

UNTERSUCHUNG DER SEGREGATION NICHTMETALLISCHER ELEMENTE UND
IHRES EINFLUSSES AUF DIE OXYDATION DER EISEN-(111)-OBERFLÄCHE
MIT HILFE ELEKTRONENSPEKTROMETRISCHER METHODEN

D i s s e r t a t i o n (B)

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor scientiae naturalium (Dr. sc. nat.)

vorgelegt dem Wissenschaftlichen Rat der
Technischen Universität Dresden

von Dr. rer. nat. Walerian Arabczyk
geb. am 08. 06. 1944 in Pożniakowszczyzna
Aspirant aus Technische Universität Szczecin

Tag der Einreichung: 1986.12.19

Gutachter: Prof. Dr. sc. nat. F. Storbeck
Prof. Dr. sc. nat. A. Meisel
Doc. Dr. hab. inż. K. Kałucki

Genehmigt/nicht genehmigt
Vertraulichkeitsgrad: Offen

Tag der Verteidigung: 1987.02.06

Vorsitzender der Prüfungskommission

Referat

Die Segregationsprozesse im monokristallinen α -Eisen und die Anfangsphase der Oxydation der reinen und mit nichtmetallischen Elementen vorbedeckten Eisen-(111)-Fläche wurden mit den Methoden AES, XPS und LEED untersucht. Die Kinetik der Schwefelsegregation wurde studiert. Der Segregationsprozeß ist durch die Diffusion im Kristallvolumen und in Versetzungen kontrolliert.

Durch die Segregation von Kohlenstoff und Stickstoff wurden zwei zweidimensionale Zustände, atomar und molekular adsorbiert, erzeugt. Die Gleichgewichtszustände von Kohlenstoff wurden in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Reine nichtmetallische Phasen (Kohlenstoff, Phosphor) wurden durch Segregation aus übersättigten Proben erreicht.

Die Anfangsphase der Oxydation der reinen Eisenoberfläche ist durch dissoziative Adsorption, Adsorption in den Versetzungen und Adsorption auf Defektplätzen der zweidimensionalen Struktur charakterisiert.

Der Effekt von Vorbedeckungen durch elektronegative Elemente auf den Oxydationsprozeß wurde betrachtet.

Atomar adsorbierter Kohlenstoff und Stickstoff haben keinen Einfluß auf die dissoziative Adsorption von Sauerstoff.

Atomar adsorbierter Schwefel und Phosphor wie auch molekular adsorbierter Kohlenstoff und Stickstoff hemmen die Adsorption von Sauerstoff.

Diese Effekte wurden in einem Modell erklärt.

Untersuchung der Segregation nichtmetallischer Elemente und ihres Einflusses auf die Oxydation der Eisen-(111)-Oberfläche
Arabczyk, Walerian - 1986 - 98 S.; 29 Abb.; 3 Tab.; 90 Lit.;
13 Anl.

Dresden, Techn. Univ., Fakultät für Naturwissenschaften und Mathematik, Diss. B

Vorwort

Die vorgelegte Dissertation besteht aus zwei Teilen. In einem Teil sind die veröffentlichten und zur Publikation vorbereiteten Arbeiten, die im Rahmen dieser Dissertation entstanden sind, zusammengestellt. Diese Arbeiten werden in dieser Dissertation als abgeschlossen betrachtet und die dargestellten Ergebnisse nur in der Zusammenfassung der Arbeit berücksichtigt. Sie sind in der Dissertation mit den Buchstaben /A/ bis /M/ zitiert.

Im ersten Teil sind die weiteren experimentellen Ergebnisse, wie auch Ergebnisse von Teil 2 weiter diskutiert und in Form einer Verallgemeinerung dargestellt.

Teil 1

Zusammenfassende Darstellung

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	
Teil 1 Zusammenfassende Darstellung	8
1. Einleitung	9
2. Modell der dissoziativen Adsorption von zweiatomigen Molekülen	17
3. Die Anfangsphase der Oxydation mit Berücksichtigung der realen Struktur der monokristallinen Proben	27
4. Vergleich des Modells mit experimentellen Beobachtungen	34
5. Oxydation der mit nichtmetallischen Elementen (S, P, N, C) vorbedeckten Proben	41
5.1. Vorbedeckte Proben mit Bedeckungsgrad $\theta < 2$	41
5.2. Oxydation der mit neuen Phasen vorbedeckten Probe	49
5.2.1. Nichtmetallische Phasen	49
5.2.2. Metallhaltige Phasen	49
5.2.3. Stickstoffimplantierte Oberfläche	51
5.3. Verhalten vorbedeckter oxydierter Proben bei nachfolgender thermischer Behandlung	54
6. Charakterisierung atomar und molekular adsorbierter Teilchen mit den Methoden XPS und AES	58
6.1. Ergebnisse aus XPS-Messungen	58
6.2. Ergebnisse aus AES-Messungen	61
7. Vergleich zwischen den experimentellen Beobachtungen und dem vorliegenden Modell am Beispiel der Stickstoffadsorption auf einer Eisenoberfläche	72
7.1. Kinetische Untersuchungen	72
7.2. Information aus der Messung der Elektronenaustrittsarbeit	78
7.3. LEED-Untersuchungen	79

7.4.	Der Einfluß einer mit Kalium vorbedeckten Probe auf das Adsorptionsverhalten	79
8.	Zusammenfassung	82
9.	Literaturverzeichnis	89

Teil 2	Kopien der in der vorliegenden Dissertation entstandenen Arbeiten	97
--------	---	----

/A/ W. Arabczyk, H.-J. Müssig

Surface segregation of carbon on iron (111) studied by electron spectroscopic methods

Im Druck, Acta Universitatis Wratislaviensis

/B/ W. Arabczyk, T. Baumann, F. Storbeck, H.-J. Müssig

Electron spectroscopic studies on carbon segregation from a monocrystalline α -Fe (111) specimen

Wird veröffentlicht

/C/ W. Arabczyk, H.-J. Müssig

Surface reactions between carbon and oxygen on iron (111) studied by electron spectroscopic methods

Wird veröffentlicht

/D/ H.-J. Müssig, F. Storbeck, W. Arabczyk

Bestimmung der LDOS von karbidähnlichem bzw. graphitähnlichem Oberflächenkohlenstoff aus Auger-Elektronenspektren

Physik der Halbleiteroberfläche 14 (1983) 35

/E/ W. Arabczyk, H.-J. Müssig

Structure and bonding of nitrogen on an iron (111)-surface

Im Druck, Vacuum (1986)

/F/ W. Arabczyk, E. Rausche, F. Storbeck

On the underlayer adsorption of nitrogen on low-index iron surfaces

Wird veröffentlicht

/G/ W. Arabczyk, T. Baumann, H.-J. Müssig, F. Storbeck, N. P. Streubel

Segregation properties of phosphorus on an iron (111)-surface

Wird veröffentlicht

/H/ W. Arabczyk, T. Baumann, H.-J. Müssig, F. Storbeck, A. Meisel

Interaction between phosphorus and oxygen on an Fe (111)-surface

Wird veröffentlicht

/I/ W. Arabczyk, T. Baumann, H.-J. Müssig, F. Storbeck, A. Meisel

Interaction between sulphur and oxygen on an iron (111)-surface studied by means of electron spectroscopic methods

Wird veröffentlicht in J. Electron Spectroscopy
Related Phenomena

/J/ H.-J. Müssig, W. Arabczyk

Analyse der Auger-Linienform von segregiertem Phosphor und Schwefel auf einer Eisen (111)-Oberfläche

4. Tagung Festkörperanalytik, Karl-Marx-Stadt, 1984, S. 96

/K/ W. Arabczyk, M. Militzer, H.-J. Müssig, J. Wieting

Activation energy of sulphur diffusion in ferromagnetic α -iron determined by surface segregation studies

Scripta Metal. 20 (1986) .

/L/ W. Arabczyk, M. Militzer, H.-J. Müssig, J. Wieting
Influence of pipe diffusion on segregation kinetics
Wird veröffentlicht

/M/ W. Arabczyk, B. Liebscher, F. Storbeck, H.-J. Müssig
Analysis of the peak form of the $M_{23}VV$ transition
from clean and oxidized iron under consideration of
the ligand field theory
Wird veröffentlicht

1. Einleitung

An der Sektion Physik der Technischen Universität Dresden, Wissenschaftsbereich Oberflächen- und Elektronenphysik, laufen schon seit einigen Jahren Arbeiten, die zur Klärung des Anfangsstadiums des Oxydationsprozesses von Eisen /1-7/ und Eisenlegierungen /6-11/ beitragen. Die bisher durchgeführten Oxydationsuntersuchungen an Eisen waren auf die Adsorption von Sauerstoff auf einer reinen Fe-(111)-Oberfläche begrenzt. In der realen Praxis existieren solche Voraussetzungen allerdings nicht. Das Erzeugen einer sauberen Oberfläche ist selbst unter Ultrahochvakuumbedingungen schwer zu realisieren, da wir es im Normalfall immer mit einer Oberfläche zu tun haben, welche mit nichtmetallischen Verunreinigungselementen bedeckt ist. Das Verhalten solcher bedeckter Oberflächen ist für reale Anwendungen gegenüber Luft interessant. In erster Näherung kann das durch die Einschränkung der vorgestellten Untersuchungen auf den Oxydationsprozeß nachvollzogen werden. Für technische Anwendungen ist das Verhalten gegenüber Sauerstoff von Schichten interessant, die an der Oberfläche metallischer Grundmaterialien erzeugt wurden. Solche Schichten sind Karbid-, Nitrid-, Sulfat- oder Phosphatschichten, die auf chemischem Wege oder durch Ionenimplantation erzeugt werden. Dieses technische Anwendungsinteresse resultiert nicht zuletzt aus der Tatsache, daß Karbid- und Nitridschichten Flächen mit weitaus größerer Härte sind, während Sulfatschichten eine Herabsetzung der Reibung beobachten lassen. Phosphorreiche Oberflächen ihrerseits haben für die Bekämpfung von Korrosionsschäden eine große Bedeutung. Durch die an der Oberfläche vorhandenen nichtmetallischen Elemente werden die in der heterogenen Katalyse ablaufenden Reaktionen deutlich beeinflusst. Dies resultiert daraus, daß diese nichtmetallischen Elemente für metallische Katalysatoroberflächen als Gifte gelten, d. h., daß sie die aktive Oberfläche durch ihre Anwesenheit blockieren. Für Eisenkatalysatoren im

Prozeß der Ammoniaksynthese sind Schwefel, Chlor, Phosphor und Arsen als typische irreversibel haftende Gifte bekannt. Sauerstoff bewirkt nur eine zeitweilige Desaktivierung des Katalysators und kann im Prozeß beseitigt werden. Die durch die nichtmetallischen Elemente verursachte Desaktivierung der Oberfläche ist in den letzten Jahren sehr stark untersucht worden /12-24/, wobei als Untersuchungsgas zur Oberflächenadsorption Kohlenmonoxid /16-27/, Wasserstoff /23-29/ oder Stickstoff /30/ gewählt wurde. Mit zunehmender Elektronegativität der in die Oberfläche eingebauten Elemente wurde eine Verringerung des Adsorptionsprozesses auf der mit diesen Elementen verunreinigten Substratoberfläche nachgewiesen /31/. Dabei sind auch geometrische Aspekte in Zusammenhang mit der Desaktivierung der wirksamen Oberfläche beobachtet worden /14, 20/.

Die Untersuchung sowohl von Adsorptions- als auch von Segregationsprozessen erlaubt es uns, auf zwei unterschiedlichen Wegen auf der Oberfläche gleiche Zustände zu erzeugen. Durch die Segregation kann man chemische Zustände auf der Oberfläche erzeugen, die sonst durch Adsorption nur bei großen Drücken hergestellt werden können. Diese erforderlichen hohen Drücke sind in den zur Untersuchung notwendigen UHV-Apparaturen nicht zu realisieren. Im Hinblick auf die thermodynamische Betrachtung ist eine große Ähnlichkeit zwischen Adsorptions- und Segregationsprozeß festzustellen. Bei der Adsorption handelt es sich um die Anlagerung von Atomen oder Molekülen aus der Gasphase auf der Festkörperoberfläche, während die Segregation die Anreicherung von im Festkörper gelösten Elementen an der Oberfläche oder an den Korngrenzen beschreibt.

In der Abbildung 1.1. ist eine schematische Darstellung der Prozesse zwischen der Gasphase und dem Festkörper gezeigt, wobei es sich hier um einen polykristallinen Festkörper handelt. Beim Übergang zum einkristallinen Festkörper fallen die Korngrenzen aus den Betrachtungen

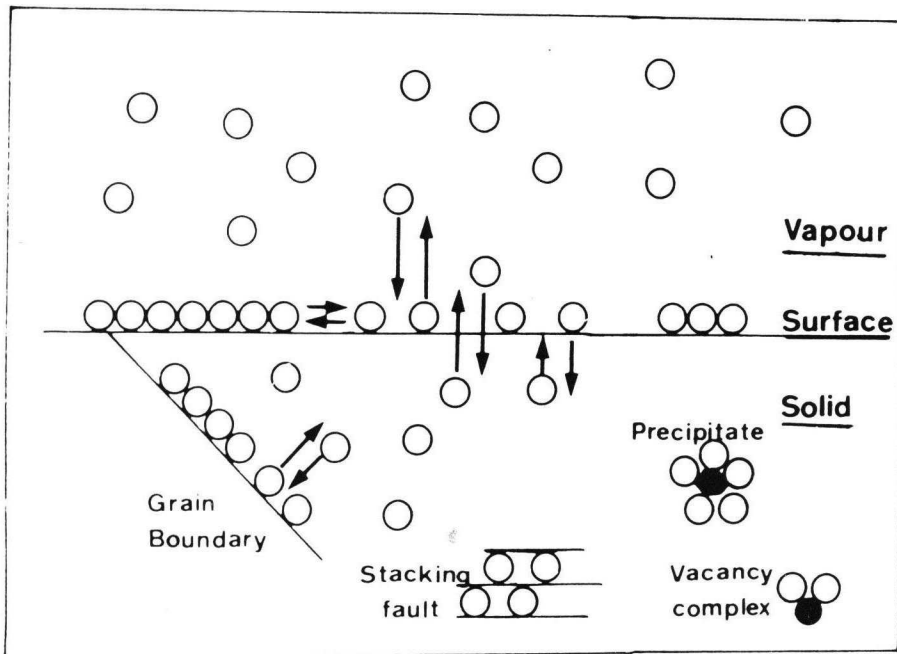


Abb. 1.1.
Schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse zwischen Gasphase und Festkörper /32/

heraus, jedoch ist die Mosaikstruktur von monokristallinen Festkörpern zu berücksichtigen, was bisher außer acht gelassen wurde und zu falschen Interpretationen experimenteller Ergebnisse führte. Die thermodynamische Beschreibung der Adsorptions- und Segregationsprozesse ist in /32/ dargestellt, wobei sich zeigt, daß die thermodynamische Beschreibung beider Prozesse sehr ähnlich ist. Neben der Thermodynamik, die Aussagen zu Gleichgewichtszuständen macht, muß man bei der Adsorption und Segregation noch die Kinetik untersuchen, die den Prozeß der Gleichgewichtseinstellung, also das zeitliche Verhalten beschreibt.

Aus der Untersuchung zur Adsorptionskinetik erhält man Informationen zur Reaktivität der Oberfläche, die allgemein durch den Haftkoeffizienten ausgedrückt wird und die Wahrscheinlichkeit angibt, mit der das auftreffende Molekül adsorbiert wird:

$$\frac{dN_x^a}{dt} = s(\theta, T) \frac{p_x}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (1.1)$$

Dabei bedeuten

- N_x^a - Zahl der adsorbierten Atome der Sorte x pro Fläche,
- θ - Bedeckungsgrad,
- T - Temperatur,
- p_x - Partialdruck der Sorte x im Gas,
- m - Masse eines Moleküls,
- k - BOLTZMANN-Konstante und
- $s(\theta, T)$ - Haftkoeffizient.

Es ist schwierig, die Haftwahrscheinlichkeit, die vom Bedeckungsgrad, der Temperatur und dem untersuchten System abhängig ist, direkt zu berechnen. Die Haftwahrscheinlichkeit kann auf experimentellem Wege bestimmt und bei der Annahme eines Adsorptionsmodells mit anderen physikalischen Größen verglichen werden. Bei der Segregationskinetik muß man noch zusätzlich die Diffusionsprozesse im Festkörper berücksichtigen, weil diese hauptsächlich durch die Teilchenwanderung im Probenvolumen bestimmt ist. Unter der Annahme, daß die Oberfläche eine ideale Senke für diffundierende Fremdatome ist (kleiner Bedeckungsgrad, große Segregationsenthalpie), kann man die Konzentration von Fremdatomen auf der Oberfläche in Abhängigkeit von der Zeit (t) bei konstanter Temperatur nach /33/ durch

$$N_x^a(t) = \frac{2C_x^\infty}{(Dt/\pi)^{1/2}} \quad 2C_x^\infty \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (1.2)$$

mit

- C_x - Atomkonzentration des gelösten Atoms und
 - D - Diffusionskoeffizient
- ausdrücken.

$$\frac{dN_x^a}{dt} = s(\theta, T) \frac{p_x}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (1.1)$$

Dabei bedeuten

N_x^a - Zahl der adsorbierten Atome der Sorte x pro Fläche,

θ - Bedeckungsgrad,

T - Temperatur,

p_x - Partialdruck der Sorte x im Gas,

m - Masse eines Moleküls,

k - BOLTZMANN-Konstante und

$s(\theta, T)$ - Haftkoeffizient.

Es ist schwierig, die Haftwahrscheinlichkeit, die vom Bedeckungsgrad, der Temperatur und dem untersuchten System abhängig ist, direkt zu berechnen. Die Haftwahrscheinlichkeit kann auf experimentellem Wege bestimmt und bei der Annahme eines Adsorptionsmodells mit anderen physikalischen Größen verglichen werden. Bei der Segregationskinetik muß man noch zusätzlich die Diffusionsprozesse im Festkörper berücksichtigen, weil diese hauptsächlich durch die Teilchenwanderung im Probenvolumen bestimmt ist. Unter der Annahme, daß die Oberfläche eine ideale Senke für diffundierende Fremdatome ist (kleiner Bedeckungsgrad, große Segregationsenthalpie), kann man die Konzentration von Fremdatomen auf der Oberfläche in Abhängigkeit von der Zeit (t) bei konstanter Temperatur nach /33/ durch

$$N_x^a(t) = \frac{2C_x^\infty}{(Dt/\pi)^{1/2}} \quad 2C_x^\infty \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (1.2)$$

mit

C_x - Atomkonzentration des gelösten Atoms und

D - Diffusionskoeffizient

ausdrücken.

Diese Gleichung ermöglicht es uns, die Diffusionsprozesse mit der AUGER-Elektronen-Spektrometrie zu untersuchen /34/. Es ist schwer, die Adsorption und Segregation experimentell gleichzeitig zu beobachten und zu beschreiben. Man wird also den Weg gehen, daß man solche Bedingungen einstellt, daß ein Pseudogleichgewicht vorliegt. Das heißt, daß nur ein Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der adsorbierten Phase unter Vernachlässigung der Diffusionsprozesse im Kristallvolumen oder zwischen der chemisorbierten Phase und den im Volumen gelösten Elementen bei Vernachlässigung der Desorption und Adsorption betrachtet wird. Eine solche Vereinfachung ist dann gerechtfertigt, wenn die anderen Reaktionen vergleichsweise sehr langsam zur Experimentierzeit ablaufen.

Zur Untersuchung der Kinetik der Adsorptionsprozesse benutzt man zwei unterschiedliche Arten von Methoden:

- i) Analyse der Gasphase während des Adsorptionsprozesses.
Diese Methode erfordert große Adsorptionsflächen und wird bei der Untersuchung von Metallfilmen bzw. bei Stoffen mit größeren spezifischen Oberflächen benutzt.
- ii) Analyse der adsorbierten Menge auf der Oberfläche mit Oberflächenanalysenmethoden.

Experimentelle Werte sind in der Tabelle 1.1 dargestellt.

In der vorgelegten Dissertation wurde das Verhalten von Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor auf der Eisen-(111)-Oberfläche untersucht.

Für die geplante allgemeine Diskussion und Interpretation der Adsorptions- und Segregationsprozesse war es vorteilhaft, daß diese große Zahl nichtmetallischer Elemente in Betracht gezogen wurde, weil es dadurch möglich war, für die jeweiligen Probleme die günstigsten Elemente auszuwählen und aus den mit ihnen erhaltenen Ergebnissen Ver-

Tab. 1.1

Typischer Verlauf von Sauerstoffadsorptionsprozessen auf Eisen, gewonnen mit unterschiedlichen Methoden

	i (nach /39/)	ii
1	$s \approx 1$, Plateaulänge bis $N_o = 40 \cdot 10^{14}$ Atome/cm ² temperaturunabhängig	s nimmt von 1 bis 0.1 ab für $N_g = 7 \cdot 10^{14}$ Atome/cm ² temperaturabhängig
2	logarithmischer Abfall temperaturabhängig	Minimum bei $7 \cdot 10^{14}$ Atome/cm ² s fast konstant bis $20 \cdot 10^{14}$ Atome/cm ² temperaturabhängig
3	druckunabhängig	
4	unabhängig von Unterbrechungen	

allgemeinerungen auf die anderen Elemente vorzunehmen. So eignet sich zur Bestimmung der Gleichgewichtsbedingungen der Segregation vor allem Kohlenstoff aufgrund seines geringen Dampfdruckes sehr gut, während zur Untersuchung dieser Gleichgewichtszustände Stickstoff und Schwefel nicht genutzt werden können. Im Falle von Stickstoff sind die Desorptionseffekte nicht zu vernachlässigen. Bei Schwefel findet man praktisch stets im Gleichgewichtszustand bei den vorhandenen Konzentrationen und den möglichen Temperaturen (wegen der Rekristallisation von Fe bis 1185 K) Sättigungszustände auf der Oberfläche. Die Tatsache, daß bei Schwefel stets Sättigung beobachtet wird, macht gerade das Segregationsverhalten von Schwefel

zu einem sehr geeigneten Beispiel für die Untersuchung der kinetischen Aspekte im Diffusionsprozeß. Die gleichzeitige Untersuchung des Segregationsverhaltens von Phosphor und Schwefel erlaubt den Vergleich zweier Prozesse, bei denen die diffundierenden Elemente unterschiedliche Segregationsenthalpien, aber ähnliche Diffusionskoeffizienten haben.

Segregationsprozesse von Sauerstoff im Eisen sind bisher experimentell sehr wenig untersucht worden /35/. Der Grund hierfür liegt einerseits in den äußerst kleinen Konzentrationen von Sauerstoff im Probenvolumen, andererseits in der hohen Wahrscheinlichkeit dafür, daß Sauerstoff durch reaktive Elemente aus dem Diffusionsprozeß isoliert wird. Dagegen ist die Adsorption von Sauerstoff experimentell sehr einfach realisierbar und wurde schon oft untersucht /36-56/.

Es ist notwendig, einen Weg zu suchen, um die in Tabelle 1.1 dargestellten Unterschiede zu klären. Die von uns vorgenommenen Untersuchungen sollten einen weiteren Aufschluß für die Zusammenhänge geben, die zwischen den idealisierten Oxydationsprozessen, welche unter UHV-Bedingungen auf reinen Metalloberflächen verlaufen, und den in technischen Prozessen ablaufenden bestehen. Zu diesem Zweck wurden Oxydationsuntersuchungen auf der reinen Fe-(111)-Oberfläche, auf der mit nichtmetallischen Elementen (C, N, S, P) bedeckten Oberfläche - wobei die Elemente nur zweidimensionale Strukturen bilden - und auf Oberflächen mit Schichten, die durch Ionenimplantation (C, N), Segregation (C, P) oder chemische Reaktion (N+C) erzeugt wurden, durchgeführt. Die Wahl der Fe-(111)-Oberfläche als Grundmaterial erfolgte aus folgenden Gründen:

1. Diese Oberfläche wurde durch ERTL und Mitarbeiter /57-60/ hinsichtlich der Stickstoffadsorption untersucht und erwies sich dabei als aktivste im Vergleich zu den anderen Oberflächenorientierungen. Es liegen

zahlreiche experimentelle Ergebnisse vor, die wir bei den uns vorliegenden Bedingungen nicht erreichen können. So beträgt der Haftkoeffizient für Stickstoff ca. 10^{-7} . Dies erfordert einen großen Anspruch an die Reinheit des Gases und an das UHV-System, was mit der von uns verwendeten Apparatur nicht realisierbar war. Die obigen Literaturergebnisse sollen bei der Diskussion im Hinblick auf Modellvorstellungen für die Adsorption verwendet werden.

2. Wir haben schon langjährige Erfahrung bei der Untersuchung der reinen und oxydierten Fe-(111)-Fläche.
3. Bis jetzt sind nur wenige Untersuchungen über das Segregationsverhalten und die Bindungszustände von nicht-metallischen Elementen auf dieser Oberfläche bekannt.

Die Untersuchungen wurden durchgeführt mit den Methoden AUGER-Elektronen-Spektrometrie (AES), Photoelektronenspektrometrie (XPS, UPS) und Beugung langsamer Elektronen (LEED).

Zur Charakterisierung dicker Schichten verwendeten wir auch die Rasterelektronenmikroskopie. In dieser Dissertation wurde auf die Beschreibung der verwendeten Methoden verzichtet, weil diese schon in früheren Arbeiten /1, 3, 9, 11/ wie auch in den Methoden gewidmeten Publikationen /61-66/ gut zugänglich sind.

2. Modell der dissoziativen Adsorption von zweiatomigen Molekülen

Der Adsorptionsprozeß von Molekülen der Art X_2 aus der Gasphase heraus bei der Lösung der chemisorbierten Atome im Substrat ist in Abbildung 2.1. dargestellt.

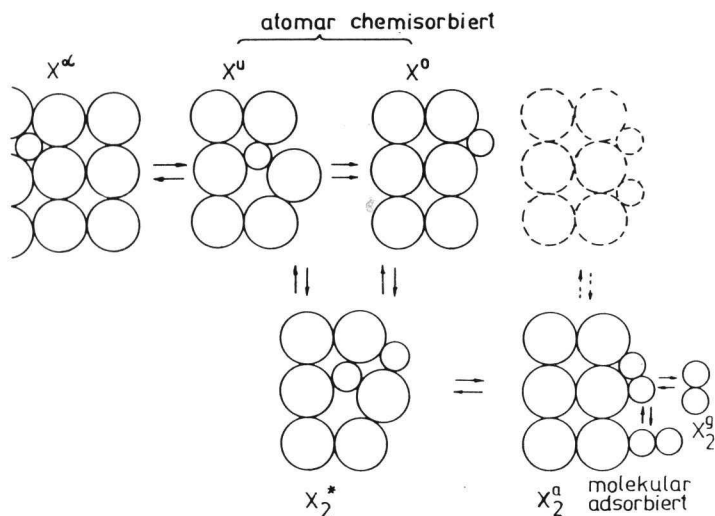


Abb. 2.1.
Dissoziative Adsorption zweiatomiger Moleküle mit Lösung im Festkörper, dargestellt im Kugelmodell

Die Anlagerung von Molekülen auf der Oberfläche kann senkrecht (z. B. γ -Stickstoff N_2^γ) oder brückenartig-horizantal (z. B. α -Stickstoff N_2^α) erfolgen.

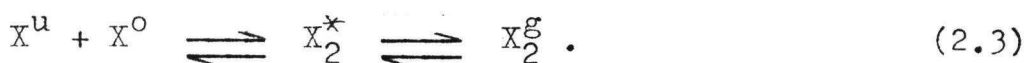
In bisherigen Modellen wird der brückenartig adsorbierte Zustand, z. B. N_2^α , als Precursor-Zustand für die dissoziative Adsorption interpretiert. In diesem Modell gehen wir davon aus, daß ein anderer molekülähnlicher Zustand auf der Oberfläche existiert, den wir mit X_2^* bezeichnen. Dieser Zustand wurde für Stickstoff /E/ und Kohlenstoff /A/ angenommen, um die experimentellen Ergebnisse, die bei Segregationsuntersuchungen gewonnen wurden, zu erklären. Im Kugelmodell für den X_2^* -Zustand ist ein Atom des Moleküls unter der ersten Atomschicht eingebaut.

Das andere Atom des Moleküls lagert sich auf der Oberfläche an. Infolge eines solchen Einbaus des Moleküls im Substrat kommt es zur Rekonstruktion der Oberfläche, wobei sich die Entfernung zwischen der ersten und zweiten Atomschicht vergrößert. Wenn der Abstand zwischen den Atomen des adsorbierten Moleküls vergleichbar mit dem Atomabstand des Moleküls in der Gasphase ist, wirken zwischen den Atomen die Bindungskräfte, welche für ein Molekül charakteristisch sind. Mit Vergrößerung des Abstands kommt es zum Dissoziationsprozeß, wobei im Moment der Dissoziation ein Atom unter der ersten Atomschicht vom Substrat (X^u), das zweite Atom auf der Oberfläche (X^o) eingebaut wird.

Die Reaktion läuft also nach der Gleichung



ab, wobei die Richtung von rechts nach links den Prozeß der Ausbildung des X_2^* -Moleküls infolge des Segregationsprozesses darstellt. Im Gleichgewichtszustand kann dann der in Abb. 2.1. dargestellte Prozeß in Form folgender Gleichungen ergänzt werden:



Drückt man dann den Gleichgewichtszustand durch die chemischen Potentiale aus, folgt:

$$\mu_{X^\alpha} = \mu_{X^u} = \mu_{X^o}, \quad (2.4)$$

$$\mu_{X^u} + \mu_{X^o} = \mu_{X_2^*} = \mu_{X_2^g}. \quad (2.5)$$

Das aus der thermodynamischen Betrachtung aufgestellte Modell beschreibt die dissoziative Adsorption auf zwei

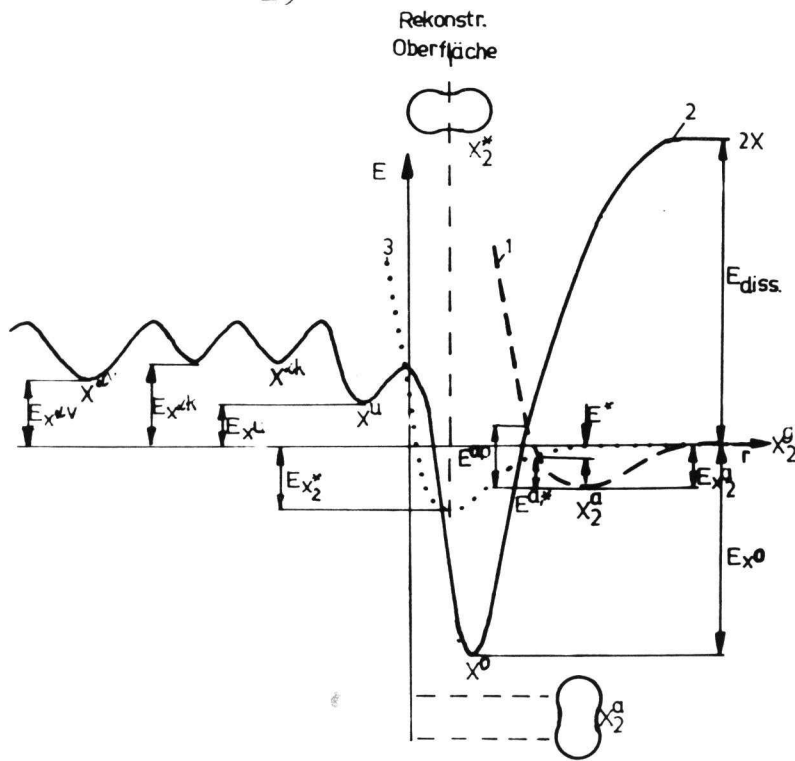


Abb. 2.2.
Potentialkurve für die Adsorption von zweiatomigen Molekülen

1 - molekulare Adsorption

$E_{X_2}^a$ - potentielle Energie des molekular adsorbierten Zustands X_2^a

2 - dissoziative Adsorption mit Lösung im Festkörper

$E^{a,o}$ - Aktivierungsenergie für den Übergang zwischen molekular und atomar adsorbiertem Zustand

E_{X^o} - potentielle Energie des atomar adsorbierten Zustands X^o auf der Oberfläche

E_{X^u} - potentielle Energie des atomar adsorbierten Zustands X^u unter der ersten Atomlage

E_{X^k} - potentielle Energie eines im Kristallgitter eingebauten Atoms X^k

E_{X^v} - potentielle Energie eines in Versetzungen eingebauten Atoms X^v

3 - molekulare Adsorption auf rekonstruierter Oberfläche

$E_{X_2}^*$ - potentielle Energie des molekular adsorbierten Zustands X_2^* auf der rekonstruierten Oberfläche

$E^{a,*}$ - Aktivierungsenergie für den Übergang zwischen molekular adsorbiertem Zustand auf der Oberfläche und molekular adsorbiertem Zustand auf der rekonstruierten Oberfläche

E^* - effektive Aktivierungsenergie für dissoziative Adsorption

energetisch unterschiedlichen Adsorptionsplätzen.

Die energetische Betrachtung für die Adsorption auf der Oberfläche und unter der ersten Atomschicht wurde in Abhängigkeit von der Atomanordnung in /F/ diskutiert.

In der Abb. 2.2. ist die potentielle Energie eines zweiatomigen Moleküls X_2 (Kurve 1) und die zweier Atome X (Kurve 2) als Funktion des Abstands von der Substratoberfläche dargestellt. Die X_2 -Moleküle sind zunächst in einem Molekül-Vorläuferzustand schwach gebunden, aus dem sie entweder desorbieren oder nach erfolgter Dissoziation in den Chemisorptionszustand übergehen (X^a). Ob es sich dabei um eine aktivierte oder unaktivierte Adsorption handelt, hängt davon ab, ob sich der Schnittpunkt der Kurven 1 und 2 über oder unter der Null-Linie befindet, anders gesagt, ob die Aktivierungsenergie für den Übergang vom molekular adsorbierten Zustand in den Zustand zweier chemisorbierter Atome $E^{a,0}$ größer oder kleiner als die Bindungsenergie molekular chemisorbierter Teilchen ($E_{X_2}^a$) ist. Die vorgeschlagene Modifikation im Modell ist in der Abbildung durch die zusätzliche Kurve 3 ergänzt. Die Änderung der potentiellen Energie mit der Entfernung kann man als molekulare unaktivierte Adsorption auf der rekonstruierten Substratoberfläche interpretieren. Die Aktivierungsenergie $E^{a,*}$ in diesem Sinne ist dann in erster Näherung die notwendige Energie, um ein Eisenatom von der Oberfläche so zu entfernen, daß das molekular adsorbierte Teilchen auf der Oberfläche in den Zustand X_2^* übergehen kann. Eine solche Betrachtung ist mit der Bestimmung der Aktivierungsenergie bei Diffusionsprozessen vergleichbar. Es besteht lediglich der Unterschied, daß hier die Deformation nur auf der Oberfläche verläuft. In weiterer Näherung könnte man sie durch die Rekonstruktion der Oberfläche unter Beteiligung eines Substratatoms ausdrücken. Die Energie, die mit der Oberflächenrekonstruktion verbunden ist, hängt von der Atomanordnung auf der Substrat-

oberfläche und nicht von sorbierten Spezies ab. Mit diesen Annahmen wurden in /F/ für (111)-, (100)- und (110)-Eisenoberflächen durch Clusterrechnung die Aktivierungsenergien für die Adsorption eines Moleküls mit einem Atomdurchmesser von 0.055 nm berechnet. In /F/ sind auch die Energien für atomar chemisorbierten Stickstoff unter der ersten Atomschicht und auf der Oberfläche für die unterschiedlichen Eisenoberflächen verglichen. Aus der Rechnung geht hervor, daß auf der locker gepackten Eisen-(111)-Oberfläche für die Stickstoffadsorption die Plätze unter der ersten Atomschicht und an der Eisen-(110)-Oberfläche (dichte Packung) Plätze auf der Oberfläche energetisch günstig sind. Sie werden bei der Adsorption, besonders bei kleinem Bedeckungsgrad, bevorzugt. Bei der Adsorption auf der Eisen-(100)-Oberfläche sind beide Plätze gleichwertig. Die Abb. 2.2. ist für den Fall $-E_{xu} < -E_{xa}$, d. h. für die Eisen-(110)-Oberfläche, konstruiert. Die minimale Energie (immer untere Linie) charakterisiert den jeweiligen Zustand der Moleküle in Abhängigkeit von der Entfernung vom Substrat. Der Übergang zwischen X_2^a und X_2^* ist ein aktivierter Prozeß, wogegen der Zerfall in zwei chemisorbierte Atome unaktiviert verläuft. Es ist sichtbar, daß bei kleineren Konzentrationen nur X^a auf der Oberfläche existiert, doch mit steigendem Bedeckungsgrad ($\theta > 1$), wenn

$$-(E_{xu} + E_{xa}) < -E_{x_2}$$

ist, wird die Konzentration von Molekülen der Art X_2 ansteigen. Im Falle

$$-(E_{xu} + E_{xa}) > -E_{x_2}$$

befinden sich an der Oberfläche nur adsorbierte Atome.

Betrachten wir jetzt allgemein einen Gleichgewichtszustand zwischen der molekularen und der dissoziativen Adsorption eines nichtmetallischen Elements X auf der Oberfläche des Substrats M. Bei molekularer Adsorption besetzt das Molekül nur einen Adsorptionsplatz, während das dissoziierte Molekül zwei Adsorptionsplätze einnimmt. Bei der weiteren Betrachtung gehen wir davon aus, daß ein Adsorptionsplatz durch ein oder zwei Atome besetzt sein kann, ohne die Bindung zwischen den einzelnen Atomen genau zu definieren.

Die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion



(mit der Näherung - Aktivitäten sind gleich Konzentrationen) ergibt sich aus dem Massenwirkungsgesetz als

$$K = \frac{[\overline{\text{MX}}]^2}{[\overline{\text{MX}}_2] [\overline{\text{M}}]} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (2.7)$$

mit

- $[\overline{\text{MX}}]$ - Gleichgewichtskonzentration der atomar adsorbierten Elemente X,
- $[\overline{\text{MX}}_2]$ - Gleichgewichtskonzentration der molekular adsorbierten Teilchen (Adsorptionsplätze besetzt durch zwei Atome),
- $[\overline{\text{M}}]$ - Gleichgewichtskonzentration der freien Adsorptionsplätze des Substrats und
- ΔG^0 - molare freie Standardreaktionsenthalpie.

Definiert man $[\text{MX}_2]_0$ als jeweilige Konzentration der X_2 -Moleküle an der Oberfläche und $\bar{U}$ als Umsatz im Gleichgewichtszustand

$$\bar{U} = 1 - \frac{[\overline{\text{MX}}_2]}{[\text{MX}_2]_0}, \quad (2.8)$$

so erhält man die Gleichgewichtskonzentrationen als Funktion von $[MX_2]_0$:

$$[\overline{MX_2}] = (1-\bar{U})[MX_2]_0, \quad (2.9)$$

$$[\overline{MX}] = 2 \bar{U}[MX_2]_0, \quad (2.10)$$

$$[\overline{M}] = 1 - (1+\bar{U})[MX_2]_0. \quad (2.11)$$

Gleichung (2.7) kann man dementsprechend umstellen:

$$K = \frac{4 \bar{U}^2 [MX_2]_0}{1 - \bar{U} - (1-\bar{U}^2)[MX_2]_0}. \quad (2.12)$$

Die erhaltene Gleichung ist eine quadratische Gleichung bezüglich U:

$$\bar{U}^2 (A-1)[MX_2]_0 - \bar{U} A + A (1-[MX_2]_0) = 0 \quad (2.13)$$

mit $A = K/4$.

Die Lösung ergibt sich als

$$\bar{U} = 1 - [MX_2]_0 \quad \text{für } A = 1 \quad (2.14)$$

und

$$\bar{U} = \frac{A}{2(A-1)[MX_2]_0} \pm \sqrt{\left(\frac{A}{2(A-1)[MX_2]_0}\right)^2 - \frac{A}{A-1} \frac{1-[MX_2]_0}{[MX_2]_0}}, \quad (2.15)$$

wobei für $A > 1$ nur die Lösung mit negativem Vorzeichen eine physikalische Bedeutung hat. Für diesen Fall erfolgte die grafische Darstellung $U([MX_2]_0)$ in der Abb. 2.3.

Aus der Darstellung geht hervor, daß schon bei $A = 80$ (das entspricht nach Gleichung (2.7) bei Zimmertemperatur dem Unterschied in der molaren freien Standardenthalpie

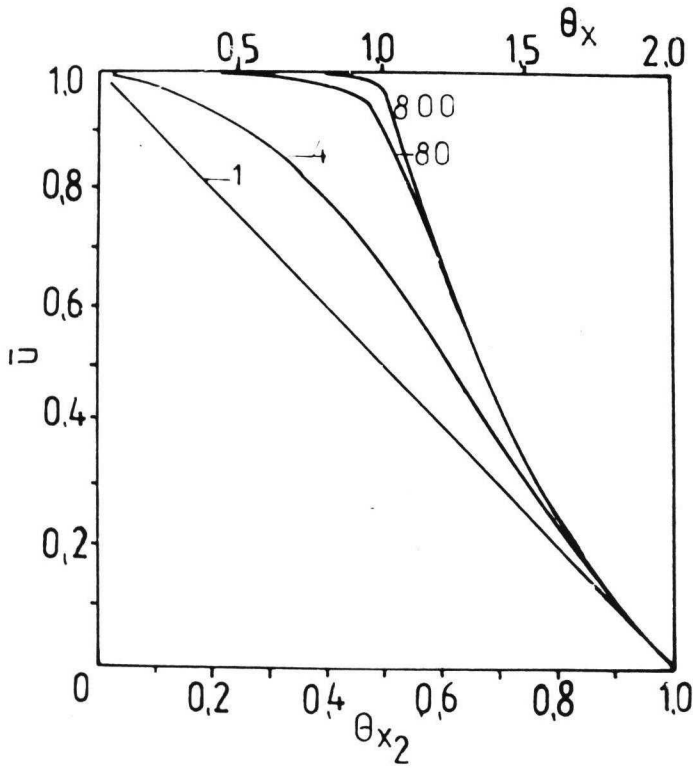


Abb. 2.3
Umsatz im Gleichgewichtszustand als Funktion des summarischen Bedeckungsgrades

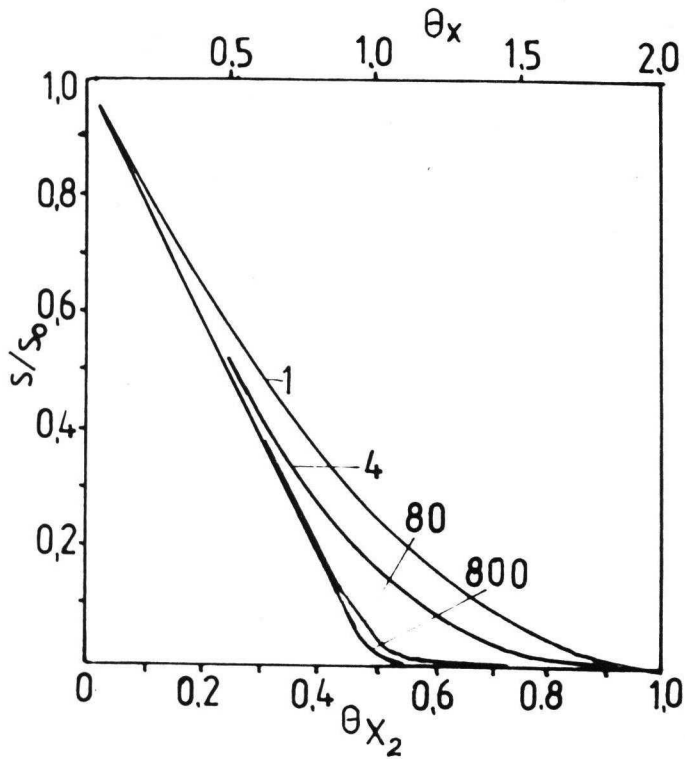


Abb. 2.4
Änderung des Haftkoeffizienten als Funktion des summarischen Bedeckungsgrades mit dem Parameter A

von 14 kJ/mol) bis zum Bedeckungsgrad $\theta = 1$ auf der Oberfläche praktisch nur eine dissoziative Adsorption ($\bar{U} = 1$) stattfindet, die mit dem klassischen Modell gut beschrieben werden kann. Das hier dargestellte Modell beschreibt die Adsorption bei einem größeren Bedeckungsgrad, wie auch den Fall, wo der Unterschied in der molaren freien Standardenthalpie zwischen molekular und dissoziativ adsorbierten Molekülen klein ist.

Im folgenden wollen wir den Adsorptionsprozeß im Hinblick auf kinetische Erscheinungen unter der Voraussetzung betrachten, daß auf der Oberfläche immer ein Gleichgewicht eingestellt ist. Mit der Annahme, die schon in Gleichung (2.6) enthalten ist, daß molekular und dissoziativ verbundene Teilchen nicht mehr desorbieren und die Adsorption nur auf unbesetzten Plätzen stattfindet, kann man die Adsorptionsgeschwindigkeit als proportional zur Konzentration unbesetzter Plätze und dem Druck durch die Gleichung

$$\frac{d[\text{MX}_2]_0}{dt} = p_{\text{X}_2} K_A (1 - [\text{MX}] - [\text{MX}_2]) \quad (2.16)$$

ausdrücken, wo K_A die Geschwindigkeitskonstante ist, für die nach der kinetischen Gastheorie die Beziehung

$$K_A = \frac{2}{N_s} \frac{\sigma_A}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (2.17)$$

mit

N_s - Zahl der Adsorptionsplätze,

m - Gasmolekülmasse,

k - BOLTZMANN-Konstante,

T - Gastemperatur und

σ_A - Kondensations-Koeffizient
gilt.

Die Gleichung ist oft als Abhängigkeit des Haftkoeffizien-

ten s vom Bedeckungsgrad θ ausgedrückt:

$$s = s_o (1 - \theta_X a - \theta_{X_2} a) , \quad (2.18)$$

mit

s_o - Haftkoeffizient bei sauberer Oberfläche.

Drückt man den Bedeckungsgrad durch den Umsatz und die summarische Konzentration der adsorbierten Moleküle aus, erhält man den Haftkoeffizienten

$$s = s_o (1 - (1 + \bar{U}) [MX_2]_o) . \quad (2.19)$$

Die grafische Darstellung dieser Gleichung ist auf der Abbildung 2.4. mit dem Wert A als Parameter zu sehen. Das Modell erklärt nicht den experimentell beobachteten deutlichen Sprung bei einer Bedeckung von $\theta = 1$. Dieser wird weiter unten diskutiert. Im Bereich $1 < \theta < 2$ ist die Änderung im Haftkoeffizienten in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad kleiner als im Vergleich zum Modell. Das ist auch verständlich wegen der Tatsache, daß die Modellbetrachtung für $\theta = 2$ einen Haftkoeffizienten von $s = 0$ liefert. In der Praxis läuft aber der Prozeß weiter und wird durch Diffusionsmechanismen im oberflächennahen Bereich bestimmt, die das Modell schon nicht mehr berücksichtigt.

3. Die Anfangsphase der Oxydation mit Berücksichtigung der realen Struktur der monokristallinen Proben

Die kinetischen Aspekte des Systems Sauerstoff/Eisen wurden bereits mit einer Vielzahl von Methoden untersucht. Die Änderung des Haftkoeffizienten von Sauerstoff auf Eisen als Funktion der Dosis ist in Abbildung 3.1. dargestellt.

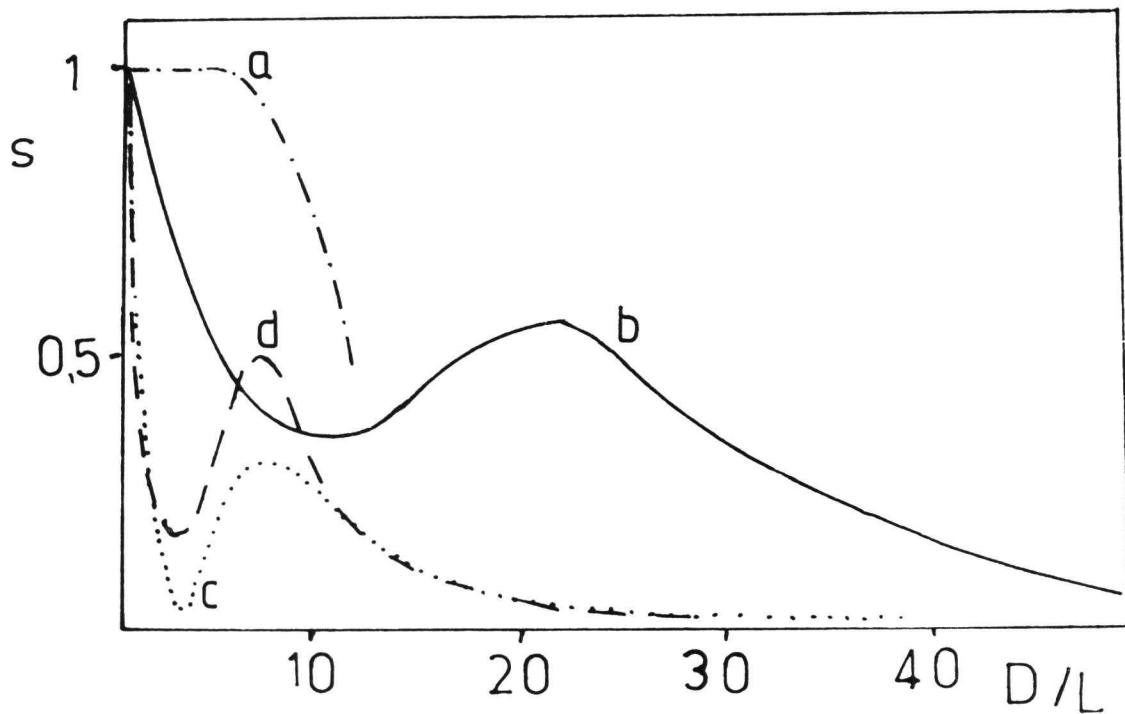


Abb. 3.1.
Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Dosis

- a - nach FROMM /39/
- b - nach HORIGUCHI /38/
- c - nach SCHMIDT /2/
- d - nach BRUCKER /42/

Die Kurven b, c und d stellen den charakteristischen Verlauf für die Messungen dar, die mit oberflächen-spezifischen Methoden durchgeführt wurden. Bei anderen Systemen erhält man analoge Kurven. Im Verlauf der Kurven ist ein Minimum zu finden. Für das System Sauerstoff/Nickel, das als Prototyp für die Metall-Sauerstoff-Wechselwirkung betrachtet werden kann, wurde diese Abhängigkeit schon diskutiert.

Für die Zunahme des Haftkoeffizienten mit dem Bedeckungsgrad wurde als Begründung eine Keimbildung von Oxiden vorgeschlagen.

Eine Übersicht über die Literatur geben WANDEL /67/, HOLLOWAY /68/, BAUNACK /31/ u. a.

Bei Untersuchungen von Oxydationsprozessen auf Metallfilmen mittels der Analyse der Gasphase wird eine Konstante oder monotone Abnahme des Haftkoeffizienten mit der Bedeckung (Abb. 3.1.) erhalten. Es entsteht ein Widerspruch, der entweder durch die Meßmethode oder durch Unterschiede des Substrats erklärt werden muß. Bei fast allen Untersuchungen wurde die monokristalline Probe bei den Adsorptionsprozessen als ideale Kristallstruktur betrachtet. Doch die reale monokristalline Probe ist in vielen Fällen besser durch eine Mosaikstruktur zu beschreiben. Das sind kristalline Blöcke mit einer durchschnittlichen Abmessung von 10^{-6} m /69/. Zwischen den Blöcken befinden sich die Adsorptionsplätze, die wir im folgenden als Adsorptionsplätze in Versetzungen NV bezeichnen. Sie sind schematisch auf der Abbildung 3.2. dargestellt.

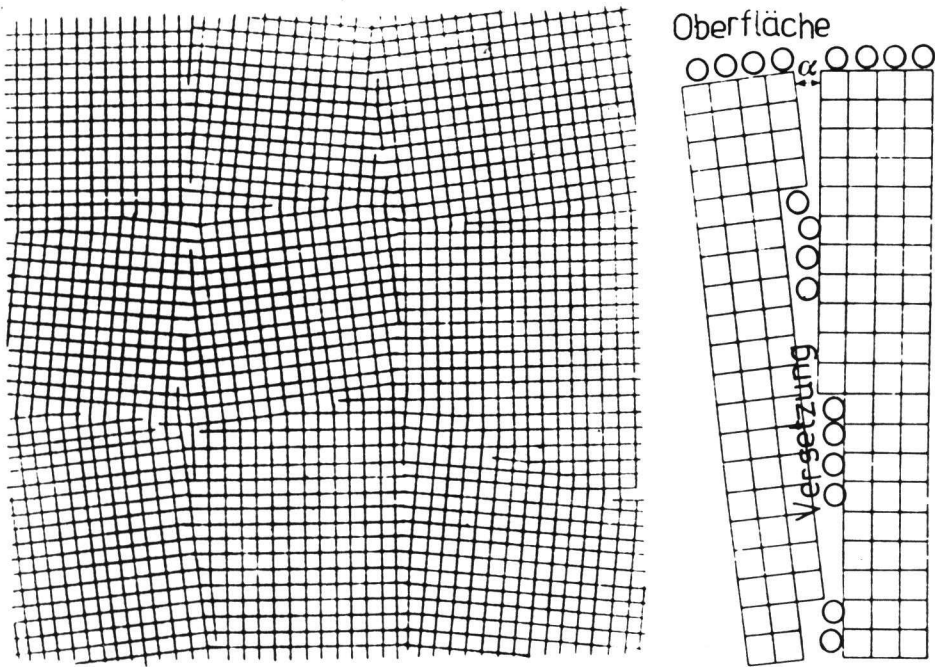


Abb. 3.2.
Mosaikstruktur monokristalliner Proben

o - Adsorptionsplätze auf der Oberfläche und in Versetzungen

Solche Versetzungen sind als Wege der leichteren Diffusion anzunehmen. Diese Plätze sind von adsorbierten beweglichen Atomen auf der Oberfläche erreichbar. Die aus der Gasphase adsorbierten Atome sind in den Versetzungen unterhalb der Oberfläche und auf der Oberfläche verteilt. So gilt unter der Berücksichtigung, daß ein Molekül zwei Atome enthält:

$$\theta_x^a \cdot N^o + \theta_x^{\alpha v} \cdot N^v = 2 \int_0^t s(X, \theta, T) W dt \quad (3.1)$$

mit

- N^O - Zahl der Adsorptionsplätze auf der Oberfläche,
- N^V - Zahl der Adsorptionsplätze in den Versetzungen,
- s - Haftkoeffizient,
- Θ_{Xa} - Bedeckungsgrad auf der Oberfläche,
- Θ_{Xv} - Bedeckungsgrad in den Versetzungen und
- W - Wandstoßrate.

Durch die oberflächenspezifischen Methoden können nur die Atome, die auf der Oberfläche adsorbiert sind, nachgewiesen werden. Durch Differentiation der kinetischen Kurve (Gleichung (3.1)) bekommt man nur dann den Haftkoeffizienten s , wenn $\Theta_{Xv} \cdot N^V$ gleich Null oder konstant ist. Aus AES-Messungen erhält man einen anderen Wert:

$$s' = \frac{d\Theta_{Xa}}{2 W dt} = s - \frac{d\Theta_{Xv}}{2 W dt} \quad (3.2)$$

Im kinetischen Bereich ist die Konzentration der Atome in den Versetzungen durch den Diffusionsprozeß von der Oberfläche zu den Versetzungen bestimmt. Dieser ist vom Konzentrationsunterschied zwischen den Versetzungen und der Oberfläche, dem Diffusionskoeffizienten und der Zahl der Adsorptionsplätze in den Versetzungen abhängig. Er konnte nicht im Rahmen dieser Arbeit erforscht werden. Wir haben Untersuchungen unternommen, um den maximalen Wert von $N^V \cdot \Theta_{Xv}$ zu schätzen. Der maximale Bedeckungsgrad in der Versetzung in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad auf der Oberfläche wird im Gleichgewichtszustand der Adsorbate an der Oberfläche und in den Versetzungen erreicht.

Unabhängig von der Untersuchungsmethode wurde experimentell festgestellt, daß der Verlauf der Oxydation nicht von Unterbrechungen der Adsorption abhängig ist. Das läßt uns annehmen, daß der Diffusionsprozeß im Vergleich zum Adsorptionsprozeß schnell abläuft und sich ein Gleichgewicht zwischen Oberfläche und Versetzungen

einstellt. Mit dieser Annahme kann man bei Anwendung der McLEAN-Gleichung für zwei Zustände schreiben:

$$\frac{\overline{\theta_X^a}}{1 - \overline{\theta_X^a}} = \frac{\overline{\theta_X^{av}}}{1 - \overline{\theta_X^{av}}} \exp \left(- \frac{G^v - G^o}{RT} \right) \quad (3.3)$$

mit

G^v - freie molare Standardenthalpie chemisorbierter Atome in Versetzungen,

G^o - freie molare Standardenthalpie chemisorbierter Atome auf der Oberfläche und

$\overline{\theta_X^a}$ und $\overline{\theta_X^{av}}$ - Gleichgewichtsbedeckungsgrade auf der Oberfläche und in Versetzungen.

Die Abhängigkeit zwischen den Gleichgewichtsbedeckungsgraden in Versetzungen und auf der Oberfläche ist in der Abbildung 3.3. dargestellt. Als Parameter wurde die freie molare Standardenthalpie angegeben. Auf der Abbildung 3.4. ist die Änderung des Oberflächenbedeckungsgrades in Abhängigkeit von der Temperatur nach Gleichung (3.3) dargestellt. Bei der Darstellung wurde angenommen, daß die Zahl der Adsorptionsplätze in den Versetzungen und auf der Oberfläche gleich ist und die Zahl der adsorbierten Atome gleich der Zahl der Adsorptionsplätze auf der Oberfläche ist. Die experimentelle Untersuchung dieses Gleichgewichtszustandes für Sauerstoff auf Eisen ist uns mißlungen. Doch sehr geeignet zur Untersuchung dieses Gleichgewichtes ist das System Eisen/Schwefel. Die Ergebnisse sind in /G,L/ dargestellt. Wir wollen die dort erzeugten Ergebnisse auf Sauerstoff als chemisch ähnliches Element übertragen.

