



# **Szilárdtestek felületi rétegeiben zajló elektrontranszport folyamatok modellezése**

Doktori (PhD) értekezés

**Novák Mihály**

Debreceni Egyetem  
Természettudományi Doktori Tanács  
Fizikai Tudományok Doktori Iskola  
Debrecen, 2008



# **Szilárdtestek felületi rétegeiben zajló elektrontranszport folyamatok modellezése**

Doktori (PhD) értekezés

**Novák Mihály**

Debreceni Egyetem  
Természettudományi Doktori Tanács  
Fizikai Tudományok Doktori Iskola  
Debrecen, 2008

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi Doktori Tanács *Fizikai Tudományok* Doktori Iskola *Atom- és Molekulafizika* programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2008

Novák Mihály

Tanúsítom, hogy *Novák Mihály* doktorjelölt 2004 - 2008 között a fent megnevezett Doktori Iskola *Atom- és Molekulafizika* programjának keretében irányítással végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2008

Dr. Kövér László  
témavezető

# Tartalomjegyzék

<b>1. BEVEZETÉS</b>	<b>1</b>
<b>2. ELEKTRONOK VISSZASZÓRÓDÁSA SZILÁRD TESTEK FELÜLETÉRŐL</b>	<b>3</b>
2. 1. ELEKTRON-SZILÁRDTEST KÖLCSÖNHATÁSOK LEÍRÁSA	3
2. 1. 1. BEVEZETÉS	3
2. 1. 2. ELEKTRONOK ÉS SZILÁRDTESTEK ATOMJAINAK RUGALMAS KÖLCSÖNHATÁSA	4
2. 1. 3. ELEKTRONOK RUGALMATLAN KÖLCSÖNHATÁSA SZILÁRDTESTTEL	7
2. 1. 3. 1. Dielektromos modell	8
2. 1. 3. 2. A Tung-modell	12
2. 1. 3. 3. Pozíció-függő DIIMFP és a Li-modell	17
2. 1. 3. 4. A Tung- és a Li-modell összehasonlítása	27
2. 1. 4. A 2. 1. FEJEZET ÖSSZEFOGLALÁSA	31
2. 2. SZILÁRDTEST FELÜLETI RÉTEGEIBEN VÉGBEMENŐ ELEKTRONTRANSPORT FOLYAMATOK MONTE CARLO SZIMULÁCIÓJA	32
2. 2. 1. BEVEZETÉS	32
2. 2. 2. MONTE CARLO MODELL I.	33
2. 2. 2. 1. A kvázi-rugalmas közelítés	33
2. 2. 2. 2. Differenciális rugalmas visszaszórási együttható meghatározása	43
2. 2. 2. 3. Egyszeresen rugalmatlanul szóródott elektronok járulékának meghatározása kísérleti REELS spektrumokból	48
2. 2. 2. 4. A 2. 2. 2. fejezet összefoglalása	61
2. 2. 3. MONTE CARLO MODELL II.	61
2. 2. 3. 1. Pozíció-függő DIIMFP-re épülő közelítés	61
2. 2. 3. 2. A Yubero-Tougaard modell vizsgálata	70
2. 2. 3. 3. A 2. 2. 3. fejezet összefoglalása	77
2. 2. 4. MONTE CARLO MODELL III.	78
2. 2. 4. 1. Szilárdtest felületekről visszaszóródó elektronok energiavesztésének modellezése a stopping-power alapján	78
2. 2. 4. 2. A 2. 2. 4. fejezet összefoglalása	87
<b>3. RÖNTGENKELTÉSŰ FOTOELEKTRON SPEKTRUMOK MODELLEZÉSE</b>	<b>88</b>
3. 1. BEVEZETÉS	88
3. 2. AZ XPS SPEKTRUMOK HÁTTÉRKORREKCIÓJÁRA ALKALMAS MODELLEK	89
3. 3. RÖNTGENKELTÉSŰ FOTOELEKTRONOK SZILÁRDTESTBEN VÉGBEMENŐ TRANSPORTJÁNAK MONTE CARLO SZIMULÁCIÓJA	92
3. 4. A VAS 1S FOTOELEKTRON SPEKTRUMÁNAK ANALÍZISE	94
3. 5. A KITERJESZTETT HÜFNER-MODELL ÉS A GERMÁNIUM 2S FOTOELEKTRON SPEKTRUMÁNAK ANALÍZISE	100
3. 6. A 3. FEJEZET ÖSSZEFOGLALÁSA	106
<b>4. ÖSSZEFOGLALÁS</b>	<b>108</b>
<b>5. SUMMARY</b>	<b>113</b>
<b>IRODALOMJEGYZÉK</b>	<b>119</b>

# 1. Bevezetés

Az elmúlt évtizedek során a mikroelektronika és nanotechnológia fejlődése a felületérzékeny fizikai vizsgálati módszerek szerepének növekedését indukálta. A szilárdtest felületek és vékonyrétegek kutatásában használatos módszerek körében az elektronspektroszkópia által nyújtott lehetőségek, mint pl. a röntgen-fotoelektronok spektroszkópiája (XPS), röntgenkeltésű Auger elektronok spektroszkópiája (XAES) vagy a visszaszórt elektronok energiaveszteségi spektroszkópiája (REELS) kulcsfontosságú szerepet töltenek be. Az elektron-szilárdtest kölcsönhatásokat irányító fizikai folyamatok természete miatt a közepes energiájú elektronok a minta néhányszor tíz nanométeres rétegén áthaladva energiájuk jelentős részét nagy valószínűséggel elveszítik, biztosítva ezáltal az elektronokra alapozott roncsolásmentes vizsgálati módszerek felületérzékenységét. Ebből azonban az is következik, hogy az elektron-szilárdtest kölcsönhatások során bekövetkező, különböző természetű fizikai folyamatok pontos ismerete nélkülözhetetlen a kísérleti adatok helyes értelmezése szempontjából. A felületi és határrétegekben végbemenő elektrontranszport folyamatok megfelelő szintű ismerete különösen fontos a kvantitatív felületkémiai analízis, illetve a kissermelt atom körüli lokális elektronszerkezet meghatározására irányuló gyakorlati alkalmazások által támasztott pontosságbeli igények kielégítése érdekében.

Napjainkban már ismert jelenség, hogy a szilárd minta határfelületének közelében az elektrontranszport során bekövetkező energiaveszteségek jellege a szilárdtest-vákuum határ jelenléte miatt eltér a mélyen a mintán belül végbemenő energiaveszteségi folyamatokétól. Abból következően, hogy a közepes és alacsony energiájú (0.1-2 keV) elektronok transzportjának jelentős része a szilárdtest-vákuum határfelület közelében zajlik, az elektrontranszport során bekövetkező felületi gerjesztések kellően pontos ismerete nélkülözhetetlen a kísérleti adatok helyes és megalapozott értelmezése szempontjából. Ennek köszönhetően az elmúlt évtizedben az elektronok transzportja során a szilárd minta határfelületének közelében zajló energiaveszteségi folyamatok tanulmányozása és leírása a kutatások középpontjába került. Ugyanakkor a tömbi és felületi gerjesztések eltérő jellege alapvető kérdéseket vet fel: vajon miben különbözik az elektrontranszport során a felület közelében végbemenő energiaveszteségi folyamat a tömbi gerjesztésektől? Kezelve-e a tömbi és felületi gerjesztések független folyamatokként? Egyáltalán helyes-e a tömbi és a felületi energiaveszteségi folyamatok szétválasztása és megkülönböztetése? Mitől és hogyan függ a felületi gerjesztések bekövetkezésének valószínűsége? Az értekezés első részében ezekre a kérdésekre keresem a választ az elektronok szilárdtestbeli transzportja során a felület közelében végbemenő energiaveszteségi folyamatokat vizsgálva. Mivel a szilárd minta felületéről visszaszóródó közepes és alacsony energiájú elektronok transzportja közvetlenül a felület közelében zajlik, ezért az elektron-visszaszórásos kísérletek, valamint a visszaszórás folyamatainak és a REELS spektrumoknak a modellezése kiválóan alkalmas az elektrontranszport során bekövetkező felületi gerjesztések tanulmányozására. Ehhez áttekintem és összehasonlítom azon elméleti modelleket, amelyek alkalmasak az elektronok felületközeli energiaveszteségi folyamatainak leírására, majd a különböző elméleti közelítéseknek megfelelő Monte Carlo szimulációim eredményeit ismertetem, illetve összehasonlítom az elméleti eredményeket a kísérleti adatokkal.

Az elektrontranszport során a szilárd mintában bekövetkező energiaveszteségi folyamatok leírására alkalmas elméleti modellek két nagy csoportba sorolhatóak. A modellek egy része a transzport során bekövetkező energiaveszteségi folyamatot, mint Markov-láncot kezeli, ahol az elektron „múltjának” semmiféle hatása nincs az aktuális energiaveszteségre, azaz az energiaveszteségi folyamatot tiszta sztochasztikus folyamatnak tételezik fel. Más modellek azonban figyelembe veszik, hogy az elektron pályájának korábbi szakaszán az

elektron által a mintában előidézett változások és a minta tulajdonságai megszabják az aktuális energiavesztés jellegét, azaz az energiavesztési folyamatot, mint determinisztikus folyamatot kezelik. Ezek után felvetődik a kérdés, hogy vajon az elméleti modellek két nagy csoportja közötti alapvető közelítésbeli különbség milyen különbségeket eredményez a számolások kimenetében? Az értekezés első felében az elektrontranszport során bekövetkező energiavesztések sztochasztikus és determinisztikus közelítésének összehasonlításával erre a kérdésre is választ adok.

Az elektronok szilárdtestbeli transzportja során bekövetkező energiavesztéssel járó kölcsönhatások markáns jellege miatt a foto- és Auger-elektronok kísérleti energiaspektrumaiban a különböző energiavesztési folyamatok eredménye összetett és jelentős intenzitású veszteségi háttér formájában jelentkezik. Ezért ezen veszteségi háttér, illetve a különböző energiavesztési folyamatok kellően pontos ismerete nélkülözhetetlen az XPS és XAES kísérleti adatok értelmezése és a bennük rejlő információk kvantitatív elemzése szempontjából. Az értekezés második részében megmutatom, hogy a visszaszórt elektron energiavesztési spektrumok vizsgálata során nyert ismeretek és eszközök hogyan alkalmazhatók a fotoelektron spektrumok nagy pontosságú analizálására, valamint a fotoelektronok szilárdtestbeli transzportját modellezem Monte Carlo szimuláció segítségével. A disszertáció ezen részén alkalmazott nagy pontosságú XPS modellek mellett bemutatok egy általam kidolgozott egyszerű statisztikai modellt, amely az elektrontranszport folyamatok vizsgálata során nyert ismeretekre alapozva bizonyos feltételek teljesülése mellett a jóval nagyobb számolási igényű modellekkel közel azonos eredményeket szolgáltat, aminek a gyakorlati alkalmazások szempontjából van nagy jelentősége.

Az elektrontranszport folyamatok során bekövetkező, energiavesztéssel járó folyamatok mellett az elektronok szilárdtest atomokon történő rugalmas szóródása is jelentősen befolyásolja a transzport-folyamatot, ezért hatásának vizsgálata az értekezésben kiemelt figyelmet kap.

## 2. Elektronok visszaszóródása szilárd testek felületéről

### 2. 1. Elektron-szilárdtest kölcsönhatások leírása

#### 2. 1. 1. Bevezetés

Elektronok szilárdtestbeli transzportjának tanulmányozására kiválóan alkalmas a szilárd testekről visszaszóródott elektronok spektrumának mérése és elemzése. A mérés során viszonylag jól meghatározott energiájú (az energiabizonytalanság  $<1\text{eV}$ ) elektronokat lövünk a mintába, amelyek a mintán belül az aktuális pályájukat befutva kedvező esetben olyan irányban lépnek ki a mintából, hogy a detektorba esve az energia eloszlásuk mérhető. A mintán belüli transzport során az elektronok rugalmas (energiavesztés nélkül) és rugalmatlan (energiavesztéssel járó) kölcsönhatásokban vesznek részt. A rugalmas szórás az elektron, mint töltött részecske szóródása a mintát alkotó atomok magjának árnyékolt Coulomb-potenciálján. Az elektronok rugalmatlan szóródása szilárd testek esetén magában foglalja mindazon energiavesztéssel járó kölcsönhatásokat, amelyek szabad atom és elektron kölcsönhatása során lehetségesek (különböző ionizációs és gerjesztési folyamatok), de ezeken túl szilárd testeknél megjelennek olyan további energiavesztéssel járó folyamatok is, mint a rácsrezgések gerjesztése (fononok) vagy a szilárd test szabad, illetve közel szabad elektronjainak kollektív gerjesztése (plazmonok).

A transzport során kizárólag rugalmas szóródást szenvedett elektronok (jó közelítéssel) energiavesztés nélkül jutnak a detektorba amennyiben a mintából való kilépés iránya egybeesik a detektor aktuális irányával. Ezen elektronok alkotják a visszaszórt elektronok energiavesztési spektrumában az úgynevezett rugalmas csúcsot. Mivel ezen elektronok kizárólag rugalmas szóródást szenvedtek a transzport során, ezért a rugalmas csúcs intenzitásának mérése különböző szórási geometriák esetén az elektronoknak az adott mintát alkotó atomokon történő rugalmas szórási folyamatairól (melyek jellemzői a szög szerinti differenciális rugalmas szórási hatáskeresztmetszet, relatív differenciális visszaszóródási együttható, stb.) adhatnak információt. Azon elektronok viszont, amelyek a spektrum energiavesztési részéhez adnak járulékot a legkülönbözőbb energiavesztési folyamatokban vehettek részt a transzport során, ezért a spektrum ezen részének vizsgálatával az elektron és szilárdtest energiavesztéssel járó kölcsönhatásairól nyerhetünk információt.

A szilárdtestbeli elektron transzport-folyamatok modellezésének pontossága attól függ, hogy azon rugalmas és rugalmatlan szórási folyamatokat, amelyekben az elektron részt vehet, milyen pontossággal tudjuk leírni és figyelembe venni. Ezért a fejezet során áttekintem az elektron transzport-folyamatok vizsgálatához általam használt rugalmas és különösen a rugalmatlan szórási hatáskeresztmetszetek számolására alkalmas közelítéseket, illetve a különböző közelítésekre épülő szimulációs modelleket. Az egyes elméleti modelleket (kivéve a differenciális rugalmas szórási hatáskeresztmetszetre vonatkozó eredményeket 2.1.2. fejezet) saját számolásaim eredményeivel illusztrálom. A fejezet során használt REELS spektrumokat az ATOMKI saját fejlesztésű ESA 31 elektron spektrométerével mérték. A hozzá kapcsolódó LEG-62 elektronágyú segítségével 0.1-5 keV primer energiájú elektronok állíthatók elő, amelyek a mintára kapcsolt gyorsító feszültség segítségével 10keV energiáig gyorsíthatók. A mérendő minta három irányban mozgatható, dönthető, valamint az analízis iránya által kijelölt tengely körül forgatható.

## 2. 1. 2. Elektronok és szilárdtestek atomjainak rugalmas kölcsönhatása

Töltött részecskék szabad, illetve szilárd mintát alkotó atomokon, molekulákon történő rugalmas szóródásának mind elméleti, mind kísérleti vizsgálata igen komplex feladat, mely messze túlmutat a dolgozat keretein. Ezért ebben a fejezetben az elektronok szilárdtestek atomjain történő rugalmas szórásának differenciális hatáskeresztmetszetének (DCS) elméleti számolásaira alkalmas közelítések közül kizárólag a dolgozatban közölt eredmények származtatása során használt DCS adatbázis [1] kiszámítására alkalmazott közelítést tekintem át. A különböző közelítések kellően részletes elméleti összefoglalása [2], illetve a differenciális hatáskeresztmetszetek számolására alkalmas számítógépes program kódja [3] megtalálható az irodalomban.

Ahogy az már a bevezetésben is említettem, elektronok atomokon történő rugalmas szóródása úgy tekinthető, mint az elektron, azaz töltött részecske szóródása az atom magjának az elektronjai által leáryékolt elektrosztatikus potenciálján. Az atomon belüli elektronok sűrűséget gömbszimmetrikusnak tételezzük fel az elméleti számolások során, mely tulajdonság így az atomi potenciálban is megjelenik. A bejövő elektron, melyet kölcsönhatásmentes esetben egy síkhullám reprezentál, kölcsönhat a mag árnyékolt elektrosztatikus potenciáljával, szóródik és így a szóródott elektront már gömbhullámmal írhatjuk le. A szórócentrumtól nagy távolságban ( $r \rightarrow \infty$ ) az elektront így a bejövő síkhullám és a kimenő gömbhullám szuperpozíciójaként előálló  $\psi(\vec{r})$  hullámfüggvénnyel adhatjuk meg, amelynek aszimptotikus alakja [4]

$$\psi(\vec{r}) \rightarrow \exp(i\vec{K}\vec{r}) + \frac{\exp(iKr)}{r} f(\theta) \quad (1)$$

ahol  $\vec{r}$  az elektron helyvektora,  $\vec{p} = \hbar\vec{K}$  az elektron impulzusa. A szórási amplitúdó ( $f(\theta)$ ), amely a fent említett centrális potenciál-közelítés miatt nem függ az azimutális szögtől, egyértelműen meghatározza a differenciális szórási hatáskeresztmetszetet. Nemrelativisztikus esetben, az (1) egyenletben szereplő  $\psi(\vec{r})$  torzult hullámok az időfüggetlen Schrödinger egyenlet megoldásaiként állnak elő, míg relativisztikus közelítésben az időfüggetlen Dirac egyenlet megoldásai, az atomi potenciál adott közelítése mellett. A DCS-k számolásához elterjedten használt módszer a parciális hullámok módszere, amelyben az (1) egyenletben felírt  $\psi(\vec{r})$  hullámfüggvényt gömbhullámok szuperpozíciójaként állítják elő, ezek a gömbhullámok az impulzusnyomaték operátor sajátfüggvényei, amelyek a radiális hullámegyenlet numerikus megoldásával nyerhetők. Így a szórási amplitúdó, azaz a DCS meghatározásához csak az úgynevezett fáziseltolódások ( $\delta_l$ ) értékeire van szükség.

Nemrelativisztikus közelítésben a differenciális hatáskeresztmetszet az alábbi módon adható meg a szórási amplitúdó segítségével

$$\frac{d\sigma_e}{d\Omega}(\theta) = |f(\theta)|^2 \quad (2)$$

ahol

$$f(\theta) = \frac{1}{2iK} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(\exp(2i\delta_l) - 1)P_l(\cos(\theta)) \quad (3)$$

és  $P_l \cos(\theta)$  az  $l$ -edik Legendre polinom. Relativisztikus esetben [5], ez némiképp módosulva kiegészül egy az elektron spinjét is figyelembe vevő taggal

$$\frac{d\sigma_e}{d\Omega}(\theta) = |f(\theta)|^2 + |g(\theta)|^2 \quad (4)$$

ahol  $f(\theta)$  az úgynevezett direkt, míg  $g(\theta)$  az úgynevezett „spin-flip” szórás amplitúdó. A szórás amplitúdók a  $\delta_l^+$  és  $\delta_l^-$  (spin-up és spin-down), azaz az  $l$ -edik parciális hullámhoz tartozó fáziseltolódásokból számolhatóak az alábbi módon

$$f(\theta) = \frac{1}{2iK} \sum_{l=0}^{\infty} \left\{ (l+1) \left( \exp(i2\delta_l^+) - 1 \right) + l \left( \exp(i2\delta_l^-) - 1 \right) \right\} P_l \cos(\theta) \quad (5)$$

$$g(\theta) = \frac{1}{2iK} \sum_{l=1}^{\infty} \left\{ -\exp(i2\delta_l^+) + \exp(i2\delta_l^-) \right\} P_l^1 \cos(\theta) \quad (6)$$

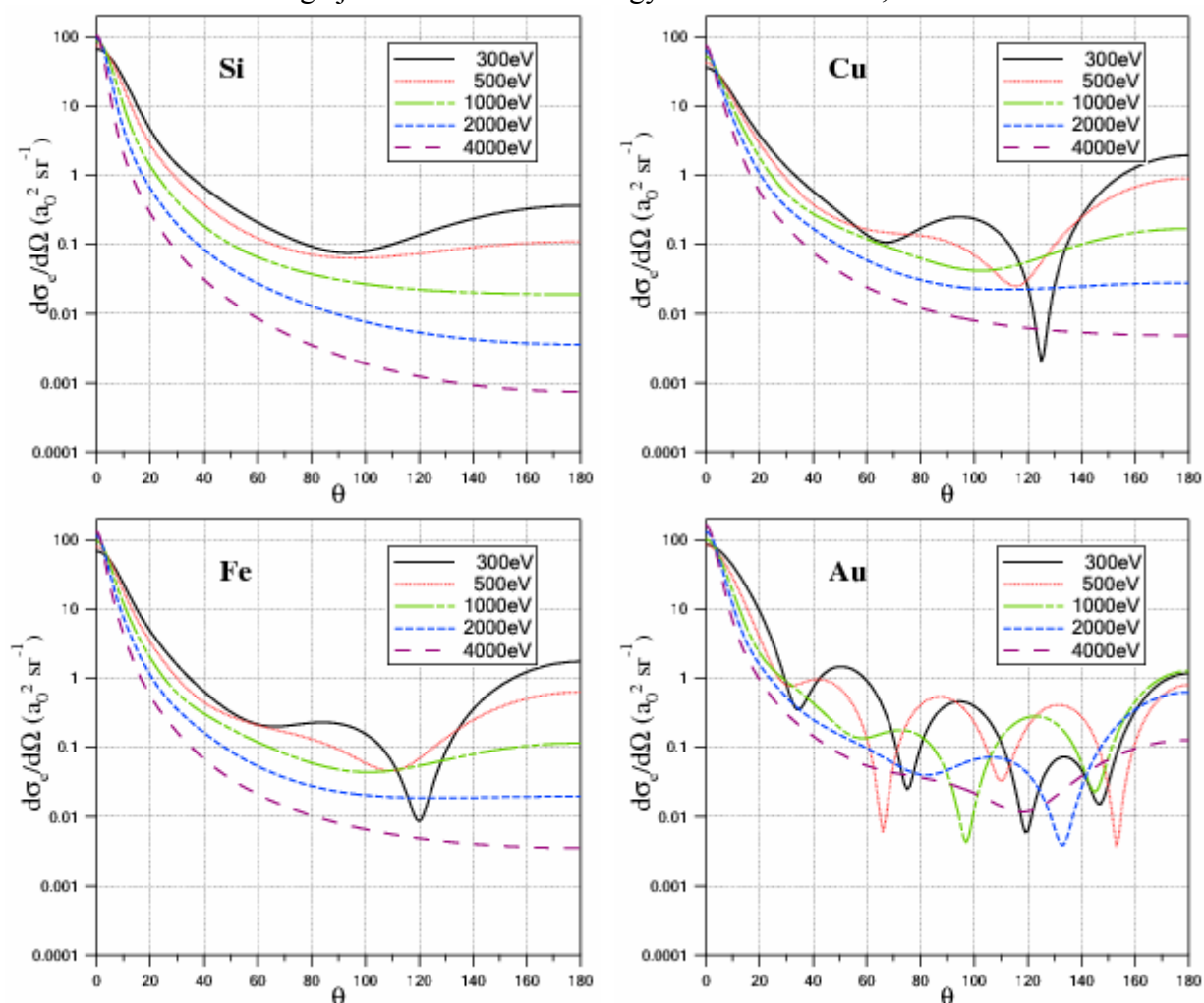
ahol  $P_l \cos(\theta)$  és  $P_l^1 \cos(\theta)$  a Legendre illetve az első rendű kapcsolódó Legendre polinomokat jelenti. Nemrelativisztikus esetben, azaz lassú elektronok esetén a (5) egyenlettel felírt  $f(\theta)$  direkt szórás amplitúdó átmegy az időtől-független Schrödinger egyenlettel nyert szórás amplitúdóba (3), valamint  $g(\theta)$  eltűnik és így a (2) egyenletben felírt alakhoz jutunk.

A rugalmas szórás hatáskeresztmetszet-számolás pontossága nagymértékben függ a Dirac illetve a Schrödinger egyenletben használt atomi potenciál közelítésétől. Az irodalomban megtalálható, elektronra vonatkozó rugalmas DCS számolások az alkalmazott atomi potenciál szerint két nagy csoportba sorolhatók: (i) az atom statisztikus modelljének felhasználásával nyert Thomas-Fermi (TF) vagy Thomas-Fermi-Dirac (TFD) atomi potenciált alkalmazók; (ii) illetve a relativisztikus vagy nemrelativisztikus Hartree-Fock önkonzisztens módszerrel nyert, azaz pl. nemrelativisztikus Hartree-Fock-Slater (HFS) vagy relativisztikus Dirac-Hartree-Fock-Slater (DHFS) potenciált használók. Az egyes közelítések részletesebb tárgyalása, illetve az egyes atomi potenciál-közelítésekre épülő rugalmas DCS számolásokat alkalmazó publikációk referenciái megtalálhatóak Jablonski és munkatársai [2] cikkében.

A számolásaim során általam használt adatbázis [1] alapja a (4) egyenlettel definiált Mott-féle hatáskeresztmetszetre épülő, relativisztikus közelítés, amely a szórás amplitúdók (5),(6) meghatározásához szükséges fáziseltolódásokat a Dirac egyenlet numerikus megoldásával nyeri [6] az atomi potenciálra a Dirac-Hartree-Fock közelítést alkalmazva, szabad atomokat feltételezve. Az értekezésben elektronok szilárdtestbeli transzportjának modellezésével foglalkozom, ahol az elektronok rugalmas szórása nem szabad atomokon történik, de Jablonski megmutatta [7], hogy 200 eV-nál nagyobb elektron energiák esetén az atomi potenciálban alkalmazott szilárdtest-korrekciónak a kisszögű szórások valószínűségét némiképp befolyásolja ugyan, de nincs jelentős hatása az elektronok transzportjára, azaz közepes és nagy elektronenergiák esetén biztonságosan alkalmazhatóak a szimulációkban a szabad atomra számolt rugalmas szórás hatáskeresztmetszetek szilárdtest esetén is.

Az 1. ábrán néhány, az értekezésben is vizsgált anyagra vonatkozó differenciális rugalmas szórás hatáskeresztmetszet (DCS) látható az elektronenergia függvényében [1]. Az ábráról leolvasható, hogy DCS függvényekben tapasztalható szerkezet nagymértékben függ a szóródó elektron energiájától, valamint az adott atom elektronszerkezetétől. Nevezetesen: (i) elektronok hasonló elektronszerkezetű atomokon való rugalmas szóródásának szög szerinti differenciális szórás hatáskeresztmetszete hasonló képet mutat (Fe, Cu); (ii) összetettebb

elektronszerkezetű atomokon (pl. Au) történő rugalmas elektronszóráshoz tartozó hatáskeresztmetszet komplexebb képet mutat, mint egyszerűbb elektronszerkezetű atomokon (pl. Si) történő szórás; (iii) a rugalmas szórás hatáskeresztmetszetben tapasztalható szerkezet a szóródó elektron energiájának növekedésével egyre inkább kisimul, eltűnik.



1. ábra: Elektronok Si, Cu, Fe és Au atomokon történő rugalmas szórására vonatkozó szög szerinti differenciális rugalmas szórás hatáskeresztmetszet különböző energiájú szóródó elektronokra [1]

A differenciális rugalmas szórás hatáskeresztmetszet mellett a modellezés szempontjából legalább olyan fontos a teljes rugalmas szórás hatáskeresztmetszet

$$\sigma_e = \int \frac{d\sigma_e}{d\Omega} d\Omega = \int_0^\pi \frac{d\sigma_e}{d\Omega} 2\pi \sin(\theta) d\theta \quad (7)$$

valamint az elektron által két rugalmas ütközés között átlagosan megtett út, azaz a rugalmas közepes szabad úthossz,  $\lambda_{el}$

$$\lambda_{el} = \frac{1}{N\sigma_e} = 1 / \left( \frac{N_A \rho}{A} \sigma_e \right) \quad (8. a.)$$

ahol  $N$  az atomsűrűség,  $N_A$  az Avogadro-szám,  $\rho$  az adott minta sűrűsége és  $A$  az atomsúly. Rugalmas szórás esetén igen fontos mennyiség az elektron eredeti irányára vonatkozó impulzusváltozás, melyet a transzport közepes szabad úthossz,  $\lambda_{tr}$  segítségével jellemezhetünk

$$\lambda_{tr}^{-1} = N \int (1 - \cos\theta) \frac{d\sigma_e}{d\Omega} d\Omega \quad (8. b.)$$

amihez az  $(1 - \cos\theta)$  faktor miatt a nagyszögű, azaz nagy impulzustranszferű rugalmas szórások járulnak hozzá jelentősebben, ezért  $\lambda_{tr}$  a két nagyszögű rugalmas szórás között befutott közepes szabad úthossz.

### 2. 1. 3. Elektronok rugalmatlan kölcsönhatása szilárdtesttel

Az előző fejezetben tárgyalt rugalmas kölcsönhatások esetén a szórócentrumba beérkező és a szórt elektron energiája megegyezik (eltekintve a gyakorlatilag elhanyagolható meglökési energiaveszteségtől, (recoil)), azaz az elektron energiáját nem, viszont az elektron mozgásának irányát megváltoztathatja a szilárdtestet alkotó atomokkal való rugalmas kölcsönhatás. Ezzel szemben rugalmatlan kölcsönhatás esetén (mely kölcsönhatásnak különböző módjai lehetségesek mind a szilárdtestet alkotó atomokkal mind a szilárdtest szabad, illetve közel szabad elektronjaival) nemcsak az elektron mozgásának iránya, hanem annak energiája is megváltozik. Az elektronra vonatkozó differenciális rugalmatlan szórási hatáskeresztmetszetek számolásánál látni fogjuk, hogy szilárd minta esetén az elektron és a minta közötti rugalmatlan kölcsönhatások közül kiemelkedően a legvalószínűbb energiavesztési folyamat a szilárdtest szabad illetve közel szabad elektronjainak kollektív gerjesztése. Ezen gerjesztések során az elektron elektromágneses tere révén töltéssűrűség-oszcillációkat hoz létre a szilárdtestben, mely oszcillációk gerjesztéséhez szükséges energia az adott minta anyagára jellemző, jól meghatározott értékű. Egy ilyen oszcillátor-gerjesztést úgy is tekinthetünk, mintha az elektron energiájának egy (jól meghatározott) részét arra fordította volna, hogy egy részecskét kelt, mivel azonban ezek nem valódi részecskék, ezért az ilyen oszcillációkat, mint kvázirészecskéket is szokás említeni. Az irodalomban ezen elektronsűrűség-oszcillációk kvantumát nevezik **plazmonnak**. Maga a töltéssűrűség-oszcilláció gerjesztéséhez szükséges energia, illetve a gerjesztés során az elektron által elvesztett energia eloszlása jelentős mértékben függ az adott minta adott helyén az elektronszerkezet jellemzőitől, hiszen nem mindegy, hogy milyen az a szabad, illetve közel-szabad elektron rendszer, amellyel az elektron kölcsönhat. Éppen ezért, az említett energiavesztési eloszlás erősen függ az anyagi minőségtől és egy adott minta esetén, a gerjesztés helyének felülettől mért távolságától is, hiszen a felület közelében a minta végességéből eredendően más az elektronszerkezet, mint az a mintán mélyen belül. A felület közeli töltéssűrűség oszcillációkat, hangsúlyozva, hogy az ilyen oszcillációk gerjesztéséhez szükséges energia az elektronszerkezeti különbségek miatt más, mint az a minta mélyén, **felületi plazmonoknak** is szokás nevezni, míg a minta mélyén keltett oszcillációkat **tömbi plazmonoknak** nevezik az irodalomban. Természetesen a minta felületének közelében az elektronszerkezet nem hirtelen, hanem folyamatosan változik, ezért valójában az ilyen éles megkülönböztetés nem helyénvaló. Továbbá látni fogjuk azt is a rugalmatlan folyamatok részletes tárgyalása során, hogy az elektronnak nem kell a mintában haladnia ahhoz, hogy a mintában, illetve annak a felületi rétegeiben lévő szabad vagy közel szabad elektronok érezzék az elektron hatását, így az elektron elektromágneses tere révén akkor is képes zavart

kelteni a minta felületi rétegében lévő töltéssűrűségben és így energiát átadni, ha még a mintán kívül halad.

Meg kell még említeni, hogy természetesen mindazoknak a rugalmatlan csatornáknak, amelyek elektron és szabad atom (pl. gázminta) kölcsönhatása során lehetségesek, megvan a megfelelője szilárdtest esetén is, de ami igen fontos lesz pl. a rugalmatlan szórásban bekövetkező irányváltozás figyelembevételénél a szimulációk során, ezen folyamatok valószínűsége szilárd minta esetén messze elmarad a kollektív gerjesztések valószínűsége mellett.

A következő fejezetben áttekintem az elektron és szilárdtest rugalmatlan kölcsönhatásának leírására általam használt modelleket, különös tekintettel a felületközeli változások figyelembevételére, hiszen a cél a visszaszórt elektronok energiavesztéségi (Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy, REELS) spektrumainak modellezése, ahol (mivel az elektron kétszer metszi a vákuum-minta határfelületet, valamint az általam vizsgált elektronenergiákon a mintán belüli elektron transzport jelentős része is a felületi rétegekben zajlik) különösen jelentős szerepe van a felületközeli energiavesztéseknek. A fejezet során bemutatott eredmények saját numerikus számolásaim eredményei, melyekkel az elméleti modellek alkalmazhatóságát, illetve alkalmazását kívánom szemléltetni.

### 2. 1. 3. 1. Dielektromos modell

Szilárd mintában mozgó elektronok energiavesztése az elektron és az atomhoz kötött, vagy a szilárdtestben lévő szabad, illetve közel szabad elektronok közötti rugalmatlan kölcsönhatásnak tulajdonítható. Különböző modellek állnak rendelkezésünkre, amelyek ezen sokszínű kölcsönhatások kisebb-nagyobb részét, különböző energiatartományokban a maguk pontossági korlátjaikkal képesek leírni, figyelembe venni.

Az atomi gerjesztések és ionizáció leírására alkalmas elméletek egyike a Bethe által 1930-ban kidolgozott Born-féle közelítésre épülő modell [8], amely alkalmazásával a nagyenergiájú elektronokra számolt fékezőképesség ( $-dW/ds$ , ahol  $W$  az elektron átlagos energiavesztése  $s$  pedig az elektron által megtett út, a továbbiakban *stopping power*) jó egyezésben van a kísérletből nyert adatokkal [9]. Az elektronok atomi elektronokkal való kölcsönhatásának leírására alkalmas klasszikus elméletet dolgozott ki Gryzinski [10]. Az ezzel az elmélettel származtatott stopping power értéke, a többi klasszikus modellhez hasonlóan (Bethe-elmélet [8], Bohr-elmélet [11]) jelentősen eltér a kísérleti adatoktól az alacsony energiájú tartományban [9]. Casnati és munkatársai [12] a Bethe elmélettel számolt rugalmatlan szórásai hatáskeresztmetszetet annak a kísérleti adatokhoz való illesztésével finomították, ezzel egy félempirikus módosított Bethe-formulát kapva eredményül. Powell [13], Seah és Gilmore [14] összehasonlítva az elektron általi atomi ionizációt leíró legelterjedtebb hatáskeresztmetszeteket egymással és kísérleti adatokkal arra a következtetésre jutottak, hogy ezen folyamatok leírására a legtöbb héj esetében a Casnati és munkatársai által megadott hatáskeresztmetszet a legalkalmasabb.

A fent említett modellek az elektron és szilárdtest között lezajló, energiavesztéssel járó kölcsönhatások közül, azonban csak az elektron és a szilárd testet alkotó atomokhoz kötött elektronok közötti rugalmatlan kölcsönhatások leírására alkalmasak. Ezen folyamatokon túl a szilárdtestben jelen lévő közel szabad illetve szabad elektronoknak is átadhat energiát a mintában mozgó elektron. A teljes vizsgálandó elektron energiavesztéségi tartomány, azaz 0.1~10 keV-os (amely magában foglalja a fentebb említett plazmongerjesztéseket, sávok közötti átmeneteket valamint a belső héj ionizációkat) energiavesztések leírására a dielektromos függvény elmélet [15] ad lehetőséget.

Az elektron által a minta atomjainak, elektronjainak átadott impulzus ( $q$ ) és energia ( $\omega$ ) függvényeként előálló dielektromos függvényre  $\varepsilon(q, \omega)$  épülő elmélet a minta külső elektron hatására adott válaszát töltéssűrűség-fluktuációk segítségével írja le, amely töltéssűrűség-ingadozások keltéséhez szükséges energia és impulzus a vizsgált elektronenergia és impulzusvesztéseként áll elő. A komplex dielektromos függvény optikai határesetben ( $q=0$ , azaz  $\varepsilon(0, \omega)$ , az optikai dielektromos függvény) történő számolásához szükséges törésmutató  $n(\omega)$  és abszorpciós együttható  $k(\omega)$  értékek (összefoglaló néven optikai adatok), mint a foton energia (hullámhossz) függvényei a 0.1~10 keV tartományban az anyagok széles körére ismert és megtalálható az irodalomban [16]. A komplex dielektromos függvény optikai határesetben az alábbi formában adható meg

$$\varepsilon(q=0, \omega) = \varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) \pm i\varepsilon_2(\omega) \quad (9)$$

ahol  $\varepsilon_1$  a dielektromos függvény valós és  $\varepsilon_2$  a képzetes része, melyek a fent említett törésmutatóval ( $n(\omega)$ ) és abszorpciós tényezővel ( $k(\omega)$ ) a következő kapcsolatban vannak:

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2(\omega) + k^2(\omega) \quad (10)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega) \quad (11)$$

Az energiavesztési függvény (Energy Loss Function, ELF) elemi matematikával megadható a fentiek alapján:

$$\text{Im}\left\{\frac{-1}{\varepsilon(q=0, \omega)}\right\} = \text{Im}\left\{\frac{-1}{\varepsilon(\omega)}\right\} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \quad (12)$$

Az energiavesztési függvény alacsony frekvenciás tartománya a valencia-elektronokkal, míg a magasabb frekvenciájú tartománya a belsőbb héjon lévő elektronokkal való kölcsönhatással hozható kapcsolatba, azaz a 100 eV-nál kisebb energiavesztésekben a valencia-elektronokkal lejátszódó rugalmatlan kölcsönhatás a domináns. Ezek alapján az is nyilvánvaló, hogy az optikai energiavesztési függvény (ELF) alakjának szerkezetére jelentős hatással van a sáv szerkezet összetettsége.

Így tehát a kísérletileg mért  $n(\omega)$  és  $k(\omega)$  adatokból a komplex dielektromos függvény a  $q=0$  impulzusátadás esetére számolható. Az elektron és minta rugalmatlan kölcsönhatásánál azonban az impulzusátadás nem nulla. Az elektron és a minta rugalmatlan kölcsönhatása során bekövetkező impulzusátadás figyelembevételére, azaz az optikai adatokból származtatott ELF kiterjesztésére elektronok esetére többféle eljárást dolgoztak ki.

Ritchie és Howie [17] olyan eljárást dolgozott ki az optikai energiavesztési függvény kiterjesztésére a  $q \neq 0$  esetre, amely az optikai ELF-t Drude típusú modell dielektromos függvények sokaságával illeszti, majd az így kapott modell ELF-be viszi be az impulzusátadás hatását. A Drude-féle modell dielektromos függvény alakja [9]

$$\varepsilon_D(\omega, \omega_p) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (13)$$

$$\varepsilon_1(\omega, \omega_p) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (14)$$

$$\varepsilon_2(\omega, \omega_p) = \frac{\gamma \omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (15)$$

ahol  $\omega_p$  a plazmoncsúcs pozíciója  $\gamma$  pedig a plazmoncsúcs félérték szélessége. Az optikai modell ELF így egyetlen plazmaoszillációs közelítésben

$$D(\omega, \omega_p, \gamma) = \text{Im} \left\{ \frac{-1}{\varepsilon_D(\omega, \omega_p)} \right\} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} = \frac{\omega \gamma \omega_p^2}{(\omega^2 - \omega_p^2)^2 + \omega^2 \gamma^2} \quad (16)$$

Az optikai ELF alakjára a sávszerkezet jelentős hatással van, így egyszerűbb és komplexebb ELF szerkezetet mutató anyagok egyaránt előfordulnak. Egyetlen oszcillátoros közelítés csak egyszerűbb ELF-t mutató anyagok (Si, Ge, Al) esetén ad jó modellt, összetettebb ELF alakot mutató anyagok (Cu, Ag, Fe, Au stb.) esetén több Drude-féle dielektromos függvény lineáris kombinációjaként állítható elő a megfelelően pontos modell ELF. Ekkor

$$\text{Im} \left\{ \frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right\} = \sum_i^N A_i D_i(\omega, \omega_{pi}, \gamma_i) \quad (17)$$

A modell dielektromos függvény megadása, azaz a (17)-es képletben szereplő  $3N$  paraméter ( $A_i$ ,  $\omega_i$  és  $\gamma_i$  az  $i$ -edik plazmoncsúcsához tartozó súlyfaktor, plazmonfrekvencia és szélesség) meghatározása, a modell dielektromos függvénynek a kísérleti  $n(\omega)$  és  $k(\omega)$  adatokból származtatott optikai ( $q=0$ ) energiaveszteségi függvényhez való illesztésével érhető el. Az optikai energiaveszteségi függvény kiterjesztése a  $q \neq 0$  esetre a modell szerint [17] az alábbi módon történik:

$$\text{Im} \left\{ \frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right\} = \sum_i^N A_i D_i(\omega, \omega_{pi}(q), \gamma_i(q)) \quad (18)$$

$\omega_{pi}(q) = \omega_{pi} + \hbar q^2 / 2m$  és  $\gamma_i(q) = a_i q^2 + b_i q^4$  ahol az utóbbi az  $i$ -edik plazmoncsúcs szélességének az átadott impulzustól való tapasztalati függését hivatott figyelembe venni.

A Lindhard dielektromos függvényt [18] használva az impulzusátadás hatása már a modell dielektromos függvényben megjelenik, ugyanis

$$\varepsilon_L(q, \omega, \omega_p) \approx 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_q^2 - \omega_p^2 - \omega(\omega + i\gamma_q)} \quad (19)$$

vagy a szokásos diszperziót használva atomi egységekben, azaz az  $\omega_q = \omega_p + q^2/2$  helyettesítéssel élve

$$\varepsilon_L(q, \omega, \omega_p) \approx 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_p q^2 + q^4/4 - \omega(\omega + i\gamma_q)} \quad (20)$$

Látható, hogy a (20) formulával megadott Lindhard-féle dielektromos függvény  $q=0$  esetben átmegy a (13) egyenlettel felírt Drude-féle dielektromos függvénybe, azaz a Lindhard féle dielektromos függvény nem más, mint a Drude-féle dielektromos függvénynek egy olyan

kiterjesztése, amely magában foglalja az impulzusátadás hatását [17]. Ezért szokás gyakran Drude-Lindhard-féle dielektromos modellnek illetve kiterjesztett Drude modellnek nevezni. A Lindhard-féle dielektromos függvény valós és képzetes része [9, 17]

$$\varepsilon_1(q, \omega, \omega_p) = 1 - \frac{\omega_p^2(\omega^2 - \omega_q^2 + \omega_p^2)}{(\omega^2 - \omega_q^2 + \omega_p^2)^2 + \omega^2\gamma_q^2} \quad (21)$$

$$\varepsilon_2(q, \omega, \omega_p) = \frac{\omega\gamma_q\omega_p^2}{(\omega^2 - \omega_q^2 + \omega_p^2)^2 + \omega^2\gamma_q^2} \quad (22)$$

valamint a modell ELF

$$\text{Im}\left\{\frac{-1}{\varepsilon_L(q, \omega, \omega_p)}\right\} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} = \frac{\omega\gamma_q\omega_p^2}{(\omega^2 - \omega_q^2)^2 + \omega^2\gamma_q^2} \quad (23)$$

A modell ELF-ben szereplő paraméterek meghatározása a korábban említett módon történik, azaz a kísérleti optikai adatokból számolt optikai ELF-hez illesztjük a (23) formulával megadott Lindhard-féle modell ELF-ek lineáris kombinációját a  $q=0$  feltétel mellett.

A fent említett módszereken túl meg kell még említeni a Penn [19] által kidolgozott eljárást, amely az előzőekben említett paraméterezéssel szemben az optikai ELF nem nulla impulzusátadás esetére történő extrapolációját használja. A Penn által megadott formula [19]

$$\text{Im}\left\{\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)}\right\} = \frac{\omega_0}{\omega} \text{Im}\left\{\frac{-1}{\varepsilon(\omega_0)}\right\} \quad (24)$$

ahol  $\omega_0$  az  $\omega_q(q, \omega_0) = \omega$  egyenlet pozitív megoldása, ami a korábban használt diszperzióval, azaz az  $\omega_q = \omega_0 + \hbar q^2/2$ -vel az alábbi alakhoz vezet

$$\text{Im}\left\{\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)}\right\} = \frac{\omega - \hbar q^2/2}{\omega} \text{Im}\left\{\frac{-1}{\varepsilon(\omega - \hbar q^2/2)}\right\} \quad (25)$$

Az elektron esetére tehát a (25) formulával az optikai ELF-ből egyszerű numerikus számolással adódik az átadott energiától és impulzustól függő ELF. Meg kell jegyezni, hogy habár Penn szerint, az eljárás pontatlansága kisebb, mint 3% [19], a későbbiekben használt komplexebb számolásokhoz mégis a korábban említett paraméterezett modell ELF a megfelelőbb.

A 2.1.3. fejezetben már említettem, hogy az elektron szilárdtestbeli energiavesztéséhez, különösen fémek esetén, a legnagyobb járulékot az elektron által keltett töltéssűrűség oszcillációk adják és mivel ezen töltéssűrűség-ingadozások keltése nagymértékben függ az elektronszerkezettől, ezért a felület közelében ezek a töltéssűrűség-oszcillációk más képet mutatnak, mint mélyen a mintán belül. Pines and Bohm [20,21] mutatott rá elsőként arra, hogy fémek esetén a valencia-elektronok közötti Coulomb kölcsönhatás hosszú hatótávú jellege miatt azok kollektív gerjesztése, mint plazmaoszcilláció gerjesztés lehetséges, és ezek a gerjesztések hasonló képet mutatnak, mint azok az elektronsűrűség-oszcillációk, amelyeket elektromos kisüléseknél gázok esetén Tonks és Langmuir kísérletileg megfigyeltek [22]. Ritchie [23] a minta végességének, azaz a vákuum-

minta határfelület jelenlétének hatását vizsgálta a fém felületen áthaladó elektron által keltett kollektív gerjesztésekre és elsőként állapította meg, hogy a felület közelében keltett töltéssűrűség-oszcillációk az elektronok elnergiaveszteségi spektrumában egy, a tömbi gerjesztéseknél kisebb energiaveszteséggel járó karakterisztikus csúcsot eredményeznek. Powell és Swan [24,25] két évvel később már egy sor kísérletileg mért elektron energiaveszteségi spektrummal erősítette meg Ritchie jóslatát, a felületi töltéssűrűség-oszcillációk jelenlétéről, amelyeket később Stern és Ferrell felületi plazmonoknak neveztek el [26]. A dolgozat következő fejezeteiben áttekintem az általam használt elméleti modelleket, amelyek lehetőséget adnak arra, hogy az elektronok szilárdtest felületén történő áthaladása során keltett felületi plazmongerjesztések miatti energiaveszteségét is figyelembe vegyük.

### 2. 1. 3. 2. A Tung-modell

Az elektron szilárd minta felületén való áthaladása során elszenvedett energiaveszteségeket is leíró modellt dolgoztak ki Tung és munkatársai [27]. Az elméleti számolás az előző fejezetben bemutatott kiterjesztett Drude-féle dielektromos függvény valós és képzetes részének ismeretére épül. Ehhez, a modell dielektromos függvény valós és képzetes részét, mint kiterjesztett Drude-féle komponensek lineáris kombinációjaként állítják elő [28, 29].

$$\varepsilon_1(q, \omega) = \varepsilon_b - \sum_i \frac{A_i (\omega^2 - (\omega_i + q^2/2)^2)}{(\omega^2 - (\omega_i + q^2/2)^2)^2 - \omega^2 \gamma_i^2} \quad (26)$$

$$\varepsilon_2(q, \omega) = \sum_i \frac{A_i \gamma_i \omega}{(\omega^2 - (\omega_i + q^2/2)^2)^2 - \omega^2 \gamma_i^2} \quad (27)$$

amelyekben szereplő paraméterek ( $A_i$ ,  $\omega_i$  és  $\gamma_i$  az  $i$ -edik komponenshez tartozó súlyfaktor, plazmafrequencia és szélesség) a (27)-es képlettel megadott képzetes rész optikai határesetbeli, azaz  $q=0$  feltételnek megfelelő alakjának a kísérleti  $n(\omega)$  és  $k(\omega)$  adatokból számolt optikai dielektromos függvény képzetes részéhez való illesztéssel nyerhető. Ezen paraméterek bizonyos anyagokra, illetve néhány fontosabb vegyületre megtalálhatóak az irodalomban: (Cu, Fe, Au, Pd [27]); (Si, Ag [30]); (Ni [31]); (Ge[32]); (SiO<sub>2</sub>, MgO [29]); (GaN, GaP, GaAs, GaSb, InAs, InSb [33]). Az elektron által a rugalmatlan kölcsönhatásban átadott impulzustól és energiától függő komplex modell dielektromos függvény (26, 27)-al megadott alakjának, azaz a modell dielektromos függvény valós és képzetes részének ismeretében, annak a valószínűsége, hogy az  $E$  energiájú elektron, miközben a mintán belül mélyen, a felülettől távol mozog,  $\omega$  energiaveszteséget szenved [18, 27] (atomi egységeket használva):

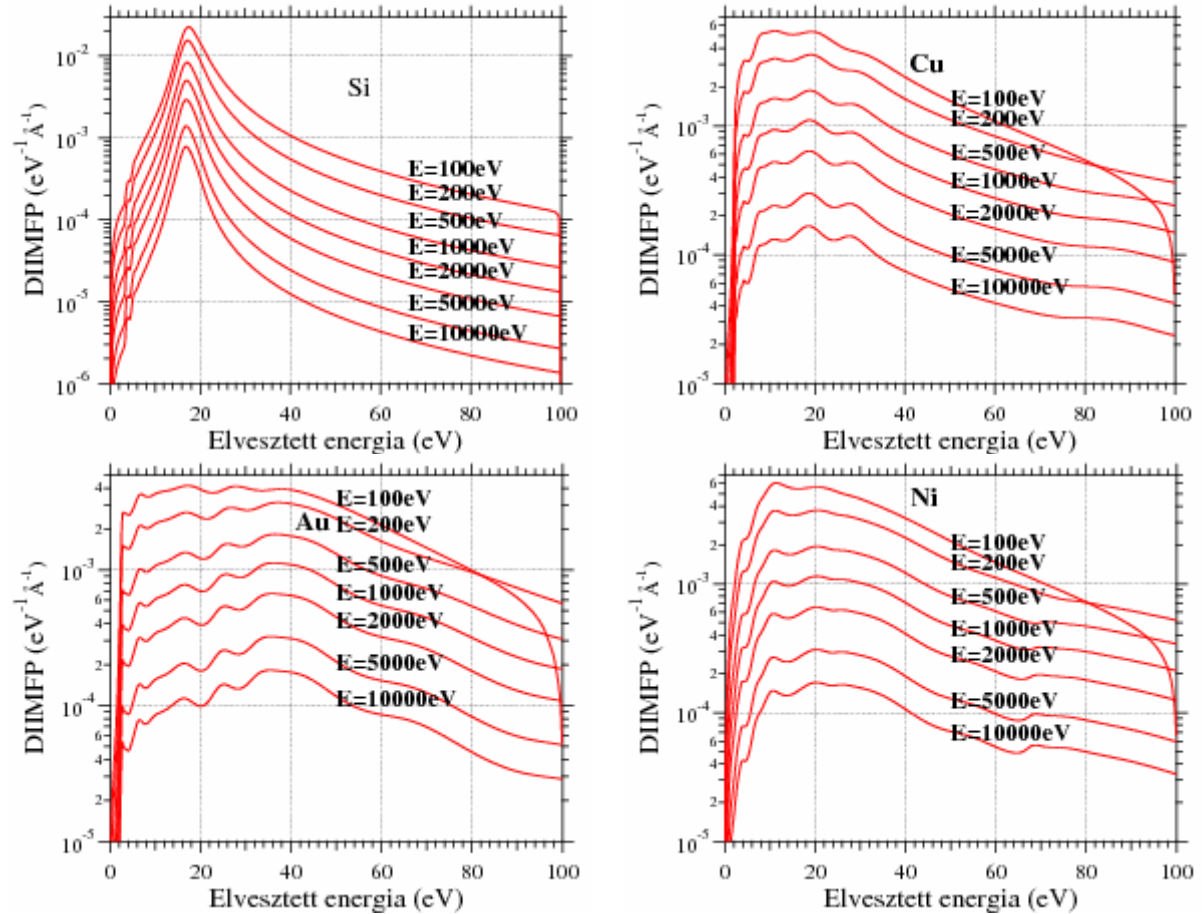
$$\mu_B(E \rightarrow E - \omega) = \frac{1}{\pi E} \int_{-q}^{+q} \frac{dq}{q} \operatorname{Im} \left\{ \frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right\} \quad (28)$$

ahol  $q$  az elektron által a rugalmatlan ütközés során átadott impulzus, amely az energia és impulzusegymaradás miatt  $q_{\pm} = \sqrt{2E} \pm \sqrt{2(E - \omega)}$  határok közötti értéket vehet fel. Így tehát a (28)-as formulával megadott, az  $E$  energiájú, a felülettől távol a mintán belül mozgó

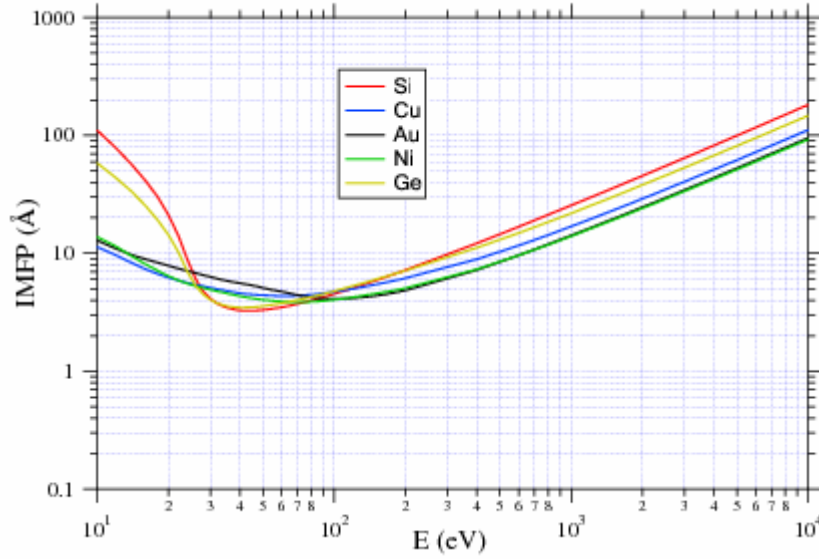
elektron differenciális energiaveszteségi valószínűsége numerikusan számolható. A (28)-as formulával megadott mennyiség a differenciális inverz rugalmatlan átlagos szabad úthossz (differential inverse inelastic mean free path, DIIMFP, jelölése  $\mu_B(E \rightarrow E - \omega)$  vagy  $W_b(E, \omega)$ ), amelyből a két rugalmatlan ütközés között az elektron által megtett szabad út (inelastic mean free path, IMFP, jelölése  $\lambda_{inel}$  vagy  $\mu(E)$ ) az alábbi módon számolható:

$$\lambda_{inel} = \left[ \int_0^E \mu_B(E \rightarrow E - \omega) d\omega \right]^{-1} \quad (29)$$

A 2. ábrán az általam elvégzett, a Tung és munkatársai [27] által kifejlesztett, kiterjesztett Drude-féle dielektromos modellre épülő DIIMFP számolásaim eredményei láthatóak különböző energiájú elektronokra *Si*, *Cu*, *Au* és *Ni* minták esetén, a (26, 27) kifejezésekkel megadott modell dielektromos függvényben szereplő paramétereket az irodalomból véve (*Si-ra* [30], *Cu-re* és *Au-ra* [27], *Ni-re* [31]). A 3. ábrán a (29) képlettel, a DIIMFP-ből számolt IMFP értékek láthatóak az elektron energiájának függvényében.



**2. ábra:** A (26, 27) képletekkel megadott kiterjesztett Drude modell segítségével a (28) formulával számolt DIIMFP különböző energiájú elektronokra *Si*, *Cu*, *Au*, és *Ni* minta esetén. A (26, 27) kifejezésekkel megadott modell dielektromos függvényben szereplő paramétereket az irodalomból vettem (*Si* [30], *Cu* és *Au* [27], *Ni* [31]).



**3. ábra:** A (29) formulával számolt IMFP értékek az elektron energiájának a függvényében Si, Cu, Au és Ni minta esetén. A (26, 27) kifejezésekkel megadott modell dielektromos függvényben szereplő paramétereket Ge minta esetén magam határoztam meg [32], míg Si [30], Cu és Au [27], valamint Ni [31] minták esetén az irodalomból vettem.

Az elektron felületi energiaveszteségeire ebben a modellben (Tung-modell [27]) azzal a feltételezéssel éltek, hogy a felületi gerjesztés közvetlenül a felületen történik és a réteg ahol felületi töltéssűrűség oszcilláció gerjesztése a mozgó elektron által lehetséges, nem terjed ki sem a mintába, sem a vákuumba. A következő fejezetben majd látjuk, hogy ez a közelítés természetesen nem pontos, mivel a mintán belül, a minta felületéhez közeli rétegekben is lehetséges felületi plazmonok gerjesztése és a mintán kívül, a vákuumban mozgó elektron is képes felületi töltéssűrűség oszcillációkat gerjeszteni. A Tung-moddellel megadott energiaveszteség szerinti differenciális felületi gerjesztési valószínűség (differential surface excitation probability, DSEP, jelölése  $\mu_S(E \rightarrow E - \omega, \alpha)$  vagy  $W_S(E, \omega, \alpha)$ ) tehát tartalmazza mindazon hatásokat, melyek a fenti közelítés pontatlanságából erednek. A DSEP-re a modell által megadott formula [27]:

$$\mu_S(E \rightarrow E - \omega, \alpha) = P_{S^+}(E \rightarrow E - \omega, \alpha) + P_{S^-}(E \rightarrow E - \omega, \alpha) \quad (30)$$

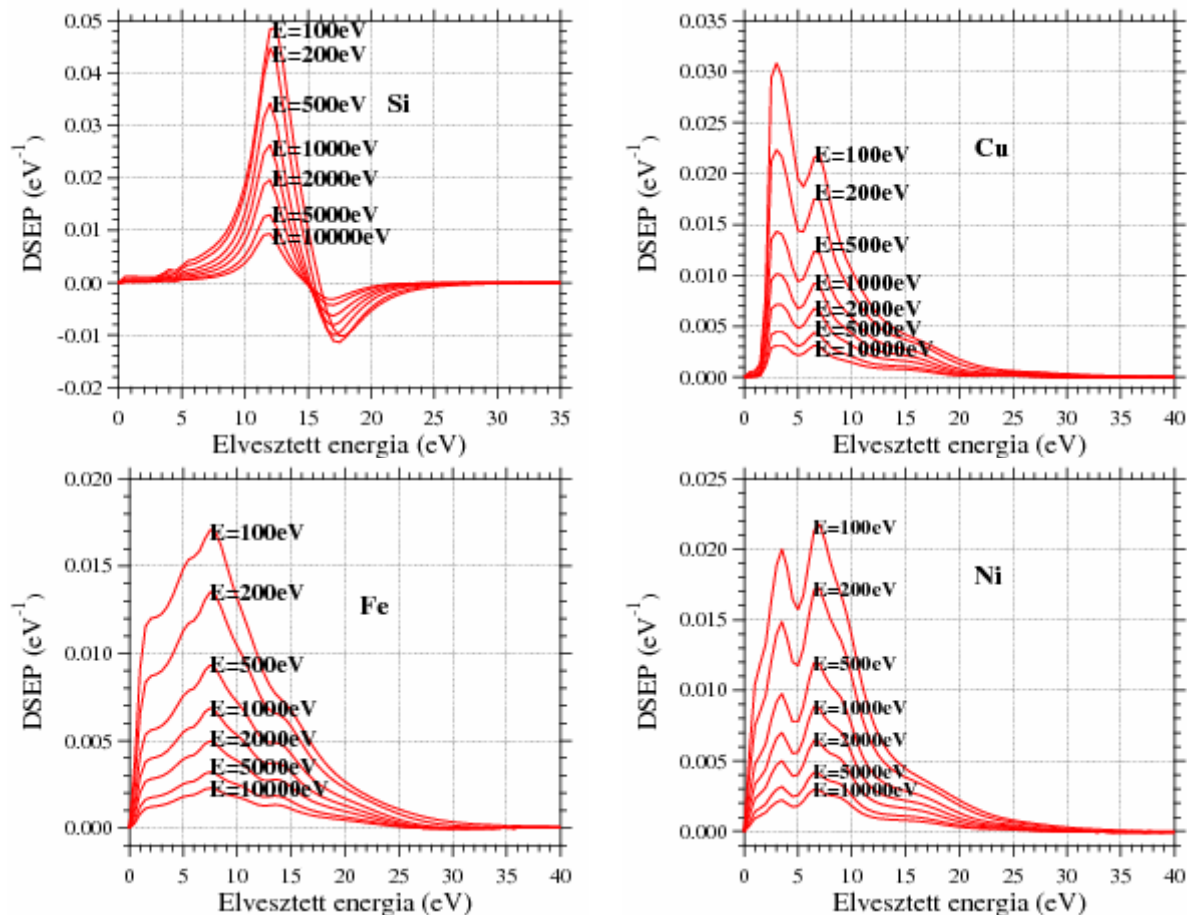
$$P_{S^\pm}(E \rightarrow E - \omega, \alpha) = \frac{1}{\pi E \cos(\alpha)} \int_{-q}^{+q} \text{Im} \left\{ \frac{(\varepsilon(q, \omega) - 1)^2}{\varepsilon(q, \omega)(\varepsilon(q, \omega) + 1)} \right\} \frac{|q'_s|}{q^3} dq \quad (31)$$

$$q'_s = \left[ q^2 - \left( \frac{\omega + q^2/2}{\sqrt{2E}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \cos(\alpha) \pm \left( \frac{\omega + q^2/2}{\sqrt{2E}} \right) \sin(\alpha) \quad (32)$$

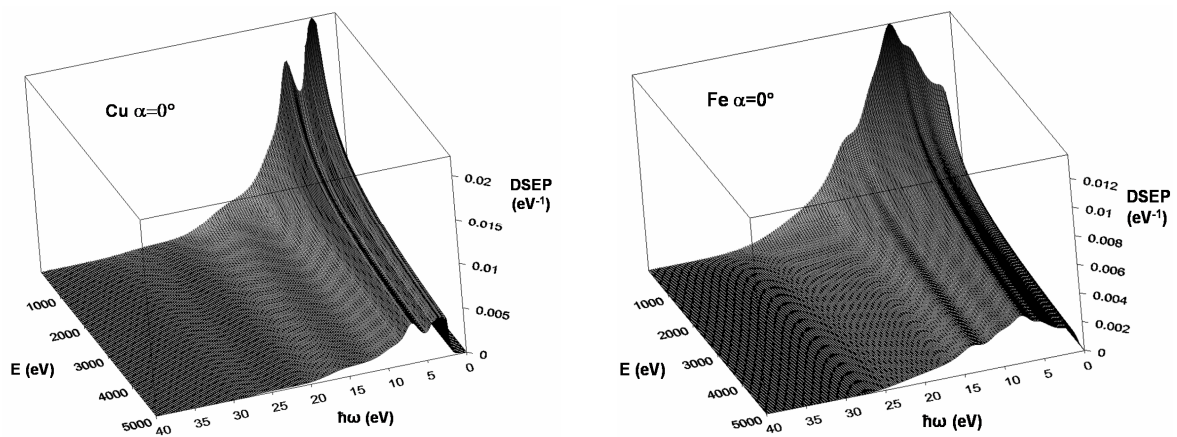
ahol  $\alpha$  a felületi merőleges és az elektron mozgásának irányvektora közötti szög, vagy felületmetszési szög,  $q$  az elektron által a rugalmatlan kölcsönhatásban átadott impulzus a (28)-as formulánál már említetteknek megfelelően,  $q_s$  a felület síkja mentén átadott impulzus. Az elektron által, adott felületi metszési szög esetén felületi gerjesztések révén elvesztett energia szerinti DSEP-et integrálva a lehetséges energiaveszteségek szerint, a felületi gerjesztési valószínűséget (surface excitation probability, SEP, jelölése  $\mu_S(E, \alpha)$ ) kapjuk:

$$\mu_s(E, \alpha) = \int_0^E \mu_s(E \rightarrow E - \omega, \alpha) d\omega \quad (33)$$

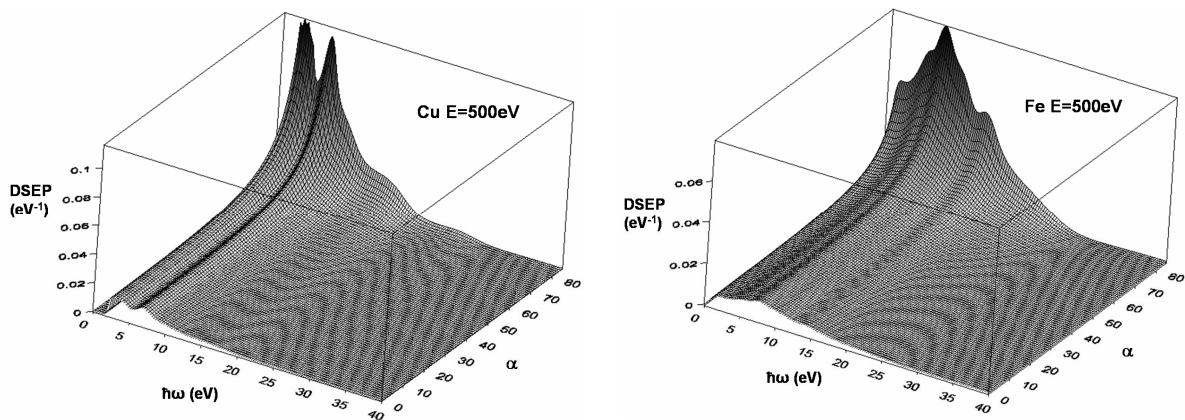
A 4. ábrán a (30, 31, 32) formulákkal általam számolt DSEP értékek láthatóak *Si*, *Cu*, *Fe*, és *Ni* minta esetén különböző energiájú elektronokra, adott ( $\alpha=0^\circ$ ) felületmetszési szög mellett. Megfigyelhető, hogy *Si* esetén a DSEP érdekes szerkezetet mutat, mivel a tömbi energiavesztéshez tartozó tartományban negatív értékeket vesz fel. A következő fejezetben térek ki részletesen erre a problémára és a jelenség magyarázatára. Az 5.a. ábrán a DSEP energiafüggése látható a 200-5000 eV-os energia-tartományban ugyancsak rögzített felületmetszési szög mellett ( $\alpha=0^\circ$ ), míg az 5.b. ábra a DSEP felületmetszési szögtől való függését mutatja a  $0^\circ$ - $85^\circ$ -os tartományban, rögzített elektronenergia mellett ( $E=500$  eV). Az ábrákról látható, hogy a felületi gerjesztés valószínűsége nagymértékben függ az elektron energiájától és a felületmetszési szögtől. Kis elektronenergiákon és nagy felületi metszési szögeknél jelentős, míg nagyobb elektronenergiák és a felületi normálisához közeli felületmetszések esetén kisebb a felületi gerjesztés valószínűsége, de mindig jelen van. Ezt mutatja a (33) képlettel számolt SEP érték is, ami a 6.a ábrán az energia és a 6.b. ábrán a felületmetszési szög függvényében látható.



