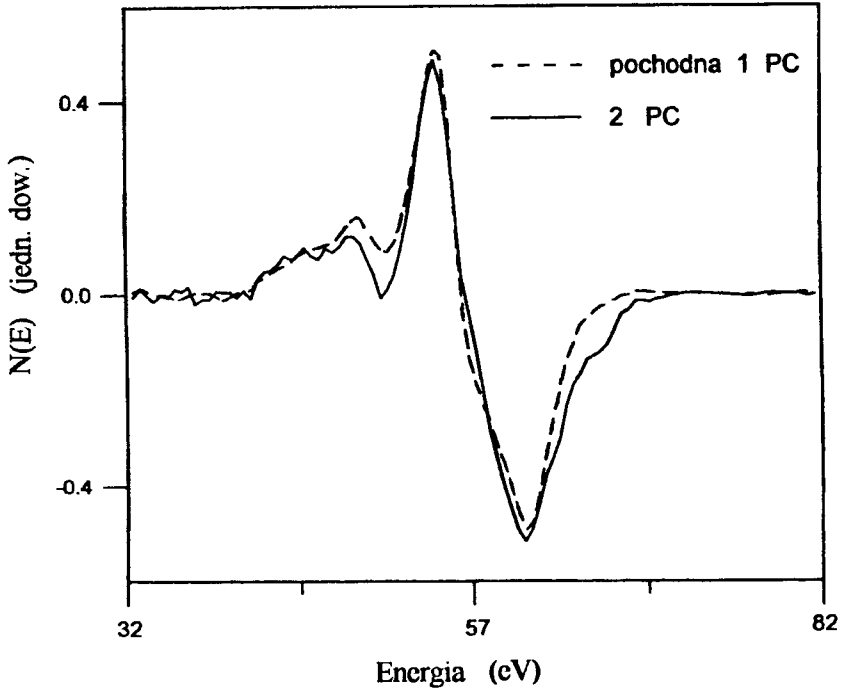


Rys. 34. Przykład trzech widm otrzymanych po odjęciu aproksymowanego wielomianami tła (z [140]).

Zestaw widm poddano ponownie PCA po to, by określić kształty głównych składowych. Przedstawia te kształty rysunek 35. Widać, że druga główna składowa przypomina istotnie pochodną pierwszej głównej składowej. Aby stwierdzić na ile druga główna składowa jest podobna do pochodnej pierwszej głównej składowej, tę drugą wyliczono numerycznie i zestawiono obie krzywe na rysunku 36. Z porównania wynika wyraźne podobieństwo obu krzywych, ale nie ich tożsamość. Za różnicę odpowiedzialne mogą być zarówno oczekiwane różnice kształtów widm serii (spowodowane różnym udziałem linii i cienia w poszczególnych widmach), jak i niedokładności popełnione przy przybliżaniu tła, a być może także nieznaczne niestabilności osi energii. Trudno rozstrzygnąć, w jaki sposób obecność niedokładności wyznaczenia tła (bez znajomości ich charakteru), wpływa na kształt poszczególnych głównych składowych. Nie można wykluczyć, że w sposób podobny do dryfu osi energii, czyli przez dodawanie udziału kolejnych pochodnych do kolejnych głównych składowych. Oznaczałoby to, że małe różnice kształtów linii serii występujące wskutek subtelnych efektów fizycznych, mogą być zdominowane przez efekt "produkcji" pochodnych, wskutek niedokładności aparaturowych i, być może, niedokładności poprzednich etapów obróbki numerycznej widm.



Rys. 35. Trzy pierwsze główne składowe widm otrzymanych po odjęciu aproksymowanego wielomianami tła (z [140]).



Rys.36. Zestawienie pochodnej pierwszej głównej składowej (linia przerywana) z drugą główną składową (z [140]).

Mimo braku jednoznacznych rozstrzygnięć w niektórych punktach przedstawionego rozumowania jest pewne, że dryf osi energii podczas rejestracji widm, będzie zawsze powodował dodawanie do głównych składowych domieszki kolejnych pochodnych, z udziałem proporcjonalnym do $(\Delta E_i)^k/(k!)$ [140]. Przy określonej wartości ΔE_i obecne są, teoretycznie, dowolnie wysokie pochodne. Jednak występowanie szumów powoduje, że pochodne od pewnego stopnia począwszy są zanurzone w szumach. Ten mechanizm rozwijania - wskutek dryfu osi energii podczas rejestracji - struktury widm na szereg Taylora i dodawania kolejnych pochodnych do kolejnych głównych składowych, zasługuje na dokładniejsze zbadanie i odpowiednie prace są kontynuowane przez autora i współpracowników. Powyższe omówienie zagadnienia, mimo że nie daje odpowiedzi na wiele szczegółowych pytań, uprawnia jednak do stwierdzenia, że zapewnienie możliwości wykrycia subtelnych różnic kształtu za pomocą PCA, wymaga szczegółowego kontrolowania procesu rejestracji widm, jak i operacji numerycznych poprzedzających ostateczną analizę struktury (składu) zespołu widm.

5. PODSUMOWANIE

W rozdziale 2 przedstawiono opisowy model widma Augera, zgodnie z którym wypadkowy kształt linii jest w ogólnym przypadku złożeniem pewnej liczby kształtów elementarnych (lokalnych). Wskutek tego, pojęcie *rzeczywisty kształt linii* odnoszone do kształtu obserwowanego, traci często jednoznaczność, w przeciwieństwie do pojęcia *lokalnego kształtu linii*. Jeżeli jednak rejestrowany kształt linii ma charakter złożony, to kształtów lokalnych nie obserwujemy bezpośrednio.

W przypadku, gdy zróżnicowane kształty elementarne występują wskutek istnienia efektów chemicznych, to złożoność struktury linii nie budzi zastrzeżeń, bo zgodna jest z obserwacjami i praktyką analityczną. Podano jednak również argumenty uzasadniające opinię, iż linie tworzone przez elektrony Augera, emitowane z powierzchni ciał stałych, mogą mieć złożoną strukturę także wtedy, gdy emisja dotyczy ciał chemicznie prostych. W takich przypadkach przyczyną złożonego kształtu linii wypadkowej byłaby spodziewana zależność składowych kształtów lokalnych od wartości liczby koordynacyjnej emitujących atomów. Hipotezę taką sformułowano, ponieważ są argumenty przemawiające za jej słusznością. Z drugiej strony, przypomnijmy, [69]: "Żadnych znaczących różnic energii i kształtów linii Augera rejestrowanych dla amorficznych lub krystalicznych próbek, lub dla różnych ścian tego samego chemicznie czystego składnika nie publikowano". Obserwowano jednak zmiany kształtów, które przypisywano dosyć subtelnym efektom, jak np. w cytowanej pracy Durbina i Goga [54]. Także Kaindl i wsp. oraz Chiang i wsp. [52] dla warstw gazów szlachetnych zaadsorbowanych na Pd i Al potrafili wykazać różnice pomiędzy linią wypadkową a składowymi wiązanymi z poszczególnymi monowarstwami, przy czym, wg autorów, składowe pojawiły się jako wynik zróżnicowania efektów relaksacji zewnątrzatomowej, w zależności od odległości emitujących atomów od metalicznego podłoża. Również praca autora [56], omawiana w podrozdziale 2.1.1.2.1.2, dostarcza pośrednich, lecz przekonujących argumentów na rzecz złożonego charakteru obserwowanych linii Augera, pochodzących od chemicznie czystego pierwiastka. Niemniej jest faktem, iż brakuje bezpośredniej ewidencji doświadczalnej efektów zależności kształtów lokalnych od liczby koordynacyjnej. Trzeba jednak podkreślić, że ten stan rzeczy nie musi oznaczać, iż sugerowane efekty nie występują, lecz że dotąd ich istnienia nie wykazano.

Można wymienić kilka powodów braku bezpośredniej ewidencji doświadczalnej zależności kształtu linii Augera od liczby koordynacyjnej atomów. Wspominano o nich w różnych miejscach niniejszego opracowania, warto jednak zebrać je razem.

