



Ni és Ge felületi rétegekből keltett K-Auger spektrumok elemzése

Doktori (PhD) értekezés

Egri Sándor

Debreceni Egyetem
Természettudományi Doktori Tanács
Fizikai Tudományok Doktori Iskola
Debrecen, 2007

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem TTK *fizikai tudományok* doktori iskola *atom és molekulafizika* programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem TTK doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2007.

Egri Sándor

Tanúsítom, hogy *Egri Sándor* doktorjelölt 2001-2007 között a fent megnevezett doktori iskola atom és molekulafizika programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2007.

Dr. Kövér László
témavezető

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	1
2. Elméleti áttekintés	5
2.1. A fotoeffektus és az Auger-folyamat.....	6
2.2. Rugalmas és rugalmatlan elektronszórási folyamatok.....	14
2.3. A spektrumok értelmezéséhez használt modellek	21
2.4. Az alkalmazott berendezések és mérési módszerek	27
3. Az Auger-spektrumok elemzése során alkalmazott, saját kísérletekből származtatott fizikai paraméterek és az elektrontranszport szimulációjára kidolgozott eljárás	29
3.1. A polikristályos Ge felületi gerjesztési paraméterének meghatározása	30
3.2. A Monte Carlo szimuláció és alkalmazása	40
4 A Ge KLL Auger-spektrumának vizsgálata	50
4.1. Bevezetés, előzmények	50
4.2. Mérés és kiértékelés	51
4.3. A kapott eredmények értékelése	57
5. Ni KLM Auger-spektrumok kísérleti vizsgálata	62
5.1. Bevezetés, előzmények	62
5.2. Mérés és kiértékelés	63
5.3. A kapott eredmények értékelése	65
Összefoglalás	78
Summary	82
Irodalomjegyzék	86

1. Bevezetés

Nagy energiájú elektronspektroszkópiák

Az elmúlt évtizedek az anyagtudomány és benne a felülettudomány gyors fejlődését hozták magukkal. A legújabb eredmények jól felhasználhatóak például az elektronikai iparban, a mikroelektronikában illetve nanotechnológiai, biotechnológiai alkalmazásokban.

A gyors fejlődéssel együtt a vizsgált szilárd minta nagyjából néhány, ill. néhányszor 10 nm vastagságú felületi rétegére is érzékeny anyagvizsgálati módszerek sokasága alakult ki. Ezek alkalmazása során a vizsgálandó anyagot fotonokkal vagy részecskékkel (elektronok, ionok) bombázzák és a visszaszórt vagy emittált részecskéket, fotonokat detektálják. A detektált részecskék intenzitásának, energia és szögeloszlásának, tömegének ismeretében az elemzés során meghatározható a minta elemi összetétele, az összetevők térbeli eloszlása, kémiai állapota, a minta kristályszerkezete. A mérési eljárás fontos része a megfelelő ultravákuum biztosítása a mérőkamrában, illetve a minta előkészítése a felület in situ megtisztításával az esetleges felületi szennyezőktől (pl. ionporlasztással).

A roncsolás mentes anyagvizsgálati módszerek közül széles körben alkalmazzák a különböző fotoelektron spektroszkópiákat, melyek alkalmazása során az anyagot fotonokkal gerjesztik és a gerjesztés hatására kilépő elektronokat vizsgálják. Az általában az Al és Mg $K\alpha$ karakterisztikus röntgensugárzást gerjesztőforrásként alkalmazó röntgenfotoelektron spektroszkópia (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy), valamint az UV fotonokat alkalmazó ultraibolya fotoelektron spektroszkópia (UPS, ultraviolet photoelectron spectroscopy) esetében a mérőrendszerbe jutó elektronok többnyire a minta felületétől mért kisebb, mint 5 nm mélységű rétegből származnak. A felületérzékeny elektron és tömegspektroszkópiái módszerek jelentősen hozzájárultak a felülettudomány fejlődéséhez. Az elektronspektroszkópiái módszerek között különösen érzékeny a felületi és kémiai hatásokra az Auger-elektron spektroszkópia (AES, Auger Electron Spectroscopy). Kezdetben jól fókuszálható töltött részecskékkel keltették az Auger-spektrumokat, később terjedt el a röntgen gerjesztés használata. (XAES, X-ray Excited Auger Electron Spectroscopy)

Az utóbbi évek technológiai fejlődése tette lehetővé a nagy energiájú (2-10 keV) fotonokkal való gerjesztés alkalmazhatóságát, illetve a nagy energiájú Auger-és fotoelektronok energia és szögeloszlásának jó gyűjtési statisztikájú és nagy energiafelbontású vizsgálatát. Nagy energiájú fotoelektron-vonalak

keltésére jól alkalmazható például a Cu, Cr és Mo karakterisztikus röntgensugárzása, míg Auger-spektrumok keltésére a fékezési sugárzás is. Auger-és fotoelektronok keltésére egyaránt alkalmas a szinkrotron sugárzás, amely nagy intenzitású, polarizált és energiája folyamatosan hangolható.

A nagy energiájú gerjesztésen alapuló módszerek kibővítik az elektronspektroszkópia lehetőségeit. Alkalmazásuk során a felületi hatások szerepe csökken, az információs mélység 20-30 nm-re nő, ami az energiafelbontás csökkenése mellett lehetővé teszi a mélyebben eltemetett határrétegek roncsolásmentes kémiai analízisét, A nagy energiájú Auger- és fotoelektron spektrumok elemzése, az elemi összetételre és a kémiai állapotra vonatkozó információk kinyerése során figyelembe kell venni az elektron atomból történő emissziója során történt, energiavesztéssel járó folyamatok, valamint az emittált foto-ill. Auger-elektronnak a mintán való áthaladása során fokozottan jelentkező többszörös rugalmas és rugalmatlan szóródásának (transzport folyamatok) a hatását.

A mintában végbemenő elektronszórási folyamatok tulajdonságainak meghatározására alkalmas módszer az elektron energiavesztési spektroszkópia (EELS, Electron Energy Loss Spectroscopy), amely alkalmazása során az anyagba behatoló és ott rugalmatlanul is szóródó elektronokat vizsgálják. Nagy (pl. nagyobb, mint 30 keV) energiájú elektronok esetében sokszor transzmissziós geometriát és igen vékony (pl. kisebb, mint 10 nm vastagságú) mintát használnak a mérés során, ilyenkor az elektronok többsége maximum egy rugalmatlan ütközést szenved a mintán történő áthaladása során. Kisebb energiájú primer elektronok esetén viszont azt az elrendezést alkalmazzák, amikor az elektronok a minta felületközeli rétegeiből, néhány nagy szögű rugalmas ütközés után szóródnak vissza. (REELS, Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy)

Az alapvető fizikai folyamatokat jellemző mennyiségek ismeretének fontossága

A nagy energiájú elektronspektroszkópiák gyakorlati (pl. kvantitatív analitikai) alkalmazhatósága szempontjából fontos, hogy rendelkezésre álljanak a nagy energiájú Auger- és fotoelektron átmenetek megfelelő pontosságú energia és intenzitás adatai.

Az Auger-spektrumok alakjának kialakításában az átmenetet kísérő másodlagos (szekunder) folyamatok is szerepet játszanak, a spektrumok elemzése megkívánja és elősegíti a megfelelő fizikai folyamatok természetének mélyebb megértését, az ezeket leíró modellek pontosítását.

A fotoionizáció, illetve az Auger-folyamat során hirtelen kialakuló elektronhiány miatt az ionizált, gerjesztett atom környezetében bekövetkező elektron-átrendeződés az emittált Auger- illetve fotoelektron kinetikus energiájának csökkenéséhez vezet. Ezen belső jellegű, ún. *intrinsic* energiavesztési folyamatok vizsgálata válik lehetővé a mért elektronspektrumok pontos korrekciójával az elektron-transzport folyamatok külső jellegű, ún. *extrinsic* elektron-energiavesztést okozó hatására.

Az Auger-átmenet energiája csak a végállapotú vakanciák kölcsönhatásának figyelembe vételével becsülhető meg pontosan. Lényeges kérdés, hogy milyen modell írja le jól a kísérletek eredményeit. Az elektronkorreláció figyelembe vétele a kvantumfizikai számítások sarkalatos pontja, de fontos kérdés a magtöltés leányékolódásának hatása is az Auger-átmeneti energiákra.

A spektrumok elemzése során lehetővé válik a fotoionizációt kísérő kezdeti- vagy végállapotú lokális gerjesztési („shake”) folyamatok vizsgálata, megfigyelhető a valencia sávbéli elektron-állapotsűrűség (DOS, density of states) hatása a spektrum alakjára, vizsgálhatóak a belső héjak ionizációját kísérő Coster-Kronig folyamatok, Auger-kaszádok. A shake folyamatok vizsgálatában különösen nagy jelentőséget kaphatnak az ionizációs küszöb környékén pontosan változtatható energiájú szinkrotron sugárással gerjeszthető rezonáns-spektrumok.

A különböző módon keltett (elektron-gerjesztéses, röntgen-gerjesztéses, radioaktív mintából elektronbefogási folyamatot követően emittált) Auger-spektrumok összehasonlítása révén vizsgálható az eltérő gerjesztési mód, illetve az eltérő kezdeti állapot hatása az Auger-átmenetre.

A vizsgált problémák, célkitűzés

Munkám során nagy (8-9 keV energiájú), polikristályos Ge és Ni rétegekből keltett K-Auger-spektrumok elemzését végeztem el. Célom az Auger-átmenetek azonosítása, a megfelelő Auger-átmeneti energiák és relatív intenzitások meghatározása volt a kevésbé vizsgált nagy energiájú tartományban. A Ni KLM Auger-spektrumát eddig még nem tanulmányozták kísérletileg, a Ge KLL valamint a 23-26 rendszámú 3d átmeneti fémekre vonatkozó régebbi munkák között a röntgen gerjesztésű^{1,2,3} valamint radioaktív mintából, a K-héjon levő egyik elektron atommag általi befogása által keltett^{4,5,6,7,8} Auger-spektrumok vizsgálatát találjuk. Ezen munkákban a kvantitatív elemzés során nem különítik el az egyes, az elektronok energiavesztését okozó rugalmatlan folyamatok hatásait, hanem a transzport, illetve a belső gerjesztések együttes figyelembevételére erősen

aszimmetrikus, tapasztalati csúcsalakot használnak. A Ge KLL spektrumára vonatkozó korábbi, elektron-gerjesztést használó munkákban⁹ pedig az általánosan elterjedt Tougaard-féle háttérkorrekciós eljárást és a REELS spektrumokból a Tougaard-Chorkendorff-eljárással¹⁰ meghatározott energiavesztési eloszlásokat használják a transzport folyamatok hatásának figyelembe vételére. E módszer pontatlanságaira a közelmúltban több publikáció is felhívta a figyelmet¹¹

A jelen munkában az Auger-spektrumok kiértékelésére alkalmazott eljárások az elektronszórás-energiavesztési folyamatok modellezésén alapulnak és a megfigyelt spektrumvonalak alakjának értelmezését is megadják. A minta belsejében bekövetkező rugalmas és rugalmatlan elektronszórás hatását az elektronpályák Monte Carlo szimulációját felhasználva a Parciális Intenzitások Analízise (PIA, Partial Intensity Analysis) módszerével, a felületi gerjesztés kisebb járulékot adó hatását a nagy energiafelbontású REELS spektrumok analíziséből nyert felületi gerjesztési paraméter (SEP, Surface Excitation Parameter) alapján, a belső gerjesztés hatását összetett csúcsok alkalmazásával vettem figyelembe. Az egyes energiavesztési folyamatokat elkülönítve kezelő kiértékelés lehetővé tette a Ge KLL és a Ni KLM spektrumokban megjelenő belső gerjesztési folyamatok, valamint a radioaktív mintából származó és a röntgen gerjesztésű Auger-spektrumok esetében a kissé eltérő kezdeti állapotok hatásának vizsgálatát is. A kapott relatív Auger-átmeneti energiák és intenzitások a relativisztikus hatásokat is figyelembe vevő, az impulzusmomentumok közbenső csatolási modelljének érvényességét feltételező elméleti számítások eredményeivel mutatnak jó egyezést.

A disszertáció felépítése

A bevezetés után a disszertáció második fejezete a vizsgálni kívánt problémakörhöz kapcsolódó legfontosabb fogalmakat, elméleti alapismereteket, valamint az alkalmazott kísérleti vizsgálati módszereket tekinti át. A további fejezetek saját eredményeimet mutatják be. A 3. fejezetben a Ge felületi gerjesztési paraméterének meghatározásán kívül részletesen bemutatom az Auger-spektrumok elemzése során alkalmazott Monte Carlo szimulációs módszert, valamint a Parciális Intenzitások Analízise módszer alkalmazását a Ge 2s fotoelektron csúcs spektrumában megjelenő tömbi, felületi, illetve belső gerjesztések vizsgálata során. A 4. és 5. fejezet tartalmazza a Ge KLL, illetve a Ni KLM Auger-spektrumok analízisével kapcsolatos munkákat. A disszertáció végén összefoglalva, külön részben tekintem át a vizsgált problémákat, az alkalmazott eljárásokat és a kapott eredményeket.

2. Elméleti áttekintés

Az elektronspektrum és értelmezése

Az elektronspektroszkópiai mérések során az elektronok energia- és szög-eloszlását tükröző spektrumok kialakulásához vezető folyamatok három csoportba oszthatók.

Az első csoportot a detektált elektron keltésével kapcsolatos folyamatok alkotják, melyek a gerjesztett atomban, illetve közvetlen környezetében mennek végbe. Ide tartozik pl. az atom és közvetlen környezete elektronszerkezetének az ionizációt követő átrendeződése.

A második csoportba azok a fizikai folyamatok tartoznak, amelyek a keltett elektronnak a minta anyagában való haladásával és a mintából való kilépésével kapcsolatosak. E transzport folyamatok befolyásolják az elektron energiáját, impulzusát.

A harmadik csoportot a méréssel (fékezés, energia analízis, detektálás, spektrométer jellemzők) kapcsolatos folyamatok alkotják.

Ahhoz, hogy a mért elektronspektrumok kiértékelésével az elektronok megfigyelt energia- és szög- eloszlásából kvantitatív információhoz jussunk, szükség van valamennyi folyamat hatásának megfelelő pontosságú ismeretére. Ezeket az ismereteket részben a szabad atomokon, részben ismert összetételű szilárd mintákon végzett kísérletekből és elméleti számításokból nyerjük.

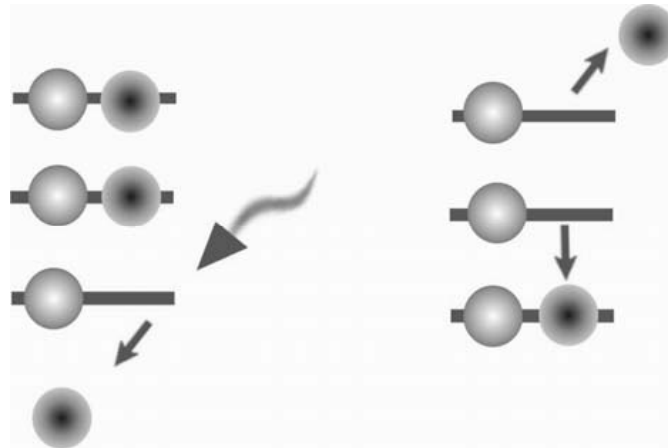
A következő fejezetekben azokat az elméleti ismereteket foglalom össze, amelyek alátámasztják, megalapozzák az általam használt elektronspektrum-kiértékelési eljárásokat, érthetővé teszik a kiértékelés során használt közelítéseket, valamint rávilágítanak a kapott eredmények jelentésére. Az egyes elméleti kérdések mélyebb és teljesebb tárgyalása a hivatkozásokat követve a szakirodalomban megtalálható.

2.1. A fotoeffektus és az Auger-folyamat

fotoeffektus, Auger-elektronok, a fotoeffektus energiamérlege, kötési energia, független részecske közelítés, centrális tér modell, Koopmans-közelítés, korrelációs energia, fotoelektron-vonalak, shake szatellitek, Auger-effektus, Auger-átmenetek jelölése, az impulzusmomentumok csatolási modelljei

Fotoeffektus, Auger-elektronok

Azt a jelenséget, hogy elektromágneses sugárzás hatására az anyagból elektronok léphetnek ki, először Hertz mutatta ki 1887-ben¹². A jelenséget fotoelektromos effektusnak (fényelektromos hatás, fotoeffektus) nevezték el. Elméleti magyarázata Einstein nevéhez fűződik¹³, aki feltételezte, hogy a meghatározott frekvenciájú sugárzás energiája a frekvenciával arányos nagyságú adagokban, energiakvantumokban nyelődik el, és ez az energia teljes egészében az atom egy elektronjának adódik át.



1. ábra: A fotoeffektus (balra) és az Auger-átmenet (jobbra) szemléltető ábrája

Ma a folyamatot összetettebben képzeljük el. Az abszorbeált elektromágneses sugárzás energiájának hatására átrendeződik az atom és környezetének elektronszerkezete is. A fotoeffektus által az atomból kilökött elektron távozása után az ion gerjesztett állapotban van. A kilakult lyukat az ion egy másik elektronja tölti be, a felszabaduló energia gyakran egy újabb

un. Auger-elektron emisszióját eredményezi. A jelenséget Pierre Auger figyelte meg először 1925-ben¹⁴.

A fotoeffektus energiamérlege

Az atomokat monokromatikus f -frekvenciájú röntgen-besugárzásnak kitéve a létrejött fotoeffektus energiamérlege:

$$h \cdot f = E_b(i) + E_k(i)$$

A beérkező foton hf energiája (h a Planck-állandó) fedezi az i -edik alhéjon lévő elektronnak az atomból való eltávolításához szükséges, un. kötési energiáját (E_b – binding energy), másrészt az atomot elhagyó elektron kinetikus energiáját (E_k – kinetic energy).

Az emittált elektronok energiaeloszlásának (spektrum) legszembetűnőbb vonása jól meghatározott energia értékeknél csúcsok (éles maximummal rendelkező részletek) megjelenése. Ennek oka az, hogy az atomban az elektronok csak meghatározott energiájú állapotokban lehetnek, tehát a kötési energia sem lehet tetszőleges, hanem jól meghatározott érték – ami az egyes atomi alhéjakon lévő elektronok esetében lehet más és más. Ez a kvantáltság monokromatikus gerjesztés esetén szükségszerűen megjelenik az emittált elektron kinetikus energiájában. A fotoelektronok kinetikus energiájának pontos mérésével és jól ismert energiájú, monokromatikus vagy közel monokromatikus röntgen-gerjesztés használatával kísérletileg meghatározható az elektronok kötési energiája, így a mintát alkotó atomok is azonosíthatóak. A kötési energia elméleti meghatározására a kvantumfizika nyújt lehetőséget. Sokelektronos atomok esetén a Schrödinger-egyenletet a számítási nehézségek miatt alkalmas közelítő módszerekkel oldják meg.