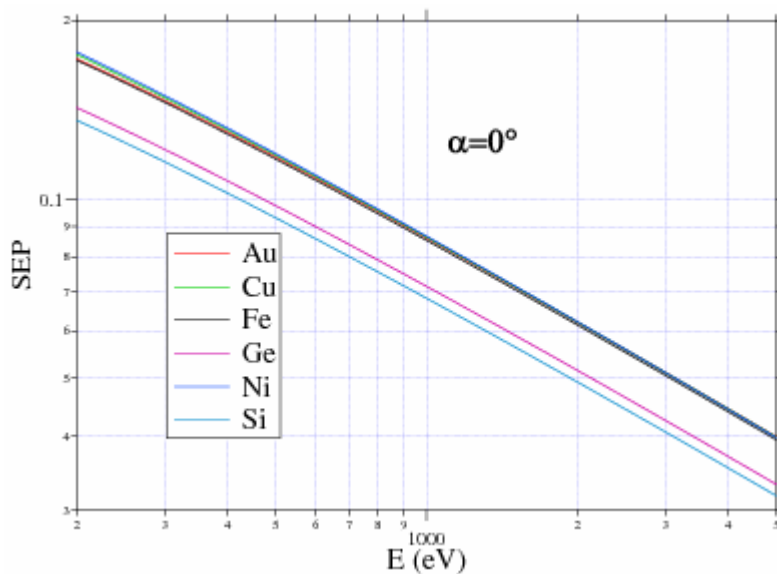
**4. ábra:** A (30, 31, 32) formulákkal számolt DSEP értékek láthatóak *Si*, *Cu*, *Fe*, és *Ni* minta esetén különböző energiájú elektronokra adott ( $\alpha=0^\circ$ ) felületmetszési szög mellett. A (26, 27) kifejezésekkel megadott modell dielektromos függvényben szereplő paramétereket az irodalomból vettem (*Si*[30],*Cu* és *Fe*[27], *Ni*[31]).



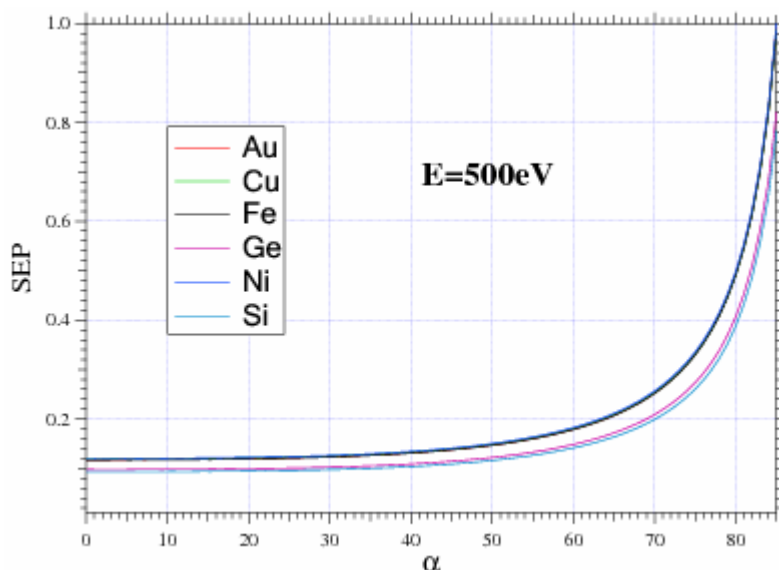
5. a. ábra: A (30, 31, 32) formulákkal számolt DSEP az energia függvényében rögzített felületmetszési szög esetén ( $\alpha=0^\circ$ ) Cu és Fe mintára.



5. b. ábra: A (30, 31, 32) formulákkal számolt DSEP a felületmetszési szög ( $\alpha$ ) függvényében rögzített elektronenergia esetén  $E=500$  eV Cu és Fe mintára.



6. a. ábra: A (33) képlettel számolt SEP érték az elektron energiájának a függvényében rögzített felületmetszési szög esetén ( $\alpha=0^\circ$ ). A (26, 27) kifejezésekkel megadott modell dielektromos függvényben szereplő paramétereket a már említett forrásokból vettem ( Si és Au[30], Cu és Fe[27], Ni[31], Ge[32]).



**6. b. ábra:** A (33) képlettel számolt SEP érték a felületmetszési szög függvényében rögzített elektronenergia esetén ( $E=500 \text{ eV}$ ). A (26, 27) kifejezésekkel megadott modell dielektrikus függvényben szereplő paramétereket a már említett forrásokból vettem ( Si és Au[30], Cu és Fe[27], Ni[31], Ge[32]).

Ezen a ponton célszerű még megadni a már korábban említett és a későbbiekben egyes szimulációk során használt fékezési képességet, vagy más néven stopping power, amely az elektron fajlagos energiavesztése, mely mélyen a mintán belül az alábbi alakba írható, felhasználva a DIIMFP-ra a (28) egyenlettel megadott kifejezést:

$$-\frac{dW}{ds} = \int_0^E \omega \mu_B(E \rightarrow E - \omega) d\omega = \int_0^E \frac{\omega}{\pi E} \int_{-q}^{+q} \frac{dq}{q} \text{Im} \left\{ \frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right\} \quad (34)$$

A (34) kifejezésben szereplő  $\mu_B(E, \omega)$  csak a mélyen a mintán belül mozgó elektron energiavesztéseit írja le helyesen, így ha a felület közelében is helyes eredményt szeretnénk kapni, akkor a (34) formulában olyan DIIMFP használata szükséges, amely ezen gerjesztéseket is pontosan figyelembe tudja venni.

### 2. 1. 3. 3. Pozíció-függő DIIMFP és a Li-modell

Az előző fejezetben áttekintett Tung modell [27] úgy kezelte a felületi gerjesztéseket, hogy azok közvetlenül a minta-vákuum határon történnek, így a felületet metsző elektron által keltett felületi töltéssűrűség-oszcillációk gerjesztési tartománya sem a mintába, sem a vákuumba nem terjed ki. A modell feltételezése szerint, minden a mintán belüli rugalmatlan elektronszóródás tömbi gerjesztésnek felel meg, még akkor is, ha a gerjesztés helye nagyon közel van a felülethez. Ezzel szemben a rugalmatlan kölcsönhatások bevezetésében már szó volt arról, hogy az elektron által a szilárd mintában keltett töltéssűrűség-oszcillációkat természetesen nagymértékben befolyásolja a minta elektronszerkezete, amely a minta felületéhez közeledve a minta végessége miatt változik. Ez a változás nem éles, hanem fokozatosan megy át az elektronszerkezet a tömbiből a felületnek megfelelőbe, így a tömbi és felületi gerjesztések Tung-féle [27] felosztása nem eredményez kielégítően pontos közelítést a felület közeli rugalmatlan események leírására. Chen és Kwei [34,35] ugyancsak a dielektrikus elméletre épülő közelítésben vizsgálta a DIIMFP mélységtől való függését és

fél-klasszikus formulát származtattak az elektronra vonatkozó mélységfüggő DIIMFP értékére azon speciális esetre, amikor az elektron a felület normálisával megegyező irányban ( $\alpha=0^\circ$ ) metszi a minta-vákuum határfelületet. Azt tapasztalták, hogy felületi gerjesztés mind a mintán belül, mind a vákuumban mozgó elektron által lehetséges. Továbbá, a mintán belül a felülethez közeledve a tömbi gerjesztés valószínűsége csökken, míg a felületi gerjesztés valószínűsége növekszik oly módon, hogy a rugalmatlan esemény valószínűsége a mintán belül jó közelítéssel állandó marad, mivel a tömbi gerjesztés valószínűségének csökkenését a felületi gerjesztés valószínűségének növekedése kompenzálja a felülethez közeledve. Számolásaik során azt tapasztalták, hogy a vákuumban mozgó elektron is képes elektromos tere révén kölcsönhatni a mintával és felületi elektronsűrűség-oszcillációkat kelteni. Továbbá, a vákuumban mozgó elektron csak felületi gerjesztéseket idézhet elő, amelyek valószínűsége gyorsan csökken a felülettől való távolsággal. A nullától eltérő felületmetszési szögek esetére, ami felületi gerjesztés valószínűségét illeti, Kwei és Chen [35, 36] azt javasolta, hogy a felületen a felületi normálissal megegyező irányban ki (vagy be) lépő elektronra számolt értékek  $(\cos\alpha)^{-1}$  értékkel szorzandók, ez azonban nem garantálta az energia és impulzusegységmaradás tökéletes teljesülését, illetve a mintán mélyen belül érvényes DIIMFP nem egyezett meg tökéletesen a végtelen kiterjedésű mintára számolttal. Li és munkatársai (Kwei és Tung) [37] tökéletesítették a Chen, Kwei és Tung által korábban kidolgozott modellt. A Li-modellben már garantáltan teljesül az energia és impulzusegységmaradás, valamint a modell magában foglalja a DIIMFP mélységtől való függése mellett az elektron sebességvektorának a felületi normálissal bezárt szögtől való függését is. Ily módon a Li és munkatársai által származtatott modell [37] alkalmas arra, hogy az elektron és szilárd test rugalmatlan kölcsönhatásait úgy írjuk le, hogy a DIIMFP számolása során figyelembe vesszük az elektron felülettől való távolságát (az aktuális sebességvektorral várható felületi metszésponttól való távolságát ( $r$ ), úgy hogy  $z=r\cos(\alpha)$  a mélység a mintában), valamint képes a vákuumbeli gerjesztések korrekt leírására is.

A modell levezetésének részletei megtalálhatóak az irodalomban [37] ezért itt csak a legfontosabb formulákat mutatom be. Két kicsit különböző kifejezés található a pozíció-függő DIIMFP-re ( $\mu$ ) attól függően, hogy az elektron melyik irányból metszi a minta-vákuum határfelületet. Ez az eltérés az elektron által indukált felületi töltések és az elektron közötti kölcsönhatás különböző eredményeire vezethető vissza, hiszen amikor a vákuumból a minta felé tart az elektron, az indukált pozitív felületi töltés vonzó hatása miatt az elektron gyorsul a minta felé, míg ellenkező esetben ez a hatás lassítja az elektront. Így az  $E$  energiájú,  $v$  sebességű elektronra vonatkozó pozíció-függő DIIMFP-re, a felületmetszési szög  $\alpha$  és az adott sebességvektornak megfelelő felületi metszésponttól való távolság függvényében az alábbi kifejezéseket lehet felírni (atomi egységekben), ha az elektron a mintából a vákuumba halad ( $\mu^{S-V}$ ), illetve ha a vákuumból a mintába mozog ( $\mu^{V-S}$ ) [37]:

$$\begin{aligned}
\mu^{S-V}(\alpha, E, \omega, r) &= \frac{2}{\pi v^2} \int_{q_-}^{q_+} dq \frac{1}{q} \operatorname{Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)} \right] \Theta(-r) - \frac{2 \cos(\alpha)}{\pi^3} \int_{q_-}^{q_+} dq \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\
&\frac{q \sin^2 \theta \cos(q_z r \cos \alpha) \exp(-|r|Q \cos \alpha)}{\tilde{\omega}^2 + Q^2 v_\perp^2} \operatorname{Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon(\vec{Q}, \omega)} \right] \Theta(-r) + \frac{4 \cos(\alpha)}{\pi^3} \int_{q_-}^{q_+} dq \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\
&\frac{q \sin^2 \theta \cos(q_z r \cos \alpha) \exp(-|r|Q \cos \alpha)}{\tilde{\omega}^2 + Q^2 v_\perp^2} \operatorname{Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon(\vec{Q}, \omega) + 1} \right] \Theta(-r) + \frac{4 \cos(\alpha)}{\pi^3} \int_{q_-}^{q_+} dq \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\
&\frac{q \sin^2 \theta \exp(-|r|Q \cos \alpha)}{\tilde{\omega}^2 + Q^2 v_\perp^2} \operatorname{Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon(\vec{Q}, \omega) + 1} \right] \left[ 2 \cos\left(\frac{\tilde{\omega} r}{v}\right) - \exp(-|r|Q \cos \alpha) \right] \Theta(r)
\end{aligned} \tag{35}$$

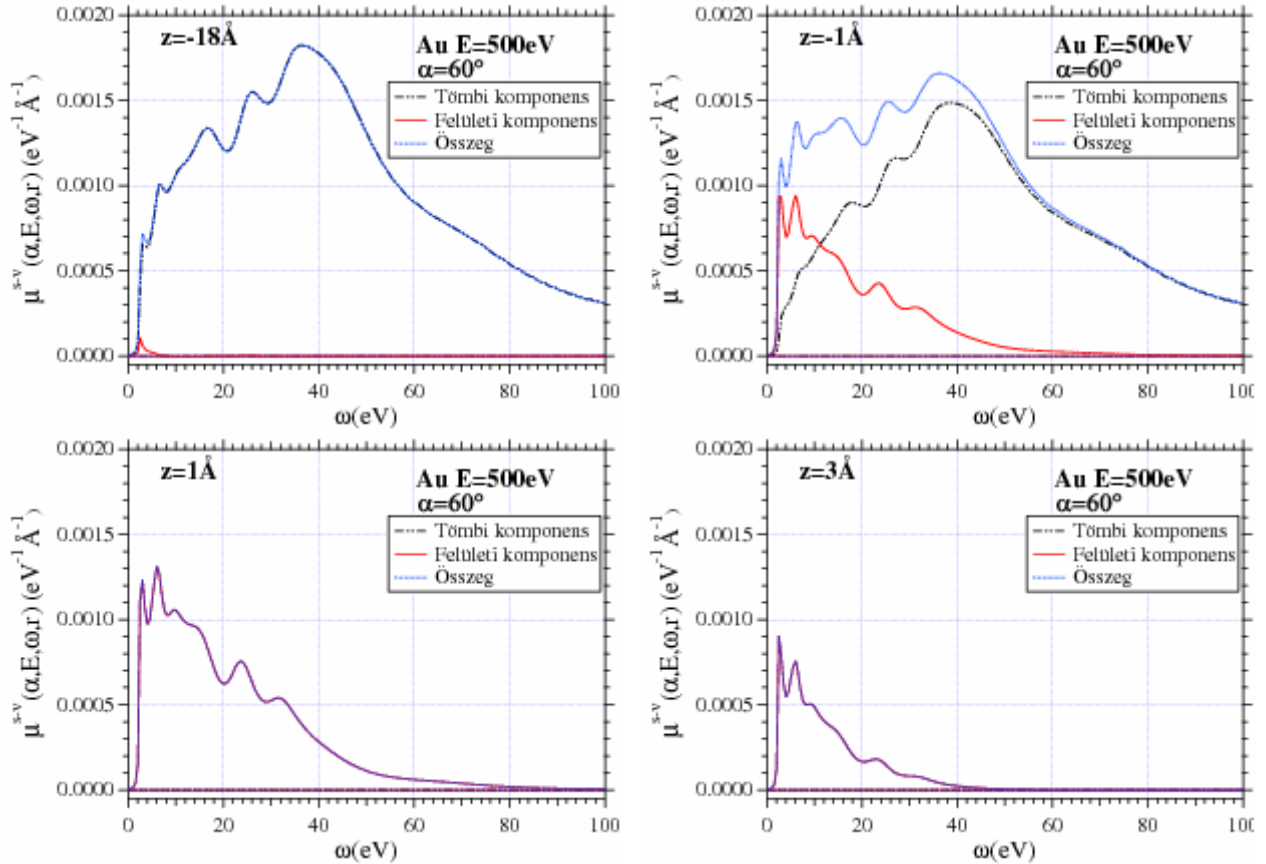
$$\begin{aligned}
\mu^{V-S}(\alpha, E, \omega, r) &= \frac{2}{\pi v^2} \int_{q_-}^{q_+} dq \frac{1}{q} \operatorname{Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)} \right] \Theta(-r) - \frac{2 \cos(\alpha)}{\pi^3} \int_{q_-}^{q_+} dq \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\
&\frac{q \sin^2 \theta \exp(-|r|Q \cos \alpha)}{\tilde{\omega}^2 + Q^2 v_{\perp}^2} \operatorname{Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon(\vec{Q}, \omega)} \right] \left[ 2 \cos\left(\frac{\tilde{\omega} r}{v}\right) - \exp(-|r|Q \cos \alpha) \right] \Theta(-r) + \frac{4 \cos(\alpha)}{\pi^3} \int_{q_-}^{q_+} dq \\
&\int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{q \sin^2 \theta \exp(-|r|Q \cos \alpha)}{\tilde{\omega}^2 + Q^2 v_{\perp}^2} \operatorname{Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon(\vec{Q}, \omega) + 1} \right] \left[ 2 \cos\left(\frac{\tilde{\omega} r}{v}\right) - \exp(-|r|Q \cos \alpha) \right] \Theta(-r) \\
&+ \frac{4 \cos(\alpha)}{\pi^3} \int_{q_-}^{q_+} dq \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{q \sin^2 \theta \cos(q_z r \cos \alpha) \exp(-|r|Q \cos \alpha)}{\tilde{\omega}^2 + Q^2 v_{\perp}^2} \operatorname{Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon(\vec{Q}, \omega) + 1} \right] \Theta(r)
\end{aligned} \tag{36}$$

ahol  $r < 0$  esetben az elektron a mintán belül, míg  $r > 0$  esetben a vákuumban halad,  $\omega$  az elvesztett energia,  $q$  az elektron által átadott impulzus,  $\tilde{\omega} = \omega - qv \sin \theta \cos \phi \sin \alpha$ ,  $Q = q \sin \theta$ ,  $q_z = q \cos \theta$ ,  $v_{\perp} = v \cos \alpha$ ,  $E = v^2/2$  és  $\Theta(r)$  a Heaviside lépcső függvény. Az energia és impulzusmegmaradás miatt  $q_{\pm} = \sqrt{2E} \pm \sqrt{2(E - \omega)}$ . Azok a komponensek, amelyekben az  $\operatorname{Im}[-1/(\varepsilon+1)]$  szerepel a felületi, míg azok, amelyekben az  $\operatorname{Im}[-1/\varepsilon]$  szerepel a tömbi gerjesztéssel kapcsolatosak, úgy hogy most  $\varepsilon$  valójában az energia és átadott impulzus függő dielektromos függvény, azaz  $\varepsilon(q, \omega)$ -ként kezelendő. A (35, 36) képletekben az első tag a tiszta tömbi tag, azaz a mélyen a mintán belül érvényes DIIMFP, a második tag a tiszta tömbi gerjesztés valószínűségének a felület, mint határ jelenléte miatti csökkenését adja, a harmadik tag a felületi gerjesztések valószínűségének növekedését hivatott leírni a felülethez közeledve, míg a negyedik tag a vákuumbeli gerjesztések figyelembevételére szolgál. A lépcső függvényből is látszik, hogy az első három tag csak a mintán belül ( $r < 0$  a mintán belül), míg a negyedik tag csak a mintán kívül a vákuumban ( $r > 0$  a vákuumban) ad nem nulla járulékot a pozíció-függő DIIMFP értékéhez. A pozíció-függő IMFP, vagy itt célszerűbben annak az inverze, azaz az inverz IMFP adott  $E$  energiájú elektron és adott  $\alpha$  felületi merőlegessel bezárt szög esetén az előző fejezetben megbeszélt módon (lásd (29) formula) a pozíció-függő DIIMFP lehetséges energiavesztések szerinti integrálásával nyerhető, amely például a kilépő elektronokra

$$\mu^{S-V}(\alpha, E, r) = \int_0^E \mu^{S-V}(\alpha, E, \omega, r) d\omega \tag{37}$$

A 7. ábrán a (35) formulával  $Au$ -ra számolt pozíció-függő DIIMFP látható  $E = 500$  eV energiájú elektronokra  $\alpha = 60^\circ$  felületmetszés esetén különböző mélységekben. Az ábrákon jól látszik, hogy mélyen a mintán belül, ahol a felület jelenléte már nem érezhető a (35, 36) formula átmege a (28) képlettel megadott végtelen kiterjedésű mintára érvényes DIIMFP-ba, azaz ha a gerjesztés mélyebben történik, mint  $18 \text{ \AA}$  ( $z < -18 \text{ \AA}$ ) a pozíció-függő DIIMFP megfelel a tiszta tömbi gerjesztésekhez tartozó pozíció-független DIIMFP-nek (lásd 7. ábra  $z = -18 \text{ \AA}$  esetén). Ha közeledik az elektron a minta felületéhez, akkor a tömbi járulékok a pozíció-függő DIIMFP-ban csökken és ezzel egyidejűleg növekszik a felületi járulékok (lásd 7. ábra  $z = -1 \text{ \AA}$  esetén), majd a minta határához érve a tömbi járulékok nullába megy így a

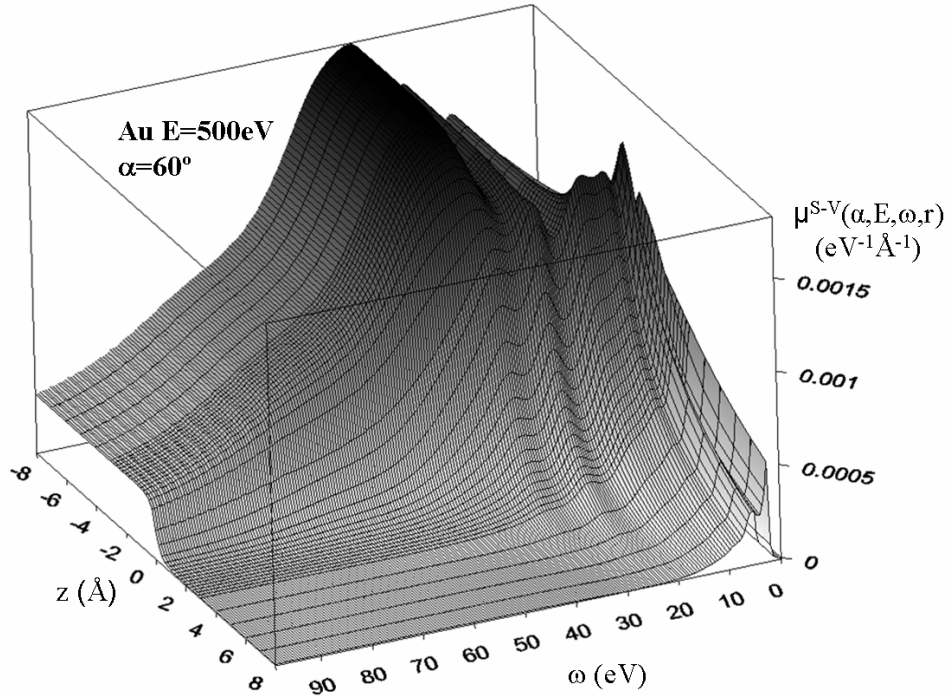
vákuumban csak felületi gerjesztés lehetséges (lásd 7. ábra  $z=1 \text{ \AA}$  esetén). A 7. ábrán a  $z=1 \text{ \AA}$  és  $z=3 \text{ \AA}$ -hoz tartozó DIIMFP, amely már tiszta felületi gerjesztés, mutatja, hogy a felületi gerjesztés valószínűsége és a DIIMFP alakja is változik a minta felületétől távolodva.



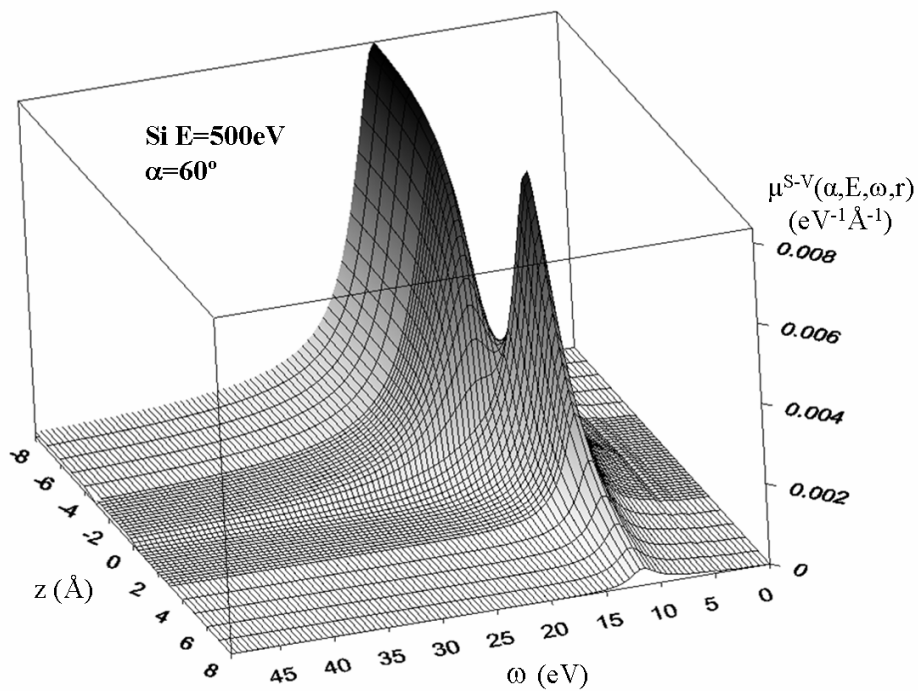
**7. ábra:** A (35) képlettel Au mintából  $\alpha=60^\circ$  felületmetszési szög alatt kilépő  $E=500\text{eV}$  energiájú elektronokra számolt DIIMFP mélyen a mintán belül ( $z=-18\text{\AA}$ ), a mintán belül a felület közelében ( $z=-1\text{\AA}$ ), a vákuumban a felülethez közel ( $z=1\text{\AA}$ ) és a vákuumban a felülettől távolabb ( $z=3\text{\AA}$ ). A modell dielektromos függvényben szereplő paramétereket az irodalomból [30] vettem.

A 8. és 9. ábrák a (35) képlettel mintából kilépő elektronra számolt DIIMFP értékeket mutatják a gerjesztés helyének a minta felületétől való távolságának függvényében *Au* és *Si* minta esetén. A dielektromos modellfüggvény paramétereit az irodalomból vettem (*Au*[27], *Si*[30]). Jól látható az ábrákon, ahogyan a minta felületéhez közeledve a tömbi gerjesztési mód szépen átsimul a felületi gerjesztési módba, majd ez utóbbi a felülettől távolodva lecseng. Jól mutatja ezt a pozíció-függő DIIMFP-ből a (37) integrálás elvégzésével  $E=1000 \text{ eV}$  energiájú, a felületet  $\alpha=60^\circ$ -ban metsző *Cu* mintából kilépő elektronokra számolt pozíció-függő inverz IMFP (10. ábra) is. Az ábráról az is látszik, hogy habár a tömbi gerjesztés valószínűsége csökken a minta felületéhez közeledve a tömbi és felületi gerjesztés együttes valószínűsége, azaz a rugalmatlan esemény valószínűsége a mintán belül jó közelítéssel állandó, mivel a tömbi gerjesztési valószínűség csökkenését a felületi gerjesztés növekvő valószínűsége kompenzálja. Így, ami a későbbiekben tárgyalandó szimulációk szempontjából igen fontos, konstans IMFP (amely a tömbi IMFP értékének felel meg) használata a mintán belül igen jó közelítés eltekintve a legfelső  $1-1.5 \text{ \AA}$ -ös felületi rétegtől, ahol némiképp megnövekszik az IMFP értéke. A 11. ábra az inverz IMFP értékét mutatja ugyancsak  $E=1000 \text{ eV}$  energiájú *Cu* mintából kilépő elektronokra  $\alpha=0^\circ, 60^\circ, 80^\circ$ -hoz tartozó felületmetszési szögek esetén az elektron adott sebességvektorához tartozó várható felületi metszésponttól való távolság függvényében, míg a 12. ábra a pozíció-függő inverz IMFP értékét mutatja rögzített felületmetszési szög ( $\alpha=0^\circ$ ) esetén különböző energiájú ( $E=500 \text{ eV}, 700 \text{ eV}, 1000$

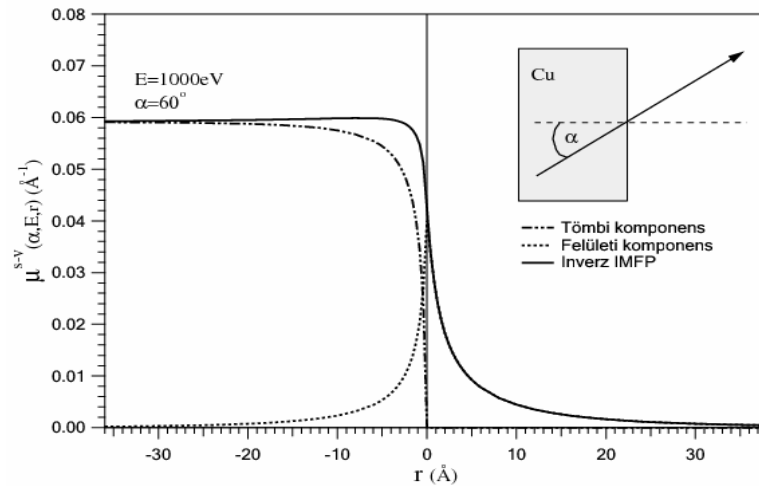
$eV$ ,  $2000 eV$ ,  $3000 eV$ ),  $Cu$  mintából kilépő elektronokra. A 13. ábrán  $Ag$ ,  $Au$ ,  $Cu$ ,  $Fe$  és  $Si$  minta felületén  $\alpha=60^\circ$  felületmetszési szöggel kilépő  $E=500 eV$  energiájú elektronokra a (35, 37) formulákkal számolt pozíció-függő inverz IMFP értékeket láthatóak. A modell dielektromos függvény paramétereit az irodalomból vettem ( $Au$ ,  $Cu$ ,  $Fe$  [27]) és ( $Si$ ,  $Ag$  [30])).



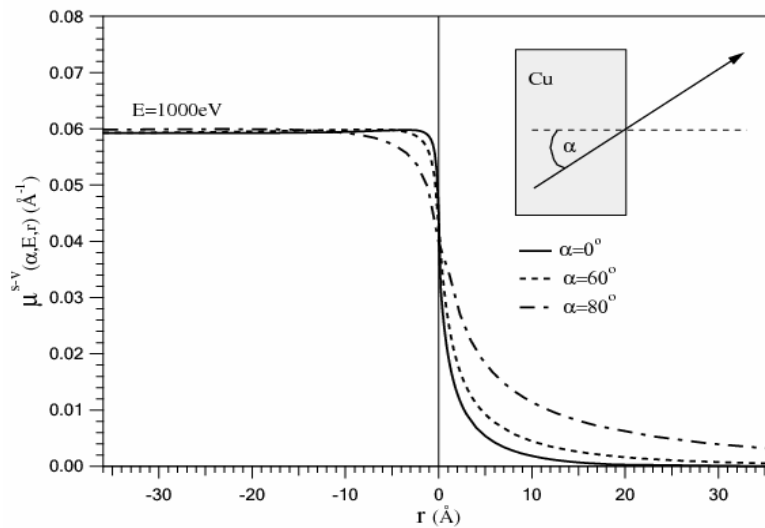
**8. ábra:** A (35) képlettel,  $Au$  mintából  $\alpha=60^\circ$  felületmetszési szög alatt kilépő  $E=500 eV$  energiájú elektronokra számolt DIIMFP a mélység ( $z$ ) függvényében. A modell dielektromos függvényben szereplő paramétereket az irodalomból [30] vettem.



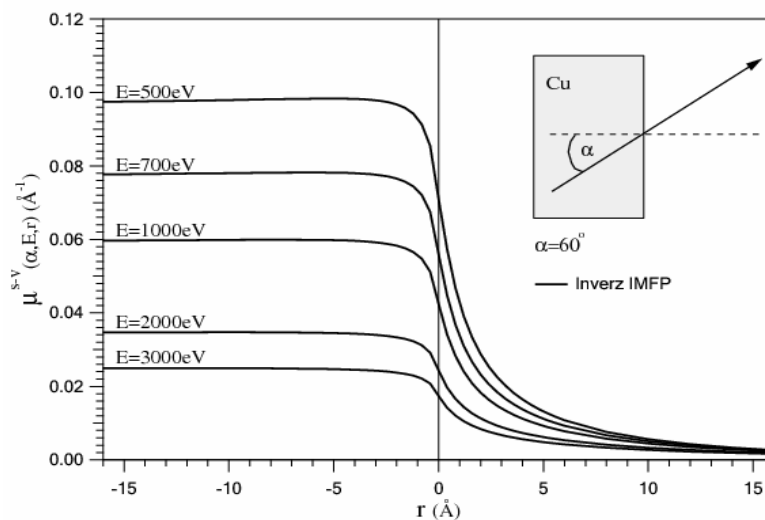
**9. ábra:** A (35) képlettel  $Si$  mintából  $\alpha=60^\circ$  felületmetszési szög alatt kilépő  $E=500 eV$  energiájú elektronokra számolt DIIMFP a mélység ( $z$ ) függvényében. A modell dielektromos függvényben szereplő paramétereket az irodalomból [30] vettem.



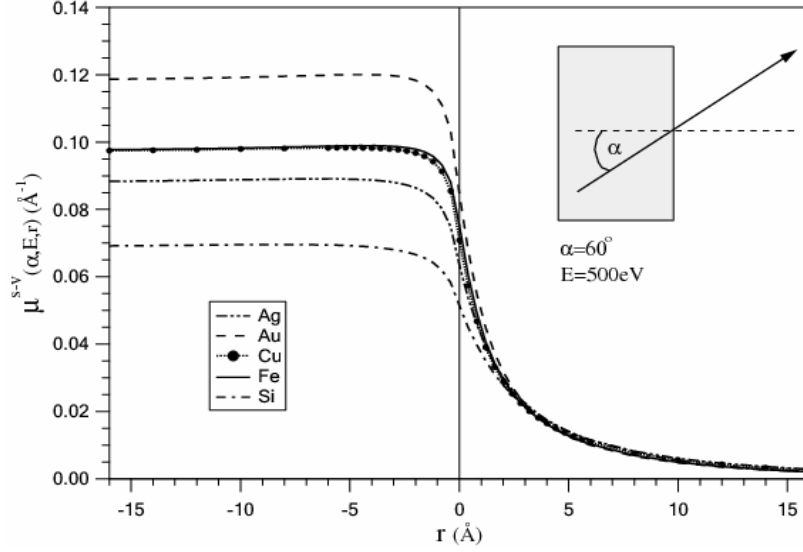
10. ábra: A (35,37) formulákkal Cu mintából  $\alpha=60^\circ$  felületmetszési szöggel kilépő  $E=1000$  eV energiájú elektronokra számolt pozíció-függő inverz IMFP érték, valamint annak felületi és tömbi komponense.



11. ábra: A (35,37) formulákkal Cu mintából  $\alpha=0^\circ, 60^\circ, 80^\circ$  felületmetszési szöggel kilépő  $E=1000$  eV energiájú elektronokra számolt pozíció-függő inverz IMFP értékek.



12. ábra: A (35,37) formulákkal Cu mintából  $\alpha=60^\circ$  felületmetszési szöggel kilépő elektronokra számolt pozíció-függő inverz IMFP értékek különböző energiájú elektronok esetén.



**13. ábra:** A (35,37) formulákkal Ag, Au, Cu, Fe és Si mintából  $\alpha=60^\circ$  felületmetszési szöggel kilépő  $E=500\text{eV}$  energiájú elektronokra számolt pozíció-függő inverz IMFP értékek.

A SEP (surface excitation probability, felületi gerjesztési valószínűség), amely definíciója szerint megfelel az elektron vákuumbeli pályaszakaszához tartozó felületi gerjesztési valószínűségnek (erre a későbbiekben még visszatérek), az inverz IMFP vákuumbeli részének úthossz szerinti integrálja. Ez a mintából kilépő elektronra a (35) formula negyedik komponensével (ez a vákuumbeli gerjesztéseket leíró tag), valamint a (37) képlet felhasználásával az alábbi alakban adható meg:

$$\mu_S^{S-V}(E, \alpha) = \int_0^\infty \mu^{S-V}(\alpha, E, r) dr = \int_0^\infty dr \int_0^E \mu^{S-V}(\alpha, E, \omega, r) d\omega = \frac{4 \cos \alpha}{\pi^3} \int_0^\infty dr \int_0^E d\omega \int_{q_-}^{q_+} dq$$

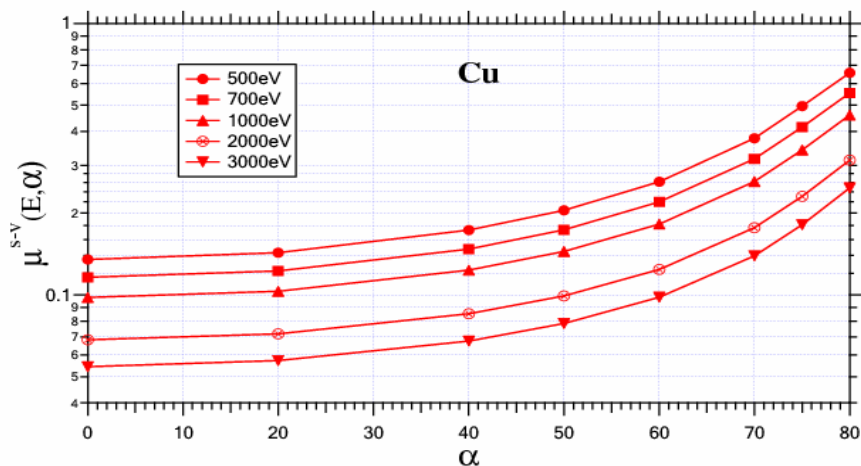
$$\int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \left\{ \frac{q \sin^2 \theta \exp(-|r|Q \cos \alpha)}{\tilde{\omega}^2 + Q^2 v_\perp^2} \text{Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon(\vec{Q}, \omega) + 1} \right] \left[ 2 \cos\left(\frac{\tilde{\omega} r}{v}\right) - \exp(-|r|Q \cos \alpha) \right] \right\} \quad (38)$$

A vákuumból a mintába tartó elektronra hasonló formula származtatható a (36) formula negyedik, vákuumban érvényes részének segítségével:

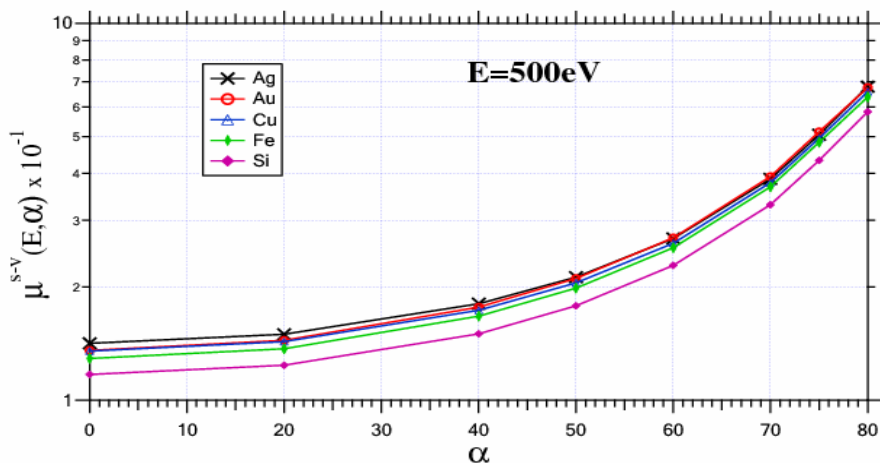
$$\mu_S^{V-S}(E, \alpha) = \int_0^\infty \mu^{V-S}(\alpha, E, r) dr = \int_0^\infty dr \int_0^E \mu^{V-S}(\alpha, E, \omega, r) d\omega = \frac{4 \cos \alpha}{\pi^3} \int_0^\infty dr \int_0^E d\omega \int_{q_-}^{q_+} dq$$

$$\int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \left\{ \frac{q \sin^2 \theta \cos(q_z r \cos \alpha) \exp(-|r|Q \cos \alpha)}{\tilde{\omega}^2 + Q^2 v_\perp^2} \text{Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon(\vec{Q}, \omega) + 1} \right] \right\} \quad (39)$$

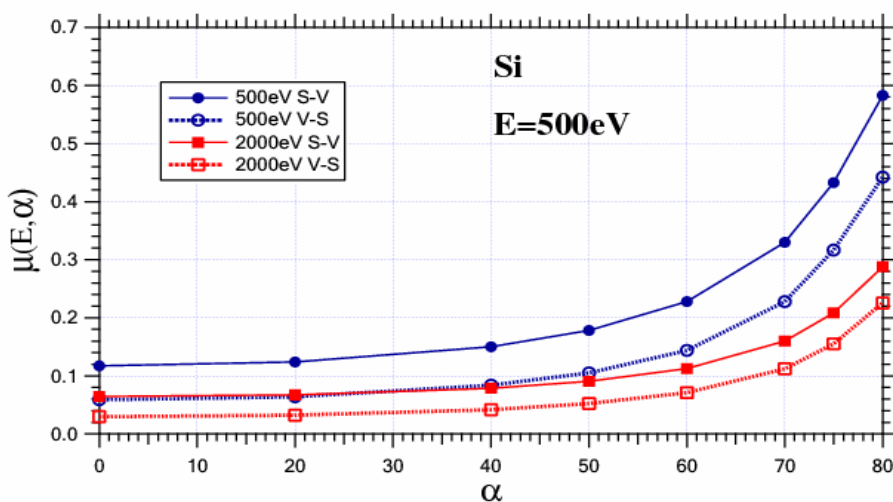
A (38, 39) képletekben szereplő mennyiségek definíciója azonos a (35, 36) kifejezéseknél megadottal. A (38, 39) formulában az integrálás valójában a minta felületétől a detektorig terjedő szakaszra értendő, de mivel a felületi gerjesztés valószínűsége gyorsan csökken, és a



14. ábra: A (38) formulával számolt SEP érték Cu mintából kilépő elektronokra a kilépési szög ( $\alpha$ ) függvényében különböző elektron energiákon. A modell dielektromos függvény paramétereit az irodalomból vettem [27].



15. ábra: A (38) formulával számolt SEP érték Ag, Au, Cu, Fe és Si mintából kilépő  $E=500$  eV energiájú elektronokra a kilépési szög ( $\alpha$ ) függvényében. A modell dielektromos függvény paramétereit az irodalomból vettem (*Au, Cu, Fe* [27]) és (*Si, Ag* [30]).



16. ábra: A (38, 39) formulával számolt SEP érték Si mintába be és onnan kilépő elektronokra a kilépési szög ( $\alpha$ ) függvényében  $E=500$  eV és  $E=2000$  eV elektronenergiák esetén. A modell dielektromos függvény paramétereit az irodalomból vettem [30].

mintától megközelítőleg  $18-20 \text{ \AA}$  távolságban már elhanyagolhatóan kicsi, ezért az integrálás felső tartománya kiterjeszhető a végtelenbe. A (38) formulákat alkalmazva  $Cu$  mintára számolt felületi gerjesztési valószínűség (SEP) látható a 14. ábrán  $E=500 \text{ eV}$ ,  $700 \text{ eV}$ ,  $1000 \text{ eV}$ ,  $2000 \text{ eV}$  és  $3000 \text{ eV}$  energiájú mintából kilépő elektronokra. Jól megfigyelhető, ahogyan a felületi gerjesztés valószínűsége növekszik az elektron energiájának csökkentésével és a felületmetszési szög növelésével, ami azzal magyarázható, hogy nagyobb felületmetszési szög és kisebb elektronenergia esetén az elektron hosszabb ideig tartózkodik a felület közelében, ezáltal nagyobb a felületi gerjesztés valószínűsége. A 15. ábrán rögzített elektronenergia mellett ( $E=500 \text{ eV}$ ) néhány anyagra ( $Au$ ,  $Ag$ ,  $Cu$ ,  $Fe$ ,  $Si$ ) a felületmetszési szög függvényében számolt SEP érték látható, míg a 16. ábra a  $Si$  mintába befelé és onnan kifelé haladó elektronokra a (38, 39) képlettel számolt SEP érték közötti különbséget mutatja  $E=500 \text{ eV}$  és  $E=2000 \text{ eV}$  elektronenergia mellett. A mintába, illetve onnan a vákuumba tartó elektronra érvényes felületi gerjesztési valószínűség értékében tapasztalható különbség magyarázata megegyezik a (35, 36) képleteknél már tárgyaltakkal (az indukált felületi töltés és az elektron közötti kölcsönhatás különböző eredménye a két esetben az elektron mozgására).

Itt kell megjegyezni, hogy a (38, 39) formulákat használva Kwei és munkatársai a leggyakrabban használt elemekre ( $Au$ ,  $Cu$ ,  $Ag$ ,  $Fe$ ,  $Si$ ,  $Ni$ ,  $Pd$ ) és néhány fontosabb vegyületre ( $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $InSb$ ,  $InAs$ ,  $GaAs$ ,  $GaSb$ ,  $GaN$ ,  $GaP$ ) az elektronenergia és a felületmetszési szög függvényében kiszámolták a SEP értékeket és azokat a (40) formulával illetve megadták az egyes anyagokra, be- és kilépő elektronokra vonatkozó  $a$ ,  $b$ ,  $c$  paraméterek értékeit [38, 33].

$$\mu(E, \alpha) = \frac{aE^{-b}}{\cos^c \alpha} \quad (40)$$

Salma és munkatársai [39] hasonlóan jártak el  $Au$ ,  $Ag$ ,  $Cu$ ,  $Ni$ ,  $Fe$  és  $Ti$  minta esetén, azonban az általuk a pozíció-függő hatáskeresztmetszetek számolására alkalmazott modell a Ding által kidolgozott, sajátenergia formalizmusra épülő eljárás [40, 41] és a (40) formulától némiképp különböző függvényt használtak a számolt SEP értékek parametrizálásához, amelyeket a mintába bejövő, illetve a mintából kilépő elektronokra a (41) kifejezés mutat [39].

$$\mu(E, \alpha) = \frac{a(\alpha)E^{-b(\alpha)}}{\cos \alpha} \quad (41)$$

ahol  $a(\alpha)=a_1-a_2\cos\alpha$  és  $b(\alpha)=b_1-b_2\cos\alpha$ . A kifejezésekben szereplő  $a_1$ ,  $a_2$  és  $b_1$ ,  $b_2$  paraméterek értékei a mintába be- és onnan kilépő elektronokra megtalálhatóak a fent hivatkozott publikációkban. A (40, 41) formulákban az az igazán lényeges, hogy a korábban a SEP felületmetszési szögtől való függésére számos szerző [42,43,35,36] által javasolt  $(\cos\alpha)^{-l}$  közelítéstől némiképp eltérő viselkedést tapasztaltak. Mivel a fent említett formulák és paraméterek sokaságával találkozhatunk az irodalomban, mindenképpen szükséges a már meglévő kísérleti SEP értékeken túl [43,44,45,46,47,48,49,50,51,52,53] további, a korábbiaknál jóval megbízhatóbb kísérleti eredmények származtatása annak eldöntéséhez, hogy melyik formula szolgáltatja az alkalmazások számára a legmegbízhatóbb közelítést a SEP értékeknek.

A SEP kísérleti és elméleti meghatározása során különféle definíciók alakultak ki a felületi gerjesztési valószínűségről. Tanuma és munkatársai [54]  $Ni$  minta felületéről rugalmasan visszaszóródott elektronok intenzitását abszolút EPES (elastic peak electron spectroscopy [55,56]) módszerrel vizsgálták. A kísérleti és elméletileg számolt rugalmas csúcs intenzitások összehasonlítása lehetőséget ad arra, hogy mindenki által elfogadott

definíciót adjunk a SEP-re, amit Tanuma és munkatársai meg is tettek. Ahogy az a 10-13. ábrákon is látszik, a mintán belül az IMFP jó közelítéssel konstansnak tekinthető, ezért ha elméleti számolásokat (Monte Carlo szimulációt) akarunk végezni a rugalmas visszaszóródott elektronok intenzitásának meghatározására, akkor a mintán belül konstans IMFP értéket használhatunk, amely IMFP érték megegyezik annak a mélyen a mintán belül érvényes, tömbi értékével. Az így kapott rugalmas csúcs intenzitás azonban nem fog megegyezni a kísérletben tapasztaltnal, mivel az is jól látható a 10-13. ábrákon, hogy a mintán kívül, a vákuumban mozgó elektron még szenvedhet energiaveszteséget, amelynek következtében ezen elektronok kiszóródnak a rugalmas csúcsból, csökkentve annak intenzitását. Tanuma és munkatársai [54] úgy definiálták a teljes felületi gerjesztési valószínűséget (SEP), hogy annak a valószínűsége, hogy az elektron egyszeri felületen való áthaladása során nem szenved felületi veszteséget, arányos  $\exp(-SEP)$ -el, majd a felületi korrekciós faktorból, amely definíciójuk szerint az elméletileg számolt (a szimulációt csak a mintán belül, annak határáig végezve) és a kísérletileg mért abszolút rugalmas intenzitás különbsége, meghatározható a SEP értéke. Meg kell jegyezni, hogy az így definiált felületi gerjesztési valószínűség csak a mintán kívüli felületi gerjesztéseket foglalja magába. Ez érthetőbb, ha belegondolunk abba, hogy ha a szimulációt csak a minta határáig végezzük az IMFP konstans tömbi értékét használva, akkor az elméletileg számolt rugalmas intenzitásban a mintán belüli felületi gerjesztési járulék már korrekcióba van véve, így az eredményt összehasonlítva a kísérleti rugalmas intenzitással a kettő közötti különbség csak a vákuumbeli gerjesztésekből eredhet. Ebből az is következik, hogy a fentebb a (38, 39) formulákkal definiált, az elektron bejövő és kimenő vákuumbeli pályaszakaszához tartozó teljes felületi gerjesztési valószínűség összhangban van a Tanuma-féle definícióval. Azt is látni kell, hogy a SEP bevezetésének pontosan az ad értelmet, hogy a rugalmatlan események konstans valószínűsége a mintán belül nagymértékben egyszerűsíti az elméleti számolásokat. A vákuumbeli rugalmatlan események a fenti módon definiált SEP értékkel egyszerűen korrekcióba vehetőek a rugalmas csúcs intenzitás meghatározásánál, amely a legtöbb alkalmazásban kulcsfeladat. Ugyanakkor meg kell jegyezni, hogy a fenti módon meghatározott SEP paraméter értékébe minden a szimuláció és a mérés során elkövetett hiba vagy pontatlanság belecsúfolódik, így ezen értékek, mint a felületi gerjesztés tökéletes jellemzői kritikusan kezelendők.

Az elektron szilárd testek felületi rétegeiben történő energiaveszteségeinek leírására vannak az eddig tárgyaltaktól eltérő lehetőségek is. Ezek közül mindenképpen meg kell említeni a Ding által teljessé tett elektron sajátenergia formalizmust, amely Flores és Garcia-Moliner [57] kvantummechanikai alapokon és a dielektromos válaszfüggvényen nyugvó közelítésének a kiterjesztése úgy, hogy a kiterjesztett modell [40, 41] már minden információt hordoz a DIIMFP elektron pozíciójától és a sebességvektorának a felületi merőlegessel bezárt szögtől való függéséről. Ugyancsak figyelembe veszi a felület jelenlétét a Yubero és Tougaard által elsőként csak a felület normálisával megegyező [58], majd később tetszőleges geometriára kidolgozott modell [59], amely azonban csak az egyszerűen rugalmatlanul szóródott elektronok járulékának modellezésére alkalmas és a rugalmas elektronszórást meglehetősen leegyszerűsítve kezeli. Ezen utóbbi két modell azonban jóval komplexebb, mint az itt bemutatott Li-modell és jelentős programozás technikai kihívást jelent. Számos, a már korábban definiált (lásd (34) képlet) stopping-power-re épülő modell található az irodalomban, amelyek szintén figyelembe veszik a felület hatását [60,61,62], de mivel definíció szerint, a stopping-power csak az elektron által átlagosan elvesztett energiáról nyújt információt, ezért a stopping-power-re épülő szimulációs modellek nem szolgáltatnak olyan részletes eredményeket, mint az eddig említettek. Sokszor azonban ezek a modellek alkalmasak olyan speciális effektusok vizsgálatára, amelyre a dolgozat későbbi fejezeteiben majd látunk példát. A fent említett modellek közül a dolgozatban a Yubero [59] és a Vicanek

[62] modelleket fogom használni, melyekre az adott alkalmazásoknál majd részletesebben kitérek.

### 2. 1. 3. 4. A Tung- és a Li-modell összehasonlítása

A Tung modell leírásánál (2.1.3.2. fejezet) láttuk, hogy az úgy kezeli a felületi gerjesztéseket, mintha azok közvetlenül a felületi határon történének, és a felületi gerjesztési réteg nem terjedne ki sem a mintába, sem a vákuumba. Ezzel tulajdonképpen az egész felületi gerjesztés a minta felületére koncentrálódik úgy, hogy minden a mintán belüli gerjesztést tömbi gerjesztésnek feleltet meg a modell és mindazon hatások összessége, amelyek a fenti közelítés pontatlanságából erednek, megjelenik a (30, 31, 32) formulákkal számolt DSEP-ben. A Li modell ezzel szemben képes figyelembe venni a tömbi és felületi gerjesztés valószínűségének a felülettől mért távolságtól való függését, lehetőséget nyújtva ezáltal arra, hogy az elektronra vonatkozóan pozíció-függő rugalmatlan szórás hatáskeresztmetszetet származtathassunk. Felvetődhet a kérdés, hogy vajon a két közelítés mekkora különbségeket eredményez, illetve a Tung modellel  $S_i$  mintára számolt DSEP-ben (4. ábra) látható érdekes negatív rész (amely a Li modellel kapott eredmények esetében, a 9. ábrán már nem látható) eredetére szolgáltat-e valamiféle magyarázatot a jóval pontosabb és nagyobb számolásigényű Li modell. Ha belegondolunk abba, hogy a DSEP definíciója szerint, az elektron vákuumbeli pályaszakasza mentén az általa elvesztett energia szerinti differenciális felületi gerjesztési valószínűség, akkor a 4. ábrán a Tung modellel  $S_i$  mintára számolt DSEP esetén annak a valószínűsége, hogy az elektron a vákuumban (kifelé vagy befelé) 15-20 eV közötti energiavesztést szenved (azaz a DSEP integrálja 15 eV-től 20 eV-os energiavesztésig) nullánál kisebb. Ez azonban a valószínűség matematikai definíciójának ellentmond, és látni fogjuk, hogy egyszerűen abból következik, hogy a Tung modellben alkalmazott közelítés, miszerint a mintán belül csak tömbi gerjesztés lehetséges, nem felel meg a valóságnak, ahogyan ezt a Li modell is mutatja. Éppen ezért, a Tung modellel származtatott DSEP nem felel meg a tiszta felületi gerjesztések járulékának, mivel, ahogyan azt már említettem, minden olyan hatást magában foglal, ami az iménti közelítés pontatlanságából ered.

Ahhoz, hogy a Li modellt össze tudjuk hasonlítani a Tung modellel, úgy kell eljárni, hogy a Tung modellhez hasonlóan mindössze két, egy a tömbi és egy a felületi gerjesztéseket leíró eloszlással jellemezze az elektron energiavesztését, amelyek közül a Tung-féle közelítésnek megfelelően, a tömbi gerjesztéseket leíró eloszlásnak konstansnak kell lennie a mintán belül és meg kell egyeznie a mélyen a mintán belül érvényes DIIMFP-el. Nézzük elsőként a tömbi gerjesztéseket. Ha a (35, 36) pozíció-függő DIIMFP-re vonatkozó képleteket vizsgáljuk, akkor látható, hogy mélyen a mintán belül csak az első tag ad jelentős járulékot, és az megegyezik a mélyen a mintán belül érvényes, tiszta tömbi járulékkal, amit a Tung modellnél a (28) formulával definiáltunk. A keresett két eloszlás közül tehát a tömbi gerjesztéseket a Tung modellel megfelelően leíró eloszlás egyszerűen adódik. A (35, 36) formulákban a harmadik tag a mintán belüli felületi gerjesztések járulékát, míg a negyedik tag a vákuumbeli gerjesztések járulékát adja. Ezek együtt tehát az elektron teljes (mintán belüli és azon kívüli) pályájához tartozó felületi gerjesztések járulékát adják, ezért ezek összegét integrálva az elektron teljes pályaszakaszára, ahol az integrálás a végtelenbe kiterjeszhető mivel a felületi járulék gyorsan lecseng a minta felületétől távolodva, a teljes (mintán belüli és azon kívüli) felületi gerjesztéshez tartozó eloszlást adják. Ez még nem felel meg a kitűzött célnak, hiszen ezen eloszlás tartalmazza a mintán belüli felületi gerjesztések járulékát is, feltételezve ezáltal, hogy a tömbi gerjesztés valószínűsége változik a mintán belül, ami nincs összhangban a Tung modellel, miszerint a mintán belül csak a konstans eloszlással jellemezhető tömbi gerjesztés megengedett. Ezt a problémát, a (35, 36) formulák második

tagja oldja fel, amely a mintán belüli tömbi gerjesztéseknek a felület jelenléte miatti változását írja le. Ha ezt, azaz a (35, 36) formulák második tagját, az elektron teljes pályaszakaszára integráljuk (amit szűkíthetünk a mintán belüli pályaszakaszra, mivel a mintán kívül ez a járuléka nulla), akkor egy olyan eloszláshoz jutunk, amely eloszlás alakja eltér az előbbieken ismertetett, teljes felületi gerjesztést leíró eloszlástól, mivel ebben a tagban a tömbi  $\text{Im}[-1/\varepsilon]$  szerepel, valamint az intenzitása megfelel a teljes mintán belüli pályaszakaszhoz tartozó tömbi gerjesztési valószínűség megváltozásának (csökkenésének). Mivel a mintán belül a tömbi gerjesztés csökkenését szinte tökéletesen kikompenzálja a felületi gerjesztési valószínűség növekedése, ezért az imént említett intenzitás egyben a mintán belüli felületi gerjesztési valószínűséggel is egyenlő. Levonva tehát a teljes felületi gerjesztési valószínűséghez tartozó eloszlásból az így származtatott eloszlást, egy olyan eloszláshoz jutunk, amelynek az elvesztett energia szerinti integrálja pontosan a vákuumbeli felületi gerjesztési valószínűség. De mivel a levonandó eloszlás alakja a tömbi gerjesztéseknek megfelelő alak, ezért a teljes felületi gerjesztési valószínűségi eloszlásból tulajdonképpen a tömbi gerjesztési eloszlást vonjuk le a mintán belüli felületi gerjesztéseknek megfelelő intenzitással. A két eloszlás maximum helye eltér, ezért éles plazmonszerkezetet mutató anyagok (*Si*, *Ge*, *Al*) esetén az eredményül kapott eloszlás negatívba megy a karakterisztikus tömbi energiavesztésnek megfelelő hely környezetében, amit az irodalomban begrenzung-effektusnak [63] neveznek. Az így kapott eloszlás a tiszta tömbi járulékkal már tökéletesen megfelel a Tung-féle közelítésben használt DSEP-nek illetve DIIMFP-nak. A begrenzung-effektus tehát nem más, mint a mintán belüli gerjesztésekre használt, konstans valószínűségű, kizárólagos tömbi gerjesztéseket feltételező modell pontatlanságának eredménye.

Az elmondottak alapján a Li modellből a Tung modellnek megfelelő DSEP a (35, 36) képlet felhasználásával az alábbi módon adható meg mintából kilépő

$$\begin{aligned}
\mu^{S-V}(E, \omega, \alpha) &= \frac{4 \cos \alpha}{\pi^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dr \left\{ \int_{q_-}^{q_+} dq \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{q \sin^2 \theta \cos(q_z r \cos \alpha) \exp(-|r|Q \cos \alpha)}{\tilde{\omega}^2 + Q^2 v_{\perp}^2} \right. \\
\text{Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon(\vec{Q}, \omega) + 1} \right] \Theta(-r) &+ \int_{q_-}^{q_+} dq \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{q \sin^2 \theta \exp(-|r|Q \cos \alpha)}{\tilde{\omega}^2 + Q^2 v_{\perp}^2} \text{Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon(\vec{Q}, \omega) + 1} \right] \\
\left. \left[ 2 \cos\left(\frac{\tilde{\omega} r}{v}\right) - \exp(-|r|Q \cos \alpha) \right] \Theta(r) \right\} &- \frac{2 \cos \alpha}{\pi^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dr \left\{ \int_{q_-}^{q_+} dq \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \right. \\
\frac{q \sin^2 \theta \cos(q_z r \cos \alpha) \exp(-|r|Q \cos \alpha)}{\tilde{\omega}^2 + Q^2 v_{\perp}^2} \text{Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon(\vec{Q}, \omega)} \right] \Theta(-r) \left. \right\} &
\end{aligned} \tag{42}$$

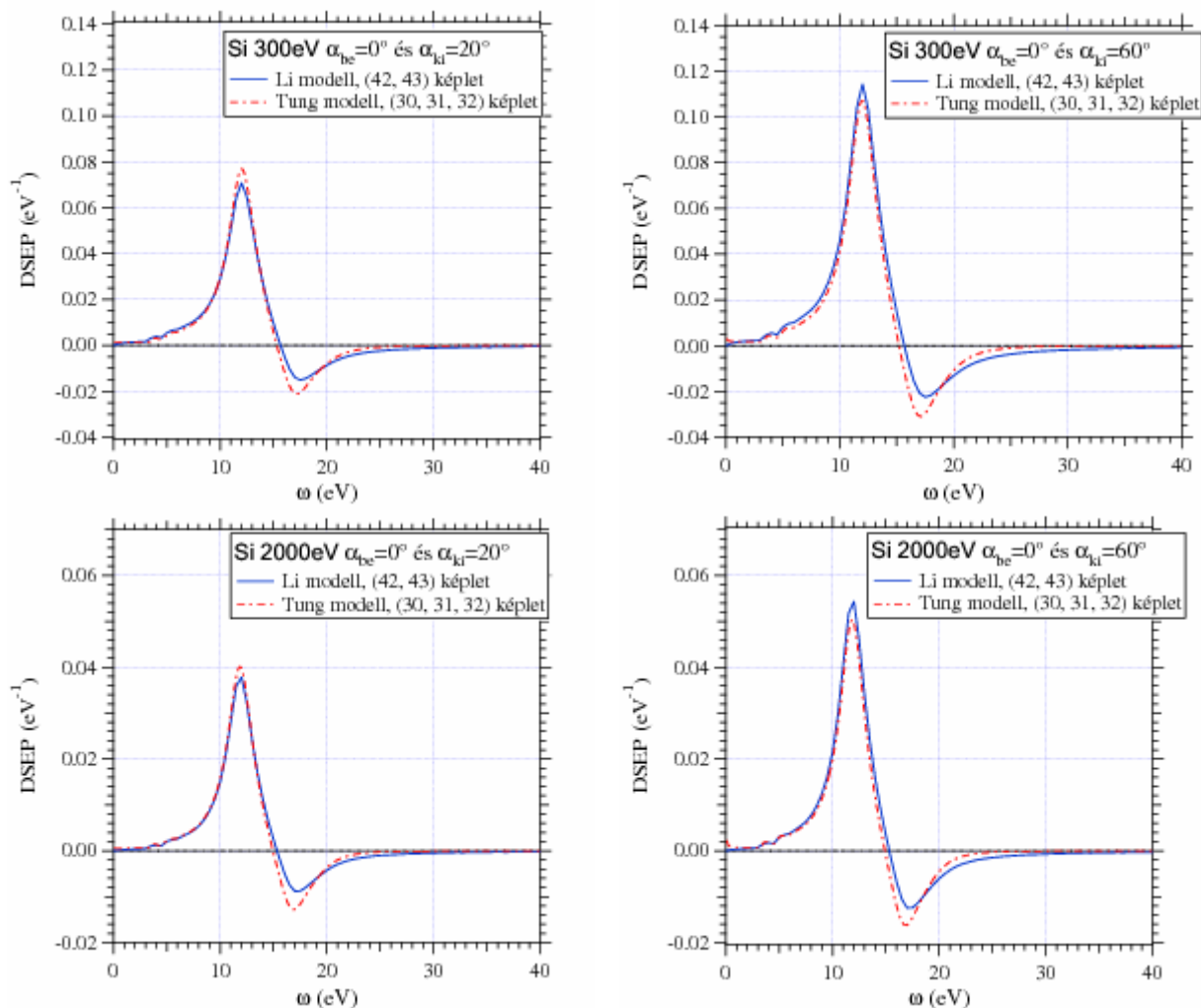
és mintába belépő elektronokra

$$\begin{aligned}
\mu^{V-S}(E, \alpha, \omega) = & \frac{4 \cos \alpha}{\pi^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dr \left\{ \int_{q_-}^{q_+} dq \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{q \sin^2 \theta \exp(-|r|Q \cos \alpha)}{\tilde{\omega}^2 + Q^2 v_{\perp}^2} \operatorname{Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon(\vec{Q}, \omega) + 1} \right] \right. \\
& \left. \left[ 2 \cos\left(\frac{\tilde{\omega} r}{v}\right) - \exp(-|r|Q \cos \alpha) \right] \Theta(-r) + \int_{q_-}^{q_+} dq \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{q \sin^2 \theta \cos(q_z r \cos \alpha) \exp(-|r|Q \cos \alpha)}{\tilde{\omega}^2 + Q^2 v_{\perp}^2} \right. \right. \\
& \left. \left. \operatorname{Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon(\vec{Q}, \omega) + 1} \right] \Theta(r) \right\} - \frac{2 \cos \alpha}{\pi^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dr \left\{ \int_{q_-}^{q_+} dq \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{q \sin^2 \theta \exp(-|r|Q \cos \alpha)}{\tilde{\omega}^2 + Q^2 v_{\perp}^2} \operatorname{Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon(\vec{Q}, \omega)} \right] \right. \\
& \left. \left[ 2 \cos\left(\frac{\tilde{\omega} r}{v}\right) - \exp(-|r|Q \cos \alpha) \right] \Theta(-r) \right\} \quad (43)
\end{aligned}$$

(a jelölések megegyeznek a (35, 36) képletek jelöléseivel), míg a tömbi gerjesztésekre vonatkozó DIIMFP megegyezik a (28) képlettel definiálttal. Ezért a Li modellből származtatott tiszta tömbi DIIMFP és a Tung modellnél definiált tiszta tömbi DIIMFP között nincs különbség. A 17. és 18. ábrán a (42, 43) és (30, 31, 32) képletekkel *Si* és *Cu* mintáról  $E=300$  eV és  $E=2000$  eV esetén,  $\alpha=0^\circ$ -ban beérkező és onnan  $\alpha=20^\circ$  és  $\alpha=60^\circ$  fokos felületmetszési szög mellett visszaszóródó elektronokra számolt DSEP összehasonlítása látható úgy, hogy a (42, 43) formulákban az  $r$  szerinti  $-\infty$ -tól  $+\infty$ -ig tartó integrálás annak a feltételezésnek felel meg, hogy az elektron egyenes pálya mentén halad a felületi rétegben és befutja a teljes felületi gerjesztési réteget a mintán kívül és azon belül egyaránt. A 17. ábrán a *Si* mintára kapott eredményeket vizsgálva azt mondhatjuk, hogy a két modell *Si* minta esetén igen jó egyezésben van mind az eloszlás alakját, mind az intenzitást tekintve. Ez utóbbiban van némi különbség, ami a Li modellbeli felületi gerjesztési valószínűség jóval kifinomultabb leírásának tudható be, itt ugyanis az elektron pályája során a felületi gerjesztés valószínűsége más a mintán belül, mint kívül és eltérés van a bejövő és kimenő pályaszakaszhoz tartozó felületi gerjesztési valószínűségben is.

Továbbá emlékezni kell, hogy amíg a Tung-modellben a SEP a felületmetszési szög szerint egyszerű  $(\cos \alpha)^{-1}$  függést mutatott, addig itt ez a függvény kicsit eltérő (lásd a (40) formulát). A 18. ábrán *Cu* mintára az előzővel megegyező elektron kinetikus energiák esetén és azonos geometriára számolt DSEP eredmények láthatóak. Itt már különbség tapasztalható a két modellel kapott eredmény között mind az eloszlások alakját, mind azok intenzitását tekintve. Az intenzitásbeli különbség magyarázata megegyezik az imént a *Si* mintára elmondottakkal. Az alakbeli különbség pedig abból a tényből következik, hogy ahogyan azt a Li modellel kapott pozíció-függő DIIMFP eredmények vizsgálatánál láttuk (lásd 2.1.3.3. fejezet), nemcsak a DIIMFP intenzitása, hanem annak, mint eloszlásnak az alakja is változik a felülettől való távolság függvényében és ennek a hatása a Li modellből származtatott DSEP-ben megjelenik, míg az egyszerű Tung modellből hiányzik. Ez az alakbeli változás a *Si* esetén elhanyagolható, míg más minták esetén (*Ni*, *Ag*, *Au*, *Fe stb.*) a *Cu*-nál tapasztalt különbségekhez vezethet a két modell összehasonlításánál, az intenzitásbeli különbségeken túl.