1. Wielkość spodziewanych efektów (przesunięć energetycznych - odpowiedników SCS w XPS), w porównaniu z szerokością linii, jest mała.
2. Nie są znane analityczne formuły, które by opisywały kształty lokalne z dokładnością wystarczającą do przeprowadzenia dekompozycji linii wypadkowej za pomocą procedur dopasowujących.

3. Procedury odejmowania tła mogą dawać wyniki o niewystarczającej dokładności, przy czym dodatkowym źródłem błędów może być niedostateczna znajomość efektów aparaturowych.
4. Cień linii, poszerzenie aparaturowe (ΔE analizatora i/lub poszerzenie modulatoryjne), zbyt duży odstęp energetyczny z jakim rejestruje się widma oraz szumy, mogą skutecznie zacierać obecność złożonej struktury linii.

Mimo licznych - jak widać z powyższego zestawienia - trudności wydaje się, że istnieje jednak szansa na wyodrębnienie w sposób niewątpliwy poszczególnych składowych linii wypadkowej. Trzeba by spełnić szereg warunków.

Warunkiem wstępnym jest wybór materiału, w którym spodziewany efekt byłby wystarczająco wyraźny. Niestety, nie można tu liczyć na proste przeniesienie wyników z XPS, ponieważ mechanizm przejścia Augera jest inny. W szczególności, rola efektów korelacyjnych jest znacznie większa.

Konieczne jest takie przeprowadzenie pomiarów, żeby otrzymać kilka do kilkunastu widm, z których każde różniłoby się strukturą linii wypadkowej, co można osiągnąć manipulując warunkami doświadczalnymi.

Parametry UDR powinny być tak dobrane, by nie powodowały zatarcia złożonej struktury linii wypadkowej. Nie każdy spektrometr może zapewnić spełnienie tego warunku. Źródłem trudności może być nie tylko zbyt mała rozdzielczość energetyczne przyrządu, ale także niemożność (dla konkretnego spektrometru) określenia jej rzeczywistej wartości, tzn. rzeczywistego kształtu funkcji odpowiedzi UDR przy energii równej energii danej linii Augera.

Zaobserwowanie złożonej struktury linii wypadkowej wymaga użycia spektrometru, w którym niedokładność powtarzalności siatki wartości energii, przy których próbuje się widma, byłaby mniejsza od kroku próbkowania o mniej więcej rząd wielkości. Oznacza to w praktyce, że ta niedokładność nie powinna przekraczać 0.05 eV.

Tradycyjne operacje numeryczne, jak aproksymacja tła i jego usuwanie, wygładzanie, dekonwolucja, powinny być stosowane w sposób bardziej kontrolowany. Użyteczne może tu być zastosowanie metod wielowymiarowej analizy statystycznej, głównie PCA.

Wydaje się, że wiedza, którą obecnie dysponujemy na temat poszczególnych zagadnień związanych z przedmiotem niniejszego opracowania oraz dostępne narzędzia (w tym numeryczne), stwarzają realne szanse na jednoznaczne rozstrzygnięcie wątpliwości dotyczących obecności składowych linii Augera, związanych z różnymi wartościami liczby koordynacyjnej atomów, zwłaszcza odnośnie możliwości istnienia składowej powierzchniowej i objętościowej w widmach obserwowanych dla chemicznie prostych ciał stałych. Wykazanie istnienia takich składowych i opanowanie techniki ich wyodrębniania mogłoby być pomocne w zrozumieniu, z jednej strony, lokalnych własności elektronowych ciał stałych, zaś z drugiej - pomóc znaleźć odpowiedzi na szereg pytań dotyczących mechanizmu przejścia Augera (których listę można znaleźć np. w artykule Kleimana [32]). W obu tych aspektach wnioski wynikające z porównania składowych znanych z XPS ze składowymi uzyskanymi z AES, byłyby szczególnie wartościowe.

Wymienione wyżej trudności odnoszą się do przypadku najbardziej ambitnego zadania z dziedziny odtwarzania rzeczywistego kształtu linii Augera, bo dotyczącego dekompozycji linii na składowe, pojawiające się wskutek bardzo subtelnych efektów. Trzeba w związku z tym przypomnieć, że dla znacznie grubszych efektów (np. chemicznych) istnieje rutynowa praktyka rozkładu linii wypadkowej na składowe (jednak nie obejmuje ona zagadnień takich, jak usuwanie cienia linii czy odtwarzanie kształtu rzeczywistego).

Warto dodać, że choć dekompozycja linii wypadkowej na składowe umożliwia wydobycie najpełniejszej informacji dotyczącej struktury linii, to nie zawsze dysponowanie tak szczegółową wiedzą jest konieczne. Jeśli przedmiotem zainteresowania jest nie sama struktura linii, lecz tylko jakieś jej cechy związane (lub podejrzewane o to, że są związane) z różnymi stanami chemicznymi pierwiastka, to można takie cechy klasyfikować w sposób formalny, za pomocą metod znanych z teorii rozpoznawania obrazów [141]. Istnieje pewna liczba prac, w których z powodzeniem zaadaptowano te metody do celów AES [142]. Innym przykładem zastosowania obserwowanych zmian kształtu linii (bez dekompozycji linii) są próby ich uwzględnienia w interpretacji jakościowej i ilościowej zmian intensywności linii Augera rejestrowanych podczas wzrostu cienkich warstw [56, 144, 145].

6. DODATEK

Analiza głównych składowych (PCA - principal component analysis) jest jedną z metod wielowymiarowej analizy statystycznej (multivariate analysis - MA) stosowanych do analizy dużych zespołów danych obserwacyjnych. Duży zespół danych oznacza tutaj, że obserwacji podlega duża liczba obiektów, do których opisu wybrano dużą liczbę mierzalnych cech. W naukach ścisłych najszerzej i od dawna stosują tę metodę chemicy. Zastosowania tej i innych technik MA na użytek chemii rozwijano w ramach wyspecjalizowanego działu statystyki stosowanej, zwanego chemometrią. Dziedzina ta rozwinęła się na tyle, że w roku 1974 Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej wyodrębniła chemometrię jako samodzielną dyscyplinę chemii (chemometrią nazywa się obecnie metody matematyczne służące do opracowywania wyników pomiarów bądź do ich planowania). PCA (ogólniej metody MA) mają jednak zastosowanie w dowolnej dyscyplinie, w której zbiera się i analizuje ilościowe obserwacje. Do AES metody tę wprowadził w roku 1979 Gaarenstroom [118]. W niniejszej prezentacji podstaw PCA oraz FA (factor analysis), która jest pewnym rozszerzeniem PCA, wykorzystany będzie głównie podręcznik Malinowskiego i Howery'ego [117] (znane są również inne podręczniki, por. pozycję [117])

Z formalnego punktu widzenia można uznać, że odczytywanie informacji zawartej w wynikach obserwacji, polega na badaniu matematycznej struktury danych uzyskanych z tych obserwacji. Chociaż same obserwowane obiekty oraz cechy tych obiektów są specyficzne dla poszczególnych dyscyplin naukowych, to jednak zasady postępowania zawsze sprowadzają się do zastosowania pewnych uniwersalnych metod matematycznych. To, co w naukach empirycznych podlega badaniu, tworzy zawsze pewną klasę obiektów. Obiekty te zaliczamy do pewnej klasy dlatego, że są one takie same w tym sensie, że wyróżniają się jakąś wspólną im właściwością (właściwościami), a jednocześnie są zindywidualizowane (rozdzielalne) dlatego, że wykazują różne miary pewnej liczby wyodrębnionych cech. Jeśli oznaczyć liczbę wyodrębnionych cech, numerowanych przez indeks j , jako n , zaś liczbę obiektów, m , numerowanych przez indeks i , to cały zbiór obserwacji można zapisać jako macierz

$$D = \{d_{i,j}\} = \left. \begin{array}{c} \leftarrow \quad n \text{ cech} \quad \rightarrow \\ \left[\begin{array}{cccc} d_{1,1} & d_{1,2} & \cdots & d_{1,n} \\ d_{2,1} & d_{2,2} & \cdots & d_{2,n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ d_{m,1} & d_{m,2} & \cdots & d_{m,n} \end{array} \right] \\ \left. \right\} m \text{ obiektów} \quad (D1)$$

Tę macierz o rozmiarze $m \times n$ nazywa się macierzą obserwacji. Każdy wiersz macierzy obserwacji można uważać za wektor w n -wymiarowej przestrzeni cech.