A független-részecske közelítés

A Z rendszámú atom alapállapotának megfelelő időfüggetlen Schrödinger-egyenlet:

$$H\varphi = E\varphi$$

ahol a H a Hamilton-operátor (E a rendszer energiája) :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2 \cdot \mu} \sum_{i=1}^Z \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) + V(r_1, \dots, r_Z)$$

ahol x_i, y_i, z_i az i -edik. elektron r_i helyvektorának derékszögű koordinátái, μ az elektron tömege. Az egyenlet jobboldalán található első kifejezés az elektronok kinetikus energia-operátora. A potenciális energia a mag és elektron, illetve az elektron és elektron közötti Coulomb-kölcsönhatások potenciális energiáinak összege:

$$V(r_1, \dots, r_Z) = -Ze^2 \cdot \sum_{i=1}^Z \frac{1}{|r_i|} + e^2 \cdot \sum_{i < j}^Z \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

ahol e az elektron töltése. A derékszögű koordináta rendszer kezdőpontja a végtelen tömegűnek feltételezett mag centrumában van, a képlet második összegzésében minden elektronpárt egyszer kell figyelembe venni.¹⁵

Az állapotfüggvény az egyes elektronok r_i helyvektorától és spinjétől függ, ami $4Z$ db. változót jelent. $\varphi = \varphi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_Z)$

A független-részecske közelítés azt jelenti, hogy az állapotfüggvényt egy-részecske függvényekből építik fel.

$$\varphi = \varphi(\varphi_1(r_1), \varphi_2(r_2), \varphi_3(r_3), \dots, \varphi_Z(r_Z))$$

A φ_i egyrészecske függvények csak egy-egy részecske helyétől és spinjétől, azaz négy skalárváltozótól függenek.

A kötési energia Koopmans-közelítése

Az atomok elektronszerkezetét leíró számolások alapja az SCF (Self Consistent Field) –módszer, amelyet először Hartree alkalmazott a múlt század harmincas éveiben. Ennek alkalmazása során az atom állapotfüggvényét egy-elektron függvényekből építik fel. A következő közelítésben az elektronok egymással való kölcsönhatását úgy veszik figyelembe, mintha minden egyes elektron egy, az atommag és a többi elektron által létrehozott gömbszimmetrikus potenciállal leírható elektromos mezőben mozogna.

$$V_i(|r_i|) = k \cdot \frac{z_i (|r_i|) \cdot e^2}{|r_i|}, \text{ ahol } z_i \text{ váltja fel } Z\text{-t, mivel a } Z \text{ rendszámú mag}$$

pozitív töltését a többi elektron részlegesen leárnyékolja. (Az alkalmazott potenciál gömbszimmetriája miatt nevezik ezt a közelítést centrális tér modellnek)

Ezekkel a feltételezésekkel az Z elektronos atom $4Z$ változós Schrödinger-egyenlete az egy-elektron függvényekre vonatkozó Z db, egyenként négy változós egyenletrendszerre alakul, melynek egyenletei az árnyékolás miatt csatoltak. Az egyenletrendszer megoldásának első lépésében az elektronok egymás közti kölcsönhatását elhanyagolják. A kapott állapotfüggvényekből a második lépésben már kiszámíthatóak az egyes elektronoknál alkalmazandó árnyékolt potenciálok. Ezek segítségével újra megoldják az egyenletrendszert. Az egyenletrendszer megoldása során variációs módszer alkalmazásával biztosítják, hogy a meghatározandó alapállapotra jellemző állapotfüggvény esetén az energia minimális legyen. A kapott pontosabb egyrészecske függvényekből újra meghatározhatók az árnyékolt potenciálok. Az iteratív számolás a megfelelő konvergencia eléréséig folytatható. Ilyenkor az állapotfüggvények és az árnyékolt potenciálok már megfelelnek egymásnak, konzisztensek.

Az SCF számolások egyik sarkalatos pontja, hogy az atomot leíró állapotfüggvényt hogyan állítják elő az egyrészecske függvényekből. A Hartree testvérek a harmincas években először egyszerűen az egyrészecske függvények szorzatát használták (Hartree, „H” közelítés).

$$\varphi(r_1, r_2, \dots, r_Z) = \varphi(r_1) \cdot \varphi(r_2) \cdot \dots \cdot \varphi(r_Z)$$

Ez a próbafüggvény nem veszi egzaktul figyelembe az elektronok azonosságát, nem antiszimmetrikus az egyes elektronok változóiban.

Ezt a hiányosságot szüntette meg Fock, aki az egyes elektronok sajátfüggvényeiből felépített, spínváltozót is tartalmazó Slater-determinánst használta (Hartree-Fock, „HF” közelítés).

A kezdeti számolásokat később a relativisztikus hatások figyelembe vételével pontosították (Dirac-Fock, „DF” közelítés).

Az SCF számolások azért nem lehetnek teljesen pontosak, mert az állapotfüggvény előállításához a végtelen sok lehetséges egyrészecske függvényből véges számút lehet csak kiválasztani, amelyek ezért nem alkotnak teljes függvényrendszert. Lehetséges, bár praktikusán csak korlátozott mértékben, az elektronok egymással való kölcsönhatásának pontosabb figyelembe vétele, ha az állapotfüggvény felépítésekor az egyrészecske függvények több konfigurációját használják. (Configuration Interaction – CI-approach)¹⁵

A Schrödinger egyenlet egzakt energia sajátértékének és a Hartree-Fock féle közelítő értéknek különbségét nevezzük korrelációs energiának. Az elnevezés arra utal, hogy egyetlen részecske nem csupán a többi által keltett

átlagos potenciáalteret érzékeli, hanem észreveszi azok pillanatnyi elhelyezkedését is.

Az elektron kötési energiájának legegyszerűbb becslése az, ha a kötési energiát az SCF számításokban alkalmazott egyes elektronokra vonatkozó Schrödinger-egyenletek sajátértékeivel veszik egyenlő nagyságúnak. (Koopmans-közelítés)¹⁶. A Koopmans-közelítés során azt feltételezik, hogy az *i*-edik elektron eltávolítása nem változtatja meg a többi elektron állapotát. (frozen orbital approximation – befagyott pályák közelítés)

Eltérések a Koopmans-közelítéstől

Valójában az ionizáció során átrendeződik az atom elektronszerkezete (atomi relaxáció). Az átrendeződés, relaxáció figyelembe vételén alapszik a kötési energia pontosabb becslése, amely szerint:

$$E_b(i) = E_{ion}(Z-1) - E_{atom}(Z)$$

Ahol $E_{atom}(Z)$ és $E_{ion}(Z-1)$ a Z rendszámú atom, illetve az *i*-edik elektron eltávolítása után visszamaradt $Z-1$ elektronos ion SCF közelítéssel számolt teljes energiái¹⁷.

Később molekulák és szilárdtestek fotoelektron-spektrumaiban kimutatták, hogy a megjelenő elektronhiány hatására nem csak az atomban, hanem az atom környezetében is átrendeződnek az elektronok, és ez is befolyásolja a megfigyelt elektron kötési energiáját (extra atomi relaxáció).

Fotoelektron csúcsok, shake szatellitek

A fotoelektron-spektrum csúcsai tehát (általában) megfeleltethetők az emittált elektronok kötési energiáinak. Ezeket az ún. fő csúcsokat a mintából gyakorlatilag energia veszteség nélkül kijutó fotoelektronok alkotják. A fő csúcsokat gyakran kísérik kisebb intenzitású csúcsok, szatellitek. Ezek megjelenése több okra vezethető vissza. Az atomi betöltött állapotú valencia elektronok egy törzs-elektron fotoionizációt követő elvesztése során betöltetlen, gerjesztett állapotba kerülhetnek. Az emittált elektron kinetikus energiája ekkor a gerjesztéshez szükséges energiával kevesebb lesz. Az ún. shake-up folyamat ilyen módon diszkrét struktúrához vezet, a fotoelektron csúcs alacsonyabb energiájú oldalán shake-up szatellitek jelennek meg.

Nagyon erős szatelliteket figyeltek meg az átmeneti fémek spektrumaiban, párosítatlan 3d elektron jelenlétekor. A shake-up szatelliteket mutató anyagok, ötvözetek esetében a külső héj általában betöltetlen¹⁸.

A szilárd fémek esetében a Fermi-szint feletti, betöltetlen elektronállapotok nagy sűrűsége miatt elektron-lyuk párok keltése következtében a fotoelektron csúcs alacsony energiájú oldalán aszimmetrikussá válik a csúcs alakja. Amennyiben a gerjesztés hatására az atom újabb ionizációja következik be, shake-off folyamatról beszélünk. Ez a folyamat fotoelektron-spektrumokban folytonos energaeloszlású járulékot eredményez¹⁹. A shake folyamatok kvantitatív magyarázata csak az elektronok korrelációjának figyelembe vételével történhet.

A fotoelektron csúcsok jelölése

A fotoelektron-spektrumban az emittált elektron kötési energiájának megfelelő csúcsok azonosítására szolgáló jelölések az atomban kötött elektron állapotát megadó kvantumszámokat adják meg. Ezek a fő (n), mellék (l), mágneses (m) kvantumszámok és a feles spinű ($s = \frac{1}{2}$) elektron

kétféle spinállapotát leíró spinkvantumszám, aminek értéke $\pm \frac{1}{2}$ lehet. Az

elektron pálya-impulzusmomentumát és saját-impulzusmomentumát összeadva kapjuk a teljes impulzusmomentumot. Ez az egyes összetevők kvantáltsága miatt szintén kvantált, a megfelelő kvantumszám jele j , értéke az impulzusmomentumok összegzési szabályainak megfelelően $l-s$ vagy $l+s$ (lásd 1. táblázat).

1. táblázat: A fotoelektron csúcs azonosítására szolgáló jelölések

N	Kvantumszámok		Jelölések	
	l	j	Röntgen	Spektroszkópiái
1	0	1/2	K	1s _{1/2}
2	0	1/2	L ₁	2s _{1/2}
2	1	1/2	L ₂	2p _{1/2}
2	1	3/2	L ₃	2p _{3/2}
3	0	1/2	M ₁	3s _{1/2}
3	1	1/2	M ₂	3p _{1/2}
3	1	3/2	M ₃	3p _{3/2}
3	2	3/2	M ₄	3d _{3/2}
3	2	5/2	M ₅	3d _{5/2}

Az azonos fő kvantumszámú állapotban levő elektronok alkotnak egy héjat, az ugyanazon a héjon levő azonos mellék kvantumszámú elektronok egy alhéjat. E szerint az atomot körülvevő elektronszerkezet K, L, M... héjából, 1s, 2p,..alhéjából épül fel.

Az Auger-folyamat energiamérlege

Az Auger-folyamat során az atom elektron kibocsátásával energiát veszít. A folyamat kezdeti állapota egyszeresen ionizált atom, amely valamelyik n_a, l_a kvantumszámú elektronját a fotoeffektus során elvesztette. Az így kialakult állapot nem stabil, egy erősen kötött belső héjon az elektronhiány (vakancia, lyuk) tipikus élettideje 10^{-16} s. A sugárzásmentes Auger-folyamat során a belső héjon betöltetlenül maradt állapotot egy külsőbb héjról n_b, l_b kvantumszámú elektron tölti be. A két elektron kötési energiájának különbségével egyenlő energia felszabadul, és átadódik egy harmadik, n_c, l_c elektronnak, amelyik elhagyja az atomot.

Az egyszeresen ionizált atom élettideje elég hosszú ahhoz, hogy az Auger-folyamat és a kezdeti állapotot létre hozó fotoeffektus jó közelítéssel egymástól független legyen. Jó közelítéssel az is feltehető, hogy az Auger-folyamat független a kezdeti állapotú vakancia keltésének módjától is. A kirepülő elektron energiája szabad atomok esetén az atom kezdeti („a” vakanciát tartalmazó) és a végállapotú („b” és „c” vakanciákat tartalmazó) energiájának különbsége¹⁷:

$$E_{abc} = E^{\text{atom}}(a) - E^{\text{atom}}(bc)$$

Az Auger-elektronok energiájának elméleti becslésekor a végállapotú vakanciák miatt figyelembe kell venni az elektronok korrelációját.

Impulzusmomentum-csatolási modellek, az Auger-átmenetek jelölései

Az elektronspektrumokban megjelenő Auger-csúcsok azonosításakor megadják a folyamatban résztvevő valamennyi elektron állapotát.

A KL_1M_1 jelölés pl. azt jelenti, hogy a fotoeffektus során a K héjról távozott a fotoelektron, a lyukat egy L_1 állapotú elektron töltötte be, a felszabadult energiát pedig egy M_1 állapotú elektron vitte el. A végállapotú vakanciák tehát az L és M héjakon lesznek.

A fenti jelölés csak nehéz, $Z > 40$ rendszámú atomok esetén alkalmas a diagram vonalak leírására, mivel feltételezi azt, hogy az atom teljes impulzusmomentumának meghatározásakor az egyes elektronok teljes impulzusmomentumait kell összegezni. (jj-csatolás)

Könnyű magok ($Z < 20$) esetén az egyes elektronok pályá- és saját-impulzusmomentumait külön kell összegezni, majd az így kapott eredő pályá- és saját-impulzusmomentumok összegzésével kell meghatározni az adott állapotban az atom impulzusmomentumát. Ezt az eljárást nevezik Russel-Saunders-csatolásnak, vagy L-S csatolásnak. Az eredő atomi pályá-impulzusmomentum nagyságát kvantáló kvantumszám legyen L , az eredő spin kvantumszáma legyen S .

Az $L=0,1,2,\dots$ állapotokat rendre az S,P,D szimbólumokkal jelölik, a bal felső sarokban pedig az eredő spínt tüntetik fel, $2S+1$ alakban.

Ha $L=1$ és $S=1$, akkor az állapot jelölése: 3P .

Ilyenkor az Auger-folyamatban részt vevő héjak jelölését ki kell egészíteni az Auger-folyamat végállapotának L-S csatolás szerinti megadásával.

A 20 és 40 közötti tömegszámú atomok esetében az úgynevezett közbenső csatolást kell alkalmazni az impulzusmomentumok összegzése során²⁰.

Ha az eredő pályá- és saját-impulzusmomentumok kvantumszámait L és S , akkor az atom teljes impulzusmomentumát kvantáló kvantumszám J értéke $|L - S|$ és $|L + S|$ között bármely egész szám lehet.

Ha tehát, az előző példánál maradván $L=1$ (ami előállhat úgy, hogy egy L_2 elektron töltötte be a K héjon gerjesztett lyukat) és $S=1$ (a kétlyukas végállapot miatt $S=0$ vagy 1 lehet), akkor J értéke $0,1,2$ lehet és a spektrumban a különböző J értékeknek megfelelő vonalak találhatóak. Jelölésük $J=0,1,2$ szerint rendre: $^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$.

Ténylegesen a megmaradási tételeket (például paritás megmaradás) nem sértő folyamatoknak megfelelő csúcsok figyelhetők meg a spektrumban.

Az Auger-átmeneteknek megfelelő diagram vonalakat a kezdeti vagy végállapotban bekövetkező gerjesztés szerint kezdeti és végállapotú shake szatellitek kísérhetik. Ha a kezdeti állapotban a gerjesztett elektron a későbbi Auger-elektron, akkor résztvevő, „participátoros”, ellenkező esetben megfigyelő „szpektátoros” shake folyamatról van szó.

2.2. Rugalmas és rugalmatlan elektronszórási folyamatok

rugalmas és rugalmatlan folyamatok; tömbi, felületi, intrinsic gerjesztések; a DIIMFP és a DSEP, a felületi gerjesztési paraméter(SEP), rugalmatlan közepes szabad úthossz (IMFP), elektron-lyuk párkeltés, Donijah-Sunjic-csúcsalak, a csúcsok természetes (Lorentz) és Gauss-kiszéledése, rugalmas szórás, rugalmas közepes szabad úthossz (EMFP), transzport közepes szabad úthossz, Monte Carlo szimuláció, inverz trajektória módszer

Rugalmas és rugalmatlan folyamatok

Amennyiben a fotoeffektus és az Auger-folyamat szilárdtestben megy végbe, az emittált elektronok a szilárdtestben levő delokalizált elektronokkal és az atomtörzsekkel is kölcsönhatnak. Az elektronszórás független vizsgálati módszerek esetén az elektrontranszport során az elektron állapotát az impulzusa határozza meg. A szilárdtesttel való kölcsönhatása során az elektron impulzusa disszipálódik, szétszóródik a környezet sok szabadsági fokára. Az impulzusátadást minden esetben kíséri energiaátadás is. A 100 eV-50 keV energiájú elektronok esetén a nagy irányváltozások általában kis energiaátadással járnak és viszont: a nagy energiavesztés esetén elhanyagolható irányváltozás jön létre az elektron mozgásában. Ezért lehet külön rugalmas és rugalmatlan folyamatokról beszélni²¹.

Rugalmas szórás alatt az elektron és az atomtörzsek közötti olyan kölcsönhatást értenek, amely során az ütközés résztvevőinek belső energiája nem változik meg. Mivel az atomtörzs tömege jóval nagyobb a rugalmasan szóródó elektron tömegénél, az atommagok visszalökődése általában csak néhány tíz meV energiavesztést okoz az elektronnak. Igen könnyű $Z=1-6$ rendszámú atommagok és nagy elektron energiák esetén az energiavesztés már számottevő lehet. A rugalmas szórás ugyanakkor általában jelentősen megváltoztatja a szóródó elektronok sebességének irányát.

A rugalmatlan szórás több folyamat eredménye. A legjellemzőbb, a vezetési sávban levő delokalizált elektronok kollektív gerjesztése. A szóródott elektron jellemző energiavesztése ilyenkor néhány tíz eV. Ha az elektron energiája egy-egy vezetési elektronnak adódik át, azt egy magasabb energiájú állapotba gerjeszti, így elektron-lyuk párok alakulnak ki. Lehetséges folyamat még az atomtörzsek gerjesztése vagy ionizációja.

Tömbi, felületi, extrinsic és intrinsic gerjesztések

Az elektron és a szilárdtest rugalmatlan kölcsönhatását leíró egyik fizikai modell a dielektromos modell. E szerint az atomból kilépő elektron polarizálja a környezetét és a létrejövő indukált elektromos mezőben lelassul. A rugalmatlan kölcsönhatás három jellemző módja:

- A vezetési elektronok kollektív gerjesztése a szilárdtest belsejében (tömbi gerjesztés).
- A két eltérő polarizálhatóságú közeg határán (mindkét oldalon) végbemenő szintén kollektív felületi gerjesztés. Homogén minta esetén ez a gerjesztés akkor jön létre, ha az elektron a felület közelében a szilárd testben és a vákuumban halad.
- A fenti két, úgynevezett extrinsic (külső) folyamat mellett az elektron az emisszió részeként az atomban hirtelen megjelenő vakancia által az atom környezetében létrehozott polarizáció miatt is energiát veszít. Ez utóbbi folyamat az atom közelében zajlik és intrinsic (belső) jellegű.

A fentebb tárgyalt veszteségi folyamatok befolyásolják a detektált elektronok energia és szögeloszlását. Figyelembe vételük a spektrum értékelésekor nélkülözhetetlen.

A DIIMFP és a DSEP

A rugalmatlan szórás differenciális hatáskeresztmetszete a DIIMFP (Differential Inverse Inelastic Mean Free Path – differenciális inverz rugalmatlan szórási közepes szabad úthossz), melyet $W(T,E)$ -vel jelölök. E jelenti az anyagban haladó elektron energiáját, T a rugalmatlan szóródás során elvesztett energiát. A DIIMFP alakja függ a szilárd testben haladó elektron felülettől való távolságától, sebességétől, kisebb mértékben a haladás irányától. A DIIMFP-et a rugalmatlan szórás során elveszített energia függvényének tekintve az egységnyi területűre normált függvény éppen az egy rugalmatlan szórás (ütközés) során elveszített energia valószínűségi eloszlásának sűrűségfüggvényét adja, szemléletesen megjelenítve a különböző eredetű veszteségi folyamatok együttes hatását.

A két egymást követő rugalmatlan szóródás közötti közepes úthosszat rugalmatlan szórási közepes szabad úthossz-nak nevezik (Inelastic Mean Free Path) és a DIIMFP-ből integrálással kapható:

$$\lambda_i(E)^{-1} = \int_0^{\infty} W(T, E) dT$$

A fenti formulában az integrálás felső határa praktikusán az átadható maximális energia.