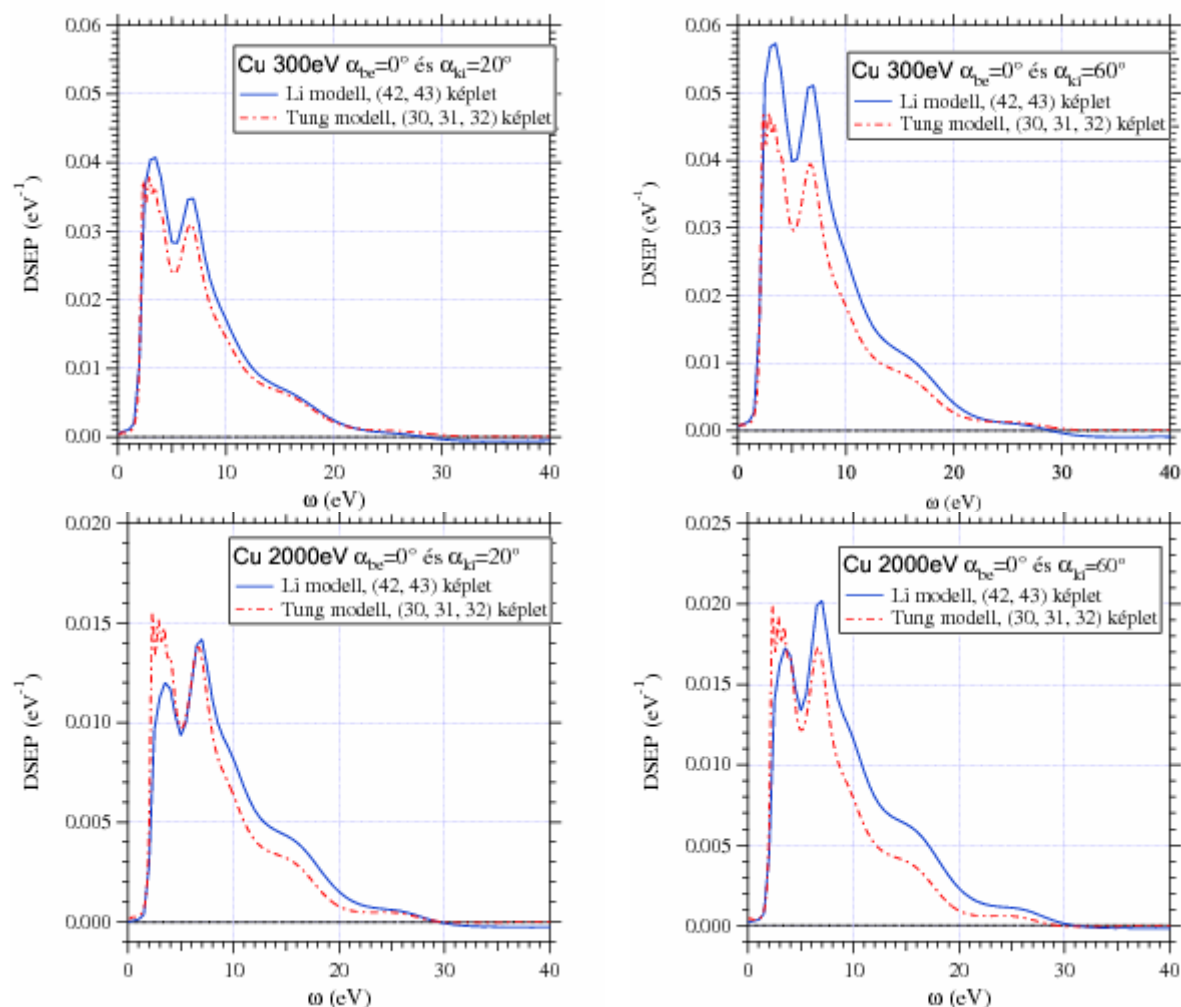
A Li modell tehát a felület közeli gerjesztések jóval pontosabb leírását teszi lehetővé, mint a jóval egyszerűbb Tung modell, noha azt is fontos megjegyezni, hogy az alkalmazások számára sokszor a Tung modell is megfelelő, ami nagymértékben egyszerűsíti a problémát. Azonban a fenti összehasonlítás és részletes elemzés elvégzése mindenképpen fontos ahhoz, hogy a különböző eljárásokkal kapott eredményeket, illetve azok korlátait értékelni tudjuk, valamint, hogy világosan lássuk, hogy a begrenzung-effektus nem fizikai hatás, hanem modellbeli pontatlanság eredménye.



**17. ábra:** A Li modellből származtatott DSEP összehasonlítása a Tung modellel számolt DSEP-el Si minta felületére  $\alpha=0^\circ$ -ban érkező és onnan  $\alpha=20^\circ$  és  $\alpha=60^\circ$ -ban visszaszóródó  $E=300$  eV és  $E=2000$  eV kinetikus energiájú elektronok esetén.

A későbbi fejezetekben találkozunk még a begrenzung effektussal, ezért itt említem meg, hogy ha olyan Monte Carlo szimulációs modellel határozzuk meg a tömbi gerjesztésekhez tartozó intenzitásokat, amely a Tung modellnek megfelelő közelítésre épül, azaz minden rugalmatlan esemény a mintában tömbi gerjesztés és a hozzá tartozó energiavesztési eloszlás a (28) formulával definiált, konstans eloszlás, akkor túlbecsüljük a spektrumban a tömbi veszteségek intenzitását. Ez azért van, mert a felület közeli rugalmatlan események már nem biztos, hogy tömbi gerjesztésekkel kapcsolatosak, hiszen itt a valóságban már jelentős lehet a felületi gerjesztés valószínűsége. Ezáltal a szimulációban olyan eseményeket is tömbi gerjesztésként azonosítunk, amelyek a mért spektrumban máshová (kisebb energiavesztésekhez) adnak járulékot, mivel a tömbi és felületi energiavesztési eloszlás alakja eltérő. Ha ezek után, a szimulált, pontatlan tömbi intenzitásoknak megfelelően távolítom el a mért spektrumból a vélt tömbi gerjesztési járulékot, akkor az eredmény spektrum a karakterisztikus tömbi energiavesztés környezetében negatívba mehet, ami tehát a szimulációs modellben a tömbi gerjesztések túlbecslésének, azaz a pontatlan szimulációs modellnek köszönhető. Az így kapott eredmény a Tung modellből számolt DSEP-el lehet

csak összhangban, mivel a fenti szimulációs modell éppen megegyezik a Tung-féle közelítéssel. Erre példát a dolgozat hátralevő részeiben is látunk, de az irodalomban is találhatunk ilyen eredményeket, amelyeket gyakran, mint a begrenzung effektus vagy a tömbi és felületi plazmonok közötti csatolás kísérleti megfigyeléseinek neveznek [44, 50].



**18. ábra:** A Li modellből származtatott DSEP összehasonlítása a Tung modellel számolt DSEP-el Cu minta felületére  $\alpha=0^\circ$ -ban érkező és onnan  $\alpha=20^\circ$  és  $\alpha=60^\circ$ -ban visszaszóródó  $E=300$  eV és  $E=2000$  eV kinetikus energiájú elektronok esetén.

#### 2. 1. 4. A 2. 1. fejezet összefoglalása

A fejezet során ismertettem az elektron szilárdtestbeli atomokon történő szög szerinti differenciális rugalmas szórás hatáskeresztmetszet számolására használt eljárást és megadtam a munkám során általam használt adatbázisra vonatkozó specifikációkat. Ismertettem azon modelleket, amelyek alkalmasak az elektron szilárd mintában történő energiavesztéssel járó folyamatainak a leírására, áttekintettem a dielektromos modell által nyújtotta lehetőségeket és ismertettem a dolgozat során a későbbiekben a rugalmatlan események leírására gyakran használt Tung és Li modell részleteit. Differenciális inverz rugalmatlan átlagos szabad úthosszra (DIIMFP), differenciális felületi gerjesztési paraméterre (DSEP), rugalmatlan átlagos szabad úthosszra (IMFP), felületi gerjesztési valószínűsége (SEP) vonatkozó, a Tung modellekre épülő numerikus számolásaim eredményeit ismertettem. Bemutattam a Li modell segítségével különböző anyagokra, különböző energiákra, pozíció-függő DIIMFP-ra, pozíció-függő inverz IMFP-re valamint SEP-re kapott számolásaim eredményeimet. A fejezet során

részleteztem a két közelítés közötti különbségeket, illetve megmutattam, hogy hogyan származtatható a Li modellből olyan eredmény a DSEP-re, amely a Tung-féle közelítéssel összehasonlítható. Összehasonlítottam a Li modellből a Tung-féle közelítésnek megfelelően származtatott DSEP-et *Si* és *Cu* minta felületéről különböző geometriában, különböző kinetikus energiával visszaszóródó elektronokra. A fejezet során egyben áttekintettem a felület közeli gerjesztésekről rendelkezésre álló legfontosabb információkat, amelyek segítséget nyújtanak számunkra a későbbiekben ismertetendő szimulációs modellek megértéséhez, valamint a mért spektrumok analíziséhez.

## **2. 2. Szilárdtest felületi rétegeiben végbemenő elektrontranszport folyamatok Monte Carlo szimulációja**

### **2. 2. 1. Bevezetés**

Az előző fejezetben (2.1.1.) már említettem, hogy a szilárd minta felületi rétegeiből visszaszóródó elektronok energiaspektruma (REELS) elkülöníthető egy a transzport során tisztán rugalmas kölcsönhatásokban részt vett elektronok által felépített rugalmas csúcsra, és egy többé-kevésbé strukturált, folytosnos spektrumtartományra (vesztési spektrum), amelyhez minden olyan elektron járulékot ad, amely a rugalmas kölcsönhatáson (hatásokon) túl energiavesztéssel járó kölcsönhatásban is részt vett. Mivel a rugalmas csúcsra azon elektronok adnak járulékot, amelyek a transzport során kizárólag rugalmas kölcsönhatásban vettek részt, ezért a rugalmas csúcs intenzitásának mérése, a mintát alkotó atomok magjának árnyékolt potenciálján történő rugalmas elektron szórásról ad információt, míg a vesztési rész az elektronok és a minta (annak atomjai, szabad vagy közel szabad elektronjai) között lejátszódó energiavesztéssel járó kölcsönhatásokról hordoz információt. Ezen információk megszerzése azonban igen komplex feladat, mivel a mért spektrumban az egyszeres illetve többszörös, rugalmas és rugalmatlan, valamint a különböző természetű rugalmatlan kölcsönhatások eredménye egyszerre, átfedve jelenik meg. Tovább nehezíti a feladatot, hogy szigorúan véve azon folyamatok, amelyekben az elektron a transzport során részt vehet, nem szeparálhatóak tisztán rugalmas (csak irányváltással járó) és rugalmatlan (csak energiavesztéssel járó) kölcsönhatásokra, mivel rugalmatlan kölcsönhatás során is változik az elektron mozgásának iránya. Itt kell megjegyezni, hogy az előző fejezetben tárgyalt DIIMFP az elektron energiavesztésére vonatkozó információkon túl, tartalmaz minden az elektron rugalmatlan szóródása során bekövetkező, annak irányváltására vonatkozó információt is, noha a dolgozatban vizsgált energiatartományban ennek kiaknázására nem lesz szükség, mivel a közepes és nagy energiatartományokban az elektron által a rugalmatlan szóródás során elszenvedett irányváltás elhanyagolható [9,17]. Azaz, szilárd mintában történő közepes és nagy energiájú elektronok transzportjára vonatkozóan igen jó közelítéssel mondható, hogy az elektron mozgási irányának a megváltozásáért kizárólag a rugalmas, míg az elektron energiavesztéséért kizárólag a rugalmatlan kölcsönhatások a felelősek [64].

Szilárdtest felületekről visszaszóródó elektronok transzportjának elméleti leírása lehetséges a Boltzmann-transzportegyenlet megoldásával [27,65]. A transzportegyenlet megoldását azonban a fentebb említetten túl több probléma is nehezíti, ezért analitikus megoldás csak számos egyszerűsítés mellett, speciális esetekben lehetséges. A transzportegyenlet analitikus megoldásával szemben jóval pontosabb, és általánosabb eredmények érhetőek el az elektrontranszport folyamatok Monte Carlo szimulációjával. Ez a

technika, a legegyszerűbb Monte Carlo modell esetén is képes leírni az elektron többszörös rugalmas ütközései révén kialakuló cikk-cakk trajektóriákat, pontosan modellezve ezáltal a transzport során bekövetkező többszörös rugalmas ütközéseknek az elektron mintában befutott pályájára gyakorolt hatását. Ezen túlmenően, a Monte Carlo szimuláció során az elektron energiaveszteségi folyamataira alkalmazott modell (pontosságától függően), képes figyelembe venni az elektronok transzportja során bekövetkező energiaveszteségeket is, esetleg információt szolgáltat a teljes energiaveszteségi spektrumról, a rugalmas és rugalmatlan ütközési statisztikáról, az elektronok által befutott úthossz-eloszlásáról, az információ mélységről stb.. A Monte Carlo szimuláció által nyerhető eredmények pontossága azonban mindig a szimulációs modellben alkalmazott közelítések, illetve a modellhez szükséges bemenő paraméterek pontosságán múlik.

A nagy számolási igényű szimulációs modellek elektrontranszporttal kapcsolatos alkalmazásai a felületfizikában a számítógépek kapacitásának fejlődésével a nyolcvanas években jelentek meg [66,67,68,69,70]. Ekkorra lehetővé vált a transzport során bekövetkező többszörös rugalmas és rugalmatlan ütközések explicit modellezése, majd a szimulációs modellek fejlődésével megszülettek az első úgynevezett direkt spektrum szimulációs eljárások [71,72], amelyek a mért energiaveszteségi spektrumokkal közvetlenül összehasonlítható spektrumokat szolgáltatnak. Ezek után a Monte Carlo technika alkalmazása igen gyorsan népszerűvé vált a felületfizikai problémák megoldásánál, mivel a modellekben a minta határának feltételei, valamint tetszőleges mérési elrendezés könnyedén figyelembe vehető.

A fejezet célja, hogy ismertesse a szilárd minta felületéről visszaszóródó elektronok transzportjának a modellezését. Ezen transzportfolyamatok során a felület hatásának figyelembe vétele különösen fontos, mivel a visszaszórt elektronok kétszer metszik a mintavákuum határfelületet, illetve, mivel az elektronok energiája általában kicsi ( $10^2 \sim 10^3$  eV nagyságrendű). Ezért azon elektronok transzportja, amelyek jelentősebb energiaveszteség nélkül (elvesztett energia  $< 100 \sim 200$  eV) szóródnak vissza a szilárd testből, a felület közeli rétegekben zajlik. A fejezet során, áttekintést adok azon szimulációs lehetőségekről, amelyek képesek a minta felületén, mint határfelületen a megváltozott körülmények hatását az elektron transzportja során bekövetkező folyamatokra az adott közelítés pontossága mellett figyelembe venni. Az egyes Monte Carlo szimulációs modellek esetén kitérek azon lehetőségekre, amelyek az adott szimulációs modellben rejlenek, és amelyek a spektrumok modellezéséhez, analíziséhez, illetve a transzport során lezajló egyes részfolyamatok vizsgálatához segítséget nyújthatnak.

## 2. 2. 2. Monte Carlo modell I.

### 2. 2. 2. 1. A kvázi-rugalmas közelítés

A szilárdtestek felületéről visszaszóródó elektronok transzportjának modellezésére alkalmas Monte Carlo szimulációs modellek általános bemenő paraméterei az elektronra vonatkozó szög szerinti differenciális rugalmas szórás hatáskeresztmetszet (*DCS*), rugalmas átlagos szabad úthossz ( $\lambda_{el}$ ), elvesztett energia szerinti differenciális inverz rugalmatlan átlagos szabad úthossz (*DIIMFP*) valamint a rugalmatlan átlagos szabad úthossz ( $\lambda_{inel}$ ). A kvázi-rugalmas Monte Carlo szimulációs eljárás kihasználja a bevezetésben már említett közelítést, miszerint az elektron transzportja során lezajló kölcsönhatásokat két részre osztja: rugalmas ütközések (energiaveszteséggel nem járó kölcsönhatások, kizárólag ezek felelnek az elektron mozgásának irányváltozásáért); valamint rugalmatlan ütközések (energiaveszteséggel járó kölcsönhatások, kizárólag ezek felelnek az elektron energiaveszteségéért, nincs hatásuk az elektron mozgásának az irányára). Továbbá, arra a közelítésre épül, hogy a vizsgált

energiavesztési tartományban, amely a mérésekben az elektron kezdeti energiájához képesti 100 eV (vagy néhány 100 eV) energiavesztésnél kisebb energiavesztési tartományt jelent, a fent említett mennyiségek értékei nem változnak jelentősen, így azoknak a kezdeti energiára számolt, rögzített értékei használhatóak a szimuláció során. Mivel a fenti közelítések csak a közepes és nagy elektronenergia tartományban ( $E > 400 \text{ eV}$ ) fogadhatóak el, ezért ezen szimulációs modell, kizárólag ebben az energiatartományban használható. A szimulációs modell, tehát a nevét onnan kapta, hogy rugalmatlan ütközéseknél, noha a valóságban az elektron energiát veszített, nem számoljuk az elektron által az adott kölcsönhatásban elvesztett energiát, mivel az elektronok-transzportját meghatározó mennyiségeket energia függetlennek tekintjük, így az elektron energiájának megváltozásának nincs hatása a transzportra.

A következőkben ismertetem, a 2.1.3.1 fejezetben bemutatott, Tung-féle közelítésnek megfelelő szimulációs modellt. Ahogyan azt a Tung-modellnél láttuk, ezen közelítés, az IMFP-t a mintán belül konstansnak tekinti, és úgy kezeli a felületi gerjesztéseket, hogy azok közvetlenül a felületen történnek, azaz a felületi gerjesztési réteg nem terjed ki a mintán belülre. Így minden mintán belüli gerjesztést tömbi gerjesztésnek felelt meg. Ezt a közelítést fogjuk használni a szimulációs modellben is, amelynek részletes leírása megtalálható az irodalomban [49, 71, 73]. Továbbá a modellben a tömbi és a felületi gerjesztéseket független folyamatokként kezeljük [44].

Egy REELS mérés során a beeső elektronok a kezdeti energia eloszlásuknak ( $f_0(E)$ ) megfelelő energiával érik el a minta felületét. A beérkező elektronok áthaladnak a vákuum-minta határfelületen, majd az aktuális pályájukat befutva a mintán belül a kilépő elektronok újra áthaladnak a minta-vákuum határon. A felületmetszés során a mintába be- illetve onnan kilépő elektron energiát veszíthet felületi gerjesztés által, míg a mintában mozgó elektron energiája csökkenhet tömbi gerjesztések révén. A kísérleti veszteségi spektrum, tiszta tömbi és tiszta felületi gerjesztéseket feltételezve az alábbi alakban írható [74]:

$$Y(E) = \sum_{n_B=0}^{\infty} \sum_{n_{So}=0}^{\infty} \sum_{n_{Si}=0}^{\infty} A_{n_B, n_{Si}, n_{So}} \Gamma_{n_B}(T) \otimes \Gamma_{n_{Si}}(T') \otimes \Gamma_{n_{So}}(T'') \otimes f_0(E + T + T' + T'') \quad (44)$$

ahol  $n_B$  a tömbi,  $n_{Si}$  a bejövő,  $n_{So}$  a kimenő pályaszakaszhoz tartozó felületi gerjesztések száma,  $A$  jelöli az úgynevezett parciális intenzitásokat, azaz azon elektronok számát, amelyek a mintában  $n_B$  tömbi, a bejövő pályaszakaszon  $n_{Si}$  felületi és a kimenő pályaszakaszon  $n_{So}$  számú felületi gerjesztésben vettek részt (Partial Intensity Analysis, PIA [49]).  $\Gamma$  a megfelelő indexű folyamathoz tartozó energiavesztési eloszlást jelenti, amely megmondja, hogy ha az elektron az adott folyamatban az adott indexnek megfelelő számú gerjesztésben vett részt, akkor milyen valószínűséggel veszített  $T$  energiát. A ' $\otimes$ ' szimbólum az eloszlások konvolúcióját jelenti. Ha a modellünknek megfelelően, azzal a közelítéssel élünk, hogy a tömbi és a felületi gerjesztések, a bejövő pályaszakaszhoz és a kimenő pályaszakaszhoz tartozó felületi gerjesztések, valamint a többszörös gerjesztések független folyamatok, akkor az alábbi megállapításokat tehetjük [75]:

$$A_{n_B, n_{Si}, n_{So}} = A_{n_B} \times A_{n_{Si}} \times A_{n_{So}} \quad (45)$$

ami azt jelenti, hogy a vegyes gerjesztésekben való részvétel valószínűsége megegyezik az egyes gerjesztésekben való részvétel valószínűségeinek szorzatával. Továbbá

$$\Gamma_n(T) = \Gamma_{n-1}(T') \otimes w(T - T') = w^{(n-1)}(T) \quad (46)$$

ahol  $\Gamma_{n-1} = w(T)$  megmondja, hogy az adott energiavesztéségi folyamatban egyszer részt véve az elektron, milyen valószínűséggel veszít  $T$  energiát. Ez tömbi, illetve felületi gerjesztések esetén, definíciójuk szerint a területben egyre normált DIIMFP (a továbbiakban  $w_B(T)$ ), illetve az egyre normált DSEP (a továbbiakban  $w_{Si}(T)$  a bejövő és  $w_{So}(T)$  a kimenő pályaszakaszra) eloszlások. Ezek a Tung-modellnél leírtak alapján könnyedén számolhatóak a dielektromos modell segítségével. Az  $(n-1)$  jelölés, az adott eloszlás  $n-1$  szerez önkonvolúcióját jelenti, ahol a többszörös gerjesztések függetlenségére tett feltételt használtuk ki.

Az elektronok kezdeti energia eloszlását jól közelíthetjük egy  $\delta$ -függvénnyel [74, 76]. Ezt kihasználva, azaz  $f_0(E) = \delta(E - E_0)$  közelítéssel élve, ahol  $E_0$  az elektronok primer energiáját jelöli, a mért spektrumból leválasztva a rugalmas csúcsot, az így kapott veszteségi részt beosztva a rugalmas csúcs területével, majd az energiaskálát veszteségi skálává konvertálva az úgynevezett veszteségi spektrumhoz ( $y_L(T)$ ) jutunk. A (44) képletből látszik, hogy a valódi veszteségi spektrumot a mért spektrum dekonvolúciójával nyernénk, amely során tökéletesen eltávolíthatnánk a kezdeti energiabizonytalanság hatását. Mivel ez nem, vagy csak igen körülményesen tehető meg és figyelembe véve, hogy az elektronok kezdeti energia szórása (szélessége)  $< 1$  eV, aminél a veszteségi struktúrák jóval szélesebbek, a fenti közelítés alkalmazható jelentősebb hiba nélkül, noha az így kapott eredmény csak akkor egyezne meg pontosan a dekonvolúció eredményével, ha az elektronok kezdeti energia eloszlása valóban  $\delta$ -függvény lenne. Bevezetve a rugalmas hozamra normált parciális intenzitásokat [74] az

$$\alpha_{nB, nSi, nSo} = \frac{A_{nB, nSi, nSo}}{A_{nB=0, nSi=0, nSo=0}} \quad (47)$$

formulával, a veszteségi spektrum az alábbi módon írható

$$y_L(T) = \sum_{nB=0}^{\infty} \sum_{nSi=0}^{\infty} \sum_{nSo=0}^{\infty} \alpha_{nB, nSi, nSo} w_B^{(nB-1)}(T') \otimes w_{Si}^{(nSi-1)}(T - T') \otimes w_{So}^{(nSo-1)}(T - T' - T'') \quad (48)$$

ahol

$$\alpha_{nB, nSi, nSo} = \alpha_{nB} \times \alpha_{nSi} \times \alpha_{nSo} \quad (49)$$

Ahogy azt már fentebb említettem, a  $w(T)$  eloszlások a Tung-modell segítségével a dielektromos függvényből származtathatóak, tehát a veszteségi spektrum modellezéséhez már csak az egyes folyamatokhoz tartozó parciális intenzitásokra van szükségünk. Mivel a modellünk szerint a mintán belül az IMFP állandó és értéke a mélyen a mintán belül érvényes tömbi IMFP értéknek felel meg, annak a valószínűsége, hogy az elektron  $s$  utat befutva a mintában  $n_B$  számú rugalmatlan ütközést szenved, feltételezve, hogy az egymás utáni rugalmatlan ütközések függetlenek és azok eloszlása Poisson-eloszlást követ [49, 74]

$$P_{nB}(s) = \left( \frac{s}{\lambda_{inel}} \right)^{nB} \frac{\exp(-s / \lambda_{inel})}{n_B!} \quad (50)$$

ahol kihasználtuk, hogy  $s/\lambda_{inel}$  az IMFP definíciójából következően nem más, mint az  $s$  úton átlagosan bekövetkező rugalmatlan ütközések száma. Mivel az elektronok a legkülönbözőbb hosszúságú pályákat futják be a mintában, ezért általánosan írható, hogy

$$A_{nB} = \int_0^{\infty} P_{nB}(s)Q(s)ds \quad (51)$$

ahol  $Q(s)$  az adott geometriai feltételek mellett detektált elektronok mintában befutott úthosszának eloszlása. A (50) képlet tehát nem jelent mást, minthogy nézzük meg, hogy mi annak a valószínűsége, hogy az elektron az adott feltételek mellett  $s$  utat fut be a mintában és ezzel egyidejűleg mi annak a valószínűsége, hogy  $s$  utat befutva az elektron  $n$  számú rugalmatlan ütközést szenved. A feladat tehát a szimuláció során az elektronok által a mintában befutott úthosszak eloszlásának a meghatározása. A fenti formulából eztán a normált tömbi parciális intenzitások könnyedén meghatározhatóak az alábbi módon:

$$\alpha_{nB} = \frac{A_{nB}}{A_{nB=0}} = \frac{\int_0^{\infty} W_{nB}(s)Q(s)ds}{\int_0^{\infty} W_{nB=0}(s)Q(s)ds} \quad (52)$$

A felületi gerjesztésekhez kapcsolódó parciális intenzitások az alábbi megfontolások alapján könnyedén előállíthatóak. A modellünk szerint, amelyet a Tung-féle modellhez igazítottunk, a mintán belül csak tömbi gerjesztések történnek, amelyeket a fentebb tárgyalt módon figyelembe vehetünk a szimuláció segítségével. Felületi gerjesztés a Tung-modell szerint közvetlenül a felületen történik, és a felületi gerjesztés valószínűsége megegyezik a DSEP energiavesztés szerinti integráljával, azaz a SEP-el. De ez egyben definíciójából következően, azt is megmondja számunkra, hogy ha az elektron egyszer metszi a mintavákuum határfelületet, akkor mennyi az általa létrehozott felületi gerjesztések átlagos száma, úgy, hogy a mintán belül csak tömbi gerjesztés lehetséges. Ha ezek után megtartjuk korábbi feltevésünket, miszerint az egymás utáni gerjesztések egymástól független folyamatok és azok Poisson-eloszlást követnek, akkor a többszörös felületi gerjesztéseket jellemző felületi parciális intenzitások a felületen való egyszeri áthaladás esetében a SEP segítségével ( $\mu_s(E, \alpha)$ , lásd (33) formula) az alábbi kifejezéssel számolhatóak a bejövő elektronokra [74]

$$A_{nSi} = (\mu_{Si}(E, \alpha_i))^{nSi} \frac{\exp(-\mu_{Si}(E, \alpha_i))}{n_{Si}!} \quad (53)$$

ahol  $E$  az elektron kezdeti energiája,  $\alpha$  a felületmetszési szög és az  $i$  index a bejövő elektronokra utal. A felületi normált parciális intenzitások a tömbihez hasonlóan számolhatóak.

$$\alpha_{nSi} = \frac{A_{nSi}}{A_{nSi=0}} = \frac{(\mu_{Si}(E, \alpha_i))^{nSi}}{n_{Si}!} \quad (54)$$

Az (53, 54) kifejezésekhez hasonló képletek adhatóak meg a mintából kilépő elektronokra is.

A fent leírt közelítés szerint a veszteségi spektrum modellezéséhez elegendő ismerni annak a valószínűségét, hogy az elektron egyszer részt véve tömbi (területre normált DIIMFP, azaz  $w_B(T)$ ) vagy felületi gerjesztésben (területre normált DSEP, azaz  $w_S(T)$ ) milyen valószínűséggel veszít  $T$  energiát, valamint tudnunk kell, hogy az elektronok milyen hányada

vesz részt az adott típusú és adott számú gerjesztési folyamatban. Mindezek ismeretében a (48) formula segítségével a veszteségi spektrum közvetett módon előállítható. A felületi gerjesztésekre vonatkozó parciális intenzitások, illetve a normált parciális intenzitások a SEP segítségével számolhatóak az elmondottak szerint, tömbi gerjesztések esetén azonban az ütközési statisztika meghatározásához a fenti modellel konzisztens szimulációs eljárásra van szükség, ahol a cél a fentiek alapján az elektronok által a mintában befutott úthosszak eloszlásának meghatározása. Nézzük tehát az általam használt szimulációs modellt.

Az elektrontranszport folyamatok Monte Carlo szimulációjához szükséges alapismeretek megtalálhatóak az irodalomban [9, 49, 71, 73]. A Monte Carlo szimulációs modellben az elektron pályájának kezdőpontja a felületen az  $(x,y,z)=(0,0,0)$  koordinátájú pontban van. Az elektron mozgásának irányvektora a beérkező elektronnyaláb által a felületi merőlegeshez rögzített koordinátarendszerben a  $(\theta_0, \phi_0)$  szögek által meghatározott. A szimuláció során az első lépés a legközelebbi ütközésig (rugalmas vagy rugalmatlan) megtett szabad út meghatározása. Mivel rugalmas és rugalmatlan ütközés is lehetséges, ezért mindkét kölcsönhatási típus figyelembevételéhez az úgynevezett teljes átlagos szabad úthosszt (total mean free path,  $\lambda_{tot}$ ) használjuk, amely definíciója szerint

$$\lambda_{tot} = \frac{\lambda_{el} \lambda_{inel}}{\lambda_{el} + \lambda_{inel}} \quad (55)$$

ahol  $\lambda_{el}$  a rugalmas  $\lambda_{inel}$  pedig a rugalmatlan átlagos szabad úthossz. Feltételezve, hogy a következő ütközésig megtett úthossz exponenciális eloszlást követ, a jelenlegi irányvektorral ütközés nélkül befutott aktuális út az alábbi módon sorsolható

$$\Delta s_i = -\lambda_{tot} \ln R_K \quad (56)$$

ahol  $R_K \in [0,1]$  egyenletes eloszlásban generált véletlen valós szám. Ezután az elektron új helyzetét kell beállítani, ami a  $\Delta s_i$  befutott út után az aktuális irányvektorral  $\hat{n}_i = (\hat{x}_i, \hat{y}_i, \hat{z}_i)$  egyszerűen megadható

$$\begin{aligned} x_{i+1} &= x_i + \Delta s_i \hat{x}_i \\ y_{i+1} &= y_i + \Delta s_i \hat{y}_i \\ z_{i+1} &= z_i + \Delta s_i \hat{z}_i \end{aligned} \quad (57)$$

A következő lépésben el kell dönteni, hogy az adott pozícióban milyen jellegű kölcsönhatás történik. Ehhez egy újabb  $R_K$  véletlen számra van szükségünk, amit mondjuk a rugalmatlan ütközés valószínűségéhez

$$P_{inel} = \frac{\lambda_{inel}^{-1}}{\lambda_{inel}^{-1} + \lambda_{el}^{-1}} \quad (58)$$

hasonlítva eldönthető az aktuális ütközés típusa

$$\begin{aligned} R_K \leq P_{inel} &\Rightarrow \text{rugalmatlan} \\ R_K > P_{inel} &\Rightarrow \text{rugalmas} \end{aligned} \quad (59)$$

Ha a kölcsönhatás rugalmas volt, akkor az elektron mozgásának aktuális irányvektora  $\hat{n}_i = (\hat{x}_i, \hat{y}_i, \hat{z}_i)$  változik a modellünk szerint, ezért az aktuális rugalmas szóráshoz tartozó  $(\theta_i, \phi_i)$  szögeket meg kell határozni. Az atomi potenciálra tett gömbszimmetrikus feltételezés miatt a szóráshoz tartozó aktuális azimuttszög hengersizmetriát mutat, ezért értékét,  $\phi_i$ -t a  $[0, 2\pi]$  intervallumból egyenletesen sorsolhatjuk, míg az aktuális rugalmas szóráshoz tartozó  $\theta_i$  polárszöveget a szög szerinti differenciális rugalmas szórási hatáskeresztmetszet segítségével generálhatjuk a

$$\frac{d\sigma_e}{d\theta}(\theta) = \frac{d\sigma_e}{d\Omega}(\theta) \sin(\theta) \quad (60)$$

eloszlás egyre normált alakjából újabb  $R_K$  véletlenszám(ok) segítségével. Mivel az így előállított  $(\theta_i, \phi_i)$  aktuális rugalmas szóródást megadó szögek az elektron mozgásának irányához mértek, ezért hogy az elektron mozgásának új irányvektorát a felületi merőlegeshez rögzített koordinátarendszerben megkapjuk, az alábbi transzformációt kell végrehajtani [49]

$$\begin{pmatrix} \hat{x}_{i+1} \\ \hat{y}_{i+1} \\ \hat{z}_{i+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \phi_0 \cos \theta_0 & -\sin \phi_0 & \cos \phi_0 \sin \theta_0 \\ \sin \phi_0 \cos \theta_0 & \cos \phi_0 & \sin \phi_0 \sin \theta_0 \\ -\sin \theta_0 & 0 & \cos \theta_0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \sin \theta_i \cos \phi_i \\ \sin \theta_i \sin \phi_i \\ \cos \theta_i \end{pmatrix} \quad (61)$$

ahol  $(\theta_0, \phi_0)$  a rugalmas szórás előtti  $\hat{n}_i = (\hat{x}_i, \hat{y}_i, \hat{z}_i)$  irányvektornak megfelelő polár és azimut szögek,  $(\theta_i, \phi_i)$  a rugalmas szórás előtti  $\hat{n}_i = (\hat{x}_i, \hat{y}_i, \hat{z}_i)$  irányvektorhoz mért aktuális szórási szög és  $\hat{n}_{i+1} = (\hat{x}_{i+1}, \hat{y}_{i+1}, \hat{z}_{i+1})$  az elektron mozgásának irányvektora a rugalmas szórást követően a felületi merőlegeshez rögzített Descartes-féle koordinátarendszerben.

Ha viszont a kölcsönhatás rugalmatlan volt, a kvázi-rugalmas szimulációs modellben nincs dolgunk, hiszen a rugalmatlan ütközésekben elvesztett energiát az elektron aktuális energiájához képest kicsinek tételezzük fel, minek következtében nem is számolunk energiaveszteséget, és elhanyagoljuk az elektron mozgásának irányában a rugalmatlan ütközés következtében bekövetkező irányváltozást is.

A fenti lépéseket a következő ütközésig megtett szabad út sorsolásától addig végezzük, amíg a következő kritériumok közül valamelyik nem teljesül: (i) az elektron pályája metszi a felületet, azaz visszaszóródik; (ii) a rugalmatlan ütközések száma eléri a befejezési (terminálási) feltételként megadott számot. Mivel energiaveszteséget a rugalmatlan ütközésekben nem sorsolunk, ezért az aktuálisan követett elektron pályát csak a rugalmatlan ütközések megengedett maximális számának túllépésével dobhatunk el. Ekkor új pályát indítunk. Itt kell újra megjegyezni, hogy a cél az elektron primer energiájánál általában 100 eV (vagy néhány 100 eV) energiaveszteségnél kisebb energiát veszített elektronok járulékanak a modellezése, és mivel a legvalószínűbb energiaveszteségek a néhány 10 eV nagyságrendbe esnek, ezért a rugalmatlan ütközések maximális számában a maximum 6-10db terminálási feltétel alkalmazható. Ekkor ugyanis ha az elektron kezdeti energiája a közepes és nagy energiatartományba esett (a szimulációs modell csak ebben az energiatartományban használható, mivel feltevései csak ebben a tartományban adnak jó közelítést), akkor ilyen terminálási feltétel mellett nagy valószínűséggel még nem veszített az elektron több energiát 100-250 eV-nál. A közepes és nagy energiatartományban az ebből az energiavesztésből adódó energiaváltozás nem eredményez jelentős különbséget a szimuláció során az elektron kezdeti energiájára érvényes, befagyasztott értékeivel használt paraméterekben (IMFP, EMFP,

$d\sigma_e/d\theta$ ). Ugyanakkor azt is látni kell, hogy az adott szimuláció során, minél nagyobb számú rugalmatlan ütközést engedünk meg, illetve minél kisebb az elektronok energiája, ez a terminálási feltétel annál pontatlanabb közelítést eredményez, elsősorban a nagyobb rugalmatlan ütközésszámok esetében. Az itt használnál jobb terminálási feltételt kaphatunk, ha a rugalmatlan ütközéseknél figyelembe vesszük az elektron által elvesztett energiát, és az elvesztett energia maximuma lesz az aktuális pálya követésének határa. Ekkor azonban a (44, 48) formulák nem alkalmazhatóak a fenti alakban, hiszen az energiaveszteségek valószínűségét megadó eloszlásban ( $\Gamma_n(T)$ ) az egyszer, illetve többször rugalmatlanul ütközött elektronok esetén is az adott terminálási feltételnek megfelelő maximális energiaveszteség értéke engedhető csak meg, ami normálási problémákat okozhat. Ekkor a fenti közvetett spektrum szimulációnál már célravezetőbb a direkt szimuláció, mely során a szimuláció végeredménye maga a spektrum. Itt azonban problémát okozhat a felület hatásának figyelembevétele, amelyre majd a következő szimulációs modell nyújt megoldást. Itt kell továbbá megjegyezni, hogy amennyiben a szimuláció során rugalmatlan eseménynél az elektron által elvesztett energiát is sorsoljuk, akkor: (i) nem kell a szimulációhoz szükséges mennyiségek kezdeti, befagyasztott energiára vonatkozó értékét használni (mivel mindig tudjuk az elektron aktuális energiáját, így mindig az aktuális energiára számolt értékekkel dolgozhatunk, ami széles energiaveszteségi tartomány, illetve kis kezdeti energiájú elektronok transzportjának korrekt szimulációját teszi lehetővé); (ii) az aktuálisan elvesztett és a rugalmatlan szóródás előtti elektronenergiának a viszonyából, az energiaveszteséggel járó kölcsönhatás során az elektron mozgásának irányában bekövetkező változás is figyelembe vehető a bináris ütközési modell használatával [9]:

$$\sin \theta_i = \sqrt{\frac{\Delta E}{E}} \quad (62)$$

ahol  $E$  az elektron ütközés előtti energiája,  $\Delta E$  az elektron energiavesztesége és  $\theta_i$  a rugalmatlan ütközés során elszenvedett irányváltozás polár szöge, ha nyugvó elektronon való szóródást tételezünk fel. A formulából is jól leolvasható, hogy ha az elektron által az adott rugalmatlan ütközésben elvesztett energia jóval kisebb, mint az ütközés előtti elektron energia (amely már pár 100 eV energiájú elektron esetén teljesül, hiszen az egy rugalmatlan esemény során bekövetkező energiaveszteség karakterisztikus értéke a fentebb említett néhány 10 eV), akkor a rugalmatlan ütközésben az elektron által elszenvedett irányváltozás elhanyagolható.

Ezután a kis kitekintés után térjünk vissza kvázi-rugalmas közelítéshez. Ha a terminálási feltételek közül az első teljesül, azaz az elektron visszaszóródott a mintáról, akkor meg kell néznünk, hogy az elektron aktuális mozgásának iránya egybeesik-e a detektor állásának az irányával, azaz detektáltuk-e az aktuális elektron. Ezt legegyszerűbben az alábbi formulával dönthetjük el [49]

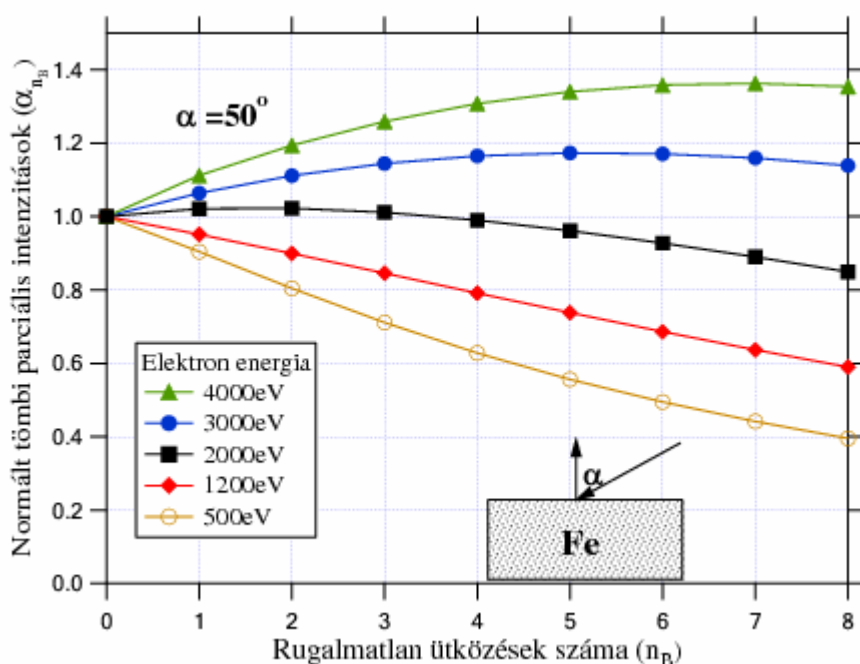
$$(\hat{n}_D, \hat{n}_e) > \cos \theta_A \quad (63)$$

ahol  $\hat{n}_D$  a detektor tengelyével párhuzamos irányvektor,  $\hat{n}_e$  az elektron mozgásának irányvektora és  $\theta_A$  az úgynevezett detektor elfogadási szög ( $4-6^\circ$ ), amely megadja, hogy a detektor tengelyéhez viszonyítva milyen iránybeli eltérések fogadhatóak el. Ha az aktuális elektront detektáltuk, akkor feljegyezzük az aktuális pálya szimulálása közben figyelt adatokat, és új pályát indítunk.

A modellezéshez és a mintán belüli transzport szimulálásához az első lépés a bemenő paraméterek meghatározása ( $DCS$ ,  $\lambda_{el}$ ,  $DIIMFP$ ,  $\lambda_{inel}$ ,  $DSEP$ ,  $SEP$ ). A szükséges paraméterek meghatározásának néhány módját már ismertettem az előző fejezetben, de meg kell jegyezni,

hogy az alkalmazások szempontjából is kiemelt fontosságú IMFP ( $\lambda_{inel}$ ) értékekre Tanuma és munkatársai is megadnak egyszerű formulákat, illetve a formulához tartozó paramétereket, amelyeket optikai adatokból a Penn-féle modell [19] segítségével számolt DIIMFP integrálásával nyert IMFP eredmények illesztésével határoztak meg [77,78,79,80,81].

A 19. ábrán Fe mintáról visszaszóródó elektronok mintán belüli normált parciális intenzitásai láthatóak az elektron primer energiájának a függvényében. A mintán belüli rugalmatlan ütközési statisztikát a fentebb ismertetett kvázi-rugalmas Monte Carlo szimulációs modellel származtatott úthosszeloszlásokból ( $Q(s)$ ) az (52) kifejezés segítségével számoltam. Meg kell jegyezni, hogy az elektronok mintán belüli úthossz-eloszlásából számolt ütközési statisztika helyett, a rugalmatlan ütközések számának az egyes pályák mentén történő egyszerű összeszámlálása bizonyíthatóan a fenti eredményre vezet, noha a kellő statisztikai biztonság eléréséhez jóval több detektált pálya, azaz jóval nagyobb CPU idő szükséges. Továbbá, a számolási idő redukálható speciális szimulációs technikák, mint például a Werner által kidolgozott inverz trajektória közelítés alkalmazásával, melynek részletei megtalálhatóak az irodalomban [82,83,84,85]. A szimulációhoz szükséges rugalmatlan átlagos szabad úthosszt ( $\lambda_{inel}$ ) a Tung-modellnél bemutatott DIIMFP-ből a (29) formulával megadott módon származtattam, ahol a (28) integrállal megadott DIIMFP számolásához szükséges modell dielektromos függvény valós és képzetes részében szereplő paramétereket ((26, 27) formulák) az irodalomból vettem [27]. Az elektronra vonatkozó szög szerinti differenciális rugalmas szórási hatáskeresztmetszetet a NIST adatbázisból [1] vettem, amelyből a rugalmas átlagos szabad úthosszat ( $\lambda_{el}$ ) a (8) képlettel számoltam. A szimuláció során, a kísérleti elrendezésnek megfelelően a bejövő elektron nyaláb  $\alpha=50^\circ$ -os szöget zárt be a felületi merőlegessel, míg az elektronok a felületi merőlegessel megegyező irányban lettek detektálva  $\theta_A=6^\circ$ -os elfogadási szög mellett.

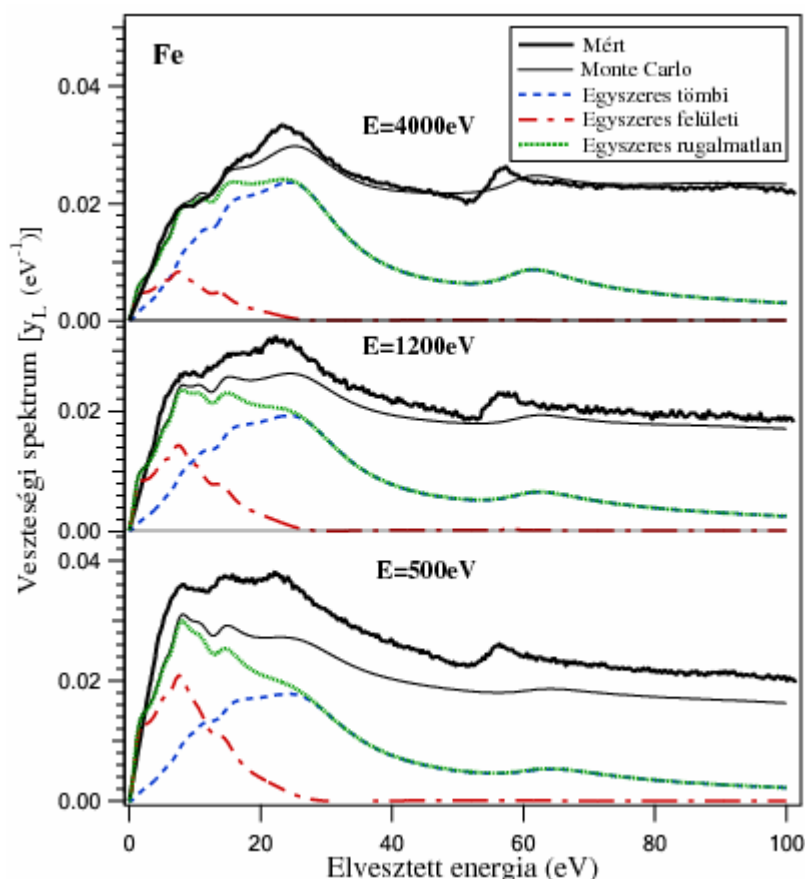


19. ábra: Fe mintáról visszaszóródó elektronok mintán belüli normált parciális intenzitásai az elektron energiájának a függvényében.

A 20. ábrán a szimulált tömbi parciális intenzitások használatával, a (48) formula segítségével Fe mintára számolt modell veszteségi spektrumok láthatóak összehasonlítva a kísérleti eredményekkel az elektron energia függvényében. A spektrum modellezéséhez szükséges tömbi ( $w_B(T)$ ) valamint felületi ( $w_S(T)$ ) energiaveszteségi eloszlásokat a DIIMFP és a

(30,31,32) képletekkel számolt DSEP normalálásával nyertem. A felületi parciális intenzitásokat az (53,54) kifejezések segítségével számoltam, ahol a megfelelő SEP ( $\mu_s(E, \alpha)$ ) értékeket a számolt DSEP-ből a (33) integrálással nyertem. A többszöri konvolúció elvégzését az eloszlások Fourier térbe transzformálásával gyorsítottam, ahol a konvolúció egyszerű szorzássá redukálódik, majd inverz Fourier-transzformációt alkalmazva az eredmény már könnyedén összevethető a kísérleti spektrummal. A Fourier-transzformáció elvégzéséhez a bitátrendezésre épülő, úgynevezett gyors Fourier-transzformációs (Fast Fourier Transform, FFT) algoritmust használtam [86].

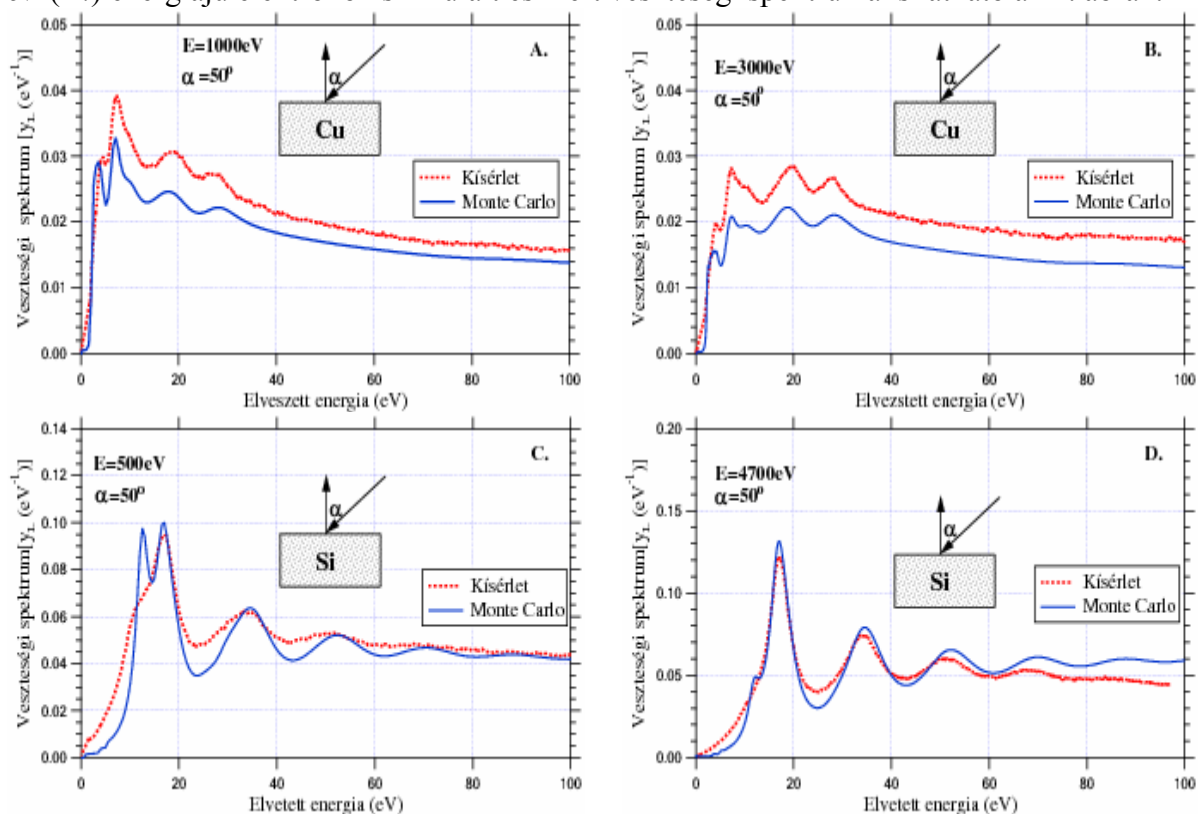
A teljes szimulált spektrum mellett a modell szerint, egyszerűen rugalmatlanul szóródott, egyszerűen a mintán belül rugalmatlanul szóródott és egyszerű felületi gerjesztésben részt vett elektronok járuléka külön is látható a 20. ábrán [87]. A kísérlettel való összehasonlításból látszik, hogy az elektron energiájának a növekedésével a szimulált spektrum egyre jobban megközelíti a mért spektrumot és 4000 eV esetén már nagyon jó az egyezés a kísérlet és a szimuláció között. Alacsony elektronenergián viszont a modell meglehetősen eltér a kísérlettől, ami a szimulációs modell illetve a bemenő paraméterek (főként az IMFP és a DIIMFP) pontatlanságának tulajdonítható. Az is látszik, hogy a kísérletben megfigyelhető 50-60 eV energiavesztésnél jelentkező éles Fe 3p ionizációs veszteségnek tulajdonítható csúcsot nem írja le pontosan a dielektromos modelltől számolt DIIMFP. Mivel ez nem a kollektív gerjesztéseknek tulajdonítható, ezért ezen folyamatok kellő pontosságú modellezése Drude-Lorentz, vagy kiterjesztett Drude-féle eloszlásokkal meglehetősen nehézkes.



**20. ábra:** A (48) formula, illetve a 19. ábrán bemutatott tömbi ütközési statisztika segítségével Fe mintára számolt modell veszteségi spektrumok összehasonlítása kísérleti eredményekkel különböző energiájú, a felület normálisánál irányában detektált elektronok esetén. A felületi parciális intenzitásokat a Tung-modell segítségével meghatározott SEP értékből az (53,54) formulák felhasználásával számoltam, a bejövő elektronok  $\alpha=50^\circ$ -os szöveget zártak be a felületi merőlegessel.

Ding olyan megoldását javasolja a problémának, hogy negatív amplitúdókat ( $A_i$  paraméterek a (17) formulában) is megenged a modell dielektromos függvény származtatásánál [40,41], így éles veszteségi csúcsok is modellezhetőek a fenti eloszlásokkal, noha a negatív amplitúdók fizikai interpretációja és a kollektív gerjesztések leírására szolgáló modell használata nem kollektív gerjesztések figyelembe vételére jogos kételyeket ébreszt.

A 21. ábrán a Fe minta esetén alkalmazott szimulációs módszerrel megegyező módon számolt elméleti és kísérleti veszteségi spektrumok összehasonlítása látható Cu minta esetén  $E=1000\text{ eV}$  (A.) és  $E=3000\text{ eV}$  (B.) energiájú elektronokra, melyek a felületi merőlegeshez viszonyítva  $\alpha=50^\circ$ -os szöget bezárva érkeztek a minta felületére és a felületi merőleges irányában kerültek detektálásra. Az ábráról jól látható, hogy az alkalmazott modellel  $E=3000\text{ eV}$  energiájú elektronok esetén olyan veszteségi spektrum számolható, amelynek alakja nagyon jó egyezésben van a kísérlettel, viszont a rugalmas-rugalmatlan arány a modellspektrumban eltérő a kísérletben tapasztalttól, ami a szimulációban használt IMFP pontatlanságára vezethető vissza. Az  $E=1000\text{ eV}$  energiájú elektronokra számolt veszteségi spektrumban ezen túlmenően a felületi gerjesztések környékén a tömbi-felületi járulék arányban is eltérések figyelhetők meg a kísérlethez képest, ami a felületi durvaság modellbeli elhanyagolására vezethető vissza, illetve az ebből következően alulbecsült SEP értékre. Ezen tényezők spektrumra gyakorolt hatására, illetve az eltérések magyarázatára a következő szimulációs modellnél még részletesebben kitérek. A fentivel megegyező geometriai elrendezés mellett, Si minta felületéről visszaszóródó  $E=500\text{ eV}$  (C.) és  $E=4700\text{ eV}$  (D.) energiájú elektronok szimulált és mért veszteségi spektruma is látható a 21. ábrán.



21. ábra: A 20. ábrán bemutatottal megegyező módon származtatott eredmények Cu (A, B) és Si (C, D) mintára.

Jól megfigyelhető, hogy habár  $E=500\text{ eV}$  esetén (C.) a modell veszteségi spektrum intenzitása jól megegyezne a kísérletivel, a felületi gerjesztések miatt bekövetkező energiaveszteségi eloszlására jóval élesebb csúcsot jósol a Tung-modell, mint amely a kísérleti spektrumban megfigyelhető. Ez az eltérés nagyobb energiák esetén ( $E=4700\text{ eV}$ , D.) is megmarad, de további eltérések figyelhetők meg a modellspektrum és a mérés között, ami a tömbi

rugalmatlan ütközések intenzitásának, illetve a tömbi veszteségekhez tartozó eloszlások pontatlanságának tulajdonítható.

Az itt bemutatott eredmények nagyon jó egyezésben vannak a Werner [74] által *Si* és *Cu* minta esetén kapott eredményekkel. Meg kell továbbá jegyezni a *Si* minta esetén a dielektromos modellel tapasztalt felületi energiaveszteségek pontatlan leírását illetően, hogy Ding és Shimizu [88] a Tung-modellnél jóval pontosabb, de ugyancsak a minta dielektromos függvényre alapozott, sajátenergia formalizmussal [40,41] származtatott rugalmatlan szórási hatáskeresztmetszetre épülő Monte Carlo szimulációval a fenti tapasztalattal egyező eredményre jutott. A *Si*-nál tapasztalathoz hasonló eltérések figyelhetők meg *Ge* minta felületéről visszaszóródott elektronok veszteségi spektrumának modellezése esetén is [32].

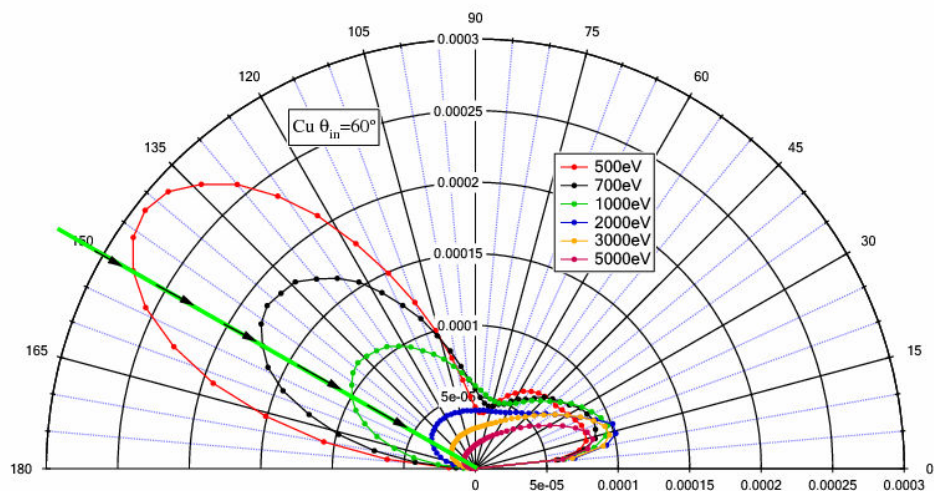
A fenti problémákra a dolgozat hátralevő részében még többször visszatérek, és a lehetséges okok tárgyalásán túl a fenti problémák megoldására szolgáló lehetőségeket is bemutatom. Most nézzünk néhány alkalmazási lehetőséget, melyeket a veszteségi spektrumok szimulációján túl a fenti szimulációs modell nyújt számunkra.

## 2. 2. 2. 2. Differenciális rugalmas visszaszórási együttható meghatározása

Ahogy az korábban már említettem, a szilárd minta felületéről visszaszóródó elektronok, amelyek csak a minta atomjaival való rugalmas kölcsönhatásban vettek részt, a rugalmas csúcshoz adnak járulékot. Ennek következtében a rugalmasan visszaszóródó elektronok intenzitásának mérése az elektron és a mintát alkotó atomok közt lezajló rugalmas kölcsönhatásról hordoz információt. Ezen túl, a rugalmas elektron visszaszóródás áll számos, az elektronokkal kapcsolatos alkalmazás központjában, mint például a LEED (low-energy electron diffraction), vagy SEM (scanning electron microscopy), de az IMFP kísérleti származtatására alkalmas, korábban már említett EPES (elastic peak electron spectroscopy) módszer kulcsfeladata is a minta felületéről rugalmasan visszaszóródó elektronok intenzitásának a meghatározása. Mivel ezeken túl az elektronok transzportja során bekövetkező rugalmas szóródás hatásának jelentősége az AES (Auger electron spectroscopy) és XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) esetén is számottevő, ezért az energiaveszteséggel járó folyamatok tanulmányozása mellett a rugalmas elektron-visszaszórás vizsgálata is igen fontos. A folyamat tanulmányozására, illetve a rugalmas elektron-visszaszóródás mérhető jellemzőinek, mint a rugalmas visszaszóródási valószínűségnek, rugalmas visszaszóródási együtthatónak vagy a rugalmasan visszaszóródott elektronok intenzitásának szög szerinti eloszlásának elméleti, analitikus illetve fél-analitikus számolására alkalmas modellek összefoglalása megtalálható az irodalomban [89].

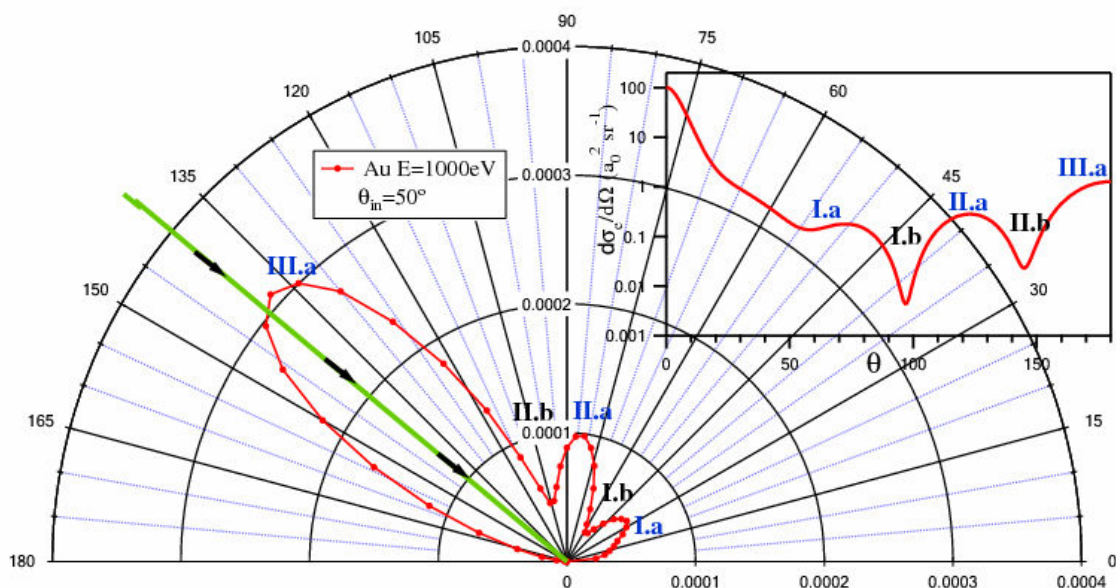
A szilárd minta felületéről rugalmasan visszaszóródó elektronok transzportjának vizsgálatára a legelterjedtebb technika, a korábbiakban részletezett előnyei miatt az elektronok transzportjának Monte Carlo szimulációja. Az előző fejezetben tárgyalt kvázi-rugalmasnak nevezett Monte Carlo szimulációs modell kiválóan alkalmas a szilárdtest felületi rétegeiből rugalmasan visszaszóródott elektronok (intenzitásának) szög szerinti eloszlásának meghatározására. Az alábbiakban, a fenti szimulációs modell egyik lehetséges alkalmazásaként néhány példát fogok bemutatni a szög szerinti differenciális rugalmas visszaszórási együttható elméleti meghatározására. A rugalmas visszaszórási együttható egy adott (nem mindig egységnyi) térszögre vonatkozóan megegyezik, a minta felületéről az adott térszögben rugalmasan visszaszóródott elektronok számának és a bejövő elektronok számának a hányadosával. Azaz a szimulációs modellben a mintán belüli transzport során kizárólag rugalmas ütközésekben részt vett, és a mintát elhagyva az adott térszögbe kilépő elektronok számának és a bejövő elektronok számának a hányadosa, ha eltekintünk a felületi gerjesztésektől, amelyre a fejezet végén még visszatérek. A feladat tehát, hogy úgy

módosítsuk az előző fejezetben bemutatott szimulációs modellt, hogy az alkalmas legyen a teljes  $180^\circ$ -os szögtartományban (a bejövő elektron és a felületi merőleges által kijelölt síkban) kilépő elektronok detektálására. Az általam készített Monte Carlo programban a  $180^\circ$ -os detektálási szögtartomány a felületi normálishoz képest  $\Delta\theta = 4^\circ$ -os lépésekben van felosztva, a  $\theta \in [-88^\circ, +88^\circ]$  feltétel mellett, ahol a negatív előjel valójában a  $\phi = 180^\circ$ -ot míg a pozitív előjel a  $\phi = 0^\circ$ -ot jelöli, a felületi merőlegeshez rögzített polárkoordináta rendszerben. A detektor elfogadási szöge a  $\Delta\theta = 4^\circ$ -os lépésköznek megfelelően  $\theta_A = 2^\circ$ . Ezek után a feladat, azon elektronok intenzitásának meghatározása, amelyek az adott irányhoz képest  $|\Delta\theta| \leq 2^\circ$  irányban hagyták el a minta felületét, miután a mintán belül csak rugalmas ütközésben vettek részt, azaz a nullad rendű parciális intenzitások ( $A_{n_B=0}$ ) meghatározása. A nullad rendű parciális intenzitások, a fenti feltételeknek megfelelő elektronpályákhoz tartozó úthosszeloszlásokból ( $Q(s)$ ) az (50, 51) képletek segítségével számolhatók az  $n_B = 0$  feltétel mellett. A 22. ábrán Cu mintába a felületi merőlegessel  $\theta = 60^\circ$ -os szöget bezárva beérkező elektronokhoz tartozó szög szerinti differenciális rugalmas visszaszórási együttható értéke látható, különböző energiájú elektronok esetén. A felületi normális irányának a  $\theta = 90^\circ$ -os szög felel meg az ábrázoláshoz használt polárkoordináta rendszerben. A szimulációhoz szükséges rugalmatlan átlagos szabad úthosszt ( $\lambda_{inel}$ ) a Tung-modellnél bemutatott DIIMFP-ből a (29) formulával megadott módon származtattam, ahol a (28) integrállal megadott DIIMFP számolásához szükséges modell dielektromos függvény valós és képzetes részében szereplő paramétereket ((26, 27) formulák) az irodalomból vettem [27]. Az elektronra vonatkozó szög szerinti differenciális rugalmas szórás hatáskeresztmetszetet a NIST adatbázisból [1] vettem, amelyből a rugalmas átlagos szabad úthosszat ( $\lambda_{el}$ ) a (8) képlettel számoltam. Jól látható, hogy amíg alacsony energián ( $E = 500\text{eV}$ ) a hátrafelé, addig nagyobb energiájú elektronok esetén ( $E = 5000\text{eV}$ ) az előre felé történő rugalmas visszaszóródás valószínűsége a nagyobb. Ez könnyedén megérthető az 1. ábra alapján, a Cu mintára és különböző energiájú elektronokra vonatkozó differenciális rugalmas szórás hatáskeresztmetszeteket tekintve. Az ábráról leolvasható, hogy kisenergiájú elektronok esetén jelentős, míg nagyobb energiájú elektronok esetén csekélyebb valószínűséggel szenvednek az elektronok nagyszögű eltérést rugalmas szórás esetén. Ennek következtében, az alacsony energiájú elektronok nagy valószínűséggel akár egyetlen rugalmas ütközésben elszenvedhetnek olyan nagyszögű irányváltást, amely a hátra felé történő visszaszóródásukat segíti elő, míg a nagyobb energiájú elektronok inkább többszöri, kisszögű rugalmas szórások révén előre felé szóródnak vissza a minta felületéről.



**22. ábra:** A kvázi-elasztikus Monte Carlo szimulációs modell felhasználásával nyert rugalmas visszaszórási együttható szögfüggése Cu minta felületéről visszaszóródó, különböző energiájú elektronok esetén. A bejövő elektronnyaláb a felületi merőlegessel  $60^\circ$ -os szöget zárt be (nyílak jelzik a bejövő elektronok irányát).