Im Volumen des Eisens gelöster Sauerstoff ruft ähnliche Gitterdeformationen wie Kohlenstoff hervor. GRABKE /70/ stellte bei der Untersuchung der Kohlenstoff-Segregation zur Oberfläche und an Korngrenzen fest, daß die Segre-

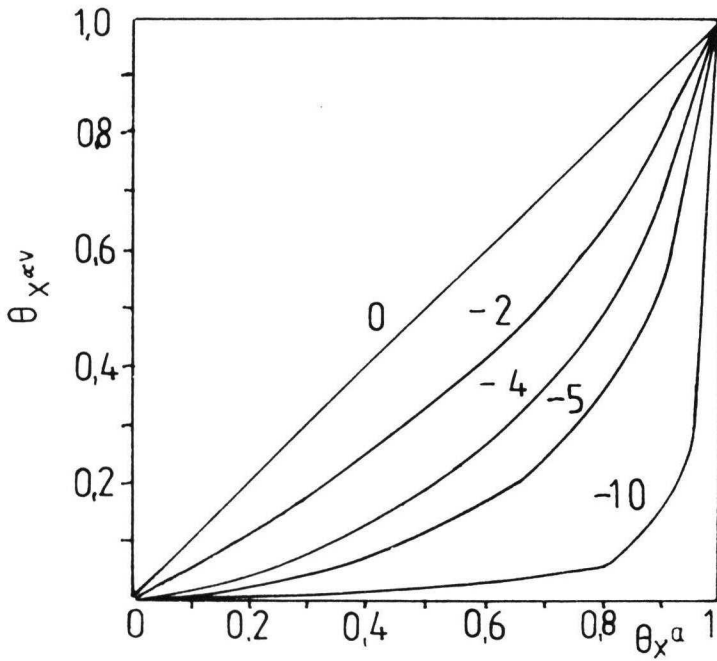


Abb. 3.3.
Abhängigkeit zwischen dem Oberflächenbedeckungsgrad und Bedeckungsgrad in Versetzungen bei $T = 300 \text{ K}$ nach Gleichung (3.3) mit dem Parameter ΔG° (freie Standardenthalpie des Segregationsprozesses aus Versetzungen zur Oberfläche)

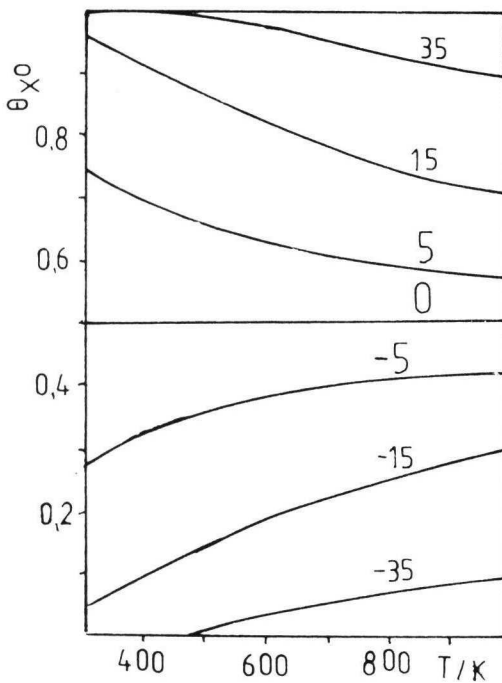


Abb. 3.4.
Änderung des Oberflächenbedeckungsgrades mit der Temperatur bei der unterschiedlichen freien Standardenthalpie ΔG° nach Gleichung (3.3) unter der Annahme $N^o = N^u$ und $\theta_{X^o} + \theta_{X^u} = 1$

gationsenthalpien sich nicht viel unterscheiden. Das Segregationsverhalten von Kohlenstoff auf der Eisen-(111)-Oberfläche /A/ zeigt eine Abnahme der Segregationsenthalpie mit der Volumenkonzentration. Der kleinste gemessene Wert der Segregationsenthalpie beträgt -16 kJ/mol . Mit der Verkleinerung der Kohlenstoffkonzentration im Volumen nimmt die Segregation aus den Versetzungen zu. Man kann sagen, daß die Segregationsenthalpie für Kohlenstoff aus Versetzungen zur Oberfläche $-\Delta H_s^{V,0}$ kleiner als 16 kJ/mol ist. Aufgrund dieser Untersuchungen kann man annehmen, daß aus energetischer Sicht die Adsorption von Sauerstoff auf der Oberfläche und in Versetzungen sich nicht viel unterscheidet. Durch die kinetische Untersuchung des Segregationsverhaltens konnten wir die maximale Zahl der Adsorptionsplätze bestimmen, die zur Adsorption von Schwefelatomen in Versetzungen geeignet sind. Diese beträgt etwa $4 \cdot 10^{14} \text{ Atome/cm}^2$, das sind 60% im Vergleich zu den Adsorptionsplätzen auf der Oberfläche. Konkurrenzsegregation von Schwefel und Sauerstoff auf der Oberfläche /J/ zeigte, daß auf einem Platz für ein Schwefelatom ein oder zwei Sauerstoffatome adsorbiert werden können. Wenn man annimmt, daß in Versetzungen ähnliche Erscheinungen wie auf der Oberfläche auftreten, dann könnten in den Versetzungen bis $8 \cdot 10^{14} \text{ Atome/cm}^2$ adsorbiert sein. Diese Größe kann man bei Adsorptionsuntersuchungen nicht vernachlässigen.

Die hier dargestellten Schlußfolgerungen stellen alle bis jetzt erhaltenen Adsorptionsergebnisse in Zweifel, legt man die Bestimmungen des Haftkoeffizienten mit oberflächenspezifischen Methoden zugrunde. Andererseits verlangt das, für die zukünftigen Untersuchungen einen neuen Parameter zur Charakterisierung der Realstruktur der Oberfläche einzuführen. Das heißt, nicht nur die Zusammensetzung und Struktur der Oberfläche muß bekannt sein, sondern auch die Zahl der Adsorptionsplätze in den Versetzungen.

4. Vergleich des Modells mit experimentellen Beobachtungen

Die Untersuchungen des Oxydationsprozesses mittels der Analyse der Gasphase weisen auf einen temperaturunabhängigen Verlauf hin. Dagegen führen Untersuchungen mit der AUGER-Elektronen-Spektrometrie zu der Aussage, daß der Oxydationsprozeß in der Anfangsphase von der Temperatur abhängig ist. Mit steigenden Temperaturen nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit ab. Durch die Interpretation mit der ARRHENIUS-Gleichung ergibt sich eine effektive Aktivierungsenergie von -8.2 kJ/mol . Dieser experimentelle Befund wurde in einem Modell mit einem Vorläuferzustand interpretiert /1/. Den Widerspruch in der Temperaturabhängigkeit bei zwei experimentellen Ergebnissen kann man unter Berücksichtigung der realen Struktur der monokristallinen Probe erklären. In Wirklichkeit ist der Oxydationsprozeß von der Temperatur abhängig. Die mit der AES-Methode gemessene Temperaturabhängigkeit ist durch die Änderung des Konzentrationsverhältnisses auf der Oberfläche und in den Versetzungen zu erklären. Aus den uns zur Verfügung stehenden Ergebnissen konnte man noch nicht zu quantitativen Aussagen über die Temperaturabhängigkeit gelangen.

In der Abbildung 4.1. ist die Abhängigkeit zwischen dem Sauerstoffbedeckungsgrad auf der Oberfläche und der Sauerstoffexposition für drei unterschiedliche Ausgangszustände angegeben.

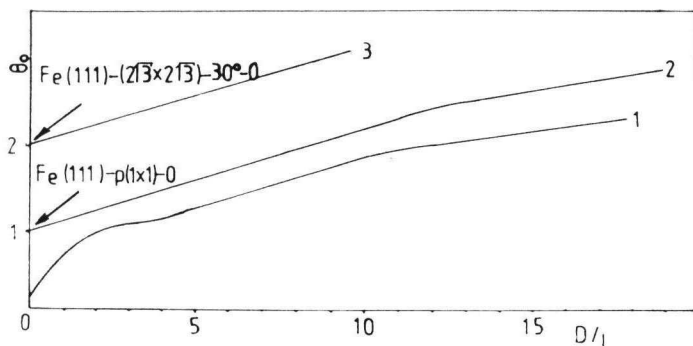


Abb. 4.1.

Abhängigkeit des Sauerstoffbedeckungsgrades von der Dosis für drei unterschiedliche Ausgangszustände

Kurve 1 repräsentiert den Oxydationsprozeß auf der fast reinen Oberfläche ($\theta_0 = 0.25$). Dieser Zustand wurde durch mehrmalige Zyklen von Argonionenbeschuß und nachfolgendem Tempern bis 750 K erzeugt. Solch eine Reinigungsprozedur führt auch zum Entleeren der Versetzungen. Das betrifft vor allem die Beseitigung von Schwefel- und Phosphoratomten von Adsorptionsplätzen in den Versetzungen. Die Restbedeckung von Sauerstoff auf der Oberfläche ohne nachweisbare Mengen anderer Elemente läßt vermuten, daß in den Versetzungen sich ebenfalls nur eine Restmenge von Sauerstoff befindet.

Der Ausgangspunkt für Kurve 2 und 3 wurde durch thermische Zersetzung von ausgebildeten Oxiden auf der Eisenoberfläche erzeugt. Es entstehen zweidimensionale Strukturen mit dem Sauerstoffbedeckungsgrad $\theta_0 = 1$ und $\theta_0 = 2$, die im LEED-Beugungsbild als Fe-(111)-p(1x1)-O und Fe-(111)-(2 $\sqrt{3}$ x2 $\sqrt{3}$)-30°-O-Strukturen charakterisiert sind. In diesen Fällen ist zu erwarten, daß auch die Adsorptionsplätze in den Versetzungen voll mit Sauerstoff bedeckt sind. Aus dem Verlauf der Kurven kann man unter Berücksichtigung der realen Struktur von monokristallinen Proben den Oxydationsprozeß in der Anfangsphase in drei Etappen einteilen:

- i Die Sauerstoffadsorption bewirkt zunächst eine Belegung hauptsächlich der Oberflächenplätze. Die Adsorptionsgeschwindigkeit nimmt mit dem Bedeckungsgrad stark ab.
- ii Mit den belegten Adsorptionsplätzen an der Oberfläche nimmt die Konzentration von Sauerstoffatomen auf den Adsorptionsplätzen in Versetzungen stark zu, bis eine Sättigung erreicht wird (Minimum bei der Darstellung $s' = f(\theta)$).
- iii Bei einem Bedeckungsgrad $\theta > 1$ läuft die Adsorption auf den Defektstellen von zweidimensionalen Struk-

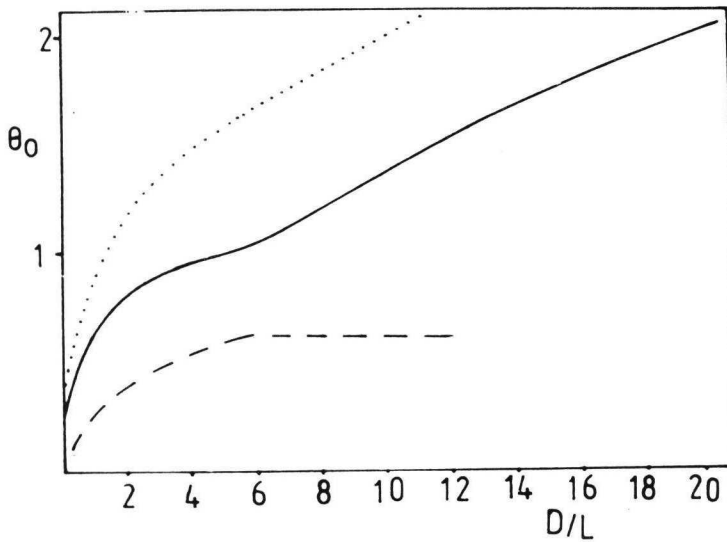


Abb. 4.2.
Abhängigkeit des Bedeckungsgrades für Sauerstoff auf
der Fe-(111)-Oberfläche von der Dosis

- Oberflächenbedeckungsgrad experimentell gemessen
- Bedeckungsgrad in Versetzungen
- ... summarischer Bedeckungsgrad

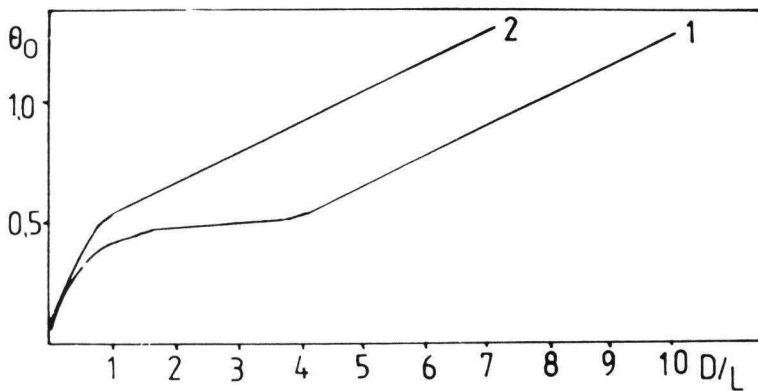


Abb. 4.3.
Abhängigkeit des Bedeckungsgrades für Sauerstoff auf
der Fe-(100)-Oberfläche von der Dosis

- 1 - Oberflächenbedeckungsgrad nach SCHMIDT /2/
- 2 - summarischer Bedeckungsgrad

turen ab. Die Adsorptionsgeschwindigkeit hängt innerhalb der Genauigkeit der Methode nicht vom Bedeckungsgrad ab.

Der Vergleich der Neigung der Kurve 1 und 2 bei gleichem Bedeckungsgrad der Oberfläche von $\theta_o \approx 2$ führt zu dem Schluß, daß die Geschwindigkeit bei der Bedeckung der Oberflächenadsorptionsplätze von dem Ausgangszustand der Probe abhängig ist. Eine geringere Geschwindigkeit tritt bei der Probe auf, die im Ausgangszustand unbesetzte Plätze in den Versetzungen hat, was auf die weitere Adsorption von Sauerstoffatomen in den Versetzungen hinweist. Im Hinblick auf das dargestellte Modell sollen die experimentellen Ergebnisse des Oxydationsverlaufs interpretiert werden. In der Abbildung 4.2. sind die Abhängigkeit des Bedeckungsgrades von der Dosis für die Fe-(111)-Oberfläche und in Abbildung 4.3. für die Fe-(100)-Oberfläche (experimentelle Ergebnisse von SCHMIDT /2/) dargestellt.

Die durchgezogene Kurve in Abb. 4.2. ist gemessen worden und stellt den Sauerstoffbedeckungsgrad auf der Oberfläche dar, die gestrichelte Kurve den Wert $\theta_o \cdot N^V/N^O$, wobei $\theta_o \cdot v$ aus der Gleichung (3.3) berechnet ist, mit der Annahme, daß $\Delta G_o = -2$ kJ/mol für die Fe-(111)- und $\Delta G_o = -5$ kJ/mol für die Fe-(100)-Fläche beträgt.

Das Verhältnis $N^V/N^O = 0.6$ wurde durch Segregationsexperimente von Schwefel auf Eisen /L/ bestimmt. Als Sättigungsbedeckungsgrad ist $\theta_o = 1$ ($7 \cdot 10^{14}$ Atome/cm²) für die Fe-(111)- und $\theta_o = 0.5$ ($6 \cdot 10^{14}$ Atome/cm²) für die Fe-(100)-Fläche definiert. Die gepunktete Kurve stellt den summarischen Bedeckungsgrad θ_o dar. Durch Differenzieren dieser Kurve bekommt man den wahren Haftkoeffizienten, der in der Abbildung 4.4. als Funktion der Oberflächenbedeckung dargestellt ist. Zum Vergleich ist

die Ableitung von $\frac{d\theta_o}{2 W dt} = s'$, die ohne Berücksich-

tigung der realen Struktur der Probe als Haftkoeffizient interpretiert wird, dargestellt. Bei dieser Darstellung ist das Minimum bei dem Bedeckungsgrad $\theta \approx 1$ deutlich zu sehen, das durch die Adsorption von Sauerstoffatomen in den Versetzungen erklärt werden kann. Die Größe des Minimums wird durch die Zahl der Adsorptionsplätze auf der Oberfläche und in den Versetzungen bestimmt, die man durch unterschiedliche Vorbehandlungen der Probe verändern kann. Durch Segregation von Schwefel bei Temperaturen von 720 K (Segregation aus den Versetzungen zur Oberfläche) kann die Zahl der freien Adsorptionsplätze auf der Oberfläche verkleinert und die Zahl der freien Adsorptionsplätze in den Versetzungen vergrößert werden. Auf einer so vorbereiteten Probe haben wir den Oxydationsprozeß untersucht. Die Abhängigkeit zwischen dem Oberflächenbedeckungsgrad und der Sauerstoffexposition ist in Abbildung 4.5. dargestellt. Zum Vergleich werden die experimentellen Werte der sauberen Oberfläche mit angegeben. Es ist klar zu erkennen, daß der Knick in der Kurve bei der mit Schwefel vorbedeckten Probe ausgeprägter ist und bei einem kleineren Oberflächenbedeckungsgrad auftritt. Dies führt in der Darstellung $s = f(\theta_o)$ zur Verschiebung des Minimums ($\theta_o^{\min}$) zu kleineren Werten hin.

Sauerstoffadsorptionsuntersuchungen bei unterschiedlichen Schwefelvorbedeckungen (bis $\theta_s = 0.4$) haben gezeigt, daß die Höhe des Plateaus mit wachsender Schwefelvorbedeckung abnimmt. Unsere Auswertung ergab

$$\theta_o^{\min} + \theta_o = 1 \quad ,$$

gemessen mit AES. Dieses Ergebnis kann so interpretiert werden, daß nach Auffüllen aller Adsorptionsplätze an der Oberfläche mit Schwefel- oder Sauerstoffatomen ein neuer Mechanismus einsetzt. Weil der Anstieg des Haftkoeffizienten oberhalb des Minimums (z. B. ausgezogene

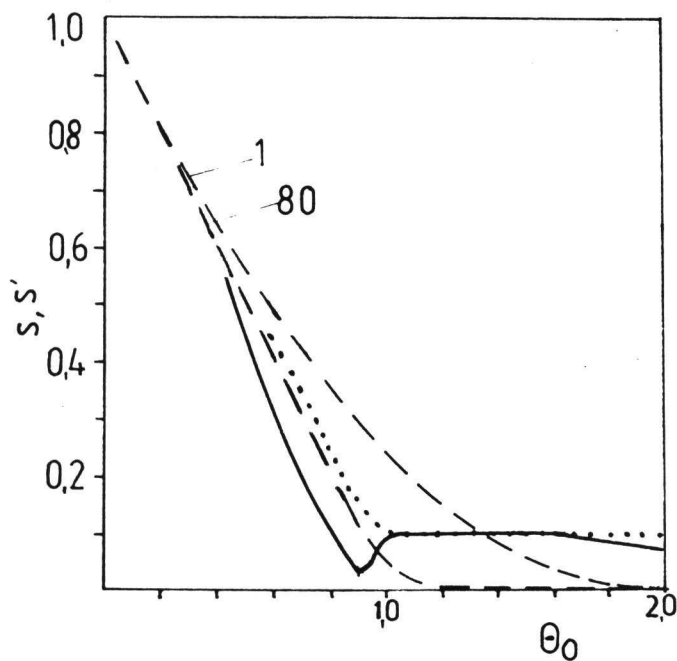


Abb. 4.4.
Änderung des Haftkoeffizienten von Sauerstoff in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad

- s' , gemessen mit der AES-Methode
- ... nach Berücksichtigung der Realstruktur der monokristallinen Probe
- nach Abb. 2.4.

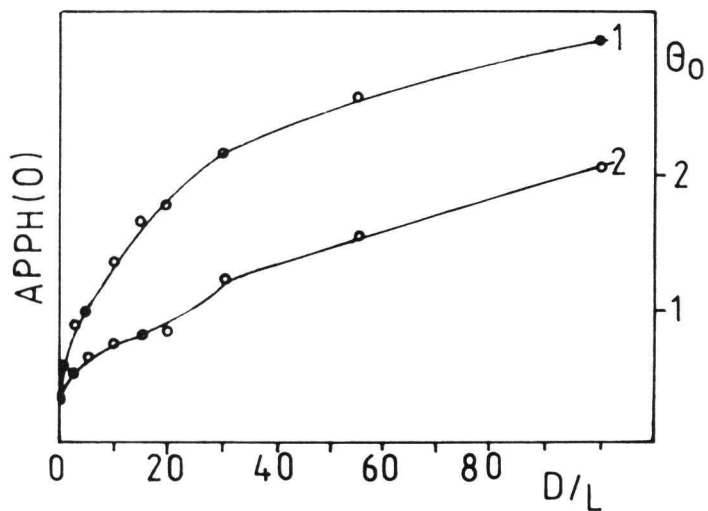


Abb. 4.5.
Abhängigkeit zwischen dem Oberflächenbedeckungsgrad und der Sauerstoffdosis auf der sauberen (1) und der mit Schwefel (durch Segregation aus Versetzungen) vorbedeckten Eisenprobe (2) der Orientierung (111)

Kurve in Abbildung 4.4.) bei einem Oberflächenbedeckungsgrad von etwa $\theta = 1$ unabhängig vom Verhältnis Sauerstoff zu Schwefel auf der Oberfläche beobachtet wird, kann die Ursache für das Minimum nicht in der Keimbildung liegen, wie in der Literatur bisher diskutiert wurde. Die Keimbildung erfordert nämlich stets eine bestimmte Sauerstoffkonzentration auf der Oberfläche. Das Minimum tritt aber unabhängig von der Sauerstoffkonzentration auf. So wollen wir diesen Effekt durch eine einsetzende Adsorption in Versetzungen erklären. Bekräftigt wird diese Aussage, wenn man die experimentellen Ergebnisse aus der Adsorption von SO_2 auf der Eisenoberfläche /4,5/ in dieser Hinsicht interpretiert. Mit steigender Exposition vergrößert sich das Verhältnis zwischen Schwefel und Sauerstoff, was darauf hinweist, daß das leichter bewegliche Element Sauerstoff in die Versetzungen diffundiert, da aus thermodynamischen Gründen eine Desorption des Sauerstoffs auszuschließen ist.

5. Oxydation der mit nichtmetallischen Elementen (S, P, N, C) vorbedeckten Proben

5.1. Vorbedeckte Proben mit Bedeckungsgrad $\theta < 2$

Das Erzeugen einer sauberen Fe-(111)-Probe bei Zimmertemperaturen, bei der keine fremden Elemente mit AES nachweisbar sind, ist nicht gelungen. Durch Edelgasionenbeschuß erzeugt man eine Oberfläche, die mit Kohlenstoff aus der Restgasphase verunreinigt ist. Die Verbrennung von Kohlenstoff läuft erst bei Temperaturen von etwa 750 K ab. Bei dieser Temperatur löst sich Sauerstoff im Volumen /C/. Die Abkühlung der Probe ist nicht ausreichend schnell, um die Segregation von Kohlenstoff und Sauerstoff zu vermeiden. Aus diesem Grunde konnten wir nur solche Oberflächen herstellen, die durch den summarischen Oberflächenbedeckungsgrad von Sauerstoff und Kohlenstoff $\theta_c + \theta_o > 0.2$ charakterisiert sind, wobei der einzelne Bedeckungsgrad θ_c oder θ_o von den Konzentrationen im Volumen abhängt. Deshalb gehen wir bei unseren Untersuchungen von Ausgangszuständen schon vorbedeckter Proben mit $\theta_o \approx 0.2$ aus.

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse zur Oxydation auf durch Segregationsprozesse gezielt vorbedeckten Proben diskutiert werden. In der Abbildung 5.1. ist die Änderung des Oberflächenbedeckungsgrades in Abhängigkeit von der Dosis für mit Stickstoff (ähnliches Verhalten zeigt Kohlenstoff) und mit Schwefel vorbedeckten Proben dargestellt. Bei der Vorbedeckung mit Stickstoff und Kohlenstoff bis $\theta_N = 1$ oder $\theta_c = 1$ beobachtet man einen typischen Oxydationsverlauf, wie er auch bei sauberer Oberfläche zu sehen ist:

- schnelle Abnahme der Oxydationsgeschwindigkeit bis $\theta_o = 1$, wobei die Kurven im Rahmen der Meßgenauigkeit übereinstimmen,

- Minimum von $s' = d\theta_o/d(pt)$ bei einem Bedeckungsgrad nahe $\theta_o = 1$,
- konstante Oxydationsgeschwindigkeit (kleiner Wert im Vergleich zu sauberen Oberflächen) bei einem Bedeckungsgrad $1 < \theta_o < 2$.

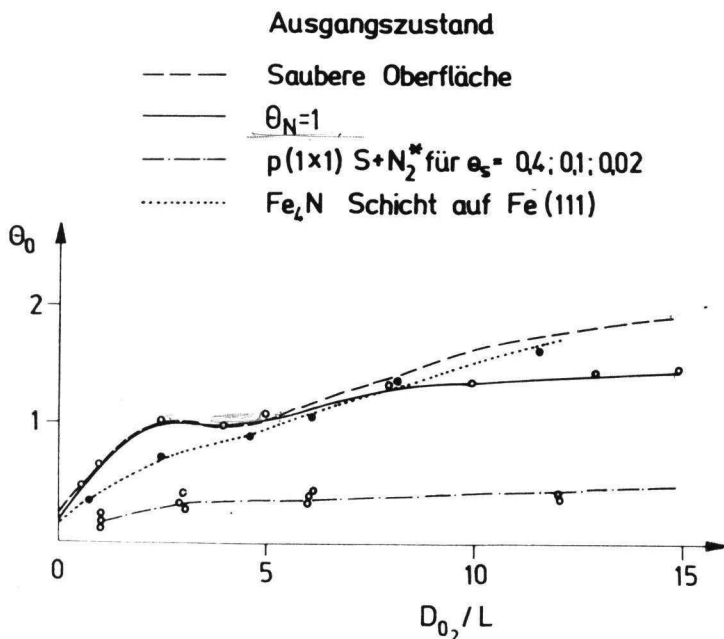


Abb. 5.1.

Abhängigkeit des Oberflächenbedeckungsgrades mit Sauerstoff von der Dosis für unterschiedliche Ausgangszustände der Probe

Das weist auf einen gleichen Mechanismus beim Oxydationsprozeß von sauberen und von Proben hin, die mit diesen Elementen vorbedeckt sind. Diese Beobachtung kann man mittels Elektronenaustausches und aus geometrischen Aspekten heraus wie folgt interpretieren: Der Elektronenaustausch zwischen dem Kohlenstoffatom und dem Substrat ist klein (0.2 Elektronen/Atom) und beeinflusst den Elektronentransport vom Substrat zum Sauerstoffadsorbat unbedeutend. Ausgehend von der geometrischen Betrachtung heißt das, daß Sauerstoffatome und Stickstoffatome (Kohlenstoffatome)

unterschiedliche Adsorptionsplätze besetzen. Diese Behauptung wird durch XPS-Messungen wie auch durch die Analyse der AES-Peakform /C/ gestützt. Im Hinblick auf das in /F/ dargestellte Modell würde das die Annahme unterstützen, daß sich Stickstoffatome (Kohlenstoffatome) unter der ersten Eisenatomschicht befinden und keinen bemerkbaren Einfluß auf die Besetzung von Oberflächenadsorptionsplätzen durch Sauerstoffatome hervorrufen. Weiterhin folgt, daß die Bildung des Adsorptionszustands X_2^a geschwindigkeitsbestimmend für die Oxydation ist. Da X_2^a sich in der obersten Lage formiert, erfolgt keine Beeinflussung durch Adsorbate in den darunterliegenden Schichten, was auch bei Bildung von X_2^* -Zuständen zu erwarten ist, bei denen ein Atom unter und ein Atom oberhalb der ersten Substratatomschicht liegt (siehe Kap. 2).

Der Einfluß von atomar adsorbiertem Stickstoff (Kohlenstoff) auf den Adsorptionsprozeß von Sauerstoff ist erst bei Sauerstoffbedeckungen größer als 1 bemerkbar. Die Oxydationsgeschwindigkeit nimmt dann ab.

Die Proben, die mit Schwefel ($\theta_s = 1$), Phosphor ($\theta_p = 1$), "eingeklemmtem" Stickstoff ($\theta_{N_2} = 1$), "eingeklemmtem" Kohlenstoff ($\theta_{C_2} = 1$) oder einem Gemisch von diesen Elementen ($\theta_p + \theta_s + \theta_{N_2} + \theta_{C_2} = 1$) bedeckt sind, verhalten sich bei Oxydation ähnlich. Innerhalb der Genauigkeit der Methode werden alle Prozesse in der Darstellung 5.1. bis zu einem Sauerstoffbedeckungsgrad $\theta < 1$ durch die gleiche strichpunktierte Kurve widergespiegelt.

Ein ähnliches Verhalten wiesen die in Abbildung 4.1. dargestellten Kurven zur Sauerstoffadsorption an Proben auf, die entweder mit Sauerstoff vorbedeckt waren (Kurve 2 in Abbildung 4.1.) oder die im Verlauf der Adsorption den Wert $\theta_o = 1$ überschritten haben (Kurve 1 in Abb. 4.1.).

Den Oxydationsmechanismus für alle diese Ausgangszustände kann man als gleichwertig annehmen. Im Anfangszustand befindet sich auf der Oberfläche eine geordnete reale zweidimensionale Struktur. Eine Adsorption kann an Defekten in dieser Struktur stattfinden. In /H,I/ haben wir die Modellvorstellung für die Bildung von Defekten in einer zweidimensionalen Struktur am Beispiel von Schwefel und Phosphor beschrieben. Eine Defektstelle in der Adsorbatschicht kann sich ausbilden, wenn ein Adatom seinen regulären Platz verläßt und eine Position in der obersten oder einer unteren Schicht einnimmt. In beiden Fällen befinden sich dann zwei Atome an einem Adsorptionsplatz, wobei eine unmittelbare Verbindung zwischen ihnen besteht. Der freigewordene Platz kann erneut am Adsorptionsprozeß teilnehmen und mit einem Sauerstoffatom oder bei einer Oberflächenrekonstruktion mit zwei Sauerstoffatomen besetzt werden. Der Prozeß ist durch folgende Reaktionsgleichungen auszudrücken:

I: Wenn der Diffusionsprozeß mit Beteiligung von Zwischengitterplätzen abläuft:



mit

N^O - Adsorptionsplatz auf der Oberfläche und

N^u - Adsorptionsplatz unter der ersten Atomschicht.

II: Als Wechselplatzmechanismus, wenn die Diffusion unter Beteiligung regulärer Gitterplätze abläuft:



mit

M^O - Metallatom in der oberen Substratschicht und

M^u - Metallatom in der unteren Substratschicht.

Die weitere Oxydation vorbedeckter Proben über $\theta_o = 2$ hinaus führt zur Bedeckung der nichtmetallischen Elemente mit Oxid. Wenn wir das nichtmetallische Element als Markierung betrachten, dann weisen Bedeckungen der Markierung im Oxydationsprozeß darauf hin, daß der bestimmende Schritt im Prozeß die Diffusion des Metallatoms durch die Oxidschicht an die Oberfläche ist, wo sich die Oxidbildung vollzieht /71/.

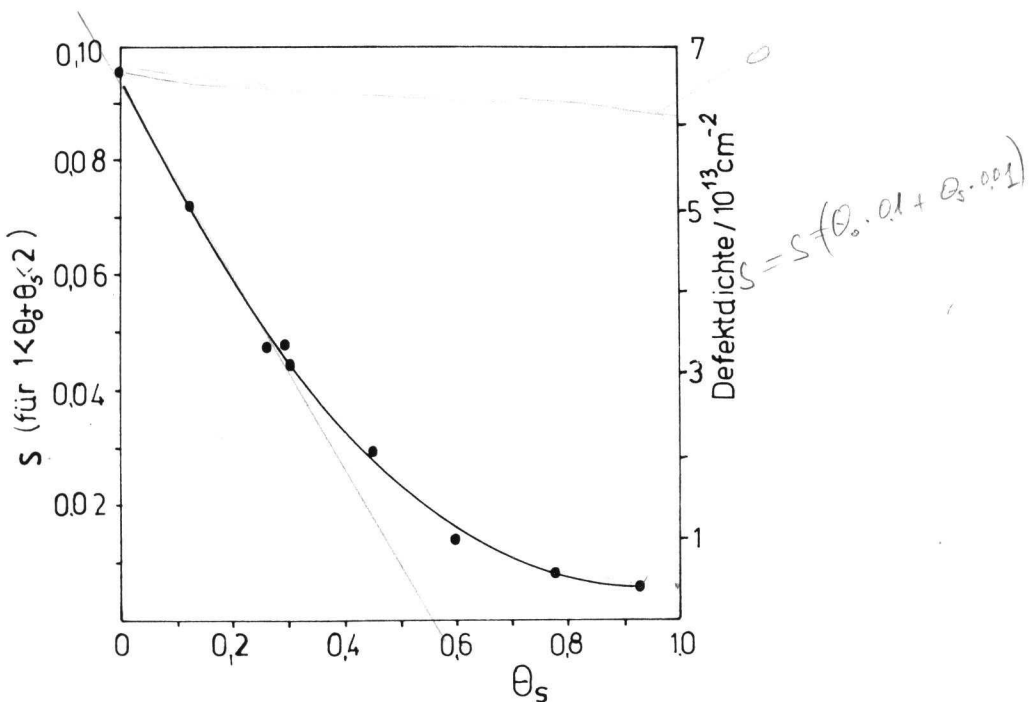


Abb. 5.2.

Änderung der Haftkoeffizienten für Sauerstoff im summarischen Bedeckungsgrad $1 < \theta_o + \theta_s < 2$ in Abhängigkeit von der Schwefelvorbedeckung

Wenn wir diese Beobachtung auf die annähernd zweidimensionale Phase übertragen, dann bestimmt die Diffusion von Metallatomen durch diese Phase entsprechend den Reaktionen I und II die Zahl der Defekte in der zweidimensionalen Struktur. In der Abhängigkeit zwischen dem Haftkoeffizienten und dem Bedeckungsgrad (2.18) muß die Zahl schon bedeckter Adsorptionsplätze θ_s und die Zahl der Defekte Z_D

in der zweidimensionalen Struktur ergänzt werden:

$$s = s_o (1 - \theta_o - \theta_{o_2} - \theta_s + z_D) \quad (5.4)$$

Die Beschreibung des Einflusses der Vorbedeckung auf den Oxydationsprozeß im Hinblick auf kinetische Untersuchungen erfolgt am Beispiel der Sauerstoffadsorption auf mit Schwefel vorbedeckten Proben. In der Abbildung 4.5. ist der Zusammenhang zwischen Oberflächenbedeckungsgrad von Sauerstoff und der Exposition bei Zimmertemperatur für saubere und mit Schwefel ($\theta_s = 0.4$) vorbedeckte Proben dargestellt. Der Verlauf der Kurven ist qualitativ ähnlich, wobei der Oxydationsprozeß im Falle der mit Schwefel vorbedeckten Proben langsamer als an der sauberen Oberfläche verläuft. In beiden Kurven ist der Knick sichtbar, den wir im Kapitel 3 geklärt haben und der mit der Adsorption der Sauerstoffatome in den Versetzungen verbunden ist, wenn auf der Oberfläche der summarische Bedeckungsgrad $\theta_o + \theta_s$ den Wert ≈ 1 erreicht hat.

Auf die Untersuchung der Änderung des Haftkoeffizienten bei einem Bedeckungsgrad $\theta_s + \theta_o < 1$ verzichten wir, weil die Bestimmung des wahren Haftkoeffizienten mit der AES-Methode ohne Berücksichtigung der Realstruktur der Probe fehlerhaft ist. Im Intervall $1 < \theta_o + \theta_s < 2$ läuft die Sauerstoffadsorption mit konstanter Geschwindigkeit ab, die in Abhängigkeit vom Schwefelbedeckungsgrad in der Abbildung 5.2. dargestellt ist. In der Nähe des Bedeckungsgrades $\theta_o + \theta_{o_2} + \theta_s = 1$ ist die Zahl der Defekte in der zweidimensionalen Struktur für die weitere Oxydationsgeschwindigkeit bestimmend, so daß die Gleichung (5.4) in

$$s = s_o z_D \quad (5.5)$$

übergeht. Wenn wir annehmen, daß die Wahrscheinlichkeiten für die Adsorption eines Sauerstoffmoleküls auf dem Adsorptionsplatz einer sauberen Oberfläche ($s_o = 1$) und auf

einem Defektplatz gleich sind, dann kann man durch die Messung des Haftkoeffizienten die Zahl der Defekte in der zweidimensionalen Struktur bestimmen. Die unter dieser Voraussetzung bestimmte Defektdichte für die Struktur Fe-(111)-p(1x1)-O beträgt $7 \cdot 10^{13}$ Defekte/cm² und für Fe-(111)-p(1x1)-S $3 \cdot 10^{12}$ Defekte/cm². Wenn wir die Ausbildung von Defektstellen in einer zweidimensionalen Struktur annähernd durch einen Transport eines Atoms aus der Oberfläche in das Kristallvolumen annehmen (in Wirklichkeit ist eine Platzänderung nur im oberflächennahen Bereich ausreichend), dann ist sowohl aus kinetischer als auch aus thermodynamischer Sicht diese unterschiedliche Defektdichte erklärbar. Seitens der Kinetik ist ein solcher Platzwechsel durch Diffusionsprozesse beschreibbar. Sauerstoffatome diffundieren über Zwischengitterplätze (Reaktion I), und dieser Diffusionsprozeß läuft schneller ab als die Schwefeldiffusion mit Beteiligung der regulären Gitterplätze (Reaktion II). Aus thermodynamischer Sicht ist die Lösungsenthalpie (negative Segregationsenthalpie) für Schwefel größer als die Lösungsenthalpie für Sauerstoff /J/. Das hat zur Folge, daß der Transport des Sauerstoffs von der Oberfläche ins Volumen mit einer kleineren Energiezufuhr als der von Schwefel verbunden ist.

Der Ausgangszustand für die Adsorption wurde durch Segregationsprozesse erzeugt und führt zu einem Gesamtbedeckungsgrad von 1. Dieser Zustand ist durch unterschiedliche Anordnungen an der Oberfläche deutbar, einmal als Netzwerk nebeneinanderliegender Inseln von p(1x1)-S- und p(1x1)-O-Strukturen oder auch als statistisch verteilter Sauerstoff und Schwefel in einer p(1x1)-(S+O)-Struktur. Der nichtlineare Verlauf der Abhängigkeit zwischen Defektdichte und Schwefelkonzentration schließt zwei nebeneinanderliegende Inseln - bestehend aus adsorbiertem Schwefel und Sauerstoff - aus und weist auf die Stabili-

sierung der $p(1 \times 1)-(S+O)$ -Struktur mit steigender Konzentration von Schwefel hin.

Die weitere Oxydation der vorbedeckten Proben $\theta_o > 2$ führt zur Ausbildung von Oxiden auf der Oberfläche und zur Begrabung von Vorbedeckungselementen unter der Oxidschicht. Bei Zimmertemperatur läuft die Diffusion dieser Elemente langsamer als der Adsorptionsprozeß ab. Bei leichtbeweglichen Elementen (wie Kohlenstoff) und kleiner Konzentration im Volumen beobachtet man bei der Sauerstoffadsorption schon unter Einwirkung der Elektronenstrahlen (z. B. bei der AES-Analyse) den Effekt einer Verdrängung der Vorbedeckungselemente im oberflächen-nahen Bereich /C/. Mit steigender Konzentration im Oberflächenbereich, z. B. im Falle der Sättigung mit implantiertem Kohlenstoff /C/, ist der Diffusionsprozeß in das Volumen begrenzt und man beobachtet, ähnlich wie bei Proben nur mit Schwefelbedeckung, eine Begrabung des Kohlenstoffs durch die Oxidschicht. Wurden als Ausgangszustand Proben mit kleinen Vorbedeckungen gewählt, dann hatten Vorbedeckungselemente keinen Einfluß auf die Oxydationsgeschwindigkeit. So wurden - unabhängig vom Schwefelbedeckungsgrad ($\theta_s < 1$) - nach Exposition von $5 \cdot 10^4$ Langmuir gleiche Oxiddicken erzeugt. Beim Wachstum von dicken Schichten ist der die Oxydationsgeschwindigkeit bestimmende Prozeß der Transport von Metallatomen durch die Oxidschicht. Dieser Prozeß wird durch kleine Beimischungen von anderen Elementen nicht beeinflusst. Aus dieser Sicht haben gering vorbedeckte Proben keine Bedeutung als Korrosionsschutzschichten, da die Oxydation durch die Diffusionsprozesse bestimmt ist. Demgegenüber ist die Vorbedeckung für die heterogene Katalyse entscheidend, da hier die Adsorption bzw. Desorption reaktionsgeschwindigkeitsbestimmend sind.

5.2. Oxydation der mit neuen Phasen vorbedeckten Probe

5.2.1. Nichtmetallische Phasen

Durch Segregation aus den mit Kohlenstoff gesättigten Proben entsteht an der Oberfläche eine Graphitphase /A/. Auf ähnliche Weise wurde auch eine reine Phosphorphase /G/ erzeugt. Die Oxydation so vorbedeckter Proben läuft sehr langsam im Vergleich zu sauberen Proben ab. Infolge der Oxydation bei Zimmertemperatur und bei einem Sauerstoffdruck im Bereich 10^{-3} Pa wurden Änderungen in der AUGER-Peakhöhe beobachtet, die auf einen Haftkoeffizienten im Anfangsstadium der Oxydation von $s = 10^{-6}$ für Graphit und 10^{-5} für Phosphorschichten hinweisen und mit dem Bedeckungsgrad abnehmen. Doch fehlen für eine quantitative Aussage Angaben, wo auf einer nicht genau charakterisierten inhomogenen Oberfläche die adsorbierten Sauerstoffatome eingebaut werden.

5.2.2. Metallhaltige Phasen

Durch chemische Behandlung einer Fe-(111)-Oberfläche⁺ (Durchfluß eines Gemisches von NH_3 und H_2 im Verhältnis 1 : 2 bei atmosphärischem Druck und einer Temperatur von 723 K, 2 Stunden) wurde auf der Oberfläche eine Fe_4N -Schicht erzeugt. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen bezeugen die Herstellung einer polykristallinen Schicht mit durchschnittlichem Korndurchmesser um $0.1 \mu\text{m}$ (Abbildung 5.3.).

In der Anfangsphase der Untersuchung dieser Schicht zeigten sich größere Mengen von Schwefel, der schon bei einer

+ Die Vorbereitung der Probe wurde im Politechnika Szczecinska durch Dr. T. Szczeciński durchgeführt.

Abb. 5.3.
REM-Bild von einer Nitridschicht auf Fe (111)

Temperatur von 700 K zur Oberfläche diffundiert ist. Er wurde durch einen mehrstündigen Ionenbeschuß bei einer Temperatur von 750 K beseitigt.

Der Sauerstoffbedeckungsgrad als Funktion der Sauerstoffdosis wurde schon in Abbildung 5.1. gezeigt. In der Anfangsphase der Oxydation einer metallhaltigen Phase beobachtet man einen kleineren Zuwachs des Sauerstoffbedeckungsgrades als an einer sauberen Oberfläche. Dies kann sowohl auf unterschiedliche Adsorptionsgeschwindigkeiten wie auch auf Differenzen in der Realstruktur der Proben zurückgeführt werden. Die polykristalline Oberflächenschicht enthält zusätzliche Adsorptionsplätze in Korngrenzen. Die an diesen Stellen adsorbierten Sauerstoffatome können nicht mit der AES-Methode nachgewiesen werden. Für letzteres spricht auch die vergleichbare Oxydationsgeschwindigkeit von einer Nitridschicht und einer reinen Eisenoberfläche im Bereich des Sauerstoffbedeckungs-

grades von $\Theta_o = 1$ bis $\Theta_o = 2$, in dem adsorbierte Atome hauptsächlich auf der Oberfläche lokalisiert sind und die Versetzungen des Substrats gesättigt sind. Eine deutliche Abnahme der Oxydationsgeschwindigkeit im Vergleich zur sauberen Oberfläche beobachtet man erst bei einem größeren Bedeckungsgrad von Sauerstoff ($\Theta_o > 2$), bei dem die Oxydationsgeschwindigkeit durch die Diffusionsprozesse kontrolliert ist.

5.2.3. Stickstoffimplantierte Oberfläche

Durch Stickstoffionenbeschuß ($U_o = 3 \text{ keV}$, $I_p = 10 \text{ mA/cm}^2$) einer monokristallinen Eisen-(111)-Oberfläche wurden die Stickstoffatome im oberflächennahen Bereich eingebaut. Die Konzentration der eingebauten Stickstoffionen wächst mit der Ionendosis, bis ein Sättigungszustand /11/ erreicht ist. Aus /72/ geht hervor, daß die Stickstoffatome nicht homogen verteilt sind. Ihre Verteilung ist durch die durchschnittliche Eindringtiefe der Stickstoffatome und durch die Diffusionsprozesse bestimmt. Bei Implantation von Stickstoffionen N_2^+ mit einer Energie von 3 keV in Kupfer /72,73/ und Nickel /74/ beobachtet man in der Verteilungskurve (Konzentration als Funktion der Tiefe) ein Maximum unmittelbar an der Oberfläche und ein zweites in einer Tiefe von etwa 3 nm.

Bei der Untersuchung von implantiertem Kohlenstoff haben wir festgestellt /B/, daß die Diffusionsprozesse in zwei Richtungen laufen: zur Oberfläche und in den tieferliegenden defektreichen Bereich.

Die Peakform der AES-Spektren von Fe_4N , atomar adsorbiertem und implantiertem Stickstoff sind ähnlich, was bedeutet, daß vergleichbare chemische Zustände vorliegen. Diese Beobachtung haben wir auch bei implantiertem Kohlenstoff gemacht /D/. Mit der Implantation ist gleichzeitig

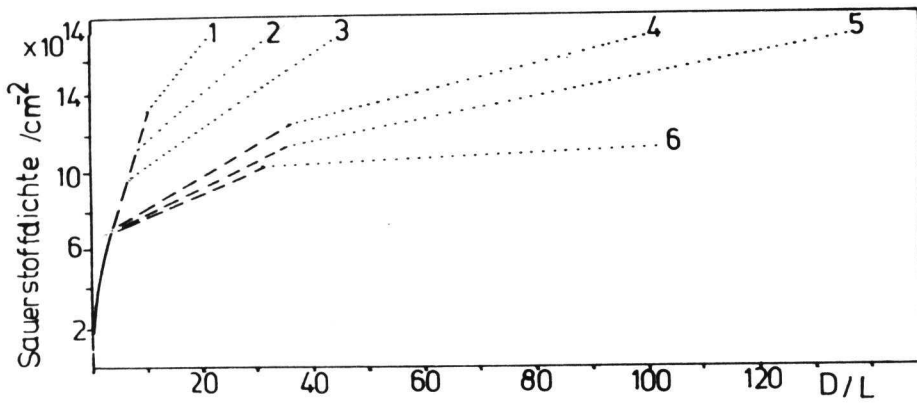


Abb. 5.4.
Änderung der Oberflächenbedeckung von Sauerstoff in Abhängigkeit von der Dosis für mit Stickstoff implantierte Eisenproben

Bezeichnung der Kurven nach Tabelle 5.1.

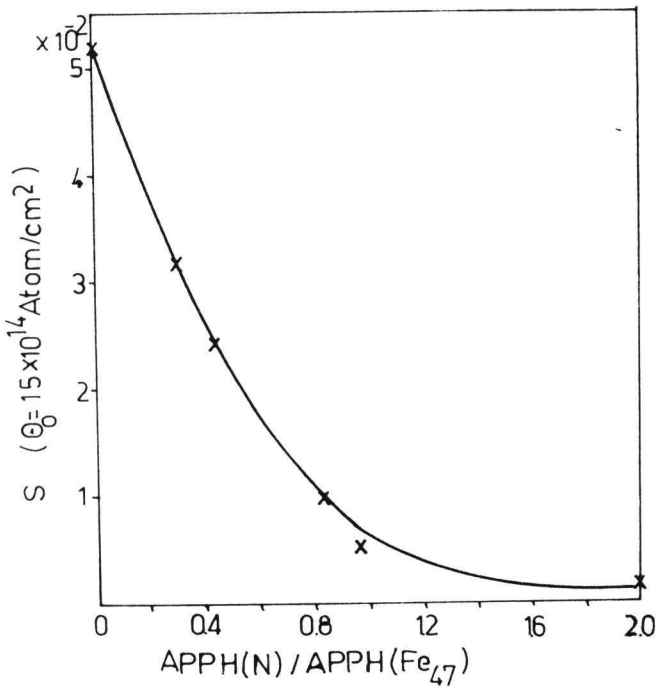


Abb. 5.5.
Abhängigkeit des Haftkoeffizienten für Sauerstoff bei einer Sauerstoffbedeckung von $15 \cdot 10^{14}$ Atome/cm² vom Verhältnis der AUGER-Peakhöhen von Stickstoff und Eisen

die Zerstörung der kristallinen Struktur auf der Oberfläche verbunden, was mit der LEED-Methode nachgewiesen wurde. Die implantierten Schichten wurden vor der Oxydation mit der AES-Methode charakterisiert. Die APPH-Verhältnisse verschiedener Proben sind in der Tabelle 5.1. zusammengestellt.

Tabelle 5.1.

Probe	APPH/willkür. Einheiten		
	N (KVV)	Fe ($M_{23}VV$)	Fe (L_3VV)
1	0	120	81
2	31	101	90
3	37	88	84
4	49	59	66
5	52	43	62
6	81	40	62

Der gemessene Oxydationsverlauf so vorbehandelter Proben ist in der Abbildung 5.4. dargestellt. Der Verlauf der Kurven kann mit drei geraden Linien, die in der Abbildung als durchgezogene und gepunktete Linien gezeichnet sind, charakterisiert werden. In der ersten Etappe der Oxydation (durchgezogene Linien) ist die Oxydationsgeschwindigkeit im Rahmen der Genauigkeit der Darstellung von dem Ausgangszustand der Probenoberfläche unabhängig und verläuft ähnlich der Adsorption der sauberen oder der mit atomar adsorbiertem Stickstoff vorbedeckten Probe. In der zweiten Etappe (gestrichelte Linie) ist eine Abnahme der Oxydationsgeschwindigkeit erst bei Proben mit größerer Stickstoffkonzentration feststellbar. Deutliche Unterschiede in der Oxy-

dationsgeschwindigkeit sind aber bei einer Sauerstoffbedeckung über $1.4 \cdot 10^{15}$ Atome/cm² zu beobachten. Berechnet man aus der Neigung der gepunkteten Kurvenbereiche für die sechs untersuchten Proben den Haftkoeffizienten s , so findet man einen eindeutigen monotonen Zusammenhang mit dem APPH-Verhältnis N zu Fe_{47} , das aus Tabelle 5.1. zu entnehmen ist. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5.5. dargestellt. In diesem Bereich der Sauerstoffbedeckung kann man schon die Adsorption in den Versetzungen vernachlässigen. Für die Abnahme der Oxydationsgeschwindigkeit hat man allein die Diffusionsprozesse, die zur Ausbildung von Defektstellen in der zweidimensionalen Oxidschicht führen, verantwortlich zu machen. Sauerstoff und Stickstoff besetzen Zwischengitterplätze. Mit steigender Konzentration von Stickstoff nimmt die Zahl der freien Plätze in den unteren Schichten ab. Das hemmt das Eindringen von Sauerstoffatomen von der Oberfläche in die untere Schicht der Probe und somit die Ausbildung von Defektplätzen in der zweidimensionalen Oxidschicht. Mit kleineren Konzentrationen von Defektstellen nimmt nach 5.5. die Oxydationsgeschwindigkeit ab.

5.3. Verhalten vorbedeckter oxydierter Proben bei nachfolgender thermischer Behandlung

Bei Raumtemperatur läuft die Oxydation im Vergleich zu Diffusionsprozessen schneller an. Infolgedessen erzeugt man auf der Oberfläche Zustände, die sich nicht im Gleichgewicht zum Volumen befinden.

Eine Erwärmung der Probe führt einerseits zur Beschleunigung des Diffusionsprozesses, andererseits zur Ver-

größerung der Löslichkeit nichtmetallischer Elemente im Volumen. Die Diffusionsrichtung ist durch die Löslichkeit dieser Elemente und durch deren Konzentration im Metall bestimmt. Hier wurden monokristalline Proben mit kleineren Konzentrationen von Verunreinigungen untersucht. Solche Konzentrationen sind schwer zu bestimmen. Aus der kinetischen Untersuchung von Segregationsprozessen haben wir die Konzentration von beweglichem, nicht in stabiler Phase gebundenem Schwefel im Kristallgitter auf 12 ppm und von Kohlenstoff auf 2 ppm bestimmt. Für monokristalline Proben sind die Löslichkeitskonstanten nicht bekannt, deshalb kann man die experimentellen Ergebnisse nur qualitativ interpretieren. Bei kleineren Konzentrationen im Volumen erzeugt man durch Segregation auf der Oberfläche nur zweidimensionale Strukturen. Die Oxydation solcher Oberflächen führt zur Begrabung dieser Elemente unter der Oxidschicht. Bei Erwärmung solcher Zustände - noch im Temperaturbereich, wo die Oxide unzersetzt auf der Oberfläche bleiben ($T < 600$ K), - beobachtet man eine Diffusion der segregierten Elemente wie Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor in das Volumen. Dieser Prozeß wurde bei der mit Schwefel vorbedeckten Probe nicht beobachtet. In diesem Falle wurde durch die Erhöhung der Temperatur zuerst die Zersetzung der Oxide erreicht, und der unter der Oxidschicht begrabene Schwefel in unveränderter Menge auf der Oberfläche wieder nachgewiesen. Mit steigender Konzentration von Verunreinigungselementen in der Probe kann man schon bei Temperaturen unter 450 K die Diffusion von Stickstoff und Kohlenstoff zur Oberfläche durch die Oxidschicht beobachten. So wurden auf der Oxidschicht Stickstoff, in ähnlichem Zustand wie N_2^* /E/, und Kohlenstoff als Graphit /C/ nachgewiesen.

Wenn mit der Erhöhung der Temperatur die Löslichkeitsgrenze von Sauerstoff im Eisen überschritten wird, zer-

setzt sich die Oxidschicht. Auf der Oberfläche entsteht dann eine zweidimensionale Struktur von Sauerstoff. Bei unserer Reinigungsprozedur erreicht man eine sehr geringe, nicht meßbare Sauerstoffkonzentration im Volumen, bei der die Zersetzungstemperatur des Oxids bei 600 K liegt. Mit steigender Sauerstoffkonzentration im Volumen, die man durch mehrmalige thermische Zersetzung von Oxiden oder durch die Oxydation bei erhöhten Temperaturen erreicht, nimmt die Zersetzungstemperatur zu. Der bei der Zersetzung der Oxide entstehende Oberflächenzustand ist von der Konzentration im Volumen abhängig. Es entsteht bei kleineren Konzentrationen eine $p(1 \times 1)-O$ -Struktur und bei größeren Konzentrationen eine $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})-30^{\circ}-O$ -Struktur. Der Übergang zwischen den einzelnen Phasen ist sprunghaft, d. h., nur in einem kleinen Temperaturbereich existieren beide Phasen nebeneinander. Eine derartige sprunghafte Änderung der Oberflächenkonzentration wurde bei der Untersuchung der Gleichgewichtszustände zwischen Oberfläche und Volumen in Abhängigkeit von der Volumenkonzentration bei konstanter Temperatur festgestellt /35,75/. Die Ergebnisse weisen auf Unterschiede in der Bildungsenergie für kompakte Oxide und für die Oberflächenzustände $p(1 \times 1)-O$ und $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})-30^{\circ}-O$ hin.

In Abhängigkeit von der Konzentration der Verunreinigungselemente im Volumen können infolge thermischer Behandlung teilweise Adsorptionsplätze auf der Oberfläche durch diese Elemente besetzt sein, wodurch sich zweidimensionale Strukturen mit gemischter Zusammensetzung ausbilden. Ein Adsorptionsplatz kann durch maximal zwei Atome von Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff und durch ein Schwefel- oder Phosphoratom besetzt werden. Auf diese Weise erhält man im gesättigten Zustand einen summarischen Bedeckungsgrad von

$$\theta = \theta_{O_2} + \theta_{N_2} + \theta_{C_2} + \theta_P + \theta_S = 1 \quad .$$

Im Temperaturbereich bis 700 K laufen die Diffusionsprozesse von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff im Vergleich zur Schwefeldiffusion sehr schnell ab und es kommt zur Ausbildung von Gleichgewichtszuständen zwischen den adsorbierten und den in Eisen gelösten Elementen. Die Konzentration auf der Oberfläche ist von Segregationsenthalpie, Volumenkonzentration, Temperatur und Zahl der freien Plätze abhängig und läßt sich gut mit der McLEAN-Gleichung beschreiben /76/. Die Untersuchung im Gleichgewichtszustand haben wir am Beispiel des Kohlenstoff-Eisen-Systems in /A/ beschrieben. Der Temperaturanstieg über 700 K führt zu einem in der Experimentierzeit bemerkbaren Zuwachs von Schwefel. Der Schwefel verdrängt bei einer Volumenkonzentration von 12 ppm alle anderen Elemente von der Oberfläche und bildet eine geordnete zweidimensionale Struktur $p(1 \times 1)$ -S, die im Temperaturbereich $T < 1100$ K stabil bleibt.

Erst durch die mehrmalige thermische Zersetzung der Oxide wird die Sauerstoffkonzentration im Probenvolumen so gesteigert, daß Schwefel und Sauerstoff gleichzeitig an der Oberfläche im Gleichgewichtszustand existieren.

6. Charakterisierung atomar und molekular adsorbierter Teilchen mit den Methoden XPS und AES

In /A,E,G/ wurde auf der Grundlage von experimentell erzielten Resultaten ein Modell entwickelt, welches davon ausgeht, daß bei kleinem Bedeckungsgrad ($\theta < 1$) die Atome der Sorte X atomar auf der Oberfläche vorliegen. Anders verhält es sich, wenn der summarische Bedeckungsgrad auf der Oberfläche über den Wert 1 gesteigert wird. Die Steigerung erfolgt sowohl durch die weitere Segregation als auch durch die Adsorption von Sauerstoff auf der vorbedeckten Oberfläche. In diesem Zusammenhang sei auf die Arbeiten zu Schwefel /I/ und Phosphor /H/ verwiesen. Infolge dieses Konzentrationsanstiegs befinden sich auf einem Adsorptionsplatz zwei Atome. Es entstehen zwischen den jeweiligen nichtmetallischen Elementen Bindungen vom Typ N_2^* und C_2^* , d. h., sie werden molekular adsorbiert, oder es kommt im weiteren zur Ausbildung von Clustern der Form S_n bzw. P_n . Bei noch weiterem Anstieg der Oberflächenkonzentration bilden sich kompakte reine Phasen aus, wie dies am Beispiel von Graphit oder Phosphor schon in /A,G/ beschrieben worden ist.

6.1. Ergebnisse aus XPS-Messungen

XPS-Messungen der Bindungsenergie von inneren Niveaus ermöglichen Informationen über den chemischen Zustand eines Elements. Tabelle 6.1. enthält eigene (+) wie auch der Literatur entnommene Meßwerte für die Elektronenbindungsenergien von Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor, wobei sie - wie allgemein üblich - positiv angegeben wurden. Atomar adsorbierte Elemente sind durch kleinere Elektronenbindungsenergien im Vergleich zu kompakten Verbin-

dungen und zu reinen Phasen charakterisiert. Diese Energieverschiebung ist auf einen größeren Elektronenübergang vom Eisen zu den nichtmetallischen Elementen zu erklären. Beim Übergang vom atomar adsorbierten Atom zum molekular adsorbierten Teilchen findet man bei XPS-Messungen eine Vergrößerung der Elektronenbindungsenergien, welche durch die Abgabe der Elektronen hervorgerufen wird. Im Falle von Phosphor und Schwefel beträgt nach Tabelle 6.1. der Unterschied jeweils 0.9 eV. Daran erkennt man deutlich, daß noch keine kompakte Phase ausgebildet wurde. Die Adsorption von Stickstoff bei tiefen Temperaturen führt zur Entstehung zweier molekular adsorbierter Zustände N_2 und N_2^* mit Elektronenbindungsenergien, die um 2 bzw. 4 eV größer als bei atomar adsorbiertem Stickstoff sind /77/. Bei dem $Fe-N_2^*$ -Zustand, bei dem das N_2 -Molekül senkrecht zur Oberfläche steht, beobachtet man zusätzlich einen größeren XPS-Peak bei der Elektronenbindungsenergie 405.9 eV. Die Ursache dieses Peaks ist in der Literatur noch nicht eindeutig geklärt. STÖHR u. a. /78/ interpretieren ihn als "shake-up"-Satelliten, doch die Intensität des Peaks ist im Vergleich zum Hauptmaximum bei 401 eV sehr groß, was für einen "shake-up"-Satelliten nicht typisch ist. Noch deutlicher ist die hohe Intensität des Satellitpeaks gegenüber dem Hauptpeak beim molekular $Fe-N_2^*$ adsorbierten Stickstoff auf einer rekonstruierten Oberfläche zu bemerken. Hier ist praktisch nur ein Peak bei der Bindungsenergie 404.5 eV gemessen worden und im kleineren Energiebereich lediglich ein Knick sichtbar, der als Überlappung des "Hauptmaximums" und des Satelliten des Maximums bei 404.5 eV deutbar ist. In dieser Interpretation bleibt die Frage offen, weshalb der "Hauptpeak" von N-1s gegenüber dem "shake-up"-Peak so intensitätsschwach ist. Faßt man den von uns gemessenen Peak bei 404.5 eV dagegen als "Hauptpeak" auf, so bleibt unklar, wie diese große Verschiebung von 7.5 eV gegenüber adsorbiertem Stickstoff interpretiert werden kann.