Amennyiben a szilárdtest delokalizált elektronjai szabad elektrongáznak tekinthetők, a DIIMFP egyetlen, jól meghatározott energiánál csúcsosodik ki. Ezt nevezik a gerjesztési folyamatban létrejött plazmon (kollektív gerjesztés, kvázirészecske) energiájának. A többszörös szóródás első közelítésben egymástól egyenlő távolságra megjelenő veszteségi csúcsokat hoz létre a spektrumban. A csúcsok közötti energiátávolság éppen a plazmon energiájával egyezik meg

A felület közelében a kissé megváltozó elektronszerkezet, valamint a közeghatár miatt (a Maxwell-egyenletek felírásakor megfelelő határfeltételeket kell előírni) a delokalizált elektrongáznak a tömbi gerjesztés során kialakuló gerjesztési módusaitól kissé eltérő, kétdimenziós gerjesztett állapotai indukálhatók. Ezek az úgynevezett felületi gerjesztések, amelyek a az elektronnak a felülettől való távolsága növekedtével gyorsan lecsengenek. Mivel a felületi gerjesztések szerepe a néhány nanométer vastagságú vékony rétegek vizsgálatában jelentős, figyelembe vételük ebben az esetben illetve REELS spektrumok kiértékelése során kap nagyobb jelentőséget.

A már Ritchie által is megadott egyszerű közelítés szerint²² a tömbi és a felületi plazmonok energiái között az összefüggés: $\hbar \cdot \omega_s \cong \frac{\hbar \cdot \omega_b}{\sqrt{2}}$, ahol ω_b és ω_s a tömbi (bulk) és felületi (surface) gerjesztések jellemző körfrekvenciája.

A tömbi és felületközeli gerjesztési folyamatokat általában elkülönítik a kiértékelés során. Az anyag belsejében a felülettől távol haladó elektronra vonatkozó DIIMFP-t $W_b(T,E)$ -vel (bulk DIIMFP, tömbi DIIMFP) jelölöm.

Amennyiben az elektron a felületközeli rétegeket gyakorlatilag egyenes pályán szeli át, a felületközeli rugalmatlan folyamatokat a DSEP (Differential Surface Excitation Parameter, a DIIMFP analitikus kifejezésébenben megjelenő, a felülettől való távolság növekedtével exponenciálisan lecsengő felületi tag integrálja az elektron által a felület közelében megtett út szerint) segítségével írják le, amelyet $W_s(T,E)$ -vel jelölök.

A DSEP integrálja a SEP, azaz a felületi gerjesztési paraméter, (Surface Excitation Parameter) ami megadja az elektron által a felület egyszeri átlépése során keltett felületi plazmonok átlagos számát.

$$SEP = \int_0^{\infty} W_s(T, E) dT$$

Az elektron a szilárdtest rétegein való áthaladása során az anyag belsejében főleg tömbi, a felület közelében főleg felületi gerjesztéseket okoz. A felületi gerjesztések általában kisebb, mint $\frac{v}{\omega_s}$ mélységben jönnek létre, ahol v az

elektron sebességének nagysága. Ez a jellemző mélység néhány keV energiájú elektronok esetén nagyjából 0.5 nm. Ugyanakkor a néhány keV kinetikus energiájú fotoelektronok 50-100 nm mélységből is a detektorba juthatnak. Ez azt jelenti, hogy a veszteségi folyamatok többsége mélyen az anyag belsejében megy végbe, tömbi folyamat, és a felületi gerjesztések várható hatása - a felület síkjával csaknem párhuzamos irányban kilépő elektronok kivételével - nem nagy. Ez a feltevés vékony, néhány nm-es rétegek esetén nem helytálló. Ekkor viszont általában nincs számottevő energiavesztés, az elektronok többnyire rugalmatlan szóródás nélkül jutnak a detektorba.

Belső gerjesztések

Belső gerjesztésből eredő energiavesztés csak olyan elektronok esetében lép fel, amelyek emittálását megelőzően az atom valamelyik belső héján elektronhiány keletkezik. Ilyenkor a lyuk hirtelen megjelenése gerjesztheti az atom környezetében a delokalizált elektronok kollektív sűrűségoszillációjának felületi vagy tömbi módusait. Az intrinsic folyamatokat leíró energiavesztési eloszlásokat az extrinsic folyamatokéhoz hasonló módon az optikai adatokból számolják ki.

Elektron-lyuk párkeltés

Lehetséges gerjesztési folyamat még az elektron-lyuk párkeltés. Elvileg extrinsic és intrinsic folyamatokban is előfordulhat, hogy a gerjesztés során az energia nem kollektív gerjesztésre fordítódik, hanem egy-egy elektronnak adódik át. Az energiát kapó elektronok a Fermi-szint fölé gerjesztődnek. Az elektron-lyuk párkeltés hatáskeresztmetszete azonban extrinsic folyamat esetén kicsi, intrinsic folyamat esetén számottevő²¹. Úgy képzelhetjük el, hogy a lyuk a közelében levő elektronokat felgyorsítja. Az elektron-lyuk párkeltés a kollektív gerjesztésekkel ellentétben folytonos energiavesztést okoz.

A fotoelektron vonalak kiszélesedése, a spektrumban megjelenő csúcsok alakja

A fotoelektron spektrumban az emittált elektron kötési energiájának megfelelő helyen megjelenő vonalak természetes kiszélesedése Lorentz-függvénnyel leírható csúcsalakhoz, az elektron-lyuk párkeltésből származó folyamatos veszteség figyelembe vétele – olyan fémek esetében, amelyek valencia elektronjainak állapotsűrűsége (DOS – density of states) a szabad elektrongázban kialakuló állapotsűrűséghez hasonló – aszimmetrikus, ún. Doniach-Sunjic-csúcsalakhoz vezet. Ekkor a csúcs közelében az elektronok $f_0(\omega)$ energiaeloszlása a

$$\frac{\cos\left(\frac{1}{2} \cdot \pi \cdot \alpha + (1 - \alpha) \cdot \arctan\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)\right)}{(\omega^2 + \gamma^2)^{\frac{1-\alpha}{2}}} \quad \text{kifejezéssel arányos, ahol } \alpha \text{ az}$$

aszimmetria paraméter, γ pedig a csúcsok természetes kiszélesedését írja le²¹.

Az elektronok a szilárdtest kristályrácsával is kölcsönhatnak. Ez további, Gauss eloszlással jellemezhető fonon-kiszélesedéshez vezet. Az észlelt csúcsalakot befolyásolja még az energia-analizátor átviteli függvénye (transmission function), ami szintén Gauss-, illetve az ATOMKI ESA-31 spektrométere esetén enyhén aszimmetrikus Gauss-függvény alakú, nagyjából 0.5 eV félérték szélességgel.

Rugalmas szórás

Az elektronok rugalmas szóródása úgy értelmezhető, mint az emittált elektron és az atomtörzsek kölcsönhatása. Az atomtörzsek jelenlétét árnyékolt Coulomb-potenciállal (például a Thomas-Fermi-Dirac-potenciállal) veszik figyelembe, feltételezve azt is, hogy a potenciál a kölcsönhatás során nem változik. A rugalmas elektronszórás differenciális hatáskeresztmetszetét a parciális hullámok módszerével határozzák meg. Ennek ismeretében számítható ki az, hogy két egymást követő rugalmas ütközés között átlagosan mekkora utat tesz meg az elektron. Ez a rugalmas elektronszórás közepes szabad úthossza (EMFP, Elastic Mean Free Path)²³:

$$\lambda_e^{-1} = N_a \int_{4\pi} \frac{d\sigma_e}{d\Omega}(\theta_s) d\Omega$$

ahol N_a az atomok sűrűsége, λ_e a rugalmas szórás közepes szabad úthossza, σ_e a rugalmas szórás differenciális hatáskeresztmetszete, $d\Omega$ a szóródott elektron mozgási iránya körüli kis térszög, θ_s a szórási szög.

A rugalmas közepes szabad úthossz segítségével meghatározható, hogy az elektron kezdeti impulzusa átlagosan mennyi út megtétele után szóródik szét a szilárdtest sok szabadsági fokára. Ez a transzport közepes szabad úthossz. (λ_{tr})

$$\lambda_{tr}^{-1} = N_a \int_{4\pi} (1 - \cos(\theta_s)) \cdot \frac{d\sigma_e}{d\Omega}(\theta_s) d\Omega$$

Többszörös energiavesztések, elektrontranszport

Az elektrontranszport során a többszörös rugalmas és rugalmatlan szórási folyamatok jelentkezése a jellemző. Az elektronszórási folyamatok mind befolyásolják az elektronfluxust.

Jelölje $\Psi(\vec{r}, \Omega, E)$ a hely, szög és energiafüggő fluxus sűrűségét.

Ekkor a mintában az adott hely kis térfogatú környezetében, az adott Ω irány körüli kis $d\Omega = d\Theta \cdot d\Phi$ térszögtartományon belüli irányban haladó és $E \pm dE$ kinetikus energiával rendelkező elektronok száma, azaz a hely, és sebességfüggő elektronfluxus:

$$N(r, \Omega, E) = \Psi(r, \Omega, E) \cdot dV \cdot d\Omega \cdot dE$$

ahol a haladás irányát a Θ és Φ polárkoordináták (polárszög és azimutális szög) adják meg.

A minta szórási tulajdonságainak (energia és szög szerint differenciális rugalmatlan és rugalmas elektronszórási hatáskeresztmetszetek), geometriai adatainak (rétegvastagság), valamint a mintában keltett elektronok energia- és szögeloszlásának ismeretében a fluxus és az elektronspektrum elvileg elméletileg is meghatározható a transzport-egyenlet megoldásával²⁴. Egy közelítő megoldás az ún. transzport approximáció²⁵.

Az elektronszórás folyamatok Monte Carlo szimulációja

A transzport egyenlet numerikus, közelítő megoldásának alternatívája az elektronspektrum szimulációja. Erre a célra Monte Carlo algoritmusokat használnak. Különösen előnyös a szimuláció alkalmazása olyan geometriai elrendezések esetén, amikor az elméleti számolás nehezen kivitelezhető²⁶.

A számítógépek gyorsaságának növekedésével lehetővé vált olyan szimulációk futtatása, amelyek során modellezik az egyes rugalmas és rugalmatlan szórás folyamatokat, és ennek révén megkapják az anyagban haladó elektronok pályáját. A rugalmas elektronszórás leírása során a megfelelő atomi szóró potenciál feltételezésével meghatározott differenciális rugalmas szórás hatáskeresztmetszetet használnak, míg a rugalmatlan elektronszórás leírására a dielektromos-függvény modellt. Ennek alkalmazása során a rugalmatlan szórás leíró energiaveszteségi eloszlásokat a minta komplex dielektromos függvényéből származtatják.

Az alkalmazott algoritmus megválasztásakor figyelembe kell venni, hogy a fizikai folyamatok pontosabb leírása – például a közepes szabad úthossz és a veszteségi függvények energiafüggésének figyelembe vétele, vagy a közepes szabad úthossz megváltozásának figyelembe vétele a felület közelében - növeli a számítógépes futtatás idejét.

Az inverz-trajektória módszer

Az utóbbi időben fejlesztették ki az ún. inverz-trajektória algoritmusokat. Míg a direkt szimulációk során az elektron pályáját az elektron emissziójának helyéről indulva szimulálják a detektorba érkezésig, addig az inverz-trajektória algoritmusok²⁷ esetében a pályákat a detektálás helyéről és a detektor szögének megfelelő irányban visszafelé indítják. Ez utóbbi azért előnyös, mert a direkt számolásoknál a szimulált pályák nagyobbik része nem vehető figyelembe, mivel nem a detektálás szögével lépnek ki az elektronok a mintából. E haszontalan pályák kiszámolása azonban nagyon megnöveli a számolási időt. Az inverz-trajektória algoritmusok segítségével a számolási idő 3-4 nagyságrenddel is lerövidülhet, hiszen minden kiszámolt pálya valóban hozzájárul az eredményhez.

2.3. A spektrumok értelmezéséhez használt modellek

A Parciális Intenzitások Analízise, háttérkorrekció, veszteségi folyamatok függetlensége, SRM (Specular Reflection Modell, Tükör Visszaverődési Modell), A Hüfner- és a kiterjesztett Hüfner-közelítés

A Parciális Intenzitások Analízise

A PIA formalizmusa (szögfüggés nélkül)

A Parciális Intenzitások Analízise (PIA, Partial Intensity Analysis) olyan félempirikus modell, amely közepes energiájú elektronok esetében alkalmazható²⁸. A formalizmus a módosított Landau-formulán alapszik,²⁹ annak több, különböző típusú veszteségi folyamatra való kiterjesztése. A spektrométerbe jutó elektronokat a szerint csoportosítja, hogy hányszor vettek részt a korábban tárgyalt különféle (pl. tömbi, felületi, belső) veszteségi (rugalmatlan) folyamatokban. Ezt adják meg az elnevezésben szereplő parciális intenzitások, melyek meghatározása általában az elektronpályák Monte Carlo szimulációjával történik. C_{000} jelenti azoknak az elektronoknak a számát, amelyek az indexek által jelölt tömbi, felületi, belső veszteségi folyamatokban egyszer sem vettek részt, tehát energiavesztés nélkül hagyták el a mintát. C_{311} jelöli azoknak az elektronoknak a számát, amelyek 3 tömbi, 1 felületi, 1 belső veszteségi folyamatban vettek részt.

Jelölje $f_0(E)$ az emittált elektronok energiaeloszlásának sűrűségfüggvényét (forrásfüggvény), $w_i(T,E)$ pedig az i -edik. típusú rugalmatlan folyamatban bekövetkező energiavesztést leíró valószínűségi változó sűrűségfüggvényét (röviden: w_i az adott folyamat veszteségi eloszlása).

Általában az i -edik. típusú rugalmatlan folyamat többször is bekövetkezett miközben az emittált elektron a detektorba ért, ezt a számot jelölje n_i . Az ugyanazon rugalmatlan folyamat többszöri lezajlása során bekövetkező energiavesztés sűrűségfüggvényei a tiszta parciális veszteségi eloszlások:

$$w_{n_i}(T) = \int_{0eV}^{E_{\max}} w_{n_i-1}(T-E) \cdot w_1(E) dE, \text{ azaz az } n\text{-edik parciális veszteségi}$$

eloszlás a veszteségi eloszlás n -szeres önkonvolúciója.

A továbbiakban a veszteségi eloszlásnak a beérkező elektron E kinetikus energiájától való függését már nem jelölöm, mivel az általam vizsgált spektrumok esetében a vizsgált elektronoknak a szilárd testben végbemenő transzportja során bekövetkező energiavesztesége (néhányszor 10 eV, max. 100-200 eV) jóval kisebb, mint a kinetikus energiája.

Tegyük fel, hogy az első típusú rugalmatlan folyamat n_1 -szer, a második típusú rugalmatlan folyamat n_2 -ször, az i -edik. típusú rugalmatlan folyamat n_i -szer ment végbe. Egy ilyen vegyes, többszörös veszteségi folyamat parciális veszteségi eloszlása a megfelelő tiszta parciális veszteségi eloszlások konvolúciója:

$$w_{n_1 n_2 \dots n_i} = w_{n_1} \otimes w_{n_2} \otimes \dots \otimes w_{n_i}$$

A tekintett veszteségi folyamatok együttesen alakítják ki a bennük részt vett elektronok energiaeloszlását. $F_{n_1 n_2 \dots n_i}(E)$ jelölje ennek az eloszlásnak (parciális energia eloszlás) a sűrűségfüggvényét.

Ekkor:

$F_{n_1 n_2 \dots n_i}(E) = w_{n_1 n_2 \dots n_i} \otimes f_0(E)$, azaz a parciális energia eloszlások sűrűségfüggvényét a parciális veszteségi eloszlásoknak az $f_0(E)$ forrásfüggvénnyel való konvolúciója adja meg.

Az energiaspektrum pedig a parciális energia eloszlásoknak a parciális intenzitásokkal súlyozott lineáris kombinációja, amelyben az összegzést az összes lehetséges vegyes veszteségi folyamatra el kell végezni.

$$Y(E) = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_i=0}^{\infty} C_{n_1 n_2 \dots n_i} \cdot F_{n_1 n_2 \dots n_i}$$

A rugalmatlan folyamatok hatásainak korrekciója

A fenti gondolatmenetben szereplő konvolúciók feltételezik az egyes veszteségi folyamatok függetlenségét. Ekkor a fenti képletben szereplő vegyes parciális intenzitások a parciális intenzitások szorzataiként adódnak:

$$C_{n_1 n_2 \dots} = C_{n_1} \cdot C_{n_2} \cdot \dots$$

Ebben az esetben a mért spektrumból az i -edik típusú rugalmatlan folyamat hatása az alábbiak szerint (*iterációs formula*) távolítható el:

$$Y_{k+1}(E) = Y_k(E) - q_{k+1} \cdot \int Y_k(E+T) \cdot w_{k+1}(T) dT, \text{ ahol}$$

$$q_1 = c_{1_i}$$

$$q_2 = c_{2_i} - q_1 \cdot q_1$$

$$q_3 = c_{3_i} - q_1 \cdot q_2 - q_1 \cdot q_1 \cdot q_1$$

...

A jobb oldalon a q együtthatók indexei a sorra jellemző index lehetséges egész számokra bontását (partícióját) adják. Például a 3. sorban: $3=1+2=1+1+1$. E szabály alapján kell kiszámolni a további q -kat.

Az iteráció kiindulópontja a mért spektrum ($Y_0(E)$), k növekvő értékeivel a forrásfüggvény egyre jobb közelítései adódnak.

Amennyiben teljesül, hogy $c_n = \kappa^n$, azaz a k -edik rugalmatlan folyamatban a $k-1$ -edik rugalmatlan folyamatban részt vett elektronoknak mindig ugyanannyiad része vesz részt, akkor az egynél nagyobb indexű q -k nullák és az iteráció első lépése eltávolítja a spektrumból a tekintett rugalmatlan folyamat hatását²³.

A PIA alkalmazása

A PIA alkalmazásának alapja, hogy az egyes veszteségi folyamatokat külön-külön eloszlás írja le. Van tömbi veszteségi eloszlás, felületi veszteségi eloszlás, intrinsic veszteségi eloszlás. Az így elkülönített folyamatok függetlensége is fontos feltétel. Ez vékony minták esetén nem biztos, hogy teljesül. Kimutatták, hogy ebben az esetben a spektrum veszteségi struktúrája nem írható le tömbi és felületi veszteségek egymásutánjaként, a tömbi és felületi gerjesztések interferenciája miatt³⁰.

Általában elmondható, hogy a Parciális Intenzitások Analízise módszer erőssége a többszörös szórás figyelembe vétele, gyengéje – ami 1 keV-nél kisebb energiájú elektronok, valamint vékony, 10 nm-nél kisebb vastagságú rétegek analízise során okoz nagyobb hibát – hogy a DIIMFP felülettől mért távolságtól való függését elhanyagolja, illetve egymástól teljesen független veszteségi folyamatokat tételez fel.

Az SRM (Specular Reflection Modell – Tükör Visszaverődési Modell) modell

A dielektromos modell³¹ alapján a fémbe megjelenő tükörtöltés segítségével a felülettől való távolság függvényében meghatározható a DIIMFP, amely tartalmazza a felületi, tömbi és intrinsic gerjesztések hatását.