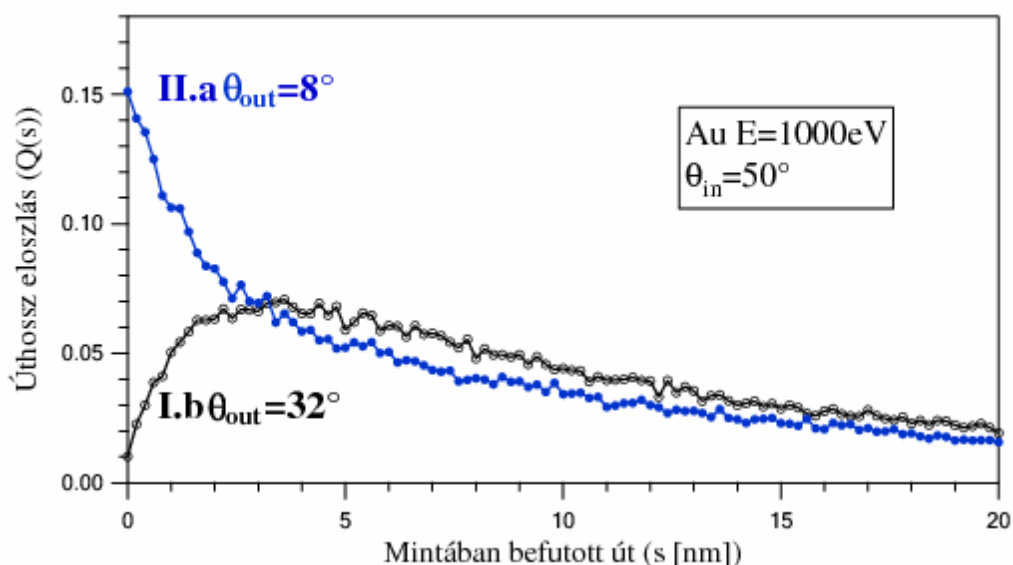
A szög szerinti differenciális rugalmas szórási hatáskeresztmetszet alakja tehát nagymértékben befolyásolja az adott irányban rugalmasan visszaszóródott elektronok hozamát. A DCS-ben, az egyes szórési szögekhez tartozó helyi maximumok és minimumok hatása a rugalmas visszaszórási együtthatóra jobban megfigyelhető nagy rendszámú atomokból álló minták esetén, mint pl. *Au* vagy *Ag*, amelyekre vonatkozó DCS komplex szerkezet mutat (lásd az 1. ábrán az *Au* mintára vonatkozó DCS adatokat). A 23. ábra *Au* minta felületéről,  $E=1000\text{ eV}$  energiájú elektronokhoz tartozó szög szerinti rugalmas visszaszórási együtthatót mutatja, a felület normálisával  $\theta=50^\circ$ -os szöget bezáró bemenő elektronnyaláb esetén. Az ábrán az adott elektronenergiára, *Au* atomokra vonatkozó DCS eloszlást is feltüntettem, amelyben a helyi minimum és maximumok helyét külön is jeleztem. Az ezen lokális minimum és maximum helyeknek megfelelő szórési szögekhez tartozó visszaszórási irányokat a rugalmas visszaszórási intenzitásokban is külön megjelöltem. Jól látható, hogy azokhoz a visszaszórási irányokhoz, amelyeknek megfelelő szórési szögeknél a rugalmas szórési hatáskeresztmetszetnek helyi minimuma van (I.b, II.b), helyi minimum társul a rugalmas visszaszórási együtthatóban is, míg azokhoz a visszaszórási irányokhoz, amelyeknek megfelelő szórési szögekben a rugalmas szórési hatáskeresztmetszetnek helyi maximuma van (I.a, II.a, III.a), helyi maximum tartozik a rugalmas visszaszórási együtthatót illetően. Ez egyben azt is jelenti, hogy



**23. ábra:** A kvázi-elasztikus Monte Carlo szimulációs modell felhasználásával nyert rugalmas visszaszórási együttható szögfüggése *Au* minta felületéről visszaszóródó,  $E=1000\text{ eV}$  energiájú elektronok esetén. A bejövő elektronnyaláb a felületi merőlegessel  $50^\circ$ -os szöget zárt be (nyilak jelzik a bejövő elektronok irányát). Az ábrán a megfelelő elektronenergiára vonatkozó DCS [1], illetve annak helyi minimumai és maximumai is fel vannak tüntetve.

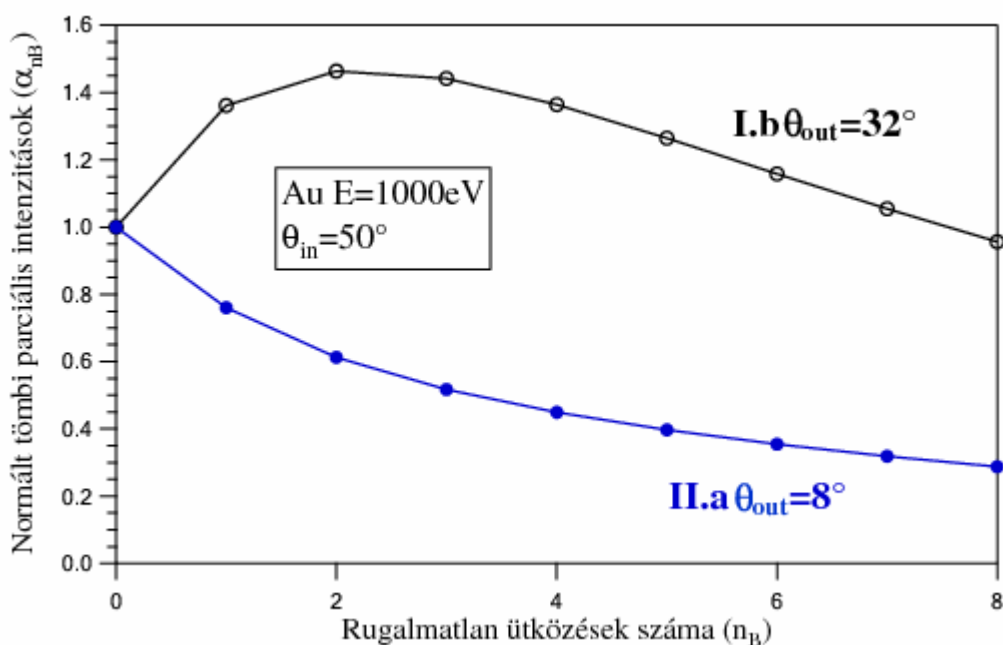
az I.a, II.a, III.a irányokban való visszaszóródás valószínűsége egy rugalmas szóródással nagyobb, mint az I.b, II.b irányokban, amit úgy is lehet fogalmazni, hogy az I.b, II.b irányokban a detektált elektronok nagyobb valószínűséggel **többszöri rugalmas szóródás** révén léptek ki az adott irányba, mint az I.a, II.a, III.a irányban detektáltak. Ebből viszont az is következik, ahogyan azt a 24. ábra is mutatja, hogy az azokban a visszaszórási irányokban detektált elektronok, amely irányokhoz tartozó szórési szögek esetén a rugalmas szórési hatáskeresztmetszetnek helyi minimuma van, átlagosan hosszabb utat futnak be a mintában mire visszaszóródnak, mint azok az elektronok, amelyek egy a rugalmas

hatáskeresztmetszetben lévő helyi maximumhoz tartozó szórási szögnek megfelelő irányában lettek detektálva.



**24. ábra:** A 23. ábrán jelzett I.b. helyi minimumnak és a II. a. helyi maximumnak megfelelő irányokban detektált elektronok úthosszeloszlása.

Ha viszont az elektronok hosszabb utat futnak be a mintában azonos IMFP (két rugalmatlan ütközés között átlagosan megtett távolság) érték mellett, akkor az (50) formulának megfelelően annak a valószínűsége is nagyobb, hogy többször ütköztek rugalmatlanul a mintán belül, ahogyan azt a 25. ábra is jól mutatja.



**25. ábra:** A 24. ábrán bemutatott két úthossz-eloszláshoz tartozó tömbi ütközési statisztika.

A fentiekhez hasonló eredményre jutott Werner Ag minta esetén [90].

Itt kell megjegyezni, hogy az előző fejezetben a 19. ábrán bemutatott, rögzített mérési elrendezés mellett ( $\theta_{in}=50^\circ$ ,  $\theta_{out}=0^\circ$ ), az elektronenergia függvényében Fe minta esetén

számolt tömbi rugalmatlan ütközési statisztika erősen függ az elektron energiájától. Nagyobb elektronenergiák esetén ugyanis láthatóan megnövekszik annak a valószínűsége, hogy az elektron az adott mérési geometria mellett több rugalmatlan eseményben vesz részt a mintán belül, ami az (50) formula szerint annak tulajdonítható, hogy habár az elektron energiájának a növekedésével növekszik az IMFP értéke is, de az elektronok által a mintában befutott átlagos úthossz növekedésének mértéke az elektron energiájának növekedésével nagyobb mértékű, mint a fenti IMFP-ben tapasztalható növekedés. Az IMFP növekedésénél, rögzített mérési geometria esetén tapasztalható erősebb átlagos úthossz növekedés éppen a nagyszögű rugalmas szóródás valószínűségének az energia növekedésével tapasztalható csökkenésével magyarázható (lásd 1. ábra), azaz a rugalmas szórási hatáskeresztmetszet görbe nagy szórási szögekhez tartozó tartományának az elektron energiájának növekedése miatt bekövetkező ellapulásával.

A fentiek alapján elmondható, hogy az elektronok rugalmas szóródása a szilárd mintában történő transzport során, illetve a differenciális rugalmas szórási hatáskeresztmetszet alakja jelentős hatással van az adott irányban történő rugalmasan visszaszóródott elektronok intenzitására, az elektronok által a mintában befutott úthossz átlagos értékére, illetve a befutott úthossz-eloszlására és az elektronok mintán belüli rugalmatlan ütközési statisztikájára, ezáltal a veszteségi spektrum alakjára. Továbbá fontos megjegyezni, hogy az elektronok által a mintán belül befutott úthossz nagymértékben függ a mérési geometriától, illetve az elektron energiájától.

A fejezet elején említettem, hogy a rugalmas visszaszórási együttható egy adott térszögre vonatkozóan megegyezik a minta felületéről az adott térszögben rugalmasan visszaszóródott elektronok számának és a bejövő elektronok számának a hányadosával. Azaz, a szimulációs modellben a mintán belüli transzport során kizárólag rugalmas ütközésekben részt vett, és a mintát elhagyva az adott térszögbe kilépő elektronok számának és a bejövő elektronok számának a hányadosa, amennyiben a felületi gerjesztésektől eltekintünk. A 22. és 23. ábrán megadott rugalmas visszaszórási együtthatók azonban a kísérleti adatokkal még nem hasonlíthatók össze, aminek oka pontosan a felületi gerjesztések elhanyagolása. A szimulációs modellünk ugyanis arra a közelítésre épül, hogy a mintán belül az IMFP értéke jó közelítéssel konstans, mivel a tömbi gerjesztés valószínűségének a felület jelenléte miatti csökkenése a mintán belüli felületi gerjesztések növekedésével kikompenzálódik. Ezzel, ami a mintán rugalmatlan eseményeket illeti, a szimulációs modell jól figyelembe veszi azokat a mintán belül, a felület határáig. Azonban, ahogyan azt a Li modellnél is láttuk, a felületi gerjesztés valószínűsége nem nulla az elektron vákuumbeli pályaszakasza mentén, azaz a mintába bejövő és az onnan kimenő elektronok még a vákuumban is szenvedhetnek energiavesztést felületi gerjesztés révén, ami csökkenti a rugalmasan visszaszóródott elektronok intenzitását [54, 91,]. Ezt a jelenlegi szimulációs modellünk nem veszi figyelembe, ezért a számolt rugalmas intenzitások túlbecsülik a kísérletben tapasztalható értéket, mivel a valóságban azon elektronok egy része, amely tisztán rugalmas ütközésekben vett részt a mintán belüli transzport során a vákuumban (a minta felé vagy onnan kifelé haladva) még szenvedhet energiavesztést felületi gerjesztések által. Ebből az következik, hogy a fentebb számolt differenciális rugalmas visszaszórási együtthatókat korrigálni kell a vákuumbeli felületi gerjesztésekre, mielőtt a kísérlettel összehasonlítanánk. Vegyük észre, hogy a 2.1.3.3. fejezet végén, a SEP-re megadott Tanuma-féle definíció [54] pontosan erre a korrekcióra épül, mivel azt is láttuk a Li modellnél, hogy a vákuumbeli elektron pályaszakaszon csak felületi gerjesztés lehetséges, ezért a fenti szimulációval nyert rugalmas intenzitások és a mért rugalmas intenzitások közötti különbség csak a bejövő és a kimenő vákuumbeli pályaszakaszon, az elektronok által elszenvedett felületi gerjesztéseknek tulajdonítható. A felületi gerjesztési valószínűség, azaz a SEP ezen gondolatmenet alapján történő meghatározása azonban kérdéseket vethet fel, hiszen a 2.2.2.1. fejezetben szimulált

veszteségi spektrumok (és a későbbi pontosabb Monte Carlo modellel nyert elméleti spektrumok) kísérleti spektrumokkal való összehasonlítása azt mutatja, hogy a szimuláció adott (igen pontos számolások eredményeként előálló) bemenő paramétereivel, már közepes (illetve néhány anyag, pl. Cu esetén nagy) elektronenergiák esetén sem nyerhető kellően pontos rugalmas-rugalmatlan intenzitás arány, ami a spektrumot illeti. Továbbá, a kis energiájú tartományban, ahol a felületi gerjesztés nagyobb valószínűsége miatt az még fontosabbá válik, a rugalmas-rugalmatlan háttér arányában még nagyobb eltérések tapasztalhatóak a kísérleti és a szimulált spektrumok között. Ez felveti a kérdést, hogy az a korrekciós tényező, amelyet a Tanuma-féle módszerrel, a kísérleti és a szimulált rugalmas intenzitások összehasonlításával nyerhetünk, milyen mértékben tulajdonítható a felületi gerjesztéseknek. Úgy is fogalmazhatunk, hogy a SEP fenti módon való meghatározása a szimulált, mintán belüli elektrontranszportoz tartozó rugalmas intenzitások tökéletes ismeretét, azaz az IMFP, EMFP illetve a DCS pontos ismeretét tételezi fel. Ez azonban, ahogyan azt a spektrum szimulációs eredmények mutatják kérdéses, így a fenti módon meghatározott felületi gerjesztési paraméterbe minden olyan hiba eredményét belezsúfoljuk, amelyet a szimuláció során a szimulációs modell, illetve a bemenő paraméterek pontatlansága miatt követünk el.

A fejezet során a kvázi-rugalmas szimulációs modell segítségével nyert eredmények jól mutatják a szilárdtestbeli elektrontranszport során bekövetkező rugalmas szórás pontos figyelembevételének szükségességét. Meg kell jegyezni, hogy a fenti rugalmas visszaszórási együtthatók kísérleti adatokkal való összevetéséhez azok felületi korrekciója szükséges. Az egyszerű korrekciós formula és eljárás, amelyhez szükséges egyetlen paraméter a SEP, megtalálható az irodalomban [92]. A 22. ábrán bemutatott Cu minta esetén kapott eredményeim jól egyeznek a Werner által publikált adatokkal [85]. Továbbá a rugalmas DCS ismeretében egy standard mintára vonatkozó IMFP érték felhasználásával, valamint az ismert és az ismeretlen IMFP értékű minta azonos geometriában mért kísérleti rugalmas csúcs intenzitásainak az arányából, a fenti Monte Carlo szimuláció segítségével az ismeretlen IMFP meghatározható (ez a korábban már említett EPES módszer lényege).

### **2. 2. 2. 3. Egyszeresen rugalmatlanul szóródott elektronok járulékanak meghatározása kísérleti REELS spektrumokból**

Az elektronspektroszkópiai alkalmazások szempontjából különösen fontos, hogy megbízható adatok álljanak rendelkezésre az XPS és AES mérések eredményeinek háttérkorrekciójához és kiértékeléséhez. A 2. 2. 2. 1. fejezetben azonban láttuk, hogy az optikai adatokból elméletileg meghatározott differenciális rugalmatlan szórás hatáskeresztmetszetek felhasználásával szimulált spektrumok némiképp eltérnek a kísérleti eredményektől. Éppen ezért kézenfekvőnek tűnik, hogy az elektronok szilárd mintában történő transzportja során a rugalmatlan szórás folyamatokban bekövetkező energiaveszteségek figyelembevételére alkalmas, a fentieknél várhatóan pontosabb eloszlásokat a kísérleti REELS spektrumokból származtassuk. Feltéve, hogy az egymás utáni rugalmatlan ütközések független események, a cél az egyszerűen rugalmatlanul ütközött elektronok energiaveszteség szerinti eloszlásának a kísérleti spektrumból (illetve spektrumokból) való meghatározásává redukálódik. A problémát azonban nehezíti, hogy egyrészt a különböző (tömbi, felületi) gerjesztésekhez tartozó energiaveszteségi eloszlások, illetve az ezekhez kapcsolódó többszörös gerjesztési statisztikák eltérő képet mutatnak, másrészt hogy a mért spektrumban a különböző rugalmatlan események, illetve a többszörös gerjesztések eredménye keveredve jelenik meg. A feladat tehát a mért spektrumban keveredve megjelenő többszörös és különböző típusú (tömbi,

felületi) gerjesztésekhez tartozó energiavesztési eloszlások szétválasztása, azaz a mért spektrum dekomponálása.

Az egyszerűen rugalmatlanul szóródott elektronok járulékának kísérleti REELS spektrumból való meghatározására az első igazán effektív algoritmust Tougaard és Chorkendorff szolgáltatotta [65,76] (a továbbiakban TCh algoritmus), az alábbi feltételezések mellett: (1) a tömbi és a felületi veszteségi járulékok nem szétválasztható, így azt a fenti modell egyben kezeli, azaz a TCh algoritmus eredményében nincs elkülönítve az egyszeres tömbi és az egyszeres felületi gerjesztések járuléka; (2) a mintát homogén szórási tulajdonságúnak tekintik, illetve az elektronok mintán belül befutott úthossz-eloszlására a Tofterup által a Boltzmann-féle transzport egyenlet úgynevezett  $P_1$  közelítésben (a rugalmas hatáskeresztmetszet Legendre polinomok szerinti sorfejtésében csak az első rendű tag van figyelembe véve) történő megoldásából származtatott közelítést használták [93, 94], miszerint

$$Q_{p1}(s) = L^{-1} \exp(-s / L) \quad (64)$$

ahol  $s$  az elektron által a mintában befutott út,  $L$  az úgynevezett csillapodási hossz (attenuation length), amelyre a  $L \approx 2\lambda_{tr}$  közelítést használták, ahol a  $\lambda_{tr}$  az (8. b.) képlettel definiált transzport szabad úthossz. Az egyszerűen rugalmatlanul szóródott elektronok járuléka a fenti közelítések mellett Tougaard és Chorkendorff az alábbi egyszerű formulát származtatta [65,76]

$$\frac{\lambda_{inel}L}{L + \lambda_{inel}} K(E_0, E_0 - E) = \frac{1}{c} \left[ j_L(E) - \int_E^{E_0} \frac{\lambda_{inel}L}{L + \lambda_{inel}} K(E_0, E' - E) j_L(E') dE' \right] \quad (65)$$

ahol  $E_0$  az elektron kezdeti energiája,  $T=E_0-E$  az energiavesztés,  $j_L(E)$  a mért spektrum veszteségi része,  $c$  a rugalmas csúcs területe és  $K(E_0, E_0-E)$  a differenciális rugalmatlan szórási hatáskeresztmetszet, melyet a 2. 2. 2. 1. fejezetben használt jelölésekkel, az alábbi alakban írhatunk [74]

$$\kappa W(T) = \frac{\lambda_{inel}L}{\lambda_{inel} + L} W_B(T) = y_L(T) - \frac{\lambda_{inel}L}{\lambda_{inel} + L} \int_0^\infty W_B(T') y_L(T - T') dT' \quad (66)$$

ahol figyelembe vettük, hogy  $\lambda_{inel}W_B = w_B$  ( $W_B$  a differenciális rugalmatlan szórási hatáskeresztmetszet, elhanyagolva a felületi gerjesztéseket), valamint a 2.2.2.1. fejezetben definiált veszteségi spektrum  $y_L(T) = j_L(T)/c$ , továbbá az alábbiak következtében  $\kappa = L/(\lambda_{inel} + L)$ . Az 1. feltevés tulajdonképpen azt jelenti, hogy a modell nem veszi figyelembe, hogy felületi gerjesztés is lehetséges (ezért az eredményül kapott  $W_B(E_0, T) \sim K(E_0, T)$  a kétszeri felületmetszés (befelé és kifelé) következtében fellépő felületi veszteséget szenvedett elektronok járulékát is tartalmazni fogja), pontosabban elhanyagolja a többszörös felületi és tömbi gerjesztéseket leíró statisztikában fellépő különbségeket. A 2. feltevés pedig azt jelenti, hogy a szilárd minta felületéről visszaszóródó elektronok úthosszeloszlása exponenciális eloszlást követ, melyet az (51) képletbe helyettesítve valamint felhasználva az (50) formulát, az alábbi egyszerű kifejezést kapjuk az elektronok rugalmatlan ütközési statisztikájára

$$A_{nB} = \int_0^{\infty} ds Q_{P1}(s) P_{nB}(s) = \int_0^{\infty} ds \left\{ \frac{1}{L} \exp(s/L) \exp(s/\lambda_{inel}) \left( \frac{s}{\lambda_{inel}} \right)^{nB} \frac{1}{n_B!} \right\} = \frac{1}{L \lambda_{inel}^{nB} n_B!}$$

$$\int_0^{\infty} ds \left\{ \exp\left( -s \frac{L + \lambda_{inel}}{L \lambda_{inel}} \right) s^{nB} \right\} = \frac{1}{L \lambda_{inel}^{nB} n_B!} \frac{n_B!}{\left( \frac{L + \lambda_{inel}}{L \lambda_{inel}} \right)^{nB+1}} = \left( \frac{\lambda_{inel}}{L + \lambda_{inel}} \right) \left( \frac{L}{L + \lambda_{inel}} \right)^{nB} \quad (67)$$

ahol kihasználtuk, hogy

$$\int_0^{\infty} x^n \exp(-ax) dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (68)$$

ha  $n$  nem negatív egész szám és  $a$  nagyobb, mint nulla. A (67) formulából látszik, hogy az elektronok úthosszeloszlására a fenti exponenciális közelítést használva az (52) formulával definiált normált parciális intenzitások hatványsort követnek.

$$\alpha_{nB}^{P1} = \frac{A_{nB}^{P1}}{A_{nB=0}^{P1}} = \left( \frac{L}{L + \lambda_{inel}} \right)^{nB} = \kappa^{nB} \quad (69)$$

ahol  $\kappa = L/(L + \lambda_{inel})$ . Az előző fejezet alapján azonban nyilvánvaló, hogy a szilárd minta felületéről visszaszóródott elektronok úthosszának eloszlását az elektronok rugalmas szóródása nagymértékben befolyásolja, így mind az elektronok úthosszeloszlása, mind a rugalmatlan ütközési statisztika erősen függ az elektron energiájától és a mérési geometriától, ahogyan azt az előző fejezetben láttunk. A fentiek alapján tehát elmondható, hogy habár a TCh algoritmus egyszerűsége miatt elterjedten használatos a rugalmatlan szórás hatáskeresztmetszet kísérleti REELS spektrumokból történő meghatározására, az a legtöbb esetben pontatlan eredményekre vezet. A TCh algoritmust Werner [95] pontosította. Az általa megadott eljárás már nem feltételezi az elektronok mintán belül befutott úthosszeloszlásának exponenciális voltát. Ha a (48) képlettel megadott veszteségi spektrumot olyan közelítésben írjuk fel, amelyben azt feltételezzük, hogy az elektron csak egyféle rugalmatlan eseményben vehet részt, azaz elhanyagoljuk a felületi veszteségeket, ahogyan ezt a TCh algoritmus is teszi, akkor a modell veszteségi spektrum az alábbi alakban írható fel

$$y_L(T) = \sum_{nB=1}^N \alpha_{nB} (w_B(T))^{(nB-1)} \quad (70)$$

ahol az  $(nB-1)$  a  $w_B$  keresett, egyre normált eloszlás  $nB-1$  szeres önkonvolúcióját jelöli, amely művelet Laplace térbe transzformálva a (70) formulát egyszerű  $nB$  szeres hatvánnyá redukálódik, azaz

$$\tilde{y}_L(s) = \sum_{nB=1}^N \alpha_{nB} [\tilde{w}_B(s)]^{nB} = \alpha_1 \tilde{w}_B(s) + \alpha_2 [\tilde{w}_B(s)]^2 + \dots + \alpha_N [\tilde{w}_B(s)]^N \quad (71)$$

Ezek után a keresett  $\tilde{w}_B(s)$  eloszlás első közelítésben a  $\tilde{w}_B^1(s) = \tilde{y}_L(s)/\alpha_1$  alakban írható fel, amelyet a (71) képletben felhasználva juthatunk a  $\tilde{w}_B(s)$  eloszlás másodrendű közelítéséhez,  $\tilde{w}_B^2(s) = \tilde{y}_L(s)/\alpha_1 - \alpha_2/\alpha_1^3 \tilde{y}_L^2$  és így tovább, vagy általánosan felírva

$$\tilde{w}_B(s) = \sum_{nB=1}^N u_{nB} [\tilde{y}_L(s)]^{nB} \quad (72)$$

ahol az  $u_{nB}$  együtthatók az elektronok ütközési statisztikájából számolhatóak [95,96]. Az első néhány tagra ezek:  $u_1=1/\alpha_1$ ,  $u_2=-\alpha_2/\alpha_1^3$ ,  $u_3=(2\alpha_2^2-\alpha_1\alpha_3)\alpha_1^5$ ,  $u_4=(5\alpha_1\alpha_2\alpha_3-\alpha_1^2\alpha_4-5\alpha_2^3)/\alpha_1^7$ .... A (72) formulát visszatranszformálva az energia térbe az alábbi kifejezést kapjuk

$$w_B(T) = \sum_{nB=1}^N u_{nB} [y_L(T)]^{(nB-1)} \quad (73)$$

ahol az  $(nB-1)$  jelölés a veszteségi spektrum  $nB-1$  szerez önkonvolúcióját jelöli.

Meg kell jegyezni, hogy a (73) formulában szereplő  $N$  értéket elegendően nagyoknak kell választani a megfelelő konvergencia eléréséhez ( $N=5-7$ , hogy a 100 eV-os veszteségi tartományban konvergáljon az eredmény) azonban az  $u_{nB}$  együtthatók számolása az  $nB$  magasabb értékeire már egyre nehezebb. Ez a probléma közelítőleg megoldható, ha a keresett egyszeres szórás járulékot a Padé-közelítés segítségével írjuk fel [62]. Ekkor a Laplace térben maradván (72) helyett az alábbi közelítő formulát írhatjuk

$$\tilde{w}_B(s) \cong \frac{\sum_{nB=1}^N a_{nB} [\tilde{y}_L(s)]^{nB}}{1 + \sum_{nB=1}^M b_{nB} [\tilde{y}_L(s)]^{nB}} \quad (74)$$

ahol az  $a_{nB}$  és  $b_{nB}$  Padé-együtthatók az  $u_{nB}$  együtthatók segítségével könnyedén számolhatóak [97]. A (74) egyenlet mindkét oldalát szorozva a jobb oldali nevezővel, majd visszatranszformálva az energiaterbe a TCh algoritmushoz hasonló másodrendű Volterra-féle integrálegyenlethez jutunk.

$$w_B(T) \cong \sum_{nB=1}^N a_{nB} y_L(T)^{(nB-1)} - \sum_{nB=1}^M b_{nB} w_B(T') \otimes y_L(T-T')^{(nB-1)} \quad (75)$$

ahol az  $(nB-1)$  jelölés a veszteségi spektrum  $nB-1$  szerez önkonvolúcióját jelöli. Önmagában az egyszeres szórás járulék ilyen alakban való felírása még nem jelentene gyorsabb konvergenciát, hiszen itt is szükségünk van az  $u_{nB}$  együtthatókra az  $a_{nB}$  és  $b_{nB}$  Padé-együtthatók számolásához, azonban a (73) kifejezéssel ellentétben itt a kellő konvergencia eléréséhez elegendő ismerni az első két Padé-együtthatót, azaz a  $M=N=2$  másodrendű Padé közelítés már kellően pontos eredményt ad akár a 150 eV-os veszteségi tartományban is. Ugyanakkor meg kell jegyezni, hogy amíg a (73) kifejezés a probléma pontos megoldását, addig a (75) csak annak közelítő megoldását szolgáltatja, azaz a (75) formula soha nem ad tökéletesen pontos eredményt.

A (75) egyenletbe az első rendű Padé-közelítésnek ( $N=M=1$ ) megfelelő  $a_1=1/\alpha_1$  és  $b_1=\alpha_2/\alpha_1^2$  kifejezéseket behelyettesítve, valamint a jobb oldalon szereplő konvolúciós integrál alakban felírva a (65, 66) TCh algoritmussal teljesen megegyező alakhoz jutunk [62], ha kihasználjuk, a TCh algoritmusnak az elektronok úthosszeloszlására tett közelítése mellett előálló (67, 69) formulákat.

$$w_B(T) \cong \frac{1}{\alpha_1} y_L(T) - \frac{\alpha_2}{\alpha_1^2} \int_0^T w_B(T') y_L(T-T') dT' \quad (76)$$

$$\kappa w_B(T) \cong y_L(T) - \kappa \int_0^T w_B(T') y_L(T-T') dT' = y_L(T) - \kappa \lambda_{inel} \int_0^T W_B(T') y_L(T-T') dT' \quad (77)$$

Itt kell megjegyezni, hogy ha a keresett egyszeres szórási járulékra, illetve a veszteségi spektrumra, nem a Padé-féle közelítést, hanem a pontos (70) kifejezést használjuk akkor annak mindkét oldalát  $\alpha_2/\alpha_1 w_B(T)$ -vel konvolválva, majd az így kapott egyenletet kivonva a (70) egyenletből, az alábbi kifejezéshez jutunk [74]

$$y_L(T) - \frac{\alpha_2}{\alpha_1} w_B(T') \otimes y_L(T-T') = \alpha_1 w_B(T) + \sum_{nB=3}^{\infty} \left( \alpha_{nB} - \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \alpha_{nB-1} \right) w_B(T)^{(nB-1)} \quad (78)$$

amelyben a baloldali utolsó tag eltűnik, ha az elektronok úthosszeloszlására a TCh algoritmus származtatásánál is használt [65] közelítést (64), illetve az abból következő (67, 69) formulák eredményeit felhasználjuk, mivel (69) szerint ekkor  $\alpha_{nB} = \kappa^{nB}$  és így az alábbi formulához jutunk

$$y_L(T) - \kappa w_B(T') \otimes y_L(T-T') = \kappa w_B(T) \quad (79)$$

ahová beírva (69) kifejezésben kapott  $\kappa = L/(L + \lambda_{inel})$ , valamint felhasználva, hogy  $w_B = \lambda_{inel} W_B$  könnyedén a (65, 66) ekvivalens kifejezésekkel megadott TCh-féle algoritmushoz jutunk (itt a (65, 66) képletektől eltérően a konvolúciós integrál helyett, a ' $\otimes$ ' jelölést használom a konvolúcióra).

A fentiek alapján tehát elmondható, hogy a kísérleti REELS spektrumból az egyszeresen rugalmatlanul szóródott elektronok járulékanak a meghatározására alkalmas, a (73, 75) kifejezésekkel megadott eljárások az elektronok úthossz-eloszlására a Tougaard és Chorkendorff által használt közelítés mellett a TCh algoritmussal egyező formulába mennek át. Továbbá a (73, 75) kifejezéseket úgy származtattuk, hogy az elektronok mintán belül befutott úthossz-eloszlására, illetve rugalmatlan ütközési statisztikájára semmiféle megkötést nem tettünk, ami azt jelenti, hogy ezek a módszerek tetszőleges ütközési statisztika mellett képesek a kísérleti REELS spektrumból az egyszeresen rugalmatlanul szóródott elektronok járulékanak a meghatározására. Ezzel a Tougaard és Chorkendorff [65] által a (65) kifejezés levezetésénél használt közelítések közül az elektronok úthossz-eloszlására vonatkozó (64) egyenlettel megadott közelítésből eredő hibák elkerülhetőek ugyan, de a fenti két pontosabb eljárás sem veszi figyelembe, hogy a kísérleti veszteségi spektrumban két teljesen különböző energiaveszteségi eloszlást eredményező rugalmatlan esemény, a tömbi és a felületi gerjesztések járuléka keveredik, amelyek többszöri bekövetkezésének valószínűsége ráadásul még eltérő statisztikai képet is mutat. A kísérleti REELS spektrumból az egyszer felületi gerjesztésben részt vett elektronok járulékanak a meghatározására Werner [44] fejlesztett ki egy módszert, amely a 2.2.2.1. fejezetben tárgyalt parciális intenzitások analízisére épül. A módszer lényege, hogy továbbra is független eseményeknek tekintve a tömbi és a felületi, illetve az egymás utáni gerjesztéseket, továbbá ismertnek feltételezve azt az eloszlást, amely megadja, hogy az elektron, egyszer tömbi gerjesztésben részt véve, milyen valószínűséggel veszít adott energiát, azaz a  $w_B = \lambda_{inel} W_B$  eloszlást (ahol a  $W_B$  a DIIMFP), valamint ugyancsak ismertnek feltételezve a tömbi gerjesztésekhez tartozó rugalmatlan ütközési statisztikát, akkor egy a későbbiekben ismertetendő spektrumdekompozíciós eljárással a tömbi gerjesztések

jároléka eltávolítható a kísérleti spektrumból. Így a dekonvolúciós eljárás eredménye egy olyan spektrum, amelyben már csak egyfajta gerjesztés, a felületi veszteségek, illetve a többszörös felületi veszteségek járuléka szerepel, ezért a (73) formula tökéletesen alkalmazható az egyszeresen felületi gerjesztésben részt vett elektronok energiaveszteségi eloszlásának a meghatározására, ha ismerjük a többszörös felületi gerjesztéseket leíró statisztikát, azaz a felületi parciális intenzitásokat, amelyek a SEP értékéből számolhatók. Továbbá, ha az egymást követő felületi parciális intenzitásokra az (53) formulával megadott feltételt tesszük, azaz hogy azok Poisson-eloszlást követnek, akkor a (73) kifejezésben szereplő, jelen esetben a felületi gerjesztésre vonatkozó  $u_{nS}$  együtthatókra az alábbi egyenletet írhatjuk fel [44]

$$u_{nS} = \frac{1}{\mu_S(E, \alpha_i, \alpha_o)} \frac{(-1)^{nS+1}}{n_S} \quad (80)$$

ahol  $\mu_S(E, \alpha_i, \alpha_o)$  a befelé ( $\alpha_i$  felületmetszési szöggel) és kifelé ( $\alpha_o$  felületmetszési szöggel) menő  $E$  energiájú elektronra vonatkozó felületi gerjesztési valószínűségek összege. A SEP értéke a (80) egyenletben csak szorzótényezőként jelenik meg ezért  $\mu_S(E, \alpha_i, \alpha_o)=1$  feltétellel élve az eredményt abszolút egységekben kapjuk, azaz a veszteségi spektrumból eredményül kapott, egyszeres felületi gerjesztésben részt vett elektronok energiaveszteség szerinti eloszlásának az energiaveszteség szerinti integrálja pontosan egyenlő lesz a SEP értékével. Így tehát a teljes (befelé+kifelé) felületi gerjesztési valószínűség is meghatározható a kísérleti spektrumból [50]. A módszer igazi hátránya, hogy csak akkor alkalmazható, ha ismerjük a tömbi gerjesztésekre vonatkozó  $w_B = \lambda_{inel} W_B$  eloszlást, ami valójában a DIIMFP ismeretének szükségességét jelenti.

Az eddig bemutatott összes eljárás úgy közelítette a mért veszteségi spektrumot, mintha az egyfajta rugalmatlan esemény többszörös független bekövetkezéseként állt volna elő, minek következtében a veszteségi spektrum Laplace (vagy akár Fourier) térben egyváltozós (ahol a változó a keresett eloszlás) hatványsor alakjában írható fel (lásd (71) kifejezés), így egyetlen mért spektrumból az ütközési statisztika ismeretében a keresett eloszlás meghatározható. Ha viszont figyelembe vesszük, hogy felületi gerjesztés is lehetséges, akkor a probléma összetettebbé válik. Amennyiben azt feltételezzük, hogy az egyszeres felületi gerjesztésben részt vett elektronok energiaveszteség szerinti eloszlása azonos a bejövő és a kimenő elektronokra, valamint az eddigiekben használt feltevéseket megtartjuk, miszerint a tömbi és felületi, valamint a többszörös gerjesztési folyamatok független események, a veszteségi spektrumra vonatkozó (48) kifejezés az alábbi alakot veszi fel

$$y_L(T) = \sum_{nB=0}^{\infty} \sum_{nS=0}^{\infty} \alpha_{nB, nS} w_B^{(nB-1)}(T') \otimes w_S^{(nS-1)}(T-T') \quad (81)$$

amelyben az  $\alpha_{nB, nS}$  a tömbi gerjesztésben  $n_B$  és felületi gerjesztésben  $n_S$  számú részvétel után detektált elektronokhoz tartozó parciális intenzitás (ezeket most ismertnek tételezzük fel), a ' $\otimes$ ' jelölés a konvolúciót,  $^{(n-1)}$  az adott típusú (tömbi vagy felületi) egyszeres gerjesztéshez tartozó energiaveszteség szerinti egyre normált eloszlás  $(n-1)$ -szeres önkonvolváltját jelöli. Látható, hogy két ismeretlen szerepel az egyenletben, ezért egyetlen veszteségi függvény nem elegendő az ismeretlen eloszlások származtatásához. Figyelembe véve, hogy valójában  $w_B(T)$  az egyre normált DIIMFP, valamint  $w_S(T)$  az egyre normált DSEP, továbbá, hogy habár mind a DIIMFP, mind a DSEP az elektron energiájának a függvénye, de közepes és nagy energiájú

elektronok esetén, nem túl nagy energiakülönbségeket nézve ezen eloszlások alakja, azaz az egyre normált energiaveszteségi eloszlások jó közelítéssel azonosnak tekinthetőek, az alábbi két modellspektrumot írhatjuk fel [74,98]

$$\begin{aligned} y_{L1}(T) &= \sum_{nB=0}^{\infty} \sum_{nS=0}^{\infty} \alpha_{nB,nS} w_B^{(nB-1)}(T') \otimes w_S^{(nS-1)}(T-T') \\ y_{L2}(T) &= \sum_{nB=0}^{\infty} \sum_{nS=0}^{\infty} \beta_{nB,nS} w_B^{(nB-1)}(T') \otimes w_S^{(nS-1)}(T-T') \end{aligned} \quad (82)$$

A két egyenletet nézve egyrészt látható, hogy azt feltételezzük, hogy két különböző kísérleti veszteségi spektrum áll a rendelkezésünkre, amelyekre jó közelítéssel igaz, hogy az egyszeres tömbi és felületi gerjesztések alakja azonos a két spektrumban, másrészt a két egyenlet csak akkor ad különböző modellveszteségi spektrumot, ha az egyik, illetve másik spektrumhoz tartozó vegyes ütközési statisztikák ( $\alpha_{nB,nS}$ ,  $\beta_{nB,nS}$ ) különbözőek. Ahhoz, hogy a két egyenlet kellő biztonsággal tudjuk megoldani, a két spektrum mérési körülményeit úgy kell megválasztani, hogy az ütközési statisztikák kellőképpen különbözőek legyenek, ugyanakkor a normált DIIMFP és DSEP alakja jó közelítéssel azonos legyen. Az előző fejezetben láttuk, hogy a mintán belüli ütközési statisztika nagymértékben függ az elektron energiájától, illetve a mérési geometriától, így a tömbi parciális intenzitások kellően megváltoznak a geometria, az elektronok kezdeti energiájának vagy mindekét körülmény együttes megváltozásának következtében. Mivel a felületi parciális intenzitások a SEP értékéből számolhatóak és a SEP aktuális értéke, ahogyan azt a Li és a Tung-féle modellnél is láttuk, ugyancsak erősen függ ezen tényezőktől, azt mondhatjuk, hogy a két spektrumot kellően eltérő energián vagy kísérleti geometriában kell mérni ahhoz, hogy kellően különböző vegyes ütközési statisztikát, így kellően különböző két egyenletet kapjunk. Azonban mivel a fenti tényezők befolyással lehetnek a DIIMFP, vagy a DSEP, illetve mindkét eloszlás egyre normált alakjára is, ezért nem lehet túl nagy különbség sem a mérési geometriában sem az elektronok kezdeti energiájában. A problémát az is nehezíti, hogy a tetszőleges geometriában való mérésnek általában mérés technikai korlátai vannak, noha ebben az esetben legalább a DIIMFP biztosan nem változna, mivel az független a mérési geometriától, ezért a legkézenfekvőbb megoldásnak az elektronok kezdeti energiájának a variálása tűnik. Werner azt javasolta számos eset vizsgálata után, hogy a legtöbb anyag esetén az elektronok kezdeti energiáját illetően az 1000 eV és 3000-4000 eV kombináció megfelel a fenti kritériumoknak [74]. Hasonlóan, ahogyan egyváltozós esetben, azaz ahogyan a (71) kifejezésből eljutottunk a (73) egyenlethez, a (82) egyenletekből formálisan az egyre normált területű DIIMFP, azaz a  $w_B(T)$  eloszlás, illetve az egyre normált DSEP, azaz a  $w_S(T)$  eloszlás az [74,98] alábbi alakban adható meg

$$\begin{aligned} w_B(T) &= \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} u_{p,q}^B y_{L1}^{(p-1)}(T') \otimes y_{L2}^{(q-1)}(T-T') \\ w_S(T) &= \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} u_{p,q}^S y_{L1}^{(p-1)}(T') \otimes y_{L2}^{(q-1)}(T-T') \end{aligned} \quad (83)$$

ahol,  $^{(n-1)}$  jelölés a megfelelő kísérleti veszteségi spektrum (n-1)-szeres önkonvolúcióját, a  $\otimes$  szimbólum az adott eloszlások keresztkonvolúcióját jeleneti. Az  $u_{p,q}^B$  és  $u_{p,q}^S$  együtthatók

értékei jelen esetben is a tömbi és a felületi parciális intenzitások függvényei, azonban ezen mátrixelemek számolása már meglehetősen komplex és hosszadalmas feladat, így ezen számolások részleteit itt nem mutatom be, de a szükséges információk megtalálhatóak az irodalomban [74,98]. A (83) kifejezésekben  $u_{0,0}^B = u_{0,0}^S = 0$ , mivel ez a tisztán rugalmas ütközésekben részt vett elektronokhoz tartozó együttható lenne, de ez nem szerepel a kísérleti veszteségi spektrumban, valamint az  $(n-1)$ -edik önkonvolváltja az adott eloszlásnak elhagyandó, ha  $n=0$  és magát az eloszlást jelenti amennyiben  $n=1$ . A (83) kifejezésben szereplő együttható mátrixelemeinek számolása röviden a következőképpen történik: (i) az  $u_{0,1}$  és  $u_{1,0}$  indexű együtthatók értékei egyszerűen számolhatók tömbi és felületi esetben is a két spektrumra vonatkozó  $\alpha_{nB,nS}$ , valamint a  $\beta_{nB,nS}$  vegyes parciális intenzitásokból; (ii) A magasabb rendű mátrixelemeket meghatározó egyenlet az alábbi alakban írható fel [74,98]

$$0 = \sum_{p=0}^{nS+nB-1} \sum_{q=0}^p u_{q,p-q} \gamma_{q,p-q,nB,nS} + \sum_{p=0}^{nB+nS} u_{p,nS+nB-p} \gamma_{p,nS+nB-p,nB,nS} \quad (84)$$

ahol a  $\gamma_{p,q,nB,nS}$  tenzor elemei az  $\alpha_{nB,nS}$ , valamint a  $\beta_{nB,nS}$  vegyes parciális intenzitásokból számolhatóak egy rekurzív algoritmus segítségével (lásd [74,98]); (iii) A (84) kifejezésben szereplő első tag egy  $(n_B+n_S+1)$  dimenziós vektor, mely az  $u_{p<nB,q<nS}$  együtthatókat tartalmazza, amelyek értékei az algoritmus előző lépései következtében már ismertek. A (84) képlet második tagja, egy a fenti vektorral megegyező dimenziójú négyzetmátrix az aktuális lépésben ismeretlen  $(u_{0,nB+nS}, u_{1,nB+nS-1}, \dots, u_{nB+nS,0})$  vektor szorzatának az eredménye. Ebből következően, az algoritmus minden lépésében egy  $(n_B+n_S+1)$  egyenletből álló lineáris egyenletrendszer kell megoldani, amihez egyben az egyenletrendszerben szereplő  $\gamma_{p,q,nB,nS}$  együtthatókat is meg kell meghatározni. A (83) kifejezéssel a benne szereplő együtthatók  $p+q=n_{\max} \leq 7$  értékei mellett, a keresett  $w_B(T)$  és  $w_S(T)$  eloszlások a 100 eV-os veszteségi tartományban már kellő konvergenciával meghatározhatóak. Az ennél nagyobb  $n_{\max}$  értékek esetén, azaz magasabb rendű közelítés esetén a fenti  $u_{p,q}$  mátrixelemek meghatározásához nélkülözhetetlen  $\gamma_{p,q,nB,nS}$  tenzor elemek számolásához szükséges CPU idő rohamosan növekszik ( $n_{\max}=11$  esetén ez már akár néhány hetet is igénybe vehet). A fenti algoritmusra a továbbiakban, mint W-algoritmusra fogok hivatkozni.

Az egyváltozós esethez hasonlóan itt is van lehetőség a gyorsabb konvergencia elérésére a Padé-közelítés használatával, amelyre vonatkozó elmélet és a hozzá kapcsolódó eredmények megtalálhatóak az irodalomban [99], azonban ahogy azt az egyváltozós esetben már említettem, a veszteségi spektrum Padé-féle közelítése, noha gyorsabban konvergáló eredményhez vezet (az eredmény  $n_{\max}=2-3$  mellett már jól közelíti a W-algoritmussal  $n_{\max}=7$  érték esetén kapott eredményt), a közelítés miatt azonban soha nem ad pontos megoldást a problémára. Tapasztalataim szerint, kvantitatív és spektrumszimulációs célokra a valamivel bonyolultabb és nagyobb számolási igényű fentebb ismertetett eljárás a megfelelő, mivel az legalább matematikailag pontos megoldását nyújtja a problémának a Padé-közelítésre épülő eljárással szemben.

A Tougaard Chorkendorff algoritmust kivéve az eddig bemutatott összes eljárás a parciális intenzitások, vagy ami ezzel ekvivalens, az elektronok rugalmatlan ütközési statisztikájának ismeretét feltételezi, ami a korábban bemutatott Monte Carlo szimulációs eljárással könnyedén számolható. Habár az egyszerűen rugalmatlanul szóródott elektronok energiaveszteségi eloszlásának a kísérleti spektrumokból történő meghatározására alkalmas fentebb bemutatott valamennyi eljárást használtam a munkám során, most csak a legpontosabb és ugyanakkor a legösszetettebb számolási igényű, imént ismertetett W-algoritmussal *Fe* és *Ge* mintára kapott eredményeimet ismertetem. A számolásaimhoz *Fe* és *Ge* minta esetén is két azonos geometriai elrendezés mellett (a bejövő elektronnyaláb és a

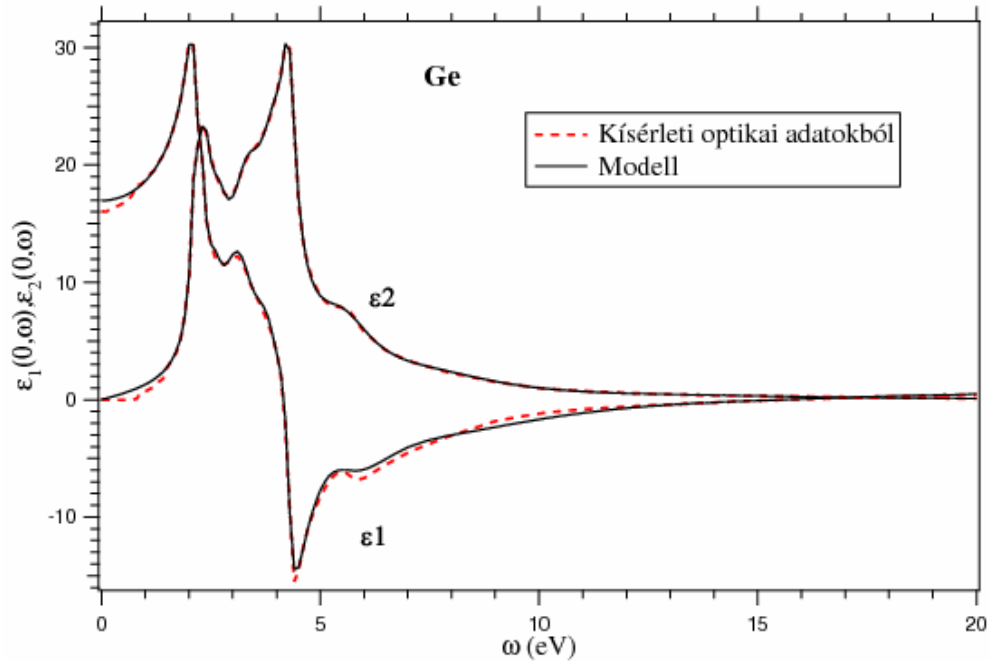
felületi merőlegessel egymással  $\alpha=50^\circ$ -os szöget zárt be, míg az elektronok a felületi merőlegessel azonos irányban lettek detektálva), de különböző elektron energián ( $E_1=1200\text{ eV}$  és  $E_2=4000\text{ eV}$ ) mért kísérleti REELS spektrumot, illetve annak veszteségi részét használtam.

A számolás részletei: az  $\alpha_{nB,nS}$ , valamint a  $\beta_{nB,nS}$  vegyes parciális intenzitásokat a fentebb ismertetett kvázi rugalmas Monte Carlo szimulációval az elektronokra számolt úthossz-eloszlásokból az (50, 51, 52) formulák segítségével meghatározott tömbi rugalmatlan ütközési statisztikából, illetve a (30,31,32,33) kifejezésekkel a Tung-féle modellel számolt SEP értékből az (53,54) képletekkel számolt felületi parciális intenzitásokból határoztam meg. Felhasználva az így kapott vegyes parciális intenzitásokat a (83) kifejezésekben szereplő tömbi  $u_{p,q}^B$  és felületi  $u_{p,q}^S$  együttható mátrix elemeit a W-algoritmusnak megfelelően számoltam, majd a (83) egyenleteket megoldva a kísérleti spektrumokból meghatároztam az egyre normált területű DIIMFP-nek megfelelő  $w_B(T)$  eloszlást, illetve az egyre normált DSEP-nek megfelelő  $w_S(T)$  eloszlást. A kísérleti spektrumokból, így származtatott eredményeket az optikai adatok felhasználásával, a Tung-féle elmélet segítségével kapott eredményeimmel hasonlítottam össze. Mivel *Ge* esetén a (26,27) modell dielektromos függvényben szereplő paraméterek nem álltak rendelkezésre, aminek oka a *Ge* kísérleti optikai adatainak ( $n(\omega)$ ,  $k(\omega)$ ) hiányos volta, mivel ezen adatok a Palik-féle táblázatban [16] csak a 0-9 eV-os energiaveszteségi tartományban találhatóak meg. A 9-26 eV-os energiaveszteségi tartományban L. Marton [100] kísérleti optikai adatait használtam, míg a 26-20000 eV-os energiaveszteségi tartományban a szükséges optikai adatokat az atomi formatényezőök és a komplex törésmutató között fennálló alábbi kifejezés segítségével határoztam meg, az atomi formatényezőket ( $f_1, f_2$ ) a Henke-féle táblázatból véve [101].

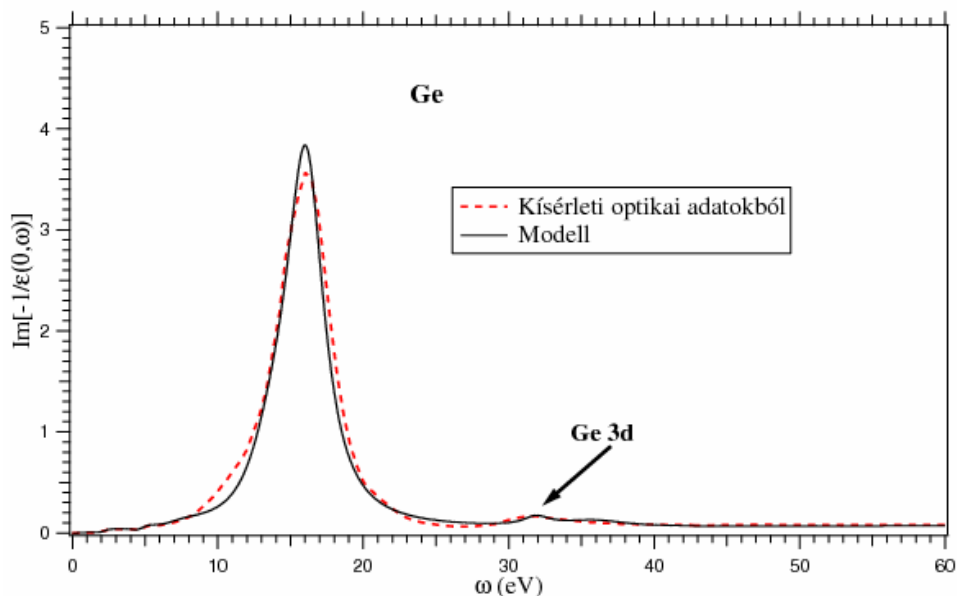
$$n = n + ik = 1 - \frac{r_0}{2\pi} \lambda^2 n_a (f_1 + if_2) \quad (85)$$

ahol  $r_0$  a klasszikus elektronsugár,  $n_a$  pedig az adott minta atomsűrűsége. Az így nyert optikai adatokból a komplex dielektromos függvény valós és képzetes részét, valamint az optikai esetre vonatkozó energiaveszteségi függvényt a (10,11,12) kifejezésekkel számoltam. A (26,27) formulákban szereplő paraméterek értékét a komplex modell dielektromos függvény képzetes részének (27) a kísérleti optikai adatokból számolt képzetes részhez való illesztésével határoztam meg a  $q=0$  optikai határesetben. A (26,27) kifejezések, illetve a fenti módon meghatározott paraméterek segítségével nyert modell dielektromos függvény jóságát az úgynevezett  $f$ -összeg szabály (Thomas–Reiche–Kuhn sum rule [102]), valamint a  $ps$ -összeg szabály (perfect-screening sum rule[103]) teljesülésével teszteltem. A *Ge* modell dielektromos függvényére így származtatott paramétereket a [32] referenciában publikáltam.

Eredmények: (i) A fent leírtak szerint meghatároztam a *Ge* modell dielektromos függvényét, melynek valós és képzetes része, valamint az ezek segítségével számolt optikai energiaveszteségi függvény a 26. és 27. ábrán láthatóak. Megfigyelhető, hogy a veszteségi függvényben domináns a kollektív gerjesztések (plazmongerjesztések) járuléka, de megfigyelhető az atomi ionizációra jellemző szerkezet is (*Ge 3d*);

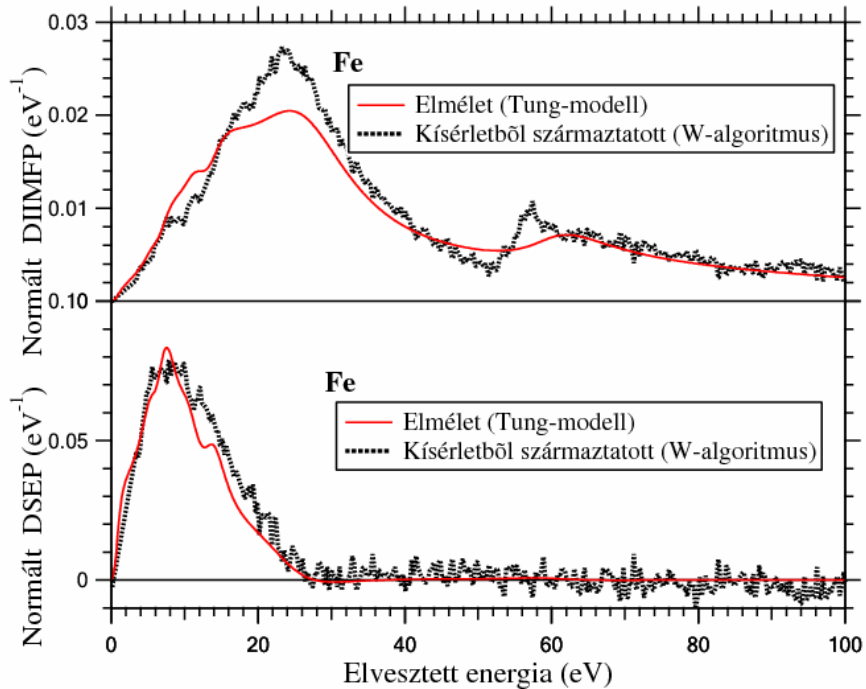


**26. ábra:** Ge dielektromos függvényének valós és képzetes része a kísérleti optikai adatokból számolva, illetve ezekre a (26) kifejezésnek a képzetes részhez ( $\epsilon_2$ ) történő illesztésével származtatott eredmények.



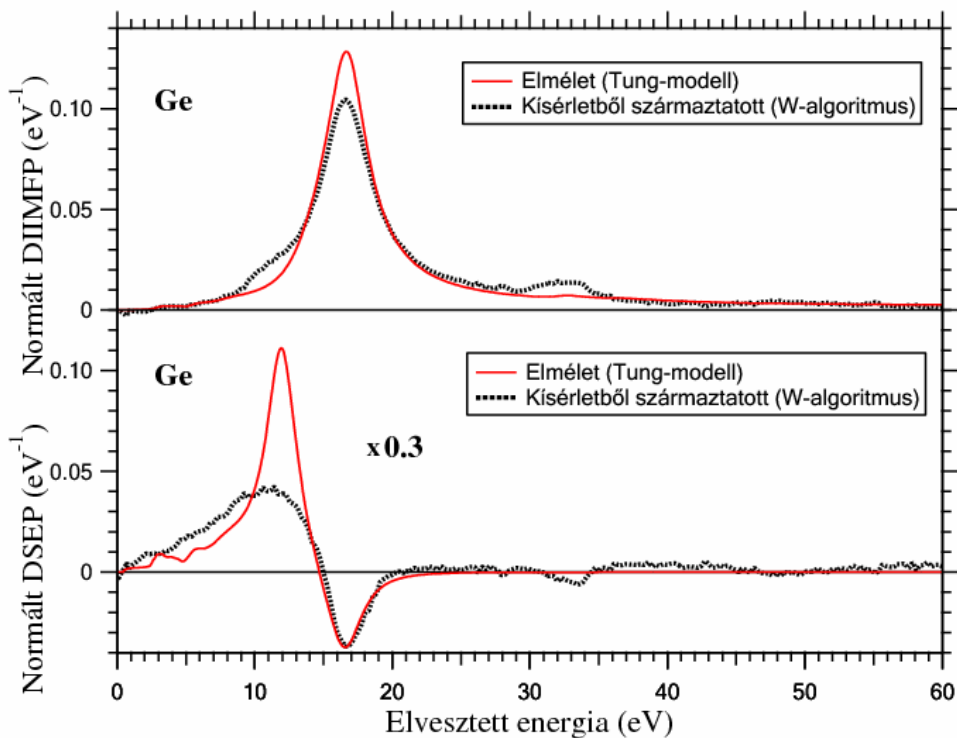
**27. ábra:** A Ge komplex dielektromos függvényének valós és képzetes részére kapott, 26. ábrán bemutatott kísérleti és a származtatott modell adatokkal számolt optikai energiavesztési függvény (ELF).

(ii) A 28. és 29. ábrán *Fe* és *Ge* kísérleti REELS spektrumokból a W-algoritmussal általam számolt normált DIIMFP, azaz a  $w_B(T)$  eloszlás, illetve az egyre normált DSEP, azaz  $w_S(T)$  eloszlás látható összehasonlítva az optikai adatokból a Tung-modell segítségével számolt eredményeimmel. *Fe* minta esetén a két számolás eredménye mind tömbi mind felületi esetben jó egyezésben van. A kísérletből származtatott tömbi energiavesztési eloszlásban szépen látszik a *Fe*  $3p_{1/2}$  ( $E=52,7$  eV) héj ionizációjának tulajdonítható éles veszteségi szerkezet, melyet a dielektromos modell csak nehezen és pontatlanul képes leírni, mivel ezen energiavesztések már nem kollektív gerjesztésekből származnak.



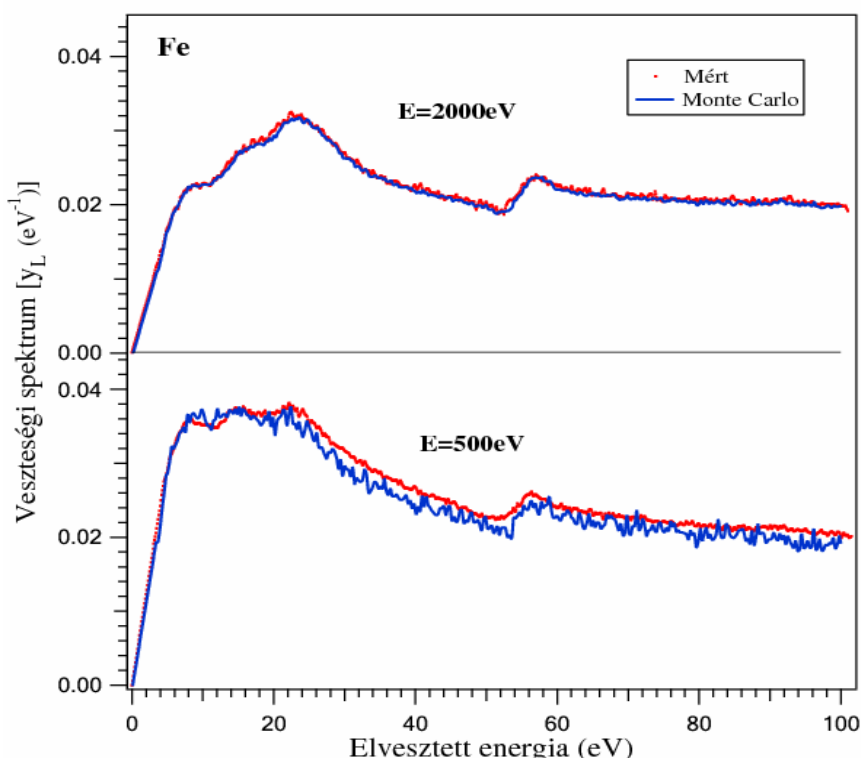
**28. ábra:** A Tung-modell segítségével optikai adatokból számolt egyre normált területű DIIMFP és DSEP összehasonlítása a kísérletileg mért,  $E=1200\text{ eV}$  és  $E=4000\text{ eV}$  energiájú elektronokra vonatkozó Fe REELS spektrumokból a W-algoritmus segítségével származtatott megfelelő eloszlásokkal.

Az is jól látható, hogy a kísérletből származtatott tömbi energiaveszteségi eloszlás egy kicsit élesebb csúcsot mutat a karakterisztikus tömbi plazmon gerjesztéseknek megfelelő energiaveszteségeknél, mint az optikai adatokból számolt. A későbbiekben majd láthatjuk, hogy mind az élesebb plazmoncsúcs, mind a markánsabb ionizációs él a kísérleti spektrumok optikai adatok segítségével nyert eloszlásoknál pontosabb modellezését teszi lehetővé; (iii) A 29. ábrán a Ge mintára vonatkozó további eredményeim láthatók.



**29. ábra:** Ugyanaz, mint a 28. ábra Ge mintára vonatkozóan.

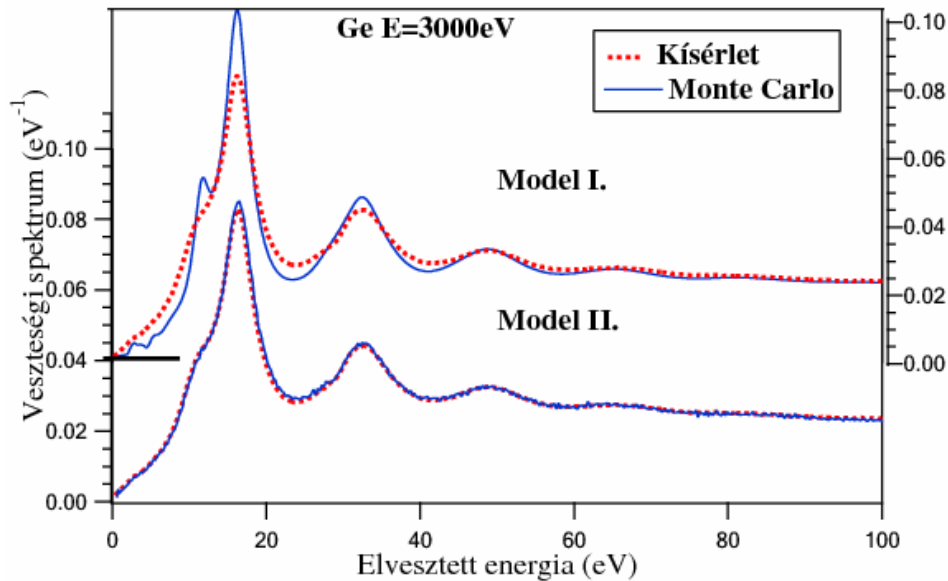
Egyrészt jól megfigyelhető a felületi gerjesztésekre vonatkozó energiaveszteségi eloszlásban a korábban már említett begrenzung-effektus, ami ahogyan azt már korábban említettem, annak a következménye, hogy a Monte Carlo szimuláció során minden mintán belüli rugalmatlan eseményt tömbi gerjesztéseknek tételezünk fel, túlbecsülve ezáltal a tömbi parciális intenzitásokat, azaz a szimuláció során elhanyagoljuk a felület, mint határ hatását a tömbi gerjesztések valószínűségének a csökkenésére. Ezen túlmenően érdekes szerkezet figyelhető meg a karakterisztikus felületi, illetve a kétszeres tömbi energiaveszteségeknek megfelelő energiaveszteségi értékeknél a tömbi energiaveszteségi eloszlásban, ami annak tulajdonítható, hogy az elektron energiájának a változásával valamennyit mégis változik a DSEP illetve a DIIMFP alakja még a közepes és nagy energiájú tartományokban is [74]. A legérdekesebb azonban a felületi energiaveszteségi eloszlásra a kísérleti spektrumokból illetve az optikai számolásokról kapott eredmény közötti eltérés. Ahogyan az a 21. ábra kapcsán *Si* minta esetén már tárgyaltuk, a felületi gerjesztések következtében bekövetkező energiaveszteségi eloszlásra az optikai adatokból történő elméleti számolások túlságosan éles eloszlást adnak eredményül. Ugyanez tapasztalható *Ge* minta esetén is, mely problémára az egyik lehetséges megoldás pontosan ezen eloszlások kísérleti REELS spektrumokból történő származtatása, ahogyan ezt [32] publikációban megmutattam. A fenti, *Ge* mintára vonatkozó eredményekhez hasonló eredményekre jutott Werner [74] *Si* minta esetén; (iv) Mivel az adott parciális intenzitások mellett a fent bemutatott kísérletből származtatott eloszlások ( $w_B(T)$ ,  $w_S(T)$ ) matematikailag tökéletes megoldásai a (83) egyenleteknek, ezért behelyettesítve azokat a (82) kifejezésekbe, természetesen tökéletesen visszaadják a számolásokhoz használt két, különböző energián mért kísérleti veszteségi spektrumot.



**30. ábra:** A 28. ábrán bemutatott, W-algoritmus segítségével kísérleti REELS spektrumokból számolt tömbi és felületi energiaveszteségi eloszlások felhasználásával szimulált E=2000 eV és E=500 eV energiájú, Fe minta felületéről visszaszóródott elektronok veszteségi spektrumának és a kísérleti eredményeknek az összehasonlítása.