Cała macierz odpowiada zatem wiąźce m wektorów lub inaczej - m punktom w n -wymiarowej przestrzeni.

6.1. Analiza głównych składowych

Nie wszystkie wektory tworzące zbiór obserwacji muszą być liniowo niezależne. Liczba liniowo niezależnych wektorów wyznacza minimalną liczbę wektorów bazy, która jest niezbędna do dowolnego równoważnego zapisu zbioru obserwacji. W języku algebry macierzy to samo można sformułować następująco: nie wszystkie wiersze macierzy obserwacji muszą być liniowo niezależne, zaś liczba wierszy liniowo niezależnych, równa rzędowi macierzy, wyznacza minimalną liczbę wierszy, których trzeba użyć, by móc odtworzyć każdy z wierszy macierzy obserwacji. Stąd, oprócz pojęcia wymiaru przestrzeni cech (równego n), można wyróżnić pojęcie wymiaru macierzy obserwacji, np. k , który jest równy liczbie liniowo niezależnych wektorów (rzędowi macierzy obserwacji).

Istnieje dowolność w wyborze baz, co można zapisać następująco

$$\mathbf{D} = \mathbf{C}' \mathbf{B}' = \mathbf{C}' \mathbf{B}'' = \dots \quad (\text{D2})$$

Bazy \mathbf{B}' , \mathbf{B}'' , ..., mogą być zarówno ukośnokątne, jak i ortogonalne. Ortogonalne są wygodniejsze w użyciu ze względów rachunkowych, bo umożliwiają prostszy zapis wektorów. Ich wadą jest jednak to, że nie mają zwykle bezpośredniej interpretacji w klasie obiektów podlegających obserwacji. Tę ich właściwość nazywa się brakiem interpretacji merytorycznej. Wskutek tego można mówić także o ich abstrakcyjnym charakterze.

Określić wymiar zbioru obserwacji można przez wyznaczenie rzędu \mathbf{D} . Z algebry wiadomo, że rząd macierzy się zachowuje, jeśli macierz daną pomnożyć przez nią samą lecz po transpozycji

$$\mathbf{Z} = \mathbf{D} \mathbf{D}^T \quad ,$$

a iloczyn, macierz \mathbf{Z} , jest symetryczna. Jeśli dla macierzy \mathbf{Z} rozwiązać zagadnienie własne

$$\mathbf{Z} \mathbf{Q} = \Lambda \mathbf{Q} \quad , \quad (\text{D3})$$

to otrzymuje się macierz \mathbf{Q} wektorów własnych oraz macierz (diagonalną) $\Lambda = \text{diag}\{\lambda_i\}$ wartości własnych. Wektory własne tworzące macierz \mathbf{Q} są ortogonalne i przyporządkowane poszczególnym wartościom własnym, tworzącym ciąg $\{\lambda_i\}$, który można uporządkować tak, by był nierosnący $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_m$. Z wartościami własnymi i odpowiadającymi im wektorami własnymi związać można interpretację geometryczną macierzy obserwacji. Najpierw jednak warto zauważyć, że z konfiguracją wektorów obserwacji (rozkładem przestrzennym końców wektorów obserwacji), wiąże się *ilość* informacji zawartej w tym zbiorze

wektorów. Istotnie, zbiór wektorów identycznych (jeden punkt jako koniec wszystkich wektorów) zawiera mniej informacji, niż zbiór wektorów rozbieżnych.

Ze wszystkich możliwych zapisów danego zbioru wektorów (obserwacji) można wybrać zapis najbardziej pożądany, w sensie spełnienia pewnych warunków. Te warunki można sformułować następująco:

- 1) odtworzenie zawartej w opisie oryginalnym istotnej informacji;
- 2) uwypuklenie struktury zbioru obserwacji;
- 3) prostota zapisu.

Postulaty te zostaną spełnione, jeśli posłużyć się ortogonalnymi wektorami własnymi jako bazą. Interpretacja geometryczna takiego wyboru jest następująca. Rozkład przestrzenny zbioru końców wektorów obserwacji wykazuje wzdłuż pewnego kierunku największy rozrzut. Okazuje się, że ten kierunek związany jest z pierwszym (tj. odpowiadającym największej wartości własnej) wektorem własnym q_1 , zaś wartość λ_1 można uważać za miarę tego rozrzutu (Malinowski i Howery, [117]). Gdyby λ_1 była znacznie większa od pozostałych wartości własnych, to rozkład przestrzenny końców zawierałby się w n wymiarowym walcu o osi skierowanej wzdłuż kierunku wyznaczonego przez wektor q_1 . Odpowiada to przypadkowi, gdy wszystkie wektory obserwacji (wiersze macierzy D) można uznać za kombinację liniową jednego tylko wektora (wiersza) plus indywidualne składniki związane np. z błędami lub szumami. W przypadku zaś, gdy wszystkie wiersze są kombinacjami liniowymi dwóch spośród nich plus znacznie mniejsze indywidualne błędy (niedokładności, szумы), wtedy λ_1 i λ_2 byłyby znacznie większe od pozostałych wartości własnych. W takiej sytuacji rozkład końców wektorów obserwacji skupiałby się w pobliżu pewnej płaszczyzny wyznaczonej przez wektory q_1 i q_2 . Zatem ogólnie, wektory q_1, q_2, \dots, q_m wyznaczają kierunki, wzdłuż których obserwujemy stopniowe zmniejszanie się rozrzutu przestrzennego zbioru końców wektorów obserwacji, zaś miarą rozrzutu wzdłuż poszczególnych kierunków są wartości odpowiednich wartości własnych.

Uporządkowany ciąg $\{\lambda_i\}$ stanowi miarę wagi, jaką poszczególne wektory własne odgrywają w opisie macierzy obserwacji D . Zastosowanie pojęć statystyki matematycznej pozwala wprowadzić wielkość zwaną skumulowaną wariancją i zdefiniowaną następująco (Malinowski i Howery, [117])

$$cv(k) = \frac{\sum_{j=1}^k \lambda_j}{\sum_{j=1}^m \lambda_j}. \quad (D4)$$

Wartość $cv(k)$ określa, jaki ułamek całkowitej wariancji zawartej w zbiorze obserwacji można odtworzyć przy użyciu bazy złożonej z k pierwszych wektorów własnych. Innymi słowy, $cv(k)$ jest pewną miarą ilości informacji w stosunku do całej informacji zawartej w zbiorze wyjściowym. Bazę utworzoną przez k pierwszych wektorów własnych nazywamy k głównymi składowymi (principal components - PCs). Składowe te mają wyżej podaną interpretację matematyczną, formalną, w związku z czym nazywa się je także czynnikami abstrakcyjnymi. Naz-

wę tę uzasadnia fakt, o którym już wspomiano, że na ogół nie mają one bezpośredniej interpretacji merytorycznej. Ich przydatność polega więc na tym, że można za ich pomocą zwięźle zapisać tę część informacji, którą uznaliśmy za istotną, wybierając taką, a nie inną wartość k . Wymiar k zbioru (macierzy) obserwacji porównany z m (liczbą wektorów-wierszy, czyli obiektów) zdaje sprawę ze stopnia kolinearności macierzy D , który można zdefiniować jako $(m-k)/(m-1)$. Wybór k na ogół nie jest prosty. Używa się w tym celu różnych kryteriów liczbowych [117]. Niektóre z nich wynikają z teorii statystycznych, inne mają charakter empiryczno-heurystyczny, wreszcie niektóre polegają na wizualnej ocenie cech wielkości tak zdefiniowanych, żeby można było je przedstawić w formie graficznej.