Tegyük fel, hogy a vákuumból egy elektron közeledik a fém felé. A fémet és a vákuumot egyaránt végtelen kiterjedésűnek gondolva a fémbe belüli és a vákuumbeli töltéssűrűséget szimmetrikusan vesszük fel, olyan módon, hogy a fémbe belülről egy a közeledő elektron vákuum – fém felületre vonatkozó tükörképének megfelelő helyén levő töltést tételezzük fel.

A valódi és tükörkép elektron pályája a közeledő elektron sebessége által meghatározott egyenes, a töltés pontszerű. A felületi töltéssűrűséget a határfeltételeknek megfelelően vesszük fel. A fémbeli és vákuumbeli potenciál meghatározása során a Poisson-egyenletet a Fourier-térben oldjuk meg, az indukált potenciáltérben mozgó elektron energiavesztését a potenciál hely és időfüggését ismerve számoljuk ki.

Az energiavesztésre kapott kifejezések kiszámításához szükség van a dielektromos függvény ismeretére. A kifejezések csak egyszerű dielektromos függvény esetén értékelhetők ki analitikusan, egyelőre csak egy Drude-Lorentz-függvénnyel végezték el a számolásokat, kezdetben csak merőleges majd tetszőleges szögben történő be- és kilépés esetén. A számolás végeredménye megadja az adott pálya mentén a felület átlépése során keltett térfogati és felületi plazmonok számát is³².

A fenti, elsőként Arista és Gervasoni által elvégzett számolást³³ Tougaard és Yubero használta arra, hogy REELS³⁴ és XPS³⁵ esetén a modell dielektromos függvényt felhasználva kiszámolja a mélységfüggő DIIMFP-et. Az eredmények segítségével – a szórási folyamatokat utólag, egyszerűsített formában figyelembe véve – modell spektrumokat számoltak. Alumínium esetén alacsonyabb energiájú gerjesztéssel keltett fotoelektron spektrumok esetében jó egyezést kaptak a mért spektrummal.

A Hüfner-közelítés

A fotoelektron-spektrumban megjelenő energiaveszteségi struktúra értelmezésére Hüfner dolgozott ki egyszerű modellt³⁶.

A modell kvantitatív analízisben való használata során nincs szükség az elektronpályák modellezésére és a PIA-ban szereplő konvolúciók elvégzésére.

Ha a „ κ^n ” közelítés (2.3. A rugalmatlan folyamatok hatásainak korrekciója fejezet) teljesül – például félvégtelennek tekinthető vastagságú minta, valamint izotróp szögeloszlású elektronemisszió (Auger-folyamat) esetén - a parciális intenzitások modellszámolással való meghatározása helyett az illesztésen alapuló kiértékelés során a κ illesztési paraméterként szerepelhet.

Feltételezve, hogy az energiaveszteség nélkül a detektorba érkezett elektronok energiaeloszlása („csúcs”) és a veszteségi eloszlások egyaránt Lorentz alakúak, a sokszoros konvolúció egyszerű, hiszen a Lorentz alakú függvények egymással való konvolúciója szintén Lorentz alakú, félértékszélessége a tényezők félértékszélességeinek az összege, így a fotoelektron csúcs veszteségi függvénnyel való konvolúciója a csúcs ismételt egyenközü eltolódásait és kiszélesedését eredményezi.

További feltételezés, hogy az extrinsic és az intrinsic veszteséget ugyanolyan alakú Lorentz-sűrűségfüggvény írja le.

Jelölje I_0 a rugalmas csúcs intenzitását, I_k pedig a k -adik veszteségi csúcs (az összesen k db intrinsic vagy tömbi gerjesztésben részt vett elektronok alkotják) intenzitását. Ekkor a Hüfner-közelítés szerint:

$$I_k = \kappa \cdot I_{k-1} + \frac{b^k}{k!} I_0$$

$$E_k = E_0 - k \cdot E_p$$

$$\gamma_k = \gamma_0 + n \cdot \gamma_p$$

ahol E_0 a rugalmas csúcs energiája, E_p a plazmon energiája, γ pedig a rugalmas csúcs, illetve a veszteségi függvény félértékszélessége. (HWHM – Half Width at Half Maximum)

Az első sorban szereplő iteráció miatt ez a formula figyelembe veszi a egyes veszteségi folyamatokat is. A csak intrinsic gerjesztésben részt vett

elektronok járuléka a k -adik veszteségi csúcshoz: $\frac{b^k}{k!} \cdot I_0$, ahol b az intrinsic folyamatra jellemző paraméter. Ez abból adódik, hogy a modell szerint a többszörös intrinsic gerjesztéseket Poisson-eloszlás írja le.

A kiterjesztett Hüfner-közelítés

Az XPS spektrum pontosabb interpretációját teszi lehetővé a kiterjesztett Hüfner közelítés³⁷. Ez a közelítés figyelembe veszi a felületi gerjesztést és azt, hogy a felületi plazmon energiája eltér a tömbiétől. A veszteségi spektrumot (a spektrumnak az a része, amit a valamilyen gerjesztési folyamatban energiát veszítő elektronok alkotnak) a forrásfüggvénynek a megfelelő veszteségi eloszlásokkal való konvolúciójával állítja elő, tehát nem feltételezi a Lorentz-alakú rugalmas csúcsot és veszteségi eloszlást.

Továbbra is feltételezi viszont a „ κ ” formula teljesülését.

2.4. Az alkalmazott berendezések és mérési módszerek

Az Atomki ESA-31 spektrométere

Az általam tanulmányozott Ge KLL Auger-spektrumokat a Magyar Tudományos Akadémia Atommagkutató Intézetében az ESA-31 típusú elektron-spektrométerrel³⁸ mérték.

A spektrométerben az elektron visszaszórásos (REELS) kísérletekben VG LEG-62 elektronágyút használtak, amely 100eV - 5 keV primer energiájú elektronok előállítására képes. A mintára kapcsolt gyorsító feszültség segítségével akár 10 keV-os primer energia is elérhető. Az elektron-visszaszórásos kísérletekben a primer és az analizálandó elektronok iránya által bezárt szög (szórási szög) 130°, ami nem változtatható. Az általam analizált REELS spektrumok esetén a detektálás iránya a felületre merőleges irány volt.

A röntgenforrások Al/Ag és Cu/Mo anódokat tartalmaznak. Az Al/Ag anód esetében a fékezési sugárzás szűrését alumínium fólia végzi. A másik anódpár esetében nincs szűrőfólia, így ez kedvezőbben használható a fékezési sugárzással való gerjesztésre. Az XPS mérések esetén a gerjesztő fotonok és az analizálandó elektronok haladási iránya által bezárt szög állandó, 110°.

A mérendő minta három irányban mozgatható, dönthető, valamint az analizálás iránya, mint tengely körül elforgatható.

A mintából kilépő elektronokat optikai lencsék rendszere fókuszálja és energiájukat a kívánt fékezési arányban csökkenti. A méréseket FRR módban, azaz állandó fékezési aránnyal végezték. A fékezés révén az analizátorba kisebb energiájú elektronok érkeznak, ebben az esetben az analizátor abszolút energiafeloldása jobb.

$\delta = \frac{\Delta E}{E_p}$, ahol δ az analizátorra jellemző állandó, körülbelül 0.005, ΔE az

analizátor válaszfüggvényének félértékszélessége (abszolút energiafeloldás), E_p az analizátorba kerülő elektronok energiája, amely a mintából kilépő elektronok energiájának a fékezés arányában csökkentett hányada. A nagyobb fékezési arány használata ugyanakkor jelentősen csökkenti mérhető intenzitást.

Az energiaanalizálás után a kilépő résen átjutó elektronok detektálását és számlálását egy csatorna-elektronsokszorozó végzi.

A mérési energiák beállítását és az adatok gyűjtését számítógép irányítja. Az energia-analizátort vezérlő jelet digitál-analóg-konverter (DAC) alakítja nagyfeszültséggé.

A kalibráció során a vezérlő jel (DAC cím) és az analizátor által ténylegesen kiválasztott energia közötti összefüggés megállapítása a cél, amit általában ismert energiájú fotoelektron átmenetek energiájának mérésével érnek el. Az ESA-31 esetében ez az összefüggés jó közelítéssel lineáris, így a kalibráló egyenes meredeksége és a tengelymetszete két átmenet mérésével meghatározható.

A szinkrotronnál használt mérőberendezés

A Ni KLM Auger-spektrumának és a Ge 2s fotoelektron spektrumok mérése Németországban a hamburgi DESY (Deutschen Elektronen Synchrotron) HASYLAB intézetében, a DORIS tároló-gyűrű BW2 jelű nyalábcsatornájánál történt.

A nyalábcsatorna nagy intenzitású, monokromatikus fotonnyalábot szolgáltat, melynek energiája a 2.2 – 11 keV energiatartományban változtatható. A monokromátor két párhuzamos Si(111) kristályból áll. A mintából a bejövő nyaláb irányához lépest 45 fokban, vízszintes síkban kilépő elektronok egy SCIENTA SES-200 típusú, félgömb analizátorú elektronspektrométerbe jutnak. A spektrométer léptetőmotorok által mozgatható asztalra van építve, helyzete 10 μm pontossággal állítható. Az elektronok előbb egy többemeles lencserendszerbe kerülnek, ami formálja a nyalábot és 150 eV állandó energiára fékezi az elektronokat. Az energia analizátor tehát FAT (Fixed Analyzer Transmission) üzemmódban, állandó átmenő analizátor energián működik, az energiafelbontás nagyjából 0,3 eV. A detektálás helyzetérzékeny channel-plate detektorral történik.

3. Az Auger-spektrumok elemzése során alkalmazott, saját kísérletekből származtatott fizikai paraméterek és az elektrontranszport szimulációjára kidolgozott eljárás

Az elektronspektroszkópia felületkutató alkalmazásai során gyűjtött adatok értelmezéséhez nélkülözhetetlen a spektrum alakját befolyásoló rugalmas elektronszóródás, valamint a mintában haladó elektron energiáját jelentősen csökkentő tömbi és felületi gerjesztési folyamatok ismerete. A tömbi és felületi gerjesztési folyamatokat leíró fizikai mennyiségek a tömbi DIIMFP és a DSEP, melyek félempirikus számolással és mérési adatok, általában REELS spektrumok kiértékelésével kaphatók meg. A DSEP-nek a felületen áthaladó elektron energiája szerinti integrálása adja a felületi gerjesztési paramétert (SEP), ami az elektron által a felület egyszeri átlépése során keltett felületi plazmonok átlagos száma.

A most következő első fejezet tárgya a Ge közepes energiájú elektronokra vonatkozó felületi gerjesztési paramétereinek (SEP) és felületi energiavesztései eloszlásainak (DSEP) meghatározása különböző energiájú elektronokkal keltett REELS spektrumok analízisével. Ebben a fejezetben ismertetem a Ni és Ge Auger-spektrumok kiértékelése során felhasznált tömbi DIIMFP kiszámolásának módját is, valamint a Ge esetében meghatározom a felületi gerjesztési folyamatok erősségét jellemző anyagi paramétert.

Az elektronspektrum kvantitatív értelmezésének lényeges eleme annak ismerete, hogy a detektált elektronok hányszor vettek részt az egyes gerjesztési folyamatokban. Ez nyilván függ a rugalmas szórástól és a mérési elrendezés geometriájától is. A különféle energiavesztései folyamatokban meghatározott alkalommal részt vett elektronok számát megadó parciális intenzitások ismerete a gerjesztési folyamatok által okozott energiavesztés pontos figyelembe vételét teszi lehetővé a kvantitatív analízis során. A második fejezetben a Ni és Ge Auger-spektrumok Parciális Intenzitások Analízisével történő kiértékeléséhez szükséges tömbi parciális intenzitások meghatározásához kifejlesztett Monte Carlo szimulációt, valamint – a 6 keV energiájú fotonokkal gerjesztett Ge 2s fotoelektron csúcs dekompozíciójának példáján keresztül – a Parciális Intenzitások Analízise (2.3.) alkalmazásához kifejlesztett további programok használatát mutatom be.

3.1. A polikristályos Ge felületi gerjesztési paraméterének meghatározása

A DIIMFP és a DSEP meghatározásának módszerei

Félempirikus modellszámítások

A félempirikus modellszámítások kiindulópontja az optikai adatokból meghatározott $\varepsilon(\omega)$ komplex dielektromos függvény, melynek valós és képzetes részét jelölje rendre ε_1 és ε_2 .

A tömbi DIIMFP az $\text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega)}\right)$ képlettel definiált energiaveszteségi

függvény (ELF, energy loss function) segítségével kapható meg. A DSEP alakjának közelítésére a szabad elektrongáz modellel jól leírható fémek

esetében az $\text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega)+1}\right)$ formulával definiált felületi veszteségi függvény használható³⁹.

A DIIMFP és a DSEP pontosabb meghatározására a komplex dielektromos függvény kiterjesztett $\varepsilon(q, \omega)$ alakját használják, amely a szóródó elektronok energiáján túl a szórás során bekövetkező q impulzusátadástól is függ. Meghatározása során az optikai adatokat ($q = 0$) illesztik meg valamilyen modell függvényekkel, aminek egyik független változója az átadott impulzus.

Tougaard és munkatársai az optikai adatokból kiszámolt ELF-et illesztik a modell dielektromos függvényekkel⁴⁰. A függvény előállításánál a Lorentz oszcillátor modellt használják, ami az elektrongáz elektronjainak viselkedését harmonikus oszcillátorokkal közelíti. Ebben a formalizmusban az ELF az egyes oszcillátorokhoz tartozó függvények összege. A függvények paraméterei az oszcillátor-erősség, frekvencia és félérték-szélesség. A fotoionizáció során megjelenő vakancia hatását egy állandó taggal, az impulzusátadás hatását pedig kvadratikus diszperziós formulával veszik figyelembe.

Kwei és Tung a modell dielektromos függvény képzetes részét Drude típusú válasz-függvények összegével állítja elő⁴¹. A függvények paramétereinek meghatározása során a modell dielektromos függvényt – az optikai határon, azaz a $q = 0$ feltevésével – illesztik az optikai adatokból meghatározott ε_2 -höz. Az illesztés során kapott együtthatók segítségével az ELF és ε_1 kiszámolható⁴².

Amíg a szabad elektrongáz modellel jól leírható viselkedésű fémek esetében az ELF alakja egyetlen Lorentz-típusú függvénnyel is jól közelíthető, az átmeneti fémek esetében a veszteségi függvény alakja szabálytalan, a modell dielektromos függvény előállítása is nehezebb.

REELS mérések

A tömbi DIIMFP és a DSEP kísérleti úton való meghatározása során egy vagy több mért REELS spektrumból indulnak ki.

Tougaard és Chorkendorff formulája egyetlen REELS spektrumból, az elektrontranszportot leíró Boltzmann egyenlet közelítő megoldásán alapuló módszerrel számolja ki a mért spektrumot létrehozó elektronok energiaveszteségi-eloszlását¹⁰. Az így kapott energiaveszteségi-eloszlásban a tömbi DIIMFP-nek tulajdonítható járulékok mellett megfigyelhető a felület hatása is, hiszen a REELS elektronok kétszer is átlépik a felületet a mérés során. A kapott veszteségi eloszlásnak a rugalmas csúccsal való egyszeres konvolúciójával állítható elő a spektrum, ezért mondják, hogy a Tougaard Chorkendorff eljárás az egyszeres szórást veszi figyelembe.

A fenti eljárás hibáinak kiküszöbölésére Chen, két különböző primer energián – de ugyanolyan geometriai elrendezésben- felvett REELS spektrumból határozza meg a tömbi DIIMFP-et és a DSEP-et⁴³.

A DSEP és a DIIMFP két REELS spektrumból való meghatározására Werner olyan közelítő eljárást ad, ami a rugalmas csúcs energia eloszlását Dirac-delta függvénnyel közelíti. Werner eljárása során a REELS spektrumokat eltérő kísérleti körülmények között kell felvenni, hogy a két spektrum előállításában használt parciális intenzitások különbözzenek⁴⁴.

A jelen munkában használt eljárás

A Ge DSEP és SEP itt közölt meghatározása különböző primer energiájú elektronokkal keltett és az optikai adatokból kiszámolt tömbi DIIMFP felhasználásával a Parciális Intenzitások Analízise szerint háttérkorrigált

REELS spektrumok analizisével történt. A különböző energiájú elektronokra vonatkozó SEP ismeretében meghatározható a felületi gerjesztési folyamatot leíró már csak az anyagi minőségtől függő paraméter (anyagi paraméter).

Az SEP, valamint a Ge és Ni nagyenergiájú Auger-spektrumok kvantitatív analízise során használt tömbi energiaveszteségi eloszlásokat (normált DIIMFP) az optikai adatok segítségével Landau formulája⁴⁵ alapján határoztam meg. Az energiaveszteségi eloszlásnak az átadott impulzuszómomentumtól való függését a véges számú Drude-Lorentz függvény használata helyett a Penn által bevezetett eljárással⁴⁶, valamint kvadrátikus diszperziós formulával vettem figyelembe.

A tömbi DIIMFP meghatározása az optikai adatok felhasználásával

A fém vezetési elektronjainak a közöttük haladó gyors elektronnal való kölcsönhatását leíró egyik modell a dielektromos modell. A dielektromos megközelítés szerint a fém folyamatos, homogén közeg, amelynek elektromágneses tulajdonságait – polarizálhatóságát - a komplex dielektromos függvény írja le⁴⁷. A fémbe haladó gyors elektront pontszerű töltésnek tekintik, amelynek helye a sebességének megfelelően folyamatosan változik. Az elektron perturbálja, polarizálja a körülötte levő vezetési elektronokat. A kialakuló indukált elektromos mezőben végzett munkája révén energiát veszít, lelassul.

Az anyag belsejében, a felülettől távol a DIIMFP ($W_b(T,E)$) jól ismert formulával számolható:

$$W_b(T,E) = \frac{1}{\pi \cdot a_0 \cdot E} \int_{-q}^{+q} \frac{dq}{q} \operatorname{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega, q)} \right], \text{ ahol } E \text{ az elektron kinetikus}$$

energiája, $E = h \cdot \omega$, q az elektron által átadott impulzus, a_0 a Bohr sugár. $\varepsilon(\omega, q)$ a körfrekvencia és az átadott impulzus függvényeként felírt dielektromos függvény²³. Az elektron T energiavesztése során az átadott impulzus nagysága a folyamat során bekövetkező irányváltástól függően folytonosan változhat $-q$ és $+q$ határok között.

$$q_+ = \sqrt{\frac{2 \cdot m}{h^2}} \cdot (\sqrt{E} + \sqrt{E - T}), q_- = \sqrt{\frac{2 \cdot m}{h^2}} \cdot (\sqrt{E} - \sqrt{E - T})$$

Az ádadható maximális energia: $T_{max} = E - E_f$, ahol E_f a Fermi energia²³.

Az $\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right]$ veszteségi függvényt a dielektromos függvényből határoztam meg az alábbiak szerint:

A germánium törésmutatója n és abszorpciós együtthatója k a foton energiájának függvényében optikai mérésekből kapható meg. Ezek az adatok 0 és 9 eV között megtalálhatóak Palik gyűjteményében⁴⁸.

A 7 – 26 eV tartományban L. Marton adatait használtam⁴⁹.

A 26 eV-nál nagyobb energiák esetében - mivel n és k adatokat nem találtam - az atomi forma tényezők (f_1, f_2) segítségével számoltam ki a kívánt optikai adatokat⁵⁰.