A számolásaim eredményei, amelyek *Fe* minta esetén a 30. ábrán, míg *Ge* minta esetén a 31. ábrán láthatók, azt mutatják, hogy a fentiekől eltérő elektron energiák esetén is igen jó közelítéssel modellezhetőek az elektronok felület közeli transzportja során lezajló,

energiavesztéssel járó folyamatok a W-algoritmussal kísérleti REELS spektrumokból származtatott tömbi ( $w_B(T)$ ) és felületi ( $w_S(T)$ ) energiavesztési eloszlásokkal.



**31. ábra:** A 29. ábrán bemutatott, optikai adatokból a Tung-moddal számolt veszteségi eloszlásokkal szimulált (Modell I.), valamint a W-algoritmus segítségével kísérleti REELS spektrumokból számolt tömbi és felületi energiavesztési eloszlások felhasználásával szimulált (Modell II.)  $E=3000$  eV energiájú, Ge minta felületéről visszaszóródott elektronok veszteségi spektrumának és a kísérlet eredményének az összehasonlítása.

A 30. ábrán *Fe* mintára az  $E=1200$  eV és  $E=4000$  eV energiájú elektronokra vonatkozó kísérleti REELS spektrumokból származtatott energiavesztési eloszlásokkal szimulált spektrumokat összevetve a 20. ábrán bemutatott, a Tung-modell és az optikai adatok segítségével számolt energiavesztési eloszlásokkal szimuláltakkal, jól látható, hogy még  $E=500$  eV esetén is jobb egyezést kaptunk a 20. ábrán bemutatottnál, köztes energiákon pedig ( $E=2000$  eV) szinte tökéletes az egyezés a kísérleti és szimulált spektrumok között. Ugyanez mondható el *Ge* minta esetén is, ha a 31. ábrán lévő eredményeket vizsgáljuk, ahol a 29. ábrán bemutatott, az optikai adatokból származtatott modell dielektromos függvény felhasználásával a Tung-modell segítségével számolt DIIMFP és DSEP használatával szimulált spektrum (Modell I.), illetve az  $E=1200$  eV és  $E=4000$  eV energiájú elektronokra vonatkozó kísérleti REELS spektrumokból a W-algoritmussal származtatott energiavesztési eloszlásokkal szimulált spektrum (Modell II.) összehasonlítása látható, az  $E=3000$  eV energiájú, *Ge* felületéről a felületi merőleges irányában visszaszóródott elektronok kísérleti veszteségi spektrumával. A bemenő elektron nyaláb, ahogyan *Fe* minta esetén, itt is  $\alpha=50^\circ$ -os szöget zárt be a felületi merőlegessel. Jól látható, hogy amíg az optikai adatok felhasználásával szimulált *Ge* veszteségi spektrumban a felületi veszteséget szenvedett elektronok eloszlása túlságosan éles, addig a kísérleti spektrumokból a W-algoritmussal származtatott eloszlásokkal köztes energiára ( $E=3000$  eV) a szimulált spektrum és a mért kísérleti spektrum között szinte tökéletes az egyezés minden téren.

Meg kell jegyezni, hogy a W-algoritmustól eltérő, azonban annak eredményével ekvivalens ugyancsak két kísérleti spektrumot igénylő, azaz kétváltozós eljárást dolgozott ki Chen [104], az egyszerűen rugalmatlanul szóródott elektronok energiavesztés szerinti eloszlásának a kísérleti spektrumokból történő meghatározására. Fontos hangsúlyozni, hogy a fejezet során bemutatott módszerek, illetve azok eredményei a konkrét fizikai probléma, adott fizikai közelítésben történő, éppen ezért csak matematikai értelemben vett pontos megoldását

szolgáltatathatják (mindegyik modell mögött van valamilyen fizikai feltevés, amely pontosan megvizsgálva soha nem igaz), ebből következően a fenti módszereknek, valamint azok eredményeinek inkább a gyakorlati alkalmazások szempontjából (pl. XPS és AESP spektrumok rugalmatlan elektronszórások következtében előálló háttérének korrekcióba vétele, illetve eltávolítása) van szerepe, mintsem az elektronok szilárdtest felületi rétegeiben végbemenő transzportjának pontos vizsgálatában és modellezésében. Ehhez a használt szimulációs modellt, illetve a Monte Carlo szimuláció bemenő adatait kell finomítani, mint ahogyan azt a következő fejezetben látni fogjuk.

#### **2. 2. 2. 4. A 2. 2. 2. fejezet összefoglalása**

A fejezet során áttekintettem a szilárd testben történő elektrontranszport folyamatok modellezésére széles körben használt kvázi-rugalmas Monte Carlo szimulációs modellt, annak közelítéseit, illetve az azokból eredő korlátait. A bemutatott spektrum szimulációs eljárással *Fe*, *Cu* és *Si* minta felületéről visszaszóródott különböző energiájú elektronok veszteségi spektrumát modelleztem, az elektronok és a minta energiavesztéssel járó kölcsönhatásainak leírásához szükséges adatokat a Tung-modell, illetve a dielektromos elmélet segítségével meghatározva. A fenti Monte Carlo szimulációs modell alkalmazásaként *Cu* és *Au* minta felületéről visszaszóródott elektronok szög szerinti differenciális rugalmas visszaszórási együtthatóját számoltam, az elektronok transzportja során bekövetkező rugalmas szórásnak az elektronok mintán belül befutott úthosszeloszlására, illetve rugalmatlan ütközési statisztikájára gyakorolt hatását vizsgáltam. Továbbá áttekintést adtam az egyszerűen rugalmatlanul szóródott elektronok energiavesztés szerinti eloszlásának kísérleti REELS spektrumokból történő meghatározására alkalmas módszerekről, valamint összehasonlítottam azokat. A legpontosabb eljárással, a W-algoritmussal a fenti kvázi-rugalmas Monte Carlo szimulációs közelítéssel számolt tömbi ütközési statisztikákat felhasználva *Fe* és *Ge* minta esetén meghatároztam az egyszerűen tömbi és felületi gerjesztésben részt vett elektronok energiavesztés szerinti eloszlását. Az így meghatározott eloszlásokat, összehasonlítottam a dielektromos elmélet, illetve a Tung-modell segítségével számolt elméleti eloszlásokkal, amihez *Ge* esetén a kísérleti optikai adatok felhasználásával meghatároztam a *Ge* modell dielektromos függvényének a paramétereit. A kísérletből származtatott eloszlások felhasználásával szimulált spektrumokat összehasonlítottam a kísérletileg mért spektrumokkal, illetve a Tung-modell segítségével szimulált spektrumokkal és megállapítottam, hogy a W-algoritmus segítségével kísérleti adatokból származtatott veszteségi eloszlások a számolásokra használt energiatartományban nagyon jól képesek leírni az elektron transzportja során bekövetkező energiavesztési folyamatokat, beleértve a tömbi, a felületi, valamint a héjionizációkból eredő energiavesztéseket is. A fejezetben bemutatott eredmények egy részét a [32, 87] munkáimban közöltem.

#### **2. 2. 3. Monte Carlo modell II.**

##### **2. 2. 3. 1. Pozíció-függő DIIMFP-re épülő közelítés**

Az előző fejezetben bemutatott, illetve alkalmazott kvázi-rugalmas Monte Carlo szimulációs modell, amely az elektronok szilárd minta felületéről történő visszaszóródása során lezajló energiavesztési folyamatokat a Tung-féle modellel megegyező módon kezeli, minden mintán belüli rugalmatlan eseményt tömbi gerjesztésnek tételez fel. A felületi gerjesztéseket úgy kezeli, mintha azok közvetlenül a minta felületén zajlanának le, azaz mintha az a

tartomány, ahol az elektron a szilárdtestbeli transzportja során felületi gerjesztések által energiát veszíthet, nem terjedne ki sem a mintába, sem a vákuumba. Éppen ezért a kvázi-rugalmas Monte Carlo közelítésre épülő spektrum szimulációs modellek az elektronok rugalmatlan kölcsönhatásai során bekövetkező energiaveszteségének modellezésére mindössze kétfajta, egy tömbi és egy felületi energiaveszteségi eloszlást használnak. Ahogyan láttuk, szigorúan véve a Monte Carlo szimuláció ebben a közelítésben csupán a mintán belüli rugalmas, illetve rugalmatlan ütközési statisztika meghatározására szolgál. A Li-modellel kapott eredmények azonban azt mutatják, hogy valójában a mintán belül és az azon kívül mozgó elektron is képes felületi gerjesztésekre, továbbá hogy a tömbi gerjesztések valószínűsége csökken a mintán belül a felület közelébe érve, amivel egyidejűleg növekszik a felületi gerjesztések valószínűsége. Ebből az következik, hogy nincs éles határ a tömbi és felületi gerjesztések lehetséges helye között, azaz a mintán belüli mélység csökkenésével a tömbi gerjesztés fokozatosan megy át felületi gerjesztésbe, és ahogyan azt a 7. 8. és 9. ábrák mutatják az elektronok energiaveszteségét meghatározó eloszlások alakja is fokozatosan változik a felület közelében, mind a mintán belül és azon kívül. A pozíció-függő DIIMFP-re kapott eredmények azt mutatják, hogy az elektron a szilárdtest felületi rétegeiben történő transzportja során a felületi és a tömbi gerjesztések aktuális valószínűsége függ az elektron energiájától, az elektron sebességvektora és a felületi merőleges által bezárt szögtől, a felülettől való távolságtól, valamint a minta anyagi minőségén túl attól, hogy az elektron éppen a minta felé, vagy attól távolodva halad-e. Éppen ezért, a fejezet során bemutatásra kerülő, a Li-modellel számolt pozíció-függő DIIMFP-re épülő Monte Carlo szimulációs közelítés már nem két, hanem az előzőekben elmondottaknak megfelelően számos eloszlást használ az elektronok aktuális energiaveszteségének a meghatározására, amiből az is következik, hogy az előző fejezetben használt (44) illetve (48) kifejezésekkel megadott **közvetett spektrum szimulációs** eljárás nem használható. Helyette, egy az általam kidolgozott szimulációs modellt fogok bemutatni [105], ami az úgynevezett **direkt spektrum szimulációs** eljárások körébe tartozik. Ezen szimulációs modelleknek az a lényege, hogy az elektron pályáját követve minden kölcsönhatást és azok eredményét megpróbálunk az adott helyen, az adott időben a Monte Carlo szimuláción belül figyelembe venni, így ezen szimulációs eljárások kimenete az előző fejezetben ismertetettel szemben maga a spektrum. Hogy az eredményül kapott spektrum és a megfelelő kísérleti spektrum összehasonlítása során, variálva az elektron energiáját, a mérési geometriát, a minta anyagi minőségét (vagy ezen tényezők tetszőleges kombinációját), milyen jó egyezést találunk, az természetesen nagymértékben függ a Monte Carlo szimuláció bemenő adatainak a pontosságától, valamint attól, hogy a szimulációs modell, mint a lezajló fizikai folyamatok modellje, milyen szinten képes figyelembe venni azon folyamatokat, amelyek a mért spektrum alakját, a benne megfigyelhető intenzitási arányokat (rugalmas-rugalmatlan intenzitási arány, tömbi-felületi intenzitási arány, stb.) befolyásolják.

*A számolások menete:* Az általam kidolgozott Monte Carlo szimulációs modell (MC II.) [105] (mint minden az adott területen használt elektrontranszport szimulációs közelítés váza) megegyezik a már ismertetett kvázi-rugalmas Monte Carlo szimulációs modellével (MC I.), ezért csak azokat a részleteket ismertetem, amelyekben ezen Monte Carlo modell eltér a már bemutatottól. A szimulációs procedúra teljes, részletes leírása megtalálható a [105] munkámban. A MC II. során is megtartottam a MC I. azon közelítését, hogy a szimuláció során a bemenő adatoknak az elektron kezdeti energiájára befagyasztott értékeit használom. Mivel MC II.-öt olyan esetekben alkalmaztam ahol az elektronok kezdeti energiája  $E_0 \geq 500 \text{ eV}$  teljesült, továbbá az elektronok pályáját csak addig követtem, amíg az elektronok által elszenvedett energiaveszteség kisebb volt, mint  $100 \text{ eV}$ , és ezen kezdeti energiák, illetve elszenvedett energiaveszteségek tartományán belül nincs jelentős változás a szimuláció során

használt paraméterek értékében, ezért a fenti közelítés jónak tekinthető. Azonban míg a MC I. esetén ez a közelítés azt jelentette, hogy a rugalmatlan eseményekre vonatkozó minden adat konstans a szimuláció során addig, a MC II. esetén a rugalmatlan eseményeket leíró DIIMFP még függ a felülettől való távolságtól, az elektron sebességvektorának aktuális iránya és a felületi merőleges által bezárt szögtől, valamint hogy az elektron a minta felé, illetve attól távolodva mozog-e. (Éppen ezért van szükség pozíció-függő DIIMFP alkalmazása esetén direkt spektrum szimulációs eljárásra.) Mivel a MC II. esetén minden rugalmatlan esemény alkalmával tudni kell az elektronok aktuális energiavesztését, amelyet az egyre normált területű, adott mélységhez és az elektron sebesség vektorának a felületi normálishoz viszonyított adott állásához tartozó aktuális DIIMFP segítségével lehet meghatározni, ezért ezen adatok a MC II. bemenő adatai, amelyek a (35,36) kifejezésekkel számolhatóak. A pozíció-függő DIIMFP számolásaim során egy adott spektrum szimulációjához a (35,36) kifejezésekben a fentiek alapján az elektronenergiát konstansnak (az elektronok aktuális kezdeti energiájának) vettem. A maradék változókat, azaz a felületi merőlegessel bezárt szöveget, valamint a felülettől való távolságot úgy osztottam fel, hogy azok elég finoman kövessék a pozíció-függő DIIMFP ezen változókra mutatott érzékenységet. A felületi gerjesztés valószínűsége a felülettől  $|z| > 20 \text{ \AA}$  távolságokban már elhanyagolható (lásd 2.1.3.3. fejezet). Ez konstans elektron energia mellett azt jelenti, hogy a vákuumban a DIIMFP ennél nagyobb távolságok esetén már nullává válik (ahogy a felületi gerjesztés valószínűsége lecseng), a mintán belül viszont átmegy a nagy mélységekre érvényes aszimptotikus alakba, amely megegyezik a pozíció-független DIIMFP-el, azaz független a mélységtől és az elektron sebességvektorának a felületi merőlegessel bezárt szögétől (a (35,36) kifejezések jobb oldalának első tagja). Ennek következtében a DIIMFP a felülettől mért távolsággal a  $z = -20 \text{ \AA}$  és  $z = 20 \text{ \AA}$  közötti tartományban változik, ezen belül is a jelentős változás közvetlenül a felület környékén a  $-3 \leq z \leq 3 \text{ \AA}$  tartományban figyelhető meg (lásd 8. és 9. ábrák). Ezért a pozíció-függő DIIMFP értékét adott elektronenergia és felületmetszési szög esetén az utóbbi tartományban  $dz = 0.2 \text{ \AA}$  lépésekben, azon túl a felülettől való  $z = -20 \text{ \AA}$  és  $z = 20 \text{ \AA}$  távolságokig pedig  $dz = 1 \text{ \AA}$  lépésekben számoltam. Az elektron felületi gerjesztési valószínűségének a felületmetszési szögtől való függésére vonatkozó 13.-15. ábrákon megmutatott eredményeket tekintve a pozíció-függő DIIMFP értékét adott elektronenergia és felülettől való távolság mellett az  $\alpha = [0^\circ, 20^\circ, 40^\circ, 50^\circ, 60^\circ, 70^\circ, 75^\circ, 80^\circ, 85^\circ]$  értékek esetén számoltam a (35,36) kifejezések segítségével. Ez azt jelenti, hogy a MC II. esetén, az *elektronok aktuális energiavesztésének meghatározásához közelítőleg 1000 db, egyre normált területű pozíció-függő DIIMFP eloszlást használok*, kellő finomsággal figyelembe véve ezáltal a felület hatását, mind a mintán belüli, mind a vákuumbeli energiavesztésekre. Az elektronok pályájának és aktuális energiájának követése a MC II. esetén is hasonlóan kezdődik, mint ahogyan azt a MC I.-nél már láttuk. Az igazi különbség rugalmatlan szórás esetén van. Ha a rugalmatlan esemény a mintán belül van, és a felületi rétegben, azaz nem mélyebben, mint  $20 \text{ \AA}$ , akkor az aktuális pozíciónak, a sebességvektor aktuális megfelelő, a fenti eloszlásokból kiinterpolált normált DIIMFP segítségével kerül sor az elektron aktuális energiavesztésének a sorsolására. Ha a rugalmatlan esemény a mintán belül volt ugyan, de mélyebben, mint  $20 \text{ \AA}$ , akkor az elektron által aktuálisan elvesztett energia sorsolása a pozíció-független egyre normált területű DIIMFP segítségével történik, hiszen ilyen mélységekben a felületnek már nem érezhető a hatása. A számolási idő csökkentése érdekében a mintába tartó és onnan a detektor irányába mozgó elektron által a vákuumbeli pályaszakaszon elszennvedett energiavesztésüket csak a detektált elektronok esetében vettem figyelembe. Ehhez ugyancsak a Li-moddal számolt SEP értéket használhatjuk, amely definíció szerint a vákuumbeli inverz IMFP úthossz szerinti integrálja az elektron vákuumbeli pályaszakaszra mentén. Használva az (53, 54) kifejezéseket a bejövő és a kimenő vákuumbeli pályaszakaszra, amelyre kapott SEP értékek különbözőek (lásd 2.1.3.3. fejezet), a felületi gerjesztések aktuális száma

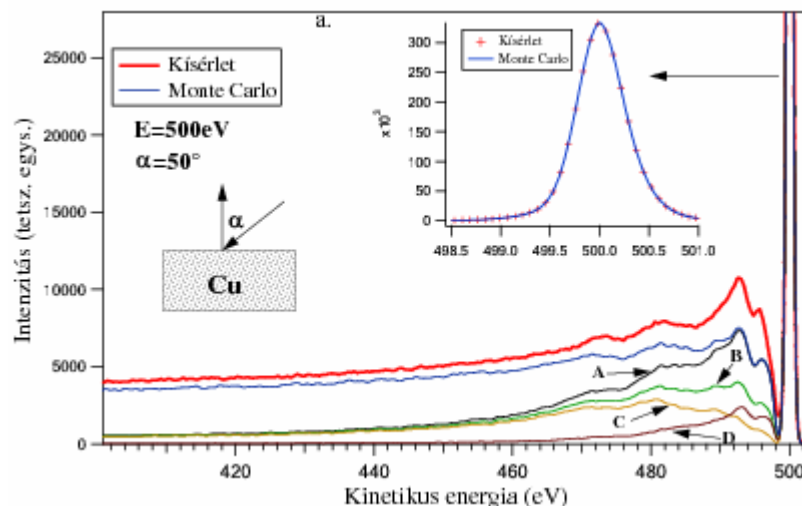
meghatározható. Mivel azonban a DIIMFP alakja, és a felületi gerjesztések valószínűsége a vákuumban is függ attól, hogy milyen távol történt a felületi gerjesztés, ezért az adott felületi gerjesztés helyét a megfelelő irányra vonatkozó vákuumbeli inverz IMFP-nek megfelelő eloszlásban kell meghatározni, és az adott vákuumbeli felületi gerjesztésben elvesztett energiát az így kapott helyen érvényes normált DIIMFP felhasználásával lehet meghatározni.

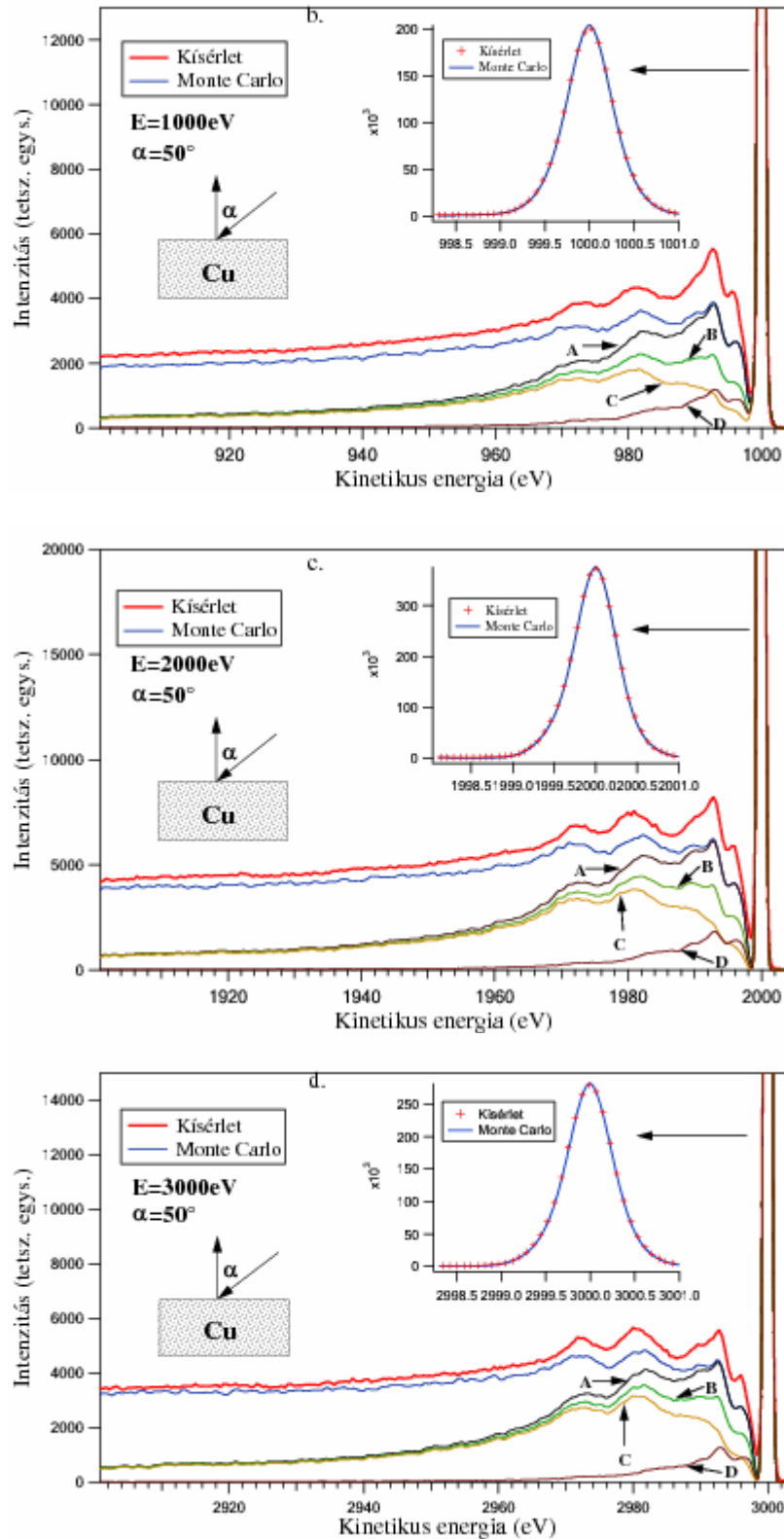
Ahogy azt a Li-modellnél az inverz IMFP-re kapott eredmények értelmezésénél láttuk, a mintán belül az IMFP az  $1-1,5 \text{ \AA}$  rétegektől eltekintve jó közelítéssel konstansnak tekinthető, mivel a tömbi gerjesztés valószínűségének csökkenését a felületi gerjesztés valószínűségének növekedése kikompenzálja. Ezért a mintán belül a MC II. esetén is, ahogy a MC I. során is, a mintán belül konstansnak tekinthetjük az IMFP értékét. Meg kell azonban jegyezni, hogy ha változó IMFP értéket használnánk, akkor az elektron által két ütközés között megtett szabad repülési utat az (56) kifejezéstől eltérő módon kellene számolni [88], azonban az általam használt geometriai elrendezésekben, illetve elektron energiákon a fenti közelítés nem okoz jelentős hibát [105]. Az elektronok pályáját tehát addig követjük, amíg az elektron által elvesztett energia kisebb, mint  $100 \text{ eV}$ , vagy el nem hagyta a mintát. Ha elhagyta a mintát és detektáltuk, akkor kerül sor vákuumbeli energiaveszteségek meghatározására, amely a fenti módon történik.

*A számolások eredménye:* Az így nyert Monte Carlo szimulációs modell az előző fejezetben ismertetett kvázi-rugalmas Monte Carlo eljárásnál az elektronok felületközeli transzportja során lezajló folyamatoknak fizikailag sokkal pontosabb és a valóságnak megfelelőbb közelítése, amely alkalmas arra, hogy figyelembe vegye a tömbi gerjesztések valószínűségének a felület közelében bekövetkező csökkenését, a felületi gerjesztések valószínűségének a felülettől való távolság, illetve az elektron felületi merőlegeshez viszonyított mozgásának irányától való függését. Mivel (35, 36) kifejezésekben a tömbi és a felületi gerjesztési járulékok egyértelműen elkülöníthető, ezért a szimuláció során, a mintán belül tökéletesen szeparálhatóak a tömbi és a felületi gerjesztéssel járó események. Meg kell jegyezni, hogy a fent ismertetett szimulációs modell  $100 \text{ eV}$ -nál nagyobb energiaveszteségek, illetve  $E_0 < 500 \text{ eV}$  kezdeti energiájú elektronok transzportjának modellezésére is alkalmas, amennyiben a szimulációhoz szükséges bemenő adatok rendelkezésre állnak a bemenő paraméterek energifüggésének figyelembevételére, azonban ez jelentősen növeli a számolás így is nagy memória és CPU idő igényét. Továbbá, mivel minden rugalmatlan eseményben kisorsoljuk az elektron által aktuálisan elvesztett energiát is, ezért a rugalmatlan ütközésekben bekövetkező irányváltás is figyelembe vehető a (62) kifejezés alapján. Ez azonban az általam eddig használt energiatartományban nem eredményez jelentős irányváltást, mivel az aktuális energiához képest kicsi az elvesztett energia, ami (62) kifejezésnek megfelelően elhanyagolható irányváltást eredményez. Meg kell jegyezni azt is, hogy a fent bemutatott, pozíció-függő differenciális rugalmatlan szórás hatáskeresztmetszetre épülő Monte Carlo modellen kívül csupán a Ding által kifejlesztett [88,106], (és a Li-modell kapcsán már említett, a Ding által teljessé tett elektron sajátenergia-formalizmussal számolt pozíció-függő differenciális rugalmatlan szórás hatáskeresztmetszetre [40,41] épülő) Monte Carlo modellt publikálták ezidáig, ami a fenti szimulációk és az azokhoz szükséges bemenő adatok számolásának összetettségének, illetve számolási igényének tulajdonítható.

A fent bemutatott pozíció-függő DIIMFP-re épülő Monte Carlo modellel  $Cu$  minta esetén, különböző kezdeti energiájú ( $E=500 \text{ eV}$ ,  $1000 \text{ eV}$ ,  $2000 \text{ eV}$ ,  $3000 \text{ eV}$ ) elektronok esetén szimulált REELS spektrumok láthatóak a 32. ábrán. A bejövő elektronnyaláb  $\alpha=50^\circ$ -os szöveget zárt be a felületi merőlegessel, míg a kilépő elektronokat a felület normálisával megegyező irányban detektáltuk. A rugalmatlan események modellezéséhez szükséges pozíció-függő DIIMFP értékeket a fentebb leírtaknak megfelelően a Li-modell [37] segítségével (lásd (35,36) kifejezések) számoltam. A  $Cu$  modell dielektromos függvényének

számolásához szükséges kiterjesztett Drude-féle komplex dielektromos függvény (lásd (26,27) kifejezések) paramétereit az irodalomból vettem [27]. A szimulációhoz ugyancsak szükséges SEP, IMFP, illetve inverz IMFP adatokat a pozíció-függő DIIMFP felhasználásával a (37,38,39) kifejezésekkel származtattam, mely adatok egy része a 2.1.3.3. fejezetben a 10.-12. valamint a 14. ábrán látható. A differenciális rugalmas szórás hatáskeresztmetszetet a NIST SRD64 [1] adatbázisból vettem, amelyből a rugalmas közepes szabad úthosszt a (7,8a) kifejezésekkel számoltam. A szimuláció eredményeként kapott spektrumokat a kísérletből vett, egyre normált területű rugalmas csúccsal konvolváltam, majd a kísérleti és szimulált REELS spektrumokat a rugalmas csúcsban összenormáltam. Az eredmények a 32. ábrán láthatóak. Első látásra szembetűnik, hogy habár az eredményül kapott spektrumalak jó egyezésben van a kísérleti adatokkal, a rugalmas-rugalmatlan járulékok aránya, illetve a felületi gerjesztések járuléka a szimulált spektrumban, különösen alacsony elektronenergia esetén némiképp eltér a kísérletben megfigyeltől. Ennek lehetséges okai: (i) a szimuláció során tökéletesen sima mintafelületet tételezünk fel, azonban a kísérlet esetén jelen lévő felületi durvaság növeli a felületi veszteségek valószínűségét, redukálva ezáltal azon elektronok intenzitását, amelyek energiavesztés nélkül, azaz a rugalmas csúcsban kerültek detektálásra [107]. A szimuláció során a rugalmas csúcsban detektált elektronok egy része, az alulbecsült felületi gerjesztési valószínűség miatt, a kísérlet esetében még felületi veszteséget szenvedhetett. Ezt támasztja alá a karakterisztikus felületi energiavesztéseknél ( $\sim 7$  eV) megfigyelhető alulbecsült intenzitás [105]. (ii) A szimulált spektrumban megfigyelhető rugalmas-rugalmatlan intenzitás arányt nagymértékben befolyásolja a szimuláció során alkalmazott IMFP érték, amit jelen esetben a Tungék által származtatott [27] dielektromos paraméterek felhasználásával kapott modell dielektromos függvény segítségével számoltam. Az ezen paraméterek felhasználásával nyert  $\varepsilon(q, \omega)$  modell dielektromos függvény azonban nem ad kellően pontos IMFP értékeket ahhoz, hogy kellően pontosan tudjuk modellezni a mért spektrumban megjelenő rugalmas-rugalmatlan intenzitás arányt. Ezt támasztja alá, ha 12. ábrán bemutatott, jelen esetben használt, mélyen a mintán belül érvényes inverz IMFP értékeket összehasonlítjuk a [39] referenciában Dingék által publikált megfelelő eredményekkel. A két modellnek, mélyen a mintán belül azonos eredményt kell szolgáltatnia, amennyiben a bemenő modell dielektromos függvény azonos. A fent említett [39], mélyen a mintán belül érvényes inverz IMFP eredmények azonban, különösen alacsony energián nagyobbak az általam számoltaknál, ami következésképpen kisebb IMFP értékeket eredményez. Ha a szimuláció során kisebb IMFP értékeket használnánk a fenti szimulációs eljárásban, akkor az definíció szerint növelné az elektronok rugalmatlan szóródásának a valószínűségét, azaz a kísérletben tapasztalt irányban módosítaná a szimulált spektrumban megfigyelhető rugalmas-rugalmatlan intenzitás arányt [105].

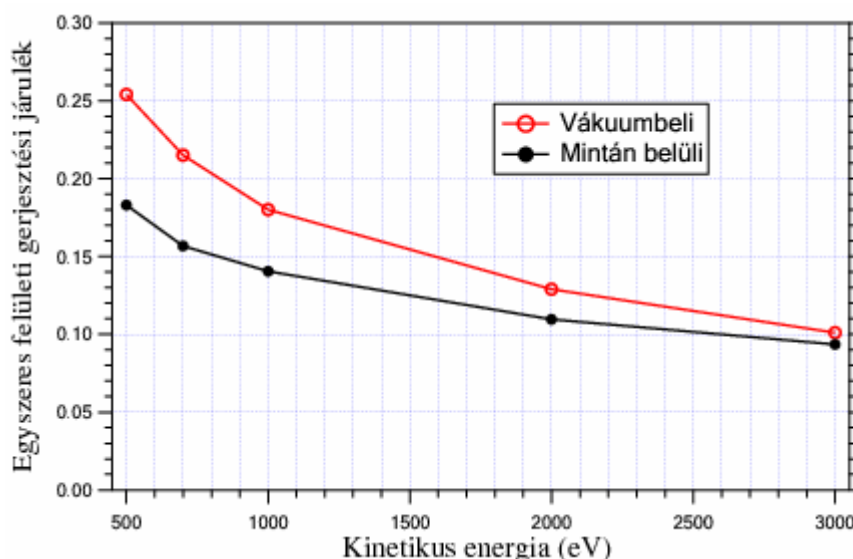




**32. ábra:** A dielektromos elmélet felhasználásával származtatott pozíció-függő DIIMFP-ra épülő Monte Carlo szimulációs modellel számolt, a Cu minta felületéről a felületi mentén visszaszóródott elektronok REELS spektrumának és a kísérleti eredményeknek az összehasonlítása 500 eV(a), 1000 eV(b), 2000 eV(c) és 3000 eV(d) kezdeti elektronenergiák esetén. A bejövő elektronnyaláb iránya a felületi merőlegessel  $\alpha=50^\circ$ -os szöget zárt be. A szimulált spektrumban az egyszeresen rugalmatlanul szóródott (A), az egyszeresen a mintán belül rugalmatlanul szóródott (B), valamint a mintán belül egyszeres tömbi (C) illetve felületi (D) gerjesztésekben részt vett elektronok parciális spektrumát külön is feltüntettem.

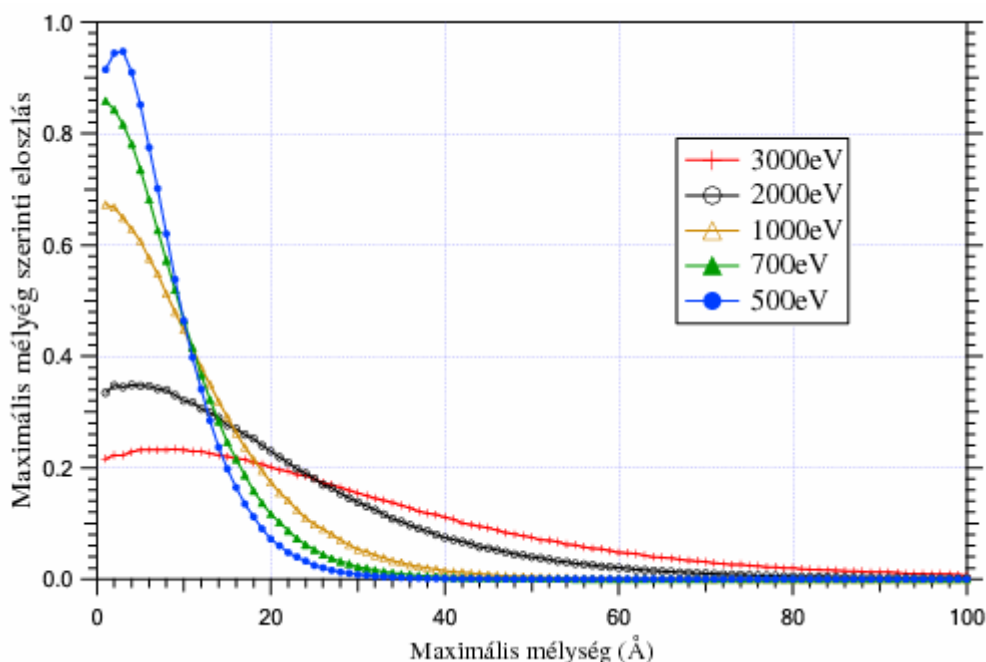
(iii) A 2.2.2.2. fejezetben már láttuk, hogy az elektronokra vonatkozó differenciális rugalmatlan szórás hatáskeresztmetszet is jelentősen befolyásolhatja az elektronok transzportja során bekövetkező ütközési statisztikát, így abban bármilyen pontatlanság nagy hatással lehet a szimulált rugalmas-rugalmatlan intenzitás arányra.

Mivel a fent bemutatott Monte Carlo modell alkalmas arra, hogy elkülönítsük a mintán belüli felületi, tömbi, valamint a mintán kívüli felületi gerjesztésekben részt vett elektronok járulékát, ezért az adott geometriai elrendezés mellett, az elektron kezdeti energiájának függvényében az ezen energiaveszteségi folyamatokban egyszer részt vett elektronok járulékát vizsgáltam. Az egyszeresen rugalmatlanul szóródott (A), az egyszeresen a mintán belül rugalmatlanul szóródott (B), valamint a mintán belül egyszeres tömbi (C) illetve felületi (D) gerjesztésekben részt vett elektronok járulékát külön gyűjtöttem a szimuláció során és ezek a 32. ábrán szintén láthatóak. Az egyszeresen a mintán belül, illetve a vákuumban felületi gerjesztésben részt vett elektronok járulékának a rugalmas csúcs intenzitásával beosztott értéke látható a 33. ábrán.



**33. ábra:** A 32. ábrán látható szimulációk esetén az egyszer a mintán belül illetve a vákuumban felületi gerjesztésben részt vett elektronok járuléka

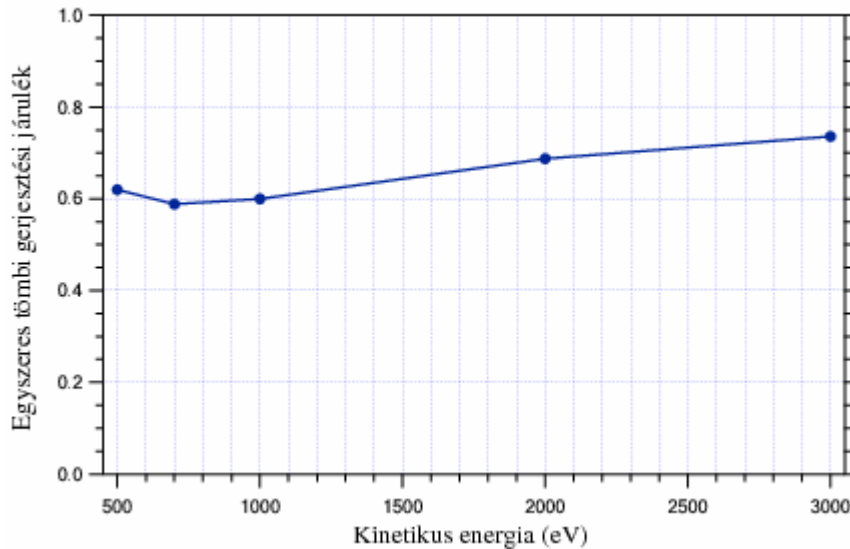
Jól látszik, hogy alacsony energiájú elektronok esetén az adott geometriai elrendezés mellett a mintán belüli egyszeres felületi gerjesztések járuléka jóval kisebb, mint az egyszeres vákuumbeli felületi gerjesztések járuléka. Ez annak tulajdonítható, hogy amíg a vákuumbeli réteget, ahol felületi gerjesztés lehetséges az összes detektált elektron befutja a pályája bemenő és kimenő szakaszán, addig a mintán belül, főként alacsony elektronenergia esetén az elektronok jelentős része kisebb mélységeket ér el a pályája során, mint ahol felületi gerjesztés még lehetséges. Ebből az következik, hogy kisenergiájú elektronok esetén, azon tartományban, ahol felületi gerjesztés lehetséges a vákuumbeli oldalon az elektronok jelentős része hosszabb utat tesz meg, mint ugyanezen rétegben a mintán belül. Ezt támasztja alá a 34. ábra, ahol a szimuláció során detektált elektronoknak a mintán belül elért maximális mélysége szerinti eloszlás látható.



**34. ábra:** A 32. ábrán látható a szimuláció során detektált elektronoknak a mintán belül elért maximális mélysége szerinti eloszlás

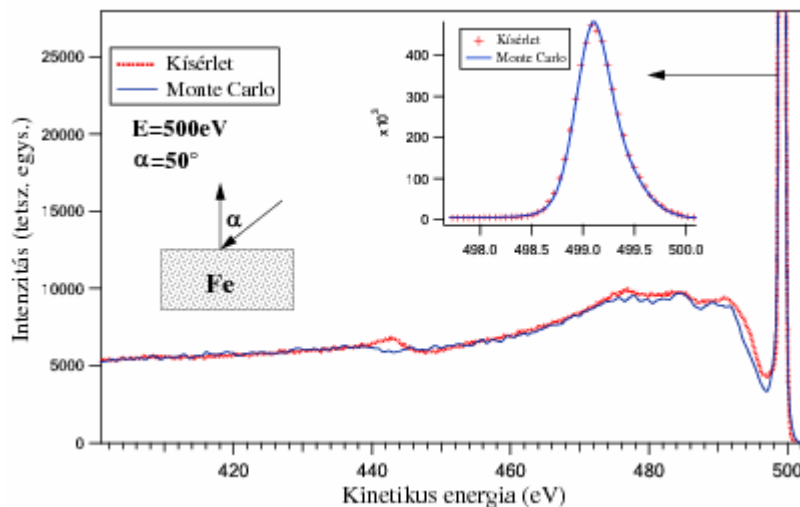
Jól látszik, hogy  $E=500\text{ eV}$  esetén a detektált elektronok jelentős része csupán a minta felső rétegeiből szóródik vissza, míg az energia növelésével egyre mélyebbre hatolnak, majd  $E=3000\text{ eV}$  esetén már az elektronok nagy része már befutja a mintán belül is a teljes felületi gerjesztési réteget. Ennek következtében  $E=3000\text{ eV}$  esetén már a mintán belüli és a vákuumbeli felületi gerjesztési járulékok közel azonosokká válnak.

A 35. ábrán a szimuláció során detektált, tisztán egyszeresen tömbi gerjesztésben részt vett elektronok járuléka látható beosztva a rugalmas csúcs intenzitásával. Érdekes minimum figyelhető meg  $E=700\text{ eV}$  esetén, hiszen azt várnánk, hogy mivel mind a rugalmas mind a rugalmatlan átlagos szabad úthossz növekszik az elektron energiájának a növekedésével, ezért rögzített geometria mellett a mintában az elektron által befutott átlagos út is növekszik. Ebből viszont az következne, ahogyan azt a 2.2.2.2. fejezetben láttuk, hogy az egyszeresen tömbi gerjesztésben részt vett elektronok járuléka is az elektronenergia monoton növekvő függvénye kellene hogy legyen. Azonban azt is láttuk a 2.2.2.2. fejezetben, hogy az elektronok által a mintában befutott út hossza az elektron energiáján kívül nagymértékben függ a differenciális rugalmatlan szórás hatáskeresztmetszet görbe alakjának és a mérési geometriának a viszonyától. A bejövő elektronnyaláb a felületi merőlegessel  $\alpha=50^\circ$ -os szöget zár be, míg a detektor a felületi normálissal megegyező irányban áll. Ez azt jelenti, hogy az elektronoknak  $\theta=130^\circ$ -os rugalmas szórás kell szenvedniük ahhoz, hogy a detektor irányába mozogjanak. Mivel a vizsgált energiák közül az  $E=700\text{ eV}$  elektronenergiához tartozó differenciális rugalmas szórás keresztmetszet veszi fel a  $\theta=130^\circ$ -os szórás szög környékén a legnagyobb értéket, ez azt jelenti, hogy az elektron ezen az energián szenved leghamarabb olyan irányváltást, amivel a detektor irányába fordulva visszaszóródik. Ebből viszont az következik, hogy ebben az esetben lesz az elektronok által a mintán belül befutott út minimális, azaz az adott geometriában a legkisebb valószínűséggel az  $E=700\text{ eV}$  energiájú elektronok szóródnak egyszer (illetve ez a magasabb rendű rugalmatlan szórás járulékokra is igaz) rugalmatlanul *Cu* minta esetén.



35. ábra: A 32. ábrán látható szimulációk esetén az egyszeres tömbi gerjesztésben részt vett elektronok járuléka.

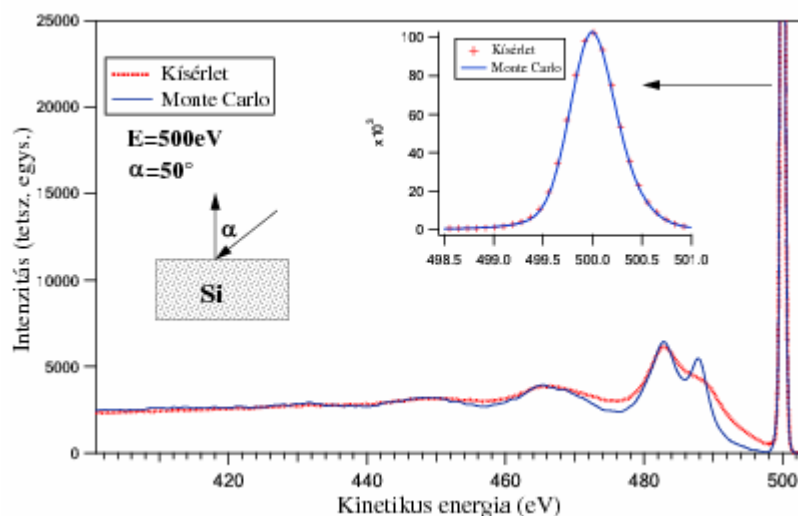
A fenti *Cu* REELS spektrumokkal megegyező kísérleti elrendezésben, *Fe* minta esetén  $E=500\text{ eV}$  energiájú elektronokra mért REELS spektrum, illetve annak a szimulált spektrummal való összehasonlítása látható a 36. ábrán, úgy, hogy a szimulációban nyert rugalmas intenzitást 32%-al csökkentettem a rugalmas csúccsal történő konvolúció előtt.



36. ábra: Ugyanaz, mint a 32. a. ábra, csak jelen esetben a minta *Fe* és a szimuláció során kapott spektrum rugalmas intenzitását 32%-al csökkentettem a kísérletből nyert egyre normált rugalmas csúccsal való konvolúció előtt.

A Monte Carlo szimulációval kapott REELS spektrum veszteségi részének alakja nagyon jó egyezésben van a kísérleti spektrummal (beleértve a tömbi-felületi plazmon intenzitás arányt is) eltekintve a *Fe*  $3p_{1/2}$  ( $E=52,7\text{ eV}$ ) héj ionizációs veszteségektől, amelyeket a korábban már említettek miatt a dielektromos elmélet Drude-féle modell oszcillátor alakokat használva nem képes tökéletesen leírni. Meg kell jegyezni, hogy különböző anyagú (*Cu*, *Au*, *Fe*, *Si*) mintákat vizsgálva, a vas esetén kaptam a legnagyobb eltérést a szimulált és a mért REELS spektrumok rugalmas-rugalmatlan intenzitás arányát illetően. Továbbá, hogy az ezen eltérésekhez hasonló, de jelentősebb különbségek figyelhetők meg Werner munkáiban *Fe* [98] és *Cu* [74] minta esetén, amely azzal magyarázható, hogy bár Werner a korábban bemutatott, egyszerűbb

kvázi-rugalmas Monte Carlo közelítést használta, azonban a számolásai során az ittenivel megegyező modell dielektromos függvényből indult ki.



37. ábra: Ugyanaz, mint a 32. a. ábra, csak jelen esetben a minta Si

A 37. ábrán ugyancsak  $E=500 \text{ eV}$  energiájú, a fentivel megegyező kísérleti elrendezésben *Si* minta felületéről visszaszóródott elektronok kísérleti és szimulált REELS spektruma látható. *Si* minta esetén, az adott energián a szimulációban kapott rugalmas-rugalmatlan arány jó egyezésben van a mért spektrumban megfigyelhetővel, azonban a korábban a kvázi-rugalmas Monte Carlo szimuláció és a Tung-féle DSEP illetve DIIMFP segítségével szimulált *Si* REELS spektrumokhoz hasonlóan, a pontosabb pozíció-függő DIIMFP-re épülő Monte Carlo szimulációs közelítés is a kísérletben tapasztaltnál élesebb felületi plazmoncsúcsot jósol. Hasonló eredményre jutott Ding és Shimizu is [88], akik a kísérlettől való ezen eltéréseket a felületi durvaság elhanyagolásával, valamint a felületközeli egyenlőtlen elektronsűrűség eloszlással magyarázták [108], amelyek csökkenthetik a felületi plazmon intenzitását [107,109], illetve kiszélesíthetik az ebből eredő energiavesztéségi eloszlást.

### 2. 2. 3. 2. A Yubero-Tougaard modell vizsgálata

Szilárdtest felületről visszaszóródó elektronok energiavesztésének leírására alkalmas, ugyancsak a dielektromos elméletre épülő modellt dolgozott ki Yubero és Tougaard (a továbbiakban YT-modell). A felületi visszaverődési modellre (surface reflection model [110,111]) épülő YT-modellel, azon elektronokra vonatkozó, úgynevezett effektív rugalmatlan szórási hatáskeresztmetszet ( $K_{eff}(E, \hbar\omega, x_0, \theta_i, \theta_o)$ ) számolható, amelyek a vákuumból ( $\varepsilon=1$ )  $E$  energiával, a minta felületi normálisával  $\theta_i$  szöget bezárva érkeznek a mintára, a mintán belül ( $\varepsilon(q, \omega)$ ) egyenes vonalban haladva elérik az  $x_0$  mélységet, ahol a modell feltételezése szerint egyetlen nagyszögű rugalmas szóródást szenvedve irányt változtatnak és a felületi merőlegessel  $\theta_o$  szöget bezárva elhagyják a mintát, majd a detektorba érkeznek. Tehát nem Monte Carlo pályaszimulációt, csupán egyszeri rugalmas szórással kialakított egyenesvonalú pályá-közelítést használnak. A modellt kezdetben csak  $\theta_i=\theta_o=0^\circ$  szórási geometriára adták meg [58], majd később ezt továbbfejlesztették tetszőleges geometriára [59], amit *Si* és *Fe* minta esetén kísérleti eredményekkel összehasonlítva teszteltek [112]. Az effektív rugalmatlan szórási hatáskeresztmetszet,  $K_{eff}(E, \hbar\omega, x_0, \theta_i, \theta_o)$  definíció szerint, az átlagos valószínűsége annak, hogy az elektron az előzőekben leírt pályája

során  $\hbar\omega$  energiaveszteséget szenved, úthossz és elektronvolt egységekben, ahol az átlag az elektron által a mintán belül, az előzőekben elmondott módon befutott úthossz szerint ( $x=x_0(1/\cos\theta_i+1/\cos\theta_o)$ ) értendő. Ebből jól látszik, hogy amíg az eddigiekben az elektron energiaveszteségének a valószínűségét megadó eloszlást (DIIMFP) az adott elektron pozícióra (felülettől való távolság, felületi merőlegessel bezárt szög, stb.) adtuk meg, addig a YT-modellben csakis teljes elektronpályára érvényes átlagos eloszlás számolható. Ez azzal magyarázható, hogy a YT-modell figyelembe veszi, hogy a mintából kilépő elektron kölcsönhat azzal az indukált elektromos térrel, amit saját maga a bejövő pályaszakaszon keltett, mely jelenséget általánosan interferenciának, kicsit pontosabban a bejövő és a kimenő elektron által keltett elektromos terek interferenciájának neveznek az irodalomban [61,62,111,113,114]. Ezzel a jelenséggel a következő fejezetben foglalkozom részletesen, most csak annyit jegyezzünk meg, hogy a YT-modell legnagyobb előnye (és ezért tekintik az elektronok felület közeli energiaveszteségeinek leírására alkalmas modellek között a legkifinomultabbnak) az a tény, hogy az eddig tárgyalt modellektől eltérően, képes figyelembe venni a fent említett **interferencia jelenséget**. Ezen túlmenően, azt állítják, hogy mivel a tömbi és a felületi gerjesztések nem függetlenek, ezért nem szeparálhatóak és így a YT-modellen belül ezen gerjesztések járulékanak együttese szerepel. Mivel a kísérleti spektrumban különböző mélységet elérő elektronok járuléka jelenik meg, ezért a fenti rögzített geometriára vonatkozó, adott  $x_0$  mélységből visszaszóródott elektronokhoz tartozó  $K_{eff}(E, \hbar\omega, x_0, \theta_i, \theta_o)$ -ekből számolt súlyozott átlag jelenik meg a kísérletekben, amit  $K_{SC}(E, \hbar\omega, \theta_i, \theta_o)$ -vel jelölnék és az alábbi módon számolható a YT-modell szerint

$$K_{SC}(E, \hbar\omega, \theta_i, \theta_o) = \frac{\int_0^{\infty} dx Q(E, x, \theta_i, \theta_o) K_{eff}(E, \hbar\omega, x_0, \theta_i, \theta_o)}{\int_0^{\infty} dx Q(E, x, \theta_i, \theta_o)} \quad (86)$$

A  $Q(E, x, \theta_i, \theta_o)$  súlyfüggvényt a YT-modellben abból a közelítésből számolják, hogy az elektronok mintán belül befutott úthosszeloszlása exponenciális (lásd (64) kifejezés) és az egymás utáni rugalmatlan ütközések Poisson-eloszlást követnek (lásd (50) kifejezés). Így annak a valószínűsége, hogy az elektron a mintán belül az adott  $x_0$  mélységhez és a  $\theta_i, \theta_o$  értékek által megszabott geometriához tartozó  $x=x_0(1/\cos\theta_i+1/\cos\theta_o)$  utat futja be, és ezalatt egyetlen rugalmatlan kölcsönhatásban vesz részt, azaz a súlyfüggvény

$$Q(E, x, \theta_i, \theta_o) = (x / \lambda_{inel}) \exp(-x / \lambda_{inel}) \exp(-x / L) \quad (87)$$

A YT-modell hibái pontosan a fenti közelítésekből erednek, hiszen korábban már láttuk, hogy az elektronok által a mintán belül befutott úthosszeloszlást, valamint a rugalmatlan ütközési statisztikát nagymértékben befolyásolja az elektron energiája, valamint a differenciális rugalmas szórási hatáskeresztmetszet szerkezetének és a mérési geometriának a viszonya. A fenti modell legnagyobb hiányossága, hogy az elektronok rugalmas szóródásának hatása csak implicit módon, az elektronok úthosszeloszlására tett gyenge közelítésen keresztül jelenik meg a modellben. Meg kell jegyezni azonban, hogy az elektronok mintán belül befutott úthosszeloszlására tett fenti közelítéssel számolt rugalmatlan ütközési valószínűség pontosan a (87) kifejezéssel definiált egyszeres rugalmatlan szórás esetén adja a legkisebb hibát. A magasabb rendű rugalmatlan szórási járulékok számolására azonban már a (87) kifejezés a szórási szám növelésével növekvő hibát eredményez. Továbbá, mivel a YT-modellben a

$K_{eff}(E, \hbar\omega, x_0, \theta_i, \theta_o)$  eloszlások olyan feltételezések mellett számolhatóak, amelyeknek megfelelően az elektronok a mintán belül egyenes pályán mozognak az  $x_0$  mélységig majd onnan visszaszóródva (egyetlen rugalmas szórást szenvedve) újra egyenes pálya mentén haladva hagyják el a mintát, ezzel az elektronok transzportja során a rugalmas szórás szerepe újra csak túlságosan leegyszerűsített módon jelenik meg a YT-modellben. Ha a magasabb rendű rugalmatlan szórási járulékokhoz tartozó súlyfaktorokat még pontosan tudnánk is számolni, akkor viszont a  $K_{eff}(E, \hbar\omega, x_0, \theta_i, \theta_o)$  eloszlások számolása biztosan pontatlan lenne, mivel a nagy valószínűséggel többször rugalmatlanul ütközött elektronok hosszabb utat futnak be a mintában, amely út alatt már sokkal nagyobb szerepe van a többszörös rugalmas ütközéseknek, minek következtében az elektronok mintán belül befutott útja igen eltérő lehet a fenti egyenes vonalú közelítéstől. Az itt elmondottak együttesen oda vezetnek, hogy a YT-modell csak az egyszerűen rugalmatlanul szóródott elektronok spektrumában megjelenő járulékát képes kellő pontossággal modellezni. A megoldás az lehetne, ha a  $K_{eff}$  eloszlások számolását tetszőleges elektronpálya esetére kiterjesztenék, azonban ekkor minden egyes pálya mentén ki kellene számolni ezen eloszlásokat, amelyek számolása már a mostani modell szerinti speciális esetekben is összetett és hosszadalmas, mivel a modell szerint [59]

$$K_{eff}(E, \hbar\omega, x_0, \theta_i, \theta_o) = \text{Re} \left\{ \frac{-2i}{(2\pi)^4 \hbar^2 \omega x_0} \int d\vec{q} \int d\vec{r} \int dt \exp(i(\vec{q}r - \omega t)) \vec{q} \vec{v} \rho_e(\vec{r}, t) \Phi_{ind}(\vec{q}, \omega) \right\} \quad (88)$$

ahol  $\rho_e(\vec{r}, t)$  a töltéssűrűség az adott helyen az adott időben és  $\Phi_{ind}(\vec{q}, \omega)$  pedig az elektron által indukált potenciál. Mivel a fenti modell figyelembeveszi az interferencia jelenséget, azaz hogy az elektron kölcsönhat az általa a pályája korábbi szakaszán keltett elektromos térrel, ezért az elektron és a minta kölcsönhatásának ily módon történő leírásához a pálya minden egyes pontjában ismerni kell az elektron által a múltban előidézett változások jelen körülményekre gyakorolt hatását. Ez azonban meglehetősen összetetté és bonyolulttá teszi a fenti eloszlások számolását [59].

Az előző fejezetben láttuk, hogy az optikai mérésekből vett adatokból [16] származtatott modell dielektromos függvény nem teszi lehetővé a kísérleti REELS spektrum kellően pontos leírását. Mivel Werner és Yubero is hasonló következtetésekre jutott, ezért olyan eljárásokat dolgoztak ki, amelyek alkalmasak arra, hogy kísérleti REELS spektrumból határozzák meg azokat a modell dielektromos függvényeket, amelyek képesek leírni a kísérleti eredményeket. Ezt Yubero és munkatársai oly módon teszik, hogy több, különböző elektronenergia és geometriai elrendezés mellett mért kísérleti REELS spektrumra a Tougaard-Chorkendorff algoritmust [65,76] alkalmazva meghatározzák az egyszerűen rugalmatlanul szóródott elektronok járulékát, majd a fenti YT-modell bemenő paramétereit, amelyek a dielektromos függvényben szereplő oszcillátor paraméterek, addig variálják, amíg a YT-modell eredménye a kísérletből vett eloszlással a legjobb egyezést nem éri el [115, 116, 117]. Werner a két különböző elektron energián mért REELS spektrumra a 2.2.2.3. fejezetben bemutatott W-algoritmust alkalmazva meghatározza a kísérleti, normált DSEP és normált DIIMFP eloszlásokat, majd a 2.1.3.1. fejezetben ismertetett Tung-modell bemenő paramétereit, azaz szintén a modell dielektromos függvény paramétereit addig variálja, amíg a modell segítségével számolt egyre normált eloszlások a kísérletből származtatott eloszlásokkal a legjobb egyezést nem adják [99,118].

A következőkben a YT-modellt fogom vizsgálni, illetve az általam a Li-féle elmélet felhasználásával számolt, valamint az előző fejezetben ismertetett pozíció-függő Monte Carlo

szimuláció (MC II.) eredményeit fogom összevetni a YT-modell eredményeivel és a kísérleti adatokkal.

A YT-modellben az adott  $x_0$  mélységhez tartozó  $K_{eff}(E, \hbar\omega, x_0, \theta_i, \theta_o)$  definíciója szerint, az átlagos valószínűsége annak, hogy az elektron a YT-modellben feltételezett egyenes pályáján haladva, valamint az  $x_0$  mélységből visszaszóródva  $\hbar\omega$  energiaveszteséget szenved, úthossz és elektronvolt egységekben, ahol az átlag az elektron által a mintán belül befutott úthossz szerint ( $x=x_0(1/\cos\theta_i+1/\cos\theta_o)$ ) értendő. A (35,36) kifejezésekkel definiált pozíciófüggő DIIMFP a felülettől adott távolságban, a felületi merőlegeshez képest adott irányba mozgó elektronra érvényes DIIMFP, azaz annak a valószínűsége, hogy az elektron  $\hbar\omega$  energiát veszít az adott feltételeknek megfelelő pozícióban elektronvolt és úthossz egységekben. Ha összehasonlítjuk a fenti két definíciót, akkor látható, hogy a (35,36) kifejezésekkel számolt pozíciófüggő DIIMFP felhasználásával is lehet egyfajta effektív rugalmatlan szórási hatáskeresztmetszetet számolni, ha azt a YT-modellben feltételezett elektronpályára átlagoljuk a mintán belül befutott út szerint. Ha ily módon előáll a Li-modellnek megfelelő  $K_{eff}^*(E, \hbar\omega, x_0, \theta_i, \theta_o)$ , akkor a spektrumbeli egyszeres szórási járulék  $K_{sc}^*(E, \hbar\omega, \theta_i, \theta_o)$  a (86,87) képletek segítségével az egyes mélységekhez tartozó  $K_{eff}^*(E, \hbar\omega, x_0, \theta_i, \theta_o)$  eloszlások YT-modellnek megfelelő súlyozásával előállítható. Hogy a két modell összehasonlítása lehetővé váljon, már csak azt kell biztosítani, hogy a bemenő adatok, azaz a modell dielektromos függvény azonos legyen. A YT-modell bemenő adata a minta anyagának megfelelő, Drude-Lindhard-féle [17,58,59] oszcillátorokkal közelített ELF

$$\text{Im}\left\{\frac{1}{\varepsilon(q, \omega)}\right\} = \sum_{i=1}^N \frac{A_i \gamma_i \omega}{(\omega_{iq}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_i^2 \omega^2} \theta(\omega - E_g) \quad (89)$$

míg a Li-modell bemenő adata a modell dielektromos függvény valós és képzetes része. A (89) kifejezésben,  $\theta$  a lépcső függvény, amely nulla, ha az energiaveszteség kisebb, mint az adott anyag tiltott sáv szélessége  $E_g$ , valamint  $\omega_{iq} = \omega_i + \alpha(q^2/2)$ , ahol  $q$  az elektron által átadott impulzus,  $\alpha \in [0,1]$  pedig egy paraméter, amely az impulzusátadás természetének pontatlan ismeretét hivatott kiküszöbölni [58,59]. Azaz, a Li-modell esetén a dielektromos függvény valós és képzetes részében szereplő paraméterek ismerete szükséges, míg a YT-modell esetén az ELF van parametrizálva. Hogy a Yubero és munkatársai által használt modell ELF-nek pontosan megfelelő dielektromos függvényt, illetve annak a valós és képzetes részét előállítsam, a Kramers-Kronig relációt

$$\text{Re}\left\{\frac{1}{\varepsilon(q, \omega)}\right\} = 1 - \sum_{i=0}^n \frac{A_i (\omega_{iq}^2 - \omega^2)}{(\omega_{iq}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_i^2 \omega^2} + \frac{2}{\pi} \int_0^{E_g} \text{Im}\left\{\frac{1}{\varepsilon(q, z)}\right\} \frac{z dz}{z^2 - \omega^2} \quad (90)$$

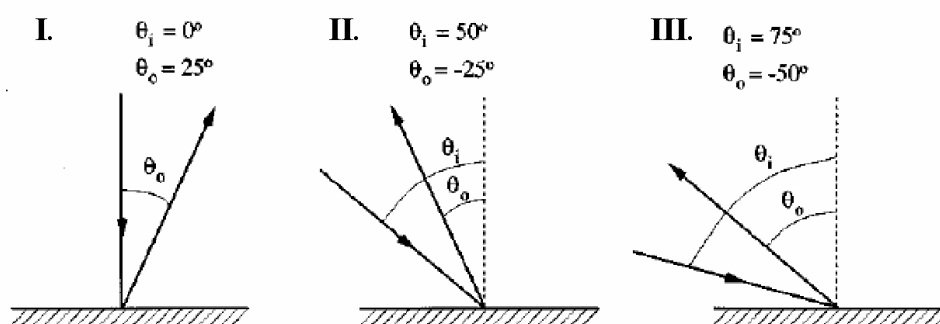
valamint az alábbi összefüggéseket használtam [59]

$$\varepsilon_1 = \frac{\text{Re}(1/\varepsilon)}{\{\text{Re}(1/\varepsilon)\}^2 + \{\text{Im}(1/\varepsilon)\}^2} \quad (91)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\text{Im}(1/\varepsilon)}{\{\text{Re}(1/\varepsilon)\}^2 + \{\text{Im}(1/\varepsilon)\}^2}$$

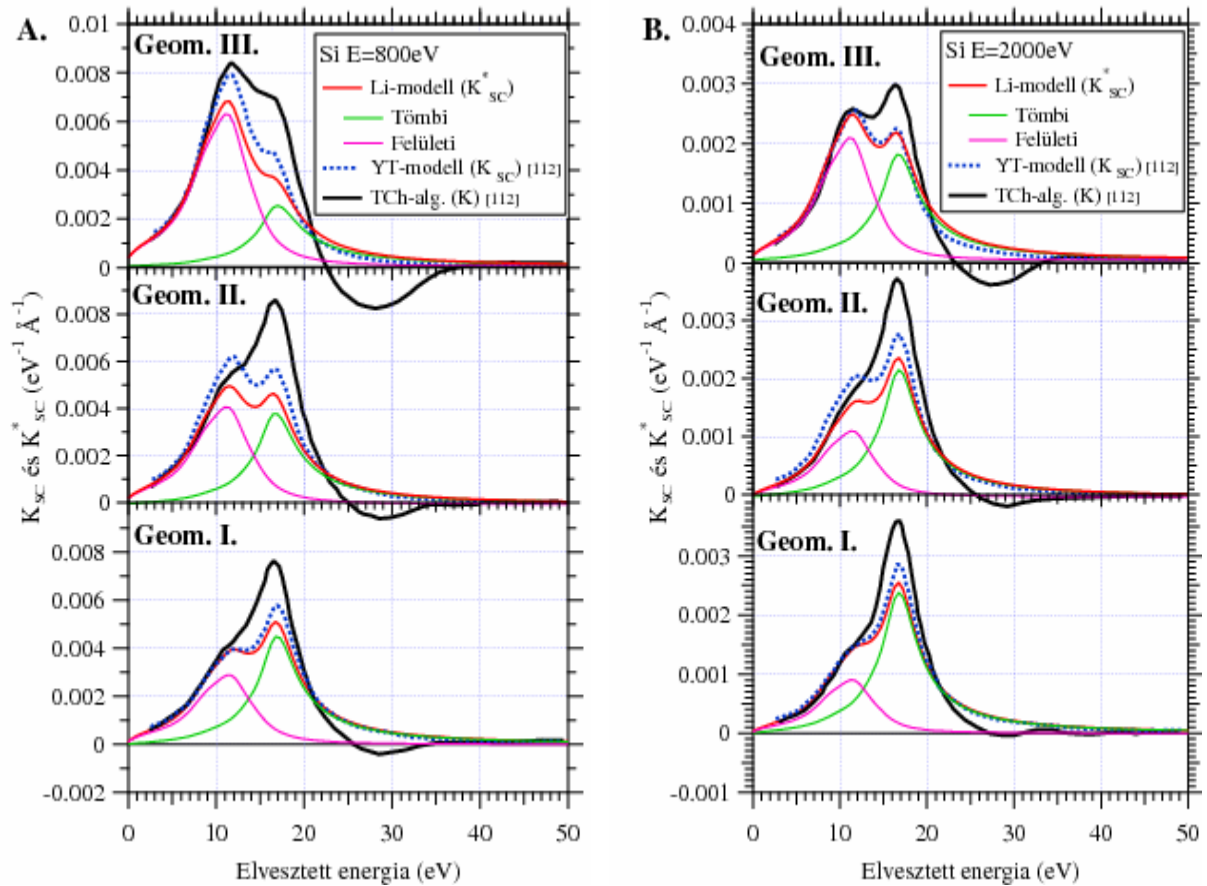
A fenti eljárással, a Li-modell felhasználásával számolt pozíció-függő DIIMFP segítségével, olyan effektív rugalmatlan szórás hatáskeresztmetszetek ( $K_{eff}^*$ ), valamint rugalmatlan szórás hatáskeresztmetszet ( $K_{SC}^*$ ) számolhatóak, amelyekkel a YT-modell eredményei összehasonlíthatóak, biztosítva a feltételt, hogy a két különböző modell bemenő adatai egymással konzisztensek legyenek. Azaz ily módon biztosítható, hogy minden különbség, amit az eredmények között láthatunk, a két modell mögött lévő közelítések különbözőségéből fakadó eltérés eredménye.

A fentieknek megfelelően Si minta felületéről visszaszóródott, egyszerűen rugalmatlanul szóródott elektronok járulékát számoltam  $E=800\text{ eV}$  és  $E=2000\text{ eV}$  kezdeti elektronenergia mellett. A Si ELF-re vonatkozó paraméterek, valamint a kísérleti elrendezés, amely a 38. ábrán látható, megfelel a Yubero és munkatársai által használatnak [112].