Przyjmując, że k ustalono, można podać model PC macierzy obserwacji (tj. model głównych składowych) (por. (D2))

$$D_{PC} = C_{PC} B_{PC}, \quad (D5)$$

gdzie B_{PC} jest zdefiniowane przez wybrany do modelu fragment Q_{PC} macierzy wektorów własnych Q ,

$$B_{PC} = Q_{PC} D,$$

zaś C_{PC} jest macierzą współczynników. Znajomość tych współczynników jest niezbędna, by można było podać oparty na k głównych składowych model D_{PC} macierzy D . Dobrym sposobem na wyznaczenie tych współczynników jest nałożenie warunku, by D_{PC} było przybliżeniem, w sensie najmniejszych kwadratów, macierzy D . Z teorii wiadomo, że C_{PC} będzie spełniała postulowany warunek, jeżeli wyliczy się ją z zależności

$$C_{PC} = (D B_{PC}^T) (B_{PC} B_{PC}^T)^{-1}. \quad (D6)$$

Ponieważ każdy z wektorów obserwacji ma pewien rzut na każdy z kierunków wyznaczonych przez poszczególne wektory własne (kolejne składowe główne), to iloczyn $D B_{PC}^T$ daje macierz, której każdy z k wierszy może być interpretowany (z dokładnością do stałego czynnika) jako średni (dla całej D) rzut na poszczególne z k kierunków. Poszczególne wiersze bazy B_{PC} , w przeciwieństwie do abstrakcyjnych czynników (wektorów) macierzy Q , można interpretować jako: średni obiekt macierzy D (1-sza PC (główna składowa)), najważniejsza korekcja, którą trzeba uwzględnić, by zindywidualizować poszczególne obiekty (2-ga PC), kolejna według wagi korekcja (3-cia PC), itd.

6.2. Analiza czynnikowa

Analiza głównych składowych, PCA, wskazuje, ile liniowo niezależnych składowych występuje w wyjściowej macierzy obserwacji D . Zwykle na pod-

stawie wiedzy merytorycznej (np. fizycznej, jeśli mamy do czynienia z obserwacją zjawiska fizycznego) wiemy (lub przynajmniej podejrzewamy), jakie (liniowo niezależne) czynniki mogą konstituować macierz obserwacji. Czynniki te, z matematycznego punktu widzenia, tworzą pewną bazę, prawie zawsze ukośnokątną, której można także użyć do zapisu (odtworzenia) zarówno macierzy oryginalnej \mathbf{D} , jak i jej modelu \mathbf{D}_{PC} , czyli

$$\mathbf{D}_{TF} = \mathbf{C}_{TF} \mathbf{B}_{TF} \quad , \quad (D7)$$

gdzie użyto indeksu TF jako skrótu od często używanej nazwy *target factor analysis* (TFA) lub *factor analysis* (FA), a

$$\mathbf{D}_{TF} \cong \mathbf{D}_{PC} \cong \mathbf{D} \quad . \quad (D8)$$

Nazwę tłumaczy fakt, że \mathbf{B}_{TF} jest bazą utworzoną przez wektory, które uważamy za czynniki, służące do niejako *docelowego* opisu zbioru obserwacji. Trzeba podkreślić, iż wektory tworzące \mathbf{B}_{TF} mają interpretację merytoryczną i że, na ogół, nie są ortogonalne. Przejście od modelu PC do TF jest możliwe za pomocą transformacji baz, czyli rotacji. Oznaczając macierz rotacji przez \mathbf{T} , można napisać

$$\mathbf{B}_{TF} = \mathbf{T} \mathbf{B}_{PC} \quad (D9)$$

oraz

$$\mathbf{C}_{TF} = \mathbf{C}_{PC} \mathbf{T}^{-1} \quad . \quad (D10)$$

Związki te umożliwiają zrealizowanie analizy czynnikowej w dwu wariantach. W pierwszym, gdy znane są czynniki konstituujące \mathbf{B}_{TF} , można na podstawie ich znajomości oraz znajomości \mathbf{B}_{PC} wyznaczyć \mathbf{T} mając na uwadze związki (D8) i (D9). Następnie, korzystając z (D10), możliwe jest wyliczenie macierzy współczynników. W drugim wariantcie, gdy znane są właśnie współczynniki w obu modelach macierz transformacji wyznacza się z (D10), a następnie biorąc pod uwagę (D9), określa się \mathbf{B}_{TF} .

Zawarta w niniejszym Dodatku prezentacja metod PCA i FA ilustruje ich uniwersalność. *Uniwersalność* oznacza tu tylko to, że zakres potencjalnych zastosowań obu metod obejmuje wszystkie dziedziny, w których wykorzystuje się obserwacje ilościowe. Nie oznacza to jednak, że każde zagadnienie może być opracowane za pomocą tych metod. Generalnie, PCA i FA są użyteczne w zagadnieniach, w których można się spodziewać istnienia kolinearności w danych obserwacyjnych. Nie nadają się natomiast do zastosowania w przypadkach, w których składniki konstituujące dane obserwacyjne wykazują wzajemne *od-*

działywanie, czyli nie są wzajemnie niezależne. W takich razach właściwe jest zastosowanie metod formalnej klasyfikacji, stosowanych w teorii rozpoznawania obrazów (pattern recognition) [141] lub gwałtownie rozwijającej się i wchodzącej w coraz szersze użycie dyscypliny, zwanej sztucznymi sieciami neuronowymi [143].

LITERATURA

- [1] C.J.Powell, N.E.Erikson and T.E.Madey, *J.Electron Spectr.*, 25 (1982) 87.
- [2] M.P.Seah and G.C.Smith, *Vacuum*, 41 (1990) 1601.
- [3] M.P.Seah, *Surface Interface Anal.*, 14 (1989) 407.
- [4] T.Ohmura and R.Shimizu, in *Analytical Electron Microscopy*, Ed. S.C.Joy, San Francisco Press, San Francisco, 1987.
- [5] O.A.Baschenko, V.I.Nefedov, *J.Electron Spectr.*, 17 (1979) 405; 21 (1980) 153; 27 (1982) 109;
H.Ebel, M.F.Ebel and A.Jabłoński, *J.Electron Spectr.*, 35 (1985) 155;
A.Jabłoński and H.Ebel, *Surface Interface Anal.*, 11 (1988) 627;
I.S.Tilinin and W.S.M.Werner, *Phys.Rev.*, B46 (1992) 13739;
V.M.Dwyer and J.M.Richards, *Surface Interface Anal.*, 18 (1992) 555;
V.M.Dwyer, *Surface Sci.*, 291 (1993) 261;
W.S.M.Werner and I.S.Tilinin, *Appl.Surface Sci.*, 70/71 (1993) 29;
I.S.Tilinin and W.S.M.Werner, *Surface Sci.*, 290 (1993) 119;
C.J.Powell, A.Jabłoński, S.Tanuma, D.R.Penn., *J.Electron Spectr.*, 68 (1994) 605.
- [6] Por. np., N.Ozturk, W.Williamson, Jr., and A.J.Antolak, *J.Appl.Phys.*, 70 (1991) 537;
N.Ozturk, W.Williamson, Jr., *J.Appl.Phys.*, 74 (1993) 4723.
- [7] D.P.Woodruff, *Surface Sci.*, 299/300 (1994) 183.
- [8] L.McDonnell, D.R.Woodruff, *Vacuum*, 22 (1972) 477;
B.W.Holland, L.McDonnell, D.P.Woodruff, *Solid State Commun.*, 11 (1972) 991;
L.McDonnell, D.P.Woodruff, B.W.Holland, *Surface Sci.*, 51 (1975) 249.
- [9] A.Mróz, *Surface Sci.*, 294(1993)78;
S.Mróz, M.Nowicki, *Surface Sci.*, 297(1993)66;
S.Mróz, *Progress in Surface Sci.*, 48(1995)157.
- [10] C.C.Chang, w *Characterization of Solid Surfaces*, pod red. P.F.Kane i G.B.Larrabee, Plenum Press, New York - London, 1974.
- [11] W.M.Mularie and W.T.Peria, *Surface Sci.*, 26 (1971) 125.
- [12] E.N.Sickafus, *Phys.Rev.*, B16 (1977) 1436; B16 (1977) 1448;
E.N.Sickafus and C.Kukla, *Phys.Rev.*, B19 (1979) 4056.
- [13] E.N.Sickafus, *Surface Sci.*, 100 (1980) 529.
- [14] N.Beatham and A.F.Orchard, *J.Electron Spectr.*, 9 (1976) 129.
- [15] K.W.Nebesny and N.R.Armstrong, *J.Electron Spectr.*, 37 (1986) 355.
- [16] B.Jungblut and G.Sicking, *J.Less-Common Met.*, 142 (1988) 1.
- [17] J.E.Houston, *Appl.Phys.Lett.*, 24 (1974) 42; *Rev.Sci.Instrum.*, 45 (1974) 897.
- [18] H.H.Madden and J.E.Houston, *J.Appl.Phys.*, 47 (1976) 3071.