Az atomi forma tényezőkből a komplex törésmutató (n_{refr}) meghatározható:

$$n_{refr} = n + i \cdot k = 1 - \frac{r_0}{2 \cdot \pi} \cdot \lambda^2 \cdot n_a \cdot (f_1 + i \cdot f_2)$$

ahol n_a az atomok számának térfogati sűrűsége, r_0 pedig az elektron sugara.

$$r_0 = \frac{e^2}{m \cdot c} = 2,8 \cdot 10^{-15} \text{ m,}$$

ahol m az elektron tömege c a fénysebesség.

A komplex törésmutató négyzete a komplex dielektromos függvény, ami a foton energiájának, illetve a körfrekvenciájának függvénye.

$$\varepsilon(\omega) = n_{refr}^2$$

Elektron esetében figyelembe kell venni a folyamatban bekövetkező impulzusátadást is. A veszteségi függvény Drude komponensekkel való megillesztésén alapuló eljárást Penn általánosította. Formulája szerint:

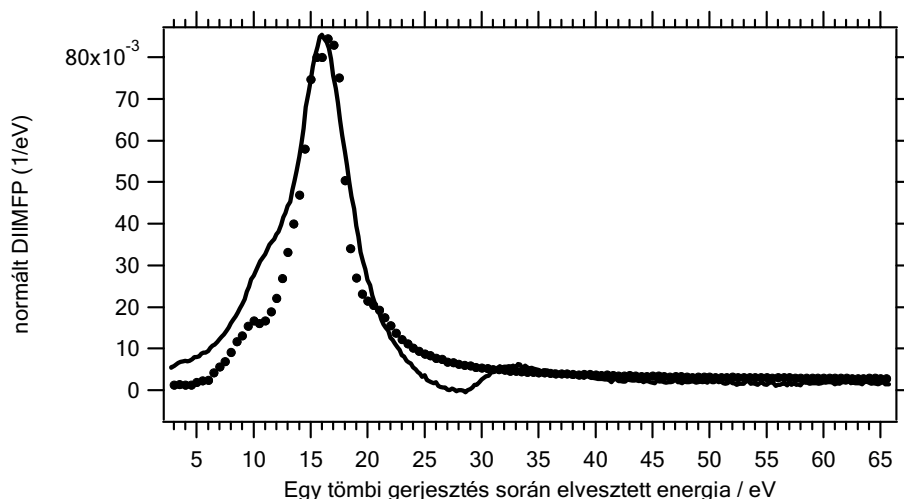
$$\text{Im} \left\langle \frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right\rangle = \frac{\omega(q)}{\omega} \cdot \text{Im} \left\langle \frac{-1}{\varepsilon(\omega(q))} \right\rangle$$

$$\text{ahol: } \omega(q) = \omega - \frac{\frac{h}{2 \cdot \pi} \cdot q^2}{2 \cdot m}$$

ahol q az átadott impulzus⁵¹.

A tömbi gerjesztési folyamatban bekövetkező energia veszteség valószínűségi eloszlásának sűrűségfüggvényét (röviden: energiaveszteségi

eloszlás) a tömbi DIIMFP egyre normálásával lehet meghatározni. Az 1. ábra a Ge optikai adatokból a fenti eljárással meghatározott tömbi energiavesztési-eloszlását, valamint a korábban végzett REELS mérésekből² a Tougaard-Chorkendorff eljárással meghatározott energiavesztési-eloszlást mutatja.



1. ábra: Az optikai adatokból számolt tömbi (pontok) és a REELS mérésből meghatározott (folytonos vonal) energiavesztési eloszlás 8.5 keV kinetikus energiájú, polikristályos Ge rétegben haladó elektronok esetében.

A tömbi gerjesztési folyamat során keltett plazmon energiájában nincs lényeges különbség a két eljárás eredménye között, a függvények maximuma 16 eV körül van. A két függvény menetében 12 eV környékén jelentős az eltérés. A különbség oka a REELS mérés során a felületi plazmonok keletkezésekor bekövetkező energiavesztés, amit a Tougaard-Chorkendorff eljárás valamilyen mértékben benne hagy a veszteségi függvényben.

A felületi gerjesztési paraméter (SEP) meghatározása

Kísérleti körülmények

A vizsgált minta 200 nm vastagságú germánium film volt, melyet párologtatással vittek fel a hordozó szilícium lapkára. A felület tisztítása 2 keV energiájú Ar⁺ ionokkal való bombázással történt. A mérés alatt a

mérőkamrában körülbelül 10^{-9} bar volt a nyomás. A REELS spektrumok keltésére használt 0.2, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4 és 5 keV energiájú primer elektronok haladási iránya a felület (a mintából kifelé mutató) normálisával, ami egyben a detektálás iránya is volt, 130° -os szöget zárt be. Az állandó fékezési arányú üzemmódban felvett spektrumok energiafelbontása 0.4-0.6 eV.

A SEP meghatározásának módszere

Az analizátor változó energiaablakára történő korrekció elvégzése és a konstans háttér eltávolítása után a többszörös tömbi gerjesztési folyamat során energiát veszített elektronok járulékanak eltávolítására a korábban ismertetett iterációs formulát használtam. (2.3. A rugalmatlan folyamatok hatásainak korrekciója).

Az ehhez szükséges tömbi veszteségi függvényeket az előzőekben ismertetett módon az optikai adatok felhasználásával számoltam ki, míg a tömbi szórási folyamatot leíró parciális intenzitásokat az elektronpályák szimulációjára kifejlesztett Monte Carlo program szolgáltatta. (3.2. A Monte Carlo szimuláció és alkalmazása)

A megmaradt spektrum – ha teljesülnek a Parciális Intenzitások Analízise során általános feltevések, így a tömbi és felületi gerjesztési függetlensége – már csak a rugalmas csúcsot és a felületi gerjesztésből származó veszteségi spektrumot tartalmazza.

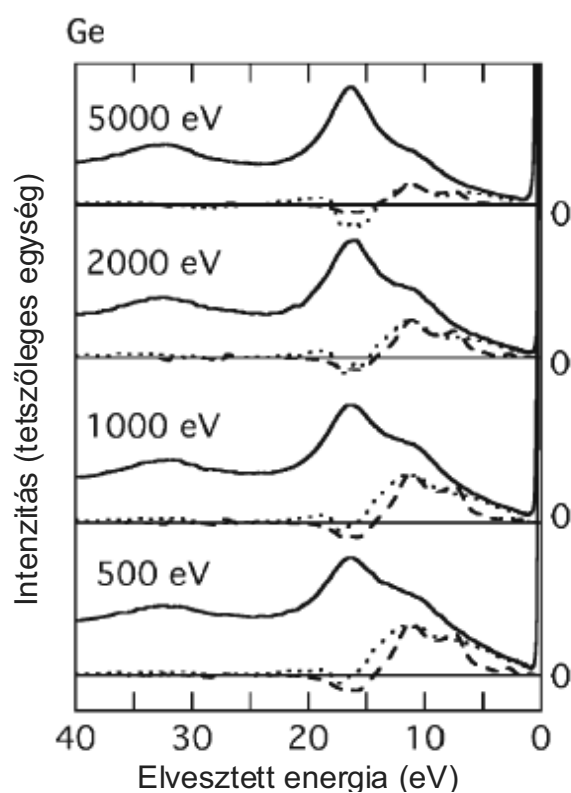
A következő lépésben eltávolítottam a rugalmasan szóródott elektronok járulékat (rugalmas csúcs), majd a kapott spektrumot osztottam az eltávolított rugalmas csúcs területével. Az így kapott veszteségi spektrum energia eloszlását jelölje $Y_1^L(T)$, míg az eloszlás önmagával való $k-1$ szerez konvolúcióját $Y_k^L(T)$.

Ekkor a DSEP az alábbi képlettel számolható:

$$W_s(T) = \sum_{k=1}^N \frac{(-1)^{k+1}}{k} \cdot Y_k^L(T),$$

ahol N értékét a kívánt pontosság eléréséig kell növelni.

A kapott görbe alatti terület éppen a felületi gerjesztések átlagos száma, a SEP⁵². A vizsgált REELS spektrumok esetében ez az átlag a felület kétszeri átlépésére (a mintába való belépés és kilépés alkalmával) vonatkozik.



2. ábra: Az 500, 1000, 2000 és 5000 eV primer energiájú elektronokkal keltett REELS spektrumok és a belőlük származtatott DSEP. A folytonos vonal a mért adatokat, a pontozott vonal az adatokból az itt közölt eljárással származtatott, a szaggatott vonal az elméleti modell segítségével a dielektromos függvényből számított²⁴ értékeket mutatja⁵².

A kapott eredmények értékelése:

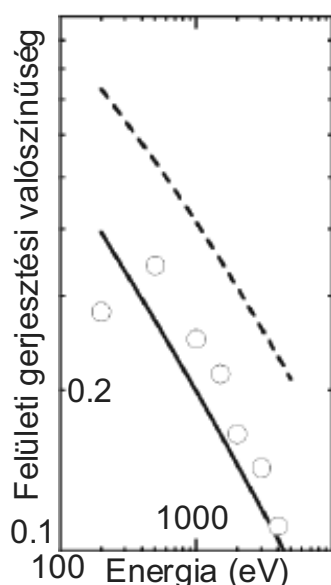
Mivel a SEP függ a kísérleti elrendezés geometriájától is, a kapott adatokból meghatároztam a minta anyagára jellemző, a továbbiakban a -val jelölt paramétert.

A SEP és az a anyagi paraméter kapcsolatát a módosított Oswald formula az alábbiak szerint közelíti: $SEP(E, \Theta) = \frac{1}{(a \cdot \sqrt{E} \cdot \cos \Theta + 1)}$, ahol E a

detektált elektronok energiája, Θ pedig a minta felületének a mintából kifelé mutató normálvektora és a detektorba jutó elektronok sebességvektora által bezárt szög (a detektálás szöge)⁵³.

E mögött a közelítés mögött az a fizikai kép van, hogy a felületi réteg, ahol a felületi gerjesztési folyamat valószínűsége számottevő, vékony és az elektron gyakorlatilag egyenes pályát követve halad át rajta. Ekkor a felület közelében töltött idő, azaz a felületi gerjesztés kialakulásának eshetősége az elektron sebességétől, tehát a kinetikus energia négyzetgyökétől függ, továbbá a felületi rétegben megtett út hosszától, ami a detektálás szögének függvénye.

Az illesztés során azt az anyagi paraméter értéket kerestem, ami mellett a fenti formulából kiszámolt, valamint a mérés során meghatározott, különböző energiájú elektronokra vonatkozó SEP értékek eltérése minimális volt.



3. ábra: A felületi gerjesztési valószínűség REELS geometria esetén a primér elektron-energia függvényében. A körök a kísérleti eredményeket jelölik, a folytonos vonal az Oswald formula alapján a jelen munka során végzett illesztés eredménye, a szaggatott vonal a korábbi kísérletben⁵⁴ meghatározott anyagi paraméterből számolt görbe. Mindkét tengely logaritmikus beosztású⁵².

A jelen kísérletből származtatott anyagi paramétert összehasonlítottam a korábban meghatározott⁵⁴, valamint más elemekre vonatkozó – az itt ismertetettel azonos módon számított - kísérleti⁵² eredményekkel (1. táblázat).

1. táblázat: A Ge, Ni, Si REELS spektrumokból meghatározott, a felületi gerjesztés erősségét jellemző anyagi paraméterei.

elem	Korábbi mérés / \sqrt{eV} , [54]	Újabb mérés / \sqrt{eV} , [52]
Si	0,17	0,20
Ni	0,31	0,17
Ge	0,15	0,36

A jelen munkában meghatározott, a polikristályos Ge mintában a felületi gerjesztések erősségét leíró anyagi paraméter több mint kétszerese a korábbi értéknek. (1. táblázat) Ennek egyik oka az lehet, hogy a SEP nagyon érzékeny a felület minőségére, ami nehezzé teszi a különböző mintákon mért értékek összevetését.

Az általam használt eljárásban az egyik legnagyobb bizonytalanságot a tömbi járulék eltávolításakor alkalmazott veszteségi függvény alakja jelenti. A germánium esetében is ez lehet a két eredmény eltérésének fő oka, a korábbi mérés során használt veszteségi függvényt ugyanis csak a Palik által közölt éppen a plazmon energiája körüli tartományban hiányos adatok alapján határozták meg⁴⁸.

A különbség másik lehetséges oka, hogy a korábbi eljárás⁵⁴ során a REELS spektrumok illesztésekor a parciális intenzitásokat független paraméterekként kezelték, míg a jelen kiértékelésben a parciális intenzitások származtatása pontosabb módszerrel, a REELS mérés során detektált elektronok pályájának Monte Carlo szimulációjával történt.

Alacsonyabb energiák esetén kérdéses a módosított Oswald formula alkalmazhatósága - az elektronok egyre kevésbé egyenes pályán haladnak át a felület-közeli rétegen - továbbá a felületi és tömbi folyamatok független voltára vonatkozó feltevés.

Új tudományos eredmények:

Polikristályos, vastag Ge rétegből keltett REELS spektrumok analízisével meghatároztam a felületi gerjesztés erősségét jellemző anyagfüggő paramétert, amelyre a korábban az irodalomban közölt értékek több mint kétszeresét kaptam. Az eltérés oka egyrészt az általam használt pontosabb optikai adatokból meghatározott energiaveszteségi eloszlás, másrészt az, hogy a parciális intenzitásokat az e célra kifejlesztett Monte Carlo szimulációval határoztam meg, így fizikailag pontosabb értékeket kaptam, mint a korábbi munkában⁵⁴, ahol a parciális intenzitásokat független paraméterekként kezelték a REELS spektrumok megillesztése során.

Munkám során az ATOMKI ESA-31 spektrométerével mért REELS spektrumokat használtam, a SEP meghatározására használt eljárást a szakirodalomból vettem át. A REELS spektrumok analízisét, a szükséges számítógépes szimulációs programok kifejlesztését, és a felhasznált elektron-energiaveszteségi eloszlások meghatározását én végeztem.

Az eredményeket az [52] hivatkozásban publikáltuk.

3.2. A Monte Carlo szimuláció és alkalmazása

A PIA alkalmazásához a tömbi, felületi és belső gerjesztések energiavesztési eloszlása mellett ismerni kell az egyes veszteségi folyamatokban adott számú alkalommal részt vett elektronok számát megadó parciális intenzitásokat is. Ennek a fejezetnek az első részében részletesen ismertetem a tömbi parciális intenzitások meghatározására kifejlesztett Monte Carlo szimulációkat.

A parciális intenzitások ismeretében a tömbi, felületi és intrinsic gerjesztési folyamatok hatása a spektrumból a korábban ismertetett iterációs formulával (2.3. A rugalmatlan folyamatok hatásainak korrekciója) távolítható el. A formula alkalmazásához, valamint a gerjesztési folyamatok ismétlődése során bekövetkezett energiavesztést leíró parciális energiavesztési-eloszlások meghatározásához szükséges konvolúciók gyors elvégzéséhez C++ nyelven írtam programot. A konvolúciós osztály eljárásai a Daniel-Lanczos lemmára alapuló Fourier Transzformációt (FFT - Fast Fourier Transformation) használnak⁵⁵. Az osztály metódusait úgy írtam meg, hogy példányaival (spektrumok, energiavesztési-eloszlások) a SEP meghatározásához és a spektrumok szimulációjához szükséges függvények programozása már egyszerű legyen.. Alkalmazási példaként a fejezet második részében a Ge 2s fotoelektron spektrum dekompozícióját mutatom be.

Az anyagban haladó elektronok pályájának Monte Carlo szimulációja

Az elektronspektrumokkal kapcsolatos szimulációk két nagy csoportra oszthatók. Werner az anyagban haladó elektronok pályáját szimulálja, majd a pályák úthossz-eloszlását (annak a valószínűségi sűrűség függvényét, hogy az elektron két rugalmas szóródás között éppen adott utat tesz meg) veszi fel. Az úthossz-eloszlás ismeretében a parciális intenzitásokat integrálással kapja meg, felhasználva, hogy a többszörös rugalmatlan szóródások valószínűsége Poisson eloszlást követ²³. A parciális intenzitások, valamint a parciális energiavesztési eloszlások segítségével kiszámolható a modell spektrum. Werner célja a futási idő csökkentése volt, ezért alkalmazza az inverz trajektóriák módszerét⁵⁶. A pályák szimulálása során az energiavesztési eloszlás alakjának az elektron lassulása miatti változását elhanyagolja, csakúgy, mint az IMFP mélység szerinti változását. A felület hatását az Arista és Gervasoni által végzett elméleti számítások⁵⁷ alapján veszi

figyelembe. Az elméleti számítások alapja az SRM (2.3. Az SRM modell) modell.

Ding és munkatársai hosszabb futási idő mellett közvetlenül a detektált elektronok energiaeloszlását szimulálják⁵⁸. Szimulációjuk során a Ding által kifejlesztett, a minta dielektromos függvényét felhasználó modell alapján meghatározott, az elektronok mozgási irányától és pontos helyétől is függő DIIMFP-et alkalmaznak az energiaveszteségi eloszlások meghatározására. Ez a szimuláció várhatóan vékony rétegek, illetve kisebb elektron energiák esetén is kielégítő pontossággal reprodukálja a mért spektrumot, míg Werner módszere gyors kiértékelést tesz lehetővé.

Az itt ismertetett munkákban a futási idő minimalizálása nem volt lényeges szempont, ezért az inverz trajektóriák módszere helyett az elektronpályák valóságos szimulációját választottam. A parciális intenzitásokat a rugalmatlan szórás események (tömbi gerjesztés) összeszámlálásával határozom meg. Az itt közölt szimulációkban a minta felületének közelében végbement gerjesztési folyamatot is tömbi folyamatnak tekintem, de az alkalmazott kód – az inverz trajektória módszerrel ellentétben – könnyen megváltoztatható a felület hatásának egyre pontosabb figyelembe vétele érdekében.

Szimulációim során az elektronokat mélyebbről indítottam, mint az irodalomban javasolt érték, ami a rugalmatlan közepes szabad úthossz háromszorosa²³, mert azt tapasztaltam, hogy a magasabb rendű parciális intenzitások értékét a mélyebbről induló elektronok számottevően befolyásolják.

Az általam használt szimulációk leírása

Adott valószínűségi eloszlású sztochasztikus változók értékeinek kisorsolása

Az MC algoritmus alapját egy „sorsoló” eljárás jelenti. Jelölje Q azt a fizikai mennyiséget, aminek az értékeit az eljárás szolgáltatja, q_i a Q mennyiség egy konkrét értékét, $G(q)$ pedig a Q mennyiség valószínűségi sűrűség függvényét.

R_k jelöljön az $[0..1]$ intervallumba eső véletlenszerűen kiválasztott valós számot. Más szavakkal R olyan egyenletes eloszlású valószínűségi változó, amely értékészlete az $[0..1]$ valós intervallum.

A Q fizikai mennyiség egy konkrét q_x értékének meghatározása – úgy, hogy az eljárás megismétlésével megkapott további értékek valószínűségi sűrűség függvénye $G(q)$ legyen - az alábbiak szerint történhet:

Tegyük fel, hogy Q értéke a $[q_1..q_2]$ intervallumba esik. Ekkor először q_x -et kell meghatározni:

$$q_x = q_1 + R_k \cdot (q_2 - q_1)$$

Majd ki kell sorsolni az R változó egy újabb értékét, amit R_{k+1} jelöl.

G_{\max} jelölje a $G(q)$ $[q_1..q_2]$ intervallumon felvett maximális értékét.

Ha $R_{k+1} > \frac{G(q_x)}{G_{\max}}$ akkor újabb q_x sorsolásával előlről kell kezdeni az eljárást.

Ellenkező esetben az eljárás q_x -et adja meg mint a Q mennyiség keresett értékét.