Für die analoge Kohlenstoffverbindung C_2^* sind noch keine gezielten Untersuchungen durchgeführt worden. Im XPS-Spektrum von segregiertem Kohlenstoff auf einer Eisen-(100)-Oberfläche ist ein Maximum bei der Energie 286.5 eV bemerkbar /79/. Ähnliche Spektren wurden bei der Segregation von Kohlenstoff auf der Wolframoberfläche gemessen und dort als Oxydationszustände interpretiert /80/. Unsere Messungen zeigten jedoch keine Abhängigkeit in der Intensität dieses Peaks von Oxydationsprozessen /81/. Es kann vermutet werden, daß der Peak bei 286.5 eV im XPS-Spektrum vom Kohlenstoff C_2^* analog zum Peak bei 404.5 eV im Spektrum für Stickstoff N_2^* durch den "shake-up"-Effekt hervorgerufen wird.

Tabelle 6.1.
Elektronenbindungsenergien in eV relativ zur FERMI-Kante
+ eigene Messung

Niveau	atomar adsorbiert	molekular (Cluster) adsorbiert			kompakte Verbindung	reine Phase	Literatur
C 1s	Fe-C 282.9 ⁺ Fe-C 282.6			Fe-C ₂ ^x 286.5 ⁺ /2/	Fe ₃ C 283.5	Graphit 284.3	PANZNER DICKMANN /79/
N 1s	Fe-N 397	α-Fe-N ₂ 399	δ-Fe-N ₂ 401 406	Fe-N ₂ ^x 404.5 ⁺	Fe _x N (implant.) 397 ⁺		GRUNZE u.a. /88/
P 2p	Fe-P 128.0			Fe-P _n 128.9 ⁺	Fe ₃ P 129.5	P rot 130.1	EGART PANZNER /86/
S 2p	Fe-S 161.8 ⁺ 163.1 ⁺			Fe-S _n 162.7 ⁺ 164.0 ⁺	FeS 161.9	S ₈ 164.0	EGART PANZNER /87/

6.2. Ergebnisse aus AES-Messungen

Obwohl die allgemeinen Vorstellungen des AUGER-Elektronenübergangs für die Anwendung der AES als Methode der quantitativen und qualitativen chemischen Oberflächenanalyse

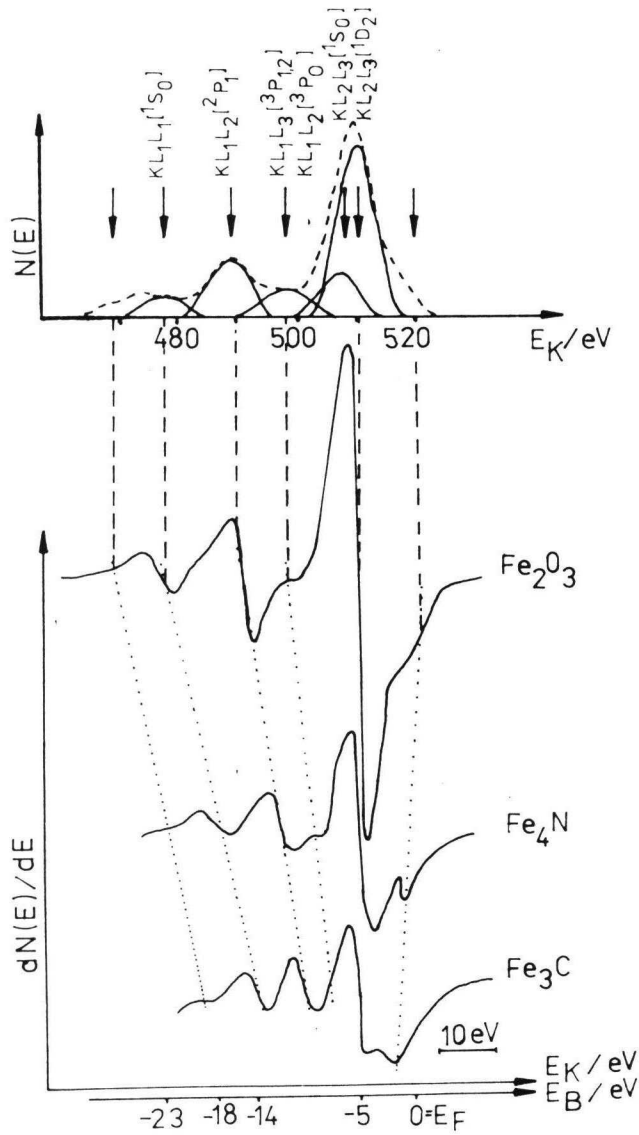


Abb. 6.1.
AES-Spektren von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff
oben Fittung der Sauerstoff-Peaks nach /82/

ausreichen, ist die Physik des Prozesses bisher nur für den Fall des freien Atoms weitgehend erklärt worden. Die Theorie des AUGER-Übergangs im freien Atom kann näherungsweise auf den Übergang im einzelnen Atom übertragen werden, wenn der Prozeß auf das unmittelbar betrachtete Atom beschränkt bleibt. Für den Fall einer chemischen Bindung mit Ionencharakter liegt eine gute Übereinstimmung mit dieser Theorie vor. Die dabei erhaltenen Spektren werden atomähnlich genannt. In Abbildung 6.1. sind die AUGER-Spektren von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff dargestellt. In der Gestaltung der Abbildung 6.1. wurde jeweils der Hauptpeak der AUGER-Intensitäten übereinander gezeichnet. Läßt man einmal die Spin-Bahn-Kopplung der beteiligten Elektronen außer acht, so kann man diesen Übergang durch Beteiligung der 1s- und 2p-Elektronen auffassen. In der Literatur sind für diese Elemente die Bindungsenergien für die 2p-Niveaus angegeben worden. Sie wurden in der Tabelle 6.2. ausgewiesen. Diese Aufstellung verdeutlicht, daß die Energiewerte im Bereich von 5.0 - 5.5 eV liegen und somit innerhalb der Genauigkeit der Methode als gleich angenommen werden können. Im oberen Teil der Abbildung 6.1. ist das mathematisch bearbeitete AUGER-Spektrum von Sauerstoff eingezeichnet /82/. Es wurde mittels eines Fit-Programms in seine Feinstruktur zerlegt und die durch Spin-Bahn-Kopplung erhaltenen Vorgänge entsprechend bezeichnet.

Die charakteristischen Merkmale in AUGER-Spektren von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff, die zugleich die Peaklagen darstellen, sind mit gestrichelten bzw. gepunkteten Linien verbunden. Die Spektren sind qualitativ ähnlich und konnten mit der Theorie als atomähnliche beschrieben werden. Auf der hochenergetischen Seite zeigte sich schon beim Sauerstoff - und dies vergrößert sich bei Stickstoff und Kohlenstoff - eine Fit-Disproportion, welche man durch einen zusätzlichen AUGER-Übergang beschrei-

Tabelle 6.2.
Übersicht über AUGER-Übergänge (eV), Elektronenbindungsenergien (eV), Ladungsübergänge und Elektronegativitätsdifferenzen Δe

Element	Verbindung	$E_K(1s2p2p)$	$E_B(1s)$	$E_B(2p)$	$E_B(2s)$	$R-F-e \cdot \phi$	$\frac{APPH(1s2s2s)}{APPH(1s2p2p)}$	Δg nach Gl. 6.2	$\Delta g_{th} / 85/$	Δe
C	Fe_3C	266	283	4.2/46/ 5.2/89/	14	7	0.50 0.73 ^x	1.1 0.2 ^x	0.2-0.5 /85/	0.9
N	Fe_4N	376	397	5.0/58/ 5.4/58/ 4.8/46/	18	9	0.30	1.4		1.3
O	Fe_2O_3	510	530	5.4/46/ 5.5/50/	23	9	0.25	1.5	1.4 /84/	1.8
F	NaF						0.07/	1 ⁺		2.2
Na	NaF						0.06/	-1 ⁺		-0.8
		$E_K(2p3p3p)$	$E_B(2p)$	$E_B(3p)$		$R-F-e \cdot \phi$				
P	Fe-P	117	129	5.0/86/ 5.4/86/		1				0.4
S	Fe-S	148	162	4.5/87/ 5.3/I / 4.6/46/		4				0.9

x Nach Subtraktion bandähnlicher Anteile /D/

+ Verwendete Annahme

ben kann. Dieser AUGER-Übergang ist mit der Theorie für den AUGER-Prozeß in zweiatomigen Clustern zu erklären und wird in der Literatur als interatomarer Übergang bezeichnet /64/. Zwischen den Elektronenbindungsenergien $E(j)$, $E(k)$ und $E(l)$, bezogen auf die FERMI-Kante, und der kinetischen Energie eines Elektrons $E(jkl)$ des AUGER-Übergangs jkl gilt die Relation /64/

$$E(jkl) = E(j) - E(k) - E(l) - F - R - e\phi \quad (6.1)$$

mit

F - Loch-Loch-Wechselwirkungsenergie,

R - Relaxationsenergie und

ϕ - Austrittsarbeit des Analysators.

Aus der Kenntnis der kinetischen Energien der AUGER-Elektronen sowie der Elektronenbindungsenergien (gewonnen mittels XPS) ist die Berechnung der effektiven COULOMB-Wechselwirkung

$$U_{ef} = F - R$$

möglich. Umgekehrt kann man unter der Annahme, daß die effektiven COULOMB-Wechselwirkungsenergien U_{ef} für die Übergänge KL_1L_1 und $KL_{23}L_{23}$ gleich sind, aus der energetischen Lage des KL_1L_1 -Peaks mittels (6.1) die Bindungsenergie E_B der 2s-Elektronen berechnen. Sie wurde in Tabelle 6.2. mit eingetragen, wobei bei der Wertangabe die 5 eV Bindungsenergie für die 2p-Elektronen berücksichtigt wurden. Die errechneten Werte für die Bindungsenergie der 2s-Elektronen zeigten gute Übereinstimmung im Vergleich zu Werten in Titanverbindungen TiC , TiN und TiO /83/.

Für ein atomähnliches Spektrum kann man die Peakhöhe mit der Elektronenbesetzung des 2s- und 2p-Niveaus in Beziehung bringen, ausgedrückt durch die Gleichung

$$\begin{aligned}
 \frac{\text{APPH}(1s2s2s) f(1s2s2s)}{\text{APPH}(1s2p2p) f(1s2p2p)} &= \frac{I(1s2s2s)}{I(1s2p2p)} & (6.2) \\
 &= \frac{q_s (q_s - 1) M(1s2s2s)}{q_p (q_p - 1) M(1s2p2p)}
 \end{aligned}$$

mit

- APPH(jkl) - Peakhöhe vom AUGER-Spektrum,
 f(jkl) - Peakform-Faktor,
 I(jkl) - AUGER-Strom,
 M(jkl) - Matrixelement für einen AUGER-Übergang jkl,
 q_s - Zahl der Elektronen auf der Schale 2s und
 q_p - Zahl der Elektronen auf der Schale 2p.

In der Tabelle 6.2. sind die APPH-Werte und $\Delta q = q_p - q_p^0$ (q_p^0 - Zahl der Elektronen der Schale 2p im atomaren Zustand) angegeben.

Bei der Rechnung wurde angenommen, daß für eine Verbindung NaF mit Ionencharakter ($q_p = 6$) im AUGER-Prozeß nur atomähnliche Übergänge stattfinden. Mit dieser Annahme erreicht man für den Ausdruck

$$A = \frac{M(1s2s2s) f(1s2p2p)}{M(1s2p2p) f(1s2s2s)}$$

Werte von 0.9 (Anion) und 1.05 (Kation). Bis jetzt gibt es keine theoretisch ausgerechneten Werte für das Matrixelement. Wir gehen in unserer Betrachtung davon aus, daß die C^{4-} , N^{3-} , O^{2-} und F^- die gleiche Elektronenbesetzung haben und so einander ähnliche AUGER-Spektren zu erwarten sind, so daß wir annehmen können, daß für diese Ionen der Wert A gleich ist und etwa 1 beträgt (mittlerer Wert von Kation und Anion in der Verbindung NaF). Mit diesem Wert wurde nach Gleichung (6.2) der Ladungsübergang für Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff ausgerechnet. Für Sauerstoff stimmt der so erhaltene Wert gut mit dem ausgerech-

neten nach der PAULING-Methode /84/ überein. Im Falle Kohlenstoff sind die theoretisch ausgerechneten Werte von 0.2 - 0.5 Elektronen pro Atom /85/ viel kleiner als die von uns erhaltenen. Um diese Diskrepanz zu beseitigen, haben wir den Versuch unternommen, das AUGER-Spektrum von implantiertem Kohlenstoff in atomähnliche und bandähnliche (interatomare) Übergänge zu trennen /D/. Aus dem atomähnlichen Anteil des Spektrums wurde das Verhältnis der AUGER-Peaks bei den Energien 248.9 eV ($1s2s2s$) und 265.9 eV ($1s2p2p$) entnommen und mit Gleichung (6.2) der Ladungsübergang zu 0.2 Elektronen pro Kohlenstoffatom bestimmt, was gut mit dem theoretisch erwarteten Wert übereinstimmt. Diese Übereinstimmung gibt uns den Mut, zu sagen, daß die getroffene Annahme, daß das Verhältnis für die Matrixelemente von $1s2s2s$ - und $1s2p2p$ -Übergängen für die untersuchten Elemente konstant bleibt, richtig ist. Die Diskrepanz zwischen den ausgerechneten Werten für den Ladungsübergang nach der PAULING-Methode und aus Gleichung (6.2) ist ein Ausdruck für die Beteiligung der interatomaren Übergänge im AUGER-Prozeß. Eine qualitative Abschätzung konnte man schon durch Vergleich der hochenergetischen Peaks im AUGER-Spektrum vornehmen. Es ist deutlich zu sehen, daß mit steigender Elektronegativität des nichtmetallischen Elements (Zunahme im Ionencharakter der Bindung) eine Abnahme der interatomaren Übergänge im AUGER-Prozeß einhergeht. Unter diesem Gesichtspunkt sollen AUGER-Spektren von Schwefel und Phosphor betrachtet werden, die in Abbildung 6.2. dargestellt sind.

In diesem Fall entspricht das Maximum im AUGER-Spektrum dem $2p3p3p$ -Übergang und die Hauptmaxima beider Elemente sind übereinandergelegt worden. Die kinetische Energie der AUGER-Elektronen ist unmittelbar an den Spektren eingezeichnet. Die Elektronegativitätsdifferenz (Δe) zwischen Eisen und Phosphor beträgt nur 0.4, was für eine starke

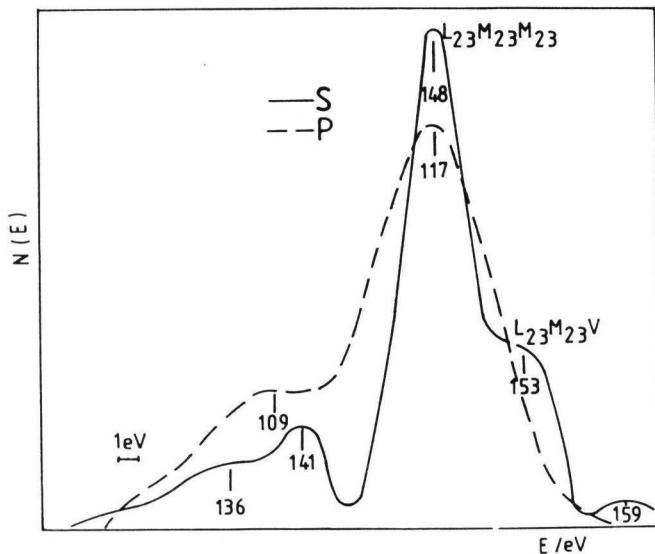


Abb. 6.2.

Wahrer AUGER-Elektronen-Strom von atomar adsorbiertem Schwefel und Phosphor auf der Eisen-(111)-Oberfläche

kovalente Bindung infolge der Überlappung der Fe-3d- und P-3p-Niveaus /86/ spricht. Im AUGER-Spektrum des Phosphors zeichnet sich das durch ein breites Maximum mit einer fast nicht sichtbaren Strukturierung ab. Im Gegensatz hierzu liefert Schwefel ($\Delta e = 0.9$) eine atomähnliche Struktur mit gut ausgeprägten interatomaren Übergängen. Es ist zu bemerken, daß mit dem Zuwachs an kovalenten Bindungen die effektive COULOMBSche Wechselwirkungsenergie abnimmt (Tabelle 6.2.).

Der Übergang von atomarer Adsorption zu molekularer Adsorption bzw. zur Adsorption von Clustern ist spektrenmäßig in der Abbildung 6.3. für Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor nachvollzogen. Um eine klare Darstellung dieses Sachverhalts auch für Schwefel zu erhalten, ist hier eine Subtraktion des infolge Sauerstoffadsorption hervorgerufenen Clusterzustands vom Zustand des adsorbierten Schwefels auf

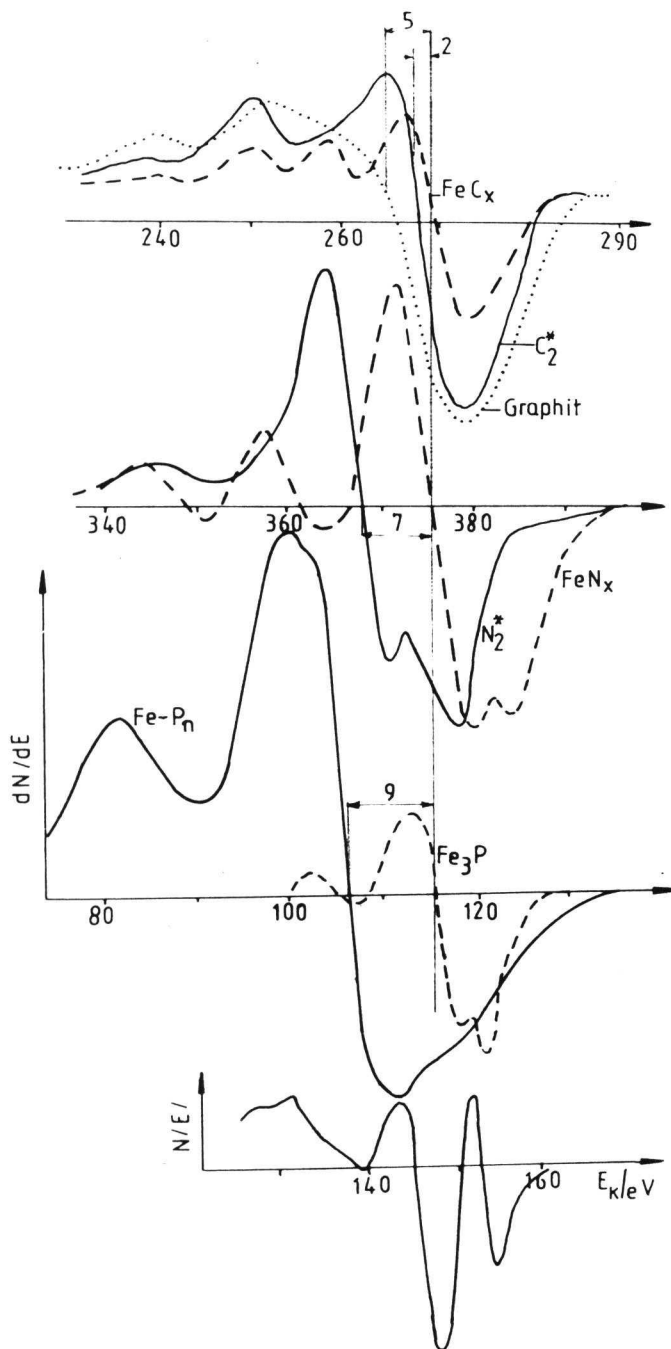


Abb. 6.3.
Atomähnliche (---) und molekülähnliche (—) AES-Spektren
von Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor

unten: Differenzbildung der AUGER-Peaks (integriertes
Spektrum) für molekular und atomar adsorbierten Schwefel

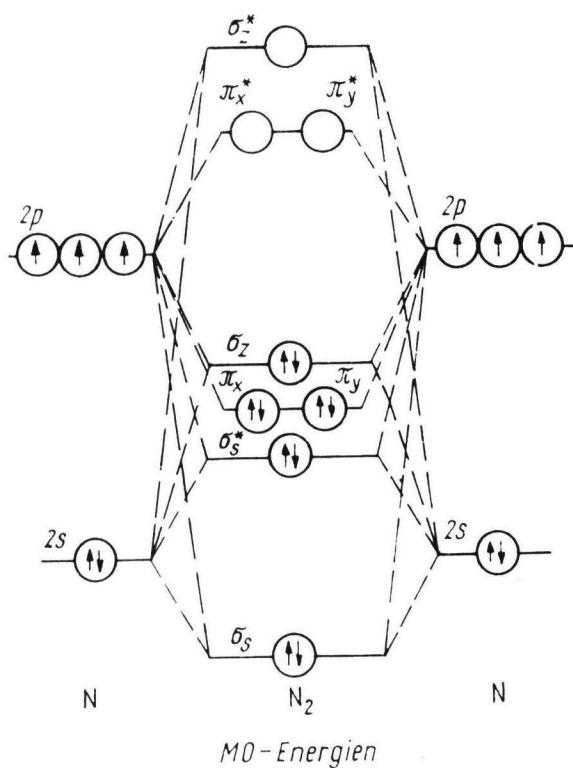


Abb. 6.4.
MO-Schema für ein zwei-
atomiges Molekül X_2 ;
Elektronenbesetzung wie
bei Stickstoff N_2

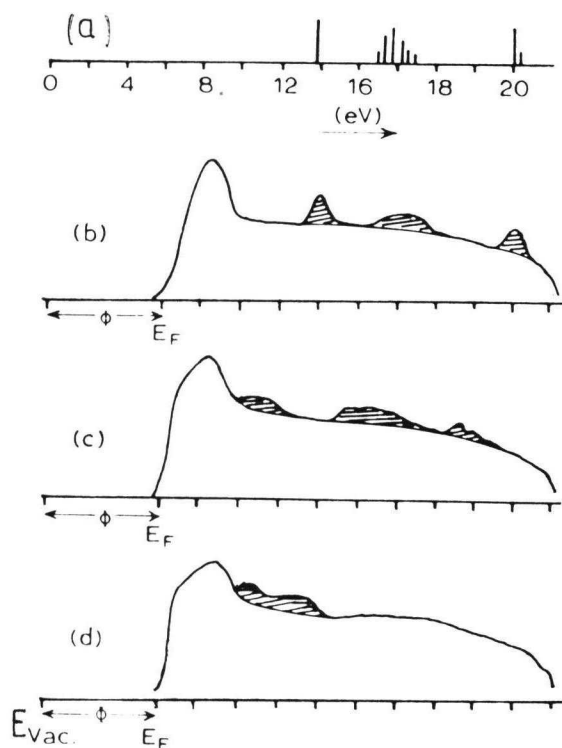


Abb. 6.5.
Hypothetisches UPS-
Spektrum für unter-
schiedliche Zustände
im Adsorptionsprozeß
von einem Molekül
auf einem Metall /90/
a - Gasphase
b - kondensierte Phase
auf der Metallober-
fläche
c - molekulare Adsorp-
tion
d - dissoziative Ad-
sorption

der Fe-(111)-Oberfläche /J/ vorgenommen worden. Bei Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor ist bei den Spektren der molekular adsorbierten Stoffe eine deutliche Verschiebung der Hauptmaxima zu niedrigeren Energien hin im Vergleich zu den atomähnlichen Spektren zu erkennen. Diese Verschiebung beträgt für Kohlenstoff $\Delta E = 2$ eV, für Stickstoff $\Delta E = 7$ eV und für Phosphor $\Delta E = 9$ eV. Bei Schwefel beobachtet man keine Verschiebung des Spektrums. Solch eine Veränderung kann nur durch eine Veränderung im Valenzband erklärt werden, da die Verschiebung der inneren Energieniveaus infolge Veränderung des Adsorptionszustands nach XPS-Messungen unter 1 eV liegt.

In der Abbildung 6.4. wurde zur Veranschaulichung das Molekülorbitalniveauschema eines Stickstoffmoleküls dargestellt. In Abbildung 6.5. sind hypothetische UPS-Spektren für adsorbierte Moleküle auf einem Metall /90/ gezeigt. Bei einem adsorbierten Atom entspricht die Elektronenbesetzung einem elementaren Atom, lediglich das 2p-Niveau ist infolge des Ladungstransports vom Metall zum nichtmetallischen Element stärker mit Elektronen besetzt. Im AUGER-Prozeß liefert das Maximum im Spektrum den Übergang, der mit Beteiligung der Elektronen vom dicht besetzten 2p-Niveau abläuft. Die Bildung eines Moleküls führt zur Veränderung der Elektronenbindungsenergie, wie dies schematisch in Abbildung 6.4. dargestellt ist. Beim Stickstoff wie auch beim Phosphor sind die antibindenden Molekülorbitale σ_z^* , π_x^* , π_y^* unbesetzt und die bindenden liegen bei größerer Energie im Vergleich zur FERMI-Kante, wodurch sie im AUGER-Prozeß Elektronen mit kleinerer kinetischer Energie liefern. Die Verschiebung des Hauptmaximums im AUGER-Spektrum um 9 eV für Phosphor bei einer maximalen Veränderung im inneren Niveau von 1 eV ist ein Zeichen für die Vergrößerung der Elektronenbindungsenergie für den maximal besetzten Zustand π_x , π_y um etwa 5 eV im Vergleich zur Elektronenbindungsenergie (2p) von atomar adsorbiertem

Phosphor. Analoge Überlegungen für die Stickstoff- N_2^* -Modifikation der lokalen Zustandsdichte (LDOS) liefern das Maximum bei einer um 4 eV vergrößerten Bindungsenergie als im atomar adsorbierten Stickstoff. Aus dem MO-Schema (Abb. 6.4.) wird auch verständlich, warum bei Schwefel diese Verschiebung nicht beobachtet wurde. Im Schwefelmolekül S_2 sind auch die antibindenden Molekülorbitale durch Elektronen besetzt. Man muß außerdem annehmen, daß infolge der chemischen Bindung zwischen dem adsorbierten Molekül und dem Metall zusätzliche Elektronen auf diesen antibindenden Orbitalen von Schwefel lokalisiert sind. Antibindende Elektronen besitzen eine geringere und bindende Elektronen eine größere Energie im Vergleich zum atomaren Zustand. Dies ist ja gerade die Ursache für die Aufspaltung im MO-Schema. Im AUGER-Spektrum ist diese Aufspaltung energetisch nicht aufzulösen. Man beobachtet nur eine Verbreiterung des Hauptmaximums bei Schwefel. Diese Verbreiterung wird durch die Subtraktion der Spektren für molekular und atomar gebundenen Schwefel deutlich. Die negative Spitze bei 155 eV im Differenzspektrum weist auf das Verschwinden von interatomaren Übergängen in molekular adsorbierten Elementen hin. Die positiven Spitzen im Differenzspektrum weisen bei dieser Interpretation auf die AUGER-Übergänge

$$S - 2p (\pi_x, \pi_y, \pi_z) (\pi_x, \pi_y, \pi_z) \quad \text{und}$$

$$S - 2p (\pi_x^*, \pi_y^*, \pi_z^*) (\pi_x^*, \pi_y^*, \pi_z^*)$$

hin. Auch die positive Spitze bei 130 eV im Differenzspektrum ist in diesem Modell zu erklären. Sie gehört zu einem AUGER-Übergang unter Beteiligung von Elektronen aus σ_s -Niveaus. Bei atomähnlichen AUGER-Spektren wurde auf der niederenergetischen Seite (besonders beim Kohlenstoff) ein Peak beobachtet, für welchen es bisher in der Literatur keine Erklärung gibt. Einen Versuch hierzu stellt für Kohlenstoff die Arbeit /D/ dar.

7. Vergleich zwischen den experimentellen Beobachtungen und dem vorliegenden Modell am Beispiel der Stickstoffadsorption auf einer Eisenoberfläche

7.1. Kinetische Untersuchungen

Die Untersuchungen von Stickstoff auf Eisen zeigen zwei molekular gebundene Zustände, welche als γ - und α -Zustände bezeichnet werden, sowie einen atomar adsorbierten β -Zustand. Bei dem in unserem Fall dargestellten Modell unterscheidet man zwei atomar adsorbierte Zustände:

1. Stickstoff adsorbiert auf der Oberfläche - N^0 und
2. Stickstoff adsorbiert unter der ersten Atomschicht - N^u .

Die Änderung der Bindungsenergie bei den von uns durchgeführten XPS-Messungen kann als die Änderung der Koordinationszahl infolge des Zustandsübergangs von N^0 zu N^u betrachtet werden. Dieses Modell dient zur Erklärung des molekularähnlichen Zustands N_2^* , welcher bei Zimmertemperatur und einem Bedeckungsgrad $\theta_N > 1$ nachweisbar ist. XPS-Messungen am Stickstoff auf der Fe-(111)-Oberfläche zeigten dabei eine gewisse Ähnlichkeit zum N_2^γ -Zustand, wobei die beobachtete Temperaturbeständigkeit Rückschlüsse auf eine größere Adsorptionswärme im Vergleich zu anderen molekularen Zuständen zuläßt. Qualitative Aussagen über diese Adsorptionswärme des N_2^* -Zustands liegen nicht vor. Aus der Messung zur Adsorptionskinetik von Stickstoff auf der Fe-(111)-Oberfläche wurde von GRUNZE u. a. /88/ das in der Abbildung 7.1. dargestellte Potentialdiagramm der unterschiedlichen Stickstoffadsorptionzustände aufgestellt. Die angegebenen Energiewerte für die N_2^γ -, N_2^α - und N^β -Zustände sind dabei auf den Bedeckungsgrad von Null extrapoliert. Die effektive Aktivierungsenergie $E_1^* = -6$ kJ/mol wurde durch die Messung der Adsorptionskinetik von N_2^α bei tiefen Temperaturen bestimmt. Durch die Messung der Temperaturabhängigkeit des dissoziativen Adsorptionsprozesses

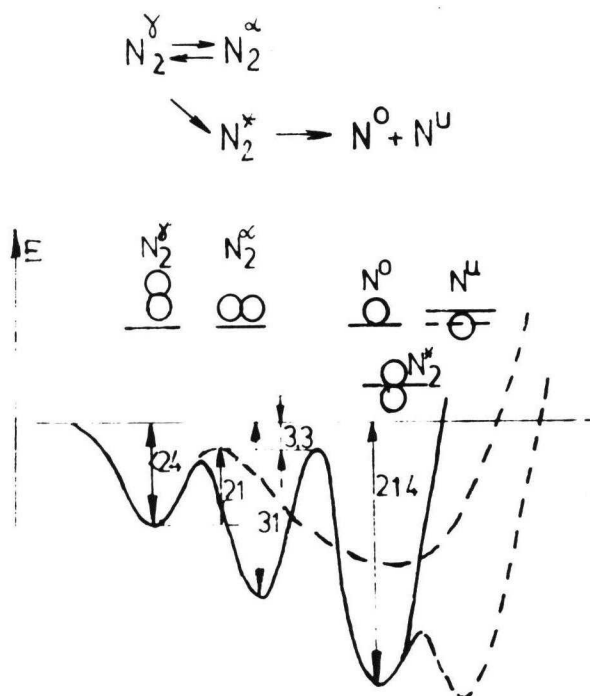


Abb. 7.1.
Schematische Darstellung der Potentialenergie für die Stickstoffadsorption und -dissoziation auf der Fe-(111)-Oberfläche sowie geometrische Zuordnung der adsorbierten Spezies auf der Oberfläche

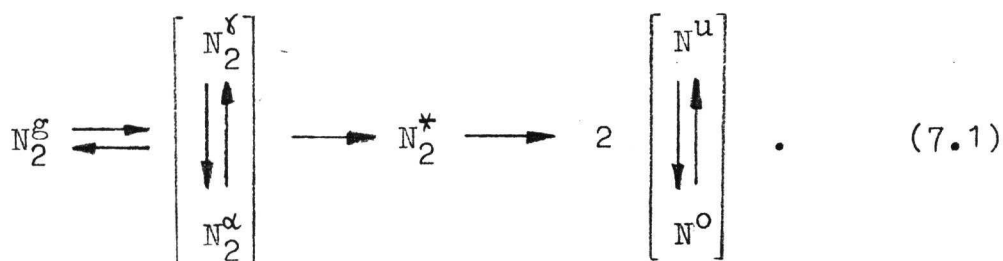
— Modell nach /88/

--- berücksichtigt die zusätzlichen Adsorptionszustände N_2^* , N^0 , N^u

(Energie in kJ/mol)

bei Annahme eines Gleichgewichtszustands zwischen N_2^γ - und N_2^α -Stickstoff erreichte man eine effektive Aktivierungsenergie von $E_2^* = -3.3$ kJ/mol. Unter Zugrundelegung des Modells einerseits und der angenommenen Näherungen zur Clusterrechnung andererseits ist der Übergang zum N_2^* -Zustand von N_2^γ besser als von N_2^α aus zu verstehen.

Der Adsorptionsprozeß ist durch die nachfolgenden Reaktionsgleichungen darstellbar:



Der N_2 -Zustand ist bei Zimmertemperatur stabil, wenn benachbarte Adsorptionsplätze besetzt sind. Der entscheidende und langsamste Prozeß bei der dissoziativen Adsorption ist die Ausbildung des N_2^* -Zustands. Die Reaktionsgeschwindigkeit hierfür läßt sich durch

$$\frac{d\theta_{N_2^*}}{dt} = k \theta_{N_2^\gamma} \cdot \exp \left(- \frac{E^{\gamma,*}}{RT} \right) \quad (7.2)$$

mit

$\theta_{N_2^*}$ - Bedeckungsgrad des Zustands N_2^* ,

$E^{\gamma,*}$ - Aktivierungsenergie für den Übergang $N_2^\gamma \longrightarrow N_2^*$ und

k - vorexponentieller Faktor

ausdrücken.

Den Bedeckungsgrad von Stickstoff kann man unter Berücksichtigung aller adsorbierten Stickstoffzustände nach der Gleichung (2.18) mit dem Haftkoeffizienten verbinden:

$$s = s_0 (1 - \theta_{N_2^\gamma} - \theta_{N_2^\alpha} - \theta_{N_2^*} - \theta_{N^\beta}) \quad (7.3)$$

mit

θ_{N_2} - Bedeckungsgrad der unterschiedlichen Adsorptionszustände des Stickstoffmoleküls.

Aus einem Vergleich mit der Abbildung 7.1. ist ersichtlich, daß sich die experimentell bestimmte Energie E_2 als Differenz $E_{N_2^\gamma} - E^{\gamma,*}$ darstellt, wobei $E^{\gamma,*}$ den kleineren Wert von 21.7 kJ/mol annimmt. Die Bildung der Adsorptionszustände N_2^* ist mit einer Rekonstruktion der

Substratoberfläche verbunden, wozu eine Energie E_{Fe} notwendig ist. Diese ist nach Clusterrechnungen 15 kJ/mol und liefert somit eine gute Übereinstimmung mit $E^{\gamma,*}/\text{F}/$.

Die kinetischen Untersuchungen zur dissoziativen Adsorption von Stickstoff auf Eisen zeigen, daß diese auf einer Fe-(100)-Oberfläche langsamer abläuft als auf der locker gepackten Fe-(111)-Fläche /57,58/. Dieser Fall scheint einen Widerspruch zu den Ergebnissen der Clusterrechnung darzustellen, wo die erhaltene Rekonstruktionsenergie

($E_{\text{Fe}} = 11$ kJ/mol) für die (100)-Ebene kleiner als für die (111)-Ebene ($E_{\text{Fe}} = 15$ kJ/mol) ist. Bei tiefen Temperaturen durchgeführte Experimente zeigen allerdings, daß die Adsorptionswärmen des N_2^{γ} - bzw. N_2^{α} -Zustands auf einer Fe-(100)-Oberfläche geringer sind als bei einer Fe-(111)-Oberfläche unter gleichen experimentellen Bedingungen. Die schwächer gebundenen molekularen Adsorptionszustände sind also verantwortlich für die langsamer ablaufende dissoziative Adsorption von Stickstoff auf einer Eisen-(100)-Oberfläche in der Anfangsphase des Adsorptionsprozesses. Eine Erklärung der Abhängigkeit der Adsorptionsgeschwindigkeit vom vorliegenden Bedeckungsgrad, die aus den Experimenten erhalten worden ist, ist mit der Gleichung (7.3) nur qualitativ möglich, weil die Konzentration von molekular gebundenen Stickstoffzuständen während des Adsorptionsprozesses nicht meßbar ist. Experimentell kann man den Haftkoeffizienten als Funktion vom Bedeckungsgrad nur mit dem dissoziativ gebundenen Stickstoff bestimmen. In der Abbildung 7.2. ist die Abhängigkeit der Haftkoeffizientenänderung vom Bedeckungsgrad für zwei Orientierungen der Eisenoberfläche bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Hieraus ist ersichtlich, daß für eine Fe-(100)-Oberfläche eine Abhängigkeit des Haftkoeffizienten sowohl vom Bedeckungsgrad als auch von der Temperatur vorliegt. Im Gegensatz hierzu ist der Haftkoeffizient für eine Fe-(111)-Oberfläche innerhalb der Genauigkeit der Methode tempera-

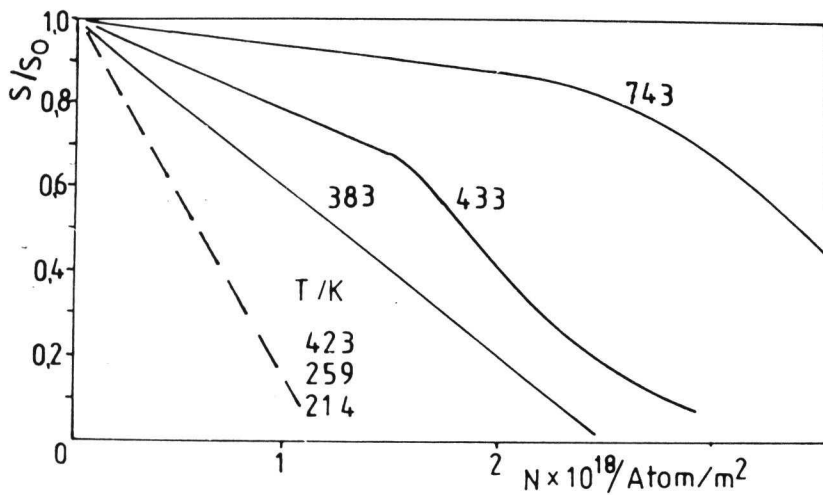


Abb. 7.2.
Änderung des Haftkoeffizienten von Stickstoff mit der Bedeckung der Fe-(100)- und Fe-(111)-Oberfläche bei unterschiedlichen Temperaturen

— Fe (100) nach /57/
--- Fe (111) nach /58/ durch Differenzierung der Kurven

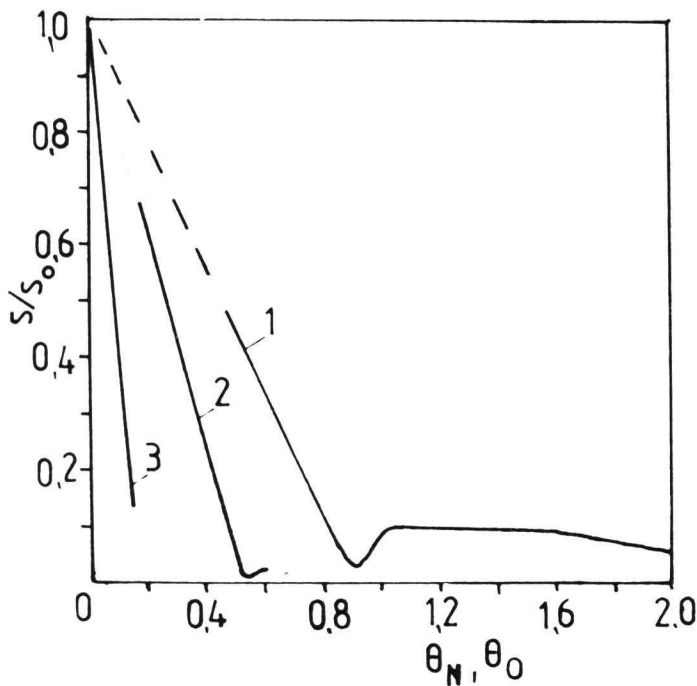


Abb. 7.3.
Änderung des Haftkoeffizienten von Stickstoff mit der Bedeckung für Sauerstoff- und Stickstoffadsorption auf der Fe-(111)-Oberfläche

1 - Sauerstoff auf der reinen Oberfläche
2 - Sauerstoff auf der mit Schwefel vorbedeckten Oberfläche ($\theta_s = 0.4$)
3 - Stickstoff auf der reinen Oberfläche

turunabhängig und zeigt eine lineare Abhängigkeit von der Bedeckung. Es ist nicht auszuschließen, daß die mittels der AES bestimmten Haftkoeffizienten fehlerhaft sind. Dies ist darauf zurückzuführen, daß nur eine Bestimmung der Oberflächenkonzentration ohne Berücksichtigung der in den Versetzungen ablaufenden Diffusionsprozesse vorliegt, was zu Abweichungen des Haftkoeffizienten zu kleineren Werten hin führt. Vergleicht man die Änderung des Haftkoeffizienten für Sauerstoff und Stickstoff mit dem Bedeckungsgrad (Abb. 7.3.), kann man feststellen, daß im Falle der Stickstoffadsorption auf der Eisen-(111)-Oberfläche eine größere Abnahme des Haftkoeffizienten auftritt. Der Verlauf der Kurve ist ähnlich wie bei der Oxydation einer (z. B. mit Schwefel) teilweise vorbedeckten Probe. Das charakteristische Minimum im Verlauf der Funktion $s = f(\theta_X a)$ tritt bei kleineren Bedeckungsgraden als 1 auf. Das ist auch aus dem Modell zu erwarten (Gleichung (7.3)), wenn infolge der Adsorption auf der Oberfläche mehrere Adsorptionszustände entstehen, von denen nur einer der Precursor-Zustand für die dissoziative Adsorption ist. Die anderen Adsorptionszustände blockieren die Adsorptionsplätze und tragen zur Verkleinerung der Adsorptionsgeschwindigkeit ähnlich wie Schwefel (Kap. 6) bei der Oxydation bei.

Durch die Differenzierung der Gleichung (7.3) bekommt man die Abhängigkeit

$$\frac{1}{s_0} \frac{\partial s}{\partial \theta_{N^{\beta}}} = - \frac{\partial \theta_{\Sigma}}{\partial \theta_{N^{\beta}}} \quad (7.4)$$

mit

$$\theta_{\Sigma} = \theta_{N_2^{\gamma}} + \theta_{N_2^{\alpha}} + \theta_{N_2^*} + \theta_{N^{\beta}}$$

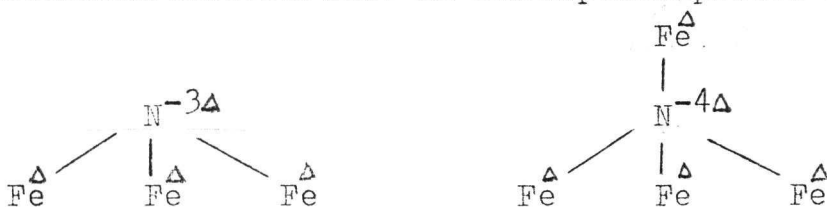
und

$$\theta_{N^{\beta}} = \theta_{N^0} + \theta_{N^u} ,$$

womit die Bestimmung des summarischen Bedeckungsgrades als Funktion der dissoziativ gebundenen Zustände ermöglicht wird. Aus der Abbildung 7.2. kann man entnehmen, daß in der Anfangsphase der Adsorption ein konstantes Verhältnis zwischen summarischem Bedeckungsgrad und dem Bedeckungsgrad dissoziativ gebundener Stickstoffatome besteht. Dieses Verhältnis beträgt im gemessenen Temperaturbereich für die (111)-Oberfläche 7 und für die (100)-Oberfläche 5 bei 383 K, 3 bei 433K und 1 bei einer Temperatur von 743 K.

7.2. Information aus der Messung der Elektronenaustrittsarbeit

Die Adsorption von Stickstoff auf einer Eisenoberfläche in molekularer wie auch atomarer Form ist mit einer Zunahme der Elektronenaustrittsarbeit verbunden. Diese Beobachtung wurde durch die Adsorption auf der Oberfläche (N^0) mit dem Elektronentransport vom Eisen zum Stickstoff interpretiert. Das wurde oft als Beweis für die Adsorption auf der Oberfläche angegeben. Andererseits wäre auch der durch die Summation der Dipolmomente der Fe-N-Fe-Oberflächenschicht hervorgerufene Effekt eine Möglichkeit, diesen Sachverhalt zu klären. Beim Elektronenübergang zum Stickstoff nehmen alle Eisenatome mit gleichen Anteilen Δ teil, und es entstehen folgende Verbindungen, die zur Vergrößerung der Elektronenaustrittsarbeit im Adsorptionsprozeß führen:



7.3. LEED-Untersuchungen

Experimente mit adsorbiertem Stickstoff auf einem Eisen-substrat, wobei sich zweidimensionale Strukturen ausbilden, führen zu zahlreichen, nicht eindeutig erklärbaren Beugungsbildern /58/. Im Falle der von uns durchgeführten LEED-Experimente einer über 500 K erwärmten stickstoffvorbedeckten Probe ($\theta_N = 1$) sind Fe-(111)-(3x3)-N-Strukturen zu erhalten, obwohl bei einem derartigen Bedeckungsgrad (siehe z. B. Schwefel) eigentlich eine p(1x1)-Struktur zu erwarten ist. Eine Klärung dieser Diskrepanz ist nur mittels der Oberflächenrekonstruktion möglich. Erklärend hierbei ist der Fakt, daß - wie aus Clusterrechnungen hervorgeht - die adsorbierten Stickstoffatome Adsorptionsplätze unter der ersten Eisenlage bevorzugt einnehmen. Die Eisenatome sind aufgrund der vorhandenen Oberflächengeometrie in der Lage, ihre Position in drei jeweils um 120° unterschiedlichen Richtungen zu verändern. Eine systematische Änderung der Verschiebungsrichtung, wie sie in der Abbildung 7.4. gezeigt wird, führt somit zu einer Beugungsstruktur Fe-(111)-(3x3)-N.

7.4. Der Einfluß einer mit Kalium vorbedeckten Probe auf das Adsorptionsverhalten

Bei Anwesenheit von Kalium auf der Substratoberfläche konnte mit der Thermischen Desorptionsspektrometrie nachgewiesen werden /59/, daß bei Temperaturen bis 210 K neue Adsorptionszustände $N_2^{\alpha 2}$ auftreten. Für den molekular adsorbierten Zustand sind in unserem Modell dem Zustand N_2^* ähnliche geometrische Anordnungen zugeordnet worden, wobei die erste Eisenatomlage durch die voradsorbier-

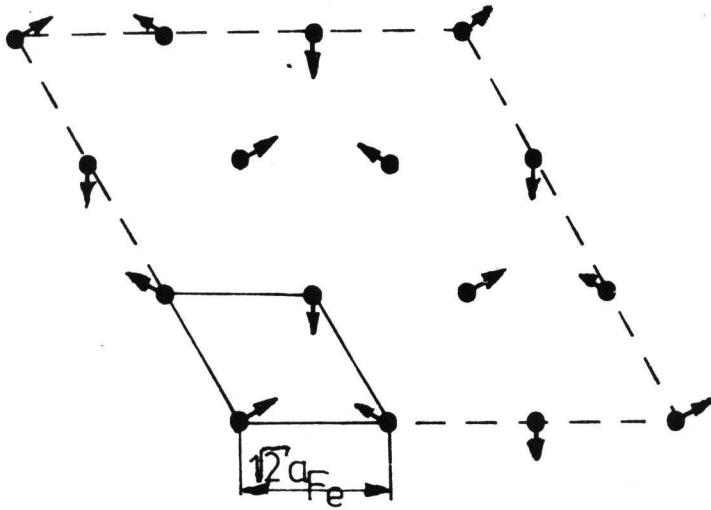


Abb. 7.4.
Modell für die Rekonstruktion der Eisen-(111)-Oberfläche,
die zum Beugungsbild Fe-(111)-p(3x3)-N führt
(Die Pfeile zeigen die Verschiebungsrichtung der Oberflä-
cheneisenatome infolge der Sauerstoffadsorption unter der
ersten Eisenatomschicht)

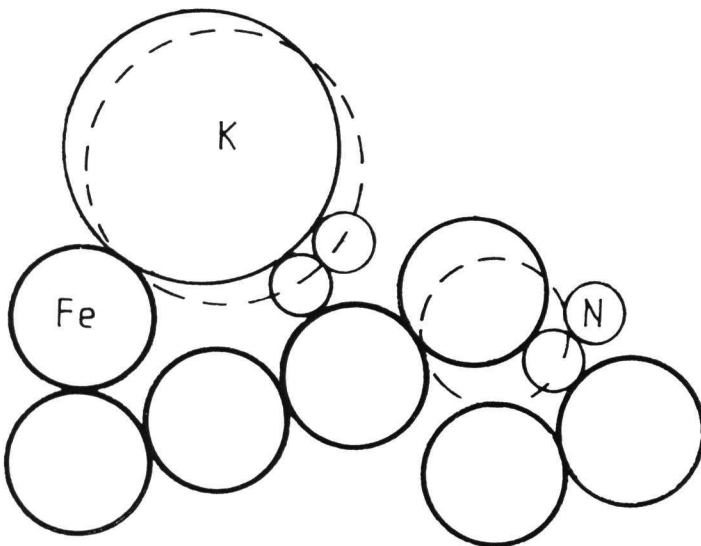
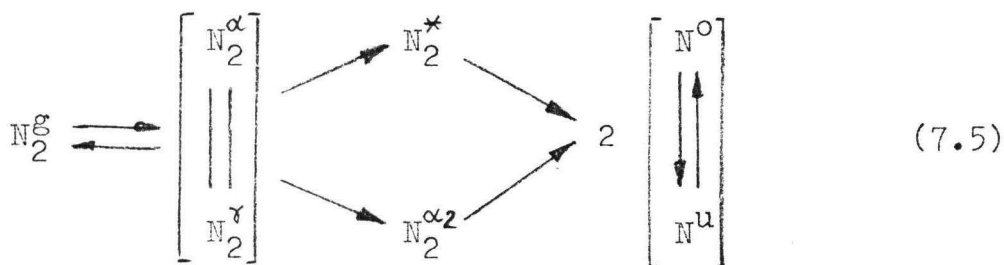


Abb. 7.5.
Schematische Darstellung der Stickstoffmoleküle, "eingeklemmt" zwischen Eisenatomen (N_2^{α}) und zwischen einem
Kaliumatom und Eisenatomen ($N_2^{\alpha_1}$)

ten Kaliumatome zu ersetzen ist (siehe Abb. 7.5.). Damit kann die Erwartung verknüpft werden, daß die nachfolgende Oberflächenrekonstruktion eine kleinere Energie erfordert und somit die Bindungsenergie von "eingeklemmten" Stickstoffmolekülen zwischen den Eisen- und Kaliumatomen geringer als im N_2^* -Zustand ist. Dies wird verständlich, wenn man die Atomradien von Eisen und Kalium vergleicht und die kleineren Bindungsenergien zwischen den Eisen- und Kaliumatomen im Vergleich zu Eisen-Eisen-Bindungen berücksichtigt /59/. Der Reaktionsverlauf ist darstellbar als



mit

N^u - Stickstoffatome unter der Kalium- bzw. Eisenatomlage.

Die Reaktion unter Beteiligung des Zustands $N_2^{\alpha 2}$ ist die bevorzugt ablaufende, da sie mit der geringeren Aktivierungsenergie abläuft. Während der Adsorption von Stickstoff auf der mit Kalium vorbedeckten Eisenprobe nimmt die Elektronenaustrittsarbeit ab /59/, was auf den bevorzugten Einbau der adsorbierten Stickstoffatome unter die voradsorbierte Kaliumschicht und den Elektronentransport hauptsächlich vom Kalium- zum Stickstoffatom hinweist.

Die experimentellen Ergebnisse der Stickstoffadsorption auf der Eisenoberfläche lassen sich mit dem vorgeschlagenen Modell gut qualitativ erklären.

8. Zusammenfassung

In dieser Dissertation wurde die Segregation von nicht-metallischen Elementen in einer monokristallinen Eisenprobe und der Anfang der Oxydation der sauberen und durch Fremdatome bedeckten Eisen-(111)-Oberfläche untersucht. Als solche wurden die elektronegativen Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor und Schwefel betrachtet. Die Vorbedeckung der Eisenprobe wurde durch Segregation (C, N, P, S), Implantation (C, N) oder durch chemische Reaktion der einkristallinen Eisenprobe mit Gasen (NH_3 , PH_3) erzeugt. Die Untersuchungen wurden mit den oberflächen-spezifischen Analysemethoden

- AUGER-Elektronen-Spektrometrie (AES),
- Beugung langsamer Elektronen (LEED) und
- Photoelektronenspektrometrie (XPS, UPS)

durchgeführt.

Die Kinetik der Segregation wurde am Beispiel der Schwefeldiffusion zur Eisen-(111)-Oberfläche studiert. Die Segregationskinetik, insbesondere bei höheren Temperaturen größer als 800 K, wird durch die Volumendiffusion entscheidend bestimmt. Dazu stellt AES eine vorteilhafte Methode zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten des segregierten Stoffes dar. Für die Schwefeldiffusion im ferromagnetischen α -Eisen wurde durch AES-Untersuchungen zur Oberflächensegregationskinetik in Eiseneinkristallen eine effektive Aktivierungsenergie von 3.6 eV gefunden. Tatsächlich wird die Aktivierungsenergie aufgrund des Einflusses der ferromagnetischen Ordnung temperaturabhängig, aber dennoch läßt sich die Diffusion in einem weiteren Temperaturbereich unterhalb der CURIE-Temperatur mit dem ARRHENIUS-Gesetz beschreiben.

In Kristallen mit erhöhter Versetzungsdichte kann bei Temperaturen um 800 K die Segregation von Spurenelementen

zusätzlich zur Diffusion über Leerstellen durch die Diffusion entlang von Versetzungen deutlich beschleunigt werden. Derartige Erscheinungen wurden bei den AES-Untersuchungen zur Segregation von Schwefel und Phosphor in α -Eisen gefunden. Dabei tritt ein kombinierter Mechanismus aus Versetzungs- und Volumendiffusion auf, der zu einer Änderung des Zeitgesetzes der Segregationskinetik führt.

Bei den für die Segregation von Schwefel und Phosphor verhältnismäßig tiefen Temperaturen von 700 K kann man während der Meßzeit die Volumendiffusion vernachlässigen. Die Segregation läuft nur aus Versetzungen zur Oberfläche, so daß sich diese teilweise entleeren und ein Pseudogleichgewicht zwischen adsorbierten Atomen auf der Oberfläche und in den Versetzungen entsteht. Aus diesen Untersuchungen wurde die Zahl der Adsorptionsplätze auf $4 \cdot 10^{14}$ Plätze/cm² in den zur Oberfläche hin geöffneten Versetzungen abgeschätzt.

Der Gleichgewichtszustand beim Segregationsprozeß wurde am Beispiel des Systems Kohlenstoff-Eisen-(111)-Oberfläche untersucht. Die Temperaturabhängigkeit der Konzentration von Kohlenstoff auf der Oberfläche wurde mit der McLEAN-Gleichung interpretiert. Es wurden zwei Zustände nachgewiesen: atomar adsorbierter Kohlenstoff mit einer Segregationsenthalpie von -140 kJ/mol und molekular adsorbierter Kohlenstoff infolge assoziativer Segregation mit einer Segregationsenthalpie von -80 kJ/mol. Mit der Abnahme der Konzentration von Kohlenstoff im Probenvolumen wird der Betrag der mittleren Segregationsenthalpie kleiner. Die kleinste gemessene Segregationsenthalpie für assoziative Segregation war -16 kJ/mol und weist auf den steigenden Anteil von Segregationsprozessen aus den Versetzungen im Vergleich zur Segregation aus dem Kristallvolumen hin. Ähnlich wie beim Kohlenstoff existieren auf der Eisen-(111)-

Oberfläche zwei zweidimensionale Zustände adsorbierten Stickstoffs mit dem Bedeckungsgrad $\theta = 1$ für atomar adsorbierten und $\theta = 2$ für molekular adsorbierten Stickstoff. Für den molekular adsorbierten Zustand wurde ein Modell vorgeschlagen, in dem ein Atom unter der ersten Metallschicht und ein Atom auf der Oberfläche lokalisiert ist.

Die Segregation von Schwefel und Phosphor führt zu einer zweidimensionalen Struktur mit einem maximalen Bedeckungsgrad $\theta = 1$.

Bei der Segregation von mehreren Elementen beobachtet man einen Verdrängungseffekt. Der maximale Bedeckungsgrad im zweidimensionalen Zustand beträgt

$$\theta_P + \theta_S + \theta_{O_2} + \theta_{N_2} + \theta_{C_2} = 1 \quad .$$

Die Segregation von Kohlenstoff bei Temperaturen, bei denen die Löslichkeitsgrenze überschritten wird, führt zur Ausbildung einer Graphitphase auf der Eisenoberfläche. Dieser Prozeß kann gehemmt sein, wenn auf der Eisenoberfläche andere Atome adsorbiert sind. Die Segregation führt dann zur Ausbildung einer Fe_3C -Schicht unterhalb der Adsorptionsschicht.

Infolge der Segregation von Phosphor aus übersättigten Eisenproben entstehen auf der Oberfläche eine Phosphorphase und Phosphoreisenverbindungen der Form Fe_xP .

Die Anfangsphase der Oxydation von Eisen verläuft in drei Etappen, die wir in einem Modell wie folgt charakterisiert haben:

- dissoziative Adsorption, charakterisiert durch eine starke Abnahme der Oxydationsgeschwindigkeit mit der Bedeckung,
- Besetzung der Adsorptionsplätze in den Versetzungen, charakterisiert durch ein Minimum des mit AES gemessenen

Haftkoeffizienten,

- Adsorption auf Defektstellen in der zweidimensionalen Struktur $p(1 \times 1)\text{-O}$ mit einer Reaktionsgeschwindigkeit fast unabhängig von der Bedeckung.

Proben, vorbedeckt mit atomarem Kohlenstoff oder Stickstoff, verhalten sich in der ersten Etappe der Oxydation wie die saubere Oberfläche. Der Einfluß der vorbedeckenden Elemente zeigt sich erst bei einem Sauerstoffbedeckungsgrad größer als 2, wobei die Oxydationsgeschwindigkeit abnimmt. Diese Abhängigkeit wurde deutlich sichtbar bei der Oxydation von Proben, deren Oberfläche mit Kohlenstoff oder Stickstoff durch Implantation angereichert wurde.

Die Vorbedeckung der Oberfläche mit atomarem Phosphor oder Schwefel hemmt die Oxydation stark. Die Oxydation der $p(1 \times 1)\text{-P}$ oder $p(1 \times 1)\text{-S}$ vorbedeckten Proben verläuft über die Adsorption an Defektstellen, wobei der Haftkoeffizient zehnmal kleiner ist als bei der $p(1 \times 1)\text{-O}$ vorbedeckten Probe.

Der unterschiedliche Einfluß der vorbedeckenden Elemente auf den Oxydationsverlauf wurde modellmäßig durch die geometrischen Unterschiede der adsorbierten Atome erklärt.

Phosphor, Schwefel und Sauerstoff adsorbieren auf der Oberfläche, Kohlenstoff und Stickstoff unter der ersten Eisenatomschicht.

Die Oxydation von Proben, die mit molekularem Kohlenstoff und Stickstoff vorbedeckt sind, verläuft ähnlich wie die der mit atomarem Schwefel vorbedeckten Proben.

Bei der Vorbedeckung der Proben mit einer reinen nichtmetallischen Phase (Graphit, Phosphor) ist der Haftkoeffizient um 10^6 bzw. 10^5 kleiner als bei der reinen Eisenoberfläche.

Die Oxydation der mit nichtmetallischen Elementen vorbe-

deckten Proben führt zur Begrabung dieser unter der Oxidschicht, wobei die leichtbeweglichen Elemente wie Kohlenstoff und Stickstoff bei kleinen Konzentrationen im Probenvolumen infolge der Sauerstoffadsorption und des Elektronenstrahleinflusses in das Volumen diffundieren. Dieser Effekt wird bei Erwärmung der Probe deutlicher.