- [19] B.Chornik, R.Sopizet and C.LeGressus, *J.Electron Spectr.*, 42 (1987) 329.
- [20] A.G.B.M.Sasse, H.Wormeester and A.van Silfhout, *Surface Interface Anal.*, 13 (1988) 228.
- [21] V.Contini, C.Prescilla and F.Sacchetti, *Surface Sci.*, 210 (1989) 520.
- [22] N.Rosenberg, M.Tholomier and E.Vicario, *Surface Interface Anal.*, 17 (1991) 575; N.Rosenberg, M.Tholomier, E.Vicario and N.Doghmane, *Surface Sci.*, 254 (1991) 289.
- [23] A.F.Carley and R.W.Joyner, *J.Electron Spectr.*, 16(1979)1.
- [24] D.E.Ramaker, J.S.Murday and N.H.Turner, *J.Electron Spectr.*, 17 (1979) 45.
- [25] M.F.Koenig and J.T.Grant, *J.Electron Spectr.*, 33 (1984) 9.
- [26] N.Rosenberg, M.Tholomier and E.Vicario, *J.Electron Spectr.*, 46 (1988) 331.
- [27] D.E.Ramaker, *Crt.Rev.Solid State Mat. Sci.*, 17 (1991) 211; *Physica Scr.*, T41 (1992) 77.
- [28] "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", eds. D.Briggs and M.P.Seah, John Wiley & Sons, Ltd., 1983.
- [29] I.F.Ferguson, "Auger Microprobe Analysis", Adam Hilger, Bristol and New York, IOP Publishing Ltd., 1989.
- [30] R.Weissman and K.Muller, *Surf.Sci.Rep.*, 1 (1981) 251.
- [31] P.Weightman, *Rep.Prog.Phys.*, 45 (1982) 753.
- [32] G.G.Kleiman, *Appl.Surface Sci.*, 11/12 (1982) 730.
- [33] P.Weightman, *J.Electron Spectr.*, 68(1994)127.
- [34] C.D.Wagner and P.Biloen, *Surface Sci.*, 35 (1973) 82; C.D.Wagner, *Faraday Discuss.Chem.Soc.*, 60 (1975) 291.
- [35] D.A.Shirley, *Phys.Rev.*, A7 (1973) 1520.
- [36] M.Cini, *Solid State Commun.*, 20 (1976) 605.
- [37] M.Cini, *Phys.Rev.*, B17 (1978) 2788.
- [38] G.A.Savatzky, *Phys.Rev.Lett.*, 39 (1977) 504.
- [39] K.G.Purcell, J.Jupille and D.A.King, *Surface Sci.*, 208 (1989) 245.
- [40] R.Siuda, *J.Electron Spectr.*, 42 (1987) 107.
- [41] M.C.Desjonqueres, D.Spanjjaard, Y.Lassailly and C.Guillot, *Solid State Commun.*, 34 (1980) 807.
- [42] W.Lambrecht, N.J.Castellani and D.B.Leroy, *Solid State Commun.*, 56 (1985) 1073.
- [43] L.Yin, I.Adler, T.Tsang and M.H.Chen, B.Craseman, *Phys. Lett.*, 46A (1973) 113.

- [44] G.A.Savatzky and A.Lenselink, *Phys.Rev.*, B21 (1980) 1790.
- [45] M.Cini and A.D.Andrea, *J.Phys.*, C41 (1983) 4469.
- [46] F.L.Hutson and D.E.Ramaker, *J.Chem.Phys.*, 87 (1987) 6824.
- [47] M.Potthoff, J.Braun and G.Borstel, W.Nolting, *Phys.Rev.*, B47 (1993) 12480;
M.Potthoff, J.Braun, W.Nolting and G.Borstel, *J.Phys.: Condens.Matter*, 5 (1993) 6879.
- [48] D.Briggs, J.C.Rivière, in "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", eds. D.Briggs and M.P.Seah, John Wiley & Sons Ltd., 1983, p.124.
- [49] C.D.Wagner, in "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", eds. D.Briggs and M.P.Seah, John Wiley & Sons Ltd., 1983, p.477.
- [50] M.Sarkar, L.Calliari, L.Gonzo and F.Marchetti, *Surface Interface Anal.*, 20 (1993) 60.
- [51] P.S.Fowles and P.Weightman, *Physica Scripta*, T41 (1992) 160.
- [52] G.Kaindl, T.-C.Chiang, D.E.Eastman and F.J.Himpfel, *Phys.Rev.Lett.*, 45 (1980) 1808;
T.-C.Chiang, G.Kaindl and T.Mandel, *Phys.Rev.*, B33 (1986) 695.
- [53] E.Chrzanowski and E.Bauer, *Surface Sci.*, 173 (1986) 106.
- [54] S.M.Durbin and T.Gog, *Phys.Rev.Lett.*, 63 (1989) 1304.
- [55] S.S.Chao, E.-A.Knabbe and R.W.Vook, *Surface Sci.*, 100 (1980) 581;
S.S.Chao, R.W.Vook and Y.Namba, *J.Vac.Sci.Technol.*, 18 (1981) 695
Y.Namba, R.W.Vook and S.S.Chao, *Surface Sci.*, 109 (1981) 320;
Y.Namba and R.W.Vook, *Thin Solid Films*, 82 (1981) 165;
R.W.Vook and Y.Namba, *Appl.Surf. Sci.*, 11/12 (1982) 400.
- [56] R.Siuda, *Surface Sci.*, 123 (1982) L667.
- [57] C.N.R.Rao, V.Vijayakrishnan, D.Das Sarma and A.Chainani, *Faraday Discuss.*, 92 (1991) 147.
- [58] T.E.Gallon, *Surface Sci.*, 17 (1969) 486;
D.C.Jackson, T.E.Gallon and A.Chambers, *Surface Sci.*, 36 (1973) 381.
- [59] R.Siuda, *Surface Sci.*, 140 (1984) 472.
- [60] R.Siuda, *J.Microsc.Spectrosc.Electron.*, 13 (1988) 225.
- [61] E.Jensen, R.A.Bartynski, R.F.Garret, S.L.Hulbert, E.D.Johnson and C.-C.Kao, *Phys.Rev.*, B45 (1992) 13636.
- [62] L.McDonnel, B.D.Powell and D.P.Woodruff, *Surface Sci.*, 40 (1973) 669;
G.E.Becker and H.G.Hagstrum, *J.Vac.Sci.Technol.*, 11 (1974) 284.
- [63] M.DeCrescenzi, J.Derrien, L.Loizzi, P.Picozzi and S.Santucci, *Surface Interface Anal.*, 16 (1990) 111.
- [64] M.DeCrescenzi, A.P.Hitchcock and T.Tyliszczak, *Phys.Rev.*, B39 (1989) 9839.