Az elektronok pályáját és a parciális intenzitásokat kiszámító algoritmus

A fenti eljárás ismeretében a szimuláció az alábbi algoritmus szerint dolgozik:

1. Az indulási mélység kisorsolása:

$$z = 5 \cdot \lambda_i \cdot R_k$$

Az emittált elektronok egyenletes eloszlással indulnak. A maximális mélységet a rétegvastagság adja meg. Nagyon vastag minta esetén a rugalmatlan szórású közepes szabad úthossz ötszörösénél mélyebben keletkező fotoelektronok már nem járulnak hozzá a spektrumhoz, illetve nem hordoznak értékelhető információt.

2. Az indulási energia és irány kisorsolása.

Az indulási energia a feltételezett csúcs alakja és pozíciója által meghatározott eloszlású valószínűségi változóként sorsolandó ki.

Az irányt meghatározó két szöget az emisszió szögeloszlásának megfelelően kell sorsolni. Auger-elektronok esetén a folyamat izotróp volta miatt minden térszögbe ugyanakkora valószínűséggel indulnak az elektronok.

$$\Phi = 2 \cdot \pi \cdot R_k$$

$$\cos(\Theta) = 2 \cdot R_k - 1$$

Tehát a polárszög koszinuszát kell egyenletesen sorsolni.

3. A következő rugalmatlan szóródás helyének meghatározása

A modell szerint az elektron állandó sebességgel halad a következő rugalmatlan szóródási esemény helyéig. A megtett út:

$$\Delta s = -\lambda_t \ln(R_k), \text{ ahol}$$

$$\lambda_t = \frac{\lambda_i \cdot \lambda_e}{\lambda_i + \lambda_e}$$

4. Az ütközés típusának a kisorsolása.

R eloszlású R_k szám generálása. Ha $R_k > \frac{1}{\frac{\lambda_e}{1}} \frac{1}{\lambda_t}$ akkor a szóródás rugalmatlan,

ellenkező esetben rugalmas.

5. Ha az ütközés rugalmas, akkor ki kell sorsolni a szóródás Θ_s szögét, ami nem más mint az elektron régi haladási iránya és az új haladási iránya közötti szög. Θ_s valószínűségi változó, eloszlásának sűrűségfüggvénye $\frac{d\sigma_e}{d\Theta_s}(\Theta_s)$,

azaz a rugalmas szórás differenciális hatáskeresztmetszete, melyet olyan módon kell normálni, hogy a görbe alatti terület 1 legyen. A differenciális hatáskeresztmetszet energiatfüggő is, az emittált elektronok energiájának megfelelő eloszlást kell használni. Ha a szóródás során a szóródó elektron energiaváltozása jóval kisebb, mint mozgási energiája, a hatáskeresztmetszetnek a szóródó elektron mozgási energiájától való függése elhanyagolható.

Az új irányt meghatározó másik szög, a Φ -vel jelölt azimutális szög egyenletesen sorsolandó 0 és $2 \cdot \pi$ között, mivel a gömbszimmetrikus atomokon való szóródás nyilván hengersizimetriát mutat.

6. Az előző lépésben kisorsolt szórási szög és azimutális szög az elektron megváltozott haladási irányát a régi haladási irányhoz képest adja meg. Ez az irány folyamatosan változik a mozgás során. Szükséges, hogy a haladási irányt egy rögzített, derékszögű koordináta rendszerben is megkapjuk.

Jelölje Θ_k, Φ_k az éppen kisorsolt szögeket, Θ_0, Φ_0 pedig a régi haladási irány polárkoordinátáit a rögzített derékszögű koordináta rendszerben.

Ekkor az új irány dx_k, dy_k, dz_k koordinátáit a megfelelő koordináta transzformációval kell kiszámolni.

7. Ha az ütközés rugalmatlan, akkor ki kell sorsolni, hogy mennyivel csökken az elektron energiája. Ennek sűrűségfüggvényét az energiavesztési-eloszlás adja meg.

A szimuláció során a 3-6 lépések folyamatos ismétlésével az elektron pályája meghatározható.

A pálya végét a geometriai feltételek és a detektálás körülményei szabják meg. Az elektron akkor jutott a detektorba, ha a felületen való áthaladáskor mozgási iránya párhuzamos a detektálási iránnyal, illetve attól csak a detektorra jellemző szöggel (elfogadási szög, jellemzően 6 fok) tér el.

Munkám során az MC szimulációval azt határoztam meg, hogy az emittált elektronok közül mennyi jut a detektorba rugalmatlan szóródás nélkül, illetve $1, 2, \dots, n$ rugalmatlan szóródás után- bár a használt algoritmus lehetővé teszi magának az elektronspektrumnak a szimulálását is. Ezek az un. parciális intenzitások, melyeket C_0 -al, illetve rendre C_1, C_2, \dots, C_n -el jelölök. A fenti algoritmus esetében egyszerűen összeszámolom, hogy az adott pálya esetén hány rugalmatlan ütközés történt.

Transzport közelítés

A szimuláció ellenőrzésében is hasznos az un. transzport közelítés. E szerint a rugalmas szórás közepes szabad úthosszát a transzport közepes szabad úthosszal helyettesítik és a rugalmas szórást izotrópnak tekintik. (A szórási szög koszinuszát sorsolják egyenletesen.)

Az így kapott eredmények összehasonlíthatók a transzport egyenlet²⁴ transzport közelítéssel való megoldásának eredményeivel.

Transzport közelítésben, félvégtelen minta esetén ugyanis:

$$c_n = \kappa^n, \text{ ahol}$$

$$c_n = \frac{C_n}{C_0}, \text{ az un. normált parciális intenzitás,}$$

$$\kappa = 1 - \frac{\frac{\omega}{2}}{1 + \mu \cdot \sqrt{3 \cdot (1 - \omega)}},$$

μ annak a szögnek a koszinusza, amennyivel eltér a detektálási irány a felületre merőlegestől. Merőleges kilépés esetén értéke 1⁵⁹.

$$\omega = \frac{\lambda_i}{\lambda_i + \lambda_{tr}}, n \text{ pedig a rugalmatlan ütközések száma.}$$

Inverz trajektória algoritmus a parciális intenzitások meghatározására

A számolási idő lecsökkentése miatt fejlesztették ki az inverz trajektória algoritmusokat. Ekkor minden kiszámolt pálya hozzájárul az eredményhez, mivel a pályák a detektorból indulnak.

Az általam használt algoritmus a következő:

1. A kezdeti hely és irány felvétele a detektor állásának megfelelően. Az elektron visszafelé indul a detektorból!
2. A következő ütközésig megtett út sorsolása.
3. A következő ütközés helyének meghatározása.

4. R eloszlású R_k szám generálása. Ha $R_k > \frac{\frac{1}{\lambda_e}}{\frac{1}{\lambda_i}}$ akkor az ütközés

rugalmatlan, és ahányadik rugalmatlan ütközés volt ez a pálya során, annyiadik parciális intenzitás értékét kell 1-el megnövelni.

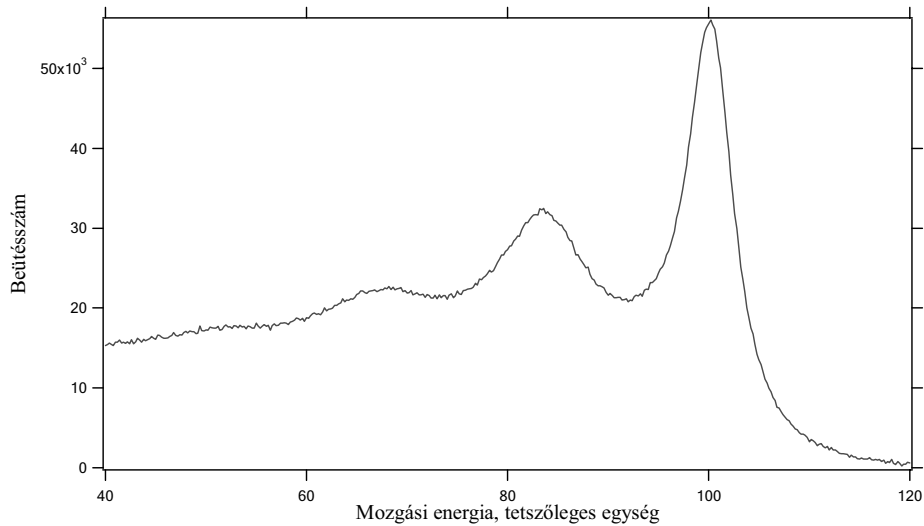
Ha az ütközés rugalmas, akkor ki kell sorsolni a szórási szöget és az azimutot.

5. Folytatni kell a pálya követését, mindaddig, amíg az elektron el nem hagyja a mintát, vagy a rugalmas ütközések száma meg nem haladja a megadott küszöböt⁶⁰.

A fenti eljárás izotróp emisszió (Auger-elektronok) esetén használható.

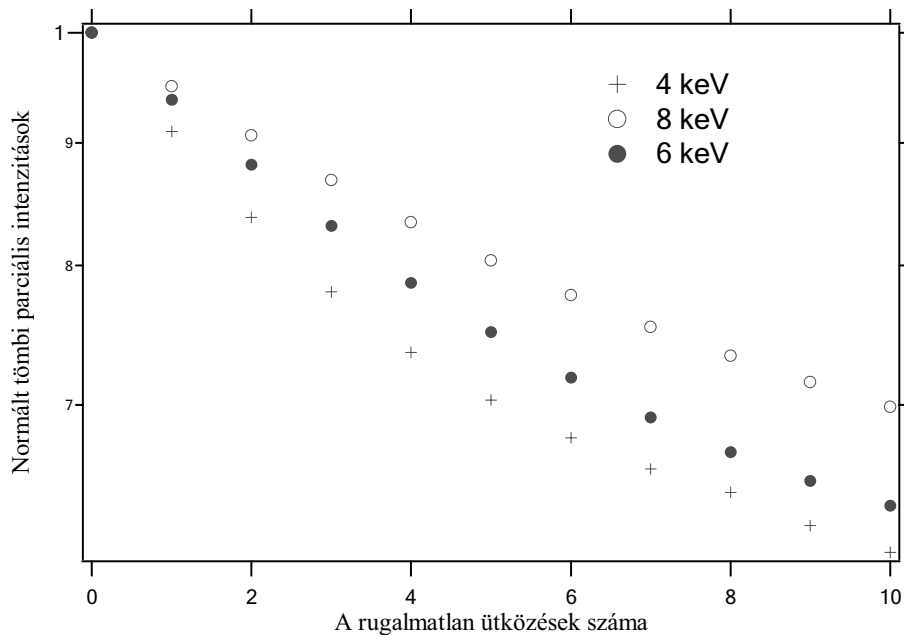
A különböző gerjesztési folyamatok hatásainak eltávolítása a spektrumból a Parciális Intenzitások Analízisével

Az 2. ábrán bemutatott Ge 2s fotoelektron spektrumot (minta: 100 nm vastagságú polikristályos, párologtatott Ge réteg szilícium szubsztráton) nagy energiájú monokromatikus szinkrotron sugárzással gerjesztettük a DESY-HASYLAB-ban. A Ge veszteségi függvénye a szabad elektron fémekéhez hasonlóan egyetlen nagy csúcsot tartalmaz, így a spektrumban jellegzetes energiavesztési csúcsok jelennek meg. A detektor a felületre merőleges irányból érkező elektronokat érzékelt, így a nagy kinetikus energiájú elektronok energiavesztése a felület közelében nem bizonyult jelentősnek, a felületi veszteségi plazmon energiájánál nem látszik csúcs⁶¹.



2. ábra: 6 keV energiájú fotonokkal gerjesztett Ge 2s fotoelektron spektrum

A konstans háttér levonása után a tömbi extrinsic folyamatban részt vett elektronok hatásának eltávolítása az iterációs formula (2.3: A rugalmatlan folyamatok hatásainak korrekciója) segítségével történt. Az ehhez szükséges tömbi parciális intenzitásokat az elektronpályák előző szakaszban ismertetethez hasonló MC szimulációja adta⁶².



3. ábra: A tömbi veszteségi folyamatra („rugalmatlan ütközés”) szimulált normált(C_n/C_0) parciális intenzitások 3 különböző energiájú gerjesztéssel keltett Ge 2s fotoelektronok esetén⁶³.

A tömbi gerjesztési folyamat energiaveszteségi eloszlását (normált DIIMFP) az előző szakaszban ismertetett módon határoztam meg.

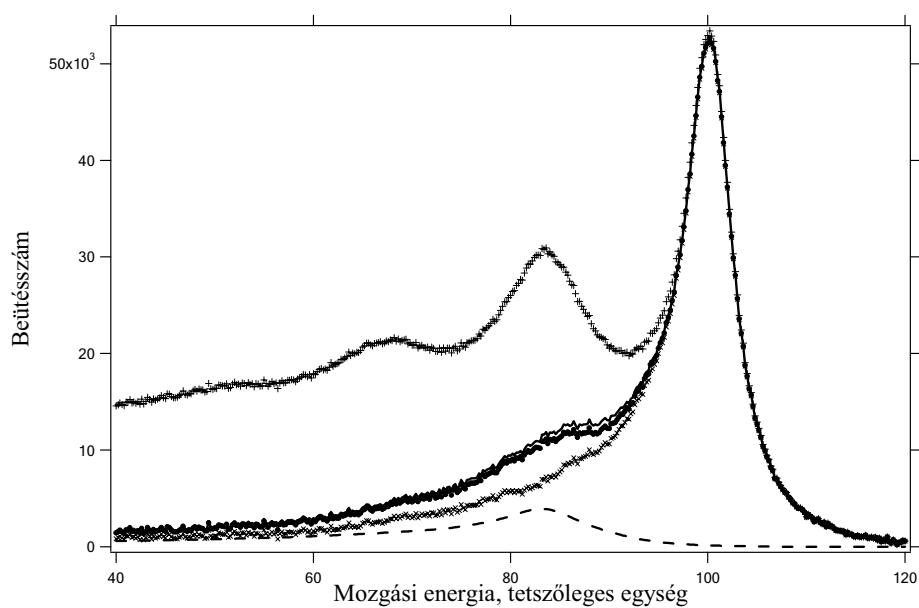
Az iterációs formula alkalmazása után a spektrum már csak olyan elektronok járulékait tartalmazza, amelyek egyszer sem okoztak tömbi gerjesztést. Az iterációs formula ismételt alkalmazásával ezek közül távolítható el a felületi gerjesztésben legalább egyszer részt vett elektronok járuléka.

Az ehhez szükséges felületi energiaveszteségi eloszlás (normált DSEP) alakját a felületi veszteségi függvény alakjával közelítettem, a SEP-et az előzőekben meghatározott anyagi paraméter felhasználásával a módosított Oswald formula révén határoztam meg⁵³. A felületi parciális intenzitásokat a szokásos feltevessel élve olyan Poisson eloszlásúnak tekintettem, melynek paramétere a SEP²³.

A felületi és tömbi extrinsic folyamatok korrekciója után jól látható szatellit marad a fotoelektron csúcs alacsony energiájú oldalán, pontosan a tömbi gerjesztések által okozott energiaveszteségi csúcs energiájánál. Feltételeztem, hogy a szatellit tömbi intrinsic gerjesztési folyamat eredménye. Élve a szokásos feltevessel, ami szerint az intrinsic energiaveszteségi eloszlás alakja megegyezik az extrinsic energiaveszteségi

eloszlás alakjával²¹, az intrinsic parciális intenzitások Poisson eloszlását feltételezve az iterációs formula ismételt alkalmazása eltávolította a tekintett intrinsic folyamat járulékát a spektrumból.

A megmaradó csúcs már csak az elektron-lyuk párkeltés hatását tartalmazza, és jó közelítéssel DS alakú. A háttérkorrekció lépéseit és eredményét mutatja a 4. ábra:



4. ábra: A 6 keV energiájú fotonokkal gerjesztett spektrum teljes dekompozíciója. Az egymás alatt haladó görbék rendre a mért spektrumot, a tömbi, a felületi és az intrinsic járulék eltávolítása utáni spektrumot, a szaggatott vonal pedig a figyelembe vett intrinsic járulékot mutatja⁶³.

Új tudományos eredmények

Az általam kidolgozott Monte Carlo szimulációs eljárás és program segítségével meghatároztam különböző anyagok (Ni, Ge) és kísérleti elrendezések esetén a szilárd testben való haladás során egyszeres, kétszeres, háromszoros stb. energiaveszteséget szenvedő elektronok számát (az ún. parciális intenzitásokat). Az egymást követő rugalmatlan és rugalmas ütközések révén kialakuló elektronpályákat modelleztem. A kapott eredményekkel jól tudtam értelmezni a mért Ni KLM és Ge KLL Auger-spektrumok alakját befolyásoló, a detektált elektronoknak a szilárd testen való áthaladása során kialakuló energiaveszteségi eloszlását.

A parciális intenzitások számolását végző Monte Carlo programot, valamint a Parciális Intenzitások Analízise alapján végzett rugalmatlan háttérlevonást végző programot az irodalomban megtalálható leírások alapján²³ én fejlesztettem ki.

Magával a szimulációval kapcsolatban még nem jelent meg publikáció, a fejezetben ismertetett programok használatával kapott, jelen disszertációban nem közölt tudományos eredményeket a [61,63] hivatkozásokban publikáltuk.

4 A Ge KLL Auger-spektrumának vizsgálata

4.1. Bevezetés, előzmények

A Ge KLL Auger-spektrumát először Sokolowski és munkatársai vizsgálták, Mo $K\alpha$ röntgen gerjesztéssel keltve a spektrumot¹. Később Kovalík a radioaktív As mintában elektronbefogást követően létrejövő⁴, M. R. Went és M. Vos pedig a 10 nm vékony minta nagy energiájú elektronokkal való gerjesztésével keltett spektrumokat vizsgált⁹. Mindegyik munkában azonosították a megfelelő Auger-vonalak átmeneti energiáit és relatív intenzitásait. A spektrumokban, az 1D_2 átmenetnek megfelelő csúcs alacsony energiájú oldalán intenzív szatellit figyelhető meg, mely extrinsic, és körülbelül 30%-os arányban intrinsic plazmon gerjesztés eredetű².

Jelen munkában az elektronszórási folyamatokat a Parciális Intenzitások Analízisével figyelembe véve meghatároztuk, hogy az extrinsic és intrinsic gerjesztési folyamatok milyen mértékben vesznek részt a tekintett szatellit létrehozásában. Ennek ismerete és figyelembe vétele a kiértékelés során pontosabbá tette a Ge KLL Auger-spektrumok kvantitatív analízisét, különös tekintettel a diagram Auger-átmenetek relatív intenzitásaira.