Die Temperatur der Probe und die Konzentration im Volumen bestimmen die Diffusionsrichtung der nichtmetallischen Elemente. Bei Temperaturen, bei denen das Probenvolumen gesättigt ist, diffundiert das begrabene nichtmetallische Element durch die Oxidschicht auf die Probenoberfläche. Auf diese Weise entsteht bei der Oxydation und nachfolgenden Erwärmung einer durch Kohlenstoffimplantation vorbedeckten Probe Graphit, bei einer durch Stickstoffimplantation vorbedeckten Probe eine molekülähnliche Modifikation des Stickstoffs ähnlich wie auf der reinen Eisenfläche. Mit steigender Temperatur vergrößert sich die Löslichkeit des nichtmetallischen Elements im Volumen, was eine Änderung der Diffusionsrichtung bewirkt. Liegt die Volumenkonzentration von Sauerstoff unterhalb der Löslichkeitsgrenze, so zersetzt sich das Oxid und es bildet sich eine zweidimensionale Struktur. Die Diffusion von Sauerstoff in das Volumen ist gehemmt, wenn sich unter dem Oxid eine Schicht implantierten Kohlenstoffs befindet.

Eine Reaktion adsorbierten Sauerstoffs mit dem nichtmetallischen Element wurde nur für Kohlenstoff im Temperaturbereich größer als 750 K mit einer Desorption von Kohlenmonoxid beobachtet.

Bei gehemmter Diffusion in das Volumen werden durch die Oxydation die Bindungen zwischen Eisen und nichtmetallischem Adsorbat aufgebrochen und es entstehen Bindungen zwischen den Elementen, was zur Clusterbildung führt (C_2 , N_2 , P_n , S_n).

Es wird ein Modell für die Adsorption zweiatomiger Moleküle vorgestellt, das die Existenz der zusätzlichen molekularen Zustände berücksichtigt. Das Modell unterscheidet bei atomarer Adsorption zwei Zustände, die Adsorption auf der Oberfläche und die Adsorption unter der ersten Atomschicht des Substrats bei gleichzeitiger Rekonstruktion der Oberfläche. In die Modellbetrachtungen wurde die Realstruktur der monokristallinen Probe einbezogen und es wurde die Oxydation bei Probenvorbedeckung betrachtet. Die experimentellen Ergebnisse für die Adsorption von Stickstoff aus der Literatur konnten mit diesem Modell qualitativ gut erklärt werden.

Das Modell wurde durch Clusterrechnungen am Beispiel des Stickstoffatoms auf drei unterschiedlich orientierten Eisenoberflächen unterstützt.

Auf der Eisen-(111)-Oberfläche ist das Stickstoffatom unter der ersten Eisenatomschicht eingebaut, wobei der Übergang des adsorbierten Atoms von der Oberfläche unter die erste Atomschicht als unaktivierter Prozeß verläuft. Aus energetischer Sicht sind bei der Eisen-(100)-Fläche die Adsorption auf der Oberfläche und unter der ersten Atomschicht nahezu gleichwertig, der Übergang zwischen diesen Zuständen verläuft in einem aktivierten Prozeß. Auf der Eisen-(110)-Fläche ist die Adsorption auf der Oberfläche bevorzugt.

Die Entstehung der Cluster wurde in XPS-Messungen durch die Verschiebung der Bindungsenergie und in AES-Untersuchungen zur Feinstruktur durch Peakformänderungen widerspiegelt. Die AES-Spektren-Änderung wurde als Übergang zwischen atomar und molekular adsorbierten Spezies interpretiert.

Die Änderung der Peakform von Valenzbandübergängen infolge Oxydation wurde bei Eisen am M_{23} VV-Übergang unter Verwendung der Ligandenfeldtheorie und des Vergleichs zu

XPS-Untersuchungen neu interpretiert.

Aus den AUGER-Elektronen-Spektren wurde die lokale Zustandsdichte von Kohlenstoff in Graphit und Karbid wie auch für auf Eisen adsorbierten Schwefel und Phosphor bestimmt.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß es mit der vorliegenden Dissertation durch die gleichzeitige Untersuchung von Adsorption und Segregation sowie durch die vergleichenden Experimente mit verschiedenen Vorbedeckungen gelungen ist, die bei der Oxydation einer Eisen-(111)-Oberfläche ablaufenden Prozesse besser zu verstehen. Verallgemeinerungsfähige Erkenntnisse, die an einem günstigen System gefunden wurden, konnten auf andere übertragen werden, bei denen zum Beispiel eine unmittelbare Beobachtung nicht möglich war. Ähnliches gilt für die Diskussion des kinetischen Verhaltens und der Gleichgewichtszustände. Die erhaltenen Ergebnisse sind für Fragen sowohl der heterogenen Katalyse als auch des Anfangsprozesses der Korrosion von Bedeutung.

9. Literaturverzeichnis

- /1/ W. Arabczyk, H.-J. Müssig
Untersuchung der Oxydation auf der Eisen-(111)-Fläche
mit Hilfe langsamer Elektronen
Diss. A bzw. B, TU Dresden 1977
- /2/ M. Schmidt
Untersuchung zur Adsorption von Sauerstoff auf (100)-
und (111)-orientierten Fe-Oberflächen
Diss. A, TU Dresden 1981
- /3/ O. Müller
Analyse der Struktur- und Bindungsverhältnisse der
p(1x1)-Schwefel-Überstruktur auf der (111)-Oberfläche
von α -Eisen durch den Einsatz der dynamischen LEED-
Theorie
Diss. A, TU Dresden 1981
- /5/ A. Kalz
LEED/AES-Untersuchungen zur Adsorption von SO_2 auf
der Eisen-(116)-Fläche
Diss. A, TU Dresden 1980
- /6/ T. Dörre
AES- und ELS-Untersuchungen zur Sauerstoffadsorption
an Einkristall-Oberflächen von Chrom, Eisen, Nickel
und Chrom-Nickel-Stahl
Diss. A, TU Dresden 1984
- /7/ H.-J. Engelmann
Entwicklung eines SKAPS-Spektrometers und sein Ein-
satz für die quantitative chemische Analyse und für
Adsorptionsuntersuchungen an 3d-Übergangsmetallen
und ihren Legierungen
Diss. A, TU Dresden 1982
- /8/ B. Adolphi
Untersuchung der Sauerstoff-, Wasserdampf- und SO_2 -
Adsorption auf der (100)-Fläche von austenitischem
Cr-Ni-Stahl mit Hilfe langsamer Elektronen
Diss. A, TU Dresden 1978

- /9/ K. Uhlmann
AES- und LEED-Untersuchungen zur Wechselwirkung von Wasserdampf mit der (100)-Fläche von austenitischem Cr-Ni-Stahl
Diss. A, TU Dresden 1981
- /10/ D. Weirauch
Sauerstoffadsorption an einer mittels Edeldgasionen-beschuß modifizierten Cr-Ni-Stahl-(111)-Oberfläche
Diss. A, TU Dresden 1983
- /11/ P. Weißbrodt
AES- und SIMS-Untersuchungen für Oxidbildung auf verunreinigungsarmen und durch Segregation und Ionenbeschuß modifizierten Chrom-Nickel-Stahl-(100)-Oberflächen
Diss. A, TU Dresden 1985
- /12/ H. P. Bonzel: Surf. Sci. 68 (1977) 236
- /13/ V. Ponec: Surf. Sci. 80 (1979) 352
- /14/ J. M. MacLaren, J. P. Pendry, R. W. Joyner: Surf. Sci. 165 (1986) L 80
- /15/ N. D. Long, S. Holloway, J. K. Norskov: Surf. Sci. 150 (1986) 24
- /16/ H. Körner, H. Landes, G. Wedler, H. J. Kreuzer: Appl. Surf. Sci. 18 (1984) 361
- /17/ M. Kawai, T. Onishi, K. Tamaru: Appl. Surf. Sci. 8 (1981) 361
- /18/ D. W. Moon, D. J. Dwyer, S. L. Bernasek: Surf. Sci. 163 (1985) 215
- /19/ T. J. Vink, O. L. J. Gijzeman, J. W. Geus: Surf. Sci. 150 (1985) 14
- /20/ G. A. Martin: in B. Imelik u. a.: Metal-support and metal-additive effects in catalysis, Amsterdam, Elsevier, 1982
- /21/ T. N. Rhodin, C. F. Brucker: Solid State Communications 23 (1977) 275
- /22/ H. P. Bonzel, H. J. Krebs: Surf. Sci. 117 (1982) 639

- /23/ J. B. Benziger, R. J. Madix: Surf. Sci. 115 (1982) 279
- /24/ J. Benziger, R. J. Madix: Surf. Sci. 94 (1980) 119
- /25/ D. W. Goodman, M. Kiskinova: Surf. Sci. 105 (1981) L 265
- /26/ M. Kiskinova, D. W. Goodman: Surf. Sci. 108 (1981) 64
- /27/ M. Kiskinova, D. W. Goodman: Surf. Sci. 109 (1981) L 555
- /28/ K. D. Rendulic, A. Winkler: Surf. Sci. 74 (1978) 318
- /29/ E. Fromm, H. G. Wulz; J. Less. Common. Met. 101 (1984) 469
- /30/ H. J. Grabke, E. M. Petersen, S. R. Srinivasan: Surf. Sci. 67 (1977) 501
- /31/ S. Baunack
AES- und SIMS-Untersuchungen zum Einfluß von Fremd-
atomen auf die Oxydation der Nickel-(100)-Oberfläche
Diss. A, TU Dresden 1986
- /32/ J. Benard: Studies in surface science and catalysis 13;
Adsorption on metal surfaces, Amsterdam, Elsevier, 1983
- /33/ J. Crank: The mathematics of diffusion, Oxford,
Clarendon, 1967
- /34/ G. Luckman, L. R. Adler, W. R. Graham: Surf. Sci.
121 (1982) 61
- /35/ H. Viefhaus, H. J. Grabke: Surf. Sci. 109 (1981) 1
- /36/ K. O. Legg, F. Jona, D. W. Jepsen, P. M. Marcus:
J. Phys. C 8 (1975) L 492
- /37/ D. E. Eastman, J. L. Freouf: Phys. Rev. Lett. 34 (1975) 395
- /38/ T. Horiuchi, S. Nakonishi: Japn. J. Appl. Phys. Suppl. 2
2 (1974) 89
- /39/ E. Fromm, O. Mayer, W. J. Nickerson: Vakuum Tech.
25 (1976) 163
- /40/ W. Arabczyk, H.-J. Müssig: Thin Solid Films 34 (1976) 103
- /41/ W. G. Dorfield, J. B. Hudson, R. Zuhr: Surf. Sci.
57 (1976) 460
- /42/ C. F. Brucker, T. N. Rhodin: Surf. Sci. 57 (1976) 523
- /43/ K. Y. Yu, W. E. Spicer, J. Lindau, P. Pionetta, S. F. Liu:
Surf. Sci. 57 (1976) 157

- /44/ J. K. Gimzewaki, B. D. Padalja, S. Affrosman:
Surf. Sci. 62 (1977) 386
- /45/ A. E. Anderson: Phys. Rev. B 16 (1977) 900
- /46/ G. Broden, G. Gafner, H. P. Bonzel: Appl. Phys.
13 (1977) 333
- /47/ K. O. Legg, F. Jona, D. W. Jepsen, P. M. Marcus:
Phys. Rev. B 16 (1977) 5271
- /48/ M. A. Chester, J. C. Riviere: Proc. 7th Intern.
Vacuum Congr. 3rd Intern. Conf. Solid Surface
Vienna 1977
- /49/ E. Fromm, O. Mayer: Surf. Sci. 74 (1978) 259
- /50/ C. R. Brundle: Surf. Sci. 66 (1977) 581
- /51/ Y. S. Ng, S. B. McLane, T. T. Tsong: J. Appl. Phys.
49 (1978) 2517
- /52/ G. K. L. Cranstoun, J. T. Lynch: Appl. Surf. Sci.
5 (1980) 16
- /53/ G. Pirug, G. Broden, H. P. Bonzel: Surf. Sci. 94 (1980)
323
- /54/ W. Erley, H. Ibach: Solid State Communications
37 (1981) 937
- /55/ H. Viefhaus, W. Rossow: Surf. Sci. 141 (1984) 341
- /56/ Y. Sakisaka, T. Komeda, T. Miyano, M. Onchi, S. Masuda,
Y. Harada, K. Yagi, H. Kato: Surf. Sci. 164 (1985) 220
- /57/ G. Ertl, S. B. Lee, M. Weiss: Surf. Sci. 114 (1982) 515
- /58/ F. Bozso, G. Ertl, M. Grunze, M. Weiss: J. Catalysis
49 (1977) 18
- /59/ G. Ertl, S. B. Lee, M. Weiss: Surf. Sci. 114 (1982) 527
- /60/ M. Grunze, G. Ertl: Proc. 7th Intern. Vacuum Congr.
3rd Intern. Conf. Solid Surfaces Vienna 1977
- /61/ G. Ertl, J. Küppers: Low energy electrons and surface
chemistry, Weinheim, Verlag Chemie, 1974
- /62/ D. Briggs, P. Seah: Practical surface analysis by AES
and XPS, London, Academic Press, 1984

- /63/ O. Brümmer u. a.: Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen, Berlin, Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1980
- /64/ R. Weissmann, K. Müller: Surf. Sci. Rep. 1 (1981)
- /65/ C. R. Brundle, A. D. Baker: Electron spectroscopy; theory, techniques and applications, London, Academic Press, 1977
- /66/ T. A. Carlson: Photoelectron and Auger spectroscopy, New York, London, Plenum Press, 1975
- /67/ K. Wandelt: Surf. Sci. Rep. 2 (1982)
- /68/ P. H. Holloway: J. Vac. Sci. Technol. 18 (1981) 653
- /69/ G. E. R. Schulze: Metallphysik, Berlin, Akademie-Verlag, 1967
- /70/ H. J. Grabke: Steel Res. 57 (1986) 178
- /71/ H. H. Uhlig: Korrosion und Korrosionsschutz, Berlin, Akademie-Verlag, 1970
- /72/ S. Tougaard, A. R. Zomorrodian, L. Kornblit, A. Ignatiev: Surf. Sci. 152/153 (1985) 932
- /73/ A. R. Zomorrodian, S. Tougaard, A. Ignatiev: Phys. Scripta T 6 (1983) 76
- /74/ E. Roman, R. Riwan: Surf. Sci. 118 (1982) 682
- /75/ H. J. Grabke, H. Viehhaus: Surf. Sci. 112 (1981) L 779
- /76/ D. McLean: Grain boundaries in metals, Oxford, University Press, 1957
- /77/ M. Grunze, M. Golze, W. Hirschwald, H. J. Freund, H. Pulm, U. Seip, M. C. Tsai, G. Ertl, J. Küppers: Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 850
- /78/ J. Stöhr, R. Jaeger, J. J. Rehr: Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 821
- /79/ G. Panzner, W. Dieckmann: Surf. Sci. 160 (1985) 253
- /80/ M. Nakazawa, H. Okamoto: Appl. Surf. Sci. 24 (1985) 75
- /81/ W. Arabczyk, T. Baumann, H.-J. Müssig, A. Hoffmann, F. Störbeck: Poster 5th Seminar on Surface and Electron Physics, TU Dresden 1985

- /82/ F. Storbeck u. a.: Abschlußbericht 1978 zum Forschungsthema Untersuchung von Festkörperoberflächen mit elektronenphysikalischen und vakuumtechnischen Mitteln, TU Dresden 1978
- /83/ S. A. Nemnonov, K. M. Kolobova: Fizika Metallov Metallovedenie 22 (1966) 680
- /84/ R. Weißmann: Solid State Communications 31 (1979) 347
- /85/ J. M. Shulga, G. L. Gutsev: J. Electron Spectroscopy Related Phenomena 34 (1984) 39
- /86/ B. Egert, G. Panzner: Surf. Sci. 118 (1982) 345
- /87/ G. Panzner, B. Egert: Surf. Sci. 144 (1984) 651
- /88/ M. Grunze, M. Golze, J. Fuhler, M. Neumann, E. Schwarz: Proc. 8th Int. Congr. Catalysis Berlin West 1983, Ref. IV-133
- /89/ Y. Takasu, I. Toyoshima: J. Electron Spectroscopy Related Phenomena 25 (1982) 149
- /90/ C. R. Brundle: Surf. Sci. 48 (1975) 99

Teil 2

Kopien der in der vorliegenden Dissertation
entstandenen Arbeiten

A

SURFACE SEGREGATION OF CARBON ON IRON(111)
STUDIED BY ELECTRON SPECTROSCOPIC METHODS

Walerian Arabczyk and Hans-Joachim Müssig¹⁾

Technische Universität Dresden - Sektion Physik

ABSTRACT

Results regarding segregation kinetics and the chemical bond of carbon on the iron(111) surface are presented. By means of a segregation model it is possible to understand the observed molecule-like adsorption phase of carbon which can be formed by segregation in dependence on the bulk concentration. The C_{2s}^* configuration is a transition phase of carbide-like carbon into a three-dimensional graphite-like phase.

INTRODUCTION

The composition of the surface and the non-metallic contaminations adsorbed on the iron surface have an influence

¹⁾ Present address: Akademie der Wissenschaften der DDR, Forschungsbereich Physik, DDR-1199 Berlin - Adlershof, Rudower Chaussee 5

on several phenomena, such as the gas-iron reactions, corrosion, heterogeneous catalysis, surface diffusion, sintering, recrystallization, adhesion, friction, and so on.

To study the composition and structure of surfaces, today methods are available such as the low energy electron diffraction (LEED), the Auger electron spectroscopy (AES), the photoelectron spectroscopy (PES), and the secondary ion mass spectroscopy (SIMS). Since such methods are run under ultra-high vacuum conditions, the possibility of their application for the investigation of the adsorption equilibrium is restricted to a pressure range between 10^{-4} Pa and 10^{-8} Pa. An extension to interesting states of equilibrium corresponding to higher adsorption pressures exists when it is possible to generate states of equilibrium of the surface segregation where the thermodynamic activity of the adsorbed atoms is equal to that after the adsorption of the gas phase.

Results regarding segregation kinetics and the chemical bond of carbon on the iron(111) surface are presented.

RESULTS AND DISCUSSION

When cleaning the surface of single-crystal superpure iron specimens by noble-gas ion bombardment, it is not possible, in general, to remove carbon at room temperature.

When using the AES method, we even observed an enrichment in carbon; and the fine structure of the KLL transition points out a phase similar to carbide (Fig. 1). The discrete peaks may be explained by intra-atomic transitions between the K-level and the localized L-levels in carbon. This is called a quasi-atomic Auger electron spectrum. That means that carbon is atomically adsorbed on the surface.

When heating such a carbide-like phase, the segregation of carbon from the volume in the temperature range between 550 K and 650 K can be observed. The changes in the C-KLL signal reflect another modification of this surface carbon, characterized by the fact that the carbon-iron bond has become a carbon-carbon bond. We designate this a molecular-

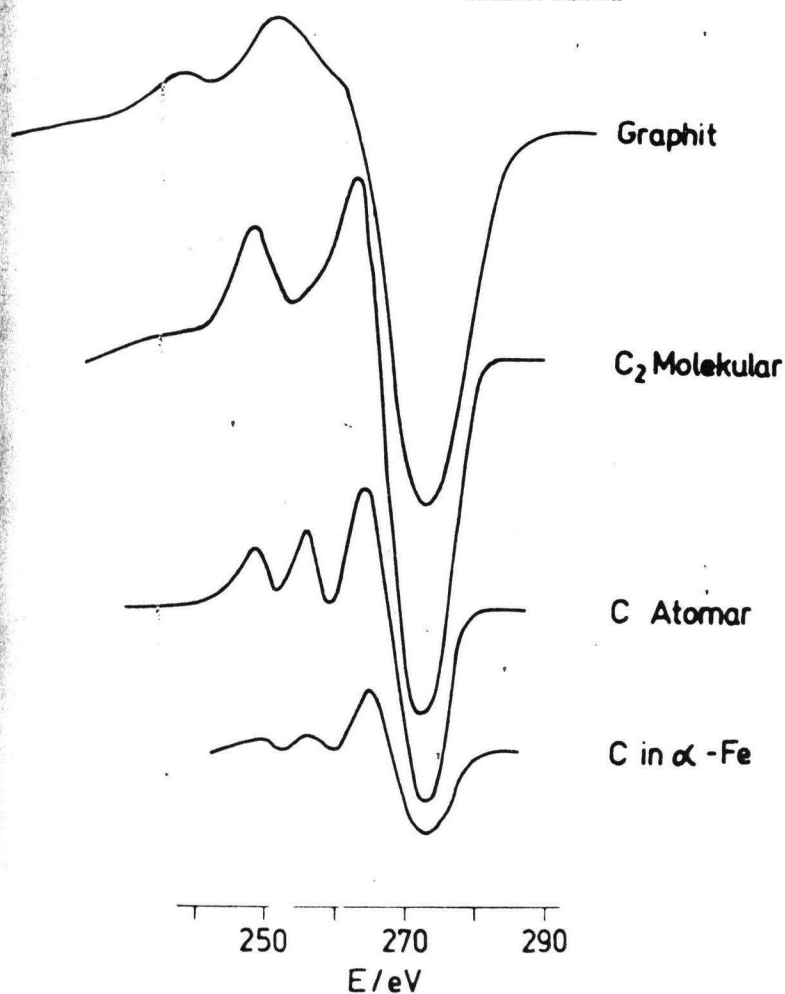


Fig. 1 C-KLL Auger transitions for different bonding states

like or C_{2s}^* phase of carbon. This conception is backed-up, too, by the fact that the degree of coverage with carbon attains the value of 2, that means 2 carbon atoms occupy one substrate atom. In dependence on the bulk concentration this modification - by and by - passes to the three-dimensional graphite-like phase, the Auger electron spectrum of which shows band-like characteristics.

The Auger signal has widened and shows less structure. So we may conclude that the electrons involved in the VV transition are delocalized in the valence band.

Now - from the thermodynamical point of view - how can we imagine the formation of a molecular-like segregation phase? Supposing that the carbon atoms, dissolved in the volume, occupy only one kind of sites, i.e. they occupy interstitial sites, we can describe the chemical potential of the solid solution by

$$\mu_b = E_b + kT \ln X - kT \ln f_b(T), \quad (1)$$

where E_b is the potential energy of a dissolved atom, X is the atom fraction of dissolved atoms, and $f_b(T)$ is the partition function due to the vibrations of the dissolved atom. It

can be seen that the second and third terms from the right of the preceding equation represent the respective contributions of the configurational entropy and the vibrational entropy. Then, the chemical potential of atoms which are locally adsorbed without interaction, will be

$$\mu_s = E_s + kT \ln \frac{\theta}{1-\theta} - kT \ln f_s(T) \quad (2)$$

with the potential energy E_s of a surface site, the degree of coverage θ , and the partition function $f_s(T)$ due to vibrations of the adsorbed atom.

If the atoms are segregated to unoccupied adsorption sites of the surface, the chemical potentials of the bulk μ_b and of the surface μ_s must be equated under equilibrium conditions. If segregation runs associatively, i.e. if two dissolved atoms occupy one adsorption site in a molecular-like configuration in the equilibrium state, $2\mu_b = \mu_s$ is valid. Taking into consideration, furthermore, that both of the processes - the segregation of carbon in atomic and molecular-like configuration - are competing with one another, and that the sum of the degree of coverage of both of the modifications at maximum will be unity, we obtain the two following equations:

$$\frac{\theta_C}{1-\theta_{C_2}-\theta_C} = X \frac{f_{s1}(T)}{f_b(T)} \exp\left(\frac{E_b-E_{s1}}{kT}\right) \quad (3)$$

$$\frac{\theta_{C_2}}{1-\theta_{C_2}-\theta_C} = X^2 \frac{f_{s2}(T)}{f_b^2(T)} \exp\left(\frac{2E_b-E_{s2}}{kT}\right). \quad (4)$$

Now, we can write the relation between the degree of coverage of molecular-like and atomically segregated carbon as follows:

$$\frac{\theta_{C_2}}{\theta_C} = X \frac{f_{s2}(T)}{f_{s1}(T)f_b(T)} \exp\left(\frac{E_b+E_{s1}-E_{s2}}{kT}\right) \quad (5)$$

and we can discuss it as function of X and T . In the temperature range between 300 K and 800 K, covered by our experi-

ments, the second factor can be considered to be constant so that we may conclude as follows: The proportion of the carbon segregated in molecular-like manner increases with bulk concentration, and this dependence on concentration, particularly at relatively high temperatures, becomes measurable. Owing to the exponential temperature dependence, the influence of concentration is lower at lower temperatures. Carbon is mainly segregated in molecular-like configuration.

Our segregation model is illustrated in Figure 2. It shows the potential energy as a function of the distance between the surface and the carbon atoms or carbon molecules; the graphite state on the surface being chosen as zero level. The periodic crystal potential plotted in one-dimensional approximation is, even in a single crystal, disturbed by dislocations. Consequently and with respect to their energy, there are two differ-

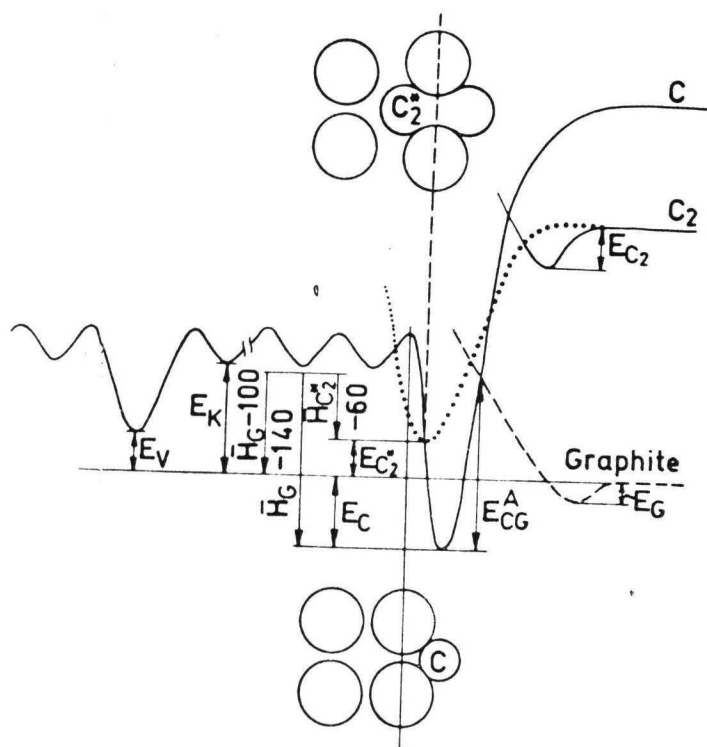


Fig. 2 Segregation model

ent sites for carbon atoms, viz. the regular interstices and the defects. Since a lower energy is required to convey carbon from the graphite modification on the surface into a defect than to convey it into an interstice, at first the defects and subsequently the interstices are occupied under extremely low bulk concentrations.

Figure 3 shows the carbon segregation beginning during the cooling period of a specimen which has been observed for two different bulk concentrations. With the aid of the LANGMUIR-

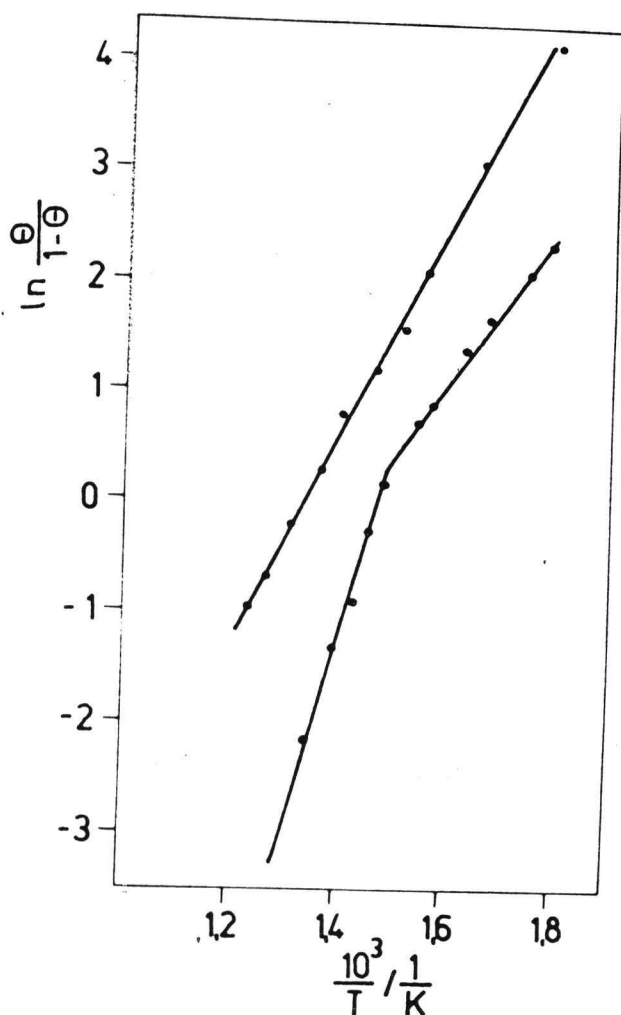


Fig. 3 Segregation coverage θ versus reciprocal temperature

process, a segregation enthalpy of about 140 kJ/mole results from the slope of the straight line left of the bend in Figure 3. In our model this enthalpy describes the position of the minimum of the potential energy of atomically chemisorbed carbon for a mean energy level in the crystal volume. By adding the energy E_{CG}^A , the iron-carbon bond can be destroyed. The carbon atoms overcome their bond barrier and attain their free lateral movability via a weak bonding state - the physisorption state - in which only adhesion forces are still active. In this manner a graphite-like phase can be formed on the surface. In reality, graphite is not formed via this atomic chemisorp-

MC LEAN equation, the dependence of the segregation equilibria between dissolved and segregated carbon on the temperature are drawn. As to the model, the segregation of carbon occurs at first in atomic form at low bulk concentration and high temperatures. The carbon atoms occupy free adsorption sites on the surface; and they arrange themselves with the same lateral periodicity as the substrate atoms being indicated by (1x1) superstructure in the LEED pattern.

The carbide-like carbon-iron bond is reflected also by a corresponding finestructure of the C(KLL)-Auger transition.

For this segregation

tion phase because the segregation proceeding with decreasing temperature causes an enrichment in carbon atoms on and under the first layer of the iron atoms. The interaction forces between the carbon atoms on and under the first iron layer cause that two atoms approach each other to distances equal to the distance in the C_2 -molecule. An incorporated chemisorbed C_2^* modification is formed, and this formation is connected also with the reconstruction of the iron surface. With the values measured for the solution enthalpy (100 kJ/mole) and the segregation enthalpies (-40 kJ/mole and 40 kJ/mole), the enthalpy balance for the correspondent chemical reaction $C_b + C_{1s} \rightleftharpoons C_{2s}^*$ results in the reaction enthalpy of -20 kJ/mole. That means that the formation of the C_{2s}^* modification is plausible also from the thermodynamical point of view. If graphite were developed from atomically adsorbed carbon, the reaction enthalpy ought to be the four-fold. The difference between both of these values is based on lattice deformation.

The non-equivalent adsorption sites of the atoms of the molecule-like C_{2s}^* configuration result in line shape changes in the Auger electron spectrum of atomically adsorbed carbon. Since the gain in energy through the segregation into this C_{2s}^* modification and the simultaneously occurring surface reconstruction is lower than with the segregation into the atomic chemisorption state, also the inclination of the straight line right of the bend is reduced (Fig. 3). It is determined by the segregation enthalpy depending on concentration. At a very low bulk concentration, the carbon atoms are mainly situated in the defects and dislocations so that the mean potential energy of the carbon attains its minimum. This results in an extremely low inclination of the straight line right of the bend, that means at lower temperatures. With increasing bulk concentration more and more interstices are occupied, and the mean value of the potential energy increases. This is verified by experiments which show a steeper rise of the straight line. At carbon concentration per volume of about 100 ppm, the atomic segregation phase can be detected no more. As is shown by the uppermost curve in

Figure 3, the segregation in the covered temperature range is characterized by a constant value of the segregation enthalpy pointing out the existence of the C_{2s}^* modification.

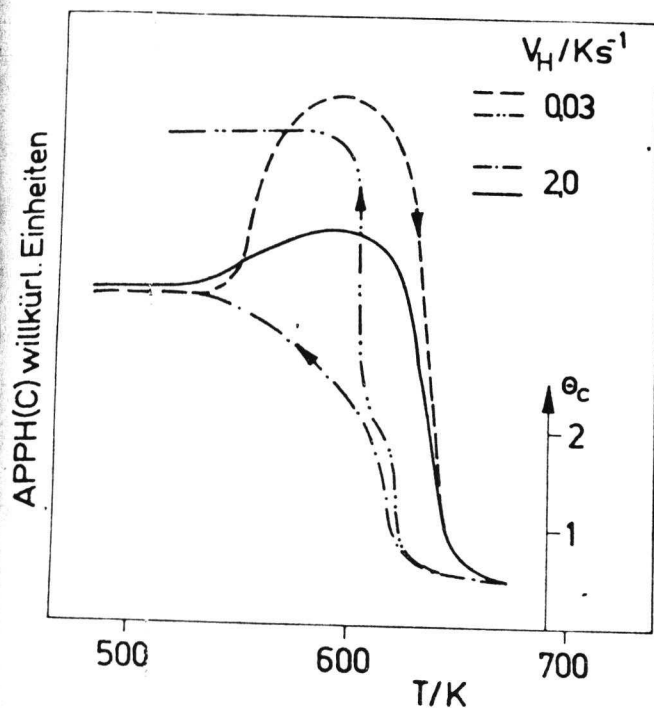


Fig. 4 Diffusion and segregation of carbon as a function of temperature

Another experimental result supporting our segregation model is represented in Figure 4. By slowly heating a metastable carbon coverage, a degree of saturation coverage at about 600 K can be produced by segregation. Carbon is present in graphite-like modification on the surface. This is verified by the Auger line shape as well as by the LEED pattern, too. When temperature is further increased, the surface concentration drops drastically, and carbon diffuses into the bulk of the specimen.

When the temperature is lowered again, the concentration of the solution increases, and carbon segregates. But the solution curve is not followed, but we can observe a kind of hysteresis. At two different temperatures one and the same degree of coverage can be detected, and consequently, there must exist different states of bond for carbon on the surface. The temperature, which is higher at diffusion into the bulk than that at segregation, indicates that carbon is dissolved by passing an atomic chemisorption phase. Owing to the low energy gain segregation is supposed to pass the molecular-like C_{2s}^* modification. Also the weak shoulder indicates the existence of two bonding states of surface carbon, because the formation of the molecular-like carbon is terminated at $\theta_c = 2$, while the segregation of carbon continues by forming

the graphite-like phase. The differences in the solution and segregation curves are connected with a high carbon concentration in the bulk. It suffices to form the three-dimensional graphite phase in the covered temperature range.

B

ELECTRON SPECTROSCOPIC STUDIES ON CARBON SEGREGATION FROM A MONO-CRYSTALLINE α -Fe(111) SPECIMEN

W. Arabczyk

Institute of Chemical Technology, Technical University of
Szczecin, Poland, 70322 Szczecin

T. Baumann, F. Storbeck, and H.J. Müssig

Technical University of Dresden, Section of Physics,
DDR 8027 Dresden, Mommsenstr. 13

1. Introduction

Today, an ever increasing interest exists on the properties which metal surfaces have on surface processes at various temperatures and under the influence of non-metallic contamination. Surface analyzing methods of such processes require on principle ultra-high vacuum conditions so that they differ from real ones. Such a non-metallic contaminating element is carbon. Many studies deal with the state of bond of carbon, e.g. in the case of nickel carbide (1), carbides of transition metals (2), or of nickel surfaces (3). Iron ranks high in this respect (4, 5) as substrate material, particularly regarding corrosion and heterogeneous catalysis. Investigation on the segregation of carbon on an iron (111) surface were already carried out (6).

This paper deals with segregation properties of carbon on an iron (111) surface and with the influence of surface contaminations present. From metallurgical studies on the one hand and from literature on the other one (7, 8, 9) it is known that the phase diagram of the system "carbon in α -Fe" shows two equilibrium states at the phase boundary between α -Fe and graphite and α -Fe representing the equilibrium between graphite and carbon in α -Fe and the metastable equilibrium between Fe_3C (cementite) and carbon in α -Fe, resp. Graphite is the thermodynamically most stable phase, i.e. by segregation of carbon into the iron surface a graphite phase must be formed provided carbon segregation lasts long enough. Grabke (7) describes that in the case of the Fe - C system a graphite phase is formed on a clean iron surface and that Fe_3C (cementite) has not been observed. But from segregation processes in metallurgy (8) it is known that the formation of iron carbides is prevailing. This paper is an attempt to elucidate these processes. We have used the methods of Auger electron spectroscopy (AES) to analyze the chemical composition of the surface and the local density of state, the X-ray photoelectron spectroscopy to analyze the chemical binding states, and the diffraction of low-energy electrons (LEED) to characterize the surface structure.

2. Experimental

The AES- and LEED-Tests were carried out by the aid of a commercial UHV-analyzer, the VARIAN 240 equipped with a LEED-AES-system. For details of arrangement and function principle pl. cp. (9). A 4-grid LEED-optics was used as a Retarding Field Analyzer (RFA). The $dN(E)/d$ distribution (differentiation by means of lock-in technique) was measured at primary electron energy, $E_p = 2500$ eV. For XPS measurements an ESCA-VG 3 apparatus comprising a 150° concentric hemispherical analyzer (CHA) was used. Photoemission was excited by $\text{Al K}\alpha$ radiation (1486.6 eV). For evaluation we used the C 1s emission.

Reference level was the Fe 2 $p_{3/2}$ level at 706.9 eV binding energy. The spectrum patterns were controlled by a PTP 8 computer. The sputtering process, cycles of Ar^+ ion bombardment and heating of the specimen, is described in detail in (9); our experiments were analogous to this process. Carbon content of the iron specimen was determined by means of AES and segregation-kinetic calculation of 2 ppm (6).

3. Results and Discussion

The Fe (111) surface was cleaned by ion bombardment (3 keV, $10 \mu A/cm^2$). This ion bombardment resulted in surface carbon enrichment which may be explained by the sputtering of carbon atoms from hydrocarbon compounds of the residual gas onto the surface. In Figure 1 this origin is denoted (A).

The fine structure of the C(KLL)-Auger peaks indicates to atomlike carbon. With rising temperature a minimum (B) is passed which may be caused by the decreasing carbon concentration. Ion bombardment destroys a near-surface region the depth of which is higher than the emission depth of C-Auger electrons. On the surface we found a distribution of the carbon atoms which is changed by heat treatment, and carbon diffusion into two different directions occurs. On the one hand, carbon diffuses into the destroyed bulk region occupying there the defects resulting from ion bombardment. Observation of this process is possible, only, because this carbon diffusion is much faster than the self-diffusion of iron. This results in decreased carbon surface concentration. On the other hand, there is diffusion towards the surface on which carbon appears as graphite like modification. If the defects are removed during the annealing carbon diffusion in that direction ceases and, since a diffusion to surface occurs only, surface enrichment in the form of graphite arises (point (C)). Further temperature rise will result in the diffusion of carbon as bulk solution. When for comparison considering the results obtained in (12) where a "defectively induced segregation" of implanted nitrogen into copper is mentioned, this result is very similar to those obtained by us. While at low temperatures the gradual reduction of nitrogen concentration with increasing depth of the specimen occurs, a maximum in the bulk appears at temperature rise (cp. Figure 1). This enrichment may be explained by a maximum of defects which cause such a segregation. The fine structures of the various C modifications are represented in Figure 2. Information on the local density of states obtained from our spectra, can be found in (13).

The graphite surface coverage finally formed was investigated by LEED. In Figure 3 the reciprocal and real lattices of the iron (111) and of graphite (0001) surface are schematically represented. A second domain is mirror-symmetric to Fe 110. From the diffraction pattern for graphite a lattice constant $a = 0.24 \text{ nm}$ was determined which is in good agreement with the values for compact graphite taken from literature ($a = 0.245 \text{ nm}$). Additional reflexes visible in the scheme represented as arches indicate deviations between the Fe 110 and the hexagonal mesh of graphite. Grabke (7) stated the graphite structure on Fe (100) and confirmed these results.

All the results hitherto given by us deal with carbon segregation on a clean specimen surface resulting in a stable graphite layer with high coverage degree, represented in Figure 4 as solid curve.

When considering on the other hand carbon segregation on a Fe (111) surface pre-covered with sulphur, the carbon concentration on the surface does not rise. This is easily understood and solves simultaneously our problem raised in paragraph 1. On a pre-covered specimen surface sulphur atoms are located in the uppermost substrate layer. Similar observations were made on a Fe (111) surface pre-covered with phosphorus and oxygen, resp. These were more surface-active contamination elements which decelerate the diffusion of carbon towards the specimen surface and prevent nucleation which implies oversaturation of the surface with carbon. This results in an oversaturation of near-surface regions which causes the formation of a three-dimensional Fe₃C (cementite)-structure. The surface of substances used in metallurgy is much more contaminated so that the carbide segregation mentioned above is explainable. They are confirmed by additional XPS-measurements. Results are shown in Figure 5. The lowermost curve shows 1s electrons of carbon immediately after ion bombardment. Due to heat treatment the surface was saturated with sulphur and phosphorus. By subsequent cooling of the specimen carbon was segregated and the peak at $E_p = 283.7$ eV is formed - a modification pointing out iron carbide. This allows the unambiguous conclusion that the carbide segregation known in metallurgy is directly caused by the decelerated diffusion towards the surface by contaminations existing on the surface which are more surface-active. This characterizes the metastable state known from the phase diagram which corresponds to the formation of a three-dimensional Fe₃C-structure.

4. Summary

The paper deals with carbon segregation on different pre-covered Fe (111) surfaces. Defects caused by ion bombardment induce carbon diffusion. On a clean surface of the specimen a graphite layer with domain structure is formed. On a contaminated and thus pre-covered surface, carbon coverage does not grow, and a three-dimensional Fe₃C-structure is formed.

5. Acknowledgement

We should like to thank Prof. Dr. A. Meisel, Karl-Marx-University in Leipzig, Section of Chemistry, and his team for making available to us the ESCA measurements and for their helpful assistance.

6. References

1. M. A. Smith, S. Sinharoy, L. L. Levensov, J. Vac. Sci. and Techn. 16, 2, 462 (1979).
2. K. J. Rawlings, S. D. Foulis, B. J. Hopkins, Surf. Sci. 109, 513 (1981).
3. F. Labohm, C. W. R. Engelen, O. L. J. Gijzemann, J.W. Geus, G.A. Bootsma, Surf. Sci. 126, 429 (1983).
4. G. Gdowski, R.J. Madix, Surf. Sci. 105, L307 (1981).
5. J. Benzinger, R. J. Madix, Surf. Sci. 94, 119 (1980).
6. H.J. Müssig, W. Arabczyk, Acta Universitatis Wratislaviensis (in press)
7. H.J. Grabke, W. Paulitschke, G. Tauber, H. Viefhaus, Surf. Sci. 63 377 (1977).

8. Ausscheidungsvorgänge in Legierungen, Akademie-Verlag, Berlin (1964)
9. W. Arabczyk, H.J. Müssig, Thesis, TU Dresden (1977)
10. F. Neumann, H. Schenk, W. Patterson, Giesserei 23, 1217 (1959).
11. G. Panzner, W. Dieckmann, Surf. Sci. 160, 253 (1985).
12. S. Tongard, A.R. Zomorroodian, L. Kornblit, Surf. Sci. 152/153, 932 (1985).
13. H.J. Müssig, F. Storbeck, W. Arabczyk, Physik der Halbleiteroberfläche 14, 35 (1983).

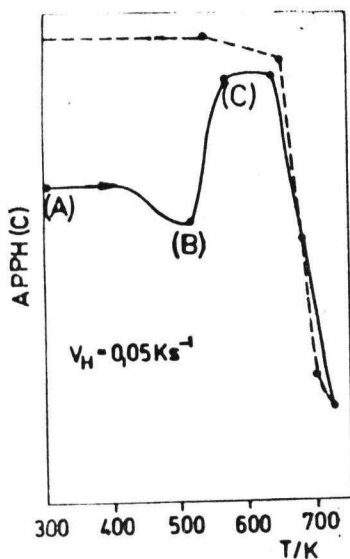


FIG.1
Plot of C - APFH in
dependence on the
temperature

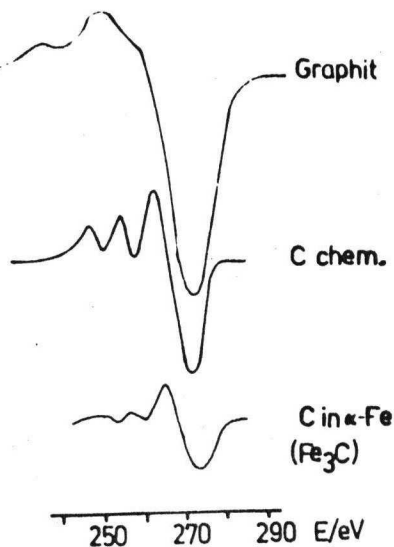
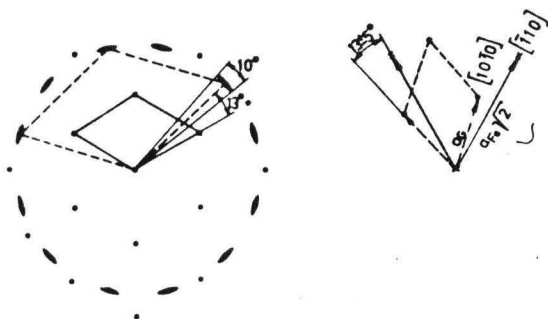


FIG.2
AES - fine structure of the
C - $KL_{23}L_{23}$ - Auger-Peak for
various modifications

FIG.3
Schematic diffraction pattern
of the graphit modification
(right side: real structure)



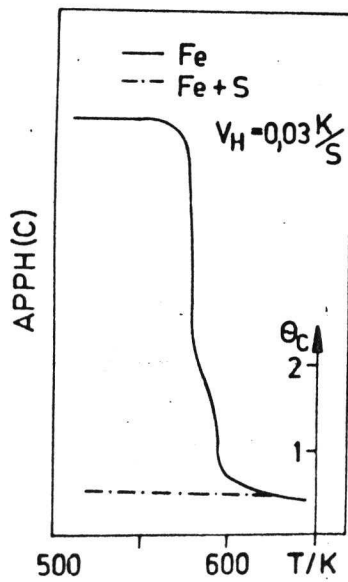


FIG.4
Surface coverage θ_c in
dependence on the
surface clearance

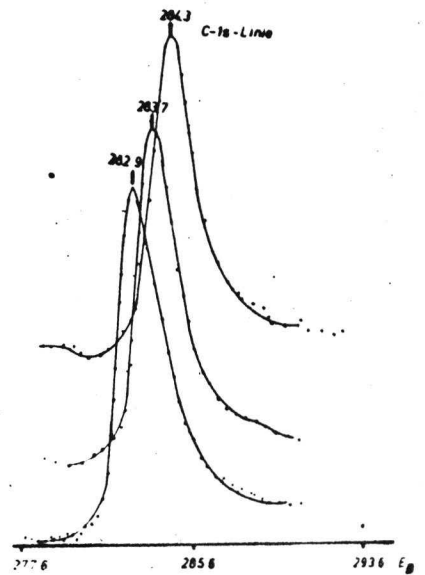


FIG.5
C 1s - XPS - Peak of a Fe(111)
covered surface

C

Surface reactions between carbon and oxygen on an iron(111) surface investigated by Auger electron spectroscopy

By Walerian Arabczyk and Hans-Joachim Müssig

1- Introduction

Owing to the production technique of iron and iron base alloys such materials always contain carbon as contamination. Even at very low volume concentrations of some ppm the segregation of carbon on the grain boundaries and on the surfaces is observed already at temperatures of about 200 °C with the physical and chemical volume and surface properties being changed drastically. It is known that carbon may occur on the surfaces in dependence on its volume concentration and on the temperature in carbide-like, molecular-like, and graphite-like segregation phases, and that it may affect many phenomena, such as gas-iron reactions, corrosion, catalysis, surface diffusion, sintering, recrystallization, adhesion, friction, and so on. In this respect the interaction of oxygen as component of the atmosphere with carbon-covered iron surfaces is of general importance; for simplification, it has been investigated on the (111)-oriented surface of a super-pure iron crystal specimen. The ultrahigh vacuum necessary for the Auger electron spectroscopy (AES) does not restrict the universality of the experimental results because in all cases we have started from the equilibrium states of segregation.

2- Experimental results and discussion

The experiments have been made in a commercial vacuum chamber at 10^{-8} Pa base pressure with its residual gas composition checked by mass spectrometry. The surfaces of the spe-

cations have been cleaned in situ by noble gas ion bombardment and subsequent indirect heating / 1 /. The emission of the Auger electrons has been excited by vertically incident primary electrons having an energy of 3 keV and a density of $10 \mu\text{Acm}^{-2}$; the energy distribution of them has been measured with a 4-grid retarding field analyzer and recorded in differentiated manner.

In order to understand more thoroughly the influence of carbon on the oxygen adsorption, particularly at raised temperatures, at first let us study the change in oxygen coverage on a clean Fe(111) surface with temperature, for different volume concentrations of oxygen. Figure 1 shows the APPE value of the oxygen Auger transition and the degree of coverage calculated from it versus the specimen temperature. The full line refers to the lowest volume concentration of oxygen. From about 630 K the surface concentration decreases; and oxygen diffuses into the bulk of the specimen. At 750 K we just perceive a step which becomes more distinct at higher volume concentration (dotted curve). The step indicates a degree of oxygen coverage of one which results from a $p(1 \times 1)$ two-dimensional adsorption structure. At still higher volume concentration a second step can be observed, i.e. a second two-dimensional adsorption phase characterized by a degree of oxygen coverage of two; by LEED it is described as $\text{Fe}(111)(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})-30^\circ-0$ diffraction pattern.

Let us now start from a surface covered with carbon which represents an equilibrium state of segregation. It has been obtained by heating a carbide-like phase up to 550 K to 650 K. A new modification of the surface carbon is reflected by the change in line shape of the C(KLL) transition, this modification being characterized by the fact that the carbon-iron

bond has become a carbon-carbon bond. We designate this a molecular-like or C_2^* phase of carbon (Figure 2) /2/. This assumption is emphasized also by the fact that the degree of coverage attains the value of 2, i.e. that two carbon atoms are localized on one substrate atom. In dependence on bulk concentration, this modification gradually and finally becomes a three-dimensional graphite-like phase and the Auger electron spectrum of which having band-like characteristics.

The Auger signal is spread and its structure becomes weaker; it may be concluded that the electrons being engaged in the VV transition are dislocalized in the valency band. Figure 2 demonstrates the changes in bonding state of the molecular-likely adsorbed carbon due to oxygen adsorption and subsequent heating up to 550 K. After the adsorption of oxygen and under the influence of the electron beam, on the low-energy end of the Auger spectrum again three peaks become visible (dotted curve) which are typical for atomically adsorbed carbon which, however, don't have the known intensity ratios. Obviously, oxygen partly displaces the molecular-likely bound carbon from the surface and decomposes the carbon-carbon bond so that at one and the same time both the molecular-like and the atomic phases exist simultaneously on the surface. By heating to about 550 K the diffusion rate of carbon in α iron raises so that the segregation equilibrium is attained more rapidly, while the oxygen coverage on the surface is maintained. The oxygen adsorption proceeds at 550 K on an atomic carbon adsorbed layer and a carbide-like phase, resp.

Figure 3 shows how the APPH-value of the carbon (KLL) transition decreases when, on a molecular-like carbon phase being in segregation equilibrium, oxygen is adsorbed to a degree one of coverage.

After oxygen adsorption, the new carbon signal indicates an apparent degree one of coverage. In fact, however, the degree of carbon coverage remains unchanged, and oxygen has attached to the segregation layer of carbon. When heating such an adsorbed layer, a decrease of the carbon signal with temperature is observed, while the oxygen signal remains constant up to about 600 K. Carbon is displaced from its adsorption site due to the presence of oxygen so that carbon diffuses into the bulk of the specimen. Due to the constant oxygen signal no adsorption of CO takes place. Beginning at 650 K there is clearly observed a decrease of oxygen concentration which is also due to the diffusion into the volume. The now unoccupied surface site can be again occupied by carbon atoms. The direction of carbon diffusion is reversed; in our example at about 770 K we obtained again a surface free from oxygen on which carbon is in segregation equilibrium. When the temperature is slowly reduced, a sequence of segregation equilibrium states is passed with increasing carbon concentration, until finally the initial state is attained again.

In Figure 4 the same change in carbon concentration on the surface due to oxygen adsorption and heating for three different oxygen volume concentrations is seen. With increasing oxygen content (curves 1, 2, and 3) in the volume of the specimen, the minimum carbon concentration in the near-surface region shifts towards higher temperatures. This means that also the decomposition of the oxides and the oxygen diffusion from the surface into the bulk of the specimen begins only at higher temperatures. When, however, free adsorption sites occur on the surface, the direction of carbon diffusion is

reversed. Carbon segregates again, and after reduction of the temperature to the initial value, we find the same degree of carbon coverage independent of the degree of oxygen content in the volume. This allows to conclude that in spite of its extraordinarily low solubility in iron, oxygen neither is desorbed as a molecule nor as carbon monoxide at our concentrations, but that it diffuses completely into the volume. This statement is also in correspondence with a statement by Ertl et al /3/ who could not observe desorption of oxygen and carbon from iron surfaces below 800 K. We may immediately conclude furthermore that it is impossible on principle to prepare a clean iron surface by oxygen adsorption and heat treatment.

Another experiment repeated oxygen adsorption on an iron surface which had been cleaned by Kr^+ -ion bombardment with a low proportion of hydrocarbons in the discharge gas of the ion source. During decomposition of the contamination layer, therefore an implantation of carbon into the near-surface region took place. By Auger electron spectroscopy we ascertained a saturation state which had the composition of Fe_2C .

Figure 5 shows the increase of the oxygen(KLL)-signal and degree of oxygen coverage, resp. as well as the decrease of the carbon (KLL)- and iron ($L_{3M_{4.5}M_{4.5}}$) signals with the oxygen exposure on a carbon implanted specimen. An apparent saturation state is observed corresponding to a most dense sphere packing of oxygen with a degree of coverage of two on the surface. For comparison, we have plotted a second adsorption process for oxygen as measured on the clean surface so that the oxidation-retarding effect of carbon becomes apparent. In the initial phase of oxidation atomically adsorbed carbon

scarcely affects the rate of oxidation. In this diagram (Figure 5) this is represented by the same line as oxidation of the clean surface. On the contrary, oxidation of the iron specimen preliminarily covered with graphite, goes on very slowly; and with a dose of 400 L an oxygen signal can be detected no yet by the AES method. At pressures of 10^{-3} Pa and at room temperature the sticking coefficient of oxygen on such surfaces is 10^{-6} .

When the specimen implanted with carbon and subsequently oxidized is now heated to a temperature at which the boundary of carbon and oxygen solubility is surpassed, the decomposition of the iron-carbon and iron-oxygen bonds begins. The decomposition of the surface changes in dependence on time, as is shown in Figure 6. At first the decrease of carbon concentration to a constant value is observed, and only then the decrease of oxygen coverage begins. The surface layer saturated with carbon inhibits the diffusion of the oxygen atoms into the interior of the specimen. Consequently, it is scarcely probable that the dissociative adsorption of oxygen continues. Carbon implantation layers on iron have so a certain protective function against progressive oxidation. The direction of diffusion is determined by the solubility and concentration of oxygen and carbon in the metal. With increasing concentration of these elements in the specimen already at a temperature of 500 K the diffusion of carbon (similar to nitrogen /4/) towards the surface can be observed through the oxide layer. On the oxide layer, carbon has been detected as graphite.

Reference

1. G. Ertel, Catalysis Rev. 21(1980) 201
F. Bozso, G. Ertl, M. Grunze, M. Weiss, J. Catalysis 50 (1977) 519
2. W. Arabczyk, H.-J. Müssig, to be published in Acta Universitatis Wratislaviensis
3. U. Seip, I. C. Bassignana, J. Küppers, G. Ertl, Surface Sci. 160(1985)400
4. W. Arabczyk, H.-J. Müssig, to be published in Vacuum.

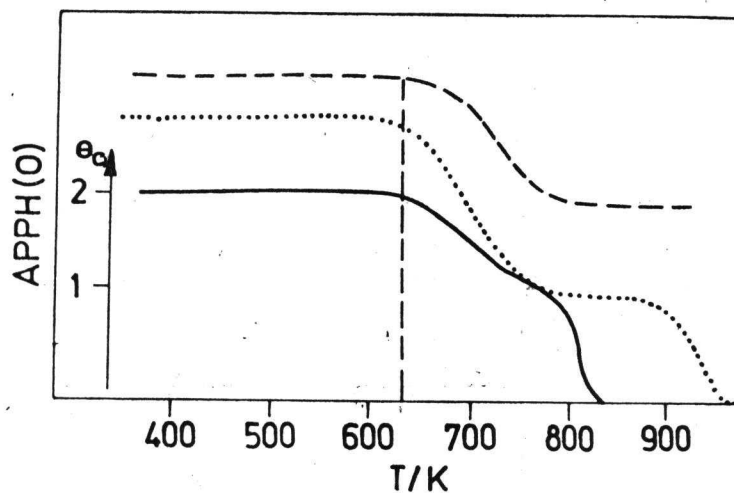


Fig.1. Auger peak intensity and coverage of oxygen on the Fe(111) surface as function of temperatur.

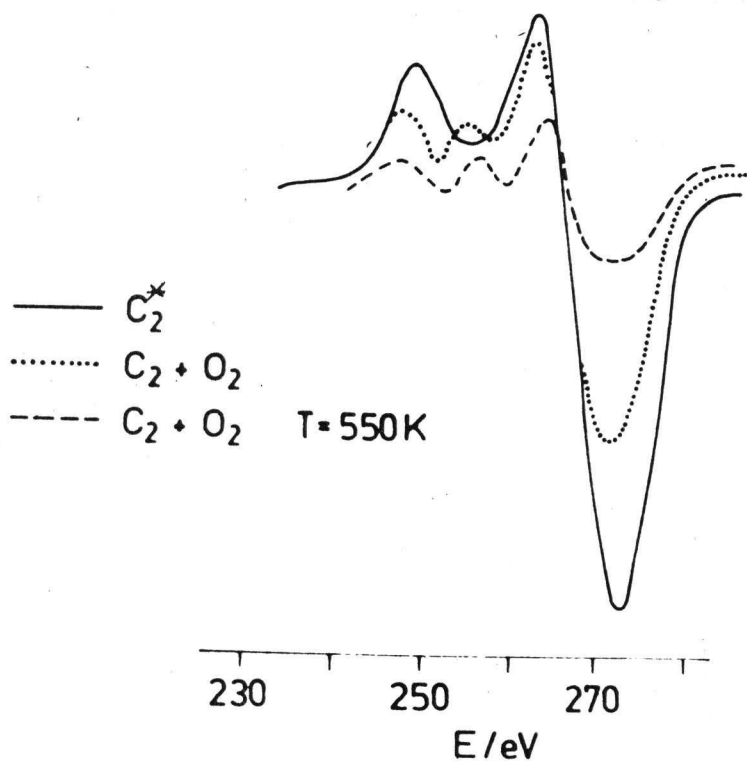


Fig.2. Auger peak change of the molecular-likely adsorbed carbon due to oxygen adsorption and subsequent heating.

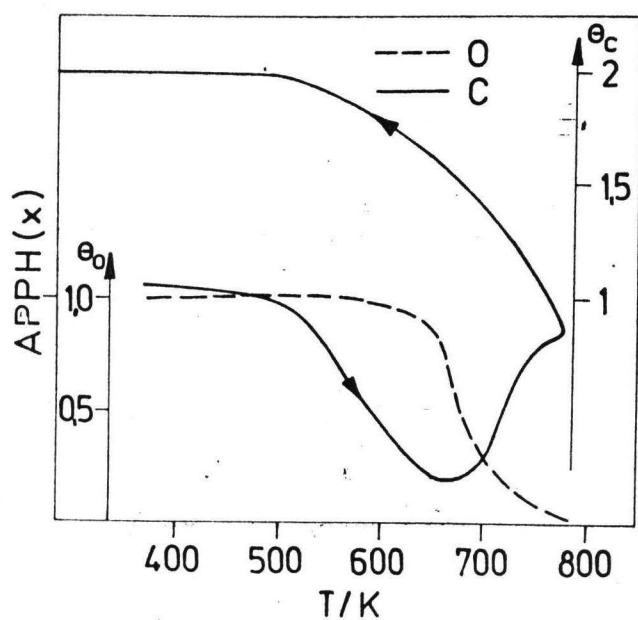


Fig.3. Change of oxygen and carbon coverage on Fe(111) surface by slow annealing and subsequent cooling.