- [65] S.Di Nardo, L.Loizzi, M.Passacantando, P.Picozzi, S.Santucci and M.De Crescenzi, *Surface Sci.*, 287/288 (1993) 1087.
- [66] EXAFS Spectroscopy: Technique and Applications, eds. B.K.Teo and D.C.Joy, Plenum, New York, 1981.
- [67] N.K.Singh, R.G.Jones and D.P.Woodruff, *Surface Sci.Lett.*, 232 (1990) L228.
- [68] R.G.Agostino, A.Amoddeo, L.S.Caputi and E.Colavita, *Phys.Scr.*, T41 (1992) 149.
- [69] S.Valeri and A.Di Bona, *Riv.Nouvo Cim.*, 16 (1993) 1.
- [70] G.Mondio, F.Neri and G.Curró, L.Duó and K.Wandelt, *Phys.Scr.*, T41 (1992) 153.
- [71] S.Tougaard, *Solid State Commun.*, 61 (1987) 547.
- [72] S.Tougaard and C.Jansson, *Surface Interface Anal.*, 20 (1993) 1013.
- [73] S.Tanuma, C.J.Powell, D.R.Penn, *J.Electron Spectr.*, 62 (1993) 95.
- [74] C.Wehenkel and B.Gauthe, *Phys.Status Solidi (b)*, 64 (1974) 515; C.Wehenkel, *J.Physique*, 36 (1975) 199.
- [75] C.J.Powell, *Surface Sci.*, 299/300 (1994) 34.
- [76] J.Vegh, *J.Electron Spectr.*, 46 (1988) 411; *Surface Interface Anal.*, 18 (1992) 545; 20 (1993) 860.
- [77] D.Jouset and J.P.Langeron, *J.Vac.Sci.Technol.*, A5 (1987) 989.
- [78] J.-P.Langeron, *Surface Interface Anal.*, 14 (1989) 381.
- [79] H.E.Bishop, in *Electron Beam Interactions With Solids*, SEM, Inc., AMF O'Hare (Chicago), 1982, p.259-269.
- [80] H.E.Bishop, in *Scanning Electron Microscopy*, SEM, Inc., AMF O'Hare (Chicago), 1983, p.1083-1090.
- [81] M.P.Seah, *Surface Sci.*, 17 (1969) 132.
- [82] J.A.D.Matthew, M.Prutton, M.M.El Gomati and D.C.Peacock, *Surface Interface Anal.*, 11 (1988) 173.
- [83] D.C.Peacock, J.P.Duraud, *Surface Interface Anal.*, 8 (1986) 1.
- [84] J.A.D.Matthew, W.C.C.Ross and M.M.El Gomati, *Inst.Phys.Conf.Ser.* No 130, Chapter 6, 383.
- [85] D.C.Peacock, M.Prutton and R.Roberts, *Vacuum*, 34 (1984) 497.
- [86] S.J.Mroczkowski, *J.Vac.Sci.Technol.*, A7 (1989) 1529.
- [87] M.P.Seah and G.C.Smith, *Surface Interface Anal.*, 15 (1990) 701.
- [88] M.P.Seah and G.C.Smith, *Surface Interface Anal.*, 15 (1990) 751.
- [89] M.P.Seah and G.C.Smith, *Vacuum*, 41 (1990) 1601.
- [90] M.P.Seah and G.C.Smith, *Surface Interface Anal.*, 17(1991) 855.
- [91] P.A.Wolff, *Phys.Rev.*, 95 (1954) 56.
- [92] A.J.Slavin, *J.Electron Spectr.*, 40 (1986) 181.

- [93] M.P.Seah, *Surface Interface Anal.*, 1 (1979) 91.
- [94] J.A.Simpson, in: *Methods of Experimental Physics*, 4A, eds. V.W.Hughes, H.L.Schultz, Academic Press, New York, 1967, p.125 (cytowane za Sporken i wsp., *Surface Sci.*, 169 (1985) 443).
- [95] R.G.Dromey, J.D.Morrison and J.B.Peel, *Chem.Phys.Lett.*, 23 (1973) 30.
- [96] V.V.Zashkvara, M.I.Korsunskii and O.S.Kosmatchev, *Zh.Tekh.Fiz.*, 36 (1966) 1 32;
H.Z.Sar-El, *Rev.Sci.Instrum.*, 38 (1967) 1210.
- [97] R.Siuda, *Praca doktorska*, Bydgoszcz, 1982; *Commun. Chem. Bulg. Acad. Sci.*, 22 (1989) 570; II Seminarium "Powierzchnia i Struktury Cienko-warstwowe", 14-17 wrzesień 1994, Kazimierz Dolny.
- [98] H.Hafner, J.A.Simpson and C.E.Kuyatt, *Rev.Sci.Instrum.*, 39 (1968) 33;
H.Z.Sar-El, *Rev.Sci.Instrum.*, 41 (1970) 561; 42 (1971) 1601.
- [99] R.Siuda, *J.Electron Spectr.*, 56 (1991) 13.
- [100] R.Siuda, *J.Vac.Sci.Technol.*, A8 (1990) 4111.
- [101] E.B.Bas, U.Banninger and P.Keller, *J.Vac.Sci.Technol.*, 9 (1972) 306;
E.N. Sickafus and D.M.Holloway, *Surface Sci.*, 51 (1975) 131;
J.D.Geller, *Appl. Surface Sci.*, 18 (1984) 18.
- [102] R.Siuda, W.Waligóra i M.Rozwadowski, wyniki niepublikowane, prezentowane na 4th European Conference on Surface and Interface Analysis, Wrzesień 1991, Budapeszt, Węgry.
- [103] C.B.Bargerion and B.H.Nall, *Rev.Sci.Instrum.*, 52 (1981) 1777;
N.Gurker, H.Ebel, K.Zeiner and K.Wechselberger, J.Finster and G.Leonhard, *J.Electron Spectr.*, 25 (1982) 219;
J.C.Greenwood, M.Prutton, R.H.Roberts and Zhixiong Liu, *Surface Interface Anal.*, 20 (1993) 891;
M.P.Seah, *Surface Interface Anal.*, 20 (1993) 865; 20 (1993) 876.
- [104] C.Battistoni, G.Mattogno, G.Righini, *Surface Interface Anal.*, 22 (1994) 98.
- [105] R.E.Weber and W.T.Peria, *J.Appl.Phys.*, 38 (1967) 4355.
- [106] L.A.Harris, *J.Vac.Sci.Technol.*, 11 (1968) 23.
- [107] P.W.Palmberg, G.K.Bohn and J.C.Tracey, *Appl.Phys.Lett.*, 15 (1969) 245.
- [108] M.P.Seah, M.T.Anthony and W.A.Dench, *J.Phys. E: Sci.Instrum.*, 16 (1983) 848.
- [109] J.E.Houston, *Appl.Phys.Lett.*, 24 (1974) 42;
J.T.Grant, M.P.Hooker, and T.W.Haas, *Surface Sci.*, 46 (1974) 672;
J.T.Grant, T.W.Haas, and J.E.Houston, *Jpn.J.Appl.Phys.Suppl.2.Pt2*, (1974) 811.