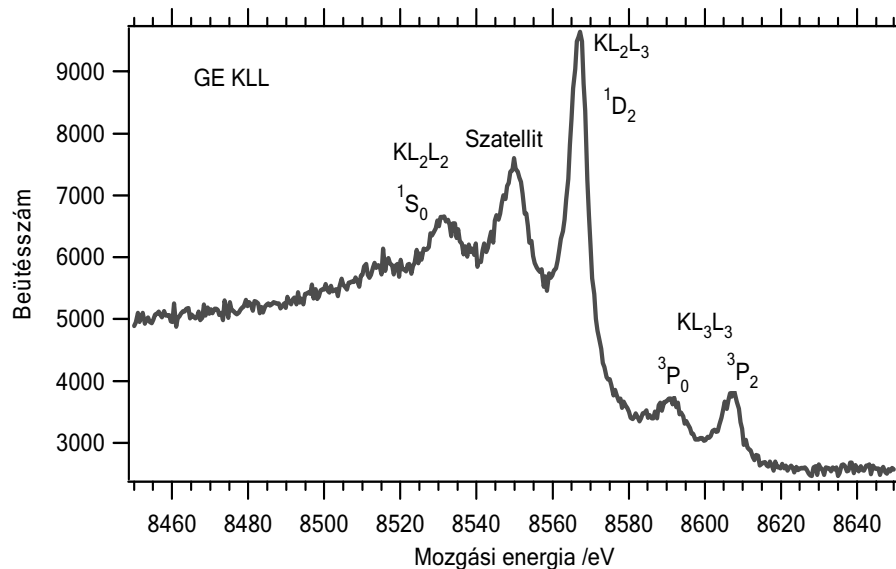
A röntgenerjesztésű, és a ^{73}As atommagokból elektronbefogás révén létrejövő ^{73}Ge atomok által emittált Auger-spektrumok összehasonlítása lehetőséget ad az eltérő kezdeti állapotok szerepének vizsgálatára a tekintett Auger-folyamatok esetén. A ^{73}As izotópok radioaktív bomlása során az atommag egy elektront fog be az 1s héjról, ahol egy vakancia (elektronhiány) jelenik meg. Mivel a folyamatban az atommag töltése az elektronok számának megfelelően csökken, az atom semleges marad. A belső héjon levő vakancia ugyanakkor instabil gerjesztett állapotot jelent az atomi elektronok számára. Kialakulását követően többféle relaxációs folyamat révén csökken az atom teljes energiája. (Az elektronok átrendeződése, shake up/off folyamatok). Az elektronszerkezet átrendeződése a fotoionizációt is kíséri. Az, hogy a belsőhéj-vakanciát fotoionizáció, illetve elektronbefogás hozza-e létre a gerjesztést követő Auger-átmenetben a kezdeti állapotok különbözőségét eredményezi. Az elektronbefogás révén létrejövő gerjesztett ^{73}Ge atomban az 1s héjon egy vakancia, a 4p alhéjon 3 elektron, míg a fotoionizációt követően az 1s héjon létrejövő vakancia mellett a 4p alhéjon csak két elektron található.

4.2. Mérés és kiértékelés

A kiértékelés során használt spektrum 100 nm vastagságú polikristályos germánium mintából származik. A felület mérés előtti, in situ tisztítása során a szennyezett, 1nm-nél vékonyabb felső réteget Ar ionokkal való bombázással távolították el. Az Auger-spektrumok keltése a réz fékezési röntgen sugárzásával (bremsstrahlung) történt, az ATOMKI ESA-31 spektrométerével³⁸. Az elektrosztatikus félgömb analízátor energia felbontása a mérés során előforduló nagy, 8500 eV elektron energia mellett 2.6 eV volt. A spektrométer kalibrációja a használt nagy energiájú tartományban az ismert kötési energiájú Cu 2p és Cu 3s fotoelektron vonalak segítségével történt⁶⁴. Ebben az esetben a gerjesztést a tiszta réz Cu $K\alpha$ karakterisztikus röntgensugárzása hozta létre.

Az energiavesztéségi eloszlás meghatározásához szükséges REELS spektrumok esetében az 50°-os beesési szöggel érkező elektronok primér energiája 8 keV volt, a detektált elektronok a minta felszínére merőleges irányban haladtak².

Az első ábra mutatja a mért spektrumot, az azonosított Auger-átmeneteket, valamint a szatelliteket.



1. ábra: A Ge röntgen gerjesztésű $KL_{23}L_{23}$ Auger-spektruma⁶⁵

Két, különböző közelítéseket használó módszerrel értékeltem ki a spektrumokat. Mindkét módszer alkalmazása során először eltávolítottam a mért spektrumból az elektrontranszport során az anyag belsejében vagy a felület közelében lezajlott rugalmatlan szóródás révén energiát veszített elektronok járulékát, figyelembe véve a rugalmatlan szóródás mellett lezajló rugalmas folyamat hatását is. A kapott spektrumokat – amelyek az energiavesztés nélkül a detektorba jutó, illetve a csak intrinsic gerjesztési folyamatban energiát veszített elektronok járulékát tartalmazzák - ezután összetett csúcsokkal illesztettem meg

A Parciális Intenzitások Analízise

Először a Ge KLL Auger-vonalaknál nagyobb energiájú csúcsokból származó elektronok járulékát vontam le a mért spektrumból, a spektrum nagy energiájú tartománya alapján ezt a járulékot konstansnak feltételeztem.

A második lépésben az Auger-átmenetekből származó elektronoknak a minta belsejében bekövetkező rugalmas és rugalmatlan szóródását vettem figyelembe. A korábban ismertetett iterációs formula (2.3. A rugalmatlan folyamatok hatásainak korekciója) segítségével eltávolítottam a rugalmatlan szóródás során energiát veszített elektronok járulékát az optikai adatokból számolt tömbi veszteségi függvény (3.1. A tömbi DIIMFP meghatározása az optikai adatok felhasználásával) felhasználásával.

A PIA módszer alkalmazásához szükséges parciális intenzitásokat az előző fejezetben ismertetett Monte Carlo szimulációval kaptam meg. Szimulációim során az elektronok rugalmatlan szórási közepes szabad úthosszának és az energiavesztési eloszlásnak az elektronok energiájának megváltozásából adódó változását elhanyagoltam. A parciális intenzitásokat a rugalmatlan ütközések számának közvetlen leszámolásával határoztam meg. Ez hosszú számolási időt eredményezett, de ugyanakkor olyan eljárást is, amelybe könnyen beépíthetőek a későbbiekben szükséges, az elektrontranszport során végbemenő folyamatok fizikáját pontosabban közelítő eljárások.

A kiértékelés harmadik lépésében a felület közelében létrejött gerjesztési folyamatok hatását vettem figyelembe. Ismét az iterációs formulát alkalmaztam, az általam meghatározott felületi energiavesztési-eloszlást használva. A SEP értékét az előző fejezetben meghatározott anyagi paraméter felhasználásával számoltam ki, a módosított Oswald formula segítségével. A 0, 1, 2... n-ed rendű felületi parciális intenzitások olyan Poisson eloszlást követnek, melynek paramétere a SEP⁶⁶.

Az eddig ismertetett korrekciók után megmaradt spektrumot olyan csúcsokkal illesztettem meg, melyek alakjában figyelembe vettem a tömbi intrinsic gerjesztés, valamint az intrinsic jellegű elektron-lyuk párkeltés hatását.

Ez utóbbit figyelembe veendő, az Auger-csúcsok megillesztésére a fémek esetében elterjedten használt Doniach-Sunjic (DS) alakú csúcsokat alkalmaztam²³, melyek intenzitása, aszimmetriája, félértékszélessége és energiája illesztési paraméter volt.

Mivel az intrinsic energiavesztési eloszlás elméleti származtatása még megoldatlan probléma, erre a célra a tömbi gerjesztéseket leíró extrinsic energiavesztési eloszlást használják⁶⁶. A Ge tömbi vesztési függvénye jól közelíthető az aszimmetrikus Lorentz függvénnyel, így én az analitikusan jól kezelhető aszimmetrikus Lorentz függvényt használtam, melynek energiája, félértékszélessége, aszimmetria paramétere minden összetett csúcs közös illesztési paramétere volt. Az aszimmetrikus Lorentz függvény két, különböző félértékszélességű Lorentz függvény összeillesztéséből áll, a két félérték szélesség hányadosa az aszimmetria paraméter.

A többszörös intrinsic gerjesztéseket leíró parciális intenzitásokat Poisson eloszlásúnak feltételeztem a szakirodalom nyomán³⁶, az első rendű normált parciális intenzitás, azaz az első intrinsic plazmon-csúcs területének és az Auger-csúcs területének hányadosa illesztési paraméter volt (a későbbiekben „*b*” paraméter). A vesztési függvény és a *b* paraméter segítségével az Auger-csúccsal való megfelelő konvolúciók révén minden Auger-csúcshoz előállítottam a vesztési spektrumot.

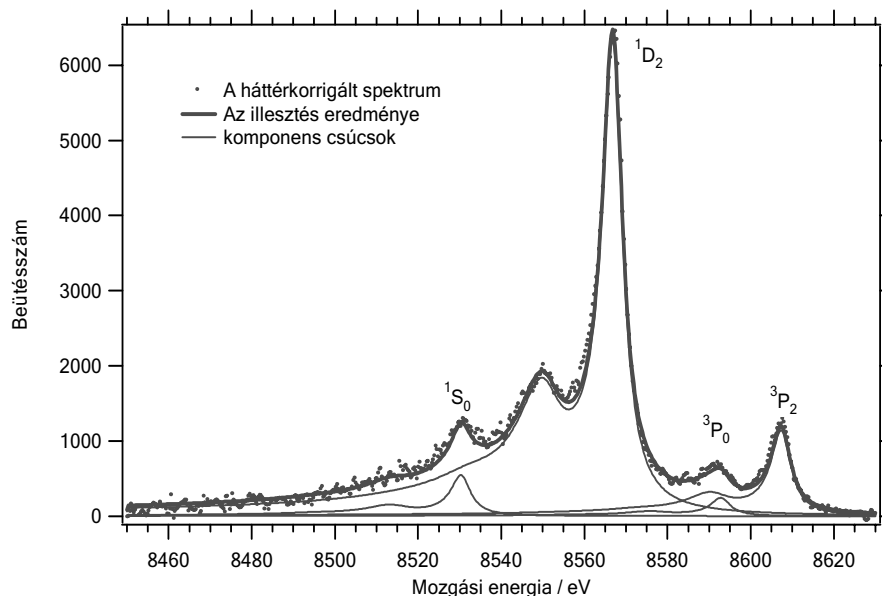
Egy összetett csúcsot az alábbiak szerint számoltam:

$$Cs(E) = R(E) + b \cdot R(E) \otimes L(E) + \frac{b^2}{2} \cdot R(E) \otimes L(E) \otimes L(E) + \frac{b^3}{2 \cdot 3} \cdot R(E) \otimes L(E) \otimes L(E) \otimes L(E)$$

ahol $Cs(E)$ a modell csúcs energiaeloszlása, $R(E)$ az Auger-csúcs energiaeloszlása, b az intrinsic paraméter, $L(E)$ az intrinsic energiavesztés valószínűségi eloszlása, a \otimes -jel a megfelelő eloszlások konvolúcióját jelöli.

A sok konvolúció numerikus elvégzése reménytelenül hosszúvá tenné az illesztést, így a konvolúciókat az általam írt, a Daniel-Lanczos lemmára alapuló Fourier Transzformációt (Fast Fourier Transformation – FFT) elvégző eljárás segítségével a Fourier térbeli egyszerű műveletekre vezettem vissza⁵⁵.

Az illesztés eredményét mutatja a következő ábra:



2. ábra: Az optikai adatokból számolt veszteségi függvénnyel a PIA módszer szerint háttérkorrigált spektrum (pontok) dekompozíciója, az intrinsic járulékokat figyelembe vevő összetett csúcsokkal (vékony vonal) és az illesztés eredményével (vastag vonal)⁶⁵

A QUASES-REELS módszer:

Ezt a háttérkorrekciót a QUASES program⁶⁷ segítségével végeztem Tougaard formulája⁶⁸ szerint.

$$F(E) = J(E) - \lambda_i \int_0^{\infty} K(E' - E) \cdot J(E') dE'$$

ahol $F(E)$ a korrigált, $J(E)$ a mért spektrum, $K(E'-E)$ a rugalmatlan szórás hatáskeresztmetszete, λ_i a rugalmatlan szórás közepes szabad úthossza (IMFP). A rugalmatlan szórás hatáskeresztmetszete REELS mérésekből került meghatározásra a Tougaard – Chorkendorff algoritmus alapján¹⁰.

A háttérkorrigált spektrumot Hűfner közelítése³⁶, (2.3. A Hűfner közelítés) szerint illesztettem meg. A spektrumban látható csúcsok – az elektron-lyuk párkeltés miatti – aszimmetriája miatt az Auger-csúcsok leírására aszimmetrikus Lorentz függvényt használtam de mindegyiket kiegészítettem egy, az ismétlődő intrinsic folyamatok hatását leíró veszteségi plazmon-struktúrával. Az egyszeres, kétszeres, háromszoros intrinsic veszteségnek megfelelő plazmon csúcsok eltolódását és ellapulását (a félértékszélesség

növekedése) egy additív energia és egy additív félérték paraméter ismételt hozzáadásával vettem figyelembe, míg az intenzitások csökkenését Poisson eloszlásúnak feltételeztem:

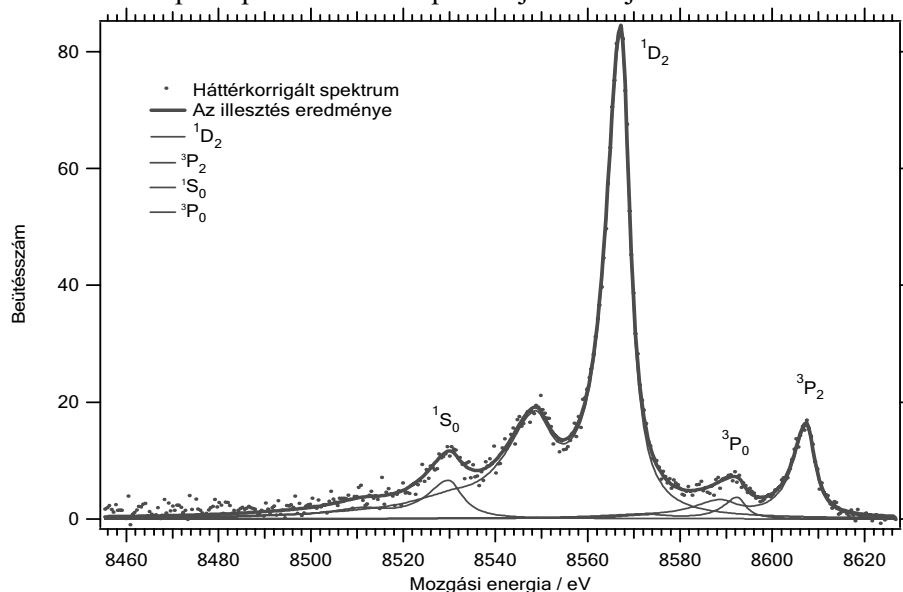
$$I_{k \text{ intr}} = \frac{b^k}{k!} I_0$$

$$E_k = E_0 - k \cdot E_p$$

$$\gamma_k = \gamma_0 + k \cdot \gamma_p$$

ahol $I_{k \text{ intr}}$ a k -adik intrinsic plazmon-csúcs intenzitása, I_0 , E_0 , γ_0 az Auger-csúcs intenzitása, energiája és félérték szélessége, E_p , γ_p az intrinsic energiavesztési-eloszlás maximumának energiája, félérték szélessége, γ_k pedig a k -adik veszteségi plazmon-csúcs félérték szélessége. (HWHM – Half Width at Half Maximum)

Az alábbi ábra a második, a QUASES-REELS (a táblázatokban QR jelölésű) módszerrel kapott spektrum dekompozícióját mutatja az összetett csúcsokkal:



3. ábra: A REELS spektrumból meghatározott veszteségi függvénnyel Tougaard szerinti háttérkorrekcióval kapott spektrum (pontok) dekompozíciója, az illesztett csúcsokkal (folytonos vonal) és az illesztés eredményével (vastag vonal)⁶⁵.

Az így meghatározott relatív Auger-átmeneti energiákat, relatív intenzitásokat és félértékszélességeket az 1-3 táblázatok mutatják.

1. táblázat: Ge KL₂₃L₂₃ relatív Auger-átmeneti energiák (eV) és az ¹D₂ átmeneti energia

	Ez a munka			Korábbi kísérletek			Elméletek	
	PIA	QR	Átlag	[9] 2005	[4] 2002	[1] 1958	Rel. [70]	[72]
¹ S ₀	-36.5	-37.3	-36.9 ^c (0.4)	-36.9 (1)	-38.9 (0.8)	-37	-34.8	-40
Szat.	-17.0	-17.2	-17.1 (0.1)	-13 (2)	-	-	-	-
¹ D ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
³ P ₀	26	25.3	25.6 (0.4)	25.5 (1)	24.6 (0.7)	-	24.8	-
³ P ₂	40.5	40.3	40.3 (0.2)	40.2 (0.5)	40.7 (0.4)	40	38.9	36
¹ D ₂	8567.5	8567.2	8567.3 (0.5)	8559.2	8567.4 (1.1)	8561 (2.5)	8561.5-	-

c: -36.9 (0.4) jelentése -36.9 ± 0.4 mindenütt a disszertáció táblázataiban.

2. táblázat: Ge KL₂₃L₂₃ relatív intenzitások

	Ez a munka			Korábbi kísérletek			Elméletek		
	PIA	QR	Átlag	[9]	[4]	[1]	Rel. [71]	[73]	[72]
¹ S ₀	8.1	11.4	9.7 (1.6)	3	7.8 (0.6)	7	8.4	6.2	7
Szat.	41	35	38 (0.3)	25		-			-
¹ D ₂	100	100	100	100	100	100	100	100	100
³ P ₀	3.9	4.2	4 (0.2)	8	5.4 (0.4)	-	4.6	3.7	-
³ P ₂	18.5	17.6	18 (0.5)	18	18.4 (0.4)	14	18.6	21.2	18
$I \frac{3P_0}{3P_2}$	4.7	4.2	4.5 (0.3)	2.3	3.6		3.8	5.7	

3. táblázat: Ge KL₂₃L₂₃ félérték szélességek.

	QR	PIA	Átlag	Went és Vos mérés [9]	Félempirikus [74]
¹ S ₀	7	5.4	6.2 (0.8)	2	3.9
Szat	11.6	11.4	11.5 (0.1)	9	-
¹ D ₂	4.8	5.6	5.2 (0.4)	5	3.7
³ P ₀	4.4	5.4	4.9 (0.5)	6	3.7
³ P ₂	4.4	5.4	4.9 (0.5)	4	3.6

4.3. A kapott eredmények értékelése

A legintenzívebb ¹D₂ vonal átmeneti energiája, a további Auger-átmenetek mindkét módszerrel kapott relatív átmeneti energiái, a korábbi kísérletek során meghatározott, valamint az elméleti számolásokkal kapott relatív átmeneti energiák az 1. táblázatban találhatóak.

A spektrumból meghatározott relatív átmeneti energiák a diagram vonalak esetében jól egyeznek a korábbi mérések eredményeivel.

Az első intrinsic plazmon csúcs ¹D₂ csúcstól való távolsága azonban 4.2 eV-al nagyobbak adódott jelen munkában, mint a Went és Vos által megadott érték⁹. Az eltérés egyik oka az lehet, hogy az általuk használt 10 nm vastagságú minta esetében a felületi gerjesztések járuléka a veszteségi spektrumhoz jelentős. A háttérkorrekciós eljárás során a transzmissziós geometriában felvett, az Auger-spektrum legintenzívebb vonalának megfelelő energiájú elektronokkal keltett elektron energia veszteségi spektrumot (EELS – Electron Energy Loss Spectroscopy) használják fel. Ugyanakkor, a tekintett energiájú elektronok rugalmatlan szórás közepes szabad úthossza összemérhető a minta vastagságával⁶⁹. Ezért az általuk mért, és a Tougaard formula alapján elvégzett háttérkorrekció során energiavesztésgéloszlásnak felhasznált EELS spektrumban jól látható az elektronok többszörös szóródásának járuléka. A minta hátlapjaként használt

3 nm vastag szén fólia szintén hozzájárulhatott az Auger-spektrumban az 1D_2 csúcs alacsony energiájú oldalán megfigyelhető veszteségi struktúrához.