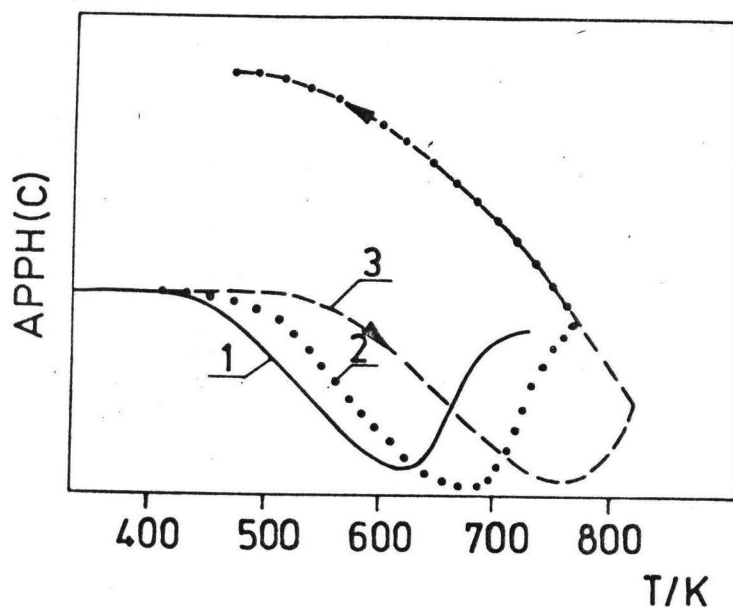


Fig.4. Change of carbon concentration on the Fe(111) surface due to oxygen adsorption and annealing in dependency of oxygen volume concentration.

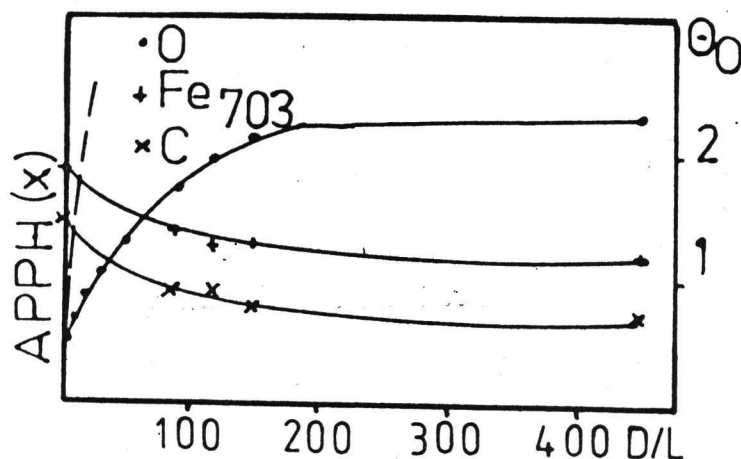


Fig.5. Auger peak intensity as function of oxygen exposures on a carbon implanted (—) and clean (----) Fe(111) surfaces.

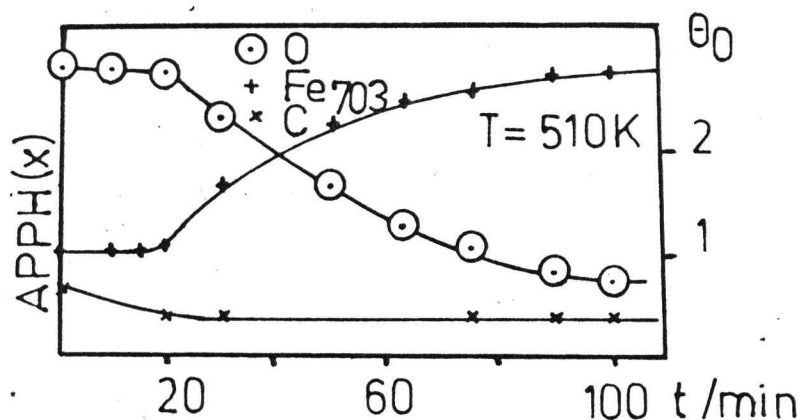


Fig.6. Change of Auger peak intensity of oxygen, carbon and iron due to annealing.

D

BESTIMMUNG DER LDOS VON KARBIDÄHNLICHEM BZW. GRAPHITÄHNLICHEM OBERFLÄCHENKOHLENSTOFF AUS AUGER-ELEKTRONENSPEKTREN

Hans-Joachim Müssig, Fritz Storbeck und Walerian Arabczyk

Technische Universität Dresden - Sektion Physik

Wissenschaftsbereich Oberflächen- und Elektronenphysik

DDR-8027 Dresden, Mommsenstraße 13

Während die Auger-Elektronenspektroskopie als oberflächenspezifische Analysenmethode zur Bestimmung der Art und der Menge einer Atomsorte aus der Energie und der Zahl der emittierten Auger-Elektronen eine breite Anwendung gefunden hat, werden Informationen über die Zustandsdichte des Valenzbandes weitaus seltener gewonnen, obwohl sie empfindlich von der chemischen Bindung abhängt. LANDER /1/ äußerte 1953 als erster den Gedanken, daß es möglich ist, aus Auger-Elektronenübergängen vom Typ WVV und WXV die Zustandsdichte des Bandes zu bestimmen. Dabei kennzeichnen W und X Coreniveauenergiezustände und V beschreibt den Valenzbandzustand. Im Falle von WVV-Übergängen kann man die Elektronenenergieverteilung $F(E)$ eines Auger-Elektronenspektrums als Faltungsquadrat einer Funktion $U(E)$ auffassen, die man im allgemeinen Übergangsdichte nennt:

$$F(E_B) = \int_{-E_B}^{+E_B} U(E_B + \Delta) \cdot U(E_B - \Delta) d\Delta \quad (1)$$

Die Energie E_B hängt mit der kinetischen Energie E_K der Auger-Elektronen über die Beziehung $E_K = E(W) - 2E_B - \phi$ zusammen, in der $E(W)$ die Energie des ionisierten Coreniveaus bezüglich des Fermi-Niveaus ist und ϕ die Austrittsarbeit des Spektrometers. Der Energieparameter Δ variiert innerhalb der Breite des Bandes. Bedingt durch Streu- und Verlustprozesse beim Austritt der Auger-Elektronen aus dem oberflächennahen Bereich des Festkörpers sowie durch die begrenzte Energieauflösung des Spektrometers kann man die wahre Elektronenenergieverteilung $F(E)$ nicht messen, sondern lediglich die mit einer Verbreiterungsfunktion $B(E)$ gefaltete Verteilung

$$N(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(E') \cdot B(E - E') dE' \quad (2)$$

Da die Funktion $N(E)$ bei elektronenangeregter Auger-Elektronen-emission im niederenergetischen Teil des Spektrums dem sehr hohen Untergrund der echten Sekundärelektronen überlagert ist, mißt man in der Regel nicht $N(E)$ sondern dN/dE , damit sich das Signal deutlich vom Untergrund abhebt.

Um aus den gemessenen Auger-Elektronenspektren die gesuchte DOS-Information zu erhalten, ist demnach folgende Prozedur notwendig:

- Integration der Spektren $\longrightarrow N(E) + \text{Untergrund}$
- Untergrundsabtraktion $\longrightarrow N(E)$
- Entfaltung mit der Verbreiterungsfunktion $B(E) \longrightarrow P(E)$
- Selbatentfaltung $\longrightarrow U(E)$.

Obwohl der Aufwand und die Schwierigkeiten auf diesem Wege im Vergleich zur Photoelektronenspektroskopie groß sind, besteht der Vorteil darin, daß bei Verbindungen die Auger-Elektronenspektroskopie ein Maß für die lokale Zustandsdichte liefern kann, da der Anfangslochzustand streng an einem Atom lokalisiert ist. Auf der Grundlage der Molekül-Orbital-Theorie wird in einer Verbindung aus zwei Komponenten aber nur das Auger-Signal derjenigen Atomsorte mit der höheren Elektronegativität Informationen über die lokale Zustandsdichte (LDOS) enthalten, wobei vermutlich Kreuzübergänge eine untergeordnete Rolle spielen.

Da im Prozeß der Auger-Elektronenemission zwei Elektronen beteiligt sind, bleibt bei einem VV-Übergang ein Zwei-Loch-Endzustand im Valenzband zurück, der mehr oder weniger stark die Form des Auger-Elektronenpeaks beeinflussen kann. Nehmen wir vereinfachend an, daß beide Elektronen im Valenzband delokalisiert sind, dann ist sowohl die Loch-Loch-Wechselwirkungsenergie I als auch die Relaxationsenergie R klein und im Grenzfall verschwindet die effektive Coulomb-Wechselwirkungsenergie $U_{\text{eff}} = I - R$. Wir erhalten ein bandähnliches Auger-Elektronenspektrum. Wird U_{eff} mit der doppelten Valenzbandbreite vergleichbar, beobachtet man eine Serie von scharfen Peaks, deren Energien auf der Grundlage der atomaren Konfiguration erklärt werden können. Zwischen einem solchen quasiatomen Auger-Elektronenspektrum und der DOS kann keine Korrelation hergestellt werden.

Die Abbildung 1 zeigt das integrierte, untergrundfreie und mit einer experimentell bestimmten Verbreiterungsfunktion iterativ nach VAN CITTERT /2/ entfaltete KLL-Auger-Elektronenspektrum von karbidähnlich gebundenem Kohlenstoff auf einer Eisen(111)-Oberfläche. Da der Bindungszustand des Kohlenstoffs in einem Metallkarbid dem

des Metalls selbst entspricht, ist ein schmales Valenzband zu erwarten, in dem die Niveaus L_2 und L_3 lokalisiert sind. Infolgedessen sollte die Bandinformation im Auger-Elektronenspektrum nicht dominieren. Führt man eine Synthese von Gauß-Peaks durch, erhält man die gestrichelte Kurve. Auf diese Weise gelingt es, die Energiewerte aller möglichen KLL-Übergänge experimentell zu bestimmen und darüberhinaus auf der hochenergetischen Flanke zwei Peaks zu identifizieren, die nicht zum quasiautomaten Spektrum des karbidähnlichen Kohlenstoffs gehören /3/.

Die experimentellen Energiewerte sollen nun mit theoretischen verglichen werden, die wir nach dem Kopplungsschema zwischen L-S- und j-j-Kopplung von ASAAD und BURHOP /4/ mittels halbempirischer Formeln berechnet haben. Eine gute Übereinstimmung erhält man, wenn man mit $E(L_1) = 16,7 \text{ eV}$, $E(L_2) = 6,6 \text{ eV}$ und $E(L_3) = 2,8 \text{ eV}$ rechnet:

$L_1L_1(^1S_0)$	$L_1L_2(^1P_1)$	$L_1L_2(^3P_0)$	$L_1L_3(^3P_1)$	$L_1L_3(^3P_2)$	$L_2L_2(^1S_0)$	$L_2L_3(^1D_2)$
239,8 eV	249,1 eV	253,2 eV	255,1 eV	257,0 eV	261,0 eV	265,0 eV

Die beiden Peaks auf der hochenergetischen Flanke können mit Hilfe eines Maximums der Zustandsdichte bei etwa 1 eV erklärt werden, wenn gleichzeitig eine effektive Coulomb-Wechselwirkungsenergie von 2 eV angenommen wird. Dieser Wert ist kleiner als die Bandbreite und unterstreicht damit den bandähnlichen Charakter des hochenergetischen Teils des Kohlenstoff-Auger-Elektronenspektrums.

Wir haben deshalb die Selbstentfaltungprozedur am hochenergetischen Ende des Auger-Elektronenspektrums begonnen und dabei versucht, uns nur auf den bandähnlichen Teil des Gesamtspektrums zu beschränken. Es wurde eine stufenweise digitale Entfaltungsmethode (SDM) nach HAGSTRUM und BECKER /5/ angewendet, die unter der Voraussetzung, daß man den bandähnlichen Teil des Spektrums genau kennt und er als Faltungsquadrat der Übergangsdichte $U(E)$ verstanden werden kann, exakte Ergebnisse liefert. Im linken Bild der Abbildung 2 sind der hochenergetische Teil des wahren Auger-Elektronenspektrums sowie die durch Selbstentfaltung nach der sequentiellen Methode gewonnene Übergangsdichte dargestellt. Zur Kontrolle wurde die Funktion $U(E)$ wieder mit sich selbst gefaltet, wodurch die Kreuze auf der Ausgangskurve entstehen. Das rechte Bild zeigt die aus der schnellen Fourier-Transformation (FFT) des Gesamtspektrums gewonnene Übergangsdichte¹⁾. Die Selbstfaltung dieser Funktion ergibt

¹⁾ Die Rechnungen nach der FFT-Methode wurden von Herrn Dr. P. Máca vom Institut für Physik der CSAV Prag durchgeführt.

die ausgezogene Kurve, die im Vergleich zum wahren Spektrum deutlich an Struktur verloren hat. Das liegt daran, daß nicht die richtige Breite des bandähnlichen Teils des Auger-Elektronenspektrums verwendet wurde. Die falsche Breite der Eingangsdaten beeinflusst jedoch nicht so sehr die Struktur in der Nähe der Fermi-Kante, sondern erzeugt vor allem von Null verschiedene Werte außerhalb des Bandes. Würde man die richtige Breite genau kennen und benutzen, so könnte man die Abbruchfrequenz neu wählen, wodurch unphysikalische Lösungen vermieden werden und die Struktur der richtigen Lösung verbessert wird. Führt man schließlich noch eine Selbstentfaltung der geglätteten Kurve nach der sequentiellen Methode durch, erhält man die Punkte auf der $U(E)$ -Kurve, womit die korrekte Arbeitsweise der sequentiellen Methode bewiesen ist.

Abbildung 3 zeigt die nach der sequentiellen Methode gewonnene und bei etwa 9 eV abgebrochene Übergangsdichte $U(E)$. Diese mit sich selbst gefaltet erzeugt die strichpunktierte Kurve. Subtrahiert man nun den bandähnlichen Teil vom Gesamtspektrum, so gewinnt man den atomähnlichen Teil, der wie bisher mit dem Kopplungsschema von /4/ erklärt werden kann und demnach durch intraatomare Übergänge im Kohlenstoff entsteht. Die Energiewerte der Peaks des bandähnlichen Teils lassen sich durch Linearkombination der C-1s-Bindungsenergie mit den gefundenen Bindungsenergien im Band erklären, ohne daß eine effektive Wechselwirkungsenergie notwendig ist. Dieser Teil des Spektrums sollte demnach durch interatomare Auger-Elektronenübergänge zwischen dem karbidähnlich gebundenen Oberflächenkohlenstoff und dem Band des Eisens zustandekommen.

Die Prozedur zur Bestimmung der Übergangsdichte von graphitähnlich gebundenem Oberflächenkohlenstoff ist insofern einfacher, weil Graphit ein bandähnliches Auger-Elektronenspektrum erzeugt, das nach der Selbstentfaltung mittels der sequentiellen Methode die durchgezogene Kurve a in Abbildung 4 liefert. Zum Vergleich ist eine von WILLIS et al. /6/ für Graphit berechnete Zustandsdichtefunktion b eingetragen, deren Struktur im Bereich von 4,5 eV bis 13,5 eV gut mit der gemessenen übereinstimmt.

Literatur

- /1/ J.J. Lander: Phys. Rev. 91 (1953) 1382
- /2/ H.C. Burger, P.H. van Cittert: Z. f. Phys. 79 (1932) 722
- /3/ M. Salmerón, A.M. Baró, J.M. Rojo: Phys. Rev. B 13 (1976) 4348
- /4/ W.N. Asaad, E.H.S. Burhop: Proc. Phys. Soc. Lond. 71 (1958) 369
- /5/ H.D. Hagstrum, G.E. Becker: Phys. Rev. B 4 (1971) 4187
- /6/ R.F. Willis, B. Fitton, G.S. Painter: Phys. Rev. B 9 (1974) 1926

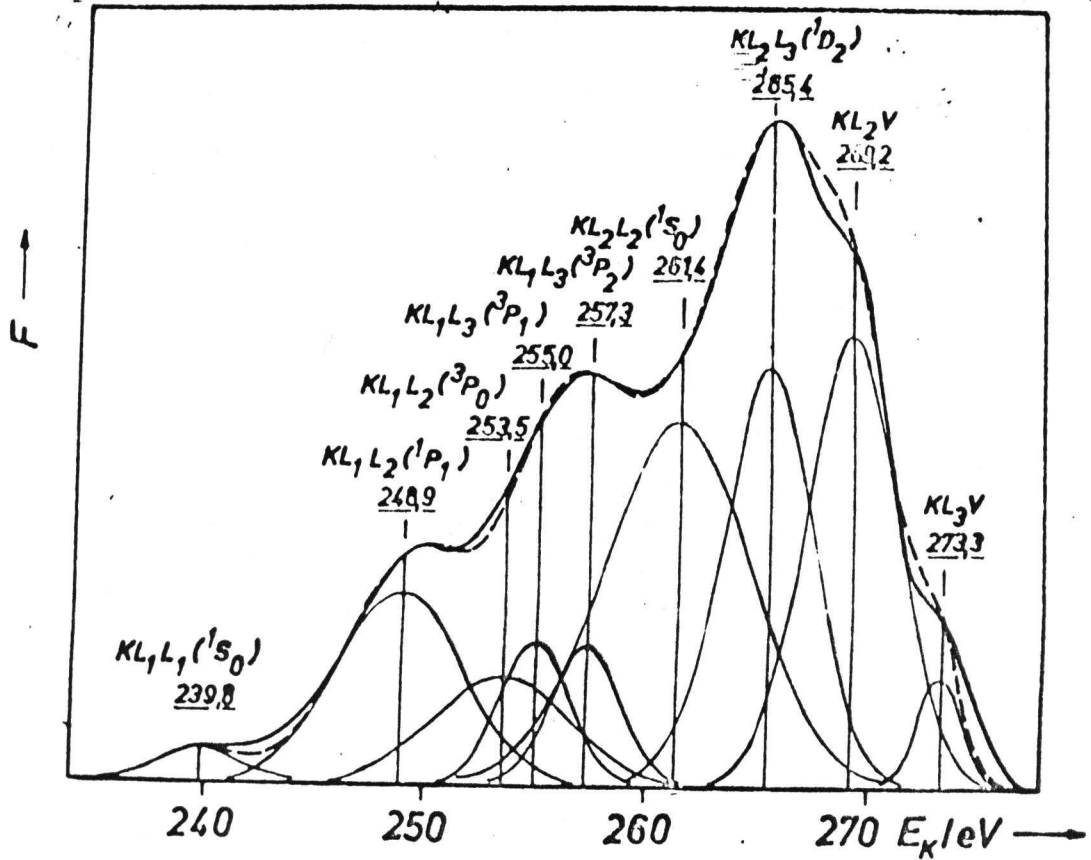


Abbildung 1

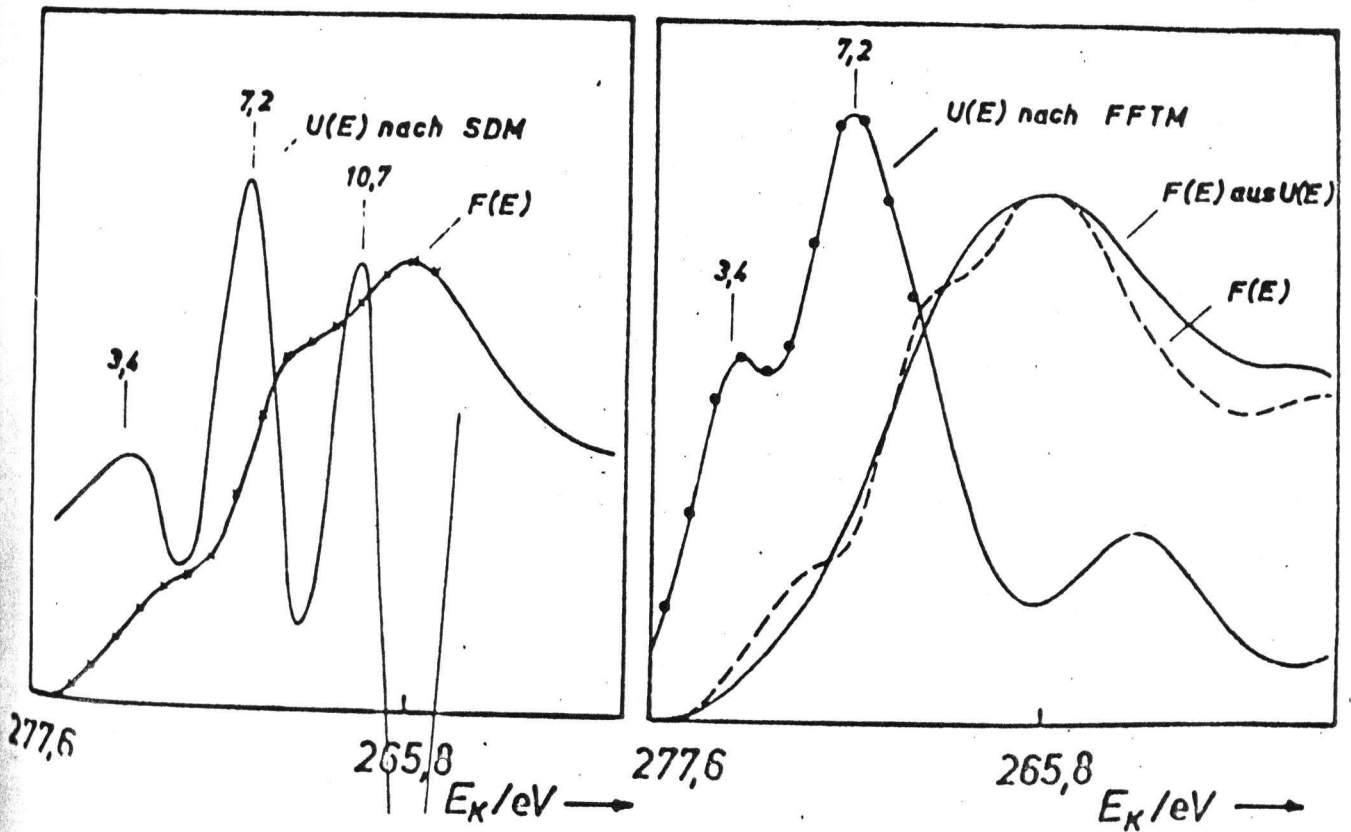


Abbildung 2

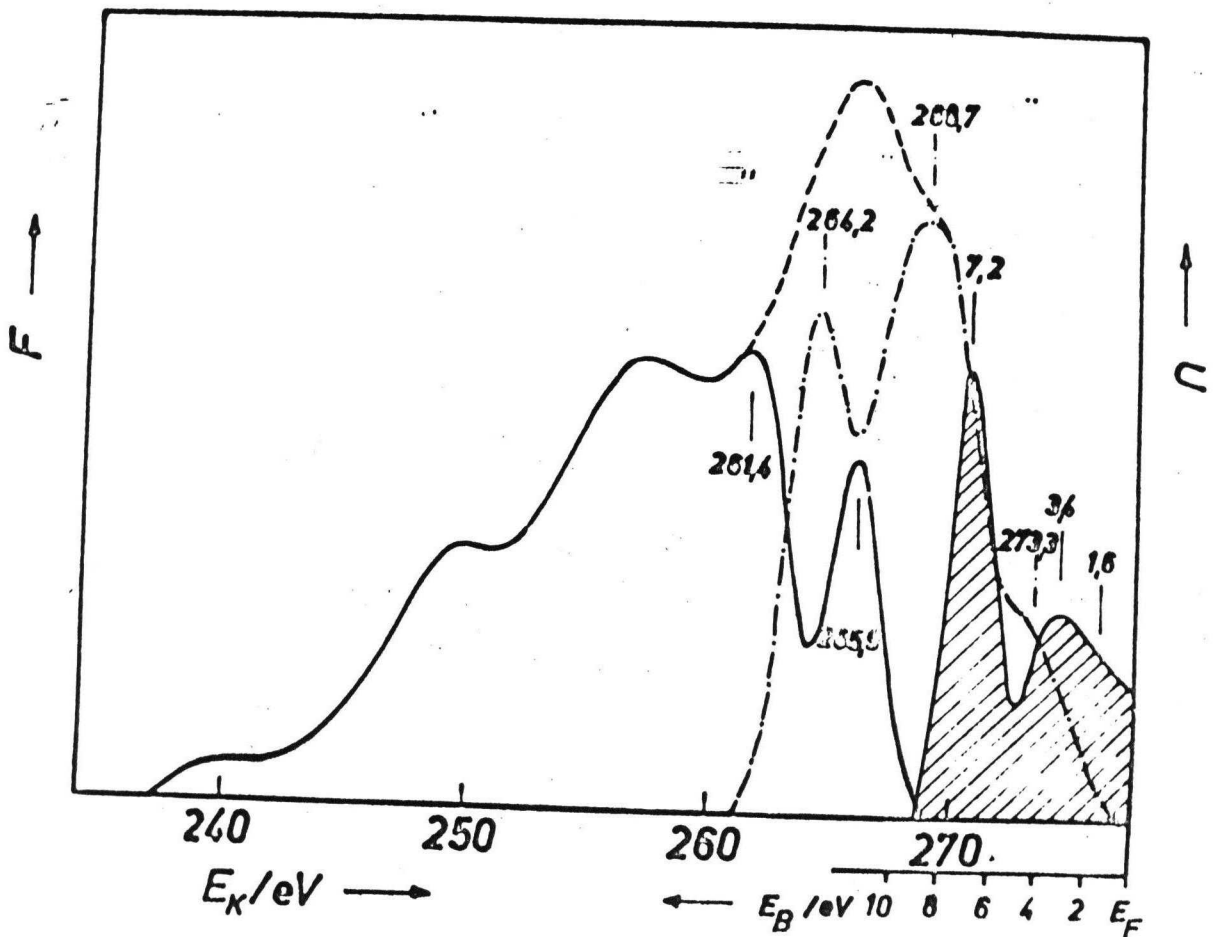


Abbildung 3

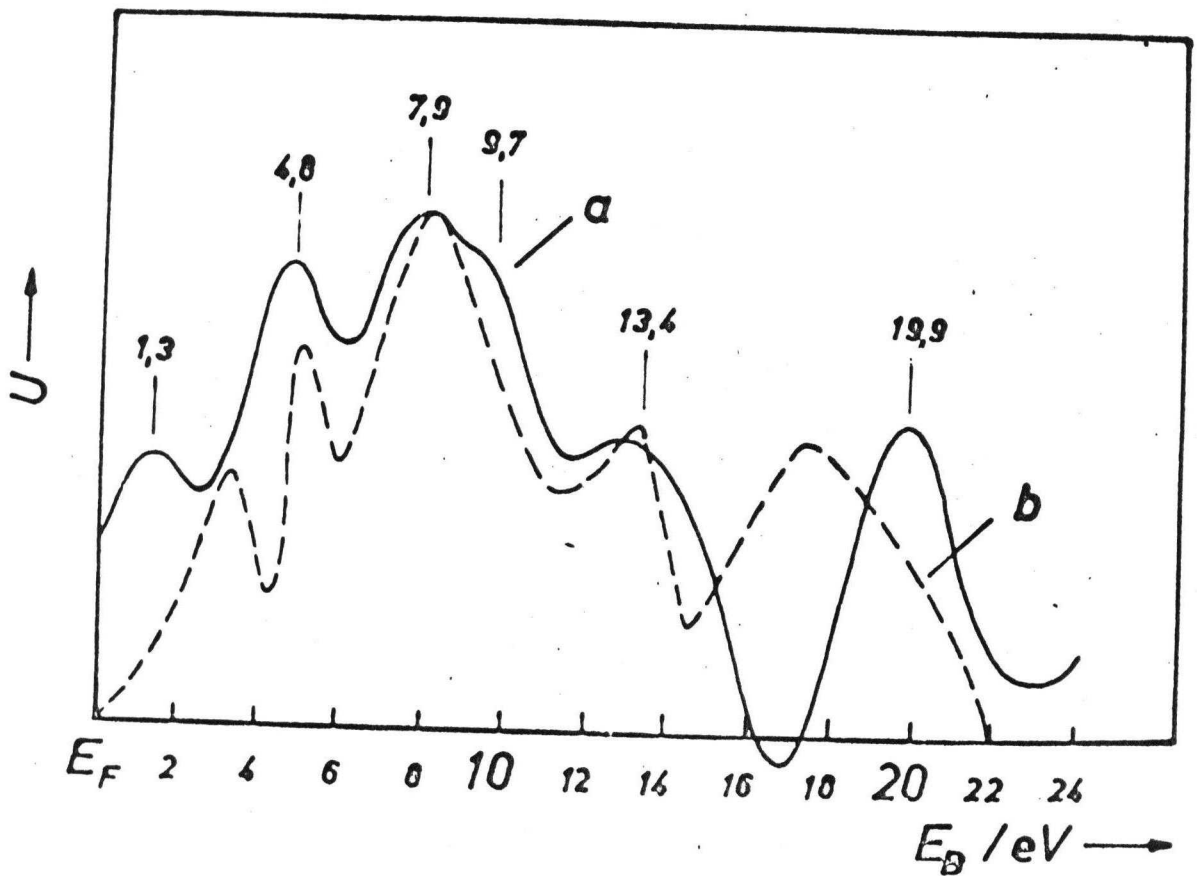


Abbildung 4

E

STRUCTURE AND BONDING OF NITROGEN ON AN IRON(111)-SURFACE

W. Arabczyk, H.-J. Müssig

Sektion Physik der Technischen Universität Dresden, Dresden, GDR

1. Introduction

There is a great number of papers which all deal with the adsorption of nitrogen on surfaces and its implantation in near-surface regions of iron. The motives are well known: on the one hand

- the dissociative adsorption of nitrogen on an iron surface is the speed determining step for the catalytic synthesis of ammonia, and on the other hand

- the high-dose nitrogen implantation is a modern method to improve the mechanical and chemical properties of iron, such as microhardness, wear resistance, and corrosion resistance.

Though the synthesis of ammonia as well as ion nitration are mastered to an optimum degree, there are till now some open problems concerning the structure and bonding of nitrogen in the near-surface region.

In papers by GRUNZE et al. /1, 2/ two molecular states of nitrogen adsorption γ and α are detected on an iron(111)-surface with the aid of photoelectron spectroscopy and high-resolution electron energy loss spectroscopy. While in its γ -state the molecule axis is vertical to the surface (end-on form), it is parallelly aligned in its α -state (side-on form), i.e. bridge-like. The bridge-like state represents a π -bonding surface complex in which both of the nitrogen atoms are in mutual interaction with the metal and in a precursor for dissociation /3/.

These observations are in correspondence with the results by /4/ which were obtained from nitrogen adsorption on polycrystalline iron films at 77 K and 90 K with the aid of thermal desorption spectrometry. With increasing degree of nitrogen coverage they found at first a desorption maximum at 200 K caused by bridge-like bonded α -nitrogen molecules. Further exposure to nitrogen resulted in a detection of the γ -state at 100 K desorption temperature indicating linearly bonded nitrogen. Moreover, there is a third molecular state of adsorption which resulted in a desorption peak at 350 K. This bonding state could be detected with XPS not yet.

ERTL and cooperators /5/ made adsorption experiments on iron(100)- and iron(111)-surfaces, and mainly quantitative differences could be stated by them. While nitrogen adsorbed at 120 K causes a desorption maximum at 160 K on the Fe(111)-surface, which may be compared with WEDLER'S α -state /4/, nitrogen desorbs off the Fe(100)-surface, already during the evacuation process. This difference may only be caused by the adsorption geometries due to orientation. The {111}-plane is the most loosely packed one, so that a bridge-like adsorption of the nitrogen molecule is the most probable one. Contrary to this, the linear bonding should dominate in the {100}-plane which is stressed by the lacking α -desorption peak.

After ammonia adsorption, GAY and cooperators /6/ detected on a Fe(111)-surface that by heating to 550 K the N(1s)-signal characteristic for dissociatively adsorbed nitrogen at 397.2 eV is reproducibly displaced to 396.8 eV. The explanation is lacking.

2. Results and discussion

Our experiments have been made with the aid of an ADES 400 photoelectron spectrometer manufactured by VACUUM GENERATORS which additionally is fitted with a 3-grid retarding field analyzer for LEED, and with a LEED-AES instrument of VARIAN having a 4-grid retarding field analyzer. (111)-oriented superpure iron specimens with orientation differences lower than 1° were available.

After having prepared in situ the clean and crystallographically undisturbed surfaces, the specimens were bombarded with N_2^+ -ions to increase the nitrogen concentration in the near-surface region and to bring about dissociative adsorption states. Maximum bombardment conditions were at 5 keV, $100 \mu A/cm^2$ for 20 minutes. Ion bombardment simultaneously resulted in an amorphization of the surface so that diffraction patterns could be observed no more. Subsequently, the specimens were heated to 770 K, and the surface states were analyzed. In Fig. 1, N(1s) core-level spectra taken with Mg K α -excitation are displayed. Immediately after nitrogen-ion bombardment the peak at 397.5 eV, drawn with dashed line, is measured, which is characteristic for dissociatively bonded nitrogen. Iron nitrides exist in the surface layer.

By heating the specimen to more than 520 K and cooling then to

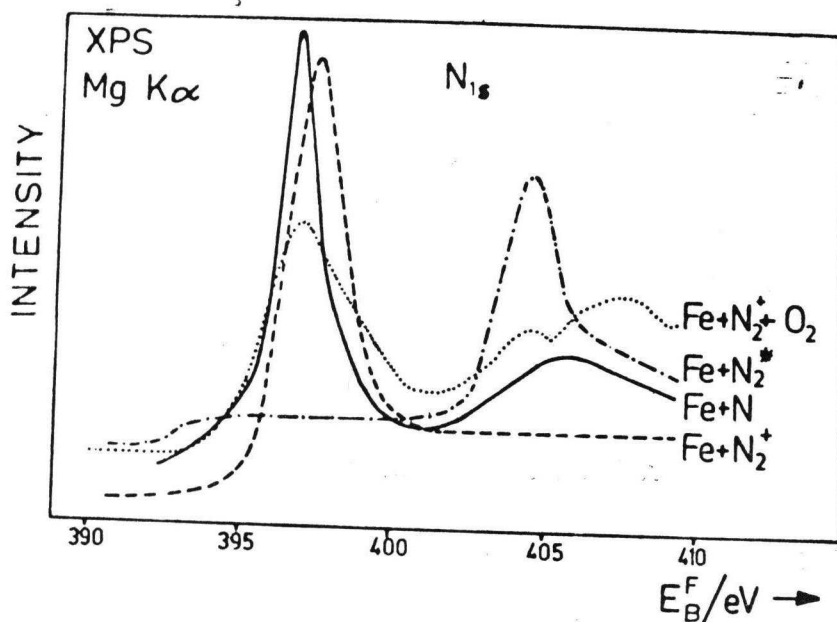
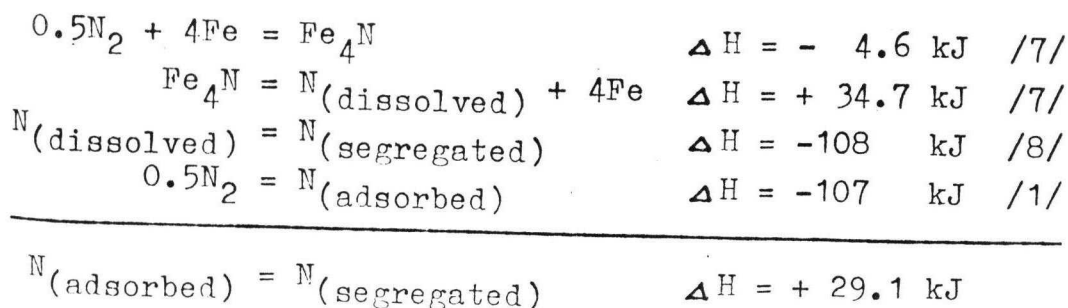


Fig. 1 N(1s) core-level spectra with Mg K α -excitation

room temperature, one can observe the peak drawn in full line which could be a part of the broad 397.5 eV band, too, and was not resolved. The peak is displaced by 0.5 eV to a binding-energy of 397.0 eV, and simultaneously its low-energy slope becomes incleaned. Tran-

sition into this bonding state requires some activating energy and is connected with an increase of the negative nitrogen charge as is indicated by peak displacement. As, due to thermal treatment, the near-surface region of the iron crystal recrystallizes and a p(1x1)-N-superstructure can be observed by LEED, it may be concluded that the increase of negative charge on the nitrogen atoms is due to a higher coordination number. For this reason, the dissociatively bonded surface nitrogen should migrate to beneath the first iron atom layer whereby its coordination number increases from three to five. From the thermodynamical point of view the existence of two kinds of atomic bonding states of surface nitrogen is plausible, too:



When the iron specimen enriched with nitrogen is carefully heated, i.e. the specimen temperature should be kept to below 370 K, at

404.5 eV a new signal is emitted. Such a binding-energy of nitrogen could not be detected at room temperature with XPS till now. According to /1/ this points out molecularly bonded nitrogen; as these authors observed peaks at 405.9 eV and 401.2 eV at a temperature of 85 K after nitrogen adsorption which they attributed to linearly bonded nitrogen molecules. It may be concluded, therefore, that the third molecular nitrogen bonding state should be very similar to a linear atom arrangement perpendicular to the surface. But the molecule is bonded much more tightly to the iron surface.

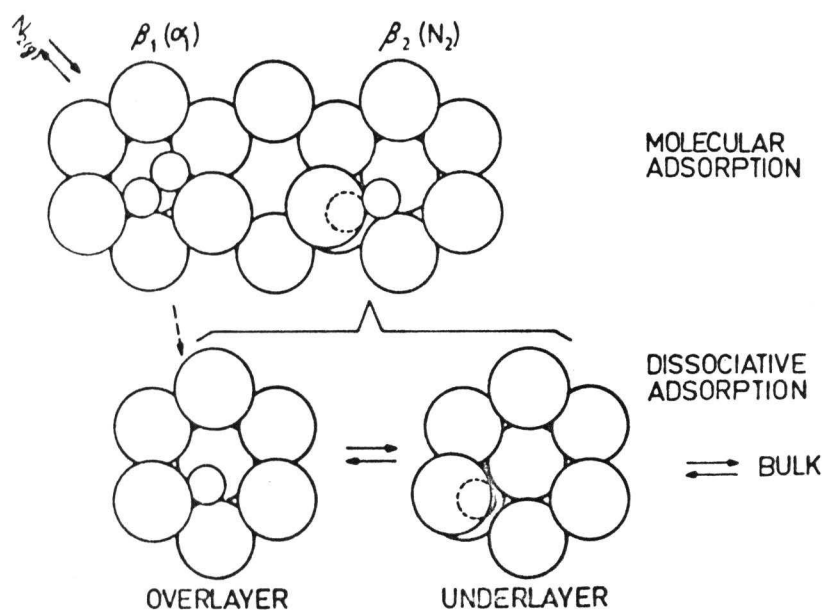


Fig. 2 is intended to demonstrate our conception on a model of the bonding geometries of nitrogen on the Fe(111)-surface. Top left there is shown a possible arrangement of nitrogen which is molecularly adsorbed in bridge-like manner at low temperatures. At temperatures of about 200 K ni-

Fig. 2 Model of the bonding geometries of nitrogen on the Fe(111)-surface

trogen desorbs off this α -state; and only with the low probability in the order of magnitude of 10^{-7} , the N_2 -molecule will dissociate on the surface so that we can ascertain atomically bonded nitrogen at room temperature (left below). When this surface state is heated to more than 520 K the nitrogen atoms will diffund into the bulk of the specimen. At first there may be an interchange of sites for dissociatively bonded surface nitrogen from its three-times coordinated site to a five-times coordinated one below the first iron atom layer. This situation is presented in Fig. 2 right below;

experimentally this situation is indicated by a N(1s) binding-energy reduced by 0.5 eV. If thermal treatment goes on this surface nitrogen may vanish from the surface nearly completely at a velocity which depends on the volume concentration and increases with temperature. Since this is an inverse process, i.e. nitrogen segregation will be observed at temperature reduction, equilibrium states will exist also between the concentrations of both the dissociatively bonded modifications of surface nitrogen and between the five-times coordinated surface nitrogen and nitrogen dissolved in the volume. This is the explanation for the observed N_2^* -state drawn in Fig. 2 top right which may arise at nitrogen segregation and reflects a high concentration of surface nitrogen. By superimposition of these two dissociative bonding states, an arrangement of nitrogen atoms is formed similar to the γ -state, with the one exception that the N_2 -dumb-bell is not perpendicular to surface but "jammed" by the first iron atom layer. This makes us to understand the higher activation energy for desorption of this molecularly bonded surface nitrogen so that its observation at room temperature becomes possible.

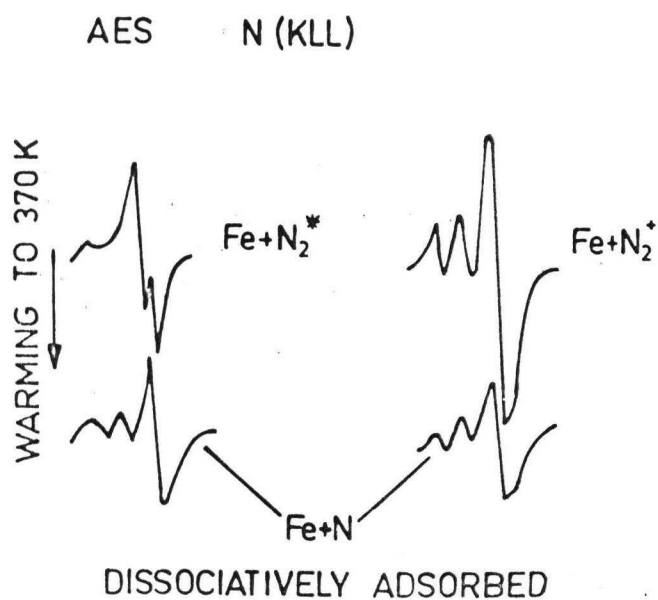


Fig. 3 N(KLL) Auger transition

Our model conceptions on the bonding states of nitrogen on the Fe(111)-surface at room temperature agree with our AES-results, too. In Fig. 3, it is shown the N(KLL)-transition, measured in differentiated form on a specimen implanted with N_2^+ ions. This is chiefly an atomlike

spectrum, i.e. the three peaks are explainable with the aid of the energetic configuration in the nitrogen atom. The high-energy slope of the $KL_{23}L_{23}$ -transition is enlarged or structured, and here the proportion of the band is perceptible because solid effects emerge. The weak structure is understood when we assume that the K shell hole localized at the nitrogen atom is completed from the nitride valence band and the Auger electron is emitted from this band, too. The spectrum right below occurs when heating the nitrated specimen to 520 K. The nitrides decompose, nitrogen diffuses into the volume, and we detect only the dissociatively bonded nitrogen on the surface. Except of the decrease in intensities, there are no significant differences. Only when the specimen enriched with nitrogen is again cooled to room temperature, clear changes in the $N(KLL)$ -spectrum becomes visible. We assume that the new structure is a proof for the fact that molecule-like bonded nitrogen must be present on the surface because it is possible to explain the peaks at 348 eV, 360 eV, 370 eV, and 376 eV by means of bands at 8 eV, 12 eV, and 23 eV below the Fermi level and an effective Coulomb interaction energy of 11 eV. The bands at 8 eV and 12 eV correspond to the He II-photoemission data measured by /1/ for γ - N_2 on Fe(111). When this surface state is slowly heated to 370 K the spectrum will occur which is shown in Fig. 3 left below. Again we detect dissociatively bonded nitrogen.

We have also tried to determine the quantity of surface nitrogen for the dissociative and for the molecular bonding state with the aid of Auger electron intensities. Without entering here into details of quantitative analysis, we obtain $\theta = 1$ and $\theta = 2$, respectively, with good accuracy so that our model stands the test under this point of view, too.

Other points which are pleading for our model are offered by the behaviour of dissociatively adsorbed nitrogen towards oxygen. In Fig. 1, the dotted curve shows the $N(1s)$ -emission changed due to oxygen adsorption. The peak at 397.0 eV has lost some intensity, while the intensity of the signal at 404.5 eV has increased. We may conclude that the atomic nitrogen has been partly displaced by oxygen from the nitrogen-iron bonding and that consequently molecule-like bonded nitrogen of the N_2^* type is formed on the

surface. The new intensity at 408 eV should already indicate NO-bonding.

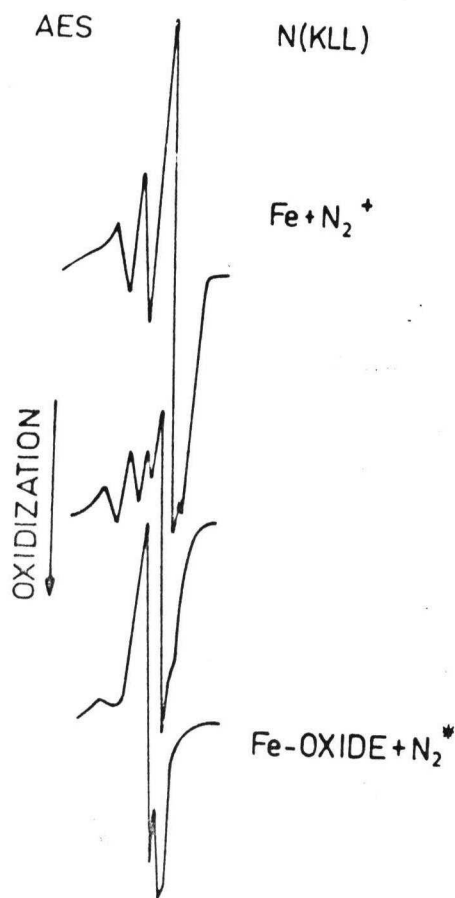


Fig. 4 Changes of the N(KLL) Auger transition by oxygen exposure

Being based on the Auger electron spectrum for dissociatively bonded nitrogen, the oxygen exposure effect changes which finally result in the spectrum for molecule-like bonded nitrogen shown in Fig. 4. The XPS result is thus confirmed by AES. In Fig. 5, photoelectron spectra are represented which have been measured with He I-excitation. The angle of incidence of UV-light towards the surface normal was 39° , and the analyzer angle was 16° . The spectrum of the clean surface showed a maximum of the partial d-states at a binding-energy of 0.7 eV. After ion nitration, the original 3d-emission has vanished, and we observe peaks at 2.2 eV and 3.0 eV. There is no maximum of the p-band at 5.4 eV, characteristic for dissociatively adsorbed nitrogen. Obviously both

of the new peaks are characteristic for the nitride phases which had been formed. They can be formed only by overlapping of the 3d- and the 2p-densities of states. The third curve shows the changes which result when oxygen adsorption takes place on the nitrated surface. Peaks occur at 2.4 eV, 3.1 eV, and 6.5 eV. Fig. 6 displays the distribution of the elements perpendicular to surface after nitration and oxidation. They are the Auger (APPH)-signals for nitrogen, oxygen, and iron in dependence on the time of sputtering. For the time being the calibration of the depth profiles has been dispensed with. Noteworthy in this measurements

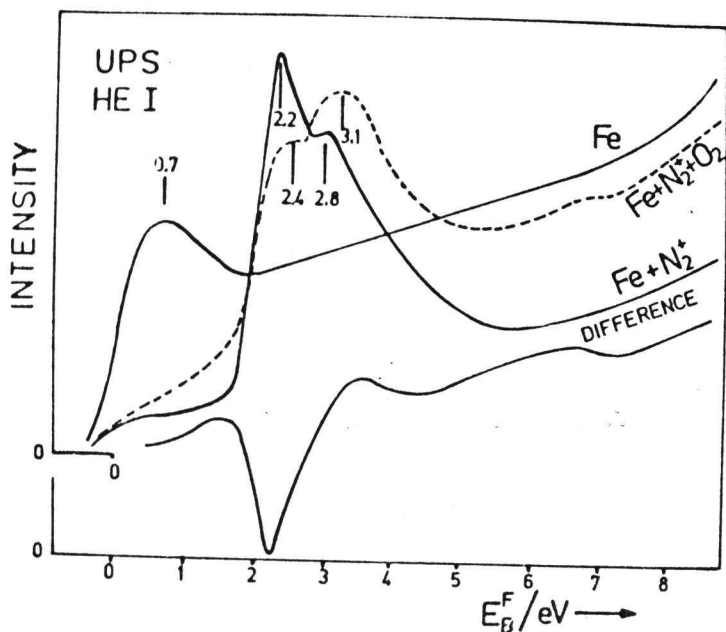


Fig. 5 Photoelectron spectra measured by He I-excitation

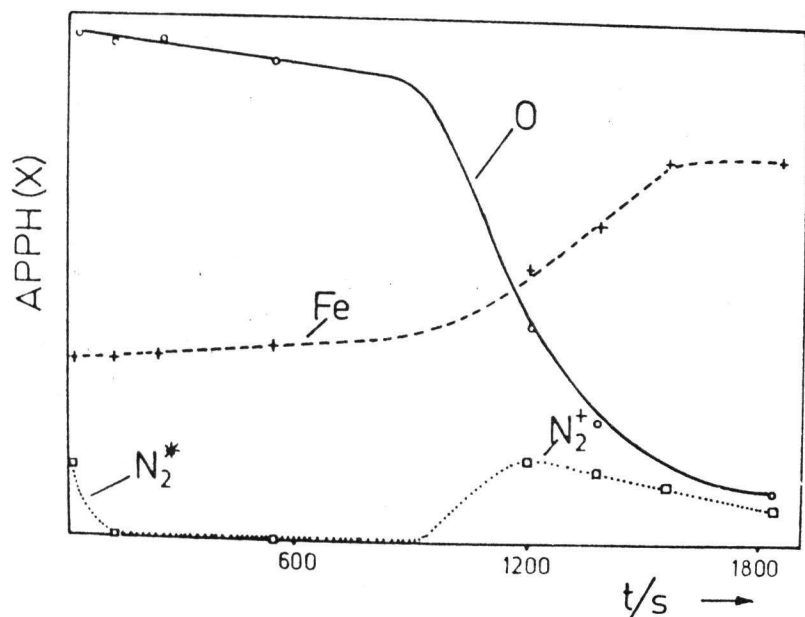


Fig. 6 Distribution of the elements perpendicular to surface after nitration and oxidation

is the curve of nitrogen concentration. We find nitrogen immediately below the surface, and that in molecule-like bonded form, followed by an oxidized region, free from nitrogen, and finally we find nitride phases. This result is in conformity with observations by /9/ who at implantation doses of more than 1.5×10^{17} N-atoms/cm², observed significant differences from a Gauss-like depth profile. These authors, too, found enrichment of weakly bonded nitrogen in the near-surface region of Fe(001)-specimens at room temperature. The most essential results from our investiga-

tions on the Fe(111)-surface are summarized and compared with results known from literature in the following table:

Z	T/K	$\Delta H/(\text{kJ/molN}_2)$	E_B/eV	References
$\gamma\text{-N}_2$	≤ 85	- 24	405.9 and 401.2	/1, 2/
$\alpha\text{-N}_2$	≤ 160	- 31	399.0	/1, 2/
N_2^*	< 350		404.5	
$\beta\text{-N}_{\text{ads.}}$		-214	397.0	/1, 2/
$\beta\text{-N}_{\text{seg.}}$		-156	397.0	
Fe_4N		- 9.2		
$\text{N}_{\text{diss.}}$		+ 58.2		

3. Conclusions

The existence of the molecule-like N_2^* is connected with a sufficiently high nitrogen concentration in the bulk of the specimen. From the measured N(1s) binding-energy of 404.5 eV, comparable with the value of 405.9 eV for $\gamma\text{-N}_2$, we conclude to a vertical arrangement of the molecule axis towards the substrate and on the participation of the molecular σ -orbitals in binding. The binding-energy, being by 1.4 eV lower, indicates that the nitrogen atoms in their N_2^* -state are more adjacent to the substrate than in their γ -state. This conclusion together with the high activating-energy for desorption resulted in the idea that one nitrogen atom should be arranged on the first iron atom layer and the other one below this first layer. Both of these adsorption sites may be occupied also independently from one another, i.e. there are two dissociative states of bonding, viz. $\beta\text{-N}_{\text{ads.}}$ and $\beta\text{-N}_{\text{seg.}}$.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the help of drs S. Kóc, V. Cháb, and J. Zemek from the Institute of Physics of Czechoslovak Academy of Sciences in the PES experiments.

4. References

- /1/ M. Grunze, M. Golze, J. Fuhler, M. Neumann and E. Schwarz,
Proceedings of the Eighth Congress of Catalysis, Berlin West
1984, IV-133
- /2/ M. Grunze, M. Golze, W. Hirschwald, H.-J. Freund, H. Pulm,
U. Seip, M. C. Tsai, G. Ertl and J. Küppers, Phys. Rev.
Letters 53 (1984) 850
- /3/ G. Ertl, S. B. Lee and M. Weiss, Surf. Sci. 114 (1982) 515
- /4/ G. Wedler, D. Borgmann and K.-P. Geuss, Surf. Sci. 47 (1975)
592
- /5/ G. Ertl, S. B. Lee and M. Weiss, Surf. Sci. 114 (1982) 527
- /6/ I. D. Gay, M. Textor, R. Mason, F. R. S. and Y. Iwasawa,
Proc. R. Soc. Lond. A. 356 (1977) 25
- /7/ G. Ertl, M. Hubert and N. Thiele, Z. Naturforsch. 34a (1979)
30
- /8/ H. J. Grabke, W. Paulitschke, G. Tauber and H. Viefhaus,
Surf. Sci. 63 (1977) 377
- /9/ J. Zemek, Le Van Phac and J. Král, to be published

F

W. Arabczyk, E. Rausche, F. Storbeck

On the underlayer and overlayer adsorption of nitrogen on low-index iron surfaces

Abstract

Investigation of the energy required for different adsorption positions are made for the (111)-, (100)-, and (110)-surfaces of iron at a cluster model with the aid of the EHT method. The calculations show that at Fe (111) mainly underlayer adsorption via an unactivated process takes place. At Fe (100) the underlayer and overlayer adsorptions are nearly equal. Transition from one adsorption to the other one requires activation energy. At Fe (110) overlayer adsorption is predominant.

Introduction

By LEIS investigations it was shown that in many cases adsorption results in reconstruction of the surface [1,2] depending on the geometric arrangement on the surface. Kinetic studies show dependence of the process velocity on the geometric structure. In the initial phase of adsorption at 680 K the ratio of sticking coefficients for nitrogen on Fe (111), (100), and (110) is 60 : 3 : 1 [3]. At low temperatures, this dependence becomes still more distinct.

Some assumptions were made on adsorption systems about insertion of the adsorbate below the uppermost layer, e. g. for

nitrogen and oxygen on titanium [4,5], nitrogen on tungsten [6], and oxygen on nickel [7].

For the adsorption of oxygen on nickel calculations about the evaluation of the adsorption energy above and below the uppermost substrate layer are available [7].

The investigation of iron-nitrogen systems shows that at Fe (110) and (111) reconstruction of the surface takes place [2,8], while nitrogen on Fe (100) is arranged in an orderly (2×2) layer [9].

In [10] an arrangement was suggested for the segregation of nitrogen in which one nitrogen atom each is located above and below the uppermost iron layer. Bindings are formed between both of the atoms which result in a new molecular-like adsorption state. For carbon on Fe (111) similar suggestions were made [11].

To make adsorption states and adsorption processes better understood, often the cluster approximation was used [12].

In this paper, we try to interpret and discuss by means of the EMT method [13] the surface reconstruction exemplified by the surfaces Fe (111), (100), and (110).

About the calculation

The EMT method was used to calculate the total energy of the clusters [13]. The advantage of their short calculation time is purchased by the disadvantage of drastic approximations making absolute statements dubious, e. g. such of binding energies and equilibrium distances. Qualitative comparison

between similar systems, however, are possible. As another simplification we used the spherical model to calculate the atomic co-ordinates; the radius of 0.055 nm of a nitrogen atom in the gaseous phase was used. This value is in good agreement with that determined by LEED measurements of 0.059 nm for adsorbed nitrogen on Fe (100) [9]. As lattice constant of iron we used $a_{\text{Fe}} = 0.2866$ nm. The reconstruction of the surface owing to the insertion of a nitrogen atom is desired to be limited on the change of the position of one single iron atom; while all other atoms should remain in their initial position. And the most important displacement takes place when the nitrogen atom and its three near iron atoms are positioned in one plane. In case the nitrogen is located below the first layer, the displacement of the iron atom is lower.

The atom positions were determined on the base of these simplifying assumptions for the (111)-, (100)-, and (110)-surfaces of iron, and this for nitrogen above (N^{O}) and below (N^{U}) the uppermost layer as well as for the state of maximum reconstruction ($\text{N}^{\text{*}}$) (Tables 1 to 3). The relevant positions of the movable iron atom are characterized by the designations Fe^{O} , Fe^{U} , and $\text{Fe}^{\text{*}}$.

The number of iron atoms taken into consideration for cluster calculation is determined by the relevant geometry and amounts to 14 for (111), 13 for (100), and 11 for (110).

Results and discussion

In any case we calculated the amount of energy which is necessary to deform the surface in presence of nitrogen and without nitrogen (Table 4). The designations are similar to those in Figure 1 where the course of the potential curve for the adsorption of N above the non-reconstructed uppermost iron layer (curve 1) and below the hypothetically reconstructed one (curve 2) as well as for the reconstruction of the iron surface (curve 3) are schematically shown. The arrows mark the equilibrium positions (N^O , Fe^O , N^u , Fe^u) and the maximum reconstructed surfaces (N^* , Fe^*). The adsorption of an atom of the surface is an unactivated process. For transition from state N^O to state N^u it has to be taken into account the reconstruction energy required for the iron atom and the interaction energy between nitrogen and iron. Considering the case where no electronic interaction takes place between substrate and adsorbed atom (approximately realized by rare gases), the activation energy E_x^* were equal to the energy necessary to displace an iron atom on the surface (E_{Fe}^*). Taking into consideration the interactions, the activation energy (E_N^*) will be reduced.

In Table 4 the calculated values for three surfaces and for the geometries N^O , N^u , and N^* given in Tables 1 to 3 are listed. Figure 2 is a graphical representation of these results.

The reconstruction energies in the iron cluster for the (111)- and (100)-surfaces are approximately equal and amount to about

one third of the reconstruction energy for the surface most densely packed with atoms (110). From Table 4 b it is seen that on the (111)-surface the underlayer adsorption energy is clearly prevailing. On the (100)-surface the overlayer and underlayer adsorption energies hardly differ, and the underlayer adsorption energy being more favourable. On the (110)-surface overlayer adsorption should be expected. These results seem to be plausible since the packing density increases from the surfaces of (111) via (100) towards (110). Obviously, on the surface of dense packing the necessary reconstruction energy is predominating over the energy obtained by the coordinate number increasing from 3 to 4.

On the (111)-surface the transition from overlayer to underlayer adsorption proceeds without any activation energy, while on the (100)-surface activation energy is necessary. On the (110)-surface the necessary activation energy is by about ten times higher than that on the (100)-surface.