38. ábra: A 39. és 40. ábrán látható eredményekhez tartozó kísérleti elrendezés [112].

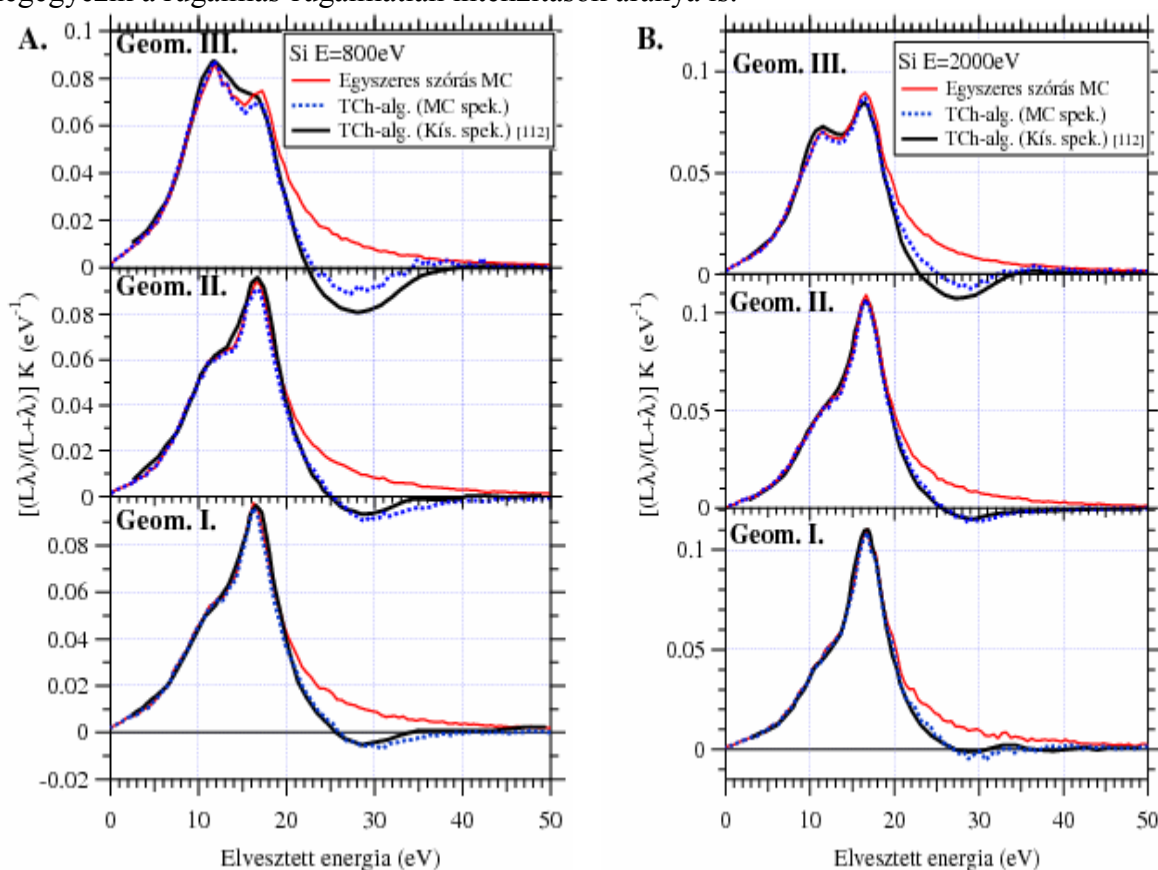
A 39. ábrán a Yubero és munkatársai által, a YT-modell segítségével nyert eredmények [112], a kísérletileg mért REELS spektrumokra alkalmazott TCh-algoritmus eredményei [112], valamint a fent leírtaknak megfelelően általam a Li-modell felhasználásával nyert eredmények összehasonlítása látható. Mivel az általam a pozíció-függő DIIMFP számolásokra használt Li-modellben a tömbi és a felületi járulék tökéletesen elkülöníthető, ezért azok az ábrán külön is szerepelnek. Az ábra alapján elmondható, hogy a YT-modell és a Li-modell eredményei elég jó egyezésben vannak mind a tömbi-felületi, mind az abszolút intenzitást illetően, annak ellenére, hogy az általam használt Li-modell nem veszi figyelembe a fentebb említett interferencia hatását az elektronok energiavesztésére, és a tömbi és a felületi járulékot is tökéletesen szeparálva tartalmazza. A kísérletből származó adatokkal összehasonlítva a fenti két modell eredményét, elmondható, hogy a tömbi járulékot minden esetben alulbecsüli mindkét elméleti modell, valamint néhány esetben (39. A. ábra II. geometria, 39. B. ábra III. geometria) a kísérleti eredménytől eltérő tömbi-felületi intenzitás arányt jósolnak.



39. ábra: Si minta felületéről különböző geometria esetén visszاسzóródó  $E=800 \text{ eV}$  és  $E=2000 \text{ eV}$  energiájú elektronokra vonatkozó differenciális rugalmatlan szórás hatáskeresztmetszet a YT-modell [112] és a Li-modell felhasználásával, valamint a kísérleti REELS spektrumból származtatva [112].

A fenti számolásaim során is használt pozíció-függő DIIMFP-ra épülő, általam fejlesztett és az előző fejezetben ismertetett Monte Carlo modell (MC II.), a YT-modellel ellentétben képes figyelembe venni az elektronok transzportja során bekövetkező rugalmas szóródás hatását, valamint a teljes (100 eV) veszteségi tartomány (többszöri rugalmatlan ütközések) modellezésére alkalmas. Ezért ezt a Monte Carlo szimulációs modellt alkalmaztam a 39. ábrán bemutatott eloszlások számolására úgy, hogy a szimuláció bemenő adatait képező pozíció-függő DIIMFP értékeket a fentiekkel egyező módon számoltam. Az eredmények a 41. ábrán láthatóak összehasonlítva a Yubero-ék által publikált [112], a kísérleti REELS spektrumokból a TCh-algoritmus segítségével származtatott eredményekkel. Mivel a [112] referenciában a teljes mért spektrum nem, csak az arra alkalmazott TCh-algoritmus eredményéből számolt, a 39. ábrán is bemutatott  $K$  eloszlás szerepel, ezért először a TCh-algoritmus valódi eredményét (lásd (65) kifejezés), azaz a  $K(L\lambda)/(L+\lambda)$  eloszlást számoltam ki az  $L/(L+\lambda)$ , valamint  $\lambda$  értékeket a [112] referenciából véve, majd a szimulált spektrumból származtattam az ennek megfelelő eloszlást. A 2.2.2.3. fejezetben láthattuk, hogy a TCh-algoritmust a kísérleti REELS spektrumra alkalmazva nem pontosan az egyszerűen rugalmatlanul szóródott elektronok járulékat adja. Így, hogy a szimuláció a publikált mérési adatokkal pontosan összehasonlítható legyen, az általam a Monte Carlo szimulációval nyert teljes spektrumra, pontosan úgy, ahogyan Yubero és munkatársai a valódi mért spektrumra, a TCh-algoritmust alkalmaztam (azaz a szimulált spektrumot tekintetem a „mért” spektrumnak). Az eredmények, a szimuláció során egyszerűen rugalmatlanul szóródott elektronok járulékaival kiegészítve a 40. ábrán láthatóak. Elmondható, hogy a szimulált és a mért spektrumra alkalmazott TCh-algoritmus eredményei mindkét elektronenergia esetében

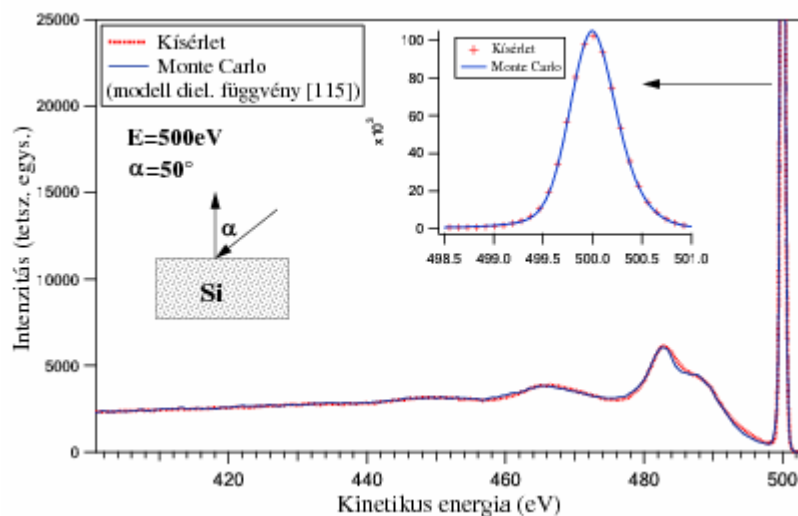
és a kísérleti geometriát is széles határok között változtatva szinte tökéletes egyezésben vannak mind a tömbi-felületi intenzitásarányt, mind az abszolút intenzitást tekintve, mely utóbbi egyben azt is jelenti, hogy a szimulált és a mért spektrumokban tökéletesen megegyezik a rugalmas-rugalmatlan intenzitások aránya is.



**40. ábra:** Si minta felületéről különböző geometria esetén visszaszóródó egyszeresen rugalmatlanul szóródott  $E=800 eV$  és  $E=2000 eV$  energiájú elektronok járuléka a Li-modellre épülő Monte Carlo szimuláció segítségével meghatározva, valamint a kísérleti REELS spektrumra [112] és a szimulált spektrumra alkalmazott TCh algoritmus eredménye.

A fenti eredmények alapján kijelenthető, hogy ugyanazon modell dielektromos függvényt használva az elektronok energiavesztésének leírására alkalmas, legpontosabb modellnek tartott YT-modell és az általam használt egyszerűbb Li-modell felhasználásával a spektrumban megjelenő egyszeresen rugalmatlanul szóródott elektronok járulékában a vizsgált energiatartományban nincs számottevő különbség, ha a spektrumban megjelenő egyszeresen rugalmatlanul szóródott elektronok járulékat a YT-modellnek megfelelően (lásd (86,87) kifejezések) számoljuk a Li-modellből nyert pozíció függő DIIMFP eloszlások felhasználásával származtatott  $K_{eff}^*$  eloszlásokból. Továbbá, mivel a rugalmas szórás a YT-modellben csak meglehetősen egyszerűsített formában, és implicit módon az exponenciálisnak tekintett elektron úthossz-eloszlásban jelentkezik, ezért nem adja vissza kellően pontosan még a kísérletben tapasztalt egyszer tömbi gerjesztésben részt vett elektronok járulékat sem. Mivel az általam fejlesztett Monte Carlo szimulációs modellben használt bemenő pozíció-függő DIIMFP az elektronok spektrumban megjelenő energiavesztési folyamatait a fentiek alapján a YT-moddellel közel azonos pontossággal képes leírni (lásd 39. ábra), és ezen túlmenően a transzport során lezajló rugalmas szóródások hatását is képes pontosan figyelembe venni, ezért ezen Monte Carlo szimulációs modell felhasználásával a kísérleti adatokkal sokkal jobb egyezés érhető el (lásd 40. ábra). Továbbá, a Monte Carlo szimuláció során a YT-moddellel ellentétben a teljes (100 eV) veszteségi

tartomány modellezhető, amelynek eredménye *Si* minta felületéről visszaszóródó,  $E=500\text{ eV}$  kezdeti energiájú elektronok esetén,  $\alpha=50^\circ$ -os belépési szög mellett a 41. ábrán látható. Az elektronokat a felületi merőlegessel megegyező irányban detektáltuk.



**41. ábra:** *Si* minta felületére a felületi merőlegessel  $\alpha=50^\circ$ -os szöget bezárva érkező és onnan a felületi normális irányába visszaszóródott elektronok energiaspektruma a Li-modellre épülő MC szimuláció segítségével származtatva, valamint a kísérlet eredménye.

Összehasonlítva a 41. ábrán látható szimuláció eredményét, a 21. C. ábrán (kvázi-rugalmas MC, Tung-modell, Palik-féle optikai adatok) illetve a 37. ábrán (pozíció-függő MC, Li-modell, Palik-féle optikai adatok) bemutatott eredményekkel elmondható, hogy a Yubero és munkatársai által származtatott modell dielektromos függvény felhasználásával a Li-modellel számolt pozíció függő DIIMFP eloszlásokra épülő Monte Carlo modell a *Si* minta felületéről visszaszóródott elektronok energiavesztésének a fentieknél jóval pontosabb leírását teszi lehetővé. Meg kell továbbá jegyezni, hogy minden, a rugalmatlan folyamatokkal kapcsolatos mennyiséget (DIIMFP, inverz IMFP, IMFP, SEP, stb.) a modell dielektromos függvényből számoltam ki, így a rugalmatlan folyamatok leírásához csak a modell dielektromos függvény ismerete szükséges. Továbbá, a 40. ábrán bemutatott eredmények egyben azt is jelentik, hogy a számolásaim során eredményül kaptam, illetve a szimuláció során használt SEP értékek a vizsgált energiatartományban, valamint a felületmetszési szög függvényében a kísérleti spektrumban megjelenő felületi gerjesztések kellően pontos leírását teszik lehetővé.

### 2. 2. 3. 3. A 2. 2. 3. fejezet összefoglalása

A fejezet során bemutattam a Li-modellel számolt pozíció-függő DIIMFP-re épülő, általam fejlesztett Monte Carlo modellt, mely alkalmas a szilárd minta felületéről történő elektronok transzportjának pontos modellezésére. A MC szimuláció képes pontosan figyelembe venni a mintán belüli és azon kívüli felületi gerjesztéseket, valamint a felületi gerjesztések valószínűségének, illetve az elektronok energiavesztésének a valószínűségét megadó eloszlások alakjának változását a felülettől mért távolság, valamint a felületmetszési szög függvényében. Az így nyert MC modell felhasználásával *Cu* minta felületéről visszaszóródott elektronok energiavesztésének természetét vizsgáltam, illetve a szimuláció során kapott REELS spektrumot a kísérlettel összehasonlítva, kielégítő egyezést találtam, valamint az eltérésekre magyarázatot adtam. A pozíció-függő MC modell részletes leírását, valamint a *Cu* REELS spektrumokra kapott eredményeket kiegészítve a *Cu* mintára a 2.1.3.3. fejezetben bemutatott numerikus számolások eredményével a [105] hivatkozásban publikáltam.

Si minta felületéről visszaszóródott elektronok energiaveszteségét számoltam a Li-modell segítségével. A számolásaim eredményét a YT-modell eredményeivel hasonlítottam össze különböző elektron energiák és szórási geometriák esetén, azonos bemenő adatok mellett úgy, hogy a Li-moddellel számolt pozíció-függő DIIMFP eloszlásokból a YT-modellnek megfelelően származtattam a spektrumban megjelenő egyszerűen rugalmatlanul szóródott elektronokra vonatkozó rugalmatlan szórási hatáskeresztmetszetet. A vizsgált elektronenergiákon a szórási geometriát széles határok között változtatva a két modell között jó egyezést találtam. Megállapítottam, hogy a kísérleti adatoktól való eltérés a rugalmas folyamatok elhanyagolásának tulajdonítható és ezt a fenti MC modell segítségével bizonyítottam, így a kísérleti adatokkal igen jó egyezést kaptam. A fejezet során *Si* minta esetére számolt és bemutatott eredmények publikálása folyamatban van [119].

## 2. 2. 4. Monte Carlo modell III.

### 2. 2. 4. 1. Szilárdtest felületekről visszaszóródó elektronok energiaveszteségének modellezése a stopping-power alapján

Az eddigiek során az elektronok ütközési statisztikáját, úthosszeloszlását vagy akár a teljes spektrumot olyan közelítés mellett szimuláltuk, amely azt feltételezte, hogy az elektronok két ütközés között szabadon mozognak. Ha rugalmatlan volt az ütközés, akkor az egységnyi területű DIIMFP eloszlásból ( $\lambda_{inel}W_B$  vagy  $\mu(\alpha, E, \omega, r)/\mu(\alpha, E, r)$ , amelynek a mértékegysége már  $1/eV$  a DIIMFP  $1/(eV\text{Å})$  egységével szemben) határoztuk meg az elektron aktuális energiaveszteségét. Ez azt jelenti, hogy amíg a DIIMFP annak a valószínűsége, hogy az elektron  $1\text{Å}$  utat befutva adott energiaveszteséget szenved, addig az egyre normált területű DIIMFP már annak a valószínűségét adja, hogy az elektron adott energiaveszteséget szenved, ha rugalmatlanul ütközött. A (34) kifejezéssel megadott módon azonban a DIIMFP felhasználásával az elektron által a mintában befutott egységnyi útra vonatkozó átlagos energiaveszteség, azaz a SP is megadható. Ismerve az elektron által befutott utat, és az út mentén az elektron átlagos energiaveszteségét megadó SP értékét, az elektron adott pályához tartozó átlagos energiavesztesége könnyedén számolható.

Azzal, hogy az elektronok transzportját, illetve a transzport során bekövetkező energiaveszteségeket úgy írjuk le, hogy két rugalmatlan esemény között az elektron szabadon mozog, egyben azt is feltételezzük, hogy az elektronok energiavesztesége lokális természetű. Ez azt jelenti, hogy ebben a közelítésben az elektronok átlagos energiaveszteségét az elektron energiája (vagy pozíció-függő DIIMFP-t használva az energiája és a rugalmatlan esemény pozíciója valamint az elektron sebességvektorának az iránya) egyértelműen meghatározza. Ilyen közelítés mellett, az elektron aktuális energiaveszteségére az elektron által a pályája korábbi szakaszán indukált elektromos térrel való kölcsönhatás (interferencia effektus) semmiféle hatással nincs, mert ezen effektus nincs figyelembe véve, vagyis az elektron transzportot (beleértve a rugalmas szórást is) teljes egészében, *sztochasztikusnak* tételezzük fel. Ha a fent említett, időben diszkrétén egymás után bekövetkező ütközéseknek megfelelő leírást használjuk, akkor a transzportfolyamatot, mint *Markov-láncot* modellezzük. Ha a SP-re (stopping power) épülő folytonos energiaveszteséget feltételező közelítést használjuk, ahol a SP olyan közelítés mellett lett számolva, amelyben az imént említett interferencia hatása nem lett figyelembe véve, akkor az elektronok transzportjának leírását az időben folytonos esetnek megfelelően *Markov-folyamatnak* tekintjük. Mindkét esetre igaz tehát, hogy a múlt semmiféle hatással nincs a jelenre.

Ha azonban az elektronok pályájának aktuális pontjában bekövetkező energiaveszteségének meghatározása során figyelembe vesszük, hogy az elektron a pályája

előző részein a mintában indukált elektromos térrel is kölcsönhat, amely kölcsönhatás befolyásolja a jelen pillanatbeli, az elektron aktuális helyzetében bekövetkező energiaveszteségét, akkor az elektronok átlagos energiaveszteségét már nem sztochasztikusnak, hanem determinisztikusnak feltételezzük. Ha ezen felül, az elektronok pályáját egyenesnek tételezzük fel (egyetlen rugalmas ütközési modell), akkor a transzport modellezése teljes egészében **determinisztikus**, ha viszont figyelembe vesszük a rugalmas szórás, mint sztochasztikus folyamat következtében bekövetkező irányváltozásokat, akkor **fél-determinisztikus** módon írjuk le az elektronok transzportja során bekövetkező átlagos energiaveszteségeket.

A fejezet során *Si* minta felületéről, a felületi merőlegessel különböző szöget bezárva a felületre érkező és onnan a felületi merőleges irányában visszaszóródott elektronok tömbi illetve felületi gerjesztésekben elszenvedett átlagos energiaveszteségére kapott elméleti számolásaim eredményét ismertetem. A fent leírtaknak megfelelően, az elektronok transzportja során bekövetkező átlagos energiaveszteségeket, illetve az elektronok pályáját különböző közelítések mellett vizsgáltam: (modell 1.) az elektronok átlagos energiavesztesége független a múlttól (lokális természetű) és az elektronok pályája egyenes; (modell 2.) az elektronok átlagos energiavesztesége független a múlttól (lokális természetű), de az elektronok pályájának meghatározására a kvázi-rugalmas közelítésre épülő Monte Carlo modellt (MC I.) használtam, amely figyelembe veszi a transzport során bekövetkező rugalmas szórások elektronpályákra gyakorolt hatását; (modell 3.) az elektronok átlagos energiavesztesége nem lokális természetű (az interferencia hatását figyelembe vesszük), de az elektronok pályája egyenes; (modell 4.) az elektronok átlagos energiavesztesége nem lokális természetű (az interferencia hatását figyelembe vesszük) és az elektronok pályájának meghatározására a kvázi-rugalmas közelítésre épülő Monte Carlo modellt használtam, amely figyelembe veszi a transzport során bekövetkező rugalmas szórás hatását az elektronok pályájára.

A számolások menete: Ááltalában egy töltött részecske mintával való kölcsönhatása során, kollektív gerjesztésekben bekövetkező átlagos energiavesztesége a töltött részecske által a mintában indukált elektromos potenciálból számolható az alábbi módon

$$\frac{dW}{dt} = Z \frac{\partial \phi^{ind}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (92)$$

ahol az indukált potenciál a részecske  $t$  időpillanatbeli  $\vec{r} = \vec{R}(t)$  helyének megfelelő pozícióban veendő. A szilárd minta felületéről visszaszóródó elektronok átlagos energiaveszteségének számolására alkalmas, irodalomban megtalálható modellek az indukált potenciál származtatása során alkalmazott közelítésekben térnek el egymástól. A minta felületével párhuzamosan, attól meghatározott  $z$  távolságban mozgó elektron felületi és tömbi gerjesztésekben elszenvedett átlagos energiaveszteségét számos szerző vizsgálta [120,60,121, 62,122]. Ezen elméleti formulák közül a számolásaimhoz a Vicanek [62] által megadott kifejezéseket használtam a szilárd minta felületétől  $z$  távolságban mozgó elektron felületi

$$\left. \frac{dW}{dx} \right|_S = \frac{2\omega_s}{\pi v} \int_0^{K_c} \frac{dk}{k} \int_0^\infty dt \exp(-\gamma t) (\omega_s \cos(\omega_s t) - \gamma \sin(\omega_s t)) \frac{\sin(k\sqrt{4z^2 + v^2 t^2})}{\sqrt{4z^2 + v^2 t^2}} \quad (93)$$

illetve tömbi

$$\left. \frac{dW}{dx} \right|_B = \frac{2\omega_0}{\pi v} \int_0^{K_C} \frac{dk}{k} \int_0^\infty dt \exp(-\gamma t) (\omega_0 \cos(\omega_0 t) - \gamma \sin(\omega_0 t)) \left( \frac{\sin(kvt)}{vt} - \frac{\sin\left(k\sqrt{4z^2 + v^2 t^2}\right)}{\sqrt{4z^2 + v^2 t^2}} \right) \quad (94)$$

kollektív gerjesztésekben elveszett átlagos energiájának a meghatározására. A fenti formulákban  $v$  az elektron sebessége,  $\omega_0$  a tömbi ( $\omega_0 = (4\pi n_0)^{1/2}$  ahol  $n_0$  a szabadelektron sűrűség, vagy  $r_S = (3/(4\pi n_0))^{1/3}$  felhasználásával  $\omega_0 = (3/r_S^3)^{1/2}$  ahol  $r_S$  a mintát jellemző elektrongáz egy-elektron sugara),  $\omega_S$  pedig a felületi plazmagerjesztések frekvenciája, amely a dielektromos függvény alakjára az alábbi formulát feltételezve

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega(\omega + 2i\gamma)} \quad (95)$$

illetve a felületi határfeltételeket kielégítő  $\varepsilon(0, \omega) = -1$  behelyettesítést elvégezve az  $\omega = -i\gamma \pm \omega_S$ ,  $\omega_S = (\omega_0^2/2 - \gamma^2)^{1/2}$  egyenlettel számolható a tömbi plazmarezonancia frekvencia ismeretében. A  $\gamma$  csillapodási tényező a keltett plazmarezgések (ahogy korábban a dielektromos elmélet során máskor is) véges életidejét hivatott figyelembe venni, míg a  $K_C$ -vel jelölt határ hullámszám a kollektív és nem kollektív gerjesztések tartományának határát jelöli, amelyet a  $K_C = 0.9259/(r_S)^{1/2} + 0.2117/r_S - 0.0621$  kifejezéssel számoltam [123]. A (93,94) kifejezések szerint az elektron által átlagosan elvesztett energia csak a felülettől való távolságtól függ és a felülettől egy adott  $z$  távolságban lévő sík mentén állandó, az elektron aktuális helyét megadó többi térkoordinátától, illetve az időtől független. Ilyen közelítés mellett az elektron által a pályája korábbi pontjaiban indukált elektromos térrel való kölcsönhatás nincs figyelembe véve, azaz az elektron energiavesztését lokális természetűnek tételezzük fel. Éppen ezért a (93,94) kifejezések eredménye akár előre kiszámítható a felülettől való távolság függvényében (ha az elektronok energiavesztése az aktuális energiához képest kicsi, azaz  $v$  nem változik jelentősen a pálya során) és az elektronok által befutott pálya ismeretében a (93,94) kifejezések eredményét integrálva az adott elektrópályára, az adott pályát befutott elektron tömbi és felületi gerjesztésekben elszenvedett átlagos energiavesztése meghatározható. Az általam használt modell 1. és modell 2. esetén a szilárd minta felületéről visszaszóródott elektronok átlagos energiavesztését a (93,94) kifejezések segítségével számoltam adott mélységet elérő egyenes pályákra (YT-modellnek megfelelő elektrópálya közelítés; modell 1.), illetve Monte Carlo szimulációval előre generált elektrópályák esetén (modell 2.).

Ha figyelembe szeretnénk venni, hogy az elektron a pályája korábbi szakaszán elektromos tere által a mintával kölcsönhatva, annak elektromos tulajdonságaiban már előidézett változások az aktuális helyen és időben miként befolyásolják az elektron energiavesztését, akkor a fentiekől eltérően több információra van szükségünk, hiszen minden, az aktuális elektrópálya, aktuális időpillanatbeli pozíciót megelőző pontjában az elektron által a mintában előidézett változás jelen időpontbeli, aktuális helybeli hatását figyelembe kell vennünk. Ezen interferenciának nevezett hatást (amely az előzőek szerint nem más, mint az elektron által a mintában az aktuális hely és aktuális időt megelőzően indukált terek interferenciája az aktuális időbeli aktuális pozícióban) néhány modell képes figyelembe venni [58,59,61,62], amelyek, habár jóval komplikáltabbak, mint az előzőleg bemutatott egyszerűsített közelítés, azonban a legtöbbet még így is csak speciális elektrópályák esetére (lásd. Pl. YT-modell) dolgozták ki. A szilárd minta felületéről visszaszóródott elektronok átlagos energiavesztését leíró modellek közül a Vicanek [62] által leírt közelítést használtam, mivel ez egyike azon modelleknek, amely segítségével tetszőleges elektrópályák mellett úgy számolható az elektronok által tömbi és felületi gerjesztésekben elszenvedett

átlagos energiaveszteség, hogy a fent említett interferencia hatása figyelembe vehető. Ezen modell szerint az elektron által a pályája során tömbi

$$W_B = - \int_{t_0}^{t_1} dt \int_{t_0}^t dt' \dot{\varphi}_B(\vec{R}, \vec{R}', t-t') \quad (96)$$

illetve felületi

$$W_S = - \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^t dt' \dot{\varphi}_S(\vec{R}, \vec{R}', t-t') \quad (97)$$

gerjesztésekben elszenvedett átlagos energiaveszteség a fenti módon számolható, ahol  $\varphi(\vec{r}, \vec{R}, t)$  az  $\vec{r} = \vec{R}(t)$  elektronpálya adott  $t$  időpillanat által meghatározott  $\vec{r}$  pontjában az  $\vec{R}$  pontban  $t=0$  időpillanatban megjelenő ponttöltéstől származó potenciál. Ennek megfelelően a fenti kifejezésekben a második integrál azt hivatott figyelembe venni, hogy az elektron pálya aktuális  $t$  időbeli  $\vec{r}$  pontjában, az elektron által a pályája ezt megelőző  $\vec{R}' = \vec{R}(t')$  pontjaiban, illetve a jelen pillanat előtti  $t'$  időpontokban keltett potenciál milyen potenciált eredményez. Ezzel tehát figyelembe vettük az interferenciának nevezett effektust, vagyis az elektron energiaveszteségét nem lokális természetű folyamatként kezeljük. A tömbi gerjesztésekben elszenvedett átlagos energiaveszteség meghatározásához, mivel tömbi gerjesztés csak a mintán belül lehetséges, az idő szerinti integrálás kezdőpontja az a  $t_0$  időpont, mikor az elektron belép a mintába, míg a felületi gerjesztések esetén a kezdőpont  $t=-\infty$ , azaz a vákuumban elég nagy távolság a minta felületétől ahhoz, hogy az elektron hatása a mintára elhanyagolható legyen. A külső idő szerinti integrál azt jelenti, hogy az elektron teljes pályája, annak minden pontja mentén meg kell határozni az elektron átlagos energiaveszteségét, így kapjuk az adott pályához tartozó teljes átlagos energiaveszteséget. Ez felületi gerjesztések esetén azt jelenti, hogy végtelen távolból jön az elektron a minta felé majd visszaszóródva végtelen távolba kerül, azaz amikor az elektron és a minta már kölcsönhatásmentesnek tekinthető, míg tömbi gerjesztések esetén a mintába való be- és onnan kilépésnek megfelelő,  $t_0$  és  $t_1$  időpontok között kell az integrálást elvégezni. A (96,97) kifejezésekben szereplő potenciálokra Vicanek [62] az alábbi kifejezéseket származtatta a (95) kifejezéssel megadott modell dielektromos függvény felhasználásával

$$\varphi_S(\vec{r}, \vec{R}, t) = - \frac{\omega_0^2}{2\omega_S} \exp(-\gamma t) \sin(\omega_S t) \begin{cases} 1/|\vec{r} - \vec{R}| & \text{ha } zZ < 0 \\ 1/|\vec{r} - \vec{\bar{R}}| & \text{ha } zZ > 0 \end{cases} \quad (98)$$

ahol  $\vec{\bar{R}} = (X, Y, -Z)$  a tükörtöltés pozíciója, valamint tömbi gerjesztések esetén

$$\varphi_B(\vec{r}, \vec{R}, t) = \varphi_{\text{inf}}(\vec{r} - \vec{R}, t) - \varphi_{\text{inf}}(\vec{r} - \vec{\bar{R}}, t) \quad \text{ha } z > 0; Z > 0 \quad (99)$$

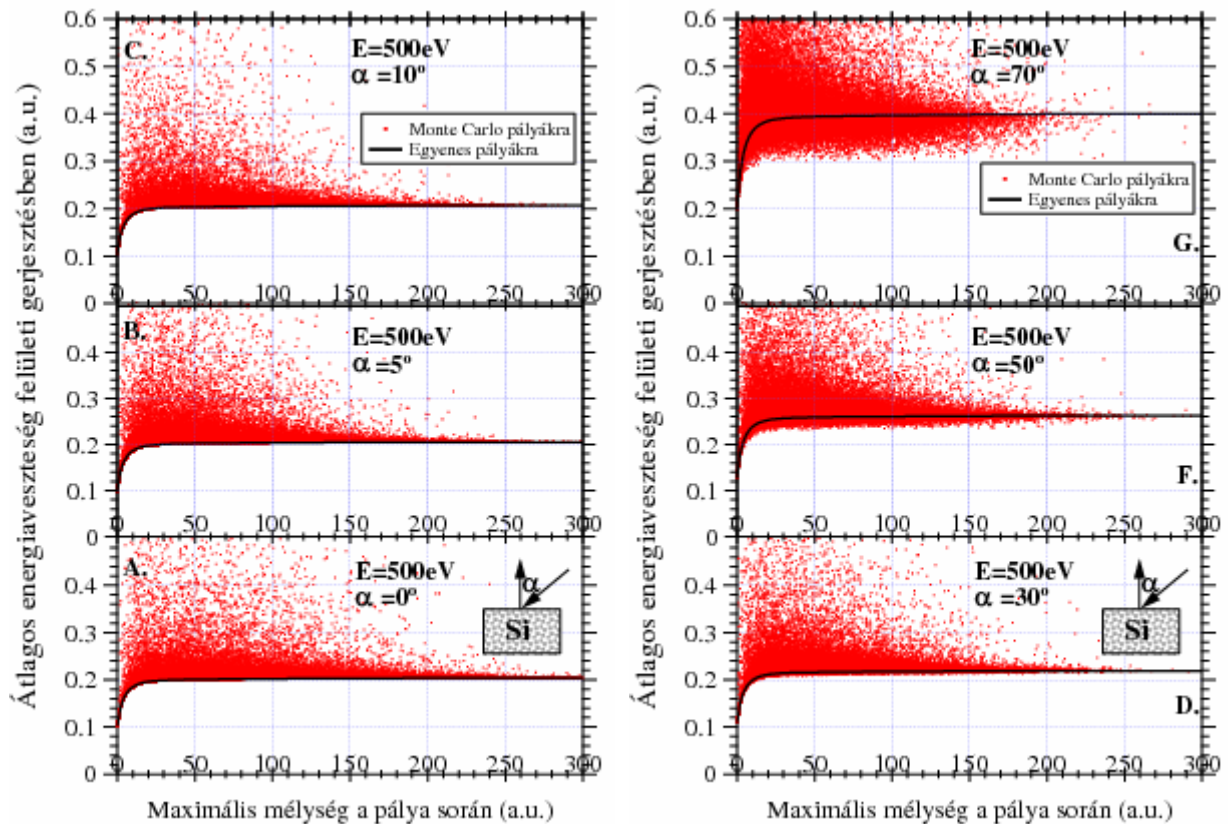
$$\varphi_{\text{inf}}(\vec{r}, t) = - \frac{2\omega_0^2}{\pi\omega_0' r} Si(K_C r) \sin(\omega_0' t) \exp(-\gamma t) \quad (100)$$

ahol  $Si(x) = \int_0^x \sin(t)/t dt$ , valamint  $\omega_0' = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}$ .

Az általam használt modell 3. és modell 4. esetén a szilárd minta felületéről visszaszóródott elektronok átlagos energiavesztését a (96,97) kifejezések segítségével számoltam adott mélységet elérő egyenes pályákra (YT-modellnek megfelelő elektronpálya közelítés; modell 3.), illetve Monte Carlo szimulációval előre generált elektronpályák esetén (modell 4.). Mivel a (96,97) kifejezések minden elektronpálya esetén egy két-, illetve háromdimenziós numerikus integrál kiszámolását jelentik, ezért az elektronok átlagos energiavesztésének kellő statisztikai pontossággal való meghatározása (~8000-10000 pálya) jóval bonyolultabb és időigényesebb (a befutott elektronpályák hossza szerint változó, de 500 eV esetén is jónéhány nap) számolást jelent, mint a fentebb bemutatott interferencia nélküli közelítés (pár másodperc, ha rendelkezésre állnak a pályák és a SP mint a felülettől való távolság függvénye).

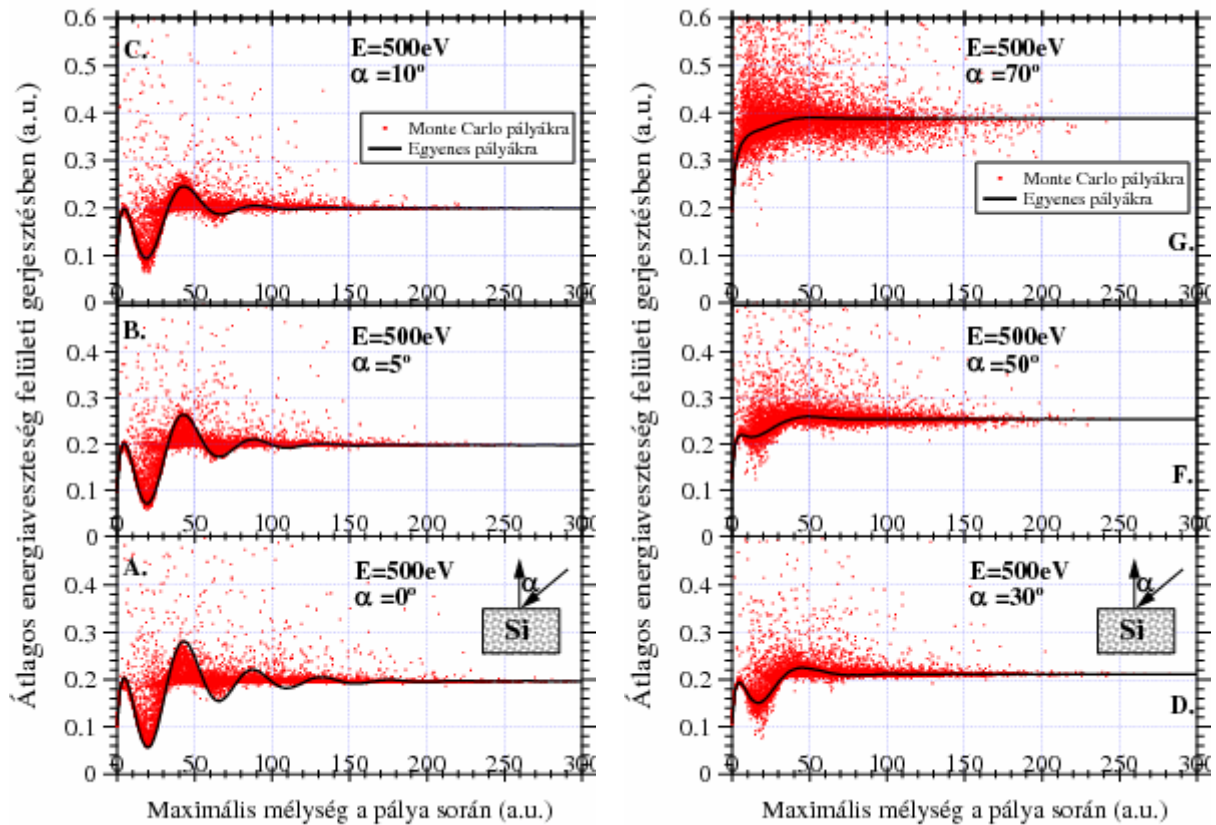
A számolásaim eredményei: A 42. és 43. ábrán *Si* minta felületéről a felületi merőlegessel megegyező irányban visszaszóródott és azzal adott  $\alpha$  szöget bezárva a felületre érkező elektronok felületi gerjesztésekben elszenvedett átlagos energiavesztése látható az elektron által a mintán belül elért maximális mélység függvényében. A 42. ábrán látható eredményeket az elektronok energiavesztésének lokális közelítésben (az interferencia hatása nincs figyelembe véve), míg a 43. ábrán bemutatottakat nem lokális közelítésben (az interferencia hatása figyelembe van véve) mellett számoltam. Az átlagos energiavesztések számolását mindkét esetben elvégeztem az elektronpályák egyenes vonalú közelítése mellett, ami megfelel a YT-modellben feltételezett elektronpályáknak (az elektron végtelen távoból érkezik a minta felületére abba behatolva az eredeti mozgási irányát megtartva egy bizonyos mélységnél egyetlen rugalmas szórást szenvedve mozgásának iránya megváltozik, azaz ebben a mélységben visszaszóródik úgy, hogy szintén egyenes pálya mentén elhagyja a mintát és detektálásra kerül) és a MC szimulációval előre legenerált pályákra. A 42. ábrán is jól látható, hogy a felületi gerjesztésekben átlagosan elszenvedett energia az elektronok által elért maximális mélységnek sima függvénye, amely igen hamar telítésbe megy, ami annak tulajdonítható, hogy a felületi gerjesztések határa a mintán belül (és persze azon kívül is) véges. Ez azt jelenti, hogy azon elektronok, amelyek mélyebbre hatoltak be mint a felületi gerjesztés határa, már mindannyian ugyanazt az utat futják be (egyenes vonalú közelítés esetén) abban a tartományban, ahol felületi gerjesztés lehetséges, ezért az általuk felületi gerjesztésekben elszenvedett átlagos energiavesztés megegyezik. Az is jól látható, hogy a MC pályákra számolt eredmények szórnak az egyenes pályákra kapott eredmények körül, ami azzal magyarázható, hogy a valóságban az elektronok nem egyenes pályán mozognak. Míg az  $\alpha$  kis értékei mellett a MC pályákhoz tartozó pontok úgy szórnak az egyenes pálya közelítéssel kapott eredményhez viszonyítva, hogy a valódi pályákhoz tartozó pontok minimuma az egyenes közelítés eredménye, addig  $\alpha$  nagy értékei mellett már az egyenes vonalú közelítés fölött és alatt is lesznek a valódi pályáknak megfelelő pontok. Ez azt jelenti, hogy  $\alpha$  kis értékei mellett az egyenes pálya közelítés a minimális pályahossznak felel meg és a valódi pályák ennél nagy valószínűséggel hosszabbak a többszörös rugalmas szórásnak, vagyis a többszöri irányváltásnak köszönhetően. Azaz hosszabb a felületi rétegben befutott út is, ami azt jelenti, hogy nagyobb az átlagos felületi energiavesztés, mint ahogyan azt az egyenes pálya közelítés jósolja. Ugyanakkor  $\alpha$  nagy értékei mellett az elektronok egy része ugyanazt a mélységet, amit egyenes pálya mentén haladva egy hosszabb úton érne el, a valóságban rövidebb úton is elérheti, megint csak a többszöri rugalmas szórásnak köszönhetően. Azaz ugyanazon pályamenti maximális mélységhez tartozó valódi pálya rövidebb is lehet, mint az egyenes vonalú közelítés, ami azt jelenti, hogy rövidebb utat is befuthatnak az elektronok a felületi rétegekben, mint az egyenes pálya közelítés, aminek köszönhetően kisebb is lehet a felületi gerjesztésekben elszenvedett átlagos energiavesztés, mint ahogyan azt az egyenes vonalú közelítés jósolja. Az is látható, hogy a felületi metszési

szög növekedésével növekszik a felületi gerjesztésekben elszenvedett átlagos energiavesztés, ami szintén annak tulajdonítható, hogy nagyobb szöget bezárva a felületi merőlegessel hosszabb utat tesz meg az elektron a felületi rétegben.



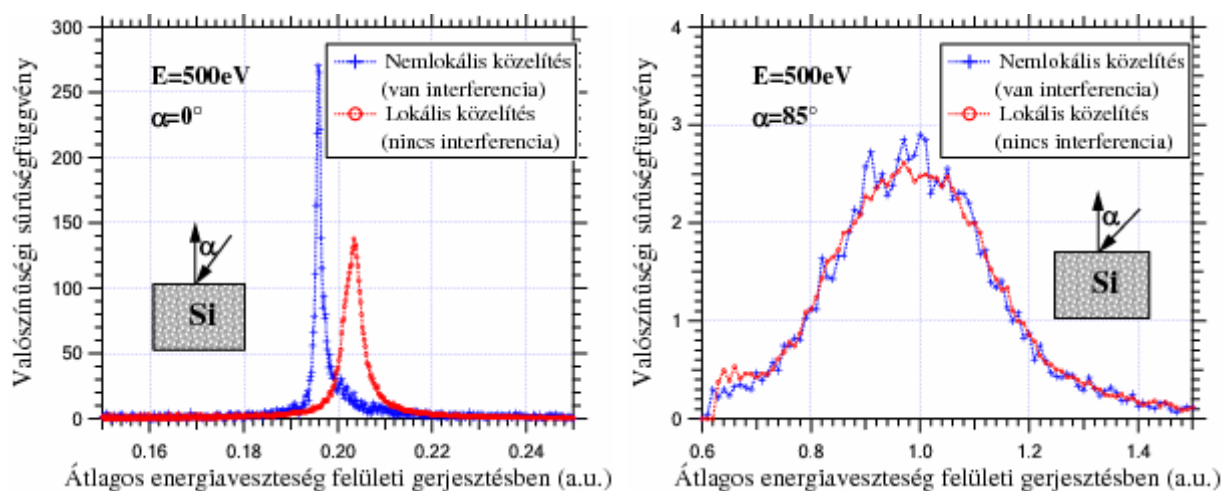
42. ábra: Si minta felületére a felületi merőlegessel  $\alpha$  szöget bezárva érkező és onnan a felületi normális irányában visszaszóródott  $E=500$  eV energiájú elektronok által felületi gerjesztésekben elszenvedett átlagos energiavesztése a pálya során a mintában elért maximális mélység függvényében, az energiavesztés lokális közelítése mellett (az interferencia nincs figyelembe véve, a (93) kifejezés alapján).

A 43. ábrán bemutatott eredmények megfelelnek a 42. ábrán látottaknak azzal a különbséggel, hogy az elektronok energiavesztését nem lokális természetű folyamatként kezeltem, azaz az interferencia effektust is figyelembe vettem a számolások során. Jól látható, hogy azokban az esetekben, amikor a bejövő és kimenő elektronpályák átfednek, azaz a kijövő elektron nagy valószínűséggel halad olyan tartományban, ahol a bejövő pályaszakaszon már előidézett változásokat az anyagban, az interferencia hatása látszólag jelentős lehet. Ez abban nyilvánul meg, hogy az elektronok által felületi gerjesztésekben elszenvedett átlagos energiavesztés a pálya során elért maximális mélységnek nem sima, hanem oszcilláló függvénye, mely különösen egyenes pálya közelítés mellett szembetűnő. Ez az ingadozás  $\alpha$  értékének növelésével csökken, és nagy  $\alpha$  értékek esetén már szinte teljesen megegyeznek az eredmények a lokális közelítésnél kapottakkal. Továbbá az is megállapítható, hogy a lokális közelítés mellett kapott eredmények a nem lokális, azaz az interferenciát is figyelembe vevő eredmények átlagértékét adják.



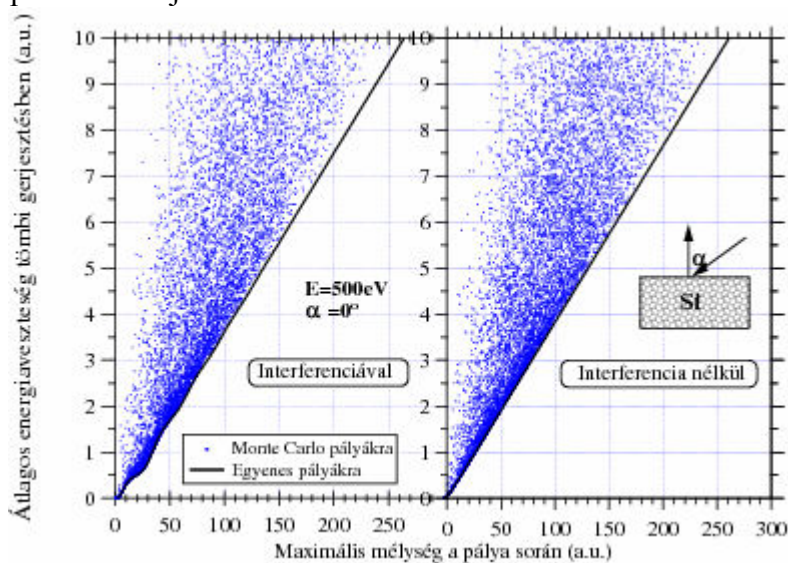
43. ábra: Ugyanaz mint a 42. ábrán, csak az elektronok energiavesztése nem lokális közelítés mellett lett számolva (az interferencia hatását is figyelembe vettem a (97) kifejezés segítségével).

Az egyenes pálya közelítéssel illetve MC pályák esetén kapott, 43. ábrán bemutatott eredményeket összehasonlítva elmondható, hogy a valódi elektronpályák esetén az elektronok által a pályájuk során felületi gerjesztésben elvesztett átlagos energiában a pálya során elért maximális mélység függvényében tapasztalható oszcilláció jóval kisebb, mint azt az egyenes vonalú közelítés jósolja. Ez azzal magyarázható, hogy a valódi pályák a többszörös rugalmas szórás következtében jóval változatosabb képet mutatnak, mint ahogyan azt az egyenes vonalú pálya-közelítés kezeli. A spektrumban megjelenő felületi gerjesztések szempontjából a lokális és nem lokális közelítés közötti különbségeket úgy vizsgálhatjuk, hogy a MC pályákra a két közelítéssel kapott felületi gerjesztésekben elvesztett átlagos energiavesztés eloszlását hasonlítjuk össze, azaz a 42. és 43. ábrákon bemutatott pontok átlagos energiavesztési tengelyre vett eloszlását vizsgáljuk. Ez  $\alpha=0^\circ$  és  $\alpha=85^\circ$  esetén, azaz amikor az interferencia hatása várhatóan a legnagyobb és a legkisebb, a 44. ábrán látható. Az ábrákon jól látszik, hogy amikor a bejövő és kimenő pályák átfednek, akkor van némi különbség a két közelítés eredménye között, azonban a két eloszlás átlaga közötti eltérés ebben az esetben is csak ~6%, ami a bejövő és kimenő pályák által bezárt szög növekedésével csökken, majd nagy szögek esetén eltűnik. Ez igen fontos eredménye az általam elvégzett modellszámítások összehasonlításának az adott (500 eV) és ennél nagyobb energiák esetére nézve.



44. ábra: A 42. A. és 43. A. ábrákon Monte Carlo pályákra kapott eredmények, valamint ugyanez  $\alpha=85^\circ$  szög esetén, azaz az egyes pályák során felületi gerjesztésekben elvesztett átlagos energia szerinti eloszlás, a lokális és a nem lokális közelítésnek megfelelően.

Ez annak tulajdonítható, hogy habár az interferenciát is figyelembe vevő közelítés eredménye ingadozásokat mutat  $\alpha=0^\circ$  esetén, a spektrumban azonban ennek az átlaga jelentkezik, ami jó közelítéssel megegyezik a lokális közelítéssel kapott eredménnyel. Tehát amikor az egyenes vonalú pálya közelítés a legnagyobb hatását jósolja is az interferenciának, akkor sem tapasztalható a spektrumban jelentős eltérés a két közelítés között.



45. ábra: Si minta felületére a felületi merőlegessel  $\alpha=0^\circ$ -os szöget bezárva érkező és onnan a felületi merőlegessel megegyező irányában visszaszóródott  $E=500$  eV energiájú elektronok által tömbi gerjesztésekben elszenvedett átlagos energiavesztés, a pálya során a mintában elért maximális mélység függvényében, az energiavesztés nem lokális (interferencia figyelembe van véve, (96) kifejezés felhasználásával) és lokális (interferencia nincs figyelembe véve, (94) kifejezés segítségével) közelítése mellett.

Meg kell jegyezni azonban, hogy kisebb energiáknál, egyes geometriák esetén lehetnek olyan érdekes esetek, amikor mégis jelentősebb eltérések várhatóak. Ez abban az esetben fordulhat elő, amikor jelentős az interferencia hatása, azaz az egyenes vonalú pálya-közelítés nagy oszcillációt mutat, és ezzel egyidejűleg az elektronok nem hatolnak be kellően mélyre ahhoz, hogy az ingadozások hatása kiátlagolódhasson. Ilyen előfordulhat akkor, ha az elektron viszonylag nagy szög alatt érkezik a felületre és közel  $180^\circ$ -os visszaszórási szögben került detektálásra. Ezeknek a speciális eseteknek a vizsgálata még folyamatban van.

A tömbi gerjesztésekben átlagosan elvesztett energia még egyszerűbb képet mutat, ha a két közelítés eredményét összevetjük, ugyanis ebben jóval gyengébb oszcilláció figyelhető meg, és az is csak teljesen átfedő pályák esetén, egyenes vonalú pálya-közelítés mellett. Ez annak tulajdonítható, hogy az interferencia által okozott energia ingadozások mértéke jóval kisebb az elektron által tömbi gerjesztésekben elszenvedett átlagos energiaveszteségeknél, azaz szinte észrevehetetlen a hatása, ahogyan ez a 45. ábrán  $\alpha=0^\circ$  esetén látható.

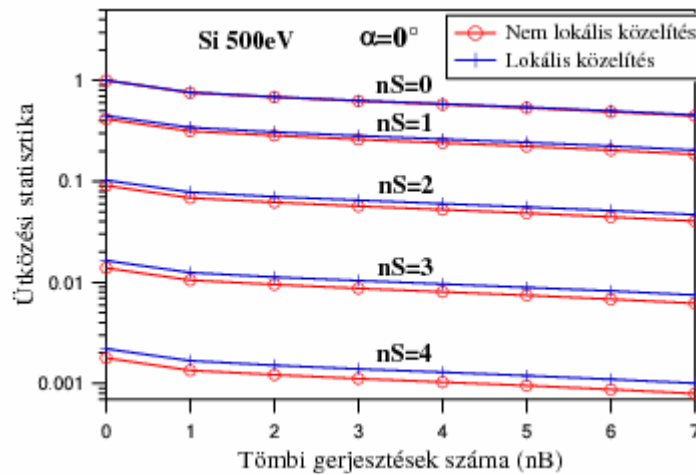
Ha ismerjük az egyes pályák mentén tömbi és felületi gerjesztésekben elszenvedett átlagos energiaveszteségeket, akkor a tömbi és felületi ütközési statisztika az alábbi módon származtatható feltételezve az egymás utáni ütközések függetlenségét [62]

$$A_{nX} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\mu_{Xi}^{nX}}{nX!} \exp(-\mu_{Xi}) \quad (101)$$

ahol  $nX=nB$  a tömbi és  $nX=nS$  a felületi gerjesztések száma,  $N$  a trajektóriák száma, valamint

$$\mu_{Xi} = \frac{W_{Xi}}{\langle T \rangle_X} = \frac{W_{Xi}}{\int w_X(T) T dt} \quad (102)$$

az  $i$ -edik pálya során az  $X$  (ami tömbi  $B$ , vagy felületi  $S$ ) típusú kölcsönhatásban való részvétel átlagos száma, mivel  $W_{Xi}$  az  $i$ -edik pálya során az  $X$  típusú gerjesztései folyamatban elszenvedett átlagos energiaveszteség (amit lokális esetben a (93,94) kifejezések adott pályára történő integrálásával, nem lokális esetben pedig (96,97) kifejezésekkel számolhatunk) és  $\langle T \rangle_X$  az  $X$  típusú kölcsönhatásban egyszeri részvétel során átlagosan elszenvedett energiaveszteség, ami a normált energiaveszteségi eloszlásokból ( $w_X(T)$ ) számolható. Mivel a fenti közelítések mindegyike esetén, a mintán belüli és azon kívüli felületi gerjesztéseket is figyelembe vettük, ezért a  $w_S(T)$  eloszlást az (X) fejezetben bemutatott Li-modell segítségével az előző fejezet során is használt Yubero-ék által származtatott  $Si$  modell dielektromos függvény felhasználásával kapott pozíció-függő DIIMFP felületi komponensének átlagolásával származtattam. Ezek után a 42. és 43. ábrákon bemutatott eredmények közül az  $\alpha=0^\circ$  esetben a tömbi és a felületi ütközési statisztikát meghatároztam, azaz abban az esetben, amikor az interferencia nélküli, és az interferenciát is figyelembe vevő közelítések között a legjelentősebb eltérést váránk.



**46. ábra:** Si minta felületére a felületi merőlegessel  $\alpha=0^\circ$ -os szöget bezárva érkező és onnan a felületi merőlegessel megegyező irányában visszaszóródott  $E=500$  eV energiájú elektronokra számolt tömbi és felületi ütközési statisztika az átlagos energiaveszteségek lokális (interferencia nélküli) és nem lokális (interferencia hatását is figyelembe vevő) közelítése mellett.

Az eredmények a 46. ábrán láthatóak és megerősítik a 45. ábra kapcsán elmondottakat, miszerint valóban nincs jelentős eltérés az elektronok ütközési statisztikájában a vizsgált elektronenergián és mérési geometriában az interferenciát is figyelembevevő és annak hatását elhanyagoló modellek között.

#### **2. 2. 4. 2. A 2. 2. 4. fejezet összefoglalása**

A fejezetben bemutattam a szilárd minta felületéről visszaszóródó elektronok átlagos energiavesztésének számolására alkalmas modellek két nagy csoportját. Az első és az általánosabban elterjedt közelítés, mely a Monte Carlo szimulációk alapközelítése is egyben, nem veszi figyelembe az elektron kölcsönhatását a pályája korábbi szakaszán saját maga által indukált elektromos térrel az elektronok átlagos energiavesztésének meghatározása során. Mivel ezen közelítés az elektronok energiavesztését az adott pontban az elektron múltjától függetlenül kezeli, ezért ezt lokális közelítésnek nevezzük. A másik, az előzőnél jóval szűkebb csoportba azon modellek tartoznak, amelyek a fenti, interferenciának is nevezett kölcsönhatást is képesek figyelembe venni. Ezen modellek azonban meglehetősen bonyolultak és komplexek, minek köszönhetően analitikus kifejezések csak speciális egyenes vonalú pályákra adhatóak meg, következésképpen tetszőleges elektron pályák esetén, azaz valódi szimulált pályákra még ez idáig nem végeztek számolásokat. A fejezet során a *Si* mintára,  $500\text{ eV}$  energiájú elektronokra végeztem számolásaim eredményét mutattam be, ahol a keltett plazmonok energiaeloszlásának kis szélessége, azaz az elektron által keltett plazma oszcilláció viszonylag hosszú életideje miatt, valamint az elektronok által a mintán belül befutott kis távolságok miatt a fenti interferencia hatása jelentős lehet. Összehasonlítva a lokális és nem lokális közelítéssel kapott, valamint az eddig vizsgált egyenes vonalú pálya közelítések és a valódi elektronpálya közelítés mellett kapott eredményeket megállapítottam, hogy az interferencia hatása a spektrumban olyan esetekben is elhanyagolható, ahol az egyenes vonalú közelítések a legnagyobb különbséget jósolják a lokális és a nem lokális közelítések között. Továbbá megmutattam, hogy az interferenciát is figyelembe vevő modellekben használt egyenes vonalú pálya közelítés pontatlan, mivel a valóságban ennél általában hosszabb, speciális esetekben azonban akár rövidebb elektron pályák is szép számmal előfordulnak. Ezen eredményeket a 2.2.3.2. fejezetben a YT-modell vizsgálatánál egyenes pályákra kapott (lásd. 39. ábra) illetve Monte Carlo szimuláció segítségével nyert eredmények (lásd. 40. ábra) kísérleti adatokkal való összehasonlítása is megerősíti. A fejezetben bemutatott eredmények publikálása folyamatban van [124].

## 3. Röntgenkeltésű fotoelektron spektrumok modellezése

### 3. 1. Bevezetés

Az eddigiek során a szilárd mintába kívülről bejuttatott és onnan visszaszóródott elektronok transzportja során lezajló folyamatokat vizsgáltuk. Elektronok azonban a mintán belül is keletkezhetnek, a mintát alkotó atomok gerjesztése, illetve az azt követő relaxációs folyamat eredményeként. Ebben a fejezetben olyan folyamatokban keletkező elektronok transzportját, illetve a transzport során lezajló folyamatokat fogom vizsgálni, ahol a minta atomjainak gerjesztett állapotát röntgenfotonok segítségével idéztük elő. Ha a foton az atom valamely héján kötött állapotban lévő atomi elektronnak adja át energiáját, akkor fotoeffektusról beszélünk és a folyamat során szabaddá vált elektron a fotoelektron. A fotoeffektust követően az atom általában egyszeresen ionizált állapotba kerül. Az adott atomi héjon lévő, elektronhiányt jelentő vakancia az atomi elektronok átrendeződésével töltődik be, mely relaxációs folyamat eredményeként felszabaduló energia újabb elektron (Auger-effektus), vagy röntgenfoton (röntgen fluoreszcencia) kibocsátását eredményezheti. Ha az ionizáció során az adott atomi héjon keltett lyuk ugyanazon a héjon, de magasabb energiájú állapotban lévő elektron által töltődik be, akkor a folyamatot speciálisan Coster-Kronig átmenetnek nevezzük, amelyet a fenti két folyamat, azaz röntgen vagy elektron kibocsátás ugyanúgy követhet, mint abban az esetben, ha a keltett elektronhiányos állapot egy magasabb energiájú héjon lévő elektron által töltődik be. Az Auger, a Coster-Kronig és a röntgen fluoreszcencia folyamatokhoz tartozó relatív átmeneti valószínűségek erősen függenek a vizsgált atom elektronszerkezetétől.

Ha a minta atomjait ismert  $\nu$  frekvenciájú röntgensugárzással gerjesztjük, akkor a kilépő fotoelektronok  $E_K$  energiáját első közelítésben az alábbi energiámérleg szabja meg

$$E_K = h\nu - E_F^B \quad (103)$$

ahol  $E_F^B$  az elektronnak a Fermi-szinthez viszonyított kötési energiája és  $h\nu$  a gerjesztéshez használt röntgenfotonok energiája. Mivel a különböző atomi héjakon lévő elektronok kötési energiája az adott atomra jellemző, ezért ismerve a bejövő fotonok energiáját és mérve a kilépő fotoelektronok energiáját (XPS-módszer), a kötési energia meghatározásával az adott atom beazonosítható, így az Auger, vagy a fluoreszcencia mérésekhez hasonlóan a minta anyagi összetétele meghatározható. A mérések során a fotoelektron spektrumban a különböző atomoktól származó fotocsúcs (vagy Auger csúcs) intenzitások meghatározásával az elemösszetételre, illetve azok mélységbeli eloszlására vonatkozó információk is nyerhetők. Meg kell továbbá jegyezni, hogy mivel a kötési energia függ az adott atom környezetétől is, valamint XPS (és Auger) spektrumok esetén a keltett elektronok energiája igen pontosan (0.1 eV nagyságrend) meghatározható, így a fotocsúcs (illetve Auger csúcs) helyzetének pontos meghatározásával az adott atom kémiai környezetére vonatkozó információk is nyerhetők.

A fotoeffektus során hirtelen megjelenő lyuk erős perturbációt jelent, amely a külső héjakon végbemenő relaxációs folyamatokra olyan hatással lehet, amelynek az eredményeként a végállapot maga is gerjesztett (shake-up folyamat), illetve egy a külső héjon lévő atomi elektron szabaddá válhat (shake-off folyamat). Ezen folyamatokon túl, a fotoeffektus során hirtelen megjelenő lyuk a szilárd minta szabad, illetve közel szabad atomi elektronok kollektív gerjesztését is eredményezheti (intrinsic plazmon). Ha a fenti folyamatok valamelyike lezajlik a fotoeffektus során, akkor a fotoelektronok a fenti gerjesztésekre fordított energiának megfelelően csökkentett energiával hagyják el az atomot, és járulékkuk a mért energiaspektrumban a fotocsúcs kisenergiájú oldalán jelentkező energiavesztési

szerkezet formájában jelenik meg. Ezen túlmenően a kilépő elektron a szilárdtestbeli transzportja során mindazon folyamatokban részt vehet, amelyeket az előző fejezet során vizsgáltunk, így tömbi és felületi plazmonokat is kelthet. A fotoelektron transzportja során akár egymás után többször is bekövetkező gerjesztési folyamatokat extrinsic veszteségi folyamatoknak nevezzük, így a kollektív gerjesztéseket tekintve beszélhetünk extrinsic tömbi és extrinsic felületi plasmonokról, megkülönböztetve ezáltal ezen energiavesztési folyamatokat a fotoeffektus során hirtelen megjelenő helyhez kötött lyuk által előidézett energiavesztési folyamatoktól (intrinsic veszteség). Meg kell jegyezni, hogy ha a fotoeffektus során keletkező lyuk közel van a felülethez, akkor az általa előidézett kollektív gerjesztések, a felület miatt határ miatt megváltozott elektronszerkezetnek megfelelő, felületi gerjesztések lesznek. Így beszélhetünk intrinsic tömbi és intrinsic felületi plazmonokról is. Jelentős különbség azonban a korábban vizsgált REELS spektrumok és az XPS spektrumok között, hogy mivel XPS esetén az elektronok a mintán belül keletkeznek, így csak egyszer haladnak át a minta felületén és az elektronok transzportjának jelentős része a minta felületétől távol zajlik (eltekintve a kis energiájú fotoelektronok esetétől, valamint a speciális geometriában történő mérésektől), minek következtében a felületi gerjesztések szerepe az XPS spektrumokban kisebb, mint REELS mérések esetén.

A fentebb említett gyakorlati alkalmazásokhoz a spektrumban jelentkező fotocúcsok energiapozíciójának, alakjának és intenzitásának a pontos ismerete szükséges. Ezen információk kellő pontosságú meghatározását azonban megnehezíti, hogy a vizsgált csúcsok a fenti (akár többször bekövetkező, illetve keveredő) veszteségi folyamatok következtében előálló, úgynevezett veszteségi háttérre szuperponálódva jelennek meg a mért spektrumban. A cél tehát, hogy a spektrumban jelenlévő, energiavesztési folyamatok következtében előálló komplex háttérrel a spektrumok kiértékelése során kellő pontossággal figyelembe vegyünk, illetve eltávolítsuk a spektrumból, a fotocúcs intenzitásának, alakjának minél pontosabb meghatározása érdekében.

A fejezet során vizsgált *Fe 1s* és *Ge 2s* fotoelektron spektrumok mérésére a hamburgi DASY (Deutsches Elektronen Synchrotron) HASYLAB intézetében, a DORIS tároló-gyűrű BW2 nyalábsatornájánál került sor, mely nagy intenzitású, monokromatikus, 2,2-11 keV között folytonosan változtatható energiájú, polarizált röntgen-fotonnyaláb használatát teszi lehetővé. A mintából kilépő fotoelektronokat egy SCIENTA SES-200 típusú, félgömb analízátoros elektronspektrométer segítségével detektáltuk oly módon, hogy a mintát érő fotonnyaláb és a kilépő fotoelektronok által bezárt szög rögzített,  $45^\circ$  volt. A fotoelektronok minden esetben a felület normálisának irányában léptek be a detektorba. Az analízátor FAT (Fixed Analyser Transmission) üzemmódban, állandó átmenő analízátor energián működik,  $\sim 0.2$  eV energiateljesítményűvel, így teljes instrumentális kiszélesedés  $\sim 0.5$  eV.