- [110] J.T.Grant and T.W.Haas, *Surface Sci.*, 44 (1974) 617;
H.E.Von Bauer, P.Wiedmann und H.Seiler, *Vakuum Technik*,
26 (1977) 236;
V.Dose, K.Fabricius, E.Muller and H.Sheidt, *Appl. Phys.*, 19 (1979) 119;
M.T.Anthony and M.P.Seah, *J.Electron Spectr.*, 32 (1983) 73;
M.P.Seah and M.T.Anthony, *J.Electron Spectr.*, 32 (1983) 87.
- [111] J.E.Houston, *Surface Sci.*, 38 (1973) 283.
- [112] O.Hachenberg and W.Brauer, *Advan.Electronics and Electron Phys.*,
11 (1959) 413;
H.S.W.Massey and E.H.S.Burhop, *Electronic and Ionic Impact
Phenomena*, Oxford Clarendon Press, 1952 (tł. rosyjskie, Izd. Innostr.
Lit., Moskwa, 1958);
I.M.Bronsztein, B.S.Fraiman, *Wtoricznaja elektronnaja emissija*, Izd.
Nauka, Moskwa, 1969;
N.O.Tshitshik, S.M.Fainsztein i T.M.Lifszic, *Elektronnyje umnoziteli*,
Gos. Izd. Techniko-Teoreticz. Literatury, Moskwa, 1957.
- [113] M.P.Seah, C.S.Lim and K.L.Tong, *J.Electron Spectr.*, 48 (1989) 209;
M.P.Seah, *J.Electron Spectr.*, 50 (1990) 137.
- [114] R.Siuda, G.Balcerowska, S.Chojnacki, D.Aberdam i M.Rozwadowski,
Measurement Sci. Technol., praca wysłana do redakcji.
- [115] M.P.Seah, *J.Electron Spectr.*, 71 (1995) 191.
- [116] R.Siuda, wyniki niepublikowane.
- [117] E.R.Malinowski and D.G.Howery, *Factor Analysis in Chemistry*, Wiley,
New York, 1980;
B.R.Kowalski, *Anal.Chem.*, 47 (1975) 1152A;
M.Kendall, *Multivariate Analysis*, Griffin, London, 1980;
I.T.Jolliffe, *Principal Component Analysis*, Springer-Verlag, New York-
Berlin-Heidelberg-Tokyo, 1986;
W.J.Krzanowski, *Principles of Multivariate Analysis - A Users
Perspective*, Clarendon, Oxford, 1990;
D.F.Morrison, "Wielowymiarowa analiza statystyczna", PWN, Warszawa,
1990;
K.Jajuga, "Statystyczna analiza wielowymiarowa", PWN, Warszawa
1993.
- [118] S.W.Gaarenstroom, *J.Vac.Sci.Technol.*, 16 (1979) 600; *Appl.Surf.Sci.*,
7 (1981) 7.
- [119] V.Atzrod and H.Lange, *Phys.Stat.Solidi (a)*, 79 (1983) 489; *Phys.Stat.
Solidi (a)*, 82 (1984) 373;
M.F.Koenig and J.T.Grant, *J.Electron Spectr.*, 41 (1986) 145;
J.S.Solomon, *Surface Interface Anal.*, 10 (1987) 75; *Thin Solid Films*,
154 (1987) 11;
J.S.Solomon, S.R.Smith, *J.Vac.Sci.Technol.*, A5 (1987) 1809;
L.Stern, R.Vidal, J.Ferron, *Appl.Surf.Sci.*, 29 (1987) 418;

- V.G.Beshenkov, V.S.Soldatov, Ya.A.Shianov, *Poverkhnost*, 2 (1988) 139;
 J.H.Wandass, N.H.Turner, *J. Vac. Sci. Technol.*, A6 (1988) 1027;
 J.Steffen and S.Hofmann, *Surface Sci.*, 202 (1988) L607;
 R.Vidal and J.Ferron, *Appl. Surface Sci.*, 31 (1988) 263;
 S.Hofmann and J.Steffen, *Surface Interface Anal.*, 14 (1989) 59;
 H.Bubert and H.Jenett, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 335 (1989) 643;
 T.Lang, A.Tschulik, H.Laimer and H.Storl, *Vacuum*, 7-9 (1990) 1703;
 D.G.Watson, W.F.Stickle, D.C.Diebold, *Thin Solid Films*,
 193 (1990) 305;
 C.Jansson, P.Morgan, *Surface Interface Anal.*, 15 (1990) 1;
 C.Jansson, S.Tougaard, *Surface Interface Anal.*, 16 (1990) 173;
 C.Palacio, H.J.Mathieu, *Surface Interface Anal.*, 16 (1990) 178;
 H.Bubert, A.Mucha, *Surface Interface Anal.*, 19 (1992) 187;
 J.N.Fiedor, A.Proctor, M.Houalla and D.M.Hercules, *Surface Interface
 Anal.*, 20 (1993) 1;
 U.Scheithauer and W.Höslter, G.Riedl, *Surface Interface Anal.*,
 20 (1993) 519;
 M.C.G.Passeggi, Jr., I.Vaquila and J.Ferron, *Surface Interface Anal.*,
 20 (1993) 761;
 P.De Volder, R.Hoogewijs, R.De Gryse, L.Fiermans and J.Vennik,
Appl. Surface Sci., 64 (1993) 41;
 C.Jansson, G.T.Nielsen and J.Jakobsen, *J. Vac. Sci. Technol.*,
 A11 (1993) 183;
 L.Gonzo, F.Marchetti and M.Sarkar, *Thin Solid Films*, 228 (1993) 68.
- [120] W.H.Press, B.P.Flannery, S.A.Teukolsky, W.T.Vetterling, *Numerical
 Recipes*, Cambridge University Press, 1986.
- [121] M.P.Seah and P.J.Cumpson, *Appl. Surf. Sci.*, 62 (1992) 195.
- [122] A.Savitzky and M.J.E.Golay, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 1627.
- [123] J.Steinier, Y.Termonia and J.Deltour, *Anal. Chem.*, 44 (1972) 1906.
- [124] H.H.Madden, *Anal. Chem.*, 50 (1978) 1383.
- [125] G.K.Wertheim, *J. Electron Spectr.*, 6 (1975) 239.
- [126] G.K.Wertheim, *Rev. Sci. Instrum.*, 46 (1975) 1414.
- [127] M.P.Seah, W.A.Dench, B.Gale and T.E.Groves, *J. Phys. E: Sci.
 Instrum.*, 54 (1983) 1034.
- [128] M.P.Seah and W.A.Dench, *J. Electron Spectr.*, 48 (1989) 43.
- [129] K.S.Yu, M.Prutton, L.A.Larson, B.B.Pate and H.Poppa, *J. Electron
 Spectr.*, 27 (1982) 179.
- [130] P.Marchand and L.Marmet, *Rev. Sci. Instrum.*, 54 (1983) 1034.
- [131] M.Delamar, *J. Electron Spectr.*, 53 (1990) c1.
- [132] B.C.H.Turton, *Meas. Sci. Technol.*, 3 (1992) 858.
- [133] R.Siuda, *Appl. Surf. Sci.*, 81 (1994) 27.

- [134] J.A.D. Matthew and P.R. Underhill, *J. Electron Spectr.*, 14 (1978) 371.
- [135] S. Tougaard, *Surface Sci.*, 216 (1989) 343.
- [136] D.A. Shirley, *Phys. Rev.*, B5 (1972) 4709;
M.C. Burrell and N.R. Armstrong, *Appl. Surf. Sci.*, 17 (1983) 53;
H.E. Bishop, *Surface Interface Anal.*, 3 (1981) 272;
P.M.A. Sherwood, in "Practical Surface Analysis b Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", eds. D. Briggs and M.P. Seah, John Wiley & Sons Ltd., 1983.
- [137] D.C. Peacock, *Surface Sci.*, 152 (1985) 895.
- [138] K.D. Sevier, "Low Energy Electron Spectrometry", Wiley-Interscience, New York -London-Sydney-Toronto, 1972.
- [139] R. Bracewell, "Przekształcenie Fouriera i jego zastosowania", WNT, Warszawa, 1968.
- [140] R. Siuda, G. Balcerowska, praca przygotowywana do publikacji.
- [141] P.C. Jurs and T.L. Isenhour, "Metody rozpoznawania obrazów w chemii", PWN, Warszawa, 1983;
K. Varmuza, "Pattern Recognition in Chemistry", Springer-Verlag, Berlin, 1980;
P.A. Devijcer and J. Kittler, "Pattern Recognition. A Statistical Approach", Prentice Hall, London, 1982.
- [142] B. Lesiak, P. Mrozek, A. Jabłoński and A. Jozwik, *Surface Interface Anal.*, 8 (1986) 121;
B. Lesiak, A. Jabłoński, M. Zagorska, A. Jozwik, *Surface Interface Anal.*, 12 (1988) 461;
B. Lesiak, M. Kisiuk, M. Zagorska, A. Jabłoński, A. Jozwik, *Poverkhnost*, 11 (1989) 39;
J. Zemek, B. Lesiak-Orłowska, A. Jabłoński, *J. Electron Spectr.*, 60 (1992) 16;
J. Zemek, J. Vystřil, B. Lesiak-Orłowska, A. Jabłoński, *Appl. Surf. Sci.*, 70/71 (1993) 299.
- [143] R. Tadeusiewicz, "Sieci neuronowe", Akademicka Oficyna Wydawnicza RM, Warszawa, 1993;
J. Korbicz, A. Obuchowicz, D. Uciński, "Sztuczne sieci neuronowe. Podstawy i zastosowania", Akademicka Oficyna Wydawnicza PLJ, Warszawa, 1994.
- [144] R. Siuda, *Surface Sci.*, 169 (1986) L335.
- [145] R. Siuda, A. Bukaluk, M. Rozwadowski, *Vacuum*, 36 (1986) 441.