REFERENCES

- 1 P. A. Dowben, M. Grunze, R. G. Jones, Surf. Sci. 109 (1981) L 519
- 2 F. Bozsa, G. Ertl, M. Grunze, M. Weiss, J. Catal. 49 (1977) 18
- 3 F. Bozso, G. Ertl, M. Weiss, J. Catal. 50 (1977) 519
- 4 H. D. Shih, F. Jona, Surf. Sci. 60 (1976) 445
- 5 M. J. Pellin, C. E. Young, D. M. Gruen, Y. Aratono, A. B. Dewald, Surf. Sci. 151 (1985) 477
- 6 C. Somerton, D. A. King, Surf. Sci. 89 (1979) 402
- 7 B. Chakraborty, S. Holloway, J. K. Nørskov, Surf. Sci. 152/153 (1985) 660
- 8 W. Arabczyk, Thesis, TU Dresden 1986
- 9 R. Imbihl, R. J. Behm, G. Ertl, Surf. Sci. 123 (1982) 129
- 10 W. Arabczyk, H.-J. Missig, Vakuum, to be published
- 11 W. Arabczyk, H.-J. Missig, Acta Universitatis Wratislaviensis, to be published
- 12 H. Adachi, M. Tsukada, I. Yasumori, M. Onchi, Surf. Sci. 119 (1982) 10
- 13 R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39 (1963) 1397

Table 1

Co-ordinates for Fe and Fe-N clusters for (111) surface

atom	x/nm	y/nm	z/nm
H ^O	-0.1786	0.0446	0.0021
H [*]	-0.0958	0.0242	-0.0557
H ^u	-0.0793	0.0127	-0.0881
Fe ^O	0.0000	0.0000	0.0000
Fe [*]	0.0502	0.0290	0.0479
Fe ^u	0.0420	0.0243	0.0431
Fe ₂	0.0000	0.2340	-0.0827
Fe ₃	0.2027	-0.1170	-0.0827
Fe ₄	-0.2027	-0.1170	-0.0827
Fe ₅	0.0000	0.0000	-0.2482
Fe ₆	0.0000	-0.2340	-0.1655
Fe ₇	-0.2027	0.1170	-0.1655
Fe ₈	0.2027	0.1170	-0.1655
Fe ₉	0.4053	0.0000	0.0000
Fe ₁₀	-0.4053	0.0000	0.0000
Fe ₁₁	0.2027	0.3510	0.0000
Fe ₁₂	-0.2027	-0.3510	0.0000
Fe ₁₃	-0.2027	0.3510	0.0000
Fe ₁₄	0.2027	-0.3510	0.0000

Table 2

Co-ordinates for Fe and Fe-N clusters for (100) surface

atom	x/nm	y/nm	z/nm
N ^o	-0.1433	-0.1433	0.0408
N [*]	-0.1097	-0.0243	-0.0137
N ^u	-0.1121	0.0000	-0.0405
Fe ^o	0.0000	0.0000	0.0000
Fe [*]	0.0465	0.0300	0.0552
Fe ^u	0.0434	0.0182	0.0464
Fe ₂	0.2866	0.0000	0.0000
Fe ₃	-0.2866	0.0000	0.0000
Fe ₄	0.0000	0.2866	0.0000
Fe ₅	0.0000	-0.2866	0.0000
Fe ₆	0.2866	0.2866	0.0000
Fe ₇	-0.2866	-0.2866	0.0000
Fe ₈	-0.2866	0.2866	0.0000
Fe ₉	0.2866	-0.2866	0.0000
Fe ₁₀	0.1433	0.1433	-0.1433
Fe ₁₁	-0.1433	-0.1433	-0.1433
Fe ₁₂	0.1433	-0.1433	-0.1433
Fe ₁₃	-0.1433	0.1433	-0.1433

Table 3

Co-ordinates for Fe and Fe-N clusters for (110) surface

atom	x/nm	y/nm	z/nm
N ⁰	-0.0507	-0.1433	0.1039
N [*]	-0.0319	-0.1168	0.0473
N ^u	-0.0286	-0.1121	0.0286
Fe ⁰	0.0000	0.0000	0.0000
Fe [*]	0.0000	0.0487	-0.1077
Fe ^u	0.0000	0.0258	-0.0820
Fe ₂	0.2027	0.1433	0.0000
Fe ₃	-0.2027	0.1433	0.0000
Fe ₄	0.2027	-0.1433	0.0000
Fe ₅	0.2027	-0.1433	0.0000
Fe ₆	0.2027	0.0000	0.2027
Fe ₇	0.0000	0.1433	0.2027
Fe ₈	-0.2027	0.0000	0.2027
Fe ₉	0.0000	-0.1433	0.2027
Fe ₁₀	0.0000	0.2866	0.0000
Fe ₁₁	0.0000	-0.2866	0.0000

Table 4 a

Energies in the Fe cluster (without nitrogen)

	(111)	(100)	(110)
total energy/eV			
state o	-985.126	-915.072	-774.598
state *	-985.048	-915.016	-774.402
state u	-985.047	-915.019	-774.442
activation energy/eV			
E_{Fe}^*	+0.078	+0.056	+0.196
E_{Fe}^u	+0.079	+0.053	+0.156

Table 4 b

Energies in the Fe-N cluster

	(111)	(100)	(110)
total energy/eV			
state o	-1029.184	-959.157	-818.748
state *	-1029.188	-959.133	-818.493
State u	-1029.232	-959.163	-818.559
activation energy/eV			
E_N^*	-0.004	+0.024	+0.255
E_N^u	-0.048	-0.006	+0.189

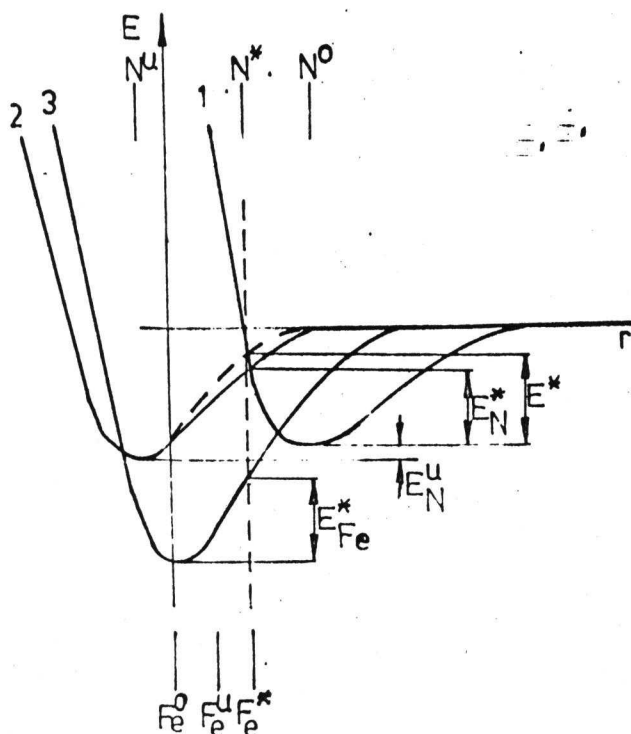


Figure 1

Scheme of potential-energy curves for adsorption of nitrogen above the non-reconstructed (curve 1) uppermost iron layer and below the hypothetically reconstructed one (curve 2) as well as for reconstruction of the iron surface

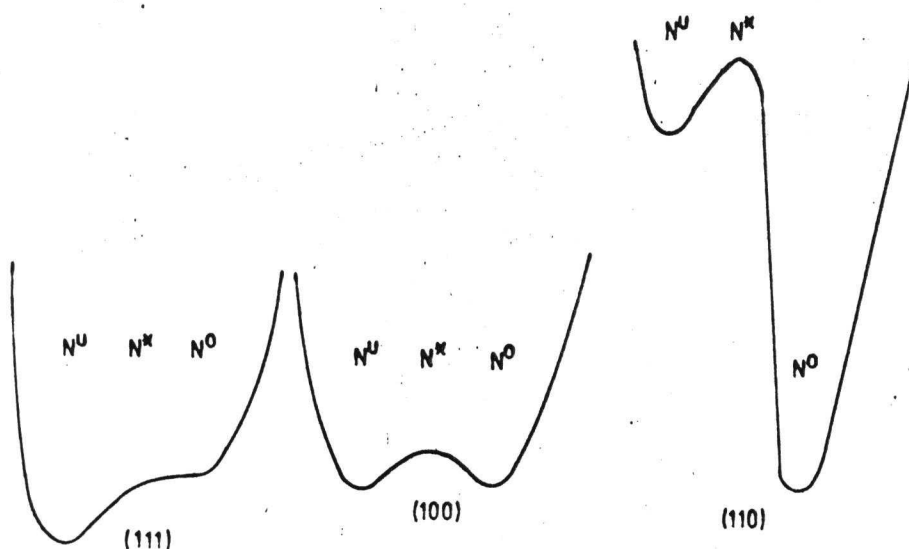


Figure 2

Schematic diagram of adsorption of nitrogen on Fe (111), (100), and (110)

G

SEGREGATION PROPERTIES OF PHOSPHORUS ON AN IRON(111) SURFACE

W. Arabczyk, Technical University of Szczecin, Institute of Chemical Technology, Szczecin, 70-322 Pulaskiego 10, Poland
T. Baumann, H. J. Müssig, F. Storbeck, Technical University of Dresden, Section of Physics, Mommsenstrasse 13, DDR, 8027 Dresden

H.P. Streubel, Karl-Marx-University of Leipzig, Section of Chemics, 7010 Leipzig, Talstraße 35, GDR.

ABSTRACT

The segregation properties of phosphorus on an iron(111) surface for two different bulk concentrations were studied by means of XPS, AES, LEED, and SEM.

Characteristic for a surface rich in phosphorus is the formation of a Fe_xP layer with phosphorus clusters segregated above this layer.

At low phosphorus concentrations an equilibrium is obtained between these phosphorus atoms on the surface and in the dislocations.

1. INTRODUCTION

Today, surface must meet high cleanliness requirements, and so the influence of contaminations, either at grain boundaries or on the surface of the solid, is of high importance. Consequently, high scientific interest results from this fact which arises, too, from the correlation between the presence of such contamination and processes such as gas/metal reactions, corrosion, chemisorption, heterogeneous catalysis, and other /1 - 6/. The examination of such processes, however, needs ultra-high vacuum conditions so that the experimental conditions differ from the real ones.

In case of phosphorus as contaminating element, the correlation

between segregated phosphorus and the mechanical properties of the substrate material has to be taken into consideration. The influence of the segregated phosphorus on these mechanical properties as well as the chemical state of the segregated phosphorus are dependent on the relevant concentration of phosphorus /7 - 8/. Grabke /9/ reports that with increasing grain boundary concentration of phosphorus the ratio of the intercrystalline fracture rises. Phosphorus, consequently, reduces the grain boundary cohesion and has an embrittling effect on the material.

There are but a few studies on the electron structure of phosphorus on metal surfaces or on phosphorus-metal compounds. There are studies of various substrate materials such as copper /10/, nickel /11/, or iron /12 - 17/. Just for the problem of corrosion protection, iron as substrate material plays a great part with the presence of phosphorus being of certain influence. There are a number of iron-phosphorus compounds of various compositions. Besides the known compounds such as Fe_4P , Fe_2P , and FeP_2 , Fe_3P and FeP are known as the most stable compounds. In this paper, we inform on experimental results obtained from phosphorus segregation on an iron(111) surface. The Auger electron spectroscopy (AES) and the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used for the determination of the chemical surface composition and the local density of states and for the analysis of the binding energies, respectively.

2. EXPERIMENTAL

The AES experiments were carried out with the aid of a commercial ultrahigh vacuum system, the VARIAN-240. It comprises a retarding field analyzer (RFA) with 4 grids. The electron spectra were taken in differentiated form $dn(E) / dE$ (differentiation by means of lock-in technique). The primary electron energy was $E_p = 2\,500\text{ eV}$ and the current density $i_p = 10\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$. A VG ESCA 3 apparatus was used for the XPS measurements. All

spectra were obtained with a concentric hemispherical (150°) analyzer (CHA). For excitation of photoemission we used non-monochromatized AlK α radiation (1486.6 eV). For energy calibration the gold 3d-level was used as reference. The phosphorus 2p level was used for evaluation. The Fe 2p $_{3/2}$ level was used for reference (binding energy $E_B = 706.9$ eV). A computer of the PTP 8 type was used for measurement and treatment of the spectra.

Both the apparatuses had a basic working pressure of 10^{-8} Pa. After insertion, the specimen was subject to a cleaning procedure described in detail in /18/; it comprised cycles of Ar $^{+}$ ion bombardment at 3 keV and $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ as well as subsequent heating.

For the experiment we used an iron(111) monocrystal (dia = 5 mm, d = 0.4 mm) the surfaces of which had been treated so that on a surface with homogeneous phosphorus distribution of low concentration studies were possible as well as on another one having a comparably high phosphorus concentration. The high-concentration surface was obtained by cleaning the iron specimen at first with the aid of a flowing hydrogen atmosphere at a temperature of 720 K. The specimen was subsequently enriched with phosphorus by reaction between iron and phosphorus hydride (PH $_3$) obtained by combustion of phosphorus in a hydrogen atmosphere. This reaction lasted for 120 minutes at a temperature of 720 K and at atmospheric pressure. This preparation resulted in the formation of a phosphorus - iron compound of the Fe $_x$ P form on both the surfaces of the specimen as a thin layer. One side of the sample was then mechanically polished removing so the enriched phosphorus layer and obtaining a relatively homogeneous phosphorus distribution of low concentration.

3. RESULTS

After preparation, the specimen was heated to 970 K in the UHV system. This thermal treatment causes decomposition of the

Fe_xP compound in the bulk, and this procedure did not cease before the surface layer was decomposed completely. On this side of the specimen surface a near-surface range saturated with phosphorus was obtained. By means of concentration calculation as to Hofmann /19/ at a polycrystalline specimen, we were able to determine the phosphorus concentration to be 0.73 wt%. In this connection it should be pointed out that, due to the concentration gradient, there is no ideal thorough mixture but only an approximately homogeneous one. Since the equilibrium is established at high temperature, the following cooling process causes segregation and oversaturation with phosphorus of the specimen surface. Owing to this enrichment in phosphorus, the $\text{APPH(P)} / \text{APPH(Fe)}$ ratio increases to infinity; and this can be explained by the formation of a pure phosphorus phase. Line shape changes of the $\text{P-L}_{23}\text{VV}$ Auger transition for several phosphorus modifications we shown in Figure 1.

Determination of the energy position of the Auger transitions observed by us should take into consideration that phosphorus is an insulator so that there are changes in the position of the extreme values of the phosphorus L_{23}VV Auger peak due to charging effects. In our case an excitation voltage of 600 V was chosen. Contrary to this, the position of the Auger peak of iron remains stable. And we are allowed to conclude that there must exist two differing phases:

- compact phosphorus as insulator, and
- a phosphorus - iron compound of the Fe_xP type.

The charging effect is compensated when the excitation voltage is chosen in such a manner that the of the secondary electrons current is equal to that of the primary. Consideration of the line shapes will explain below the bonding states conditions between phosphorus and iron. In Figure 1 the line shapes of phosphorus (L_{23}VV)-Auger transition for various chemical states are shown. The structure for the Fe_3P compound has been taken

from literature /20/. The Figure shows that the line shapes of Fe_3P and $\text{p}(1\times 1)\text{-P}$ structure are similar. At both the surface states, the maxima are located at the same energy. If we compare these spectra with that of P_n clusters formed on the iron surface (Fe-P_n) - which is a phosphorus-phosphorus-compound, too, and where an interaction exists between phosphorus and iron - the difference in line shape becomes obvious. A maximum evolves at a position of the Auger electrons being by 9 eV displaced towards lower kinetic energy. This shift is equal to a higher binding energy, i.e. the effective charge transition from iron to phosphorus for the Fe-P_n state is reduced as compared with the chemisorbed Fe-P state indicating a reduced interaction between phosphorus and iron.

On the other hand, we see a rather broad minimum in the Auger spectrum of the Fe-P_n state, and on the high-energy slope of this minimum a shoulder being in agreement with the minimum of the Fe-P chemisorption state from the energy point of view. There cannot be clearly explained whether this is characteristic for the Fe-P_n state or whether this indicates on the presence of the Fe-P state yet.

Considering finally the Auger signal of compact phosphorus on a formed Fe_xP layer, plotted in Figure 1, we can state another maximum at lower kinetic energy which is connected with a higher binding energy. From the structure of the signal we may perhaps conclude on the simultaneous presence of phosphorus, Fe-P_n and Fe_xP .

From experiments for adsorption it is known that at differing adsorption states the interaction between adsorpt an substrate differs and that consequently also different energies of bond exist.

Brundle /21/ studied the adsorption of molecules from the gaseous phase and obtained from UPS experiments spectra shown in Figure 2. He attains a standard model of bonding states of

molecules on metals. Starting from the gaseous-phase spectrum (a) of the molecule the curve (b) is obtained at adsorption of a condensed molecular phase on metal for which a widening of the discrete level from the gaseous phase spectrum occurs. The situation regarding energy remains unchanged. Due to the more intensive interaction between substrate and adsorpt, i.e. the adsorption of the molecule, levels at lower binding energies are formed (c). Curve (d) corresponds to the state of the metal plus dissociated molecule at which only a broad level of the adsorpt occurs and, on the other hand, the substrate level is changed (dashed line in Figure 2). This may result from the charge transition from metal to the atomically chemisorbed element.

For the chemical state of the adsorbed element on the metal it is irrelevant whether it results from adsorption or from segregation. This is confirmation of our experiments according to which maxima occur in the energy distribution at higher binding energies at the transition from the chemisorbed phase (Fe-P) to the condensed one (P_n on Fe). This is also in agreement with the results plotted in Figure 1.

The process of Fe_xP formation at simultaneous formation of phosphorus clusters was studied with the scanning electron microscope (SEM); the result is shown in Figure 3. The phosphorus islands deposited on the Fe_xP compound are easily seen which further will form a thick phosphorus layer.

Below, the hitherto attained results will be supplemented by experiments performed by X-ray excited electron spectroscopy on an iron(111) surface rich in phosphorus. In Figure 4 the line shape of the P 2p emission is represented. After application of a peak synthesis program we obtained two peaks having an energy difference of $\Delta E = 0.9$ eV. The two differing states bonding with the binding energies of 128.0 eV and 128.9 eV are allocated by us to the states of a Fe_xP compound and a

phosphorus - phosphorus bond in the form of phosphorus clusters, resp. Taking into consideration the iron $2p_{3/2}$ reference level, the comparison with the values obtained by Egeert and Pan.-ner /22/ reveals good agreement for Fe_xP . For compact phosphorus, the available binding energies are found at somewhat higher values (e.g. 130.1 eV in /23/). This fact indicates that the bonding state obtained by us does not yet represent compact phosphorus but only phosphorus clusters which are still in interaction with iron atoms.

By line shape analysis of the iron $2p_{3/2}$ emission we clearly find widening of the peak as compared with the state of a clean surface; so we may suggest an iron - phosphorus compound of the Fe_xP type (cp. Figure 5).

From the thermodynamical point of view we estimate that the fact that - owing to the segregation of phosphorus - a compact phase of phosphorus is formed on the iron surface, does not comply with our expectations.

To explain these results we refer to the reaction scheme and relevant reaction enthalpies shown in Figure 6.

When low concentrations of phosphorus exist in the bulk of the specimen, a stable P structure with a degree of surface coverage of $\theta_p = 1$ is formed in the temperature range 670 K to 870 K due to segregation of phosphorus. Regarding the running reaction of P in $\alpha\text{-Fe} + P_{\text{in } \alpha\text{Fe}} \rightarrow \text{Fe-P}$ with the reaction enthalpy of $H = -75 \text{ kJ/mole}$ /23/ it has to be taken into consideration that the enthalpy difference between compact FeP and chemisorbed Fe-P is about -37 kJ/mole being in good agreement with the values given in /24/ for chemisorbed sulphur and sulphides.

In specimens with high phosphorus concentrations in the bulk the process of phosphorus segregation can be observed already at lower temperatures where finally a state with a degree of coverage of $\theta_p \gg 1$ is formed.

The surface state produced due to this segregation can also be attained by adsorption of oxygen on an iron(111) surface which preliminarily was covered with phosphorus.

It can be assumed that two phosphorus atoms exist side by side on the iron surface analogous to non-dissociative chemisorption of P_2 -molecules. We have already observed such states with the segregation of carbon /25/ and nitrogen /26/.

The discussed results always refer to an oversaturated phosphorus phase on the iron(111) surface. Let us now consider the segregation properties at low phosphorus concentration. In agreement with /11/, initial segregation of phosphorus and sulphur occurs simultaneously (compare the path of the curves in Figure 7).

By calculations for segregation kinetics based on Luckman /27/, the relevant specimen concentrations were determined for $c_S = 12$ ppm and $c_P = 40$ ppm. When examining the curve over time of these simultaneous phosphorus and sulphur segregations, the complete coverage with sulphur is finally attained. This fact is to be attributed to the higher surface activity of sulphur resulting in a higher segregation enthalpy. The curve represented in Figure 7 was obtained at a temperature of 970 K. From this Figure can be seen that there exists a still measurable phosphorus signal in spite of sulphur saturation, and that this phosphorus signal decreases later on. Due to the lower surface activity the phosphorus diffusion into the bulk of the specimen is relatively slow. I. e. the signals on the one hand result from the $p(1 \times 1)$ -S structure and on the other one also still from the phosphorus atoms in deeper but still near-surface atom layers. This process of displacement of the phosphorus atoms by the sulphur atoms is described in detail in /28/.

For completion let us choose another representation of phosphorus and sulphur segregation in Figure 8. In their state of saturation both the elements form on an iron(111) surface a $p(1 \times 1)$ -P₂S structure which has the same lateral periodicity as the substrate atoms. By means of LEED, this $p(1 \times 1)$ structure can

be detected on the specimens covered either with phosphorus or sulphur alone or with a mixture of the two elements. In the latter case we have $\theta_p + \theta_s = 1$.

From Figure 8 we can see, too, that independent on the coverage of the iron surface with phosphorus or sulphur, the APPH-value of iron (47 eV) Auger signals remains relatively constant. This means that the sulphur and phosphorus atoms contribute in common to the constant degree of coverage of $\theta = 1$, because the occurring damping effects for the substrate signal are independent on both the atomic species. The experimentally obtained values resulted in a ratio of 1.4 for $\text{APPH(P)}_{\theta=1} / \text{APPH(S)}_{\theta=1}$, while the calculations by Uhlmann /29/ yield the value of 1.25.

Experiments for the time dependent segregation properties at differing temperatures yield results which are shown in Figure 9. They refer to a specimen of low phosphorus concentration. From the relevant curve for sulphur we see that after an initial rise, the values join a plateau which has no concern with the saturation coverage of sulphur designated by the degree of coverage $\theta_s = 1$. Only at much higher Temperatures this plateau is followed by a steep slope of the surface concentration with sulphur which results in the saturation coverage and a Fe(111) p(1x;)-S structure is connected with it. The shown curves can be explained by the diffusion mechanisms.

At low temperatures, the diffusion via dislocations is the prevailing mechanism. This process results in the saturation of all the dislocations and defects in near-surface regions and thus in the equilibrium state of the sulphur atoms in dislocations and on the surface. This applies analogously to phosphorus atoms being reflected by the plateau-like curve. At these Temperatures, the segregation process via the crystal is still very slow. With rising temperature, however, phosphorus dissolves in the dislocations so that the surface concentration of phosphorus decreases.

The equilibrium states between phosphorus on the surface and

in the dislocations are, however, dependent on temperature. At high temperatures, the phosphorus concentration decreases on the surface in dependence on temperature, when the new equilibrium state is established.

As compared with phosphorus, sulphur has the higher surface activity and consequently the higher segregation enthalpy. In case of sulphur, an equilibrium state is established at higher temperatures; and migration of atoms from the surface towards the dislocations is insignificant as compared with surface concentration and does not change the course of the plateau. Only at still higher temperatures, diffusion begins and results in the saturation of the surface.

4. CONCLUSION

The segregation properties of phosphorus on an iron (111) surface were studied by means of AES, LEED, XPS, and SEM.

The segregation of phosphorus up to $\Theta_P = 1$ surface coverage as well as at oversaturation of the surface was studied. At low phosphorus concentrations segregation is not exclusively a supplanting one.

Equilibrium states on the surface between the phosphorus atoms present there and phosphorus atoms in the dislocations are established.

With rising temperature the phosphorus concentration on the surface decreases since for the establishment of equilibrium in this case a lower surface coverage is sufficient.

Then the surface is oversaturated with phosphorus, a Fe_xP layer is formed simultaneously with an cluster formation of phosphorus - phosphorus bond. This process can be continued in dependence on concentration until a true phosphorus phase is obtained.

5. REFERENCES

- 1 G. Ertl, *Angew. Chem.* 88 (1976) 423.
- 2 T. Matsuyama, H. Suto, *Trans. Japan Inst. Metals* 20 (1980) 44.
- 3 H. Hünzel, L. Stratmann, H. Keller, H.J. Grabke, *Acta metall.* 33 (1985) 659.
- 4 E.D. Hondros, M.P. Seah, *Scripta Metal.* 6(1972)1007.
- 5 G. Panzner, B. Egert, *Surface Sci.* 144 (1984) 651.
- 6 K. Yoshihara, K. Nii, *Trans. Japan Inst. Metals* 24 (1983) 809.
- 7 M. Oku, S. Suzuki, K. Abiko, H. Kimura, K. Hirokawa
J. *Electron Spectrosc. Related Phenomena* 34 (1984) 55.
- 8 M. Hashimoto, *Acta metall.* 32 (1984) 13.
- 9 H.J. Grabke, *steel research* 57 (1986) 178.
- 10 S. Ferrer, A.M. Baro, R.M. Rojo, *Surface Sci.* 72 (1978) 165.
- 11 M.B. Ivanow, *Powerchnost* 8 (1982) 106.
- 12 C.A. Shell, J.C. Riviere, *Surface Sci.* 40 (1973) 149.
- 13 E.A. Davis, *J. Phys. Soc. Japan* 49 (1980) A 1139.
- 14 S. Wakayama, *Acta metall.* 32 (1984) 13.
- 15 K. Yoshihara, M. Kurahashi, K. Nii,
Trans. Japan Inst. Metals 21 (1980) 425.
- 16 H. Viefhaus, R. Möller, H. Erhard, H.J. Grabke
Scripta Metal. 17 (1983) 165.
- 17 H.J. Grabke, J. Küpper, M. Hahn, K. Bohnenkamp
Fresenius Z. Anal. Chem. 319 (1984) 597.
- 18 W. Arabczyk, H.J. Müssig, *Thesis TU Dresden* (1977).
- 19 H.P. Hofmann, *Thesis TU Berlin (W)* (1969).
- 20 M. Oku, S. Suzuki, K. Abiko, H. Kimura, K. Hirokawa
J. *Electron Spectrosc. Related Phenomena* 32 (1983) 313.
- 21 C.R. Brundle, *Surface Sci.* 48 (1975) 99.
- 22 B. Egert, G. Panzner, *Surface Sci.* 118 (1982) 345.
- 23 H.J. Grabke, W. Paulitschke, G. Tauber, *Surface Sci.* 63 (1977) 3
- 24 J. Bernard, J. Oudar, N. Barbouth, E. Margot, Y. Bertier,
Surface Sci. 88 (1979) L35.
- 25 W. Arabczyk, H.J. Müssig, *Acta Universitatis Wratislaviensis*,
to be published.
- 26 W. Arabczyk, H.J. Müssig, *Vakuum*, to be published.
- 27 G. Luckman, L. Adler, *Surface Sci.* 121 (1982) 61.
- 28 C. Lea, M.P. Seah, *Surface Sci.* 53 (1975) 272.
- 29 K. Uhlmann, *Thesis TU Dresden* (1980).

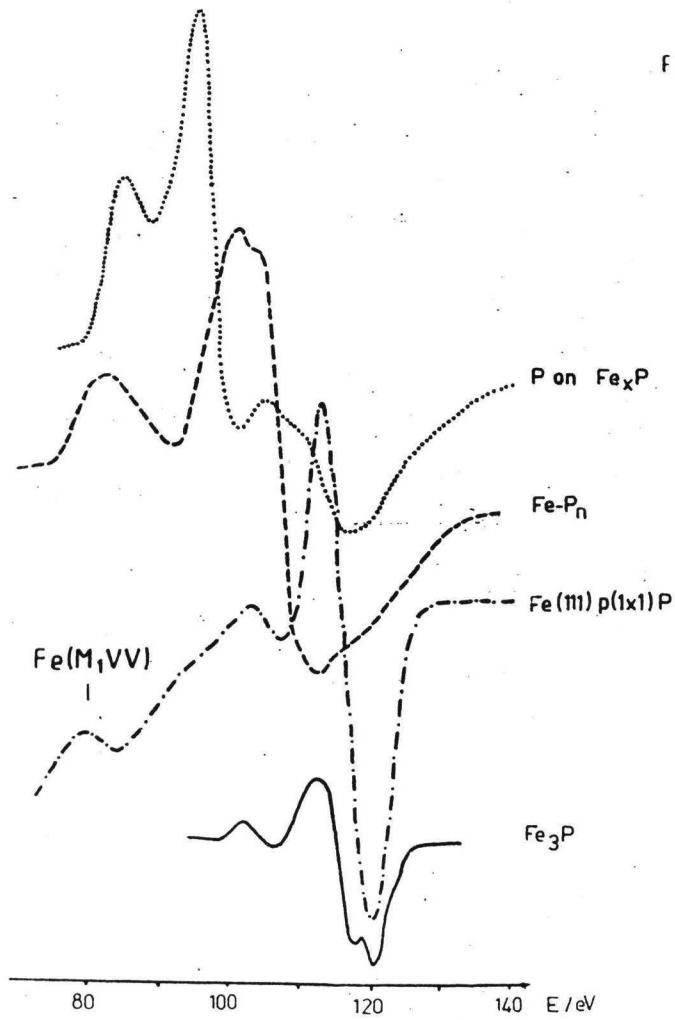


Fig.1 Line shape of the P $L_{23}VV$ peak for several species of phosphorus.

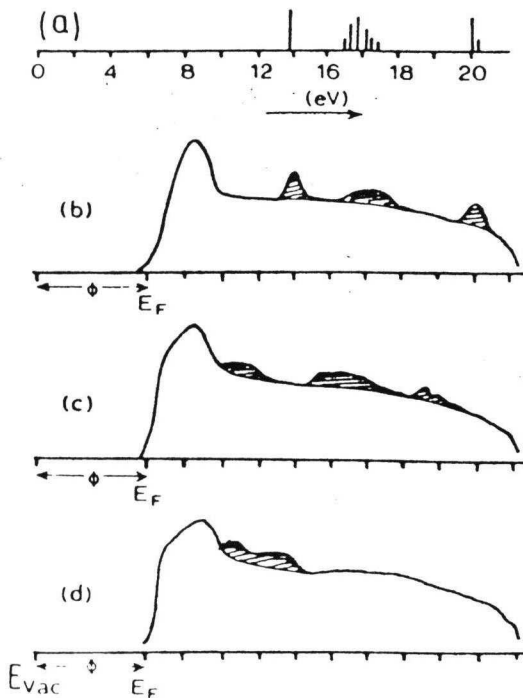


Fig.2

Hypothetical UPS spectra of
 (a) a gas phase molecule A
 (b) metal plus condensed A molecules
 (c) metal plus adsorbed A molecules
 (d) metal plus dissociated A molecules /21/

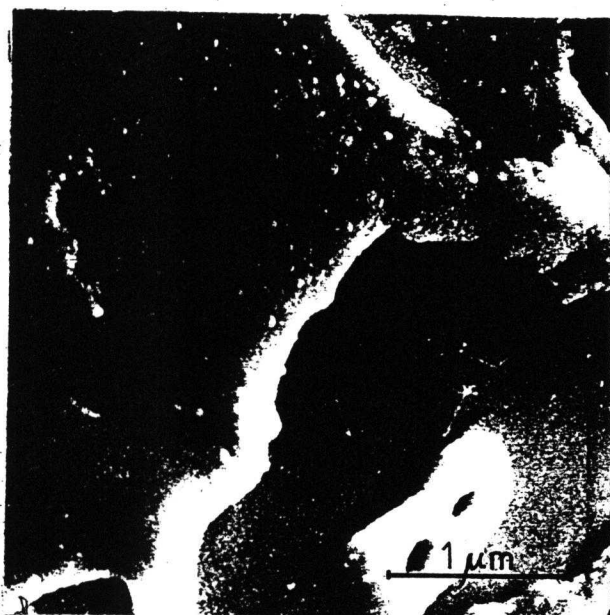


Fig. 3
SEM picture of a P oversaturated
Fe(111) surfaces (x 10 000).
The islands are pure phosphorus.

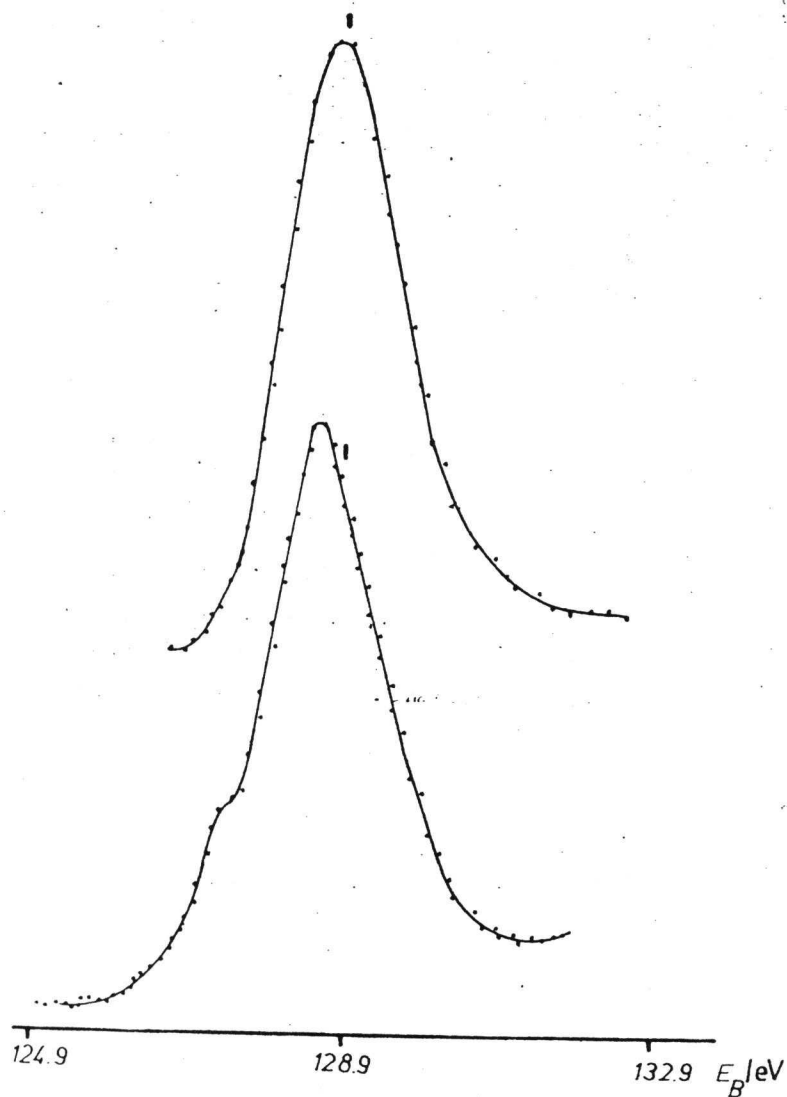


Fig.4 P 2p spectra of Fe_xP (above) and after P segregation (below).

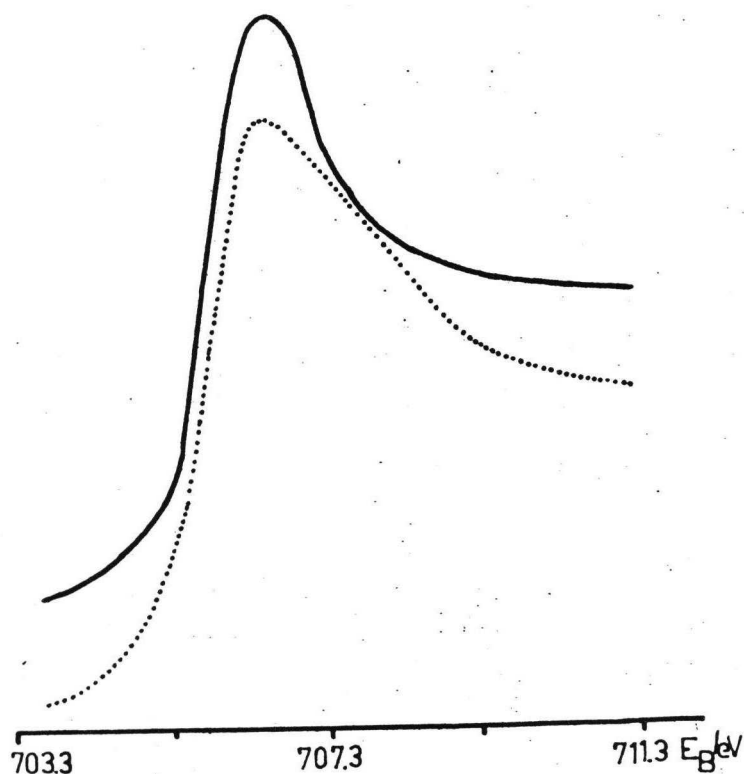


Fig. 5 Fe $2p_{3/2}$ spectra of clean iron (----) and after P segregation (.....).

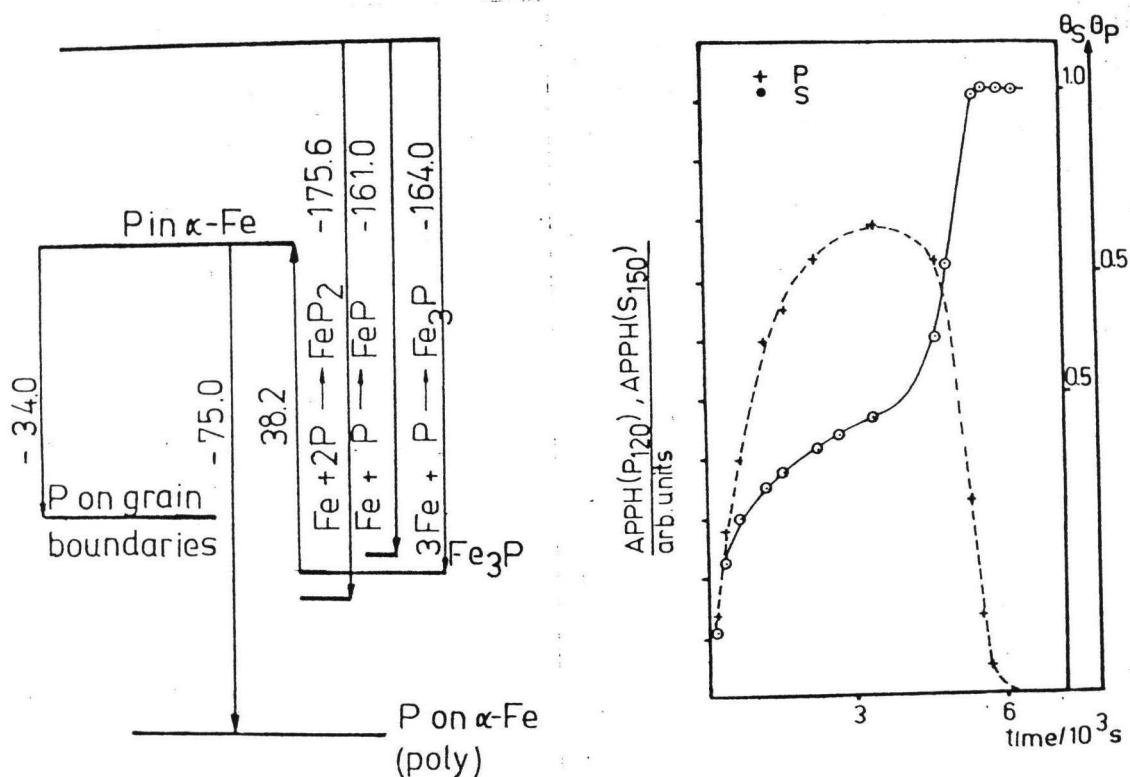


Fig. 6 Thermodynamical diagram for compounds of iron and phosphorus with corresponding enthalpies (kJ/mol).

Fig. 7 Time dependence of the sulfur and phosphorus on a Fe(111) surface.

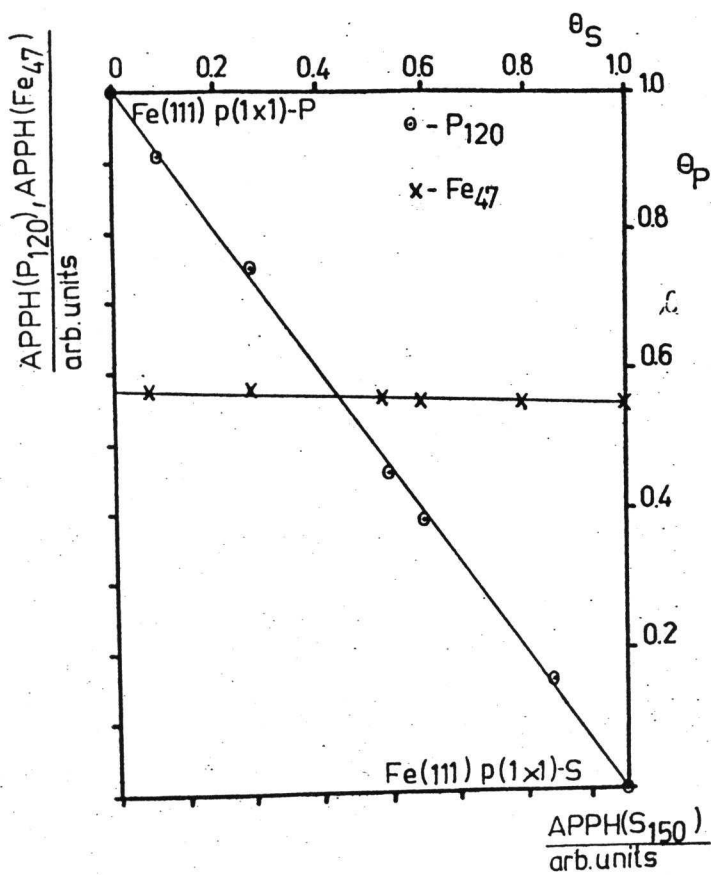


Fig. 8 Dependence of the Auger signals on the surface coverage of sulfur and phosphorus.

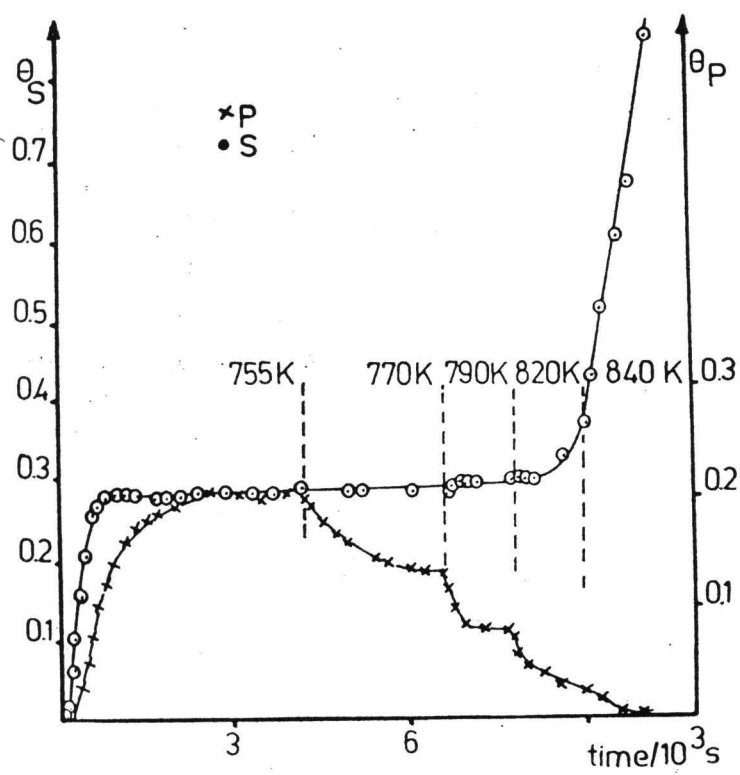


Fig. 9 Segregation behavior for sulfur and phosphorus in dependence on the temperature.

H

INTERACTION BETWEEN PHOSPHORUS AND OXYGEN ON THE Fe/111/ SURFACE

W. Arabczyk, Technical University of Szczecin, Institute of Chemical Technology, 70-322 Szczecin, Pulaskiego 10, Poland

T. Baumann, F. Storbeck, H.J. Müssig
Technical University of Dresden, Section of Physics,
Hommensenstrasse 13, 8027 Dresden, GDR

A. Meisel, Karl-Marx-University of Leipzig, Section of Chemistry, 7010 Leipzig, Talstrasse 35, GDR

Studied was the interaction between phosphorus segregated on an iron/111/ surface and adsorbed oxygen by means of the AES, XPS, and LEED methods. By adsorption of oxygen at room temperature, phosphorus - phosphorus compounds are formed since oxygen is bound to iron. At temperature of about 420 K an iron - phosphorus - oxygen compound is formed. Then heated to 700 K, this compound is decomposed and regains the initial state with oxygen diffusion into the bulk.

1. INTRODUCTION

The presence of contaminations on metal surfaces determines the physical properties and influences processes such as gas-metal reactions, corrosion, adhesion and other ones. Particularly the influence of adsorbed gases on such reactions is of great interest for science and technology. Such a contaminant is phosphorus. This paper deals with the interaction between the phosphorus and oxygen atoms on an iron /111/ surface.

Hitherto, from literature only papers are known dealing with segregated phosphorus on an iron/111/ surface /1 - 6/. The bonding states of chemisorbed phosphorus on an iron/110/ surface were studied in /7/. However, there are no papers dealing with the change in the state of bond of chemisorbed phosphorus due to the oxidation of the surface though it proceeds in normal atmosphere.

The studies on the influence of adsorbed oxygen on the interaction between iron substrate atoms and segregated phosphorus atoms were performed for two different cases. In the first part of the investigation the oxidation property of a two-dimensional chemisorbed phosphorus layer produced by segregation was studied. The second part of the paper shows the results of interaction between adsorbed oxygen and a Fe_xP layer produced by segregation of oversaturated states. For the interaction between the phosphorus and oxygen atoms we used the Auger electron spectroscopy /AES/ for qualitative ultimate analysis and determination of the transition density and the X-ray photoelectron spectroscopy /XPS/ for the determination of the states of chemical bond.

Description of the experimental parameters as well as of the measuring apparatuses used is omitted here since they are described in detail in /1/.

2. RESULTS

2.1. OXIDATION PROPERTY AT $\theta_P < 1$

Experiments were made on an iron/111/ surface having a $\theta_P < 1$ degree of coverage at which, as described in /1/, on the iron surface in the state of saturation a $\text{Fe}/111/\text{p}/111/-r$ structure is formed in which the phosphorus atoms have the same periodicity as the iron unit cell. The degree of coverage of the contaminants was determined by AES to be $\theta_P = 0,93$ and $\theta_S = 0,07$.

The diagram in Figure 1 shows the behaviour of the phosphorus atoms as well as of the iron substrate atoms at oxygen adsorption. The oxygen was adsorbed at room temperature and partial oxygen pressure of 6.6×10^{-6} Pa. The diagram shows a steady decrease of intensity of the phosphorus /120 eV/- as well as of the iron /47 eV/ Auger peak with oxygen exposition. This intensity loss, rising with increasing oxygen dose, can be explained by the attenuation of the phosphorus and iron signals by the oxygen adsorption layer.

Important information is often given by the fine structures of the Auger transitions; for this reason let us study more thoroughly the phosphorus signal as well as its changes. The output structure of the $L_{23}VV$ signal of phosphorus representing the surface state before oxygen adsorption is shown as solid curve in the upper part of Figure 2.

The Auger transition plotted as pointed curve in Figure 2 was measured after exposure of 2 000 L oxygen resulting in a face density of oxygen of 2×10^{15} atoms/cm². This state of the surface shows some changes in fine structure of the signal. The just most essential difference as to the initial structure /solid curve/ is a signal attenuation owing to the adsorbed oxygen which we have already discussed in connection with Figure 1. On the other hand, we see a change in the ratio between the main maximum at 120 eV and the secondary maximum at 106 eV for this state, studied at room temperature. The peak level ratio $APPH /120 \text{ eV} / APPH /106 \text{ eV} /$ is clearly weakened. After carefully heating this oxygen adsorbed surface covered with phosphorus to a temperature of 500 K, we obtain the $P L_{23}VV$ Auger signal plotted as dashed line in Figure 2. Owing to this heat treatment of the specimen, the main maximum vanishes nearly completely and two new peaks are formed which are identified below to be two new states of phosphorus.

In Figure 3 the "true" Auger signals after treatment are represented. This treatment comprises the integration of the measured signals, the background subtraction and the correction of the signal by means of the experimentally obtained widening function. The solid curve in Figure 3 characterizes the initial state after phosphorus segregation. When applying the method of treatment to the state of the specimen after oxygen adsorption and heating, we obtain that structure which is shown by the dashed curve in Figure 3. It shows two different new states in the form of new peaks located at the energies of 103.2 eV and 94.8 eV. If both the new peaks would reflect constituents of a new form of bonding, i.e. that of atomic phosphorus, we should expect still a third peak which should

be located regarding energy between the two peaks mentioned above /in analogy to the information given in [8] for carbon/. This third peak does not occur here, so we truly have two states of bond of phosphorus. In order to study the influence of the oxygen adsorbed at simultaneous coverage of the specimen surface with phosphorus and sulphur exerted on these elements, one specimen surface having values of the degree of coverage $\theta_p = 0.33$ and $\theta_s = 0.14$ was exposed to oxygen atmosphere. The experimentally obtained results are shown in Figure 4. It represents the influence of attenuation of the adsorbed oxygen on the contaminants sulphur and phosphorus. This decrease in intensity is a measure for the fact to which of the adsorption places of the contaminants the oxygen atoms become attached.

The general expression for the Auger current reduced owing to attenuation is:

$$\begin{aligned} I_i &= I_{oi} \exp(-x/\lambda_i f(\Omega)) \\ &= I_{oi} \exp(-\theta_{0/i} k_i) \end{aligned} \quad /1/$$

where

I_i	Auger current of element i after oxygen adsorption
I_{oi}	Auger current of element i before oxygen adsorption
λ_i	mean free path of Auger electrons of element i
$\theta_{0/i}$	degree of coverage of the adsorption places of element i occupied by oxygen adsorption

We would like to point out that $f(\Omega)$ stands for the angle dependence of the emitted Auger electrons. For a cylindrical mirror analyzer /CMA/ we have $f(\Omega) = \cos \psi$ /9/, where ψ designates the angle under which the Auger electrons pass the analyzer gap. For the retarding field analyzer /RFA/ used by us we carried out a calculation referring to the parameters of the analyzer; as optimum approximation of angle dependence $f(\Omega) = \cos 33^\circ$ was obtained.

Then rearranging now equation /1/ to $\theta_{O/i}$, we easily obtain

$$\theta_{O/i} = -k_i \ln (I_i/I_{oi}) \quad /2/$$

Assuming that the adsorbed oxygen atoms occupying an adsorption place of element i attenuate only the Auger current of this element i - and simultaneously $\lambda_S = \lambda_P = 5$ monolayers - for the studied elements sulphur and phosphorus we have

$$k_S = k_P \quad \text{and thus}$$

$$\frac{\theta_{O/S}}{\theta_{O/P}} = \frac{\ln (I_S/I_{oS})}{\ln (I_P/I_{oP})} \quad /3/$$

This ratio of the sulphur and phosphorus places occupied by oxygen atoms results in a computational value of 0.37. The initial ratios of the coverages of sulphur and phosphorus were $\theta_S / \theta_P = 0.42$ and have, therefore, about the same value. Due to the equality in values we may conclude that there is no difference in the sticking coefficient of oxygen on a place occupied by sulphur or phosphorus. And we may conclude, furthermore, that the assumption is not true that the phosphorus atoms are displaced by the adsorbed oxygen more quickly than the more surface-active ones from the substrate surface; a point of view intelligible regarding thermodynamics. The curve in Figure 4 indicates that for low θ coverage the attenuation depends on the relevant degree of coverage by phosphorus and sulphur. For high coverages, this attenuation exists no more.

2.2. OXIDATION PROPERTIES WITH AN OVERSATURATED IRON SUBSTRATE SURFACE AT $\theta_P \gg 1$

The segregation properties of such an iron/111/ surface oversaturated with phosphorus is described in detail in /1/. By this segregation, a Fe_xP layer is formed and island-type segregations of atomic phosphorus occur. When oxygen is

gives the energy value of 128.6 eV. The energy value for solid phosphorus is higher in literature, e.g. 129.7 eV in /11/ or 130.3 eV in /12/. For this reason, we don't allocate the energy value obtained by us to solid phosphorus but to phosphorus compounds in form of P - P' clusters. In the upper part of the Figure 6 the change in fine structure of the P 2p level due to oxygen adsorption is plotted. Again the application of a peak synthesis program results from separation into the two peaks already shown which are spaced by $\Delta E = 0.9$ eV. It is visible, however, that the peak allocated by us to the Fe_xP state has lost some intensity due to oxygen adsorption, while the intensity of the peak characterizing the phosphorus clusters, is raised. So one may conclude that the oxygen atoms during the adsorption process loosen the bond between phosphorus and iron in the form of a Fe_xP bond; so the state of bond loses part of its intensity.

When heating the specimen subsequently to 420 K /Figure 7/, a clearly visible new peak of bonding energy occurs in the P 2p spectrum which is by $\Delta E = 4.0$ eV higher. For Na_3PO_4 the energy value of 134.5 eV can be taken from literature which, owing to oxidation, has a similarly high chemical shift. Simultaneously, a decrease in intensity of the peak allocated to the phosphorus cluster occurs at 128.9 eV. The new peak characterizes an oxidation of phosphorus owing to the activation energy supplied by specimen heating. In this connection we should point out once more similar effects produced by the electron beam with AES. Only at the specimen temperature of about 700 K, decomposition of the oxide will result and thus the peak at 132.8 eV will vanish. Oxygen set free by this process of decomposition diffuses as solution into the bulk.

Of interest is the reaction proceeding between the oxygen atoms and the iron substrate atoms. Figure 8 shows the $Fe\ 2p_{3/2}$ level for the state after phosphorus segregation /a/ and after oxygen adsorption /b/. Caused by the adsorption of oxygen, a loss in intensity on the high-energy side can be stated. This loss indicates the vanishing of the Fe-P bonding

adsorbed on a surface formed in such a manner and when the proceeding processes are studied by means of Auger electron spectroscopy, the signal structure results which is shown in Figure 5. Immediately after the adsorption of oxygen /uppermost solid-line spectrum/ three peaks can be identified. The high-energy peak is to be allocated to the chemisorbed phosphorus in Fe_xP form, while the middle peak of the three ones is to be allocated to the $\text{Fe}-\text{P}_n$ cluster-type bond. The low-energy peak is allocated by us to the oxidized state of phosphorus. It should, however, be mentioned that this oxidation requires an activation energy. The energy supplied to the specimen by heating is generated by beam effects. In Figure 5 from top to bottom, we see the changes in structure due to further heating of the specimen by the electron beam. By heating, the middle of the peaks allocated in the upper part to the phosphorus cluster vanishes; so we may conclude that phosphorus in this case exists as Fe_xP compound as well as in the form of phosphate.

This opinion taken by us was confirmed by additional XPS measurements. In Figure 6 we see the fine structure of the phosphorus 2p signal for two different states of the specimens. The points shown in the Figure are the measuring points accumulated by computer from the experiment. By means of a peak synthesis program the total structure was decomposed into two single peaks characterizing different states of bond. These peaks are plotted in Figure 6. For clearliness regarding the quality of fitting the resultant of both the single peaks is also plotted as solid curve in this Figure. In the lower part the surface state is represented which was attained after segregation of oversaturated states. The peaks decomposed there which are located at the binding energies 128.0 and 128.9 eV, characterize the bonds of phosphorus as a Fe_xP compound as well as a formed phosphorus cluster above the Fe_xP compound. Both the peaks comprise, too, the separation into the $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ levels. The energy of separation is, however, so low that we don't solve it.

Then taking into account the Fe 2p level as a reference level, the energy values mentioned above are in good agreement with values found in literature. Egert /10/ for Fe-P

state which agrees with our conclusion regarding oxygen adsorption. On the other hand, however, we cannot observe an increase of the signal at the energy position characteristic for iron oxide. This allows us to conclude that the adsorption of oxygen results in a kind of $-\text{Fe}-\text{O}-\text{P}-\text{P}$ bond rather than in the oxidation of the substrate. To elucidate this change in the $\text{Fe } 2p_{3/2}$ signal we have subtracted both the peaks shown in Figure 8; the result is shown in the lower part of the Figure. This difference spectrum verifies once more and clearly the decrease due to adsorption and we obtain a peak which allows to suppose a Fe_xP compound and the half-intensity width is in correspondence with the parameters given by the apparatus.

3. DISCUSSION

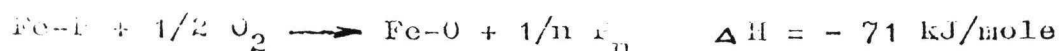
The degrees of surface coverage of $\theta_p < 1$ cause - as is described in /1/ among others - an AES fine structure of the signal the course of which is similar to that of a $\text{Fe}/111/\text{p}(1 \times 1)/\text{-}$ structure. Oxidation causes the formation of two new states. For an oversaturated surface on which a Fe_xP compound is formed, we cannot distinguish by AES whether the new bonding states indicate compact phosphorus or an oxide because the Auger spectrum of segregated phosphorus is similar to the spectrum after the oxidation process. For this distinction we have used the XPS method. In the case of low surface coverage by phosphorus $\theta_p < 1$ we wish to back up our results with a relevant model. This model corresponds in principle to the cluster model which was presented in /13/ for sulphur segregation. For elucidation let us use a figure which was already shown in /13/ and which was transferred to our case; it is represented in Figure 9.

The iron surface preliminarily covered with phosphorus is exposed to an oxygen atmosphere. The adsorbed oxygen atoms can deposit themselves on the points of phosphorus defects which necessarily are always present. This process displaces the phosphorus atoms into lower but still near-surface

layers; i.e. phosphorus diffusion begins which may proceed in different way as it is described in detail in /13/. It results in the formation of different P_n clusters ($n \geq 2$). Let us back up this displacement model additionally by results obtained due to signal attenuation. The correlation of the attenuation due to oxygen adsorption of the phosphorus /120 eV/- and of the iron /47 eV/ signals is reflected in Figure 10 and shows a linear course obtained from the experimental results. The decrease of intensity due to the adsorption results in a constant value which in our case was 1.8 by taking into account an equal angle dependence and the fact that $\lambda_{Fe\ 47} = \lambda_{P\ 120}$ for $I_P/I_{Fe\ 47} = I_{OP}/I_{OFe\ 47}$. Therefore, similar attenuation is to be expected for phosphorus and iron. When now oxygen is adsorbed to this preliminarily covered iron surface, the phosphorus is displaced into the next lower iron monolayer, and the adsorbed oxygen atom occupies the vacant place. This oxygen atom attenuates, consequently, the below iron substrate atom in similar kind as previously the displaced phosphorus atom. The phosphorus atom of a new lower level again is attenuated by the superimposed phosphorus atom and attenuates at its part the iron signals, too, from still deeper layers. Thus, the displacement which attenuates the signals has the same results as if the oxygen atoms attach directly the specimen as adsorbed layer.

Diffusion of the displaced phosphorus atoms can be, however, excluded since it would result in a non-linear curve in Figure 10.

Let us now consider our model of oxygen adsorption from the Thermodynamical point of view. At room temperature, the below reaction between the chemisorbed elements is to be expected:



The available reaction enthalpy may be still higher in this reaction when taking into consideration that one surface adsorption place of phosphorus may be occupied by two oxygen

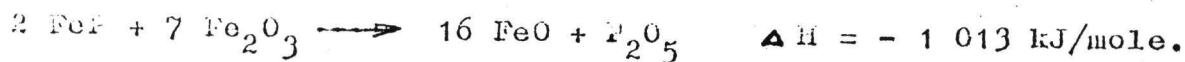
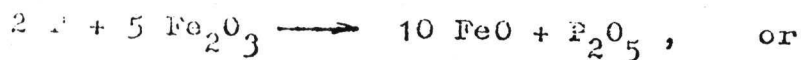
atoms so that formation of a two-dimensional stable structure might result.



It should be taken into account, however, that there still exists a bond between the phosphorus atoms and the substrate and that the reaction should be thought rather to be a phase chemisorbed similar to FeP_2 . Reaction would proceed as follows:



With rising temperature the P_n clusters are oxidized as it was observed by us. The reaction between Fe_xP and the oxides may be thought to proceed as follows:



These changes are in correspondence with the results obtained by AES.

Let us remember once more the integrated spectra obtained by means of treatment; The second new state /Figure 3, dashed line/ may be thought to be a reaction of phosphorus in two directions: viz. the reaction resulting in cluster formation and the reaction with oxygen resulting in the formation of a compound of the P_xO_y type /cp. above/.