### 3. 2. Az XPS spektrumok háttérkorrekciójára alkalmas modellek

Röntgen-gerjesztésű fotoelektron spektrumokban, a fotoelektron transzportja során bekövetkező energiavesztési folyamatokban részt vett elektronok járulékanak eltávolítására alkalmas módszert dolgozott ki Tougaard [125,126,127], amely félvégteles referenciaspektrum ismeretében alkalmas mélységi koncentráció, illetve a minta vastagságának a meghatározására is. Homogén félvégteles minta esetén a Tougaard-féle spektrumkorrekciós formula az alábbi alakban írható

$$F(E) = J(E) - \lambda_{inel} \int_E^\infty K(E' - E) J(E') dE' \quad (104)$$

ahol  $F(E)$  a korrigált,  $J(E)$  a mért spektrum,  $K(E)$  a tömbi extrinsic folyamatokra érvényes rugalmatlan szórás hatáskeresztmetszet (azaz a DIIMFP) és  $\lambda_{inel}$  az IMFP. Az eljárás hátránya, hogy az elektron transzportja során lezajló rugalmas ütközések hatását nem veszi figyelembe és csak a tömbi extrinsic veszteségek járulékát tudja eltávolítani a mért spektrumból. A mért XPS spektrumokban megjelenő háttér pontosabb korrekcióját teszi lehetővé a Werner által kidolgozott, a parciális intenzitások analizésére [49] (Partial Intensity Analysis, PIA, lásd 2.2.2.1. fejezet) épülő módszer. A PIA alapja, hogy a transzport során lezajló többszörös tömbi gerjesztések spektrumában megjelenő intenzitása Monte Carlo szimuláció segítségével meghatározható és így a rugalmas szórás elektrontranszportra gyakorolt hatása pontosan figyelembe vehető. Másrészt, az egyes energiavesztési folyamatokat független folyamatokként kezelve, valamint ismerve az egyes veszteségi folyamatokban, akár többször is részt vett elektronok mért spektrumában megjelenő járulékát, a transzport során bekövetkező energiavesztési folyamatok eredményeként megjelenő járulékok a kísérleti spektrumból eltávolíthatók egy iterációs spektrum-dekonvolúciós algoritmus segítségével. Az egyes veszteségi folyamatok spektrumában megjelenő járulékának meghatározásához ismernünk kell, hogy hány elektron és hányszor vett részt az adott veszteségi folyamatban (ez a parciális intenzitás, lásd 2.2.2.1. fejezet), valamint, hogy az adott energiavesztéssel járó folyamatban  $n$ -szer részt vett elektronoknak milyen az energia eloszlása. Ez utóbbit definíciója szerint az egyre normált területű DIIMFP (tömbi extrinsic veszteségek esetén) és DSEP (felületi extrinsic veszteségek esetén) eloszlások  $(n-1)$  szeres önkonvolúciója, illetve vegyes folyamatok esetén a megfelelő eloszlások keresztkonvolúciója szolgáltatja. A PIA módszer a felületi intrinsic veszteségi folyamatok járulékát elhanyagolja, valamint a tömbi intrinsic veszteségi folyamatban bekövetkező energiavesztési eloszlás alakját a tömbi extrinsic veszteségeknek megfelelő alakkal, azaz az egyre normált DIIMFP-el azonosnak tételezi fel. Ezen túlmenően, mivel a tömbi intrinsic gerjesztések valószínűsége ismeretlen, a PIA módszer azt feltételezi, hogy ezen gerjesztések többszöri bekövetkezésének a valószínűsége, pontosabban a magasabb rendű gerjesztések fotocúcsához viszonyított relatív intenzitása  $b$  (0.1-0.6) paraméterű Poisson-eloszlást követ. A  $b$  paraméter a kísérleti spektrum háttérkorrekciója során egy változó, melynek értékét akkor fogadjuk el, ha a fotocúcsból távol a korrigált spektrum intenzitása a nulla értékre csökken. A tömbi extrinsic parciális intenzitásokat az elektronok úthosszeloszlásából, a felületi parciális intenzitásokat a SEP értékéből az 2.2.2.1. fejezetben leírtaknak megfelelően származtathatjuk. Ha ismerjük az egyes folyamatokhoz tartozó parciális intenzitásokat, valamint az egyes folyamatokhoz tartozó energiavesztési eloszlásokat, akkor az alábbi formula segítségével ezen energiavesztési folyamatok járuléka a kísérleti spektrumból eltávolítható:

$$Y_{k+1}(E) = Y_k(E) - q_k \int Y_k(E+T) L_k(T) dT \quad (105)$$

ahol  $Y_{k+1}(E)$  a  $(k+1)$ -edik iterációs lépés után előálló korrigált spektrum,  $L_k(T)$  az adott veszteségi folyamathoz tartozó energiavesztés szerinti eloszlás  $(k-1)$ -edik önkonvolúciója. A  $q_k$  együtthatók a parciális intenzitások függvényei, melyek az első néhány esetre az alábbi értékeket veszik fel:

$$\begin{aligned} q_1 &= \alpha_1 \\ q_2 &= \alpha_2 - q_1^2 \\ q_3 &= \alpha_3 - q_1 q_2 - q_1^3 \\ q_4 &= \alpha_4 - q_1 q_3 - q_2^2 - q_1^2 q_2 - q_1^4 \end{aligned} \quad (106)$$

A (106) kifejezésekből jól látszik, hogy amennyiben az  $\alpha_k = \kappa^k$  feltétel teljesül, akkor (106) kifejezésekben  $k > 1$  esetén a  $q_k$  együtthatók értéke nulla, azaz a (105) kifejezéssel megadott iterációs formula már az első lépésben jó eredményt ad. Ennek, ahogyan azt a REELS spektrumok esetén az 2.2.2.3. fejezetben láttuk, az a szükséges feltétele, hogy az elektronok által a mintában befutott úthossz-eloszlása exponenciális legyen, amely mintán belül gerjesztett elektronok esetén homogén minta és izotróp emisszió esetén teljesül [49]. Tilinin és Werner [128] az alábbi közelítő formulát adták meg a  $\kappa \in [0.85, 99]$  értékének számításához

$$\kappa = 1 - \frac{\omega/2}{1 + \mu\sqrt{3(1-\omega)}} \quad (107)$$

ahol  $\mu = \cos\theta$ ,  $\theta$  a felületi merőlegeshez viszonyított detektálási polárszög,  $\omega = \lambda_{inel}/(\lambda_{inel} + \lambda_{tr})$ . Így az egyes energiaveszteségi folyamatok (tömbi extrinsic, felületi extrinsic valamint tömbi intrinsic) egymás után eltávolíthatóak a kísérleti spektrumból. Az eljárás hátránya, hogy az egyes veszteségi folyamatokat teljesen függetlennek tételezi fel, így nem veszi figyelembe a fotoeffektus során hirtelen megjelenő lyuk és az elektron által a mintában indukált terek közötti interferencia hatását, valamint a tömbi intrinsic veszteségek eltávolítása az alkalmazott közelítések és módszer miatt bizonytalan pontosságú.

Meg kell jegyezni, hogy amennyiben a fenti  $\alpha_k = \kappa^k$  közelítés a tömbi parciális intenzitásokra, félvégtelen minták esetén teljesül, akkor a Werner-féle (105) kifejezés tömbi extrinsic veszteségek korrekciója esetén az alábbi alakba írható

$$F(E) = J(E) - \kappa \int J(E+T)w_B(T)dT \quad (108)$$

ahol  $w_B(T)$  az egyre normált DIIMFP. Összevetve ezt a Tougaard-féle (104) formulával, valamint figyelembe véve, hogy  $w_B(T) = \lambda_{inel}K(E,T)$  látható, hogy ebben az esetben a két spektrum dekonvolúciós formula közel azonossá válik, eltekintve a (108) kifejezésben szereplő  $\kappa$  együtthatótól. Ennek az a következménye, hogy a Werner-féle eljárás a tömbi extrinsic veszteségek eltávolítása után, a fenti feltételek teljesülése esetén a Tougaard-féle háttérkorrekcióhoz igen hasonló (a  $\kappa$  értékének megfelelően egy kicsit kisebb) eredményre vezet.

Az eddig tárgyalt két eljárás nagy előnye, hogy a mért spektrumból kiindulva, a keresett fotocsúcs alakjára tett feltevések nélkül képesek az adott pontosság mellett figyelembe venni, illetve eltávolítani a kísérleti spektrumból az energiaveszteségeket szenvedett elektronok járulékát. Ugyanakkor láttuk, hogy a Tougaard-féle háttérkorrekciós formulánál pontosabb PIA eljárás az egyes veszteségi folyamatok függetlenségét feltételezi, valamint nem képes kellően pontosan figyelembe venni az intrinsic veszteségek járulékát. A fotoeffektus során megjelenő lyuk és a fotoelektron által a mintában indukált elektromos terek interferenciáját, valamint a hirtelen megjelenő lyuk által létrehozott kollektív gerjesztések (intrinsic plazmonok) által elvesztett energia modellezésére alkalmas módszert dolgoztak ki Yubero és munkatársai [129,130,131,132]. A modell lényegében az 2.2.3.2. fejezetben már vizsgált REELS esetére kidolgozott modell továbbfejlesztése oly módon, hogy az XPS során megjelenő lyuk hatását is figyelembe veszi, ugyanakkor nagy hátránya, hogy csak az egyszeres energiaveszteségeket szenvedett elektronok járulékát tudja leírni, és a rugalmas szórás hatását elhanyagolja. Ezen túlmenően, a forrásfüggvény alakjának ismeretét feltételezi, ami az elektron-lyuk párkeltések miatt, a Fermi-szint fölötti betöltetlen állapotsűrűség esetenként igen komplex szerkezete következtében nehezen meghatározható.

Meg kell említeni, hogy a fentiekben túl számos elméleti modell létezik a fotoelektron spektrumokban megjelenő csúcsalak elméleti leírására [133,134,135,136], amelyek a

szilárdtest elektromos állapotában a fotongerjesztés hatására bekövetkező perturbáció kvantummechanikai leírására épülnek, azonban ezek nagyon összetett és bonyolult modellek, így gyakorlati alkalmazásuk meglehetősen nehézkes.

### 3. 3. Röntgenkeltésű fotoelektronok szilárdtestben végbemenő transzportjának Monte Carlo szimulációja

Ahogy az előző fejezetben láttuk, XPS spektrumok parciális intenzitások analizálásával történő háttérkorrekciójához a tömbi parciális intenzitások, azaz a fotoelektronok szilárdtestbeli transzportja során bekövetkező rugalmatlan ütközési statisztikájának az ismerete szükséges. Ezen ütközési statisztika, habár bizonyos feltételek között egyszerű közelítő formulák is léteznek (lásd előző fejezet), legpontosabban Monte Carlo szimuláció segítségével határozható meg. A fotoelektronok transzportja során lejárató rugalmatlan ütközések statisztikájának származtatásához készített Monte Carlo szimulációm, a 2.2.2.1. fejezetben ismertetett, REELS spektrumok esetére készített kvázi-rugalmas Monte Carlo szimulációs modellre épülő kódom továbbfejlesztett változata. Az elektronok transzportjának modellezése lényegében két ponton különbözik XPS esetén: (i) az elektronok a mintán belül, egyenletes mélységi eloszlásban keletkeznek. Ez a közelítés azzal magyarázható, hogy a fotonok intenzitásának mélység szerinti gyengülése az XPS (és Auger) spektrumok információs mélységi tartományában jó közelítéssel elhanyagolható, mivel a fotonok szabad úthossza jóval nagyobb, mint az elektronoké. (ii) A kezdeti irány kisorsolása, azaz a fotoelektronok kilépése a meghatározott térbeli eloszlásnak megfelelően történik. Ez Auger elektronok esetén izotróp, míg fotoelektronok esetén függ a minta anyagától, a foton energiájától, a gerjesztett atomi héjtól és a gerjesztéshez használt nyaláb polarizáltságától. Figyelembe véve ezen két alapvető különbséget, a fotoelektronok (illetve Auger elektronok) szilárdtestbeli transzportjának, illetve rugalmatlan ütközési statisztikájának modellezése az 2.2.2.1. fejezetben leírtaknak megfelelően végezhető.

Az elmúlt évtizedben XPS spektrumok mérésére egyre gyakrabban használnak szinkrotron fotonforrást, kihasználva azon tény, hogy az így előállított fotonok intenzitása nagyságrendekkel meghaladja a röntgensövek segítségével nyerhető intenzitást, valamint a szinkrotron sugárzás energiája folytonosan hangolható, monokromatikus fotonnyalábot biztosít a mérésekhez. A szinkrotron sugárzás azonban, a röntgensövből nyerhető polarizálatlan röntgensugárzással ellentétben keletkezésének köszönhetően lineárisan polarizált természetű. Polarizálatlan, vagy cirkulárisan polarizált röntgenfotonok hatására az adott atomi héjról kilépő fotoelektronok térbeli eloszlása, azaz a szög szerinti differenciális fotoionizációs hatáskeresztmetszet az alábbi módon adható meg [137,138,139]

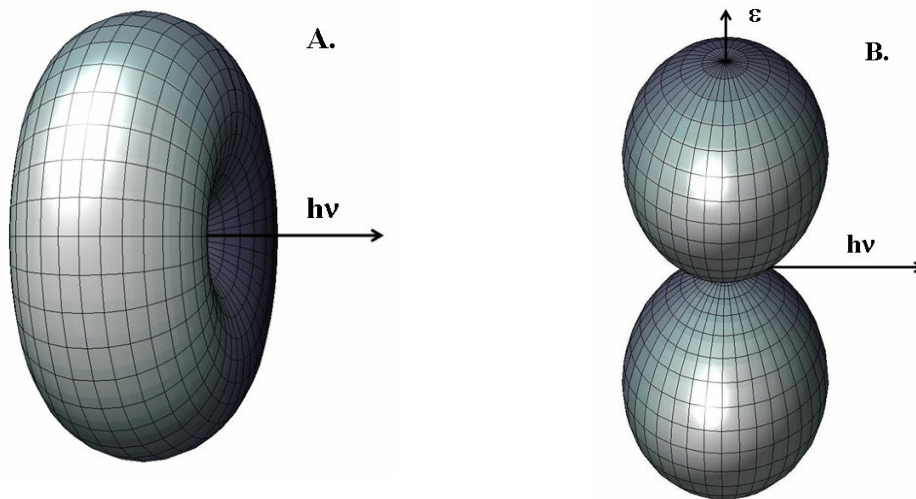
$$\frac{d\sigma_{ph}}{d\Omega} = \frac{\sigma_{ph}}{4\pi} \left[ 1 - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \bar{\theta}) + \left( \frac{\gamma}{2} \sin^2 \bar{\theta} + \delta \right) \cos \bar{\theta} \right] \quad (109)$$

míg lineárisan polarizált fotonok esetén

$$\frac{d\sigma_{ph}}{d\Omega} = \frac{\sigma_{ph}}{4\pi} \left[ 1 + \beta P_2(\cos \theta) + (\delta + \gamma \cos^2 \theta) \sin \theta \cos \varphi \right] \quad (110)$$

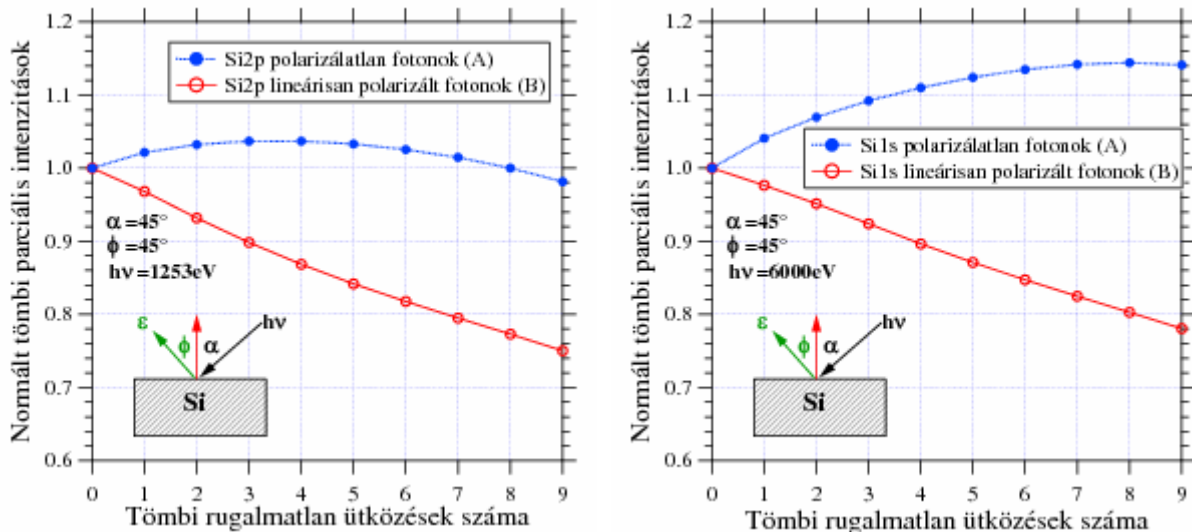
ahol  $\sigma_{ph}$  az adott atomi alhéj teljes fotoionizációs hatáskeresztmetszete,  $\beta$ ,  $\gamma$  és  $\delta$  az adott atomi alhéjon lévő elektronok adott energiájú gerjesztéséhez tartozó úgynevezett fotoelektron kilépési aszimmetria paraméterek [138,139,140], valamint  $P_2(x)=1/2(3x^2-1)$  a másodrendű

Legendre polinom. Elektromos dipól-közelítésben a magasabb rendű járulékok elhanyagolhatóak ( $\gamma$  és  $\delta$  nulla), mely közelítés csak nagy energiákon okozhat némi pontatlanságot. Fel kell hívni a figyelmet arra, hogy amíg a (109) kifejezésben  $\bar{\theta}$  a foton haladási iránya és a fotoelektron kilépésének iránya által bezárt szög, addig a (110) formulában  $\theta$  a polarizációs vektor ( $\epsilon$ ) és a fotoelektron kilépésének iránya közötti szög. Ez egyben azt is jelenti, hogy elektromos dipól-közelítésben polarizálatlan vagy cirkulárisan polarizált röntgennyaláb esetén a kilépő fotoelektronok térbeli eloszlása a foton haladási iránya körül, míg lineárisan polarizált fotonok esetén a polarizációs vektor körül lesz szimmetrikus, ami a 47. ábrán jól látható.



47. ábra: Fotoelektronok kilépésének térbeli eloszlása polarizálatlan (A.), illetve lineárisan polarizált (B.) fotonokkal történő gerjesztés során elektromos dipól-közelítésben.

A 48. ábrán az előzőekben elmondottaknak megfelelően a REELS mérésekhez fejlesztett kvázi-rugalmas közelítésre épülő Monte Carlo szimuláció röntgen-gerjesztésű fotoelektronok (és Auger elektronok) szilárdtestbeli transzportjának modellezésére átalakított változatával Si 2p és 1s elektronok gerjesztése esetén számolt rugalmatlan ütközési statisztika látható.



48. ábra: Si 2p és 1s fotoelektronok transzport során elszenvedett rugalmatlan ütközéseinek Monte Carlo szimulációval számolt statisztikája polarizálatlan (A.), illetve lineárisan polarizált (B.) fotonokkal történő gerjesztés során. A gerjesztő fotonok energiája és a geometriai elrendezés az ábrákon látható.

A szimulációhoz szükséges adatok egy részét (IMFP, EMFP, DCS) az 2.2.2.1. fejezetben már leírt módon származtattam, míg a fotoelektronok atomból való kilépésének térbeli eloszlását megadó differenciális fotoionizációs hatáskeresztmetszetet a (109, 110) kifejezések segítségével dipól-közelítésben számoltam a  $\beta$  aszimmetria paramétert táblázatból véve [138]. A számolásokat *Si 2p* elektronok esetén a *MgK $\alpha$*  energiának megfelelő gerjesztési energiára végeztem el, míg *Si 1s* elektronok esetén a gerjesztő fotonok energiáját *6 keV*-ra állítottam. A számolásokat mindkét esetben elvégeztem polarizálatlan és lineárisan polarizált fotonok feltételezése mellett is, rögzített mérési geometriában (lásd 48. ábra). Azt találtam, hogy a fotoelektronok transzportja során bekövetkező rugalmatlan ütközési statisztikára, a mérési geometrián illetve az elektron energiáján túl (ezeket már az 2.2.2.1. illetve 2.2.2.2. fejezetben vizsgáltam) hatással van a gerjesztéshez használt fotonnyaláb polarizáltsága is. Ez azzal magyarázható, hogy a gerjesztéshez használt fotonnyaláb polarizáltsága hatással van a fotoelektronok kezdeti (atomból való kilépési) irányának eloszlására (lásd 47. ábra), minek köszönhetően polarizálatlan és lineárisan polarizált gerjesztő fotonnyaláb esetében eltérő lesz az elektronok által a mintában befutott úthosszeloszlás alakja, annak ellenére, hogy a mérési geometria és a gerjesztő fotonok energiája azonos. Mivel a kilépő fotoelektronok energiája azonos, ezért az elektronok által két rugalmatlan ütközés között átlagosan megtett út (IMFP) is azonos a két különböző gerjesztés esetén. Azonban az ütközési statisztika függ attól, hogy az elektronok hosszabb vagy rövidebb utat futnak-e be a mintában (lásd 2.2.2.2. kifejezet), ezért az eltérő úthossz-eloszlás eltérő rugalmatlan ütközési statisztikát eredményez. Itt kell megjegyezni, hogy a rugalmatlan ütközési statisztikán túl, a rugalmas ütközési statisztikának, a rugalmas hozamnak (fotocsúcs intenzitás), stb. is némiképp különbözőnek kell lennie, mivel az elektronok által a mintán belül befutott úthossz ezen mennyiségeket is befolyásolja.

### 3. 4. A vas 1s fotoelektron spektrumának analízise

A felületi kémiai analízis céljára épült fotoelektron spektrométerekben röntgengerjesztésre általában *MgK $\alpha$*  ( $h\nu=1253.6$  eV) és *AlK $\alpha$*  ( $h\nu=1486.6$  eV) átmenetektől származó karakterisztikus röntgenfotonokat használnak. Ezen átmenetektől származó fotonok energiája nem elegendő a nagyobb rendszámú elemek héjainak gerjesztésére, ezért meglehetősen kevés információval rendelkezünk a nagy kötési energiájú elektronok fotoelektron spektrumáról, a fotoelektron csúcs alakját és a különböző energiavesztési járulékok arányát illetően. A Fe 1s elektronok (kötési energia 7111 eV) röntgen gerjesztésű fotoelektron spektrumát elsőként Beamson és munkatársai mérték meg 2004-ben, Cu anód *K $\alpha_1$*  (8048eV) átmenetéből származó monokromatizált röntgensugárzást használva gerjesztő forrásként [141,142]. A gerjesztéshez használt röntgenforrásból a monokromátor kiszűri ugyan az intenzív *K $\alpha_2$*  (8028eV) átmenetekhez tartozó fotonokat, minek következtében a fotoelektron spektrumban nem jelennek meg az ezen átmeneteknek megfelelő gerjesztésekből származó csúcsok (ghost peak), azonban a *K $\alpha_1$*  átmenethez tartozó röntgen vonal energiaszélessége meglehetősen nagy ( $\sim 2.3$ eV, [143]), ezért a mért spektrumban megjelenő Fe 1s fotoelektron csúcs (a Fe 1s nívó természetes szélesség  $\sim 1.3$ eV, [144]) is kiszélesedik. A spektrumban megfigyelhető különböző energiavesztési folyamatok járuléka a spektrumban ezen forráscsúcs és az adott vesztési folyamathoz tartozó energiavesztési eloszlás konvolúciójaként áll elő, ezért ha a forráscsúcs már túlságosan széles, a mért spektrumban nem látható az energiavesztés finomszerkezete, noha az egyes folyamatokhoz tartozó energiavesztési függvényben ezen részletek jól látszanak. Továbbá, Tougaard megmutatta, hogy átmeneti fémek esetén a tömbi extrinsic vesztési folyamatokra vonatkozó energiavesztési eloszlás jól közelíthető Lorentz-függvénnyel, így módon definiálva a tömbi extrinsic vesztésekhez tartozó energiavesztési eloszlást közelítő egyszerű, szerkezet

nélküli úgynevezett univerzális hatáskeresztmetszetet [145] (megadva a szükséges paramétereket). Ebben az energiaveszteségi eloszlásban a transzport során keletkező energiaveszteségek finomszerkezetét (lásd. 20. és 28. ábra) elhanyagolta. Beamson és munkatársai a fentebb említett módon mért Fe 1s XPS spektrum kiértékelésénél [146], az extrinsic veszteségeket a 3. 2. fejezetben bemutatott Tougaard-féle háttérkorrekciós eljárás segítségével távolították el a mért spektrumból. Mivel az általuk is használt, az átmeneti fémekre vonatkozó univerzális hatáskeresztmetszet paramétereinek meghatározása során Tougaard csak a tiszta tömbi extrinsic folyamatokat vette figyelembe, ezért a háttérkorrekciós eljárás a felületi extrinsic veszteségeket nem távolítja el a mért spektrumból. Ezt az univerzális hatáskeresztmetszetben szereplő paraméterek variálásával próbálták elérni, mely eljárás azonban fizikailag nem megalapozott és igen bizonytalanra teszi a háttérkorrekció eredményét (ahogyan ezt később láthatjuk). Továbbá, ha ennek ellenére azt feltételezzük, hogy az így előállított eloszlás jól leírja a tömbi és felületi extrinsic folyamatokban bekövetkező energiaveszteségek eloszlását, az általuk használt Tougaard-féle háttérkorrekció csak a tömbi extrinsic veszteségekre érvényes és nem veszi figyelembe azt a tényt, hogy a többszörös tömbi és felületi extrinsic gerjesztések bekövetkezésének valószínűsége merőben más statisztikát követ. Ugyanakkor figyelembe véve, hogy a Fe 1s fotoelektronok kinetikus energiája  $\text{CuK}\alpha_1$  gerjesztés esetén igen kicsi (csak 937 eV), arra következtethetünk, hogy a fotoelektronok transzportja során bekövetkező felületi gerjesztések járuléka (felületi extrinsic veszteség) a mért spektrumban jelentős, ezért ezen veszteségek pontos figyelembevétele feltétlenül szükséges. Mindezek alapján kijelenthető, hogy ha a Fe 1s fotoelektron spektrumban megjelenő különböző eredetű veszteségek járulékának arányára, illetve a fotocsúcs alakjára, intenzitására vonatkozó pontos információt szeretnénk a kísérleti spektrum analízise során szerezni, a publikált mérésnél és kiértékelésnél jóval pontosabb és megalapozottabb munkára van szükség.

XPS spektrumok esetén az egyik leginformatívabb mennyiség az alább definiálandó, úgynevezett parciális (a rugalmatlan ütközések száma szerinti) kilépési eloszlás vagy más néven mélységi eloszlás függvények [147,148] (depth distribution function, DDF)

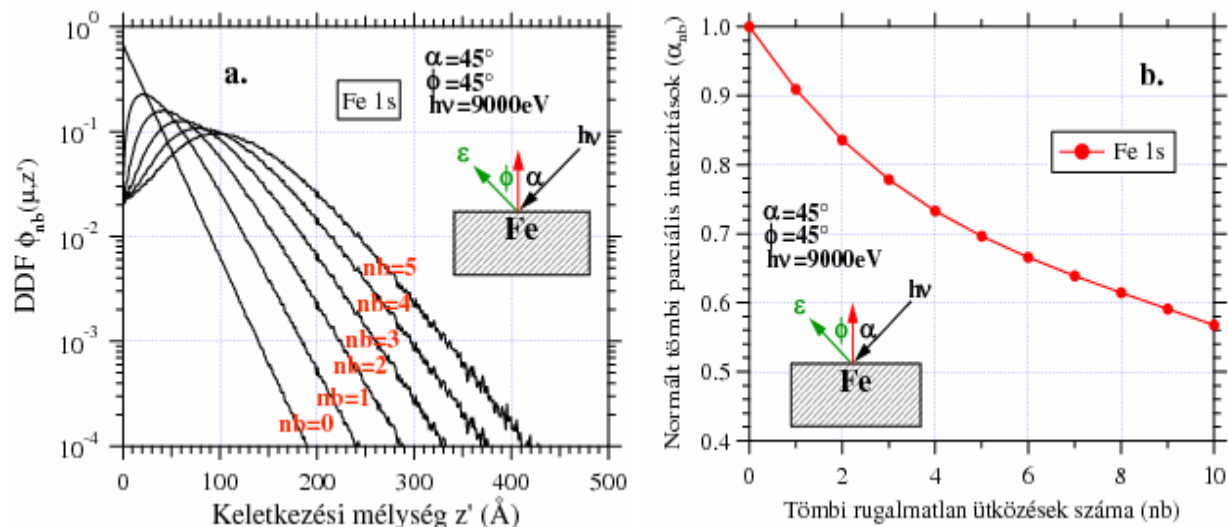
$$\phi_n(\mu, z') = \int_0^{\infty} Q(s, \mu, z') P_n(s) ds \quad (111)$$

amely megmondja, hogy a  $z'$  mélységben keletkezett elektronok milyen valószínűséggel érik el a felületet a  $\mu = \cos\theta$  (ahol  $\theta$  a detektor tengelye és a felületi normális által bezárt szög) által kijelölt irányban, a mintán belüli transzport során  $n$  számú rugalmatlan ütközést követően.  $Q(s, \mu, z')$  a  $z'$  mélységben keletkezett és a  $\mu$  irányban detektált elektronok mintán belül befutott úthossz szerinti eloszlása,  $P_n(s)$  pedig annak a valószínűsége, hogy az elektron  $s$  hosszúságú utat befutva  $n$  számú rugalmatlan ütközést szenved (lásd az (50) kifejezést). Homogén minta esetén az adott  $\mu$  polár emissziós irányhoz és megfelelő  $n$  rugalmatlan ütközésszámhoz tartozó DDF keletkezési mélység szerinti integrálja adja a parciális intenzitásokat (lásd 2.2.2.1. fejezet)

$$A_n(\mu) = \int_0^{\infty} \phi_n(\mu, z') dz' \quad (112)$$

amelyből a normált parciális intenzitások  $\alpha_n$  az (52) kifejezésnek megfelelően egyszerűen származtathatóak. Az 49. a. ábrán Fe 1s elektronok 9000 eV ( $E_k = 1889 \text{ eV}$ ) energiájú lineárisan polarizált fotonnaláttal történő gerjesztéséhez tartozó DDF látható. A bejövő fotonok a felületi merőlegessel  $45^\circ$ -os szöget zártak be, míg a mintából kilépő fotoelektronok

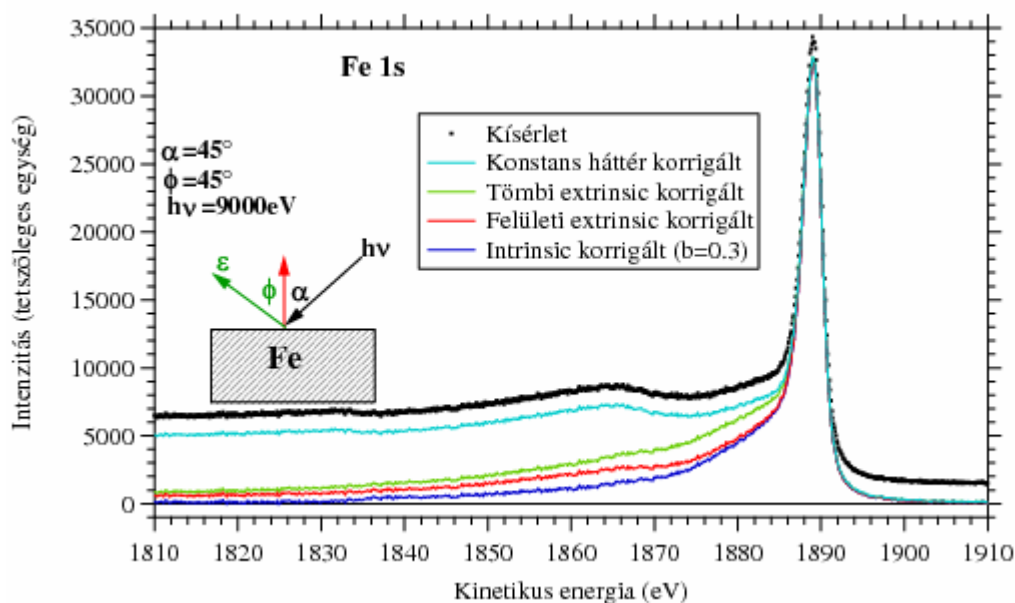
a felületi normális irányában kerültek detektálásra. Az 49. b. ábrán a megfelelő DDF eloszlások integrálásával nyert normált parciális intenzitások láthatóak. Az eredményeket az előző fejezetben ismertetett és használt Monte Carlo szimulációm segítségével számoltam. A szimulációhoz szükséges bemenő paramétereket a Si1s és Si2p fotoelektronok esetén már elmondott módon származtattam. A DDF vizsgálatával nyerhető információkra a következő fejezetben még kitérek.



**49. ábra:** Az ábrán jelzett fotonenergiával és geometriai elrendezés mellett gerjesztett Fe 1s fotoelektronokra vonatkozó, Monte Carlo szimulációval számított DDF (a.) valamint normált tömbi extrinsic parciális intenzitás (b.) értékek.

Az ábrán jelölt geometriának, gerjesztési viszonyoknak megfelelően mért Fe 1s fotoelektron spektruma látható az 50. ábrán. A Fe 1s elektronok gerjesztéséhez szinkrotron röntgenforrást használtunk ( $h\nu=9000\text{ eV}$ ), mely a korábbi  $\text{CuK}\alpha_1$  gerjesztő nyalábánál jóval intenzívebb ugyanakkor kisebb energiabizonytalanságú ( $<0.5\text{ eV}$ ), lineárisan polarizált röntgennyaláb használatát biztosította, mely feltételek teljesülése igen fontos minden spektrumalak vizsgálat esetén. Ez a korábbi mérési eredményeknél jobb energiafelbontású és statisztikájú kísérleti spektrumot eredményezett, melyben a veszteségi spektrum részletei is előtűnnek (2.2.2.1. fejezet). Ezért az egyes veszteségi folyamatokban bekövetkező energiaveszteségi eloszlásokat is kellően pontosan kell ismernünk ahhoz, hogy megbízható pontossággal távolítsuk el a kísérleti spektrumból a transzport során energiaveszteségi folyamatban részt vett elektronok járulékát. Az 2.2.2.3. fejezetben Fe REELS spektrumát modelleztem és megállapítottam, hogy a W-algoritmus segítségével két különböző energián mért kísérleti REELS spektrumból olyan, tömbi illetve felületi energiaveszteségi eloszlások (normált DIIMFP és normált DSEP) származtathatóak, amelyek a Fe kísérleti REELS spektrumának széles energiatarományban való igen pontos modellezését teszik lehetővé. Tekintetbe véve, hogy a vizsgált Fe 1s elektronok kinetikus energiája 1889 eV, valamint hogy ehhez közeli ( $E=2000\text{ eV}$ ) kinetikus energiájú elektronok transzport során bekövetkező energiaveszteségi folyamatainak szimulációja során, az imént említett energiaveszteségi eloszlásokat használva a kísérleti REELS spektrummal igen jó egyezést kaptam (lásd 30. ábra), a Fe 1s XPS spektrum analízise során is ezen eloszlásokat használtam. Ez biztosítja, hogy a transzport során bekövetkező (extrinsic) energiaveszteségek járulékának a mért spektrumból történő eltávolítása kellő pontossággal történt. Az 3.2. fejezetben ismertetett, PIA módszerre épülő, Werner-féle spektrum-dekonvolúciós algoritmust használtam (lásd (105, 106) kifejezések), melyben az adott folyamathoz tartozó energiaveszteségi eloszlások magasabb rendű önkonvolúcióit már az 2.2.2.1. fejezetben is említett FFT algoritmus segítségével [86] Fourier-térben állítottam elő, mely kellően gyors számolást tesz lehetővé. Az 50. ábrán a kísérleti spektrum mellett a

tömbi és felületi extrinsic veszteségi folyamatok eltávolítása utáni spektrum is látható. Megfigyelhető, hogy a 1836 eV-nál lévő ionizációs él (Fe  $3p_{1/2}$   $E=52.7$  eV) szépen eltűnik, ami annak köszönhető, hogy a kísérleti REELS spektrumból származtatott eloszlás a dielektromos modellel ellentétben ezen ionizációs éleket is pontosan figyelembe veszi (lásd 2.2.2.1. fejezet). Jól látszik, hogy a csúcsalakra (lásd a csúcs „lábát” a kisenergiájú oldalon) a felületi gerjesztések milyen torzító hatást gyakorolnak, továbbá, hogy ezek figyelmen kívül hagyása, illetve pontatlan eltávolítása erősen befolyásolja a csúcsalakra kapott eredményt.



**50. ábra:** Az ábrán jelzett fotonenergiával és geometriai elrendezés mellett gerjesztett Fe 1s fotoelektron spektrumban megjelenő energiavesztési háttér eltávolítása a PIA eljárásra épülő Werner-féle háttérkorrekcióval. A használt energiavesztési eloszlások és parciális intenzitások a szövegben leírtak szerint.

A Werner-féle háttérkorrekciós eljárásnak megfelelően az intrinsic veszteségek egy része az 3.2. fejezetben leírtaknak megfelelően eltávolítható. Az eredményül kapott spektrum, illetve az intrinsic folyamatok eltávolításához használt  $b$  paraméter értéke is látható az 50. ábrán. A kísérletből tehát kellően pontos analízis segítségével a Fe 1s fotocsúcs alakja meghatározható. A csúcsalak aszimmetrikus a már említett elektron-lyuk párkeltési folyamatoknak köszönhetően, így az aszimmetrikus rész, vagy máshogy fogalmazva a természetes Lorentz-alaktól való eltérés ezen elektron-lyuk párkeltési folyamatokról, a Fermi-szint fölötti betöltetlen állapotok sűrűségéről hordoz információt. A 6-12 eV veszteség környékén megfigyelhető érdekes szerkezet arra utal, hogy Fe esetén a Fermi-szint fölötti betöltetlen állapotsűrűség, eltérően a szabad-elektron szerű anyagoktól (Si,Ge), melyek betöltetlen állapotsűrűsége jó közelítéssel konstans [149], struktúrával rendelkezik. Ezen betöltetlen állapotsűrűség elméleti számolása, illetve a csúcsalak elméleti számolásokkal történő közelítése folyamatban van.

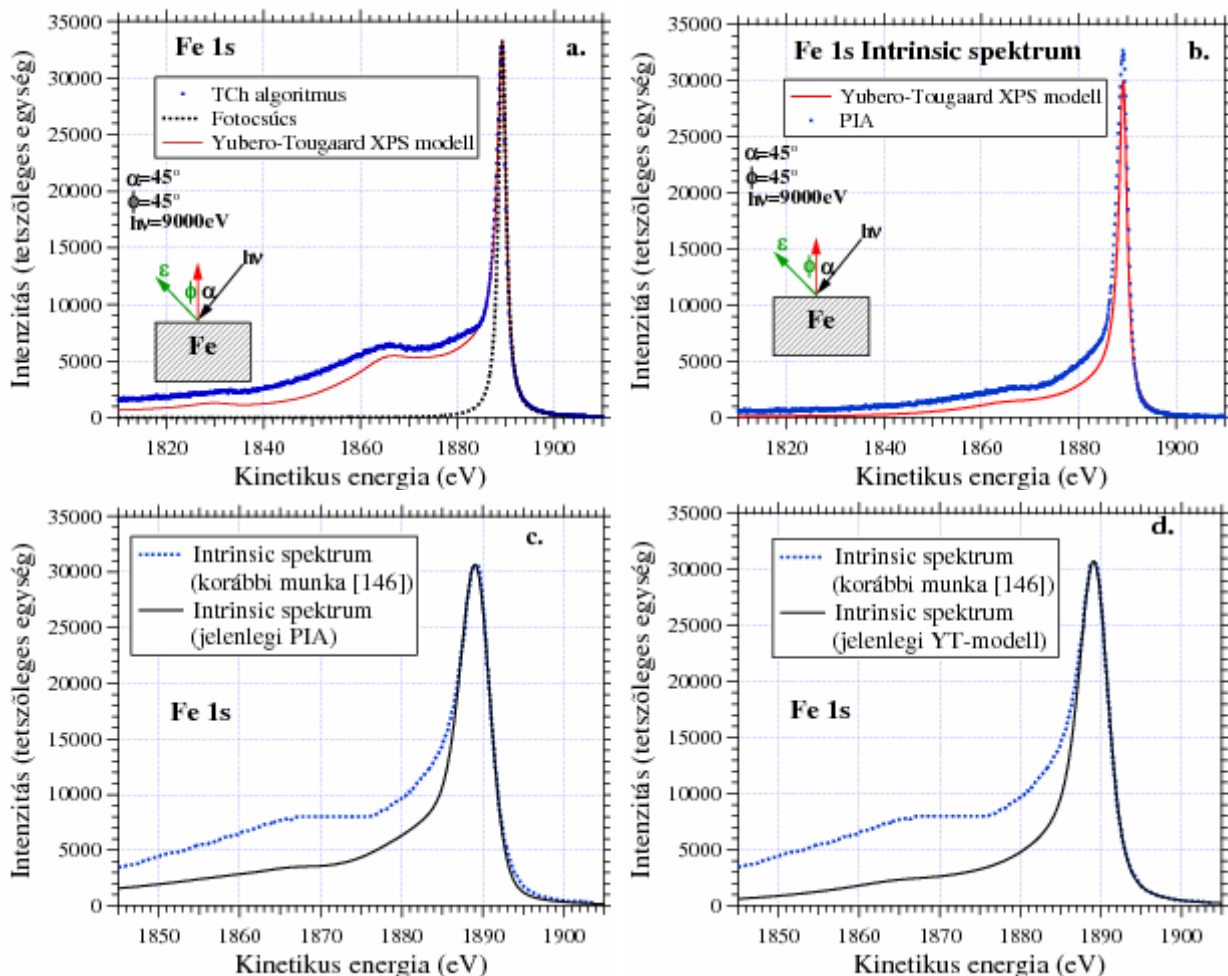
Mivel a fenti PIA eljárásra épülő Werner-féle háttérkorrekciós eljárás az egyes veszteségi folyamatok (tömbi-felületi, extrinsic-intrinsic) függetlenségét feltételezi, ezért célszerű a fentebb ismertetett eredményeket olyan számolás eredményével összevetni, amely figyelembe veszi az esetleges interferenciát ezen folyamatok között. Meg kell jegyezni, hogy az 2.2.4.1. fejezetben vizsgált interferenciához hasonló jelenség léphet fel XPS esetén is, de itt a hirtelen megjelenő lyuk és a mozgó fotoelektron által keltett elektromos terek interferenciájáról van szó az adott helyen, adott időben. A 3.2. fejezetben már említett, Yubero és Tougaard által kidolgozott, a dielektromos elméletre épülő modell a fotoelektron spektrumban megjelenő energiavesztési folyamatok pontosabb vizsgálatát teszi lehetővé

[129,130]. Ezen közelítés nagy előnye, hogy figyelembe tudja venni a fent említett esetleges kölcsönhatásokat, valamint képes leírni az intrinsic veszteségek járulékát is, beleértve az intrinsic veszteségek következtében fellépő veszteségi járulék alakját is. A modell bemenő paramétere az adott anyag modell dielektromos függvénye, eredménye pedig (a YT REELS modellhez hasonlóan) az elektronra (extrinsic), illetve a lyukra (intrinsic) vonatkozó effektív veszteségi hatáskeresztmetszetekből a REELS modellhez hasonló súlyozással kapott rugalmatlan hatáskeresztmetszet. További előnye a PIA-vel szemben, hogy mind az elektron, mind a lyuk komponens tartalmazza a tömbi és a felületi járulékokat is, így az esetleges felületi intrinsic járulék modellezésére is alkalmas. Nagy hátránya viszont, hogy a REELS spektrumokra kidolgozott modellhez hasonlóan ezen modell is csak az egyszeres rugalmatlan szórás járulékokat képes leírni és nem tartalmaz a rugalmas szórásra, illetve a differenciális fotoionizációs hatáskeresztmetszetre vonatkozó információkat. Ezen okból kifolyólag, a modell eredményét a mért spektrummal nem is lehet összevetni, hiszen először a kísérleti spektrumból a maximum egyszeresen rugalmatlanul szóródott elektronok járulékát kell meghatározni. Ehhez Yubero és Tougaard a már ismertett Tougaard-Chorkendorff algoritmust [65,76] alkalmazza a mért XPS spektrumra [132], noha ezen algoritmus REELS spektrumok esetén történő alkalmazásának hibáit a dolgozat korábbi részében magam is megmutattam. Az algoritmus XPS spektrumra történő alkalmazása valójában kérdéses, de Yubero és Tougaard után a maximum egyszeres rugalmatlan szórás spektrumot a kísérleti Fe 1s XPS spektrumból ezen algoritmus segítségével határoztam meg, az összehasonlíthatóság kedvéért. Az elméleti számolásokat a Tougaard által fejlesztett programmal végeztem, amihez a bemenő paramétereket, azaz a Fe dielektromos modell függvényét az irodalomból vettem [76]. A spektrométer fotocúscsalakra gyakorolt torzító hatását úgy vettem figyelembe, hogy a forrásfüggvényt (1,6 eV szélességű Lorentz) egy Gauss-függvénnyel konvolváltam (szélesség 0.45 eV). A kísérleti spektrumból származtatott és a Yubero-Tougaard XPS modellel számolt maximum egyszer energiaveszteségi folyamatban részt vett Fe 1s elektronok járuléka az 51. a. ábrán látható. Ahogyan azt Yubero és munkatársai is megjegyezik [132] az elméleti modell általában ~20%-al alulbecsli a kísérletből kapott csúcsintenzitást, melyet a modellel számolt IMFP pontatlanságával magyaráznak.

A Fe 1s XPS spektrumának a Werner-féle spektrum dekompozícióval kapott eredményeimet a fenti Yubero-Tougaard XPS modellszámolással kapott eredményekkel az 51. b. ábrán hasonlítom össze. A PIA kiinduló pontja maga a kísérleti spektrum és az egyes veszteségi járulékok egymás utáni eltávolításával jutunk el a végeredményhez, ami az elektron-lyuk párkeltési veszteségi járulékot is tartalmazó forrascúscs, míg a Yubero-Tougaard modell kiinduló pontja a Lorentz-függvénynek feltételezett természetes csúcsalak és a modellszámolás lyuk komponensének eredménye tartalmaz minden intrinsic veszteséget, így az elektron-lyuk párkeltési járulékot is. Ennek köszönhetően csak a két modellel kapott intrinsic spektrum hasonlítható össze. Jól látszik, hogy a parciális intenzitások analízisével (PIA) a kísérleti spektrumból kapott intrinsic veszteségeket tartalmazó spektrum nagyobb intenzitású, mint ahogyan azt a Yubero-Tougaard modell (YT-modell) jósolja, továbbá a kísérleti spektrumban megfigyelhető, korábban már említett jellegzetes csúcsalak hiányzik a Yubero-Tougaard modell eredményéből, ami az elektron-lyuk párkeltés veszteségi járulékaiknak az elméleti modellben történő pontatlan figyelembevételére utal. Ugyanakkor meg kell jegyezni, hogy a Werner-féle intrinsic háttérkorrekció, ahogyan azt már korábban említettem (lásd 3.2. fejezet), némiképp pontatlan. Mindezek ellenére kijelenthető, hogy a két modell közel azonos eredményt szolgáltat.

A korábbi eredményekkel való összehasonlítás: Az 51. c. és d. ábrákon a fejezet elején már említett, Fe 1s XPS intrinsic spektrumra az irodalomban rendelkezésre álló korábbi eredmény látható [146], összehasonlítva az általam kélt különböző modell (PIA, YT) felhasználásával nyert eredményekkel. Mivel a mérés során általunk használt fotonnyaláb

energiabizonytalansága jóval kisebb volt, mint a Beamson és munkatársai által használt  $\text{CuK}\alpha_1$  vonal szélessége [141,142,146], ezért az 51. b. ábrán látható eredményeimet, egy normált területű Gauss-függvénnyel konvolváltam, hogy a különböző mérésekből származó, eltérő szélességű csúcsok összenormálhatóak legyenek. Meg kell jegyezni, hogy habár a két mérés során a gerjesztéshez használt fotonenergia különbözött ugyan, azonban az intrinsic gerjesztésekre ezen energiakülönbség várhatóan nincs jelentős hatással (lásd. 54. b. ábra). Az 51. c. és d. ábrákon jól látszik, hogy a korábbi eredmények magasan felülbecslik a spektrumban megjelenő intrinsic járulékot, ami a fotoelektronok transzportja során bekövetkező veszteségek (extrinsic) kísérleti spektrumból történő pontatlan eltávolításának tulajdonítható (ahogyan ezt a fejezet elején leírtam). Ezek után a korábbi munkában [146] a felületi, illetve tömbi intrinsic plazmonkeltési járulékok domináns jelenlétére tett kijelentések megalapozatlannak tekinthetők.



**51. ábra:** Az ábrán jelzett fotonenergiával és geometriai elrendezés mellett gerjesztett Fe 1s fotoelektron spektrum maximum egyszerűségi energiavesztéseket tartalmazó része a Tougaard-Chorkendorff algoritmus használatával, valamint a Yubero-Tougaard XPS modellel kapott eredmény összehasonlítása (a). A parciális intenzitások analízisével a kísérleti spektrumból meghatározott intrinsic spektrum (lásd 50. ábra) összehasonlítása a Yubero-Tougaard XPS modellel számolt megfelelő eredménnyel (b). A jelenlegi analízis eredményeinek a korábbi eredményekkel [146] történő összehasonlítása (c, d). Részletek a szövegben.

### 3. 5. A kiterjesztett Hüfner-modell és a germánium 2s fotoelektron spektrumának analízise

Az előző fejezetben használt PIA és Yubero-Tougaard XPS modell a fotoelektron spektrumok pontos analízisét és modellezését teszik lehetővé, noha a gyakorlati alkalmazásuk az időigényes számolások és a meglehetősen komplex elmélet miatt korlátozott. Ezért mindenképpen szükség lenne olyan, a fentieknél jóval egyszerűbb modellekre, amelyek a fotoelektron spektrumok viszonylag egyszerűbb vizsgálatát teszik lehetővé, megtartva a pontosság iránti igényünket. Az alábbiakban bemutatásra kerülő, általam kidolgozott egyszerű statisztikai feltevésekre épülő modell célja éppen ezen gyakorlati alkalmazások szempontjából fontos hiány pótlása.

Szilárdtest atomokból keltett fotoelektronok energia spektrumát Hüfner (a továbbiakban H-modell) az alábbi módon közelíti [150]

$$S_{tot} = B + P_{b.extr.} + P_{b.intr.} + P_{surf.} + A_0 \quad (113)$$

ahol  $B$  a fékezési sugárzás által keltett fotoelektronoktól és a magasabb kinetikus energiájú csúcsoktól származó háttér, amelyet a mért spektrum néhány 100 eV-os energia tartományában jó közelítéssel konstansnak vehetünk (lásd. PIA konstans háttérlevonás, 3.4. fejezet),  $P_{b.extr.}$ ,  $P_{b.intr.}$ , és  $P_{surf.}$ , a tömbi extrinsic, a tömbi intrinsic és a felületi plazmon gerjesztésekből származó háttér járuléka. Továbbá,  $A_0$  az energiaveszteséget, pontosabban a kollektív gerjesztésekben energiaveszteséget nem szenvedett elektronok járuléka, amely így magában foglalja a természetes Lorentz-nek feltételezett csúcsalakot, valamint az elektron-lyuk párkeltésekből (a fotoeffektus során hirtelen megjelenő lyuk hatására a vezetési sáv betöltött állapotaiból a betöltetlen állapotokba való elektron-gerjesztésektől) származó energiaveszteségek járulékat, amely gerjesztések a kisebb kinetikus energia felé aszimmetrikus csúcsalakot eredményeznek (továbbiakban fotocsúcs). Ennek megfelelő elméleti csúcsalakot származtatott Doniach és Sunjich (DS csúcsalak) [149] feltételezve, hogy a Fermi szint fölötti betöltetlen állapotok sűrűsége konstans. Meg kell jegyezni azonban, hogy az ilyen csúcsalak általában csak a néhány elektronvoltos veszteségi tartományban pontos közelítés, mivel az elektron-lyuk párkeltésektől származó nagyobb energiaveszteségekre (>5-7 eV) a betöltetlen állapotok sűrűségében megjelenő esetleges struktúrák hatással lehetnek [126]. Ennek következtében a megfigyelhető csúcsalakban bizonyos elmosódott struktúrák jelentkezhetnek olyan anyagok esetén, amelyek komplex betöltetlen állapotsűrűség-eloszlással rendelkeznek (lásd 3.5. fejezet, Fe). További pontatlanságot eredményezhet, hogy a fotoeffektus során hirtelen megjelenő lyuk általi elektron-lyuk párkeltési folyamattal versengő folyamat, a lyuk általi plazmonkeltés (intrinsic plazmon), mely nagyobb energiaveszteségek esetén (>10-12 eV Si, Ge esetén) dominánssá válik, csökkentve ezáltal az elektron-lyuk párkeltés valószínűségét [126]. Mindezek mellett a DS csúcsalak általában jól közelíti a lyuk általi, fent említett elektron-lyuk párkeltésektől származó aszimmetrikus csúcsalakot.

Az eredeti H-modellben a (113) kifejezésben szereplő tömbi extrinsic és intrinsic plazmonkeltési járulékokra Hüfner az alábbi kifejezéseket adja [150]

$$P_{b.extr.} = \sum_{n=1}^{\infty} a^n \int dE' A_0(E + E', \gamma_0) L(E' - nE_p, n\gamma_p) \quad (114)$$

$$P_{b.intr.} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{b^n}{n!} \int dE' A_0(E + E', \gamma_0) L(E' - nE_p, n\gamma_p) \quad (115)$$

A fenti kifejezésekben szereplő  $a$  és  $b$  paraméterek az egyszeres tömbi extrinsic és tömbi intrinsic plazmonkeltési járulékok relatív intenzitásai a fotocúcs ( $A_0$ ) intenzitásához viszonyítva,  $n$  pedig a plazmonkeltés rendje, azaz hogy hányszor következett be az adott gerjesztési folyamat. A (114, 115) kifejezésekben szereplő  $L(E, \gamma)$  függvény egy területben normált Lorentz-függvény, mely az adott veszteségi folyamatban egyszer részt vett elektronok elvesztett energia szerinti eloszlása, azaz az energiaveszteségi eloszlás ( $E_p$  az eloszlás pozíciója energiaveszteségi skálán,  $\gamma_p$  pedig a szélessége). Ezt az eloszlást tehát az eredeti H-modell Lorentznek tételezi fel. A tömbi extrinsic és tömbi intrinsic folyamatok esetén a H-modell azonos eloszlást használ, mely közelítés megegyezik a PIA modellnél használttal. Mivel a Lorentz-függvény önmagával vett konvolúciója egyszerűen előállítható az eredeti függvény szélességének duplázásával, illetve a pozíciójának az eltolásával, így a fenti kifejezésekben szereplő  $L(nE_p, n\gamma_p)$  nem más, mint a feltételezett (normált) energiaveszteségi eloszlás  $n$ -szeres önkonvolúciója. Így a (114, 115) kifejezésekben szereplő konvolúciós integrál jelentése nem más, mint a következő: vegyük a fotocúcsot ( $A_0$ ) és konvolváljuk az adott rendű gerjesztésekhez tartozó feltételezett (egyre normált) veszteségi eloszlással, majd az így nyert eloszlás területét állítsuk be az adott rendű és típusú gerjesztésekben részt vett elektronok fotocúcsához viszonyított relatív intenzitásának megfelelően.

Az eredeti H-modell tehát a fotocúcs, az energiaveszteségi eloszlás, azaz a Lorentz eloszlás paramétereinek ( $E_p, \gamma_p$ ) valamint a gerjesztési járulékok relatív intenzitásainak ( $a$  és  $b$  paraméterek) ismeretét tételezi fel. Ezek meghatározására Steiner, Höchst és Hüfner az alábbi módszert dolgozták ki, megtartva a fenti feltételezéseket [150,151]: (i) a mért XPS spektrumban megfigyelhető plazmoncsúcsok mindegyikét, illetve a fotocúcsot illesszük meg különálló Lorentz, illetve DS függvények segítségével oly módon, hogy a plazmoncsúcsok alakját leíró Lorentz eloszlások paraméterei eleget tegyenek a fenti feltételekből származó összefüggéseknek, miszerint az  $n$ -edik plazmoncsúcs szélessége és pozíciója  $E_{np} = E_0 - nE_p$  és  $\gamma_{np} = \gamma_0 + n\gamma_p$ , ahol  $E_0$  az első plazmoncsúcs pozíciója (kinetikus energia skálán) és  $\gamma_0$  csúcs szélessége. Ezzel egyben megkapjuk a H-modellhez szükséges fotocúcs és veszteségi függvény paramétereit is. (ii) az  $a$  és  $b$  paraméterek az eljárás szerint a fenti csúcsok intenzitásaiból határozhatóak meg az  $n$ -edik plazmoncsúcs fotocúcsához viszonyított relatív intenzitására az alábbi formulát illesztve [150,151]

$$\frac{I_n}{I_0} = \frac{b^n}{n!} + a \frac{I_{n-1}}{I_0} \quad (116)$$

ahol  $I_0$  fotocúcs ( $A_0$ ) intenzitása  $I_n$  pedig az  $n$ -edik plazmoncsúcs intenzitása a mért spektrumban. Behelyettesítve ezen paramétereket a (114,115) illetve (113) formulákba, a modellspektrum előállítható.

A H-modell és annak szerves részét képező, imént ismertetett eljárás több helyen is meglehetősen pontatlan. A (113) modellspektrumban szerepel ugyan a felületi plazmonkeltési járulékok, azonban annak becslésére semmilyen útmutatást nem találunk. A spektrumban megjelenő felületi plazmonkeltési járulékok (amely a 2. fejezet alapján különösen alacsony energián, illetve nagy felületmetszési szögek mellett jelentős járulékokat képviselhet a spektrumban) a fenti paraméter-meghatározó eljárás során ugyancsak nincs figyelembe véve, ami az  $a$  és  $b$  paraméterek pontatlanságát eredményezi. További pontatlanságok adódnak az energiaveszteségi eloszlások alakjára tett Lorentz közelítésből, illetve az ezekkel történő illesztési eljárásból, mivel a mért spektrumok általában csak 100-150 eV veszteségi tartományt tartalmaznak és a mért spektrum ezen tartományban még nem simul a konstans

hátterhez, ezért a mért spektrum Lorentz alakú eloszlásokkal történő illesztése előtt egy nem konstans háttér levonását kell elvégezni ahhoz, hogy a spektrumban megfigyelhető plazmoncsúcsok illeszthetők legyenek a feltételezett eloszlással. Ez az illesztés elkent plazmonvesztésű anyagok esetén nem is kivitelezhető, mivel a veszteségi csúcsok nem elkülönülve jelennek meg a mért spektrumban. Mindezek a tömbi extrinsic és tömbi intrinsic plazmonkeltésével kapcsolatban a megfelelő relatív intenzitások meghatározásának jelentős pontatlanságát, illetve lehetetlen voltát eredményezhetik. Továbbá, a (116) kifejezés szerint az  $n$ -edik plazmoncsúcs relatív intenzitása az alábbi alakba írható [32]

$$\frac{I_n}{I_0} = \frac{b^n}{n!} + \sum_{i=1}^{n-1} a^i \frac{b^{n-i}}{(n-i)!} + a^n \quad (117)$$

ahol a jobb oldali első tag megfelel a tisztán intrinsic plazmonkeltésben részt vett elektronok járulékának, míg a jobb oldali utolsó tag a tisztán extrinsic plazmonkeltésben részt vett elektronok járulékának. Az eredeti H-modellben ezek adják a (114) és (115) kifejezést, azonban a középső tagnak, amely a vegyes gerjesztésekben elszenvedett energiavesztések (intrinsic, aztán extrinsic) járulékának felel meg, nincs megfelelője az eredeti H-modellben, azaz a vegyes gerjesztésekben részt vett elektronok járulékát elhanyagolják. Tovább nehezíti az eljárást, hogy külön lépésben történik a modellspektrum generálása a (113) formulával illetve a benne szereplő paraméterek meghatározása.

Az általam kidolgozott kiterjesztett Hüfner modell (továbbiakban EH-modell) mindezen pontatlanságok kijavítására épül. Az EH-modell egyetlen lépésben generálja a modellspektrumot, és a relatív plazmonkeltési intenzitásokat a modellspektrum kísérleti spektrumhoz való illesztéséből határozza meg. Figyelembe veszi a spektrumban megjelenő felületi gerjesztéseket is, melyek intenzitására  $c$  paraméterű Poisson eloszlást feltételez. Az EH-modell a (117) kifejezésben szereplő vegyes járulékokat, továbbá a tömbi gerjesztéseket követő esetleges felületi gerjesztések járulékait is figyelembe veszi. Az energiavesztési eloszlásokra nem tesz feltételezéseket, hanem azt numerikus formában ismertnek tételezi fel mind a tömbi (normált DIIMFP), mind a felületi (normált DSEP) gerjesztések esetén. A többszörös, illetve vegyes (intrinsic, extrinsic, felületi) gerjesztések következtében kialakuló energiavesztés szerinti eloszlásokat ezen eloszlások kereszt-konvolúciójaként állítja elő. A modellspektrum tetszőleges energiavesztési tartományban előállítható, ami a kísérleti spektrum csonkítás nélküli modellezését teszi lehetővé.

Az EH-modell és az eredeti H-modell összehasonlítása, valamint a részletes leírás megtalálható a megfelelő publikációimban [32,152], ezért itt csak a fontosabb eredményeket mutatom be. A mért spektrumra, illetve a spektrumban megjelenő intenzitásokra a fentiek alapján az EH-modellben az  $I_{XPS}=I_0+I_{plazmon}+I_B$  kifejezést használtam, ahol  $I_0$  a fotocsúcs, míg  $I_B$  a konstans (esetenként lineáris) háttér intenzitása. A középső tag a spektrumban megjelenő, plazmongerjesztésekből eredő rugalmatlan háttér intenzitása, melyre az EH-modellben az alábbi kifejezést származtattam

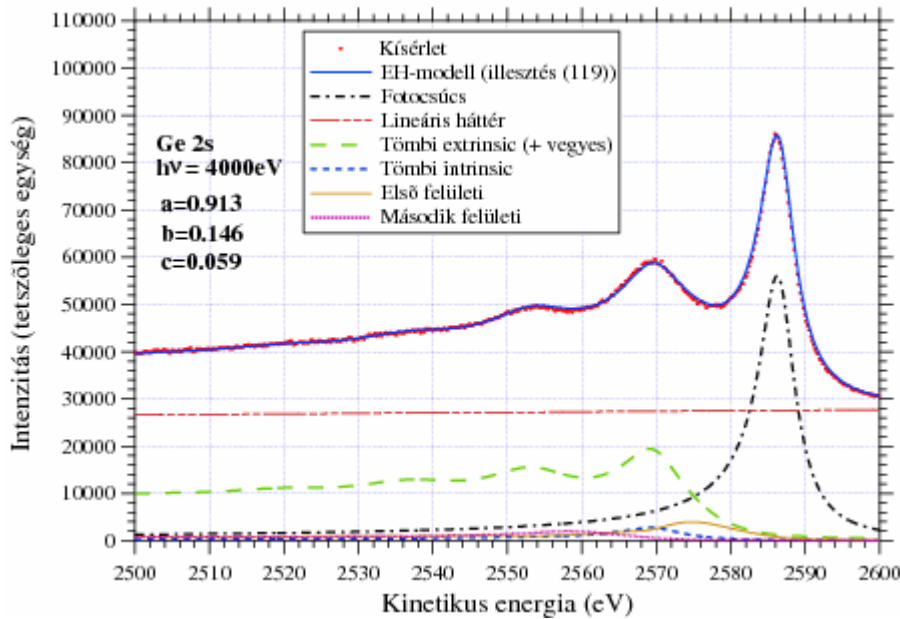
$$I_{plazmon} = bI_0 + aI_0 + \sum_{n=2}^{\infty} \left( \frac{b^n}{n!} I_0 + \sum_{i=1}^{n-1} a^i \frac{b^{n-i}}{(n-i)!} I_0 + a^n I_0 \right) + \sum_{z=1}^{\infty} \frac{c^z}{z!} I_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left( I_n \sum_{z=1}^{\infty} \frac{c^z}{z!} \right) \quad (118)$$

ahol az első két tag leírja az első tömbi plazmoncsúcsbeli intrinsic és extrinsic járulékok intenzitását, a harmadik tag a magasabb rendű tömbi plazmoncsúcsok intenzitását adja, melyben a vegyes járulékok is szerepelnek. A két utolsó tag a tiszta felületi, illetve az  $n$ -számú tömbi gerjesztés után bekövetkező felületi plazmonkeltési járulékok intenzitása. Az intenzitásokat leíró (118) kifejezéssel a modellspektrum az alábbi alakba írható

$$\begin{aligned}
Y_{XPS_{\text{mod}}} = & A_0 + A_0 \otimes L_B b + A_0 \otimes L_B a + \sum_{n=2}^{\infty} A_0 \otimes L_B^{(n-1)} \left( \frac{b^n}{n!} + \sum_{i=1}^{n-1} a^i \frac{b^{(n-i)}}{(n-i)!} + a^n \right) \\
& + \sum_{z=1}^{\infty} A_0 \otimes L_S^{(z-1)} \frac{c^z}{z!} + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} A_n \otimes L_S^{(z-1)} \frac{c^z}{z!} + B
\end{aligned} \tag{119}$$

ahol  $a$ ,  $b$  és  $c$  paraméterek a tömbi extrinsic, tömbi intrinsic és felületi plazmonkeltései valószínűségek, pontosabban a fotocsőcs ( $A_0$ ) intenzitásához viszonyított relatív plazmonkeltési arányok,  $B$  a konstans (vagy lineáris) háttér, valamint  $L_B$  és  $L_S$  a normált DIIMFP és normált DSEP. Meg kell jegyezni, hogy mivel adott energián, adott anyag esetén az  $L_B$  és  $L_S$  eloszlások alakja, valamint a magasabb rendű plazmonkeltések statisztikai eloszlása rögzített, a teljes energiaveszteségi hátteret csupán három paraméter, az  $a$ ,  $b$  és  $c$  paraméterek értéke szabja meg. Ez egyben azt is jelenti, hogy elkent plazmonstruktúra esetén is várhatóan jó közelítést eredményez az EH-modell, mivel az energiaveszteségi eloszlások alakja rögzített.

Az EH-modell alkalmazása: A (119) kifejezéssel megadott, általam kidolgozott EH-modell segítségével vizsgáltam különböző energiájú ( $4000 \text{ eV}$ ,  $6000 \text{ eV}$ ,  $8000 \text{ eV}$ ) fotonokkal gerjesztett  $\text{Ge } 2s$  fotoelektronok spektrumát.



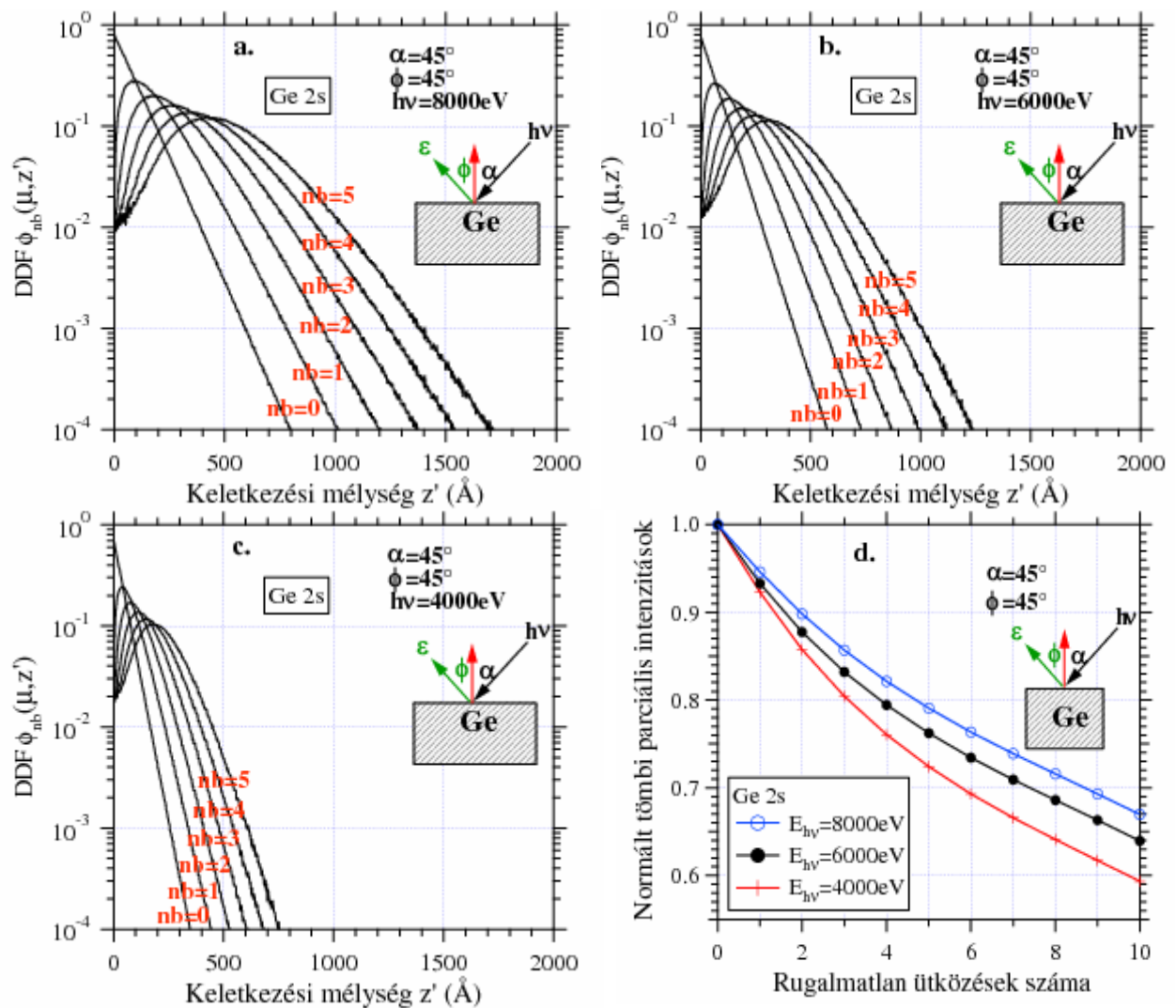
**52. ábra:** A (119) kifejezéssel megadott EH-modell illesztése a  $4000 \text{ eV}$  energiájú fotonokkal gerjesztett  $\text{Ge } 2s$  kísérleti fotoelektron spektrumhoz. A kísérleti elrendezés az 53. ábrának megfelelő. A fotocsőcs, az egyes háttérkomponensek, továbbá az illesztéssel kapott paraméterek értékeit is feltüntettem az ábrán.