ODTWARZANIE RZECZYWISTEGO KSZTAŁTU LINII AUGERA ZE WZBUDZANYCH ELEKTRONAMI WIDM CIAŁ STAŁYCH

Streszczenie

Głównymi składnikami widma Augera są: tło, cień linii Augera (tworzą go te elektrony Augera, które doznały nieelastycznych rozproszeń w materiale próbki na drodze od miejsca powstania do opuszczenia próbki) oraz sama linia Augera. Widma Augera są rejestrowane (obserwowane) za pomocą spektrometru. Każdy rzeczywisty spektrometr zawsze zniekształca sygnał wejściowy (tzn. *rzeczywiste*, lub inaczej *emitowane* widmo), co sprawia, że sygnał wyjściowy (widmo *obserwowane*, *rejestrowane*) ma inny kształt, niż wejściowy. Procesy fizyczne zachodzące w badanej próbce i wielkości, które te procesy charakteryzują, są powiązane z parametrami i kształtem widma rzeczywistego. Z tego powodu istotna jest możliwość odtworzenia rzeczywistego kształtu widma z kształtu rejestrowanego. Celem pracy jest systematyczne omówienie postępowania, które umożliwi odtworzenie rzeczywistego kształtu widm Augera.

W rozdziale 2 omawiane są procesy, które kształtują poszczególne składniki widma Augera. Wykazano, że pojęcie *rzeczywisty kształt linii Augera* nie zawsze jest dobrze określone. Ta nieokreśloność odnosi się do przypadków, gdy linia Augera jest złożeniem pewnej liczby składowych. Przedstawiono silne, choć nie bezpośrednio, argumenty zarówno teoretyczne, jak i doświadczalne, przemawiające za hipotezą możliwości występowania złożonej linii Augera, także w przypadku chemicznie czystych, jednorodnych ciał stałych. Przyczyną występowania składowych linii byłaby zależność energii elektronów Augera od liczby koordynacyjnej emitującego atomu.

W rozdziale 3 omawiane są efekty aparaturowe, specyficzne dla poszczególnych elementów, które wchodzi w skład spektrometru. Wymienić tu należy: analizator energii elektronów, detektor, technikę detekcji modulacyjnej, zasilacz analizatora. Podkreślono, że rzeczywiste właściwości spektrometru mogą zależeć od sposobu i parametrów eksploatacji danego urządzenia. Jako przykład zależności tego rodzaju, która może mieć szczególnie istotny wpływ na właściwości spektrometru, może służyć zależność rozdzielczości energetycznej cylindrycznego analizatora energii elektronów od geometrii zespołu *wiązka pierwotna-próbka-analizator* w przypadku, gdy średnica wiązki pierwotnej nie jest dostatecznie mała. Ogólnie można stwierdzić, że znajomość właściwości wszystkich elementów całego układu detekcji-rejestracji spektrometru jest niezbędna, aby możliwe było usunięcie zniekształceń wprowadzanych do rejestrowanych przez ten układ widm.

W celu usunięcia zniekształceń obecnych w widmie rejestrowanym, trzeba to widmo poddać, na ogół wieloetapowym, operacjom numerycznym. Sposoby usuwania zniekształceń widm bezpośrednio zarejestrowanych oraz właściwościom niektórych operacji numerycznych poświęcony jest rozdział 4. Wskazano w tym rozdziale na szczególną rolę, jaką w przetwarzaniu i interpretacji serii widm odgrywają dwie techniki wielowymiarowej analizy statystycznej, a miano-

wicie analiza głównych składowych i analiza czynnikowa. Ponieważ obie techniki nie należą jeszcze do powszechnie znanych, przedstawienie ich zasad wyodrębniono w Dodatku.

Rozdział 5 podsumowuje obecną praktykę w zakresie zagadnienia będącego przedmiotem rozprawy. Zawiera także wnioski dotyczące obecnych możliwości wykazania doświadczalnie istnienia składowych linii Augera, które można by przypisać różnym wartościom liczby koordynacyjnej emitujących atomów.

RESTORATION OF THE TRUE SHAPE OF AUGER LINE FROM ELECTRON EXCITED SPECTRA OF SOLIDS

Summary

The main features of Auger spectrum are the background, the shadow of Auger line (which appears due to inelastic scattering of Auger electrons) and the Auger line itself. The Auger spectrum is observed (recorded) with a spectrometer. Any real spectrometer always distorts the input signal (i.e. *true* or *as emitted* spectrum) and therefore the output signal (the *observed*, or *recorded* spectrum) is of different shape than the input one. Details of physical processes, occurring in the sample under study, are related to true (emitted) shape of the spectrum, and therefore it is important to retrieve the true shape from that one observes directly with the spectrometer. The aim of the work is to discuss systematically the process of retrieving the true shape from the observed one.

To do it, the main physical phenomena related to an Auger spectrum are presented in Chapter 2. It is shown, that the concept of *true shape of Auger* line can be of a limited validity, if the Auger line is composed of a number of components. Strong, though indirect, evidence for dependence of parameters of Auger lines on co-ordination number of emitting atoms is presented in the same Chapter. It makes it possible to suggest that the effect can cause an ambiguity in meaning of the term *true shape* of Auger line, even for chemically homogeneous solids.

Chapter 3 discusses instrumental effects which are specific to particular elements (analyser, detector, modulation detection method, suppliers) of the spectrometer. It is pointed out in the Chapter that the actual properties of the spectrometer can be dependent on a particular mode of operation. As an example of the dependence of this kind, one can choose the dependence of the analyser (in particular, cylindrical mirror analyser) resolution on geometry of the measurements, when the diameter of the primary beam is not small enough. In general, knowledge of the actual properties of the whole detection-recording system is necessary to be able to remove distortions from the recorded spectra.

Distortions of the recorded spectrum (i.e. the difference between *true* and *recorded* shapes) to be removed from the spectrum need a number of numerical operations to be performed on original (raw) data. The possible ways for removing of instrumental effects, improving quality of the data (enhancement of signal to noise ratio) and processing of both single spectrum and a series of spectra are discussed in Chapter 4. A special role in interpretation and processing of series of spectra plays a multivariate technique, known as principal component analysis (PCA) and its extension target factor analysis (TFA, or factor analysis - FA). Since these methods does not seem to be not well known yet, a brief presentation of their principles is given in the Appendix.

Chapter 5 gives conclusions and summarises the state of art in the subject of the work. Particular attention is paid to defining conditions which seem necessary to be fulfilled in order to make it possible to show, that Auger lines from solids can be composed of components related to different values of co-ordination number of emitting atoms.



**Biblioteka Główna ATR
w Bydgoszczy**

78865

ISSN 0209-0597