4. SUMMARY

Examined was the interaction between phosphorus and oxygen on an iron/111/ surface by means of AES, LEED, and XPS. Oxidation of a specimen preliminarily covered with phosphorus, at room temperature resulted in the formation of an iron - oxygen compound. By this oxidation the signal is

attenuated due to a Fe-P_n compound in the form of phosphorus clusters. Subsequent heating of the specimen yields a Fe-P-O compound in the form of a phosphate. Oxidation at raised specimen temperature of heating of an oxidized specimen surface preliminarily covered with phosphorus - the same results are obtained.

7. REFERENCES

- /1/ J. Arabczyk, T. Baumann, H.J. Mussig, F. Storbeck,
to be published.
- /2/ T. Matsuyama, H. Suto, Trans. Japan Inst. Metals 20
/1980/ 44.
- /3/ H. Hansel, L. Stratmann, H. Keller, H.J. Grabke, Acta
metall. 33 /1985/ 659.
- /4/ C.A. Shell, J.C. Riviere, Surface Sci. 40 /1973/ 149.
- /5/ S. Ferrer, A.M. Baro, J.M. Rojo, Surface Sci. 72 /1978/
165.
- /6/ N. Hashimoto, Acta metall. 32 /1984/ 1.
- /7/ H.J. Grabke, Steel research 57 /1986/ 178.
- /8/ H.J. Mussig, J. Arabczyk, Acta Universitatis Irtatisla-
viensis, to be published.
- /9/ J.C. Riviere, Contemp. Phys. 14 /1973/ 513.
- /10/ B. Egert, G. Panzner, Surface Sci. 118 /1982/ 345.
- /11/ G.E. Muilenberg, Handbook of X-Ray Photoelectron
Spectroscopy, Perkin - Elmer Eden Prairie, MN, 1979.
- /12/ H. Pelavin, D.W. Hendrickson, J.M. Hollander, W.L. Jolly
J. Phys. Chem. 74 /1970/ 1116.
- /13/ J. Arabczyk, T. Baumann, H.J. Mussig, F. Storbeck,
to be published.

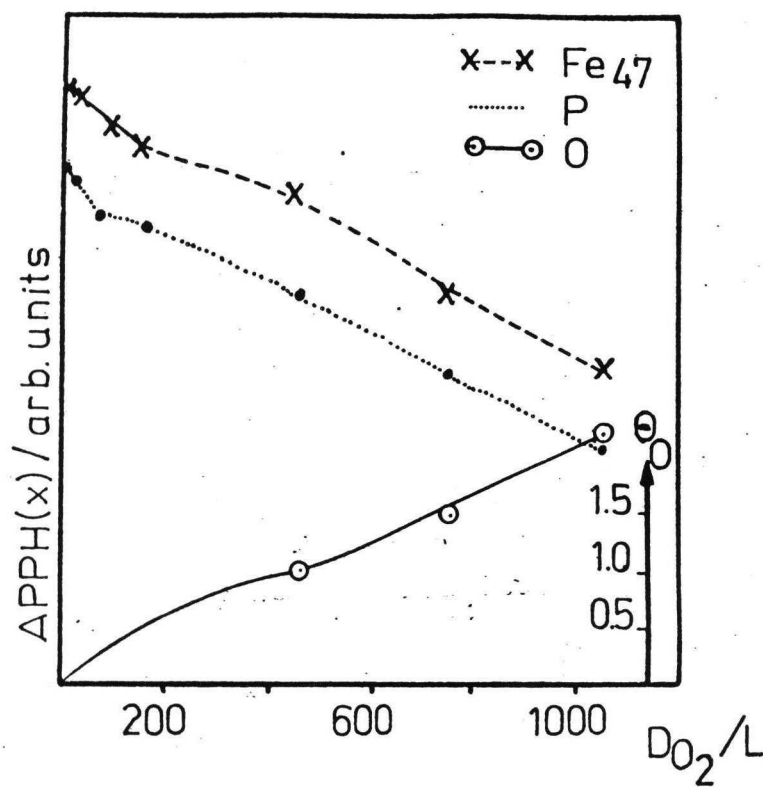
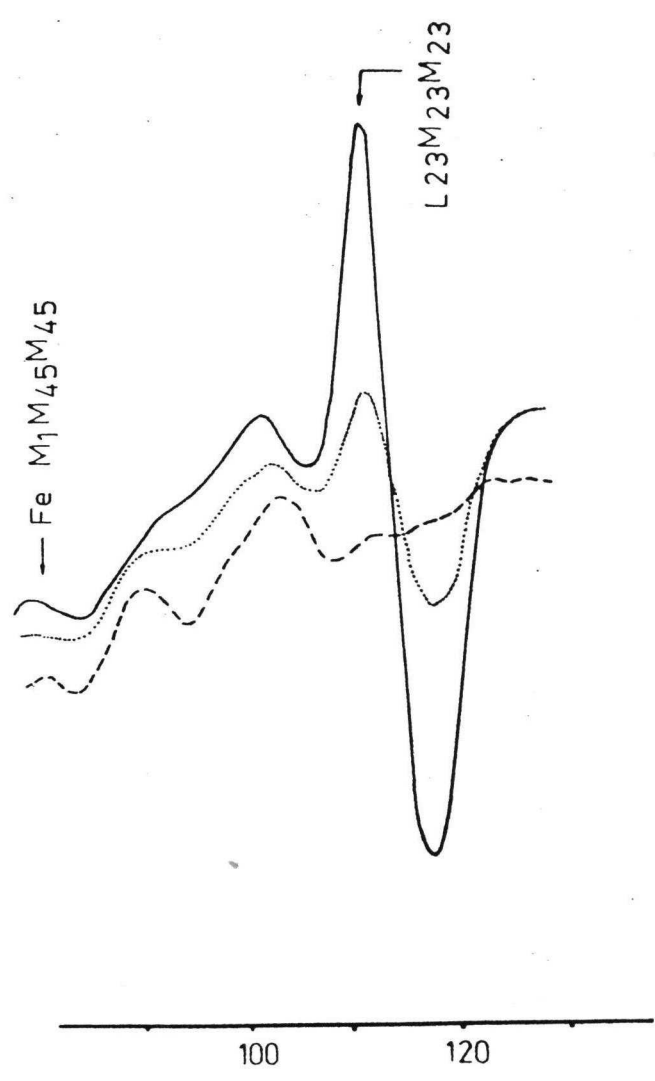


FIG. 1
Damping of the
phosphorus and
iron Auger peaks
due to adsorp-
tion of oxygen

FIG. 2
The structure of
the phosphorus
 L_{23} VV signal
— after segregation
... after adsorption
of oxygen
 2×10^{15} atoms/cm²
--- annealed later to
500 K



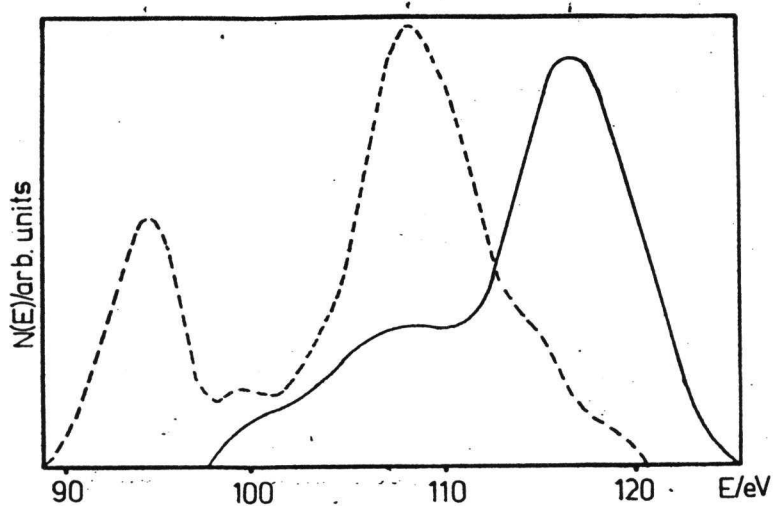


FIG. 3

True Auger current after described spectra treatment

— after phosphorus segregation

----- after adsorption of oxygen and annealing to 500 K

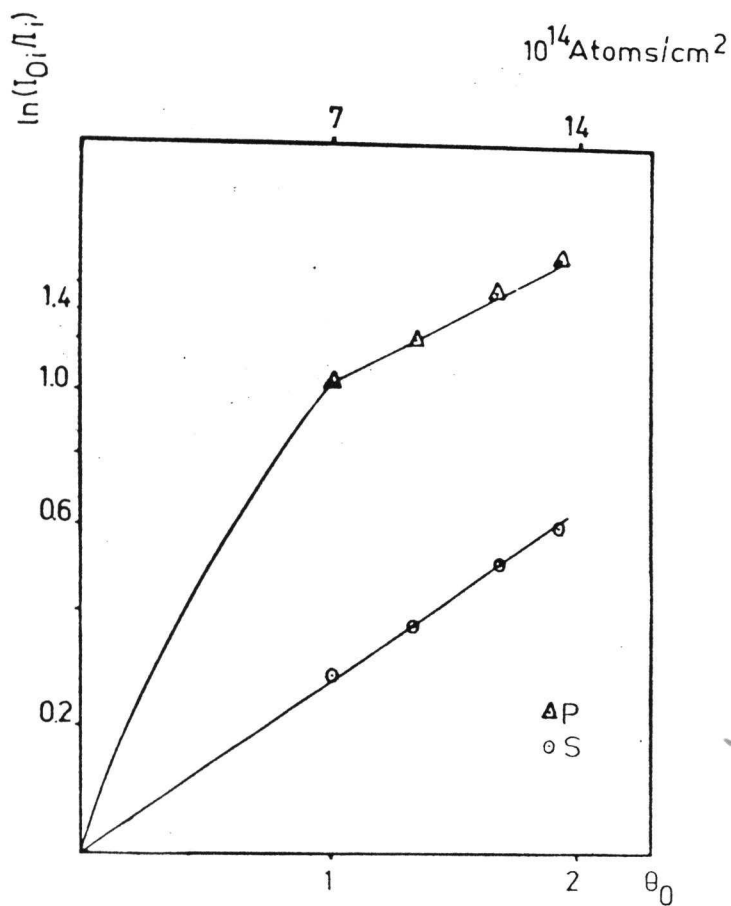


FIG. 4

Influence of adsorbed oxygen on the sulfur and phosphorus coverage

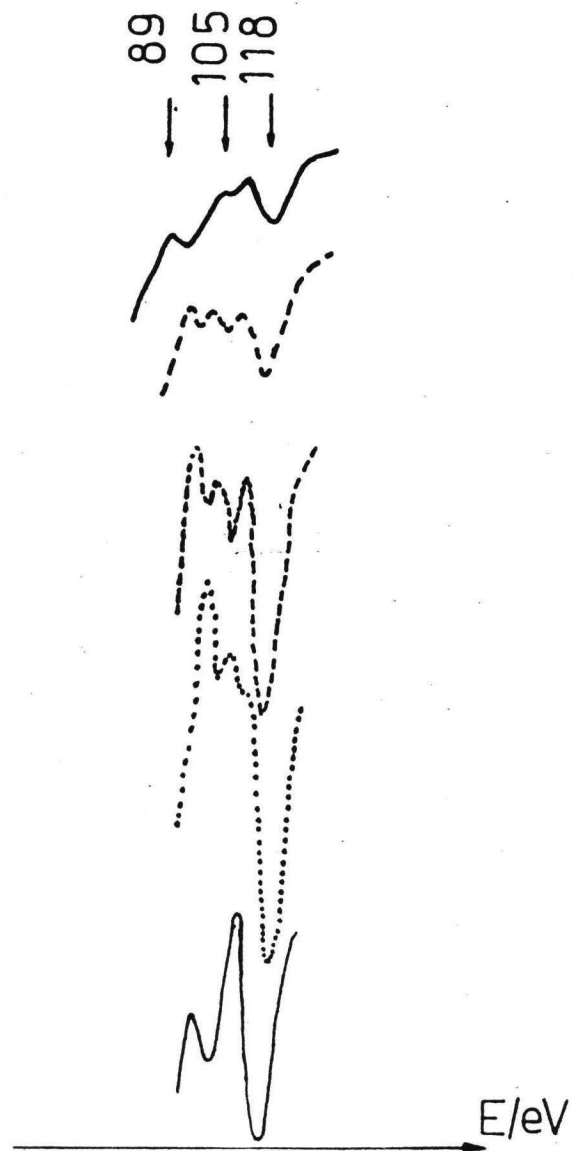


FIG. 5

Changes in the $P-L_{23}VV$ fine structure
due to annealing the sample /from top
to bottom/

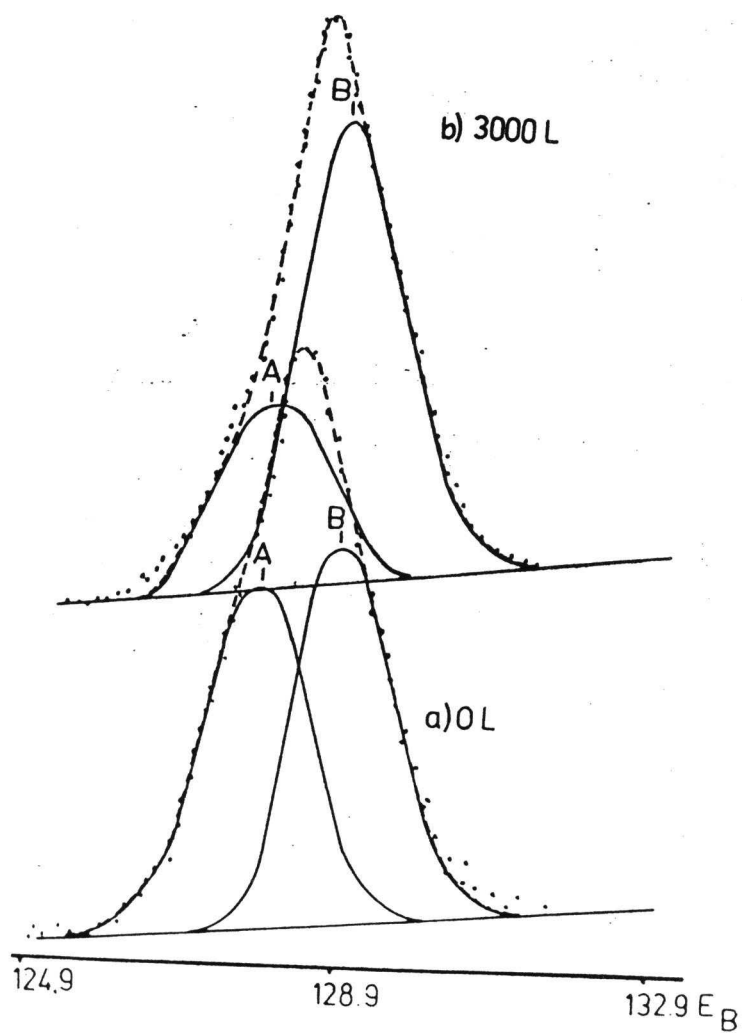


FIG. 6

P 2p spectra in dependence on oxygen
adsorption

..... experimental values

———— single peaks after peak synthesis program

----- sum of the single peaks /best fit/

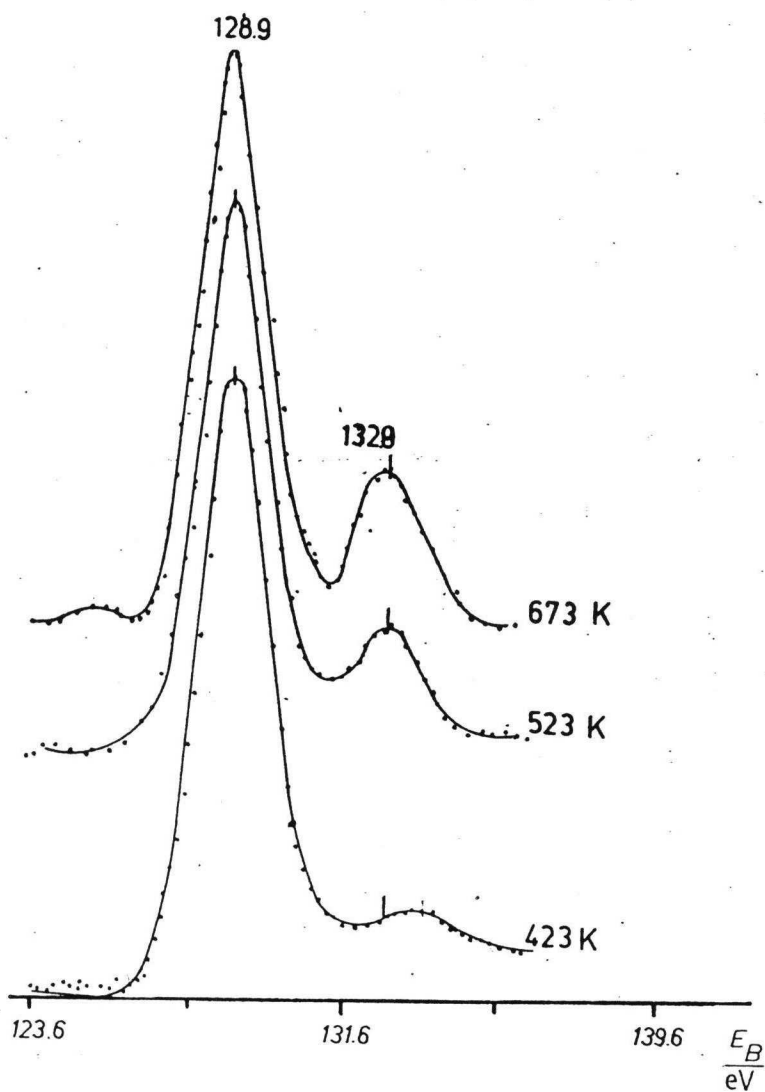


FIG. 7

Changes in the F 2p fine structure due to heat treatment of the sample

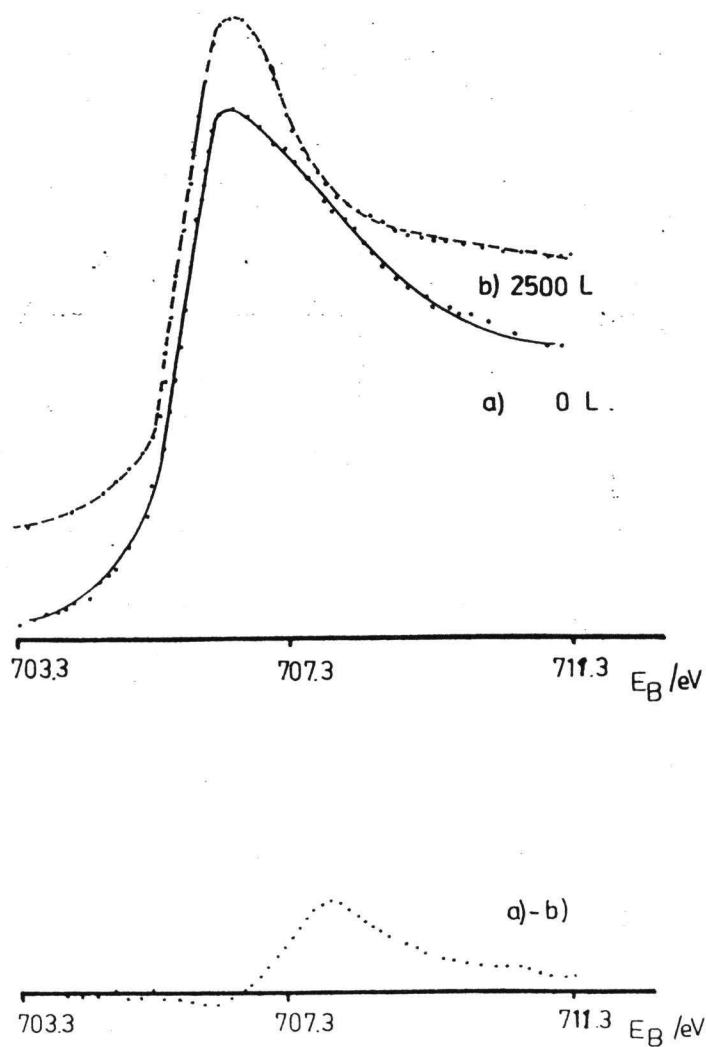


FIG. 8
Changes of the Fe $2p_{3/2}$ spectrum
after adsorption of oxygen

Cluster model of
an Fe/111/ surface
covered with
segregated phosphorus

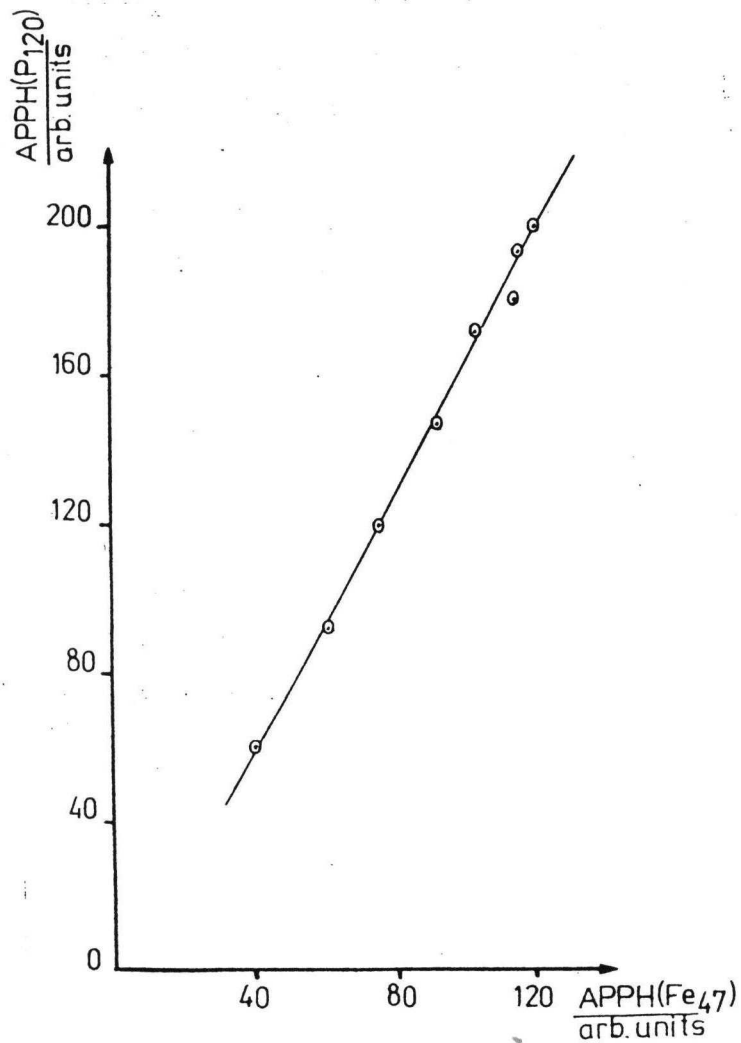
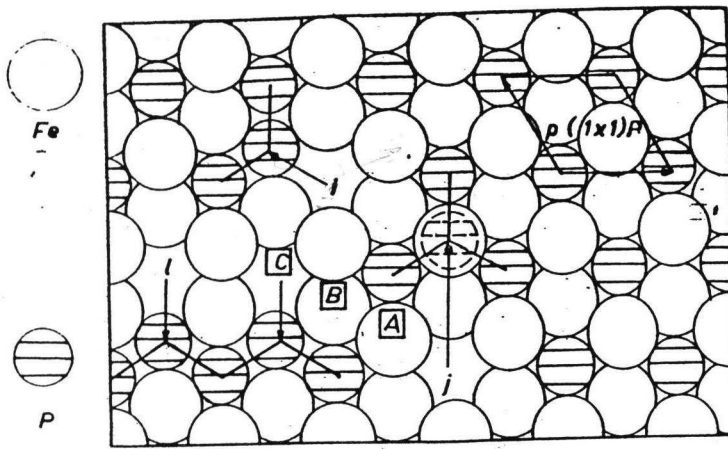


FIG. 10

Coherence of damping of the P and Fe signal
due to adsorption of oxygen



The Interaction between Sulphur and Oxygen on an Iron(111) Surface studied by Means of Electron Spectroscopic Methods

W. Arabczyk

Technical University of Szczecin, Poland

T. Baumann, H.J. Müssig⁺, F. Storbeck

Technical University of Dresden, Section of Physics

8027 Dresden, Mommsenstraße 13, GDR

and

A. Meisel

Karl-Marx-University of Leipzig, Section of Chemistry

7010 Leipzig, Talstraße 35, GDR

1. INTRODUCTION

Today, high scientific interest exist in the properties of metal surfaces at several temperatures and against various gaseous atmospheres.

Many phenomena, such as gas-metal reactions, corrosion and heterogeneous catalyses are influenced by the surface composition and the presence of non-metallic contaminations on this surface. To study these processes with methods of surface analysis, ultra high vacuum conditions are necessary on principle with conditions different from real reaction conditions. Many studies deal among others with the bonding of sulphur on molybdenum /1 - 4/, nickel /5 - 8/ and tungsten /9/. For the solution of problems of corrosion and heterogeneous catalysis, however, a special importance is allocated to the behavior of sulphur on iron surfaces /10/. In literature, a great number of papers on the adsorption of SO_2 /11/ and H_2S /12 - 13/ and on the segregation of sulphur on iron surfaces /14 - 15/, resp., are known. As result /16 - 17/ from LEED measurements they show a sharp $\text{Fe}(111)p(1 \times 1)\text{-S}$ structure, i.e. the sulphur atoms have the same periodicity as the clean $\text{Fe}(111)$ surface. This paper informs on the changes in the bonding states of segregated sulphur on an iron (111) surface due to the influence of adsorbed oxygen.

⁺present adress: Akademie der Wissenschaften der DDR

Forschungsbereich Physik

DDR- 1199 Berlin, Rudower Chaussee 5

2

We have used the Auger electron spectroscopy for the determination of the chemical composition of the surface and of the local density of states (LDOS), the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for the determination of the bonding states as well as the low energy diffraction (LEED) for the characterization of crystallographic surface structure.

2. EXPERIMENTAL

For the AES and LEED measurements we used a commercial VARIAN-UHV- system. For details of arrangements and function principle compare /16/. A four-grid retarding field analyzer (RFA) served as spectrometer.

For the XPS measurements we used a VG ESCA-3 apparatus which comprises a 150° - concentric hemispherical analyzer (CHA). Photoemission was excited by $AlK\alpha$ radiation (1486,6 eV). The S 2p peak was analyzed. Reference energy to which the given binding energies should be related, was the Fe $2p_{3/2}$ signal ($E_B = 707,2$ eV). The pass energy in the CHA was 20 eV. The spectrometer was controlled by a PTP 8 computer, which was also used for the treatment of the spectra.

The cleaning procedure, i.e. the cycles of Ar^+ - ion bombardment and heating of the specimen, is described in more detail in /16/; our process was carried out analogously.

3. RESULTS

3.1. AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY

We expected information on the chemical bond between the sulphur and the iron atoms from the $L_{23}VV$ transition of sulphur. The peak is shown in Figure 1. The solid curve characterizes the initial state of the iron (111)surface, i.e. after the saturation coverage with sulphur due to

surface segregation has been attained. A small peak on the high energy side is clearly visible. This peak was observed already in /10/, /15/ and /18/ and it was explained in these papers as interatomic transition under participation of iron-3d electrons. Subsequently to heat treatment, resulting in a saturation coverage with sulphur on the iron surface, oxygen was adsorbed at room temperature which caused a signal dampening. When subsequently the crystal is carefully heated to 420 K, the dotted signal curve of Figure 1 is obtained and the above mentioned peak on the high energy side vanishes. These changes are caused by different bonding states of sulphur. When the sample is heated to 720 K, the initial state is obtained again after an intermediate step had been passed, characterized by $\theta_S = 1$ and $\theta_O = 1$ and represented in Figure 1 by the dashed curve. The oxide is decomposed by diffusion of oxygen into the bulk, whereby a distinct p(1x1)-S-structure is formed.

For comparison, the S-L₂₃VV Auger signal of chemisorbed sulphur on a tungsten (100) surface from /2/ is plotted at the left hand side of Figure 1. Due to the increase in the degree of coverage of the W(100) surface, a loss in structure results, i.e., the high energy peak vanishes and the minimum is displaced. These changes in structure can, therefore, be compared with our observations made after oxygen adsorption. The observation of the mode of surface coverage by sulphur and oxygen is dependent on the relevant bulk concentration. For very low oxygen pressures and consequently also low oxygen concentrations GRAEKE /21/ describes a distinct transition between two surface structures, where the concentrations cannot be exactly determined. On the iron surface oxygen forms a two-dimensional structure, where the saturation state have the degree of coverage of $\theta_O = 2$. The relevant LEED pattern indicates a Fe(111)($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) - 30°-0 structure connected with surface reconstructions /22/.

At lower oxygen concentrations, a Fe(111)p(1x1)-O-structure is formed. For comparison, segregated sulphur, independent from bulk concentration, forms a stable Fe(111)p(1x1)-S

structure. These relations for a surface state after segregation, oxidation and subsequent temperature rise are made understood by Figure 2. In the range of the measuring points marked in Figure 2 with (+), obtained by AES-measurements, with sulphur LEED pattern of a sharp Fe(111)p(1x1)-S-structure, the oxidized surface simultaneously show a Fe(111)-(2 $\sqrt{3}$ x 2 $\sqrt{3}$)-30°-Q-structure. Sulphur and oxygen, therefore, are existing in the form of islands, so that a SO₂ formation can be excluded.

3.2. X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY

The initial state of a Fe(111) surface covered with sulphur being already described in paragraph 3.1., which was studied by XPS, too, is shown in Figure 3. The S 2p level can be decomposed by means of a peak synthesis program, where both the levels 2p_{3/2} (161,8 eV) and 2p_{1/2} (163,1 eV) with a full width at half maximum of 1,6 eV become visible in a 2:1 ratio. These peaks reflect the bonding state of segregated sulphur atoms to the iron surface atoms. This was followed by an adequate sample treatment as described in paragraph 3.1.

The state after oxygen adsorption of a proportion of about 3000 L - O₂, corresponding to a film thickness of 0,5 nm, and subsequent carefull heating is seen in Figure 4. Additionally to an oxidation of the substrate material, visible as the Fe 2p_{3/2} peak (not shown), the sulphur signal is reduced due to adsorption. Simultanneously, broadening of the S 2p signal is observed, pointing out a new bonding state of sulphur. Using the peak synthesis program, an S 2p level, shifted by 0,95 eV toward higher binding energies occurs. This level gives the same energetic decomposition into S 2p_{3/2} (162,75 eV) and S 2p_{1/2} (164,05 eV). As the observed energy shift by 0,95 eV is too low, it cannot be explained by the existence of compact sulphur. Fully excluded must be also the explanation by a sulphur-oxygen bond, since this bond yields a shift of about 6 eV /19/

When heating to 720 K, the oxygen signal is clearly reduced. Oxygen atoms diffuse into bulk, and the initial state is reproduced, i.e. the peaks at 162,75 eV and 164,05 eV, resp., vanish and the signal intensity of sulphur corresponds to that of the initial state.

4. DISCUSSION

In Figure 5 the two upper iron atom layers of the model of the ideal Fe(111) surface are seen. There is a bcc-stacking sequence(A-B-C). The sulphur atoms coming by segregation to the iron surface form there a distinct Fe(111)p(1x1)-S-structure. This structure is shown in the upper half of Figure 5. Segregation caused the sulphur atoms to deposit in the trough above the C-atom layer /23/. In this two dimensional segregation layer defects may also exist and the adsorbed oxygen atoms may occupy these available defects causing thus the gradual oxydation of the substrate. These oxygen atoms, by displacing the sulphur atoms, form an oxide layer and the sulphur atoms diffuse into lower substrate layers, which nevertheless are still near surface ones. The below mentioned possibilities offered by these processes are represented in Figure 5, too.

- (i) One sulphur atom i diffuses from the segregation layer into the substrate layer A and a sulphur cluster S_3 of 3 sulphur atoms is formed.
- (ii) By two step diffusion of a segregation atom j into the substrate layer C, an S_4 cluster is formed in such a way that the atom j is located below the three S atoms and thus the cluster shows a form of a tetrahedron. The same cluster form having one sulphur atom located above the S atoms is obtained, when three S atoms diffuse into the substrate layer A. Such an A_4 cluster is e.g. known as P_4 modification of white phosphorus.
- (iii) When several sulphur atoms l diffuse into the layer A, the formation of a cluster having the form of a chain is possible, too.

In Figure 4 the initial state of the sulphur signal is plotted in a dashed line, while the state after oxygen adsorption is shown in a pointed line. Their ratio is 2:1. These results can be interpreted on two ways: On the one hand the process

may also run in such a manner that a sulphur atom diffuses into the layer above A so that both the decomposed states first are caused by the two S atoms in the initial state after segregation and second, by the sulphur atoms located on the top of the S_3 cluster, resulting thus in the 2:1 ratio. On the other hand Figure 4 may also represent a state which comprises a $p(1 \times 1)$ -S structure and simultaneously as a second and new state of sulphur clusters, too. The 2:1 ratio in this case points out a prevailing $p(1 \times 1)$ -S structure. For more detailed information other experiments will be necessary which at present are still lacking.

By adsorption on a Fe(111) surface previously covered with sulphur, an oxide is formed on the surface with sulphur diffusing into deeper atom layers where it forms clusters of differing shape. This is considered to be the confirmation of /28/. However, it forces to contradict the results of /29/; in this paper the decrease of the signal at a temperature of 300 K is called a SO_2 desorption. This effect, however, would require much higher temperatures of about 1150 K /1/. Initially SO_2 is dissociatively adsorbed /11/, and only at saturation coverage the molecular adsorption is obtained.

The transition density was determined /24/ by means of the $L_{23}M_{23}M_{23}^-$ Auger transition in sulphur; the valency band is participating twice and consequently the transition depends sensitively on the chemical environment.

The result is shown in Figure 6. For the transition density connected with the sulphur atoms being segregated on the Fe(111) surface, maxima at 1,0 eV and 5,3 eV are obtained. This is in good agreement with the maximum at 4,6 eV obtained by PANZNER /15/. When comparing these results with XPS measurements of amorphous sulphur, the agreement of the maxima at 5,3 eV is good, while the second maximum in this case is located at 1,7 eV. This allows us to conclude that the maximum at 5,3 eV mainly results from the 3p states of sulphur and that the maximum at 1,0 eV reflects the bond of sulphur with the 3d and 4s electrons of iron. Our model of cluster formation should be considered in tight connection with the change in

interaction between the sulphur and the iron atoms. To study this phenomenon, the spectra of Figure 1 were subject to a spectral treatment. This means, they were integrated, represented without background and evolved by means of the experimentally determined spectrometer function.

The result of this treatment is shown in the upper part of Figure 7. The pointed line a) characterizes the state of the oxidized sample surface. For reason of oxygen adsorption the dampening has to be taken into consideration before the treatment.

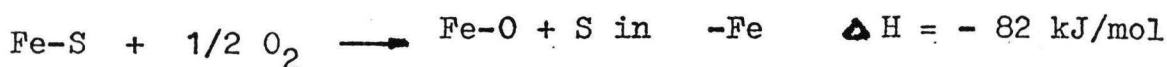
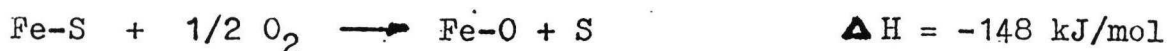
It is clearly seen that, regarding energy, the maxima of both the spectra are located at the same point. On the other hand, losses in structure are visible at the low energy side. For elucidating the difference of both the spectra a) minus b) were formed; the result is shown in the lower part of Figure 7. Striking is the minimum at the high energy side characterizing the decrease of the high-energy peak from Figure 1 due to oxidation. The interaction of iron and sulphur atoms is consequently reduced by oxidation. The shoulder at the high energy side, characterizing the bonding state of sulphur to iron as portion of the band, vanishes due to oxidation, i.e. the sulphur-iron bond is replaced by an oxygen-iron bond on the surface.

The structure of the differential spectrum reflects the fact, that the oxygen adsorption causes widening of the peak, which should be expressed by the shape of the shown maxima. The broadening reflects a more band-like structure of the spectrum. When plotting the spectrum difference between the above mentioned oxidized structure and the initial state, the dashed curve in the lower part of Figure 7 is obtained. It shows a decrease of the intensity of the $L_{23}M_{23}M_{23}$ Auger transition as well as rise of intensity in the range of the $L_{23}M_{23}V_{12}$ transition. This allows to include that the interaction between iron and sulphur atoms is intensified at a narrower distance between both of the atoms, so that the probability of the interatomic transition will rise.

WEISSMANN and MÜLLER /25/ show, that the probability of interatomic transitions is dependent on the distance between both the atoms. In the differential spectrum maxima are visible at the high energy side. Regarding energy they are located in that range, where the minimum is located in the upper differential spectrum. This increase characterizes a qualitatively new state caused by heating. As already mentioned, an intensified interaction between the sulphur and iron atoms can be stated. On the other hand, a saturation coverage of oxygen on a clean Fe(111) surface indicates a two dimensional LEED structure with a degree of coverage of $\theta_0 = 2$. This structure is stable, while an unstable surface configuration is formed by oxidation; ($\theta_0 = 1$) on a surface preliminarily covered with sulphur. In the unstable configuration two sulphur atoms occupy one adsorption place and may form a S_2 cluster. This is adequate to a FeS_2 -like bond, in which the distance between the Fe- and the S atoms is narrower and in which the interaction between them is intensified. PANZNER /15/ obtains the following distance values:

	d in nm	between	Fe and S	S and S
FeS_2			0,226	0,215
FeS			0,245	0,344

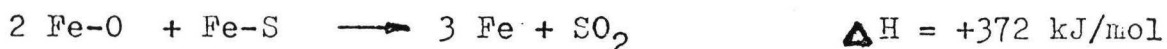
These values back up the higher interaction found by us. When the fine structure of the dashed Auger signal of Figure 1 is analyzed, we may assume a FeS_2 -like structure. Finally, we should like to present a thermodynamical argument for our model. Figure 8 shows the quantity of reaction enthalpy per mol. The values for oxidation of sulphur are taken from /26 - 28/. It should be pointed out, that in the below details exclusively the reaction enthalpies are taken into consideration, i.e. consideration of the entropy changes is omitted. This procedure is admissible in first approximation due to the fact, that $T\Delta S \ll \Delta H$. Changes in the specific surface enthalpies are not taken into consideration, too. From the reactions in Figure 8 we may derive the following possible processes:



as well as



Imaging once more the initial situation of chemisorbed sulphur on the Fe(111) surface, the agreement with our model under subsequent oxidation, the process of sulphur cluster formation with simultaneously chemisorption of oxygen on iron will be the thermodynamically most favoured one. Analogously we state: heating of the oxidized surface will result in a dissolution of oxygen in α -Fe and not its desorption. The process of SO₂ desorption described by HOLLOWAY /28/ will be as follows:



It is highly endothermic and cannot occur at room temperature.

5. SUMMARY

The segregation of sulphur and the influence of adsorbed oxygen on the bonding states were investigated by means of the surface analysis methods XPS, AES and LEED.

Adsorbed oxygen displaces sulphur from the iron-sulphur bond and only sulphur clusters are formed.

By heating up to 720 K the oxide is decomposed.

Oxygen diffuses into the bulk of the sample and the initial state, a Fe(111)p(1x1)-S-structure is formed again.

Resulting from the decomposition of the cluster, a FeS₂-like bond is obtained.

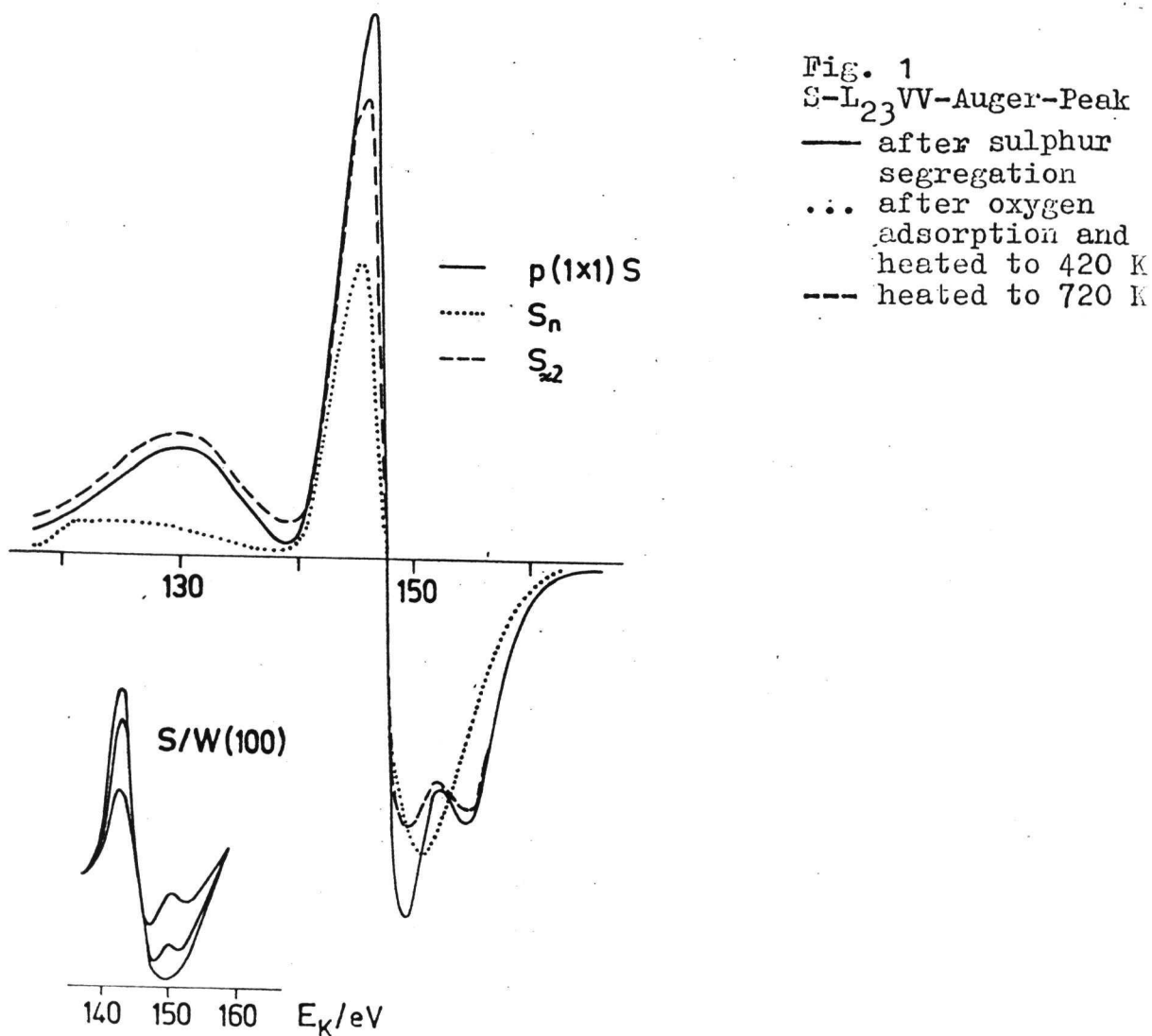
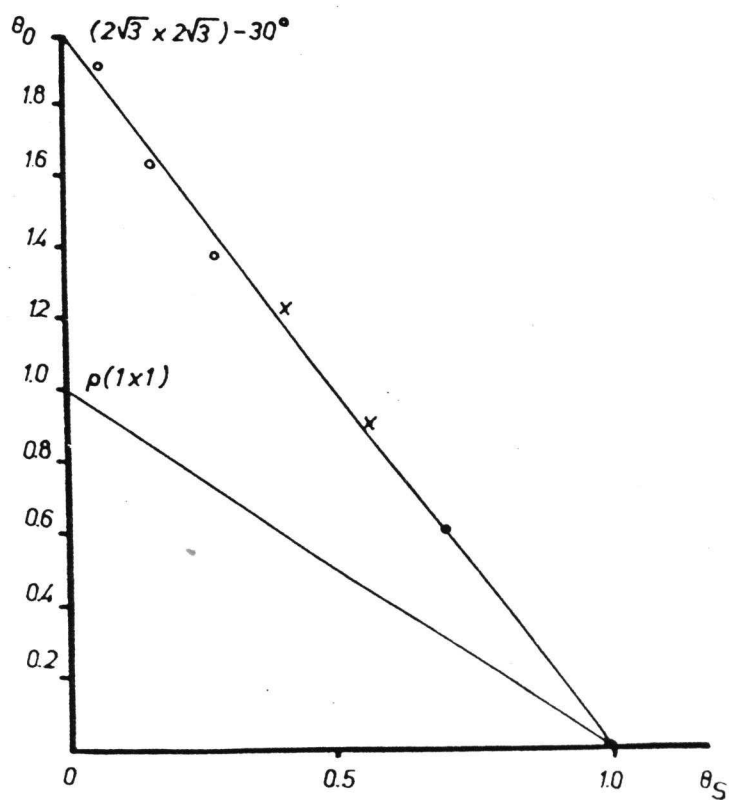


Fig. 2
Dependence of the
oxygen and sulphur
coverage on an
Fe(111)-surface.



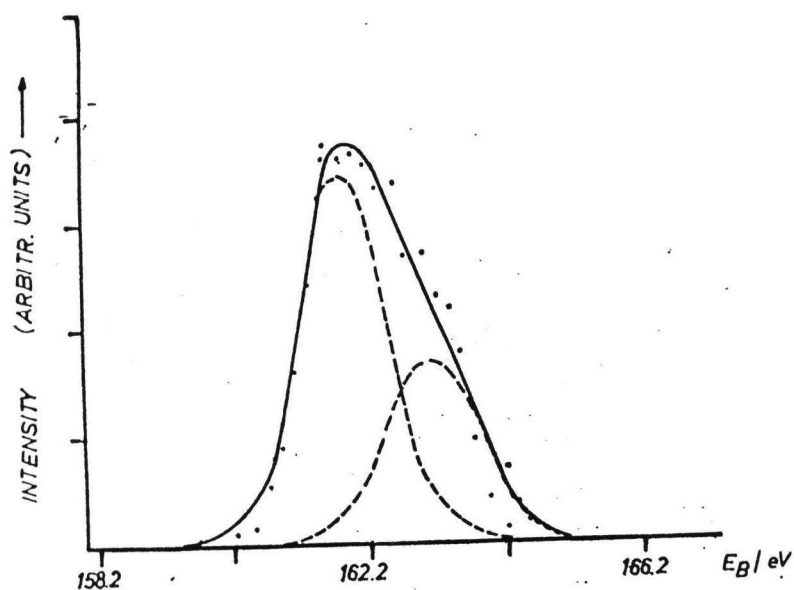


Fig. 3

S 2p- level after sulphur segregation
on an Fe(111)-surface.

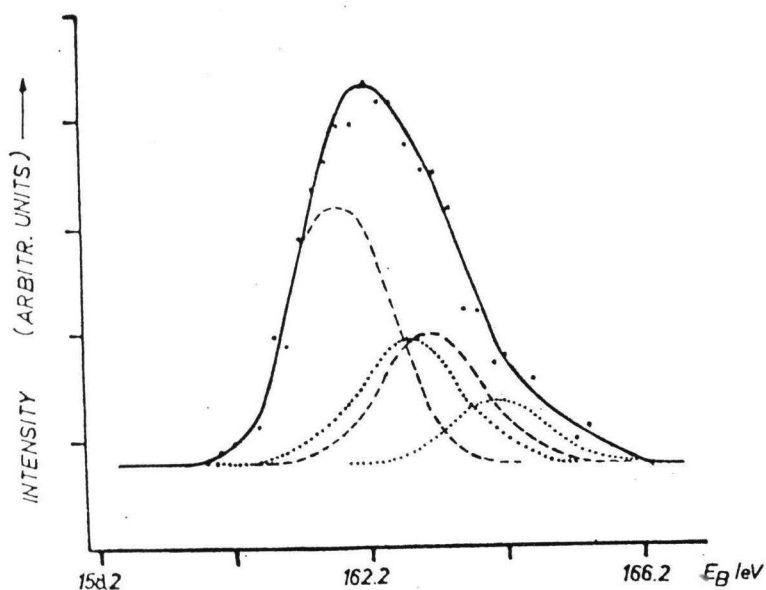


Fig. 4

S 2p-level after oxygen adsorption

(--- S 2p_{3/2} and S 2p_{1/2} level after segregation

... S 2p_{3/2} and S 2p_{1/2} level due to the oxygen adsorption)

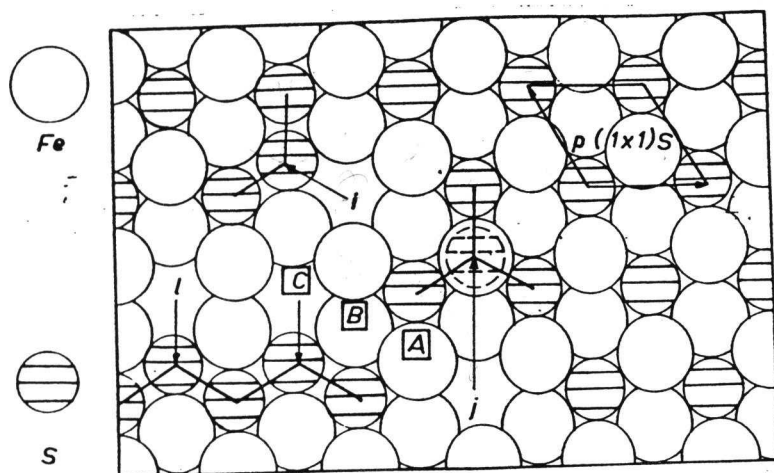


Fig. 5

Cluster model of a Fe(111)-surface covered with segregated sulphur.

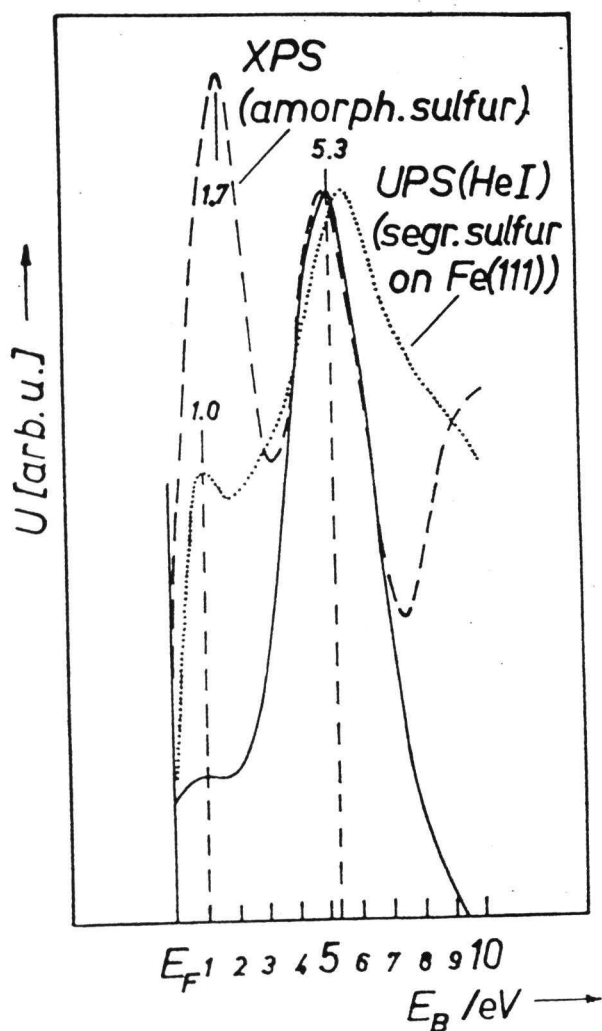


Fig. 6

Transition density of sulphur.

J

Analyse der Auger-Linienform von segregiertem Phosphor und Schwefel auf einer Eisen(111)-Oberfläche

Die katalytische Wirksamkeit der Eisen(111)-Oberfläche, beispielsweise für die Ammoniaksynthese nach dem HABER-BOSCH-Verfahren, ist allgemein bekannt. Trotz hoher Reinheit des einkristallinen Probenmaterials beobachtet man in Abhängigkeit von der Temperatur die Segregation der Volumenverunreinigungen Phosphor und Schwefel, wodurch die Oberflächenreaktivität beeinflusst wird.

Heizt man die Probe für einige Minuten bei etwa 500°C, kann man mit Hilfe der Auger-Elektronenspektroskopie (AES) Phosphor und eine kleinere Menge Schwefel im oberflächennahen Bereich nachweisen. Die laterale Anordnung der Adatome entspricht der der Substratatome; man spricht von einer $p(1 \times 1)$ -Überstruktur, die mittels der Beugung langsamer Elektronen (LEED) nachgewiesen werden konnte.

An Hand der $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$ -Auger-Elektronenübergänge im Phosphor und im Schwefel, an denen das Valenzband zweimal beteiligt ist und die infolgedessen empfindlich von der chemischen Umgebung abhängen, wurde der Versuch unternommen, die lokale Zustandsdichte des Bandes zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurden die in differenzierter Form mittels eines 4-Gitter-Gegenfeldanalysators gemessenen Energieverteilungsfunktionen numerisch integriert, untergrundfrei dargestellt, mit der experimentell ermittelten Verbreiterungsfunktion nach einer iterativen Methode entfaltet und schließlich durch eine schnelle Fourier-Transformation selbstentfaltet. Das Ergebnis ist eine sogenannte "Übergangsdichte", die der lokalen Zustandsdichte proportional ist. Für die an den Phosphoratomen lokalisierte Zustandsdichte ergeben sich Maxima bei 2,8 eV, 8,2 eV und 11,5 eV bezüglich des Fermi-Niveaus und für die an den Schwefelatomen lokalisierte bei 1,7 eV und 6,8 eV.

Wird eine teilweise mit Phosphor- und Schwefelatomen bedeckte Eisenoberfläche einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt, nimmt die Intensität des Phosphor-Auger-Signals bei 117,0 eV deutlich ab, während das Signal bei 108 eV bis 109 eV wächst. Gleichzeitig

entsteht ein neuer Peak bei 94,8 eV. Die Höhe und die Gestalt des Schwefelsignals bleiben dabei unbeeinflusst. Wir beobachten ähnlich wie SICKAFUS und STEINRISSER /1/ für adsorbierten Schwefel auf einem Nickel(110)-Substrat ein Dublett mit einem Peak bei 148,1 eV und einem zweiten bei 153,3 eV.

Die Veränderungen des $P-L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$ -Auger-Überganges laufen beschleunigt ab, wenn man die Temperatur bis auf 200°C erhöht. Offensichtlich wird durch den Sauerstoff die Bindung zwischen den Phosphor- und den Eisenatomen gelockert und Phosphor oxidiert, was auch durch die höhere Elektronegativitätsdifferenz zwischen dem Sauerstoff- und dem Phosphoratom im Vergleich zu O - S, P - Fe und S - Fe unterstrichen wird.

Erhöht man die Temperatur der Probe auf über 250°C, verringert sich die im oberflächennahen Bereich nachweisbare Sauerstoffmenge und das ursprüngliche Phosphorsignal kann wieder beobachtet werden. Demzufolge wird oberhalb dieser Temperatur die Bindung zwischen Phosphor und Sauerstoff gelockert, und es kommt zu einer Translation der Sauerstoffatome bzw. zu einer Diffusion der Substratome in die Sauerstoffadsorptionsschicht, wodurch eine Chemisorptionsbindung zwischen Sauerstoff und Eisen entsteht. Wird die saubere Eisen(111)-Oberfläche einige Minuten bei 700°C geheizt, segregiert nur Schwefel und bildet eine perfekte $p(1 \times 1)$ -Überstruktur /2/, d.h. eine monoatomare Bedeckung, die bei Raumtemperatur die Adsorptionsgeschwindigkeit für Sauerstoff im Vergleich zur sauberen Oberfläche deutlich reduziert /3/.

Literatur

- /1/ E. N. Sickafus, F. Steinriss: J. Vac. Sci. Technol. 10 (1973) 43
- /2/ W. Arabczyk, H.-J. Müssig, F. Storbeck: phys. stat. sol. (a) 55 (1979) 437
- /3/ H.-J. Müssig, W. Arabczyk: Physik der Halbleiteroberfläche (ZIE der AdW der DDR) 8 (1977) 51

Technische Universität Dresden - Sektion Physik
Wissenschaftsbereich Oberflächen- und Elektronenphysik
DDR-8027 Dresden, Mommsenstraße 13

K

ACTIVATION ENERGY OF SULPHUR DIFFUSION IN FERROMAGNETIC α -IRON DETERMINED BY SURFACE SEGREGATION STUDIES

W. Arabczyk¹, M. Militzer², H.-J. Müssig³ and J. Wieting²

- 1) Technical University Szczecin, Szczecin, Poland
- 2) Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstofforschung, 8027 Dresden, G.D.R.
- 3) Technische Universität Dresden, Sektion Physik, 8027 Dresden, G.D.R.
Present address: Akademie der Wissenschaften der DDR, Forschungsbereich Physik, 1199 Berlin, G.D.R.

Introduction

With the development of Auger Electron Spectroscopy (AES) interface segregations in binary and multicomponent alloys have received great attention in the last years. AES measurements of segregation kinetics to surfaces have also been successfully used to determine diffusion coefficients of several impurities in various alloys (1-4).

Because of many applications in steel industry impurity diffusion in iron is of a special interest. Recently Oikawa (5) has given an extended review of lattice diffusion in iron which shows that diffusion coefficients D have been investigated with a great variety of experiments and methods in the paramagnetic temperature range but only in some cases (self diffusion, Ag, Au, Cu, Co, Ni, Sb, Sn, P) D has been measured in the ferromagnetic state too. As for the paramagnetic diffusion an Arrhenius law

$$D = D_0 \exp(-Q/kT) \quad (1)$$

holds true, where Q denotes the activation energy and D_0 the preexponential factor. As a consequence of the magnetic transition a deviation from this Arrhenius behaviour occurs below the Curie temperature T_c , which has been pointed out by several authors (4-8). The activation energy becomes temperature dependent and is significantly increased in the ferromagnetic region compared with the paramagnetic one due to influences of spin ordering on vacancy formation and migration. Thus an extrapolation of the well known paramagnetic values to lower temperatures is not possible, but results of sulphur diffusion are only available for the paramagnetic state up to now (5,9,10). Since S is one of the strongest segregants in α -Fe it seems to be possible to extend the determination of S diffusion to the ferromagnetic temperature range with surface segregation studies.

Segregation kinetics is mainly controlled by bulk diffusion. Many theoretical models have tried to solve Fick's equations with boundary conditions reflecting the exact nature of them between interface and adjacent bulk layer (11-14). In the case of isothermal segregation with a homogeneous initial distribution c^0 of the species in the bulk the corresponding integral equation describing the kinetics can be approximated (11,14) by

$$c_s(t) = c_s(0) + 2\{c^0 - c(x=0,t)\} (Dt/\pi)^{1/2} \quad (2)$$

where $c(x=0,t)$ is the solute bulk concentration in equilibrium with the surface concentration $c_s(t)$. For sufficiently strong surface active elements $c(x=0,t)$ is negligible in the first period of the process provided that $c_s(0)$ is far from equilibrium at the respective temperature. In the present measurements we start from $c_s(0)=0$ and thus eq. (2) is reduced to

$$c_s(t) = 2c^0(Dt/\pi)^{1/2} \quad (3)$$

which enables the determination of D .

Experimental and Results

Iron single crystal samples of 0.3mm thickness with impurities S, P and C have been investigated. The experimental equipment used was described more detailed in (15,16). Here we will restrict on some of its main features.

The specimen was oriented by x-ray diffraction within less than 1° of (111) orientation and cut into slices by spark erosion. After polishing and cleaning the sample was fixed on a heating stage mounted on a specimen holder in an AES measuring equipment. After baking a pressure of 10^{-8} Pa was reached. First at high temperature (1073 K) an equilibration was performed in order to get uniform distribution of S within the bulk. After cooling to room temperature the sample surface was cleaned by argon ion sputtering. A short time heating was performed at a temperature of about 700 K till no carbon segregation was yet detectable, which could have an influence on the following sulphur segregation. The sulphur AES signal (150 eV) and the iron signal (703 eV) were monitored as a function of the annealing time at constant sample temperature. Typical parameters for Auger measurements were 2.5 keV electron primary energy and 10 μ A primary beam current.