A normált DIIMFP és normált DSEP eloszlásokat a 2.2.2.3. fejezetben leírtaknak megfelelően a Werner-féle W-algoritmussal kísérleti REELS spektrumokból határoztam meg (lásd 29. ábra). Ezen eloszlások az elektron transzportja során lezajló energiaveszteségek pontos modellezését teszik lehetővé, ahogyan azt a 2.2.2.3. fejezetben, kísérleti REELS spektrumok esetén megmutattam (lásd. 31. ábra). A (119) kifejezés kísérleti spektrumokhoz való illesztése során a fotocsőcs alakjára DS csúcsalakot feltételeztem, amit egy Gauss-eloszlással konvolváltam, figyelembe véve ezáltal a spektrométernek a fotocsőcs alakjára gyakorolt torzító hatását. Az illesztés eredménye az 52. ábrán látható  $E_{h\nu}=4000 \text{ eV}$  gerjesztés esetén,

ahol a felületi járulék várhatóan a legjelentősebb járulékot adja a fotoelektronok alacsony ( $E_{kin}=2586\text{ eV}$ ) kinetikus energiája miatt. Megállapítható, hogy az ábrán jelzett paraméterek mellett az EH-modell igen jó egyezésben van a kísérleti spektrummal.

A különböző energiájú fotonokkal mért spektrumok esetén az EH-modell segítségével kapott plazmonkeltési arányokat a korábban már említett, Fe 1s spektrum esetén az előző fejezetben használt PIA eljárásra épülő, Werner-féle háttérkorrekciós eljárás eredményével hasonlítottam össze, tesztelve ezáltal az EH-modell pontosságát és a plazmonkeltési valószínűségekre kapott eredményeket.

A  $4000\text{ eV}$ ,  $6000\text{ eV}$  és  $8000\text{ eV}$  energiájú gerjesztő fotonok esetén, Ge 2s fotoelektronokra, a korábban már ismertetett XPS Monte Carlo szimuláció felhasználásával kapott DDF eredmények az 53. a., b., és c., valamint az ebből nyert tömbi rugalmatlan ütközési statisztikák az 53. d. ábrákon láthatóak. A mérési elrendezés, valamint a polarizációs vektor iránya az ábrákon szintén fel van tüntetve.

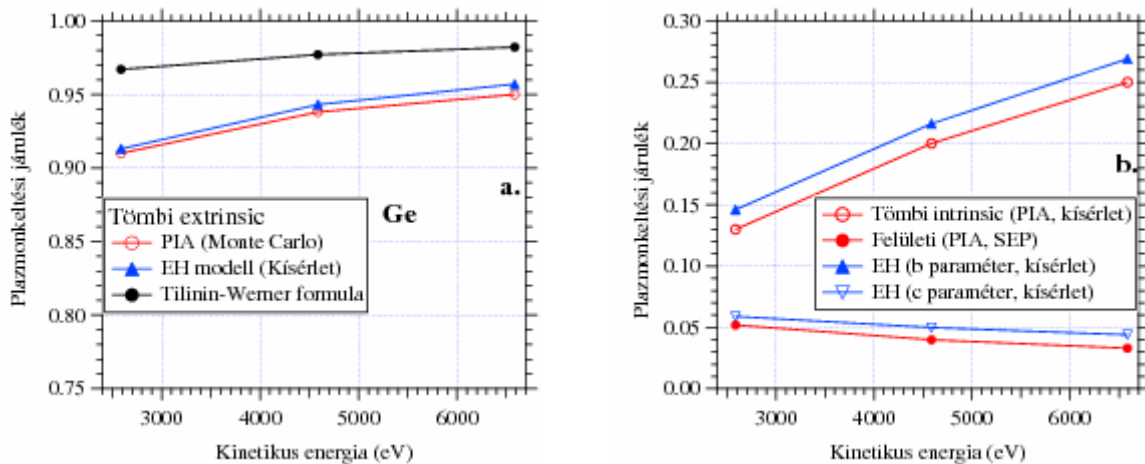


**53. ábra:** Különböző energiájú fotonokkal (a:  $8000\text{ eV}$ ; b:  $6000\text{ eV}$ ; c:  $4000\text{ eV}$ ) gerjesztett Ge 2s fotoelektronokra a 3.3. fejezetben leírtaknak megfelelően Monte Carlo szimulációval számolt DDF, illetve az ezekből számolt normált tömbi extrinsic parciális intenzitások (d.). A mérési elrendezés illetve a polarizációs vektor iránya ( $\epsilon$ ) az ábrán jelzett.

Meg kell jegyezni, hogy az 53. ábrákon bemutatott mélységi eloszlási függvényekben (DDF) az itt felhasználnál sokkal több információ rejlik. Például, ha figyelembe vesszük, hogy a DDF, azaz a  $\phi_n(\mu, z')$  definíciója szerint nem más, mint annak a valószínűsége, hogy a  $z'$

mélységben keletkezett fotoelektron az adott detektálási irányban ( $\mu$ )  $n$  rugalmatlan ütközés után kilép a mintából –lásd. 3.4 fejezet- (azaz az 53. a., b., és c. ábrákon  $n_B=0$  a fotocsőcsba jutás valószínűsége, elhanyagolva a vákuumbeli felületi gerjesztést), akkor az 53. ábrákról jól látszik, hogy hogyan csökken az a mélység a fotoelektronok kinetikus energiájának a csökkenésével (vagy a gerjesztő fotonok energiájának a csökkenésével), ahonnan a detektált elektronok származnak, azaz az információs mélység.

A Monte Carlo szimulációból nyert tömbi rugalmatlan ütközési statisztikából a tömbi parciális intenzitások, valamint a vákuumbeli felületi gerjesztési valószínűséget megadó SEP értékéből a felületi parciális intenzitások az eddigiekben használt módon számolhatóak (lásd 2.2.2.1. fejezet). Ismerve a parciális intenzitásokat, illetve a hozzájuk tartozó energiavesztési eloszlásokat (azaz a normált DIIMFP és normált DSEP eloszlásokat), a tömbi extrinsic és felületi, valamint a tömbi intrinsic plazmongerjesztési járulékok az előző fejezetben tett feltevések mellett a mért spektrumokból a Fe 1s XPS spektrum analízise esetében bemutatott módon eltávolítható, és az intrinsic plazmonkeltési valószínűség meghatározható. Az így nyert első tömbi extrinsic parciális intenzitás az 54. a, míg az első felületi, valamint első tömbi intrinsic plazmoncsúcs intenzitás az 54. b. ábrán látható a fotoelektronok kinetikus energiájának a függvényében, összehasonlítva az EH-modellel nyert  $a$ ,  $b$  és  $c$  paraméterek értékével.



**54. ábra:** A PIA és a Werner-féle háttérkorrekciós eljárás során elméletileg számolt, illetve használt értékek összehasonlítása az EH-modellel nyert megfelelő értékekkel, valamint a (107) kifejezéssel megadott elméleti becslés a  $\kappa$  értékére.

Az igen jó egyezés meglepő lehet, ha az EH-modell egyszerűségét a PIA módszer bonyolultságával hasonlítjuk össze. Vizsgáljuk meg az EH-modellben szereplő  $a$ ,  $b$  és  $c$  paraméterek jelentését, valamint ezek PIA-beli megfelelőjét. Az  $a$  paraméter a transzport során egymást követően bekövetkező többszörös tömbi extrinsic gerjesztések járulékat adja meg. Az eredeti H-modell (és az EH-modell is) ezen járulékok relatív (fotocsőcs intenzitásához viszonyított) intenzitására az  $a^n = I_n/I_0$  feltevést használja (lásd (116,117) kifejezések). Vegyük észre, hogy ez nem más, mint a PIA modellben szereplő, 2.2.2.1. fejezetben megadott tömbi rugalmatlan ütközési statisztika, azaz a normált tömbi parciális intenzitások menete, ahol  $n$  a rugalmatlan ütközések száma. A PIA modell alkalmazása során a tömbi rugalmatlan ütközési statisztikát Monte Carlo szimuláció segítségével határozzuk meg, azonban ahogyan a 3.2. fejezetben már említettem, a normált parciális intenzitások bizonyos esetekben megadhatók az egyszerű  $\alpha_n = \kappa^n$  kifejezéssel, amely tökéletesen megegyezik a H-modellbeli (és az EH-modellben is megtartott) feltevéssel. Ez a közelítés, ahogyan már említettem, abban az esetben helytálló, ha az elektronok kezdeti szögeloszlása izotrop, mely jó közelítéssel teljesül az úgynevezett mágikus szög környékén ( $\theta \sim 54,73^\circ$ ),

amikor a (109, 110) kifejezésekkel megadott szög szerinti differenciális fotoionizációs hatáskeresztmetszetekben dipól közelítésben a második tag eltűnik, azaz ezen szög környékén a kilépő fotoelektronok intenzitása olyan, mintha térbeli eloszlásuk izotróp lenne. A spektrumban megjelenő tömbi intrinsic plazmon intenzitások leírására a PIA az eredeti H-modellel (és az EH-modell is) szintén megegyező feltételezést tesz, miszerint a magasabb rendű tömbi intrinsic gerjesztések relatív (fotocúcsához viszonyított) intenzitása  $b$  paraméterű Poisson-eloszlást követ (lásd (116,117) kifejezések). A felületi gerjesztések, illetve a magasabb rendű felületi gerjesztések relatív intenzitásai az EH-modell szerint  $c$  paraméterű Poisson-eloszlást követnek (az eddigi szimulációkhoz hasonlóan), amely megegyezik a PIA során használt feltevésekkel, ahol a felületi parciális intenzitásokra szintén Poisson eloszlást feltételezünk, melynek paramétere a SEP. Így az EH-modellben szereplő paraméter nem más, mint a vákuumbeli (ha a DIIMFP és DSEP eloszlásokat ennek a közelítésnek megfelelően származtatjuk) felületi gerjesztések valószínűségét megadó paraméter, azaz a SEP. A jelentős különbség azonban a PIA és az EH-modell között az, hogy sem a SEP konkrét értékére, sem a tömbi parciális intenzitások Monte Carlo szimulációval számolt értékére (amennyiben az  $\alpha_n = \kappa^n$  feltételezéssel élhetünk) nincs szükség, hiszen az EH-modell ezen értékeket a kísérleti spektrumból, a (119) kifejezés paramétereinek egyszerű optimalizálásával szolgáltatja, mely a gyakorlati alkalmazások számára, a fenti feltevések mellett gyors és megbízható eljárást kínál.

Tehát kiindulva az egyszerű H-modellből, pontosítva az abban szereplő feltevéseket, illetve eljárást, olyan egyszerű paraméter-optimalizációs módszerhez jutottam (EH-modell), amely bizonyos feltételek teljesülése mellett a jóval bonyolultabb PIA módszerrel jó közelítéssel azonos eredményeket szolgáltat. Meg kell jegyezni, hogy az eredeti H-modell az  $E_{hv}=8000 \text{ eV}$  energiájú fotongerjesztés mellett mért spektrum kiértékelése során az  $a$  és  $b$  paraméterek értékére  $a=0.54$ ,  $b=0.18$  értékeket ad, az EH-modellel nyert  $a=0.955$ ,  $b=0.27$  értékekkel szemben, amely az eredeti modellben, illetve eljárásban rejlő pontatlanságok hatását mutatja [152].

### 3. 6. A 3. fejezet összefoglalása

A fejezet során bemutattam az XPS (és XAES) spektrumokban megjelenő komplex energiavesztési háttér figyelembevételére és eltávolítására alkalmas modelleket. Ismertettem az általam fejlesztett Monte Carlo szimulációs program részleteit, amely alkalmas a gerjesztés során kilépő fotoelektronok anizotróp szögeloszlásának a figyelembevételére is, ami a fotoelektronok (és röntgenkeltésű Auger elektronok) szilárdtestbeli transzportjának pontos modellezését teszi lehetővé. A kifejlesztett Monte Carlo szimulációs kód alkalmazásával megmutattam, hogy polarizálatlan (vagy cirkulárisan polarizált) illetve lineárisan polarizált röntgen fotonokkal keltett photoelektronok transzportja során bekövetkező rugalmatlan ütközési statisztika eltérő képet mutat, ami a photoelektronok eltérő kezdeti térbeli eloszlásának tulajdonítható. A szimulációval nyert rugalmatlan ütközési statisztika valamint a kísérleti Fe REELS spektrumokból a Werner-féle W-algoritmussal meghatározott energiavesztési eloszlások segítségével 9000 eV energiájú fotonokkal gerjesztett Fe 1s fotoelektronok energiaeloszlását vizsgáltam a parciális intenzitások analízisének segítségével. A fenti eljárás az elektronok szilárdtestbeli transzportja során bekövetkező energiavesztéseiből eredő háttér pontos eltávolítását teszi lehetővé, amely az intrinsic gerjesztéseknek tulajdonítható járulék eddiginél jóval pontosabban meghatározását teszi lehetővé. Így megmutattam, hogy a korábbi munkákban a fenti XPS spektrumban megjelenő tömbi és felületi intrinsic járulék mértékét jelentősen túlbecsülték a pontatlan háttérkorrekció miatt. Az eredményeimet a Yubero-Tougaard XPS modellel végzett számolásaim is megerősítik. A fejezet utolsó részében bemutattam az általam kidolgozott

statisztikai modellt, amely alkalmas a kísérleti XPS (és XAES) spektrumokban megjelenő, kollektív gerjesztésekből eredő, összetett energiaveszteségi háttér viszonylag egyszerű, Monte Carlo szimulációt nem igénylő figyelembevételére. Megmutattam, hogy az általam kidolgozott egyszerű eljárásnak - bizonyos feltételek teljesülése mellett - a jóval összetettebb és komplikáltabb parciális intenzitások analizálásával közel azonos eredményeket kell szolgáltatnia. Ezen statisztikai modellre épülő paraméter-optimalizációs kódot fejlesztettem, amely segítségével meghatároztam a különböző energiájú fotonokkal (4000 eV, 6000 eV, 8000 eV) gerjesztett Ge 2s fotoelektron energiaspektrumokban megjelenő plazmonkeltési valószínűségeket. A Ge mintára vonatkozó energiaveszteségi eloszlásokat a W-algoritmus segítségével kísérleti Ge REELS spektrumokból határoztam meg, melyek a fotoelektrontranszport során bekövetkező energiaveszteségek nagy pontosságú modellezését teszik lehetővé. Az így kapott eredményeimet a parciális intenzitások analizálásával nyert eredményeimmel összevetve igen jó egyezést kaptam, ami fenti állításaimat igazolja.

A fejezet során bemutatott, a fotonnyaláb polarizáltságának a fotoelektronok transzportja során bekövetkező ütközési statisztikájára gyakorolt hatására illetve a Fe 1s XPS spektrumának analizálása során kapott eredményeim publikáció alatt állnak. A kidolgozott statisztikus modell részletes leírását valamint a modell alkalmazásával kapott eredményeimet a [32,152,153] hivatkozásokban kerültek publikálásra.

## 4. Összefoglalás

Az értekezésben a szilárdtestek felületének közelében végbemenő elektrontranszport folyamatokat vizsgálom. Az elektronok energiavesztésével járó elektron-szilárdtest kölcsönhatások markáns jellegéből következően, ezen fizikai folyamatok alapos ismerete nélkülözhetetlen a kvantitatív elektronspektroszkópiai analízis pontosságának a javításához. Az elektron-szilárdtest kölcsönhatások során az általam vizsgált elektron energiatarományban (500-5000 eV) a legvalószínűbb energiavesztéssel járó folyamat a szilárdtest szabad, illetve közel szabad elektronjainak a kollektív gerjesztése, azaz a plazmonkeltés. E kölcsönhatások jellege a felületközeli rétegekben a szilárdtest-vákuum határfelület jelenléte miatt megváltozott elektronszerkezetnek köszönhetően eltér a mélyen a mintán belül tapasztalhatótól, ezért a felületközeli elektrontranszport modellezése során az ebből eredő különbségeket figyelembe kell venni.

Mivel a szilárdtestek felületéről visszaszóródó kis és közepes energiájú elektronok transzportja a felület közelében zajlik, ezért a visszaszórt elektronok energiaspektrumának (REELS) mérése és modellezése kiválóan alkalmas az elektronok szilárdtest felületek közelében végbemenő elektrontranszport folyamatainak a tanulmányozására. Az értekezés első részében bemutatom azokat a modelleket, amelyek alkalmasak a felület közelében lejátszódó, energiavesztéssel járó elektron-szilárdtest kölcsönhatások elméleti leírására is. Ismertetem, illetve összehasonlítom a felületi gerjesztések leírására is alkalmas, különböző elméleti közelítésekre épülő modellszámításaim eredményeit. A szilárdtestben végbemenő elektrontranszport folyamatok számítógépes szimulációjához szükséges bemenő paraméterek meghatározását követően bemutatom a felületközeli elektron-szilárdtest kölcsönhatásokat különböző közelítések alkalmazásával modellező Monte Carlo szimulációim eredményeit.

Az elektronok szilárdtestbeli transzportja során bekövetkező felületi gerjesztések leírására alkalmas elméleti modellek közül elsőként a Tung-modellt mutatom be, mely közelítés úgy kezeli a felületi gerjesztéseket, hogy azok közvetlenül a minta-vákuum határfelületen mennek végbe és a felületi gerjesztési zóna sem a vákuumba, sem a minta belsejébe nem terjed ki. Ezáltal az elektrontranszport során bekövetkező energiavesztéssel járó folyamatok leírására egy a mintán belül konstans energiavesztési eloszlást (DIIMFP) és egy, a felületmetszés során bekövetkező felületi gerjesztések leírására alkalmas energiavesztési eloszlást használ (DSEP), mely utóbbi eloszlás minden olyan hatást magában foglal, amely a felületi gerjesztésekre tett fenti közelítésben rejlő pontatlanságból ered. A Tung-modell után a felületközeli gerjesztésekben elszenvedett energiavesztések elméleti leírására alkalmas, fizikailag jóval megalapozottabb Li-modellt vizsgálom, amely figyelembe veszi, hogy a vákuumban mozgó elektron elektromágneses tere révén a mintával kölcsönhatva képes felületi töltéssűrűség-oszcillációkat kelteni, valamint, hogy a mintán belül a felület közelében mozgó elektron mind tömbi, mind felületi gerjesztésekben szenvedhet energiavesztést. Továbbá, ezen elméleti közelítés képes figyelembe venni, hogy a tömbi és felületi gerjesztések valószínűsége az elektron felülettől való távolságának (mintán belül és vákuumban egyaránt), valamint az elektron sebességvektora és a felületi merőleges által bezárt szög bonyolult függvénye. Ezen két eltérő elméleti modell alkalmazásával különböző anyagokra (*Cu, Au, Si, Ge, Ag, Ni, Fe*) a *0.1-10 keV* elektronenergia tartományban elvégzett numerikus számolásaim eredményeit (DIIMFP, DSEP, IMFP, SEP) ismertetem az értekezés

első részében, mely eloszlások és paraméterek alkalmasak az elektronok felületközeli energiaveszteségeinek jellemzésére. A különböző elméleti közelítések segítségével nyert eredményeimet összehasonlítva megmutatom, hogy az úgynevezett „begrenzung” effektus, DSEP eloszlásban megjelenő hatása a Tung-modell esetén (negatív valószínűség) nem valószínű fizikai hatás, csupán a felületközeli gerjesztések természetére tett modellbeli pontatlanság eredménye.

A továbbiakban az említett eltérő elméleti közelítéseken és az elektronok trajektóriájának Monte Carlo szimulációján alapuló, az elektronok rugalmas szóródásának a hatását is figyelembevevő számításaim eredményeit ismertetem.

Elsőként a Tung-modellnek megfelelő közelítésre épülő úgynevezett kvázi-rugalmas Monte Carlo közelítésnek (MC I.) megfelelő szimulációm segítségével nyert eredményeimet mutatom be. Megmutatom, hogy az elektronok kezdeti energiája, illetve a mérési geometria és a differenciális rugalmas szórás hatáskeresztmetszet viszonya, jelentősen befolyásolhatja az elektronok szilárdtestbeli transzportja során végbemenő rugalmatlan ütközések statisztikáját, valamint a differenciális rugalmas visszaszórás együttható értékét. A MC I. alkalmazásával származtatott rugalmatlan ütközési statisztikák, valamint a Tung-féle elmélettel a dielektromos modell felhasználásával számolt normált DIIMFP, illetve DSEP eloszlások segítségével közvetett módon szimulált visszaszórt energiaveszteségi eloszlásokat összehasonlítom a kísérleti eredményekkel. Részletesen bemutatom, illetve összehasonlítom azokat az elméleti modelleket és eljárásokat is, amelyek a fenti eloszlások kísérleti REELS spektrumokból történő meghatározására alkalmasak. Az általam legpontosabbnak tartott, ugyanakkor a legösszetettebb, Werner által javasolt W-algoritmus, illetve a MC I. szimulációm felhasználásával származtatott rugalmatlan ütközési statisztika segítségével kísérleti REELS spektrumokból meghatároztam a *Fe* és *Ge* mintákra, 0.5-5 keV elektronenergia tartományra vonatkozó normált DIIMFP, valamint DSEP eloszlásokat. Megmutattam, hogy ezen energiaveszteségi eloszlások az elektrontranszport során bekövetkező energiaveszteségek pontosabb leírását teszik lehetővé az adott közelítésben, mint a mért optikai adatok segítségével előállított modell dielektromos függvényre épülő elméleti eloszlások.

Az előző (MC I.) modellnél fizikailag jóval megalapozottabb közelítés céljára nagyobb számológépi igényű direkt spektrum-szimulációs Monte Carlo modellt (MC II.) dolgoztam ki, amely az elektronok pozíció-függő differenciális rugalmatlan szórás hatáskeresztmetszeteinek az ismeretére épül. Az MC II. modell az MC I. modellel ellentétben, képes figyelembe venni a mintán belüli és a vákuumbeli felületi gerjesztéseket, a felületi és tömbi gerjesztések változó valószínűségét, amely az elektron felülettől mért távolságának, illetve az elektron sebességvektorának a felületi merőlegessel bezárt szögének a függvénye. A megfelelő pozíció-függő rugalmatlan hatáskeresztmetszeteiket a dielektromos elméletre épülő, Li-modell segítségével numerikusan származtattam. Az így előálló, nagy pontosságú Monte Carlo modellnek megfelelő direkt spektrum-szimulációs kódot fejlesztettem, mely a felület közeli elektrontranszport helyes fizikai képre épülő leírását teszi lehetővé. Ennek köszönhetően a MC II. modell alkalmas a felület közeli gerjesztések részletes vizsgálatára. A MC II. eljárást használva *Cu* minta felületéről visszaszóródó különböző energiájú (0.5-3 keV) elektronok energiaveszteségi eloszlását modelleztem. Megállapítottam, hogy a mintán belüli és vákuumbeli felületi gerjesztések spektrumában megjelenő járuléka kis és közepes energiájú elektronok esetén különböző, ami az elektronok átlagos behatolási mélysége és a mintán belüli felületi gerjesztési réteg vastagsága közötti eltérésekből ered.

A következőkben a Yubero-Tougaard modellt (YT modell) vizsgáltam, amely a Li-modellhez hasonlóan szintén figyelembe veszi a transzport során végbemenő különböző

gerjesztési járulékok felülettől való távolságának, illetve az elektron haladási irányának a felületi merőlegessel bezárt szögtől való függését. Ezen túlmenően a YT-modell nagy előnye, hogy az elektronok aktuális pozíciójában bekövetkező energiaveszteség valószínűségének a számolása során figyelembe veszi az elektronnak a pályája korábbi szakaszán indukált elektromos terekkel való kölcsönhatását („interferencia”) is. Ennek köszönhetően azonban csak „effektív rugalmatlan szórási hatáskeresztmetszet” számolására képes, amely egy teljes befutott pályára vett átlagos rugalmatlan szórási hatáskeresztmetszet. A tömbi és felületi gerjesztések járulékát szétválaszthatatlannak tételezi fel. A modell így meglehetősen összetett és csak a spektrumban megjelenő egyszeres szórási járulék meghatározására képes, speciális trajektória közelítés mellett, amely azt feltételezi, hogy az elektron egyenes pálya mentén haladva, elérve maximális mintán belüli mélységét, egyetlen nagyszögű rugalmas szórást szenvedve jut ki a detektálási irányba. Továbbá az elektronok mintán belüli úthosszeloszlására exponenciális-közelítést tételez fel, mely utóbbi két közelítésnek köszönhetően a rugalmas szórás elektrontranszportra gyakorolt hatása meglehetősen leegyszerűsítve jelenik meg a modellben. A Li-féle elméletre épülő olyan modellt, illetve programot dolgoztam ki, mely segítségével a visszaszórt elektronok energiaveszteségi spektrumaiban megjelenő egyszeresen rugalmatlanul szóródott elektronok járuléka a különböző mélységet elérő elektronokhoz tartozó effektív rugalmatlan szórási hatáskeresztmetszetekből a YT-modellnek megfelelő súlyozással számolható. Az eljárás segítségével *Si* minta felületéről, különböző geometriai elrendezés mellett visszaszóródó 800 eV és 2000 eV primer energiájú elektronok egyszeres energiaveszteséget szenvedett elektronok járulékát számoltam, illetve hasonlítottam össze a YT-moddellel számolt eredményekkel azonos bemenő paraméterek mellett. Megállapítottam, hogy a jóval egyszerűbb Li-modell alkalmazása és a fenti eljárás az elektronpályák YT-modell szerinti közelítése mellett a YT-moddellel közel azonos eredményeket szolgáltat, annak ellenére, hogy a Li-modellben a tömbi és felületi gerjesztések járuléka tökéletesen szeparált, illetve az interferencia hatása nincs figyelembe véve. A számolások eredménye azonban mindkét modell esetén jelentősen eltér a rendelkezésre álló kísérleti adatoktól. A fenti számolásaimban is használt, a Li-féle elmélettel *Si* minta esetére származtatott pozíció-függő rugalmatlan szórási hatáskeresztmetszeteket, illetve az általam kidolgozott MC II. eljárást (mely a rugalmas szórás hatását is pontosan figyelembe veszi) használva, a kísérleti adatokkal sokkal pontosabb egyezést kaptam, mint a YT-modell eredményei, minden vizsgált elektron energia (800 eV és 2000 eV), illetve geometriai elrendezés (lásd. 38. ábra) mellett. Ez azt mutatja, hogy a csupán az interferencia hatásának a figyelembevételével nyert pontosság még viszonylag alacsony elektronenergia esetén (800 eV) és a differenciális rugalmas szórási hatáskeresztmetszet szórási szög szerinti sima függése esetén (pl. *Si*) is jóval kisebb, mint a rugalmas szórás pontatlan figyelembevételéből eredő hiba. Ezenkívül az általam kidolgozott MC II. szimulációs eljárás a YT-moddellel ellentétben a teljes REELS spektrum modellezésére is alkalmas.

A fentiekből is látható, hogy a modellek egy része a transzport során bekövetkező energiaveszteségi folyamatot, mint Markov-folyamatot kezeli, ahol az elektron „múltjának” semmiféle hatása nincs az aktuális energiaveszteségre, azaz az energiaveszteségi folyamatot tiszta sztochasztikus folyamatnak tételezi fel. Más modellek azonban figyelembe veszik, hogy az elektron pályájának korábbi szakaszán az elektron által a mintában előidézett változások és a minta tulajdonságai megszabják az aktuális energiaveszteség jellegét, azaz az energiaveszteségi folyamatot, mint determinisztikus folyamatot kezelik. Ezen utóbbi modellek figyelembe veszik az elektron aktuális energiaveszteségére a pálya korábbi szakaszán az elektron által indukált elektromos terek hatását, azaz az interferencia-hatást. Az értekezés következő részében *Si* minta felületéről, különböző geometriai elrendezés mellett

(normál emisszió és  $\alpha=0^\circ, 5^\circ, 10^\circ, 30^\circ, 50^\circ, 70^\circ$ -os belépés esetén) visszaszóródó 500 eV energiájú elektronok átlagos energiavesztését vizsgáltam egyenes pálya-közelítésben, illetve Monte Carlo szimulációval nyert valódi pályák esetén, a transzport során bekövetkező kollektív gerjesztésekben elszenvedett átlagos energiavesztés sztochasztikus és determinisztikus közelítése mellett. Az eredményeimet elemezve megállapítottam, hogy az interferencia hatása csak a felületi gerjesztésekben elszenvedett átlagos energiavesztésekben jelentkezik erőteljesen, ami azzal magyarázható, hogy az interferencia hatására létrejövő átlagos energiavesztés értékében mutatkozó ingadozások mértéke a vizsgált energiájú elektronok esetén csak a felületi gerjesztésekben elszenvedett átlagos energiavesztéssel mérhető össze és jóval kisebb a tömbi gerjesztésekben elszenvedett átlagos energiavesztéseknél. Továbbá, az oszcillációk mértéke mélyebbre behatoló elektronok esetén kisebb, mint a felület közvetlen közeléből visszaszóródó elektronok esetén azonos geometriai elrendezés és elektron energia mellett tapasztalható, ami a bejövő pályaszakaszon keltett töltéssűrűség-oszcillációk gyors ( $\sim 1/\gamma$ ) lecsengésével magyarázható. Ez egyben azt is előrevetíti, hogy az interferencia hatásának tulajdonítható ingadozások szélesebb plazma-rezonanciával rendelkező anyagok (pl. Cu, Au, Fe, Ni, stb.) esetén kevésbé jelentkeznek a rövidebb plazmaoszcillációs életidő következtében. Ezen ingadozások mértéke akkor a legerősebb, ha az elektron bejövő és kimenő pályája átfed, mivel a visszaszóródó elektronok ekkor haladnak át a minta olyan területein, ahol már a bejövő pályaszakaszon előidéztek változásokat. Ugyanakkor a tapasztalható oszcillációk mértéke egyenes vonalú pálya-közelítés esetén jóval markánsabb, mint a valódi pályák esetén, amely a valódi pályák kisebb átfedésével magyarázható, ez viszont a rugalmas szórás hatásának tulajdonítható. Az elektronok rugalmatlan ütközési statisztikáját vizsgálva megállapítottam, hogy az interferencia elhanyagolása, ilyen kis (500 eV) elektronenergia esetén sem okoz jelentős hibát, még abban az esetben sem, amikor az egyenes vonalú pálya-közelítés a legnagyobb különbségeket jósolja, noha a számolási igényben nagyságrendi különbségek vannak. Az itt kapott eredményeim alátámasztják az előző szakaszban, az interferencia hatásának mértékéről tett megállapításomat.

Az értekezés második részében megmutatom, hogy a szilárdtestek felületéről visszaszóródó elektronok transzportjának modellezése során szerzett információk és eszközök, hogyan alkalmazhatóak a röntgenkeltésű fotoelektronok energiaspektrumában megjelenő rugalmatlan elektronszórásból eredő háttér pontosabb leírására.

Ehhez olyan kvázi-rugalmas közelítésre épülő Monte Carlo szimulációs programot fejlesztettem, amely képes figyelembe venni a minta atomjaiból kilépő fotoelektronok anizotróp szögeloszlását, így a fotoelektronok szilárdtestbeli transzportjának pontos modellezését teszi lehetővé. Ezen Monte Carlo szimulációs kódom segítségével a gerjesztő fotonnyaláb polarizáltságának, a fotoelektronok transzportja során bekövetkező rugalmatlan ütközési statisztikájára gyakorolt hatását vizsgáltam. Megmutattam, hogy a polarizálatlan (vagy cirkulárisan poláros) és lineárisan polarizált fotonnyalábbal keltett fotoelektronok szilárdtestbeli transzportja során bekövetkező rugalmatlan ütközési statisztikája eltérő, mely eltérés a kilépő fotoelektronok különböző kezdeti térbeli eloszlásának tulajdonítható.

A fenti Monte Carlo szimulációval nyert rugalmatlan ütközési statisztika, valamint a parciális intenzitások analízisére épülő spektrum-dekompozíciós algoritmus segítségével Fe 1s fotoelektronok energiaspektrumát (XPS) vizsgáltam. Ez az eljárás, a már említett W-algoritmus segítségével kísérleti REELS spektrumokból meghatározott energiavesztési eloszlásokkal kiegészítve, a kísérleti XPS spektrumok nagy pontosságú analízisét teszi

lehetővé. A fenti eljárás segítségével a kísérleti fotoelektron spektrumból a transzport során bekövetkező (extrinsic) energiaveszteségi folyamatok járulékaiknak eltávolításával az eddigi eredményeknél jóval pontosabban meghatároztam a Fe 1s XPS spektrum intrinsic (a kezdeti állapotú vakancia megjelenésének tulajdonítható) veszteségi járulékát. Ezzel megmutattam, hogy a korábban publikált eredmények a helytelen háttérkorrekciós eljárásnak és energiaveszteségi eloszlásoknak köszönhetően túlbecsülik mind a tömbi, mind a felületi intrinsic gerjesztések valószínűségét. Az eredményeimet megerősítik a Yubero-Tougaard XPS modellel végzett számolásaim is.

Az értekezés befejező része ismerteti az általam kidolgozott statisztikai modellt, amely alkalmas a kísérleti XPS (és XAES) spektrumokban megjelenő, kollektív gerjesztésekből eredő, összetett energiaveszteségi háttér viszonylag egyszerű, Monte Carlo szimulációt nem igénylő figyelembevételére. Megmutattam, hogy az általam kidolgozott egyszerű eljárásnak - bizonyos feltételek teljesülése mellett - a jóval összetettebb és komplikáltabb parciális intenzitások analízisével közel azonos eredményeket kell szolgáltatnia. Ezen statisztikai modellre épülő paraméter-optimalizációs kódot fejlesztettem, amely segítségével meghatároztam a különböző energiájú fotonokkal (4000 eV, 6000 eV, 8000 eV) gerjesztett Ge 2s fotoelektron energiaspektrumokban megjelenő plazmonkeltési valószínűségeket. A Ge mintára vonatkozó energiaveszteségi eloszlásokat a W-algoritmus segítségével kísérleti Ge REELS spektrumokból határoztam meg, melyek a fotoelektrontranszport során bekövetkező energiaveszteségek nagy pontosságú modellezését teszik lehetővé. Az így kapott eredményeimet a parciális intenzitások analízisével nyert eredményeimmel összevetve igen jó egyezést kaptam, ami fenti állításaimat igazolja.

## 5. Summary

The present thesis deals with the investigation of the electron transport processes in the near surface region of solids. To achieve a higher accuracy in the quantitative surface analytical applications of the electron spectroscopic methods, a deeper understanding of the electron - solid interactions leading to energy loss of the probing electron, is needed. The most probable electron-solid interaction resulting in energy loss of the electron within the investigated electron energy range (500-5000 eV) is the collective excitation of the free or nearly free electrons of solid, i.e. the plasmon excitation. The nature of these types of excitations in the near surface region of the solid is different from those taking place deeply inside the solid due to the presence of the solid-vacuum boundary and its effect on the electronic structure of the solid. The differences originated from this boundary effect must be taken into account for the accurate modelling of the electron transport processes in the near surface region.

A significant portion of the transport of the medium and low energy electrons backscattered from solid surfaces takes place in the near surface region of the solid. Due to this fact the measurement and theoretical modelling of the energy distribution of the backscattered electrons (REELS spectra) are very important and effective tools for investigating and understanding of the electron transport processes in the near surface region. The theoretical models, describing the electron-solid interactions leading to energy loss of the probing electron close to the sample surface, are reviewed in the first part of the thesis including the comparison of the results of my own numerical calculations based on the different theoretical approaches. Following the demonstration of the derivation of the input parameters necessary for the computer simulation of the electron transport in solids, the results of my Monte Carlo simulations based on different approximations of the electron-solid interactions in the surface region, are reviewed.

One of the theoretical models describing the surface excitation process during the electron transport, is the Tung-model. Within this approximation, the surface plasmons are excited at the surface boundary without extending inside or outside of the solid. Accordingly, the Tung-model describes the energy loss processes of the electrons with their actual kinetic energy during the transport using two energy loss distributions: one of them is a geometry independent, constant distribution, valid inside the solid (DIIMFP, differential inverse inelastic mean free path) and the other one is a geometry dependent distribution, describing the energy loss of the electrons when crossing the surface-vacuum boundary (DSEP, differential surface excitation probability). The latter distribution (DSEP) contains all effects originated from the inaccuracy of the assumption on the nature of the surface excitation applied within the Tung-model. Following the Tung approach, a physically more exact approximation, the Li-model is investigated. The Li-model accounts for the fact that the electron can excite charge density oscillations on the sample surface interacting with the sample by its induced electromagnetic field even if it moves in the vacuum. Furthermore, it can take into consideration that the electron can suffer energy loss by both surface and bulk plasmon excitations travelling inside the sample close to the sample surface as well as the fact that these types of excitations have a spatially varying probability in the near surface region. The results of my numerical calculations are presented applying these two different theoretical approaches for deriving DIIMFP, DSEP, IMFP, SEP in the case of several materials (*Cu, Au, Si, Ge, Ag, Ni, Fe*) within the 0.1-10 keV electron energy range in the first part of the thesis. The derived distributions and parameters are suitable for describing the energy

loss processes of the electrons travelling in the near surface region of solids within the given approximation of the surface excitation process. Comparing my results derived by applying different theoretical approximations of the surface excitation process it has been shown that the so-called „*begrenzung*” effect appearing in the DSEP distributions derived by the Tung-model (i.e. the negative value of the probability) is not a result of a real physical process but it originates from the simplified approach of the electron energy loss processes in the near surface region.

The results of my calculations, derived by applying the different theoretical approaches mentioned above and using the Monte Carlo technique for a more accurate simulation of the trajectory of electrons taking into account the elastic scattering process as well, are reviewed in the following section of the thesis.

The first Monte Carlo approach is the so-called quasi-elastic approximation (MC I.), where all the inelastic events are assumed to be pure bulk excitations inside the solid. Thus, this approximation is in accordance with the Tung approach of the description of the inelastic events. It has been demonstrated using my MC I. code that the primary energy of the electrons, the fine structure appearing in the differential cross section for elastic electron scattering and its relation with the scattering geometry have significant influence on the electron trajectories, the differential elastic backscattering coefficient and the inelastic collision statistics of the electrons. Energy loss distributions of backscattered electrons have been calculated by means of the inelastic collision statistics of the electrons simulated by my MC I. code and the DIIMFP and DSEP distributions numerically derived in the previous section using the Tung approach. The agreement between the measured and these indirectly simulated energy loss spectra of backscattered electrons is reasonable. The theoretical models and procedures, yielding the normalized distribution of the electrons suffered only one inelastic collision from the measured energy loss spectra (REELS), are presented and compared in detail. The normalized DIIMFP and DSEP distributions valid in the 0.5-5 keV electron energy range were derived in the case of *Fe* and *Ge* samples from the corresponding measured REELS spectra applying my code based on the most accurate and at the same time the most complex so-called W-algorithm (proposed by Werner) and using the inelastic collision statistics of backscattered electrons derived by my MC I. code. It has been pointed out in the corresponding section of the thesis, that these normalized distributions allow a more accurate description of electron energy loss processes during the electron transport within the given approximation in the 0.5-5 keV electron energy range, than those calculated by using the model dielectric function based on the measured optical data.

Compared to the MC I. approach, a further, physically more accurate Monte Carlo model has been developed (MC II.) to investigate the near surface electron-solid interactions. This high precision direct spectrum simulation Monte Carlo model accounts for the spatial variation of the surface excitation probability and of the probability distribution of energy loss of electrons moving close to the solid surface both sides of the solid-vacuum interface, based on the knowledge of the position dependent DIIMFP distributions. The required position dependent inelastic electron scattering cross sections were numerically calculated by means of the Li-model based on the dielectric theory using a parallel computer system. Implementing this MC II approach, a Monte Carlo simulation code has been developed. The MC II simulation allows to take into account the surface excitations during the electron transport at both sides of the surface-vacuum interface, on the basis of a physically correct picture, as well as the effect of elastic scattering. Accordingly, the MC II. model is a powerful and accurate tool for detailed investigations of the electron transport processes in the near surface region of solids. Energy distributions of electrons - with primary energy of 0.5-3 keV- backscattered from a metallic *Cu* sample, have been simulated by using my MC II. procedure. A satisfactory

agreement has been found between the simulated and measured spectra. Furthermore, it has been pointed out that the contributions from the surface excitations -originated from the vacuum side and from the solid side excitations- appearing in the spectrum, are different in the case of electrons with medium and low primary energies. This difference is attributable to the difference between the average depths reached by the electrons inside the sample and the thickness of the surface excitation zone.

The Yubero-Tougaard model (YT-model) is investigated in the next section of the thesis. Similarly to the Li- model, this model is also able to take into account the dependence of the probability of the different excitation processes on the distance of the actual position of the electron measured from the sample surface and on the actual angle between the direction of the propagation of the electron and the surface normal. Furthermore, the main advantage of the YT-model is its ability to account for the interaction of the electron with the field induced by itself in the solid, at earlier stages of its trajectory (i.e. interference effect) in the course of the calculation of the actual energy loss probability of the electrons. Therefore the YT-model is able to calculate only the so-called effective inelastic scattering cross section for backscattered electrons, which is an average inelastic cross section, averaging over the whole trajectory run by the electron inside the sample. In addition, the contributions of surface and bulk excitations are assumed to be not separable. Due to these facts the YT-model is rather complex and it is able to derive the contributions of those electrons suffered only a single inelastic excitation, assuming a special, so-called “V-shape” electron trajectory. Within this electron trajectory approximation it is assumed that the electron reaches its maximum depth inside the sample travelling along a straight line where it is backscattered into the direction of the detector, suffering only one large angle elastic scattering. Additionally, the path length distribution of electrons is assumed to be exponential. The effect of elastic scattering appears in the YT-model only indirectly through these last two simplified, inaccurate approximations. A similar model and code have been developed for calculations of the effective inelastic scattering cross section of the electrons reached the actual value of the maximum depth by using the Li-model instead of the more complicated YT theory and the contribution of the electrons suffered a single inelastic excitation is derived from these effective cross sections using the same weighting procedure as applied in the YT-model. Applying this procedure, the contributions of electrons with primary energies of 800 and 2000 eV, backscattered from a *Si* sample and suffered only a single inelastic scattering, have been calculated and compared with the results of the YT-model using the same input parameters (i.e. the same model dielectric function) in the case of various scattering geometries. It has been pointed out, that the presented procedure, based on the more simple Li theory, can provide approximately the same results as the YT-model - using the same assumption on the electron trajectories as applied in the YT-model and the same input parameters for the calculations – although, opposing to the YT theory, the surface and bulk excitations are completely separated and the interference effect is ignored in the Li theory. In addition, the results of the theoretical calculations differ from the available experimental data in the case of both procedures discussed above. This difference is attributable to the inaccurate description of elastic electron scattering. This assumption has been verified by using my MC II. simulation procedure (accounting accurately for the effect of multiple elastic electron scattering as well) with the same spatially varying inelastic scattering cross section applied in the calculation discussed above. A much better agreement was found in this case comparing the results derived from the MC II model simulated spectra with those derived from the experimentally measured energy distributions of backscattered electrons, than in the case of applying the YT-model, for every primary electron energies (800 and 2000 eV) and geometrical configurations. This means that the error introduced by neglecting the interference effects is considerably smaller,

than the error caused by the inaccurate consideration of the effect of elastic electron scattering even at relatively low (800 eV) primary electron energy and in the case of smooth elastic scattering cross section as a function of the scattering angle (the case of *Si*) as well. Furthermore, in contrast to the YT-model, the presented MC II. model is able to calculate the whole energy loss distribution of the backscattered electrons.

It is clear from the above discussion that the mentioned models describing the energy loss process of electrons have two main groups. One of them contains those descriptions where the electron energy loss process is handled as a Markovian process. This means that the past history of the electron does not have any influence on the actual energy loss and the energy loss process is assumed to be a clear stochastic process. The other group of the models takes into account that the changes in the electron structure of the sample caused by the electron at the earlier stage of its trajectory and the properties of the sample determine the nature of the actual energy loss. The energy loss process is handled as a deterministic process in this case. The fact that the electron interacts with the electric field induced in the sample by itself at the earlier stage of its trajectory (i.e. interference effects) is considered in the case of this last group of theories. The average energy loss of electrons having 500 eV primary energy, backscattered from a *Si* surface, is investigated in the next section of the thesis, using different geometrical configurations (normal emission and  $\alpha=0^\circ, 5^\circ, 10^\circ, 30^\circ, 50^\circ, 70^\circ$  incoming angles respect to the surface normal) in the case of “V-shape” (or straight line) trajectory approximation and in the case of real electron trajectories derived by Monte Carlo simulation, respectively, using deterministic and stochastic approaches for describing the electron energy loss caused by collective excitations during the electron transport. Analyzing the results, it is concluded that the effect of the interference appears to be significant only for the average energy loss by surface excitation which is attributable to the fact that the rate of the oscillations in the average energy loss caused by the interference is comparable with the value of the average energy loss of electrons by surface excitations. Furthermore, the rate of this oscillation is lower in the case of electrons penetrating deeper inside the solid than for those backscattered from shallower regions for the same scattering geometry and electron energy. This is attributable to the fast decay of the charge density oscillations induced by the incoming electron at the initial part of its trajectory. It follows that the oscillations caused by the interference are even less significant in the case of materials (Cu, Au, Fe, Ni, etc.) with broader plasmon peaks due to the shorter lifetime of the excited plasma oscillations. The rate of the oscillations caused by the interference is the strongest in the case of overlapping incoming and outgoing electron trajectories as it is predicted by the straight line trajectory approximation. This is attributable to the fact that most of the backscattered electrons pass through those regions of the solid where changes have been caused by the incident electrons in this case. Additionally, the remarkable feature of the oscillations predicted by the “V-shape” trajectory approximation is less pronounced in the case of real electron trajectory approximation. This difference is attributable to the smaller overlap of the electron trajectories in the real case due to the effect of elastic scattering. Analyzing the inelastic collision statistics of the backscattered electrons it is concluded that the neglect of the interference does not cause a significant error, even in the case when the largest error is predicted by the straight trajectory approximation (i.e. normal incidence and emission) and the primary energy of the electrons is low (500 eV). These results confirm my statements made in the previous section regarding the rate of the interference effects.

The information gained from the investigation of the transport processes of backscattered electrons and the new tools developed for these studies result in a more accurate description

of the complex energy loss structures appearing in the energy spectra of X-ray excited photoelectrons as it is demonstrated in the rest of the thesis.

To this end, a Monte Carlo simulation code has been developed based on the quasi-elastic Monte Carlo approach accounting for the anisotropic angular distribution of the ejected photoelectrons and accurately modelling the photoelectron transport processes inside the solid. The effect of the polarization of the exciting X-ray beam on the inelastic collision statistics of the excited photoelectrons has been investigated applying this Monte Carlo code. A difference has been pointed out between the statistics of the inelastic collisions suffered by the photoelectrons excited by linearly polarized and unpolarized (or circularly polarized) photon beams during their transport. This difference is attributable to the different angular distributions of the ejected photoelectrons excited by polarized and unpolarized (or circularly polarized) X-rays, respectively.

The energy distribution of Fe 1s electrons excited from Fe metal by X-rays has been modeled using the inelastic collision statistics of the excited photoelectrons calculated by means of the Monte Carlo simulation mentioned above and applying a spectrum-decomposition algorithm based on the partial intensity analysis method. The applied procedure, combining with the energy loss distributions of electrons derived from the experimentally measured REELS spectra using the W-algorithm mentioned previously, provides an opportunity for high precision analysis of the experimentally measured XPS spectra. The contributions of the intrinsic excitations (attributed to the suddenly created core hole) appearing in the measured XPS spectrum have been determined more accurately than the earlier results applying this combined procedure to eliminate the contributions of the excitation processes occurred during the photoelectron transport (extrinsic excitations). This confirms that the result, published earlier in the literature, overestimates the contribution of both the bulk and the surface intrinsic excitations, as a consequence of the inaccurate energy loss distributions and the inappropriate background estimation procedure. The present results have been confirmed by the result derived by using the Yubero-Tougaard XPS model calculation procedure as well.

A statistical model has been developed which is able to describe the complex background structure appearing in the experimentally measured XPS (and XAES) spectra due to the collective excitations without applying any Monte Carlo simulation technique. The details of this statistical approach are presented in the last section of the dissertation. Additionally, it has been demonstrated that this statistical approach gives the same result (in the case of the fulfilment of the given assumptions) as the more complex and complicated partial intensity analysis method. A parameter optimization code has been developed based on the statistical approach mentioned above applying a Fast Fourier Transform algorithm to accelerate the convolution procedure. The probabilities of plasmon excitations, appearing in the Ge 2s photoelectron energy distributions excited by X-ray photons of different energies (4000 eV, 6000 eV, 8000 eV) have been determined using this statistical approach and parameter optimization code. The applied distributions of the energy lost by the electron in the given single excitation event, have been derived from the experimentally measured Ge REELS spectra using the W-algorithm mentioned previously which distributions allow to describe the energy loss process of the travelling photoelectrons with a high precision. A good agreement was found comparing the present plasmon excitation probabilities with those derived by using the partial intensity analysis method, confirming the statements above.

## Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom az ATOMKI Elektronspektroszkópai Osztályán dolgozó minden munkatársának, akik doktori tanulmányaim során segítségemre voltak. Külön köszönet illeti témavezetőmet Dr. Kövér Lászlót, aki segítette doktori munkám elvégzését, valamint segítséget nyújtott az eredményeim megfelelő értelmezésében és publikálásában. Hálásan köszönöm diplomamunka témavezetőmnek Dr. Kalinka Gábornak, hogy az alapos és eredményes kutatómunka rejtelseibe diplomamunkás koromban bevezetett és doktori tanulmányim alatt is hasznos tanácsokkal látott el, melyek hozzájárultak a dolgozatomban található eredmények elérésében. A disszertációmban található mérések egy részének elvégzéséért köszönettel tartozom Dr. Tóth Józsefnek és Dr. Varga Dezsőnek, akik tapasztalataikkal nagymértékben hozzájárultak a munkám eredményességéhez. Köszönetemet fejezem ki Dr. Cserny Istvánnak, aki biztosította a számolásaimhoz szükséges számítógépes rendszer problémamentes használatát, valamint Dr. Tökési Károly és Dr. Egri Sándor munkatársaimmal közösen hasznos diskussziókkal segítette tudományos előrehaladásomat.

Külön köszönetemet fejezem ki Dr. Wolfgang S. M. Wernernek, a Bécsi Műszaki Egyetem (Technical University of Vienna) professzorának, aki a szimulációs kódok elkészítéséhez hasznos tanácsokkal látott el, illetve segítségemre volt az eredményeim helyes értelmezésében. Köszönettel tartozom az ATOMKI Elektronikai Osztályának, illetve Valastyán Ivánnak, amiért lehetővé tették számomra az ATOMKI-SPIDER párhuzamos számítógép-rendszer használatát, valamint Dr. Csík Attilának a méréseinkben használt minták elkészítéséért.

Megköszönöm Édesanyámnak és Édesapámnak, valamint Testvéremnek és családjának az önzetlen támogatást, biztatását, hogy anyagi és erkölcsi alapot teremtettek a tanulmányaim elvégzéséhez. Köszönöm barátaimnak az egyetemi évek, illetve doktori tanulmányaim alatt tőlük kapott lelkes és kitartó támogatást, biztatást.

A disszertációban található eredmények az alábbi támogatások segítségével születtek:

-OTKA 67873

-DESY and the European Community (Contract RII3-CT-2004-506008 (IA5FS))

## Irodalomjegyzék

---

- [1] A. Jablonski, F. Salvat, and C. J. Powell, NIST Electron Elastic-Scattering Cross-Section Database version 3.1 \_U.S. Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, Gaithersburg, MD, (2003)
- [2] A. Jablonski, F. Salvat, and C. J. Powell, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 33, No. 2, (2004)
- [3] F. Salvat, A. Jablonski, and C. J. Powell, *Comp. Phys. Commun.* 165 (2005) 157
- [4] Landau L, Lifshitz EM. *Quantum Mechanics: Non Relativistic Theory* (3rd edn). Pergamon Press: Oxford, 1977.
- [5] N. F. Mott, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 124, (1929) 425
- [6] F. Salvat and R. Mayol, *Comp. Phys. Commun.* 74 (1993) 358
- [7] A. Jablonski, J. Zemek, *Surf. Science* 600 (2006) 4464
- [8] H. Bethe, *Ann. Physik*, 5 (1930) 325
- [9] Z. J. Ding, Ph.D. Thesis, Osaka University, Japan (1990)
- [10] M. Gryzinski, *Phys. Rev.* 107 (1957) 1571
- [11] N. Bohr, *Phil. Mag.* 25 (1913) 10
- [12] E. Casnati, A. Tartari and C. Baraldi, *J. Phys. B.* 15 (1982) 155
- [13] C. J. Powell, in *Electron Impact Ionization*, ed. by T. D. Mark and G. H. Duun, Springer, Vienna, (1985)
- [14] M. P. Seah and I. S. Gilmore, *Surf. Interface Anal.* 26 (1998) 815
- [15] D. Pines, *Elementary Excitation in Solids*, Benjamin Inc., New York, (1963)
- [16] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solid, I-II-II*, Academic, New York, (1992)
- [17] R. H. Ritchie and A. Howie, *Phil. Mag. A*, 36 (1977) 463
- [18] J. Lindhard, *K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd.* 28. No 8 (1954)
- [19] D. R. Penn, *Phys. Rev. B.* 35 (1987) 482
- [20] D. Pines and D. Bohm, *Phys. Rev.* 85 (1952) 338
- [21] D. Bohm, *Phys. Rev.* 92 (1953) 609
- [22] L. Tonks and I. Langmuir, *Phys Rev.* 33 (1929) 195
- [23] R. H. Ritchie, *Phys. Rev.* 106 (1957) 874
- [24] C. J. Powell and J. B. Sawn, *Phys Rev.* 115 (1959) 869
- [25] C. J. Powell and J. B. Sawn, *Phys Rev.* 116 (1959) 81

- 
- [26] E. A. Stern and R. A. Ferrell, Phys. Rev. 120 (1960) 130
- [27] C. J. Tung, Y. F. Chen, C. M. Kwei, T. L. Chou, Phys. Rev. B49 (1994) 16684
- [28] C. M. Kwei and C. J. Tung, J. Phys. D. 19 (1986) 255
- [29] Y. F. Chen, C. M. Kwei, C. J. Tung, Phys. Rev. B. 48 (1993) 4373
- [30] Y. F. Chen, Surf. Science 519 (2002) 115
- [31] T. Nagatomi and K. Goto, Phys. Rev. B. 75 (2007) 235424
- [32] M. Novák, L. Kövér, S. Egri, I. Cserny, J. Tóth, D. Varga and W. Drube, J. Electron Spectr. and Relat. Phenom. 163 (2007) 7
- [33] Y. H. Tu, C. M. Kwei, C. J. Tung, Surf. Science 601 (2007) 865
- [34] Y. F. Chen, C. M. Kwei, Surf. Science 364 (1996) 131
- [35] C. M. Kwei, C. Y. Wang, C. J. Tung, Surf. Interface Anal. 26 (1998) 682
- [36] Y. F. Chen, Surf. Science 519 (2002) 115
- [37] Y. C. Li, Y. H. Tu, C. M. Kwei, C. J. Tung, Surf. Science 589 (2005) 67
- [38] C. M. Kwei, Y. C. Li, C. J. Tung, Surf. Science 600 (2006) 3690
- [39] K. Salma, Z. J. Ding, H. M. Li, Z. M. Zhang, Surf. Science 600 (2006) 1526
- [40] Z. J. Ding, J. Phys.: Condens Matter, 10 (1998) 1733
- [41] Z. J. Ding, J. Phys.: Condens Matter, 10 (1998) 1753
- [42] R. Oswald, Ph.D. Thesis, Eberhard-Karls-Universität, Tübingen, (1992)
- [43] W. S. M. Werner, W. Smekal, C. Tomastik, H. Störi, Surf. Science 486 (2001) 461
- [44] W. S. M. Werner, Surf. Science 526 (2003) 159
- [45] W. S. M. Werner, Surf. Interface Anal. 35 (2003) 347
- [46] W. S. M. Werner, W. Smekal, H. Störi, Surf. Interface Anal. 31 (2001) 475
- [47] W. S. M. Werner, W. Smekal, H. Störi, J. Vac. Sci. Technol. A 19 (2001) 475
- [48] W. S. M. Werner, W. Smekal, T. Cabela, C. E. Sittner, H. Störi, J. Electron Spectr. and Relat. Phenom. 114 (2001) 363
- [49] W. S. M. Werner, Surf. Interface Anal. 31 (2001) 141
- [50] W. S. M. Werner, L. Kövér, S. Egri, J. Tóth, D. Varga, Surf. Science 585 (2005) 85
- [51] G. Gergely, M. Menyhárd, S. Gurgán, A. Sulyok, J. Tóth, D. Varga, Surf. Interface Anal. 33 (2003) 410
- [52] G. T. Orosz, G. Gergely, M. Menyhárd, J. Tóth, D. Varga, B. Lesiak, A. Jablonski, Surf. Science 566 (2004) 544
- [53] S. Gurban, G. Gergely, M. Menyhárd, J. Ádám, M. Adamik, Cs. Daróczi, J. Tóth, D. Varga, A. Csík, B. Gruzza, Surf. Interface Anal. 34 (2002) 206

- 
- [54] S. Tanuma, S. Ichimura, K. Goto, Surf. Interface Anal. 30 (2000) 212
- [55] G. Gergely. Surf. Interface Anal. 3 (1981) 201
- [56] A. Jablonski and P. Jiricek. Surf. Science 42 (1998) 412
- [57] F. Flores, F. Garcia-Moliner, J. Phys. C: Solid State Phys. 12 (1979) 907
- [58] F. Yubero and S. Tougaard, Phys. Rev. B 46 (1992) 2486
- [59] F. Yubero, J. M. Sanz, B. Ramskov and S. Tougaard, Phys. Rev. B. 53 (1996) 9719
- [60] Néstor R. Arista, Phys. Rev. A 49 (1994) 1885
- [61] C. Denton, J. L. Gervasoni, R. O. Barrachina and N. R. Arista, Phys. Rev. A. 57 (1998) 4498
- [62] M. Vicanek, Surf. Science 440 (1999) 1
- [63] P. J. Feibelman, Surf. Science 36 (1973) 558
- [64] K. R. Kase and W. R. Nelson, Concepts of Radiation Dosimetry, Pergamon, Oxford (1978)
- [65] S. Tougaard, I. Chorkendorff, Phys. Rev. B. 35 (1987) 6570
- [66] R. Shimizu, Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) 1631
- [67] S. Ichimura, R. Shimizu, Surf. Science 112 (1981) 386
- [68] A. Jablonski Surf. Science 151 (1985) 166
- [69] Z. J. Ding, R. Shimizu, Surf. Science 222 (1989) 313
- [70] A. Jablonski, Surf. Science 188 (1987) 164
- [71] R. Shimizu, Z. Ding, Rep. Prog. Phys. 55 (1992) 487
- [72] L. Reimer, D. Stelter, Scanning 8 (1986) 265
- [73] A. Jablonski, C. J. Powell, S. Tanuma, Surf. Interface Anal. 37 (2005) 861
- [74] W. S. M. Werner, Phys. Rev. B. 74 (2006) 075421
- [75] W. S. M. Werner, Phys. Rev. B 55 (1997) 14925
- [76] S. Tougaard and J. Kraer, Phys. Rev. B 43 (1991) 1651
- [77] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, Surf. Interface Anal. 11 (1988) 577
- [78] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, Surf. Interface Anal. 17 (1991) 911
- [79] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, Surf. Interface Anal. 17 (1991) 927
- [80] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, Surf. Interface Anal. 20 (1993) 77
- [81] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, Surf. Interface Anal. 21 (1994) 165
- [82] W. H. Gries, W. S. M. Werner, Surf. Interface Anal. 16 (1990) 149
- [83] I. S. Tilinin, W. S. M. Werner, Phys. Rev. B. 46 (1992) 13739
- [84] W. S. M. Werner, I. S. Tilinin, A. Jablonski, Surf. Interface Anal. 23 (1995) 823

- 
- [85] Wolfgang S. M. Werner, Phys. Rev. B. 71 (2005) 115415
- [86] William H. Press, Brian P. Flannery, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, Numerical Recipes, Cambridge University Press, New York (1986)
- [87] M. Novák, R. J. Berezky, Z. M. Zhang, Z. J. Ding, J. Tóth, D. Varga, K. Tőkési, Surf. Interface Anal. 40 (2008) 522
- [88] Z. J. Ding, R. Shimizu, Phys. Rev. B. 61 (2000) 14128
- [89] A. Dubus, A. Jablonski, S. Tougaard, Prog. Surf. Science 63 (2000) 135
- [90] W.S.M. Werner, C Eisenmenger-Sittner, J. Zemek and P. Jiricek, Phys. Rev. B. 67 (2003) 155412
- [91] Y.F. Chen, P. Su, C.M. Kwei and C.J. Tung, Phys. Rev. B (1994) 17547
- [92] J. Zemek, P. Jiricek, B. Lesiak, A. Jablonski Surf. Science 562 (2004) 92
- [93] A.L. Tofterup, Phys. Rev. B 32 (1985) 2808
- [94] A.L. Tofterup, Surf. Science 167 (1986) 70
- [95] Wolfgang S. M. Werner, Surf. Interface Anal. 23 (1995) 737
- [96] M. Abramowitz, I. Stegun (Eds.), Handbook of Mathematical Functions, Dover, New York, (1972)
- [97] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery, Numerical Recipes in FORTRAN, 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge, (1992)
- [98] W. S. M. Werner, Surf. Science 588 (2005) 26
- [99] W. S. M. Werner, Surf. Science 601 (2007) 2125
- [100] L. Marton, J. Toots, Phys. Rev. 160 (1967) 602
- [101] B.L. Henke, E.M. Gullikson, J.C. Davis, Atom. Data Nucl. Data Tables 54 (1993) 181
- [102] D.Y. Smith and L. Shiles, Phys. Rev. B 17 (1978) 4689
- [103] G.D. Mahan, Many-Particle Physics, Plenum, New York (1983)
- [104] Y. F. Chen, Phys. Rev. B 58 (1998) 8087
- [105] M. Novák, Surf. Science 602 (2008) 1458
- [106] Z.J. Ding, H.M. Li, Q.R. Pu, Z.M. Zhang, R. Shimizu, Phys. Rev. B 66 (2002) 085411
- [107] A. Jablonski, K. Olejnik, J. Zemek J. Electron Spectr. and Relat. Phenom. 152 (2006) 100
- [108] N. D. Lang, Solid State Phys. 28 (1973) 225
- [109] T. Nagatomi, R. Shimizu, and R. H. Ritchie, Surf. Science 419 (1999) 158
- [110] R. H. Ritchie and A. L. Marusak, Surf. Science, 4 (1966) 234
- [111] J. L. Gervasoni and N. R. Arista, Surf. Science, 260 (1992) 329

- 
- [112] F. Yubero, D. Fujita, B. Ramskov and S. Tougaard, *Phys. Rev. B.* 53 (1996) 9728
- [113] C. Denton, J. L. Gervasoni, R. O. Barrachina and N. R. Arista, *J. Phys.: Condens. Matter* 5 (1993) A277
- [114] N. Pauly, S. Tougaard, F. Yubero, *Phys. Rev. B.* 73 (2006) 35402
- [115] F. Yubero, S. Tougaard, E. Elizalde and J. M. Sanz, *Surf. Interface Anal.* 20 (1993) 719
- [116] P. Prieto, F. Yubero, E. Elizalde and J. M. Sanz, *J. Vac. Sci. Technol. A* 14 (1996) 3181
- [117] G. G. Fuentes, E. Elizalde, F. Yubero and J. M. Sanz, *Surf. Interface Anal.* 33 (2002) 230
- [118] W. S. M. Werner, *Surf. Science* 600 (2006) L250
- [119] M. Novák, (Publikáció előkészületben)
- [120] R. Núñez, P.M. Echenique, R. Ritchie, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 13 (1980) 4229
- [121] J. I. Jurasti, F. J. Garcia de Abajo, *Nucl. Instrum. Methods B* 90 (1994) 252
- [122] P. Sigmund, *Nucl. Instrum. Methods B* 125 (1997) 77
- [123] P. M. Echenique, R. H. Ritchie, N. Barberán, J. Inkson, *Phys. Rev. B.* 23 (1981) 6486
- [124] M. Novák (Publikáció előkészületben)
- [125] S. Tougaard *J. Vac. Sci. Technol. A*5 (1987) 1230
- [126] S. Tougaard *Surf. Interface Anal.* 26 (1998) 249
- [127] Tougaard S. QUASES: Software Package for Quantitative XPS/AES of Surface Nanostructures by Peak Shape Analysis, Version 4.4, (2000)
- [128] I. S. Tilinin, W. S. M. Werner, *Surf. Science* 290 (1993) 119
- [129] A. Cohen Simonsen, F. Yubero, S. Tougaard, *Phys. Rev. B.* 56 (1997) 1612
- [130] A. Cohen Simonsen, F. Yubero, S. Tougaard, *Surf. Science* 436 (1999) 149
- [131] F. Yubero, S. Tougaard, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 045414
- [132] F. Yubero, L. Kover, W. Drube, Th. Eickhoff, S. Tougaard, *Surf. Science* 592 (2005) 1
- [133] L. Hedin, J. Michaels, J. Inglesfield, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 15565
- [134] L. Hedin, J.D. Lee, *J. Electron Spectr. and Relat. Phenom.* 124 (2002) 289
- [135] T. Fujikawa, H. Arai, *Chem. Phys. Lett.* 368 (2003) 147
- [136] C. Biswas, A.K. Shukla, S. Banik, V.K. Ahire, S.R. Barman, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 165416
- [137] J. W. Cooper, *Phys. Rev. A.* 47 (1993) 1841
- [138] M. B. Trzhaskovskaya, V. I. Nefedov, V. G. Yarzhemsky, *Atom. Data Nucl. Data Tables* 77 (2001) 97

- 
- [139] M. B. Trzhaskovskaya, V. I. Nefedov, V. G. Yarzhemsky, *Atom. Data Nucl. Data Tables* 82 (2002) 257
- [140] J. J. Yeh and I. Lindau, *Atom. Data Nucl. Data Tables* 32 (1985) 1
- [141] G. Beamson, S. Haines, N. Moslemzadeh, P. Tsakiropoulos, J.F. Watts, P. Weightman, K. Williams, *J. Electron Spectr. and Relat. Phenom.* 142 (2004) 151
- [142] G. Beamson, S. Haines, N. Moslemzadeh, P. Tsakiropoulos, P. Weightman, J.F. Watts, *Surface Interface Analysis* 36 (2004) 275
- [143] M. Deutsch, G. Hölzer, J. Härtwig, J. Wolf, M. Fritsch, E. Förster, *Phys. Rev. A.* 51 (1995) 283
- [144] M. O. Krause, J. H. Oliver, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 8 (1979) 329
- [145] S. Tougaard, *Surf. Interface Anal.* 11 (1988) 453
- [146] N. Moslemzadeh, G. Beamson, P. Tsakiropoulos, J. F. Watts, *Surf. Science* 600 (2006) 265
- [147] W. H. Gries, W. S. M. Werner *Surf. Interface Anal.* 16 (1990) 149
- [148] W. S. M. Werner, *Surf. Interface Anal.* 37 (2005) 846
- [149] S. Doniach, M. Sunjic, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 3 (1970) 285
- [150] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, third ed., Springer.-Ver., Berlin, 2003 (Chapter 4)
- [151] P. Steiner, H. Höchst, S. Hüfner, *Phys. Lett.* 61A (1977) 410
- [152] M. Novák, S. Egri, L. Kövér, I. Cserny, W. Drube, W. S. M. Werner, *Surf. Science* 601 (2007) 2344
- [153] L. Kövér, M. Novák, S. Egri, I. Cserny, Z. Berényi, J. Tóth, D. Varga, W. Drube, F. Yubero, S. Tougaard, W. S. M. Werner, *Surface and Interface Analysis* 38 (2006) 569