The segregation kinetics was investigated for sample A and B with different bulk concentrations of S which amounts a few ppm for A and is nearly one order of magnitude higher for B. Thus the temperatures under study are 1003 K, 973 K and 928 K for sample A whereas for B it is convenient possible to extend the measurements down to 750 K. Besides carbon sulphur is the strongest segregant in our iron system and no disturbances from phosphorus segregation are observed in the considered period of segregation. The surface coverage at saturation $\theta=1$ corresponds to 7×10^{14} atoms/cm² being equivalent to a p(1x1) structure for S at the surface. In all cases the $\sqrt{t}$ - law of segregation kinetics has been observed in agreement with expectation (3). The slopes $x = \Delta c_s / \Delta \sqrt{t}$ vs the reciprocal temperature are given in Fig. 1. Although the measurements were carried out below T within the limits of experimental error a linear behaviour with the same slope for both samples was found. Thus an effective activation energy $\bar{Q}$ of S diffusion in ferromagnetic α -Fe can be deduced in the considered temperature range. One obtains $\bar{Q} = (3.6 \pm 0.2)$ eV from the experiments.

Discussion

Provided that bulk diffusion is the rate determining step for segregation AES is a powerful method to determine bulk diffusion coefficients of surface active elements especially in low temperature regions by measurements of surface segregation kinetics. This method is only limited by the strength and the rate of segregation. Consequently, such measurements are restricted to a temperature range which is given by an adequate enrichment ratio at higher and a sufficient mobility of the segregating element at lower temperatures. The latter condition is by far less restrictive for AES measurements of surface segregation than for other methods which need longer diffusion paths. This holds for the system S in ferromagnetic α -Fe too.

For this system we found a significant increase of $\bar{Q}$ (3.6 eV) compared with the paramagnetic value $Q_p = 2.1$ eV (5). It shows rather the same behaviour as P diffusion (3,4) which is not surprisingly since P as well as S are substitutional impurities with a vacancy aided diffusion mechanism. For a better understanding of the physical background one has to deduce the real

value of Q from the effective one. Several authors [6,7] discussed the influence of ferromagnetism on self diffusion and on copper interdiffusion (17) in iron. The temperature dependent activation energy was evaluated by Girifalco (18) to be

$$Q = Q_p [1 + bR^2(T)] \quad (4)$$

where the reduced magnetization $R(T)$ represents the ratio of spin ordering $R(T) = I(T)/I(0)$ at the given temperature T and b reflects the corresponding relative shift arising from spin order. Within the well known Bragg-Williams theory the reduced magnetization is given by

$$\ln \frac{1+R}{1-R} = 2R \frac{T_c}{T} \quad (5)$$

with $T_c = 1043$ K for iron. Schoijet and Girifalco (19) have pointed out that this model holds for temperatures below about $T_c - 50$ K because long range order dominates there, whereas in the temperature range around T_c (i.e. $T_c + 50$ K $> T > T_c - 50$ K) effects from local ordering must be taken into account which result in a temperature dependent b immediately below T_c . A more detailed comparison of our experimental results and the Girifalco model shows a rather good agreement. The change of Q with T according to eqs. (4) and (5) leads to an effective linear behaviour of a $\ln D$ vs $1/T$ plot as shown in Fig. 2. It is assumed that the ferromagnetic preexponential factor D_0 is the same as in the paramagnetic state (6,7) where an Arrhenius law is valid with $D_0 = 1.56 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (5). In Fig. 2 the result for $b = 0.30$ is given which leads to an effective activation energy of $\bar{Q} = 3.6$ eV for $1000 \text{ K} > T > 770$ K. Taking into account the experimental errors of $\bar{Q}$ one gets $b = 0.30 \pm 0.04$. The real activation energies rise from 2.1 eV at the Curie temperature to 2.5 eV at 760 K. Some values of Q and R below T_c calculated from eqs. (4) and (5) are represented in Table 1.

TABLE 1

Activation Energy of S Diffusion in Ferromagnetic α -Fe ($Q_p = 2.1$ eV, $b = 0.30$)

T/K	1029	970	919	882	851	817	760	706	638	541	390
R	.206	.445	.568	.637	.687	.734	.800	.850	.900	.950	.990
Q/eV	2.13	2.22	2.30	2.36	2.40	2.44	2.50	2.56	2.61	2.67	2.72

For self diffusion b is subdivided into two parts describing the changes of formation and migration energy of vacancies E_f and E_m , respectively,

$$\begin{aligned} E_f &= E_f^* + 1/2 zJ R^2 \\ E_m &= E_m^* + C R^2 \end{aligned} \quad (6)$$

where E_f^* , E_m^* denote the energies in the paramagnetic crystal, z is the number of the nearest neighbours of an atom, J the exchange integral and C an empirical constant. The parameter b for self diffusion is given by

$$b = \frac{zJ/2 + C}{Q^*} \quad (7)$$

Note that $Q^* = E_f^* + E_m^*$ is the activation energy of self diffusion in the paramagnetic region. The main contribution comes from the migration term C which is for pure iron 0.52 eV (6) whereas $zJ/2$ amounts 0.045 eV.

These considerations remains true in the case of copper diffusion (17) since Cu has a negligible attractive binding energy to vacancies in iron. But

for S, P or Sn diffusion the respective impurity-vacancy-binding V has to be taken into account

$$Q = E_f + E_m - V \tag{8}$$

With the successful application of eq. (4) on S diffusion and suggestions from the Bragg-Williams theory we assume such a behaviour for V too

$$V = V' - M R^2 \tag{9}$$

where V' denotes the value of V in the magnetically disordered crystal and M the respective empirical constant. The parameter b is then given by

$$b = \frac{zJ/2 + C + M}{Q_p} \tag{10}$$

with $Q_p = E_f + E_m - V'$. Table 2 gives a short overview on diffusion in several ferromagnetic iron alloys. An evaluation of M for S as well as P diffusion indicates that its contribution is rather small compared with the migration term C for self diffusion and since $M > 0$ the vacancy-sulphur binding energy decreases only slightly provided that there is no shift in C due to the impurity migration. Otherwise M involves also a part describing the changes of migration energy due to the different diffusion species. In order to clarify this question further investigations are necessary. Nevertheless it should be pointed out that the approximation (4) seems to be applicable for all substitutional soluted species in α -Fe. Furthermore, Table 2 shows a considerable decrease of C caused by alloying elements in comparison to rather pure iron.

TABLE 2

Diffusion in Several Ferromagnetic Iron Alloys ($zJ/2 = 0.045 \text{ eV}$)

system	diffusion species	Q_p/eV	b	$(C+M)/\text{eV}$	C/eV	M/eV	T/K	ref.
Fe (pure)	Fe	2.45	0.23	0.52	0.52	-	784 - 1000	(6)
	S	2.1	0.30	0.58	0.52	0.06	770 - 1000	this work
	P	2.3	0.18	0.36	0.52	-0.16	783 - 923	analyzed
			0.30	0.64	0.52	0.12	947 - 1043	from (3,4)
Fe-7.64%Si	Fe	2.45	0.11	0.28	0.28	-	840 - 973	(7)
Fe with Cu layer	Cu (interdiffusion)	2.95	0.07	0.17	0.17	-	963 - 1043	(17)
Fe-4%Sn	Sn	2.3	0.18	0.36	subdivision not available		700 - 1023	analyzed from (1)

In this way the diffusion coefficient of sulphur in ferromagnetic iron can be described in a rather wide temperature range (770 - 1000 K) with an effective Arrhenius law

$$D = D_0 \exp \left\{ - \frac{Q_p [1 + bR^2(T)]}{kT} \right\} = \bar{D}_0 \exp (-\bar{Q}/kT) \tag{11}$$

which determines the effective preexponential factor $\bar{D}_0$. In the present case this yields $\bar{D}_0 = 2 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. As final result for bulk diffusion of S in ferromagnetic α -Fe one gets

$$D = 1.56 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \exp \left\{ -2.1 \text{ eV} [1 + 0.3R^2(T)] / kT \right\} \tag{12}$$

which is approximated by

$$D = 2 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \exp (-3.6 \text{ eV} / kT) \tag{12'}$$

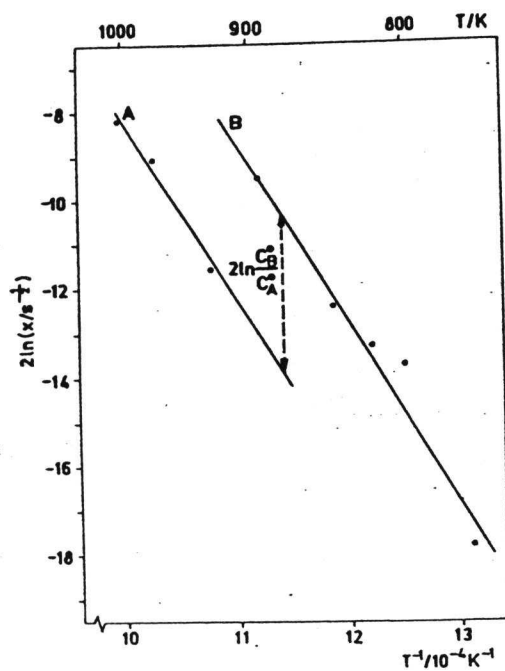


FIG. 1
Experimental results from se-
gregation studies of S vs $1/T$

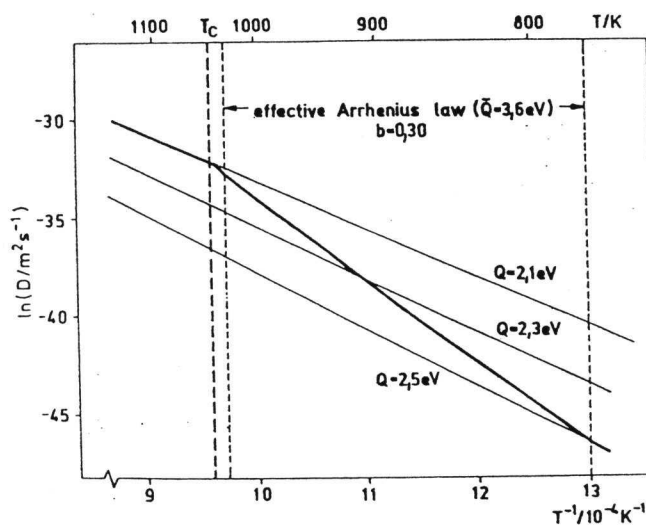


FIG. 2
Diffusion coefficient of sulphur calculated from
eqs. (4) and (5) with $b = 0.30$ vs $1/T$

for $770\text{ K} < T < 1000\text{ K}$.

Furthermore, segregation kinetic measurements can be used to determine the free bulk content c^0 of the segregant as indicated in Fig. 1. Even if D is not exactly known the ratio of these bulk concentrations of two samples can be found. In the present example we get $c^0(B) = 5.75 c^0(A)$. With diffusion coefficient (12) $c^0(A)$ is estimated to be 11ppm. It comes straightforward from eq. (3) that a proper knowledge of diffusion coefficient allows very easy to determine the value of c^0 from segregation studies, which will be very helpful if this value is rather low.

Acknowledgment

We gratefully acknowledge Professor F. Storbeck for his help in this work.

References

1. K. Hannessen, H. Keller and H. Viehhaus, *Scripta Met.* 18, 1319 (1984).
2. A. Rolland and J. Bernardini, *Scripta Met.* 19, 839 (1985).
3. G. Luckman, R.A. Didio and W.R. Graham, *Mat. Trans.* 12A, 253 (1981).
4. G. Luckman, L.R. Adler and W.R. Graham, *Surf. Sci.* 121, 61 (1982).
5. H. Oikawa, *ISIJ* 68, 1489 (1982).
6. G. Hettich, H. Mehrer and K. Maier, *Scripta Met.* 11, 795 (1977).
7. L. Ruch, D.R. Sain, H.L. Yeh and L.A. Girifalco, *J. Phys. Chem. Sol.* 37, 649 (1976).
8. R.J. Borg, in *Diffusion in Body-Centered Cubic Metals* (American Society of Metals, Metals Park, Ohio 1965) p. 225.
9. N.G. Ainslie and A.U. Seybolt, *J.I.S.I.* 194, 341 (1960).
10. S.J. Wang and H.J. Grabke, *Z. f. Metallkd.* 61, 597 (1970).
11. G. Rowlands and D.P. Woodruff, *Phil. Mag.* 35, 213 (1977).
12. A.D. Brailsford, *Surf. Sci.* 94, 387 (1980).
13. W.R. Tyson, *Acta Met.* 26, 1471 (1978).
14. M. Militzer and J. Wieting, *Acta Met.* 34 (1986) in press.
15. W. Arabczyk, H.-J. Müseig and F. Storbeck, *phys. stat. sol. (a)* 55, 437 (1979).
16. O.G. Müller, W. Kätzel and F. Storbeck, *phys. stat. sol. (a)* 89, 89 (1985).
17. G. Salje and M. Feller-Kniepmeier, *J. Appl. Phys.* 48, 1833 (1977).
18. L.A. Girifalco, *J. Phys. Chem. Sol.* 25, 323 (1964).
19. M. Schoijet and L.A. Girifalco, *J. Phys. Chem. Sol.* 29, 481 (1968).

L

INFLUENCE OF PIPE DIFFUSION ON SEGREGATION KINETICS

W. Arabczyk¹, M. Militzer², H.-J. Mössig³, J. Wieting²

- 1) Technical University of Szczecin, Szczecin, Poland
- 2) Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstofforschung, 8027 Dresden, G.D.R.
- 3) Technische Universität Dresden, Sektion Physik, 8027 Dresden, G.D.R., present address: Akademie der Wissenschaften der DDR, Forschungsbereich Physik, 1199 Berlin, G.D.R.

1. Introduction

Segregation of impurities to surfaces as well as grain boundaries are a topic of great interest because certain material properties are related to this phenomenon. Great progress has been achieved in this field in the last years with development of Auger Electron Spectroscopy (AES). The kinetics of segregation is predominantly discussed in terms of bulk diffusion (D_b) only [1-6]. Taking the isothermal case with initial homogeneous bulk concentration c^0 in the first period the kinetics is described by

$$c(t) = c(0) + 2c^0(D_b t / \pi \delta^2)^{1/2} \quad (1)$$

the well known $t^{1/2}$ law, where $c(t)$ denotes the interfacial coverage of the impurity atoms under consideration and δ the effective layer thickness. Nevertheless there are some hints to the rate determining role of pipe diffusion for segregation at sufficient low temperatures. Provided dislocation density and enrichment ratio of impurities at dislocations are high enough a significant contribution to $c(t)$ arises from pipe diffusion and eq. (1) has to be modified. Especially a high enrichment ratio at dislocations should hold for sulphur in iron and nickel. In α -iron sulphur is the substitutional solute atom with the highest segregation energy to surfaces and grain boundaries, respectively [7], as well as with the smallest activation energy of bulk diffusion [8]. Indeed, our experimental results suggest a pipe diffusion mecha-

nism for the sulphur segregation at surfaces in α -Fe single crystals. This is quite analogous to experimental observations of sulphur surface segregation in polycrystalline nickel [9] as well as in iron [10] which indicates a kinetics controlled by grain boundary diffusion.

The aim of the present paper is to discuss these results, which are presented in the first part. Then a corresponding theory is developed and applied to the experimental observations.

2. Experimental Results

The segregation kinetics of sulphur and phosphorus to the (111) surface of two different Fe single crystals were investigated by AES. The experimental procedure and the properties of the single crystal samples are described in [11]. After resulphurization the first sample has an average sulphur content of about 60 ppm. But it should be noted that under the given conditions no homogeneous distribution is reached. The S concentration in a region near the surface is expected to be significantly higher compared with the average value. The same holds for the dislocation density due to sulphur diffusion in this region compared with the interior [12]. The enhancement of both amounts up to one order of magnitude. The relations are similar for the second crystal but with a rather low average sulphur concentration amounting to about 10 ppm.

After cleaning the surface by Ar-sputtering [$c(0) = 0$] segregation during step wise heating was studied in the first crystal. The results of AES measurement are shown in Fig. 1. At the first temperature (755 K) a fast enrichment leading to an apparent saturation of both S and P is observed. During further heating at somewhat higher temperatures (770 K, 790 K) no additional S enrichment takes place. But P desegregates from the surface as a

consequence of the clearly lower segregation energy compared with the value of S ($E_S = 2.0$ eV, $E_P = 0.8$ eV) [7]. At 820 K and especially at 840 K S segregation strongly increases whereas P is completely repelled from the surface.

With the second sample an isothermal treatment at 780 K was carried out. The result is given in Fig. 2. Whereas P segregation remains negligible small a very fast sulphur enrichment is observed. Moreover, there is a significant deviation from the $t^{1/2}$ law as expected by volume diffusion [eq.(1)]. These observations suggest a significant contribution of pipe diffusion mechanism to sulphur segregation, where at lower temperatures an equilibration of S content between surface and near surface dislocations leads to a rather fast enrichment whereas at higher temperatures the further enrichment is connected with volume diffusion. In order to discuss these observations more detailed a corresponding model is developed.

3. Theory

Assuming that two terms contribute to the segregation kinetics, a volume and a pipe one, $c(t)$ is written

$$c(t) = c(0) + c_b(t) + c_p(t) \quad (2)$$

where the contribution $c_b(t)$ from bulk diffusion is well known [2-4]. For an isothermal treatment with homogeneous initial conditions one obtains

$$c_b(t) = 2c^0(D_b t / \pi \delta^2)^{1/2} - (D_b / \pi \delta^2)^{1/2} \int_0^t q(t') (t-t')^{-1/2} dt', \quad (3)$$

where $q(t)$ denotes the concentration in the first bulk layer besides the interface and is connected with the surface coverage by a Langmuir relation. Taking the initial condition $c(0) = 0$ and because of the high surface activity of S ($E_S = 2.0$ eV) $q(t) \ll c^0$ holds for a comparatively long time and thus the last term in (3)

involving $q(t)$ is neglected. Consequently, a straightforward $t^{1/2}$ law is valid for S segregation in Fe if volume diffusion is rate determining. The authors have used this behaviour in order to determine the corresponding bulk diffusion coefficient in experiments with well equilibrated samples involving a rather low dislocation density $\xi \approx 10^{-8} \text{ cm}^{-2}$ [11]. An analogous expression is obtained for the pipe term $c_p(t)$ taking into account only that atoms, which are already situated in the dislocation core at $t=0$. One can write

$$c_p(t) = 2c_o^* x^* (D^* t / \pi \delta^2)^{1/2} - (D^* / \pi \delta^2)^{1/2} \int_0^t q^*(t') (t-t')^{-1/2} dt' \quad (4)$$

where D^* denotes the pipe diffusion coefficient, c_o^* the respective impurity concentration in the dislocation region at $t = 0$ and x^* is connected with the dislocation density ξ and the number N of lattice sites per unit area by

$$x^* = \xi / N \quad (5)$$

Since the grain boundary segregation energy of S in Fe is significantly lower ($E^{gb} = 0.8 \text{ eV}$ [7]) than the corresponding energy to surfaces and the energy to dislocations is expected to be even somewhat smaller resulting in a high distribution coefficient between surface and dislocations the term with q^* in (4) is neglected in the further discussion for the same reason as given above for $q(t)$. Yet since the reservoir of impurity atoms in dislocations of low density is strongly limited two additional terms have to be involved into eq. (4) considering the finite length l of the diffusion induced dislocations and the contribution c_{pv} of bulk impurity atoms diffusing to dislocations. Accounting for the first term, the flux $\dot{c}_p$ from dislocations of

limited length l to the surface is given by

$$c_p = c_o^* x^* (D^* / \pi \delta^2 t)^{1/2} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 l^2 / D^* t) \right\} \quad (6)$$

as already evaluated by Carslaw and Jaeger [13]. The sum in (6) can be replaced for sufficient small times by the term with $n = 1$ only. Therefore (6) writes then

$$c_p = c_o^* x^* (D^* / \pi \delta^2 t)^{1/2} \{ 1 - 2 \exp(-l^2 / D^* t) \} \quad (7)$$

showing a $t^{1/2}$ law arising from the first expression valids at times $t < t_0$ where the correction $2 \exp(-l^2 / D^* t)$ is negligible small.

The second additional contribution $c_{pv}(t)$ to surface segregation via pipe diffusion results from volume diffusion to dislocations themselves. This is especially expected if the equilibration dislocation - interface is attained since then c^* is rather low ($\ll 1$) and a segregation process from bulk to dislocations has to be taken into account provided there is a sufficient thermodynamic driving force. Practical one can divide the dislocation contribution c_p into two parts with different time regimes. First the equilibration with the interface takes place following up to about t_0 a $t^{1/2}$ law which is then more and more delayed because of the limited foreign atom reservoir. At later times a combined mechanism governed by volume diffusion may occur. Nevertheless a fast contribution with respect to the interfacial segregation kinetics should result since nearly all of the atoms segregating to the pipe region contribute to the interface enrichment under study provided it is far from saturation.

The diffusion problem is described by

$$-\frac{\partial s}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} + \frac{\partial h(x,t)}{\partial t} \quad (8)$$

with approximated boundary conditions

$$s(x,0) = h(x,0) = 0, \quad s(0,t) = 0, \quad s(\infty,t) = h(\infty,t)$$

and

$$\dot{c}_{pv} = \frac{D^* x^*}{\delta} \frac{\partial s}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (9)$$

where s denotes the concentration in the pipe region. The function $h(x,t)$ is determined by volume diffusion and will be evaluated below. First we treat $h(x,t)$ as arbitrary production term which is given independently of the diffusion process D^* . In the given case the production term is approximated by a function of time $h(t)$ only. Using the transformation

$$u(x,t) = s(x,t) - h(t) \quad (10)$$

diffusion eq. (8) is converted into

$$\begin{aligned} -\frac{\partial u}{\partial t} &= D^* \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} & u(x,0) &= h(0) = 0 \\ & & u(0,t) &= -h(t) \\ & & u(\infty,t) &= 0 \end{aligned} \quad (11)$$

being already discussed by Carslaw and Jaeger [13]. For segregation (11) is equivalent to the treatment of boundary condition $q^*(t)$ [4] where $q^*(t)$ has to be replaced by $-h(t)$. Therefore, one obtains

$$\dot{c}_{pv}(t) = x^* (D^* / \pi \delta^2)^{1/2} \int_0^t h(t') (t-t')^{-1/2} dt' \quad (12)$$

the general solution for an arbitrary production term $h(t)$. In order to specify $h(t)$ for the given example the appropriate diffusion problem for segregation from the bulk to a dislocation has to be solved. It can be described by isotropic diffusion in a hollow

cylinder where the inner diameter is given by dislocation core width $2a$ and the outer one by the average dislocation distance $2L$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = D_b \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v}{\partial r} \right), \quad v(a, t) = 0, \quad v(L, t) = c^0 \quad (13)$$

The volume concentration is denoted by $v(r, t)$. The solution of (13) is just the stationary one

$$v(r, t) = \frac{c^0 \ln(r/a)}{\ln(L/a)} \quad (14)$$

as given by Crank [14]. The total amount $h(t)$ of foreign atoms normalized to one site reaching the dislocation is then given by

$$h(t) = \frac{\pi D_b}{2a} \int_0^t \left. \frac{\partial v}{\partial r} \right|_{r=a} dt' = \frac{\pi D_b c^0 t}{2a^2 \ln(L/a)} \quad (15)$$

Inserting this expression into (12) and taking into account the relation

$$x^* = (a/L)^2 \quad (16)$$

one gets

$$c_{pv}(t) = \frac{2}{3} \frac{c^0 D_b (\pi^* \pi)^{1/2}}{\delta L^2 \ln(L/a)} t^{3/2} \quad (17)$$

Therefore, in the period of the combined mechanism the whole segregation kinetics is given by

$$c(t) = c(0) + 2c^0 (D_b t / \pi \delta^2)^{1/2} + c_{pv}(t) \quad (18)$$

which can be written as

$$c(t) = c(0) + 2c^0 (D_b t / \pi \delta^2)^{1/2} \{ 1 + bt \} \quad (19)$$

with

$$b = \frac{(D_b^* D_b)^{1/2} \pi}{3 L^2 \ln(L/a)} \quad (19')$$

Consequently, strong deviations from the $t^{1/2}$ law governed by pure

volume diffusion are expected for $t \gg t^*$ with $t^* = 1/b$. Moreover, eq.(19) suggests a $t^{3/2}$ law for $t \gg t^*$.

4. Discussion

Considering the experimental results of sulphur surface segregation in chapter 2 in the light of the just presented theoretical model the assumption is made that the strong segregation at 755 K in Fig. 1 is governed by pure pipe diffusion following mainly a $t^{1/2}$ law. The concentration of foreign atoms (P, S) in the dislocation region is expected to be near saturation in the given experiment, e.g. $c_o^* \approx 0.5$ holds. The apparent saturation is attained for $c(S) = 0.3$ and $c(P) = 0.2$, respectively. At the beginning of enrichment the corresponding segregation equation is approximated by

$$c(t) = c(0) + 2c_o^* x^* (D^* t / \pi \delta^2)^{1/2} \quad (20)$$

Assuming an Arrhenius behaviour

$$D^* = D_o^* \exp(-Q^*/kT) \quad (21)$$

with $D_o^* = D_o$ and $x^* = 5.7 \cdot 10^{-6}$ being equivalent to an increased dislocation density of $\rho = 4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ since in the given case N amounts to $7 \cdot 10^{14}$ sites per cm^2 one deduces from the experiment

$$Q^* = 1.4 \text{ eV} \quad (22)$$

for sulphur which is a reasonable value for pipe diffusion. The initial enrichment $c(0) = 0.12$ of the isothermal treatment at 780 K (Fig. 2) is caused by the same process. The further increase Δc in both examples must then be connected with volume diffusion. For an estimation of the predictions from theory $c_o^* = 10^{-4}$ is assumed in agreement with an enhanced sulphur concentration near the surface. The value for the bulk diffusion coefficient is given by an effective Arrhenius law

$$D_b = 2 \cdot 10^3 \text{ m}^2 \text{s}^{-1} \exp (-3.6 \text{ eV/kT})$$

which approximates the real situation with a temperature dependent activation energy Q because of ferromagnetism [11]. The preexponential factor $D_0 = 1.56 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ is given by Oikawa [8] and used here for pipe diffusion. In Table 1 the experimental values are compared with the expectations from pure volume diffusion and additionally with the values suggested from a combined pipe-volume mechanism (19). This comparison indicates clearly that one can not

TABLE 1

Comparison of enrichment rates for S observed in the experiment with expectations from theory

	sample 1					sample 2
T/K	755	770	790	820	840	780
$t_{\text{aging}}/\text{s}$	4200	2400	1200	1200	1200	12000
Δc [experiment]	<0.01	<0.01	0.02	0.05	0.50	0.80
Δc_b	0.005	0.006	0.008	0.019	0.034	0.02
Δc [theory,eq.(19)]	0.01	0.02	0.03	0.17	0.70	0.30

explain the further enrichment Δc_b with pure volume diffusion only. In contrast the combined pipe-volume mechanism given by (19) suggests an enrichment rather in the same order of magnitude as observed in AES measurements. Moreover, for times $t \gg t^* = 800 \text{ s}$ at 780 K a $t^{3/2}$ law is predicted from this mechanism. Indeed, the experimental results fulfil this prediction very well if segregation level is far from saturation, which is presented in Fig. 3 where the measurements at 780 K (sample 2) are plotted vs $t^{3/2}$. Consequently, the combined mechanism should be favoured in the given temperature range for S segregation under the circumstances

of these experiments.

Nevertheless some comments are necessary. The temperature dependence

$$\exp(-[Q+Q^*]/2kT) \quad (23)$$

of b [eq.(19')] suggests an increasing dominance at higher temperatures compared with pure volume diffusion. Even if dislocation density is rather low ($g \approx 10^8 \text{ cm}^{-2}$) the combined mechanism would be favoured at sufficient high temperatures in disagreement to experimental observations. Therefore, it must be noted, that the presented estimation of this mechanism remains only true if the enrichment ratio g^* of the impurity atoms at dislocation is high enough, i.e. $g^* > 100$. Otherwise time dependent boundary conditions at $r = a$ has to be introduced into the diffusion problem (11). As a result the flux into dislocations is significantly delayed. An estimation of g^* is given by

$$g^* = \exp(G/kT) \quad (24)$$

where G is approximated by the difference of activation energy of impurity and self diffusion in the bulk

$$G = Q - Q^{\text{self}} \quad (25)$$

For sulphur in iron one obtains $G = 0.35 \text{ eV}$ [8] yielding

$$g^*(800 \text{ K}) = 160 \quad \text{and} \quad g^*(1000 \text{ K}) = 60$$

Consequently, for S the temperature range studied is the upper limit for application of the given approach. Other impurities in iron like P, Sb or Sn are not expected to segregate above 700 K via the combined mechanism because their enrichment ratios g^* are much smaller since $G \lesssim 0.2 \text{ eV}$ holds. At temperatures below about 700 K depending on dislocation density pipe diffusion dominates for all substitutional solute atoms because of the smallness of bulk diffusion. Therefore, the combined mechanism is restricted to a distinct temperature range for elements with sufficient high enrichment ratios at dislocations. Although the suggestions from

this mechanism seems to be fulfilled for S segregation under the mentioned condition further experiments are necessary. Especially an independent determination of all parameters (D^* , D_0 , c^0 , G , etc.) is required. Furthermore, only a careful study of segregation kinetics in the region, where such a behaviour is expected, allows a more quantitatively proof of the model.

In contrast, the situation in polycrystals is rather clear for the analogous problem of surface segregation via grain boundaries where a $t^{1/2}$ law is observed in agreement to eq. (4). Note that in this case c^* , x^* and D^* has to be replaced by the respective parameters c^{gb} , x^{gb} and D^{gb} for the grain boundaries. The slope of the $t^{1/2}$ law is then significantly enhanced compared with volume diffusion provided

$$(D^{gb}/D_b)^{1/2} > c^0/c^{gb} x^{gb} \text{ holds.}$$

The latter requirement is fulfilled for sufficient low temperatures since the activation energy Q^{gb} is similar to Q^* about 1 eV below the corresponding value of Q . Assuming an average grain size of 10^{-5} m x^{gb} amounts to $6 \cdot 10^{-5}$ whereas c^{gb} is deduced from a Langmuir-McLean equation. If necessary competition with further segregants has to be taken into account [4]. Especially for sulphur a dominating role of grain boundary diffusion mechanism is expected because of high grain boundary segregation energy E^{gb} as well as a rather low solubility limit in commercial steels because of MnS compound formation leading to a c^0 diminished effectively. AES measurements by Briant and Mulford [15] suggest such a grain boundary mechanism for sulphur surface segregation up to 1300 K in austenitic stainless steels whereas for phosphorus volume diffusion dominates.

5. Conclusions

1. At lower temperatures fast diffusion plays a significantly role for segregation kinetics of trace elements with a rather low average mobile bulk content, which is observed for sulphur segregation in α -iron. In polycrystals grain boundary diffusion dominates in surface segregation kinetics. A $t^{1/2}$ law holds too but with a significantly enhanced slope compared with the volume diffusion mechanism. In single crystals pipe diffusion via dislocations is expected provided the dislocation density and the enrichment ratio of solute atoms at dislocations is high enough. After equilibration dislocation - interface following nearly a $t^{1/2}$ law, a combined pipe - volume diffusion mechanism may occur with an altered time behaviour ($t^{3/2}$ at sufficiently great times).

2. Considering polycrystalline materials a pipe diffusion mechanism may be significant for grain boundary segregation at low temperatures too. The corresponding enhancement of segregation rates e.g. in deformed materials could have a great consequence on several their properties (embrittlement etc.).

3. Dislocations are also to be taken into account in studies of surface adsorption, where a considerable amount of adsorbed atoms can enter into the material via dislocations. Fig. 1 suggests a number of adsorption places in dislocations of about 0.5 per lattice site in the given case.

4. The consideration of production terms with respect to segregation kinetics is applicable to more sophisticated situations like segregation under irradiation.

References

1. D. McLean, "Grain Boundaries in Metals", Chap. V., Clarendon Press, Oxford (1957).
2. G. Rowlands and D. P. Woodruff, Phil. Mag. **A40**, 459 (1979).
3. A. D. Brailsford, Surf. Sci. **94**, 387 (1980).
4. M. Militzer and J. Wieting, Acta Met. **34**, 1229 (1986).
5. K. Hennesen, H. Keller and H. Viefhaus, Scripta Met. **18**, 1319 (1984).
6. A. Rolland and J. Bernardini, Scripta Met. **19**, 839 (1985).
7. H. J. Grabke, Steel Research **57**, 178 (1986).
8. H. Dikawa, Tetsu-to-Hagane (in Japanese), **68**, 1489 (1982).
9. C. L. White and W. Losch, Scripta Met. **19**, 665 (1985).
10. J. F. Smith and H. N. Southworth, Surf. Technol. **21**, 205 (1984).
11. W. Arabczyk, M. Militzer, H.-J. Mössig and J. Wieting, Scripta Met. **20**, in No. 11 (1986).
12. N. G. Ainslie, V. A. Phillips and D. Turnbull, Acta Met. **8**, 528 (1960).
13. H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, "Conduction of Heat in Solids" 2nd edn. Clarendon Press Oxford (1965).
14. J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford (1964).
15. C.L. Briant and R. A. Mulford, Metall. Trans. **13A**, 745 (1982).

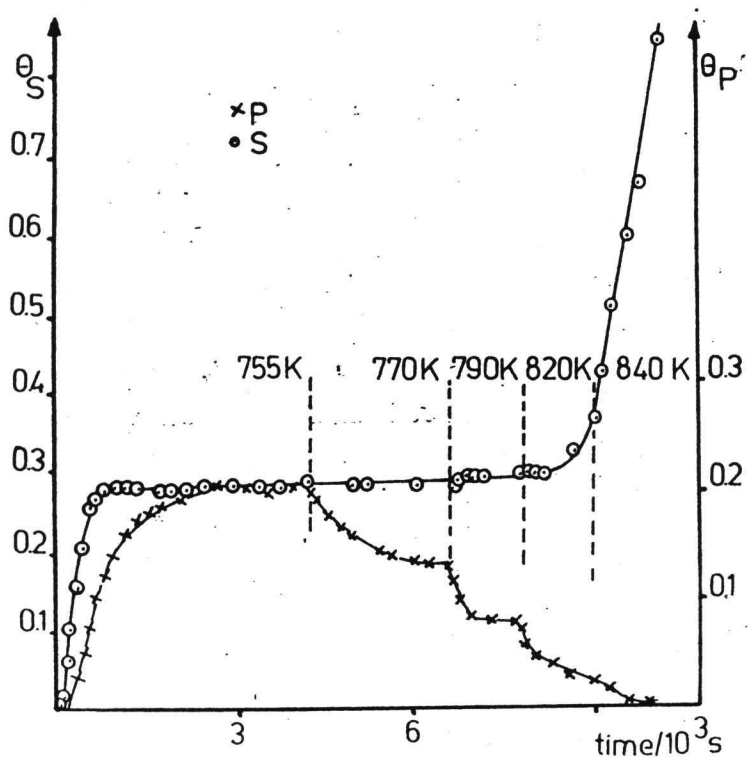


FIG. 1

Surface segregation during step-wise heating (sample 1).

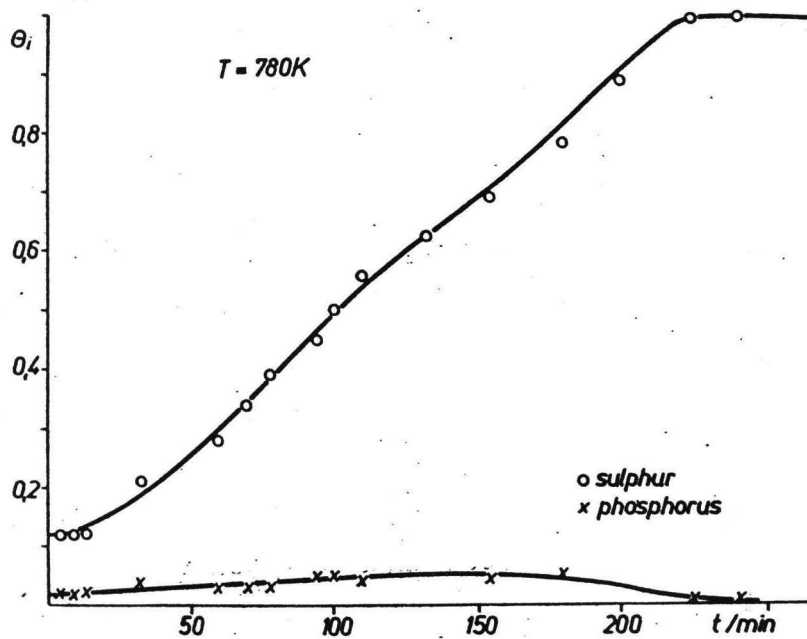


FIG. 2

Kinetics of surface segregation at 780 K
(sample 2).

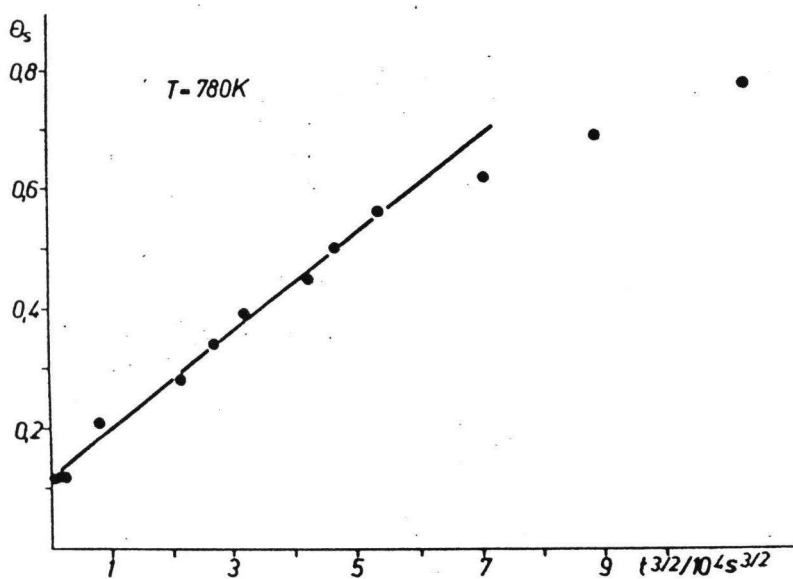


FIG. 3

Kinetics of S segregation at 780 K vs $t^{3/2}$.

M

ANALYSIS OF THE PEAK FORM OF THE $M_{23}VV$ TRANSITION FROM CLEAN AND
OXIDIZED IRON UNDER CONSIDERATION OF THE LIGAND FIELD THEORY

W. ARABCZYK

Technical University of Szczecin, Institute of Chemical Technology,
Szczecin, 70-322, Pulaskiego 10, Poland

B. LIEBSCHER, F. STORBECK, H.-J. MÜSSIG

Technical University of Dresden, Section of Physics,
Mommsenstrasse 13, Dresden, 8027, DDR

ABSTRACT

The change of the peak form of valence band transitions due to oxidation was reinterpreted and exemplified by iron at the $M_{23}VV$ transition by making use of the ligand field theory and comparison with XPS experiments.

The main maximum in the Auger spectrum (47eV) for iron is explained by the local atomlike transition, with the 3d-bond energy of 5.3eV. The high-energy satellite (53eV) indicates the transition in which valence electrons from the band are engaged with a maximum density of states at 1.3eV.

The observed separation in the oxides is attributed to the differently coordinated iron cation. For this consideration cross transitions are excluded.

This interpretation of Auger experiments is in agreement with the information obtained from XPS measurements (ref. 8).

The oxidation process was considered under this point of view.

INTRODUCTION

Auger electron spectroscopy (AES) is mainly used for the purpose of qualitative and quantitative analyses. The interpretation of the peak form of Auger transitions in which valence electrons of the solid are engaged are gaining more and more importance. Knowledge is so obtained on the valence band states and chemical bond conditions.

Hitherto made studies on the peak form of WXV and WVV transitions of transition metals and their oxides, in which the valence band V is engaged, show variations characterized by shifting the energy position and by separation. A general paper by Weissmann and Müller (ref. 1) is available.

Savtschenko (ref. 2) was the first who interpreted the Auger signal of the $\text{Fe-M}_{23}\text{VV}$ -transition of iron oxide. In the oxide this Auger signal clearly indicates two separable peaks (44eV, 51eV) with the low-energy peak being interpreted as $3p(\text{Fe})2p(\text{O})2p(\text{O})$ -cross transition and the second one as $3p(\text{Fe})3d(\text{Fe})3d(\text{Fe})$ -transition.

There are other papers (ref. 3 - 7) dealing with the interpretation of the low-energy valence band transition of iron and its oxides.

With his investigations Seo (ref. 3) tried to ascertain the possibility to identify the oxide phase of iron with the aid of AES.

Exemplified by experimental results, the energy position of the Auger peaks of the clean elements covering the range from titanium to nickel and the oxides of them and their separation are

shown in (ref. 1). Also here the peak, shifted towards low energies, is interpreted as cross transition. This is in contradiction to the fact that the theoretically calculated intensities of the cross transitions are much lower than the experimental ones (ref. 1).

On the base of the Auger spectra measured from the $M_{23}VV$ -transition of iron oxide under the assumption of bandlike spectra in (ref. 5) an attempt was made to determine the local density of states (LDOS). But this assumption should be contested since here molecular orbitals and the existence of several iron cations have been neglected and also the strong ion character of the bond (charge transition of 1.4 electrons per oxygen atom (ref. 1)).

In this paper the attempt is made to interpret by example of the $M_{23}VV$ peak (46eV) of iron again the separation and energy position of the WVV -transition by considering available knowledge on the valance band state density regarding the ligand field theory (LFT).

CLEAN α -IRON

Figure 1 represents the differentially measured Auger signal of the clean surface and of that one changed by oxidation. Besides the main peak at 47eV on the high-energy end, a second one of low intensity is visible at 53eV. After integration of the signal and subtraction of the background, a curve is attained which is shown by us in Figure 2a for the clean surface and the surface oxidized at room temperature. When setting up the energy scale it should be observed that due to the position of the

M_{23} core level (iron 56eV, iron oxide 58eV) the spectrum of the oxidized iron is shifted by 2eV.

The kinetic energy of an Auger electron depends, relative to the Fermi energy E_F , on the bond energy of the electrons engaged in the Auger process as to equation

$$E_K(jkl) = E(j) - E(k) - E(l) - F_{kl} + R_{kl} - e \Phi_A \quad (1)$$

with F - hole-hole interaction energy

R - statistic relaxation energy

Φ_A - work function of the analyzer.

Provided that the effective interaction energy

$$U_{eff} = -F_{kl} + R_{kl} \quad (2)$$

is constant for both of the cases, the energy scale is allowed to be set up with the M_{23} level as zero point.

Figure 2b shows the 3d-spectrum of a clean α -iron specimen obtained by XPS experiments (ref. 8). Two peaks are visible at 1.3eV and 5.3eV. Assuming that the main maximum in the Auger spectrum has its origin in transition with double-engagement of the valance level ($E(k)=E(l)$), a common representation of the kinetic energy E_K and bond energy E_B can be obtained by halving the scale.

The two spectra obtained from XPS- and AES- measurements can be put into good agreement when

$$R_{kl} - F_{kl} - e \Phi_A \sim 0 \text{eV} . \quad (3)$$

An only weak peak in the XPS spectrum at about 5.3eV corresponds to the main maximum in the Auger process. An only weak peak in the Auger spectrum corresponds to the higher-intensity peak in the XPS spectrum at about 1.3eV.

The higher-energy weak-intensity Auger peak shows only low sensitivity against adsorption processes. This signal clearly occurs also at low coverage which cannot be detected by AES.

Therefore, there are reasonable doubts on the hitherto allocation of this peak to possible contaminations (ref. 9).

The different intensity ratios in the Auger and XPS spectrum of both the peaks, which are both allocated by us to the iron valence band levels, are caused by the character of the relevant processes just proceeding.

With the Auger process, the initial hole is localized; this is in our case the 3p-level of the iron atom. This offers the possibility for AES to determine the LDOS of one kind of atom which, however, is always modified by the transition probability in the Auger process.

When the valence band is studied by XPS, only non-local statements on the DOS are attained. By both the effects (locality - non-locality, different transition probabilities) a weak maximum in the XPS spectrum of the valence band may be allocated to the main maximum and vice versa in the Auger process.

The peak at 1.3eV can be so allocated to the non-local bandlike state being of highest importance in XPS, and the peak at 5.3eV to the local state which is of most decisive importance in the Auger process.

It follows from the existence of two peaks in the 3d-band that for the Auger process three transitions are to be expected (Table 1) with one peak being not visible in the AES spectrum. The transitions at 49.4eV and 53.4eV can be designated interatomic since electrons of the conductivity band are engaged.

OXIDIZED α - IRON

In the iron oxides Fe_xO , Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ exists an equal arrangement of oxygen atoms, with the iron(II)- and iron(III)-cations being distributed to octahedral (B) and tetrahedral (A) oxygen-coordinated lattice sites.

According to the LFT the d-level of the iron cation - by effect of the oxygen ligands - is separated in the octahedral field (B) into a low-energy $t_{2g}(\text{d}_{xy}, \text{d}_{xz}, \text{d}_{yz})$ - and a higher-energy $e_g(\text{d}_z^2, \text{d}_{x^2-y^2})$ -level, while it is separated in the tetrahedral ligand field (A) into a low-energy $e(\text{d}_z^2, \text{d}_{x^2-y^2})$ - and a higher-energy $t_2(\text{d}_{xy}, \text{d}_{xz}, \text{d}_{yz})$ -level (Figure 3); separation in the tetrahedron amounts to 4/9 of that in the octahedron.

The application of LFT to Fe_xO and Fe_3O_4 is represented in Figure 4 according to Wandelt (ref. 8) indicating that these are high-spin ions. From XPS valence band spectra the author represents, after subtraction of the oxygen portion, the distribution of the 3d-electrons for iron(II)- and iron(III)-cations (Figures 2c - e).

In our discussion we restrict ourselves to two main terms of the d-level separation without considering another subdivision. The proportionally related subtraction of the iron(II)-structure of

the Fe_xO -spectrum (Figure 2d) from the total primary-3d-emission of Fe_3O_4 (Figure 2c), results in a pure iron(III)-structure (Figure 2e) which, however, still reflects the sum of octahedral and tetrahedral states. Position and intensity of the T- and E-multiplet are marked by the vertical lines in Figure 2e. We may conclude that each iron-ion forms an own Auger spectrum with the electrons of the e_g - and t_{2g} -levels and of the e- and t_2 -levels, resp. being engaged, and that the obtained spectrum of an oxide represents the sum of them. The maximum in the spectrum will represent that transition in which the t_{2g} - and t_2 -level, resp. is engaged twice due to its stronger occupation.

In Figure 2a the integrated $M_{23}\text{VV}$ signal of the oxidized iron specimen is represented. It shows the separation of the peak at 5.3eV, indicating the atomlike state, in both of the peaks at 4.2eV and at about 8eV. In Figure 2e the good agreement of the energy position with both the peaks for the octahedral and tetrahedral components is shown. The Auger spectra which approximately stand for the LDOS of the relevant iron oxide are, therefore, comparable with the LDOS which are obtained by subtraction of the oxygen portion from the XPS spectra. Rapid identification of the oxides by Auger studies are possible when a concrete transition according to the above consideration can be attributed to characteristic properties in the differentiated spectrum (negative peaks). In this way exists the 3p3d3d-transition for the 47eV and 53eV peaks of the clean iron surface where the low-energy transition should

be considered to be the atomlike Auger transition and the higher-energy one as such with engagement of valance electrons being in band state. Shifting of the peak from 53eV to 51eV is caused by the formation of iron(II)-cations in the octahedral gaps with the $3p_{eg} e_g$ -transition; the main maximum, the $3p_{t_{2g}} t_{2g}$ -transition being superimposed by the 47eV peak. To the peak at 44eV mainly the $3p_{t_{2g}} t_{2g}$ -iron(III)-transition is allocated. Our interpretation is backed up by the results obtained by Seo (ref.3) for the Auger analysis of iron oxides.

Applying now the obtained results to the individual phases of oxygen adsorption at room temperature (Figure 1) it is understood that under consideration of dampening effects in the initial phase a strong decrease in the intensity of the iron peak at 47eV occurs, with the intensity of the 53eV peak being nearly unchanged but nevertheless shifted to 51eV.

In the first place, this indicates iron(II)-(B)-cations. After exposition of 20 L a bend at 44eV is observed indicating the existence of iron(III)-(B)-cations (ref. 7). After exposition of 200 L, the overwhelming portion of iron ions is observed as iron(III)-cations in octahedral gaps (peak at highest intensity in Figure 2a); this indicates transition towards $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ where the iron(III)-(B) / iron(II)-(A) ratio is at 1.67 (ref. 8).

REFERENCES

1 R. Weissmann, K. Müller, Surface Sci. Rep. 1 (1981) 5
Auger electron spectroscopy - a local probe for solid surfaces

2 V.I.S. Savtschenko, Dokl. Akad. Nauk SSSR 208 (1973) 1154

3 M. Seo, J.B. Lumsden, R.W. Staehle, Surface Sci. 50 (1975) 541

4 M. Salmeron, Phys. Rev. 13 (1976) 4348

5 H.-J. Müssig, Proceedings 7.Tagung Hochvakuum, Grenzflächen / Dünne Schichten, Bd. II (1981) 446

6 W.Arabczyk, H.-J. Müssig, Acta Universitatis Wratislaviensis 471 (1979) 83

7 M. Schmidt, Thesis A, TU Dresden 1983

8 K.Wandelt, Surface Sci. Rep. 2 (1982) 1
Photoemission studies of adsorbed oxygen and oxide layers

9 H.-J. Müssig, F. Allmer, Cryst. Res. and Technol. 20 (1985) 219

Table 1

Kinetic energy of three possible Auger transition

Transition	Energy (eV)			
$M_{23}VV$	M_{23}	V	V	E_K
3p3d3d	56	5.3	5.3	45.4
3p3dV _B	56	5.3	1.3	49.4
3pV _B V _B	56	1.3	1.3	53.4

Table 2

Characteristic kinetic energy of the $M_{23}VV$ transition of iron separated into E_1 and E_2 , for oxides in the differentiated Auger spectrum

Oxides	E_1 (eV) Transition	E_2 (eV) Transition	$E_2 - E_1$	$APPH_{E_2} / APPH_{E_1}$
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	43	51	8	1.83
	44 x		7	
	$\text{Fe}^{3+}(\text{B})3pt_{2g}t_{2g}$	$\text{Fe}^{3+}(\text{A})3pt_{2g}t_{2g}$		
$xx\text{-Fe}_3\text{O}_4$	46.5	51	4.5	0.36
	47 x		4	
	$\text{Fe}^{3+}(\text{B})3pt_{2g}t_{2g}$	$\text{Fe}^{3+}(\text{A})3pt_{2g}t_{2g}$		
	$\text{Fe}^{2+}(\text{B})3pt_{2g}t_{2g}$	$\text{Fe}^{2+}(\text{B})3pe_g e_g$		
Fe_xO	46.5	51	4.5	0.28
	$\text{Fe}^{2+}(\text{B})3pt_{2g}t_{2g}$	$\text{Fe}^{2+}(\text{B})3pe_g e_g$		

x Own measurements

xx In the Fe_3O_4 spectrum also a bend at an energy of 44eV is observed to which the iron(III)-(B)- $3pt_{2g}t_{2g}$ -transition can be allocated.

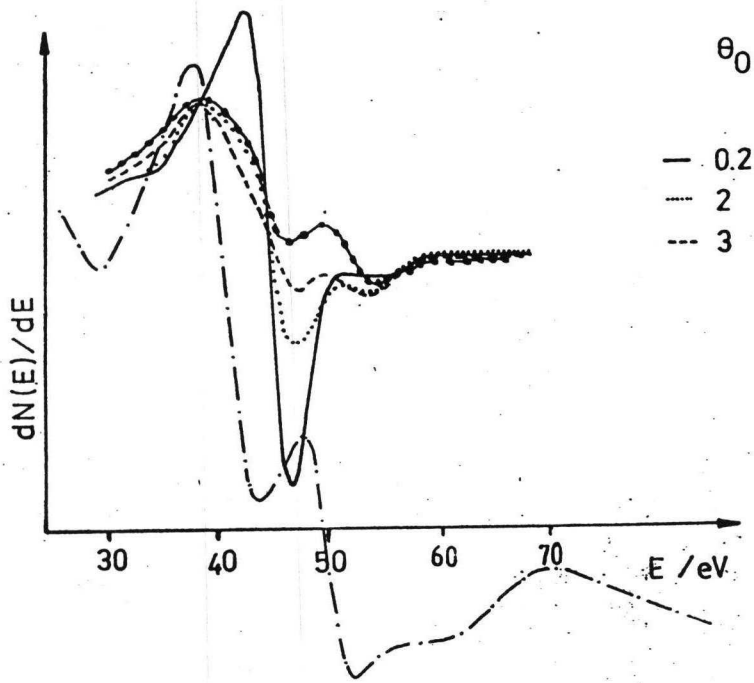


Figure 1.
Change of peak form
of $\text{Fe-M}_{23}\text{VV}$ -transi-
tion during oxygen
adsorption in
Auger spectrum

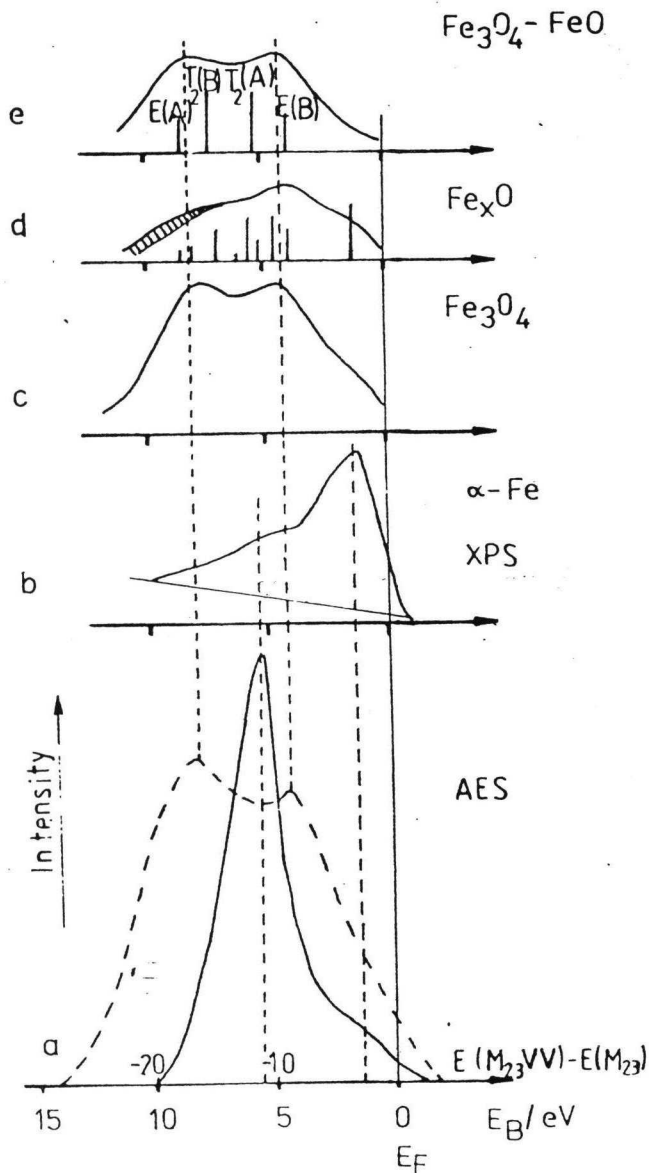


Figure 2
Comparative diagram
of integrated AES
spectrum (a) against
XPS-Fe(3d)-structures
for iron (b) and iron
oxides (c - e)
a ----- iron
- - - oxidized iron
b-e acc. to Wandelt
(ref. 8)

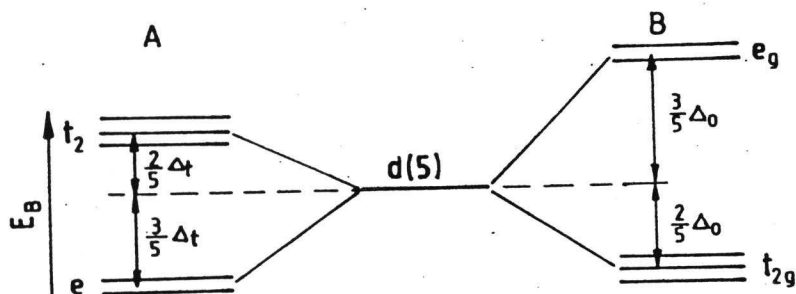


Figure 3

Separation of d-level into octahedral and tetrahedral ligand field

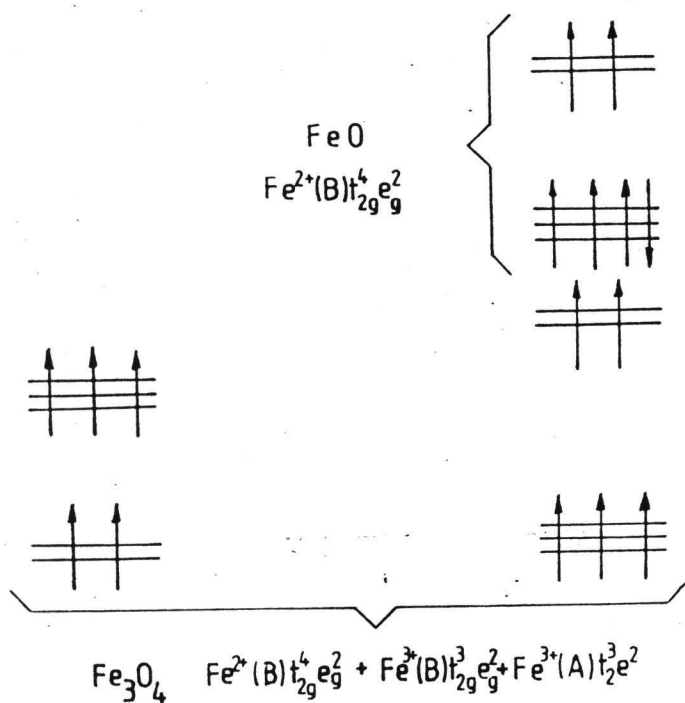


Figure 4

Schematic diagram of Fe(3d)-electron and spin distribution acc. to LFT for Fe_3O_4 and Fe_xO (ref. 8)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Wissenschaftsbereich Oberflächen- und Elektronenphysik der Sektion Physik der Technischen Universität Dresden im Rahmen einer Aspirantur (B) durchgeführt, die dankenswerterweise durch Dr. habil. K. Kalucki vom Institut für Chemische Technologie der Technischen Universität Szczecin unterstützt wurde.

Herrn Prof. Dr. sc. nat. F. Storbeck danke ich sehr herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit, für die zahlreichen Diskussionen, die den Verlauf der Arbeit förderten, und für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Herrn Prof. Dr. sc. nat. A. Meisel danke ich für die Möglichkeit der Ausführung von XPS-Untersuchungen im Wissenschaftsbereich Physikalische Chemie der Sektion Chemie an der Karl-Marx-Universität Leipzig.

Herrn Dr. sc. nat. H.-J. Müssig gilt mein besonderer Dank für die hilfreiche Unterstützung während meines Aufenthaltes in der DDR und für die kollegiale Zusammenarbeit bei den Experimenten und ihrer Deutung.

Frau Dipl.-Chem. B. Liebscher möchte ich danken für die Unterstützung bei der Formulierung der Arbeit wie auch für Hinweise und kritische Diskussionen.

Für die Unterstützung der Arbeit danke ich allen Mitarbeitern des Wissenschaftsbereichs Oberflächen- und Elektronenphysik: für Anregungen und Diskussionen besonders Dipl.-Phys. St. Baunack, für die REM-Untersuchungen Herrn Dr. sc. nat. W. Hauffe, für die Durchführung der XPS-Messungen Herrn Dipl.-Phys. T. Baumann und Frau Heinrich für die Durchführung der fotografischen Arbeiten.

Erklärung

Ich erkläre, daß ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Dresden, den 19. 12. 1986.

Walerian Hrabczyk