Az 1D_2 Auger-átmeneti energia jelen kísérletben meghatározott 8566.9 eV-os értéke (1. táblázat) határozottan (5-8 eV-al) nagyobb, mint a korábbi kísérletek során meghatározott^{1,9} és a Larkins által számolt⁷⁰ félempirikus értékek.

Jó, a becsült hibahatáron belüli az egyezés a radioaktív mintát alkalmazó kísérletben⁴ meghatározott 8567.4 (1.1) eV-os értékkel. Ez azt igazolja, hogy a radioaktív forrást használó kísérletben a Ge atomok fém állapotban voltak jelen és az eltérő gerjesztési mód (röntgengerjesztés, illetve a ^{73}As izotópban lezajló elektronbefogás) a tekintett két esetben nem volt hatással az Auger-átmeneti energiákra.

A Ge $KL_{23}L_{23}$ Auger-csoportozó vonalak QUASES-REELS és PIA módszerrel háttérkorrigált spektrumokból származtatott, valamint a korábbi kísérletekből meghatározott és elméleti számolásokkal kapott relatív intenzitásait a 2. táblázat tartalmazza.

A diagram vonalak relatív intenzitásait megfigyelve látható, hogy a KL_2L_2 1S_0 vonal kivételével eredményeink nagyon jól egyeznek a közbenső csatolási modell alapján, szabad atomokra relativisztikus közelítésben számolt⁷¹, valamint a Kovalik et al. által mért eredményekkel⁴.

A nem-relativisztikus számolások^{72,73} esetében az egyezés valamivel rosszabb, míg a KL_3L_3 3P_0 vonal Went és Vos által meghatározott relatív intenzitása majdnem kétszer akkora, ami azt eredményezi, hogy a KL_3L_3 3P_2 csúcshoz viszonyított relatív intenzitása számottevően eltér a táblázat megfelelő sorában található többi értéktől.

Ez az intenzitásarány érzékeny a relativisztikus hatásokra. A relativisztikus számolások által megadott 3.8 érték összhangban van a jelen munkában megadott 4.1 (0.2), valamint a korábban publikált⁴ 3.6 értékkel, míg a nem-relativisztikus számolás által megadott 5.7 érték ezeknél számottevően nagyobb. A KL_2L_2 1S_0 vonal relatív intenzitása megfelelő egyezést mutat a Chen által relativisztikus közelítésben végzett atomi számolások eredményével⁷¹, figyelembe véve azt, hogy az intenzív 1D_2 vonal második veszteségi plazmon csúcsa átfed a széles és kevésbé intenzív KL_2L_2 1S_0 csúccsal, így a kvantitatív analízis során használt háttérkorrekciós eljárás hibájából származó bizonytalanság nagyobb, mint a többi diagram vonal esetében.

A korábban publikált kísérleti eredmények^{1,4} a KL_2L_2 1S_0 vonal esetében alacsonyabb relatív intenzitást adnak meg, valószínűleg azért, mert a

kiértékelés során az 1S_0 vonal intenzitásának egy részét az 1D_2 vonal energiaveszteségi spektrumához tartozónak tekintették.

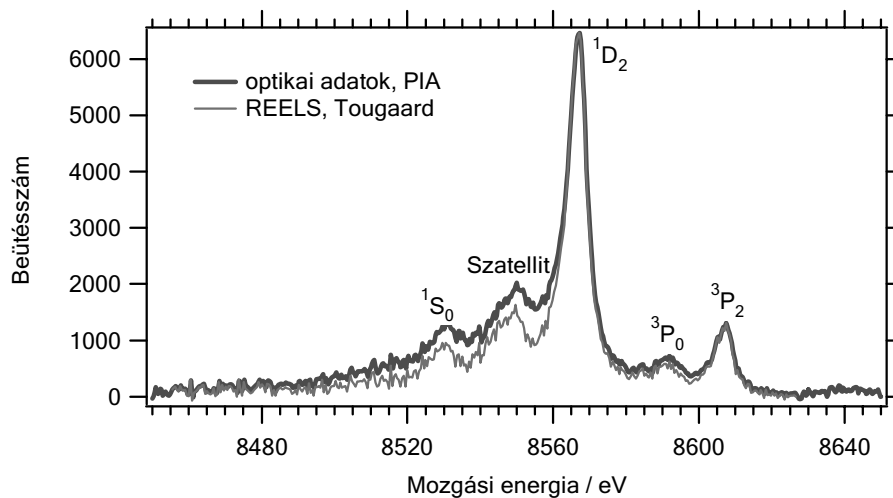
Nagyon nagy az eltérés ugyanakkor a jelen munkában publikált 11.0 és a Went és Vos⁹ által megadott 3 között. A KL_3L_3 3P_0 vonal intenzitásának túl, a KL_2L_2 1S_0 vonal intenzitásának alulbecslése egyaránt eredhet abból, hogy a háttérkorrekció során használt EELS mérésből meghatározott energiaveszteségi eloszlás a többszörös gerjesztési folyamatok járulékát is tartalmazza. A 3P_0 vonal nagyobb relatív intenzitásának oka lehet az, hogy a 3P_2 vonal intrinsic veszteségi plazmon csúcsa átfed a 3P_0 vonallal, s ezt a tényét a Went és Vos által alkalmazott kiértékelés nem veszi figyelembe.

A 3. táblázat a Ge $KL_{23}L_{23}$ Auger-vonalak jelen munkában megadott, a Went és Vos által korábban mért, valamint a Krause⁷⁴ által megadott félempirikus vonalszélességekből számolt félérték szélességeit (FWHM) mutatja.

Az Auger-vonalak szélessége azonban az átmenetben részt vevő héjak természetes energiaszélességeinek nem egyszerű összege, a mért Auger-vonalszélességek ennél az összegnél várhatóan nagyobbak lesznek, aminek egyik oka lehet pl. az elektronspektrométer véges energiafeloldása.

A két kísérleti munkából származó eredmények a KL_2L_2 1S_0 vonal kivételével jól egyeznek. Az egyezés a kísérleti eredmények és a félempirikus számolás eredményei között megfelelő. Az 1S_0 vonal esetében a jelen munkában megadott 6.4 eV sokkal jobban közelíti a félempirikus számolás eredményét, mint a Went és Vos által megadott 2 eV. Ez utóbbi ellentmond annak, hogy a KL_2L_2 átmenetben részt vevő K héj szélessége önmagában 1.96 eV⁷⁴. A problémák oka valószínűleg a korábban megtárgyalt háttérkorrekciós eljárás. Hasonló okokra vezethető vissza a két kísérleti munkában az energiaveszteségi plazmon csúcs energiaszélessége közötti különbség is.

A jelen munkában alkalmazott két rugalmatlan elektronszórás háttérkorrekciós eljárás (PIA és QUASES REELS) eredményei összhangban vannak. A különbség fő oka a tömbi gerjesztési folyamat hatásának eltávolítása során felhasznált energiaveszteségi eloszlások eltérő alakja. A szélesebb és – ha kis mértékben is, de a felületi gerjesztések hatását is tartalmazó – REELS mérésből származtatott energiaveszteségi eloszlás alkalmazása során jól láthatóan jobban csökken az 1D_2 csúcs alacsony energiájú oldalán az intenzitás, mint az optikai adatokból számolt energiaveszteségi eloszlás használata esetén. (4. ábra) Ez első sorban az intrinsic energiaveszteségi plazmon csúcs intenzitására van hatással. (2. táblázat)



4. ábra: Az optikai adatokból (vastag vonal) és a REELS mérésekből meghatározott (vékony vonal) veszteségi függvényekkel elvégzett háttérkorrekció eredménye⁶⁵

Új tudományos eredmények:

A jelen munkában vastag Ge film röntgen gerjesztésével keltett, jó energiafeloldással mért Ge $KL_{23}L_{23}$ Auger-spektrumokat vizsgáltam. Az erre a célra kifejlesztett kiértékelési eljárás – a korábbi munkákban alkalmazottakkal ellentétben – lehetőséget ad a különböző típusú energiavesztési folyamatok hatásainak elkülönítésére.

Meghatároztam a diagram Auger-átmenetek energiáit. Eredményeimet összehasonlítottam az irodalomban korábban közölt átmeneti energiákkal, melyeket vékony rétegen áthaladó elektronok által keltett, valamint radioaktív As mintában bekövetkező elektronbefogást követően mért Auger-spektrumok vizsgálatával kaptak. Az általam meghatározott, a $KL_{23}L_{23}$ 1D_2 csúcs energiájához viszonyított relatív átmeneti energiák általában jól egyeznek a korábbi kísérletek eredményeivel. A $KL_{23}L_{23}$ 1D_2 átmenet abszolút energiája hibahatáron belül egyezik a radioaktív mérések során kapott értékkel, ami azt jelenti, hogy a két esetben az Auger-folyamat kissé eltérő kezdeti állapota nem befolyásolja számottevően az átmenet energiáját.

Az 1D_2 csúcsot követő első, intenzív plazmon csúcs relatív energiája esetében az általam kapott eredmény körülbelül 4 eV-al nagyobb, mint a Went és Vos által kapott érték. Ennek egyik oka, hogy a mindössze 10 nm vastagságú minta KLL Auger-spektrumának elektron

energiaveszteségi tartományában erős a felületi gerjesztés hatása, amelynek elhanyagolása szisztematikus hibát okozott az általuk alkalmazott rugalmatlan elektronszórási háttérkorrekció során.

Meghatároztam a diagram Auger-vonalak, valamint a $KL_{23}L_{23}^1D_2$ csúcs közelében megjelenő szatellit relatív intenzitását a $KL_{23}L_{23}^1D_2$ vonaléhoz képest.

A kapott relatív intenzitásokat összehasonlítottam a korábban közölt kísérleti eredményekkel, amelyeket vékony rétegen áthaladó elektronok által keltett, valamint radioaktív As mintában bekövetkező elektronbefogást követően emittált Auger-elektronok spektrumának vizsgálatával kaptak, továbbá korábbi elméleti számítások eredményeivel.

Eredményeim jól egyeznek a radioaktív mintán történt mérésekével, de jelentős az eltérés az 1S_0 , valamint a 3P_0 diagram vonalak relatív intenzitásait illetően a korábbi, vékony réteg mintát alkalmazó mérés eredményeitől.

Az 1S_0 vonal esetében az eltérés egyik oka a korábbi munkában alkalmazott háttérkorrekciós eljárás pontatlansága a vékony minta esetén nem elhanyagolható felületi gerjesztések hatása miatt. A másik, a 3P_0 vonal esetében pedig az elsődleges ok az intenzív 1D_2 illetve 3P_2 diagram átmenetektől származó elektronoknak az Auger-átmenet során létrejövő két végállapotú vakancia megjelenésének hatására bekövetkező energiavesztesége.

Az általam meghatározott relatív intenzitások jó egyezést mutatnak a Ge atomok esetében az impulzusmomentumok közbenső csatolási módját feltételező, a relativisztikus hatásokat is figyelembe vevő korábbi számítások eredményeivel.

A Ge KLL Auger-spektrumok mérésében nem vettem részt, a kiértékelési eljárás kifejlesztése és programozása az én munkám. A kapott eredményeket a [65] hivatkozásban publikáltuk.

5. Ni KLM Auger-spektrumok kísérleti vizsgálata

5.1. Bevezetés, előzmények

Az átmeneti fémek KLM Auger-spektrumaival kevés kísérleti munka foglalkozik. Ennek oka egyrészt a belső héj hatékony ionizációjához szükséges nagy gerjesztési energia, másrészt a nagy energiájú KLM Auger-elektronok precíz analízisének nehézségei. E spektrumok tanulmányozása révén ugyanakkor lehetőség nyílik a megfigyelt energia-eloszlást kialakító fizikai jelenségek jobb megértésére. Ilyen például az Auger-átmenet végállapotában megjelenő két vakancia közötti kölcsönhatás, melynek figyelembe vételére és az Auger-átmenet energiájának meghatározására az impulzusmomentumok csatolását különböző módon számító modelleket használnak. További fontos jelenség az atommag töltésének leárnyékolása a belső héj elektronjai által, továbbá a fém vezetési és valencia elektronjainak válasza, átrendeződése az Auger-átmenet során megjelenő két vakancia hatására. Amíg a szabadelektron-gáz modellel leírható elektronszerkezetű fémek esetén az energiaveszteségi spektrum jól elkülönülő veszteségi csúcsokat mutat, addig az átmeneti fémek energiaveszteségi struktúrája széles és jellegtelen. Az éles veszteségi csúcsok hiánya ellenére az energiaveszteség figyelembe vételének módja a kvantitatív analízis fontos kérdése, mely jelentősen befolyásolhatja pl. az Auger-diagram vonalak mért relatív intenzitásait.

A spektrumokban megjelenhet a belsőhéj ionizációt kísérő gerjesztési folyamatok (shake up, shake off)⁷⁵ valamint az ionizációt követő Auger-átmenet révén bekövetkező relaxációval konkurráló, és a vizsgált rendszám-tartományban gyorsan növekvő valószínűséggel, a nagyobb vastagságú mintában keletkezett karakterisztikus röntgen sugárzás által keltett fotoelektronok hatása, ahogyan ezt a KLL Auger-spektrumok kísérleti vizsgálata során már kimutatták⁷⁶.

Asaad és Burhop⁷² korai munkájában az impulzusmomentumok közbenső csatolásán alapuló, a relativisztikus hatásokat figyelmen kívül hagyó elméleti számítások eredményeit hasonlította össze a $Z=23-68$ közötti rendszámú elemek akkoriban rendelkezésre álló mért KLM és KLL Auger-spektrumaival. A KLM spektrumok esetében jelentős eltérések voltak a számítások és mérések eredményei között.

A 23 és 26 közötti rendszámú átmeneti fémek (a vanádiumtól a vasig) radioaktív mintából keltett KLM Auger-spektrumainak vizsgálatai

mellett^{5,6,7,8}, Némethy és társai nagy energiájú röntgen-gerjesztést használva vizsgálták – nagyobb energiafelbontással - ugyanezen elemek KLM spektrumait³.

A jelen munka a korábban még nem mért Ni KLM Auger-spektrum elemzésével foglalkozik. A K-héj gerjesztésére nagy energiájú szinkrotron sugárzást használtunk. Az eredmények – a KLM Auger-diagram átmeneteknek a legintenzívebb $KL_2M_{23} \ ^1D_2$ csúcshoz viszonyított relatív energiái, intenzitásai, valamint a $KL_2M_{23} \ ^1D_2$ csúcs abszolút energiája – a rendelkezésre álló elméleti számítások eredményeivel, valamint a 23-26 közötti rendszámú átmeneti fémekre vonatkozó korábbi kísérleti adatokkal kerültek összehasonlításra. A mérési eredmények kiértékelése a minta anyagában bekövetkezett többszörös rugalmatlan és rugalmas elektronszórás, valamint az Auger-átmenet során létrejövő vakanciák által okozott elektron energiavesztések figyelembe vételével történt. A nagy energiafelbontású és jó statisztikájú mérési adatok lehetővé teszik a megfigyelt energiaeloszlás alakját szintén meghatározó shake folyamatok, valamint a vastag minta belsejében az ionizációt követő karakterisztikus röntgen sugárzás által keltett fotoelektron-vonalak vizsgálatát.

5.2. Mérés és kiértékelés

A vizsgált minta 2 μm vastag polikristályos Ni fólia volt, a felület in situ tisztítása ionbombázással történt. A mérés a HASYLAB-ban zajlott (Németország, Hamburg) változtatható energiájú, monokromatizált szinkrotron sugárzás felhasználásával a DORIS tárológyűrű BW2 nyalábszarnájánál⁷⁷. Az energia analizátor 150 eV állandó átmenő energiával dolgozott, a műszeres energiafelbontás körülbelül 0.3 eV volt. Az energia kalibráció a Ni KLM Auger-elektronok kinetikus energiájának megfelelő tartományban az Au 4f és Ni 2p fotoelektron vonalak segítségével történt, melyek keltésére a mintára kapcsolt 2900 eV gyorsító feszültség alkalmazása mellett 4700 eV-os fotonok szolgáltak. A mérés során a gerjesztő 9200 eV energiájú fotonok a felülettel 45 fokos szöget bezárva léptek a mintába, a detektált elektronok haladási iránya a minta felületére merőleges volt. Az alkalmazott gerjesztési energia kiválasztásakor a KLM Auger-csúcsok és a Ni fotoelektron csúcsok átlapolásának csökkentése volt a cél.

A mért spektrumból először a kiválasztott mérési tartományba esőknél magasabb kinetikus energiájú elektronok mintán belüli szóródásából adódó

rugalmatlan szórás háttér-járulékát távolítottam el. Ezek az elektronok elsősorban a 2s héj fotoionizációja során emittált fotoelektronok, hatásukat lineáris háttérkomponens kivonásával vettem figyelembe.

A lineáris háttér eltávolítása után az elektrontranszport során az anyag belsejében rugalmatlanul szóródott elektronok járulékát távolítottam el, figyelembe véve a rugalmas szórás hatását is a korábban közölt iterációs eljárással (2.3. A rugalmatlan folyamatok hatásainak korrekciója).

Az ehhez szükséges tömbi energiaveszteségi eloszlást a szakirodalomban közölt, kísérletileg meghatározott optikai adatokból számoltam ki ugyanúgy, mint a germánium veszteségi függvényét (3.1.) míg a tömbi veszteség parciális intenzitásait az általam írt és a megfelelő fejezetben részletesen ismertetett Monte Carlo szimuláció segítségével kaptam meg (3.2.). A szimuláció során az Auger-elektronokat 0-200 nm mélyről, egyenlő valószínűséggel indítottam. A körülbelül 7400 eV kinetikus energiájú elektronok esetében a rugalmas elektronszórás közepes szabad úthosszra 4,2 nm, a rugalmatlan szórás közepes szabad úthosszára 8,2 nm értéket⁶² használtam. A rugalmas szórás során az irányváltozás kisorsolására a rugalmas szórás szórás szög szerint differenciális hatáskeresztmetszetét a NIST megfelelő adatbázisából⁷⁸ vettem.

A felület hatását egyszerűsített modellel vettem figyelembe.

A szakirodalomban közölt anyagi paraméter⁵² felhasználásával, a módosított Oswald formula⁵³ segítségével kaptam meg a felületi gerjesztési paramétert (SEP). A felületi parciális intenzitásokat olyan Poisson eloszlásúnak tekintettem, melynek paramétere a SEP.

Ez a közelítés lényegében azt feltételezi, hogy a felületi réteget, ahol a felületi plazmonok keltésének valószínűsége nagy, az elektronok egyenes pályán haladva szelik át, a detektálás irányának megfelelő szögben. A Ni KLL Auger-spektrumát alkotó több mint 8 keV-es elektronok esetében ez a feltevés ésszerű.

A felületközeleli plazmonkeltés során az elektron által elvesztett energia eloszlását az optikai adatokból határoztam meg⁷⁹. Elhanyagoltam azokat a plazmonokat, amelyeket az elektron az anyagból való kilépés után kelt, amíg a vákuumban, a felület közelében halad. Ez a közelítés jónak tekinthető a felületre merőleges detektálási irány és a detektált elektronok nagy kinetikus energiája, valamint a minta vastagsága miatt. Ugyanezen okokból a felület hatása a spektrumokban éppen észrevehető és a felület figyelembe vételére használt modell megválasztása csak kevésbé befolyásolja a mérési eredményeket.

A rugalmatlan elektronszórás háttér-korrekciónak elvégzése után a spektrumban található csúcsok továbbra is erős aszimmetriát mutatnak.

Ezt a spektrumot olyan modell csúcsokkal illesztettem meg, amelyek két komponenset tartalmaztak.

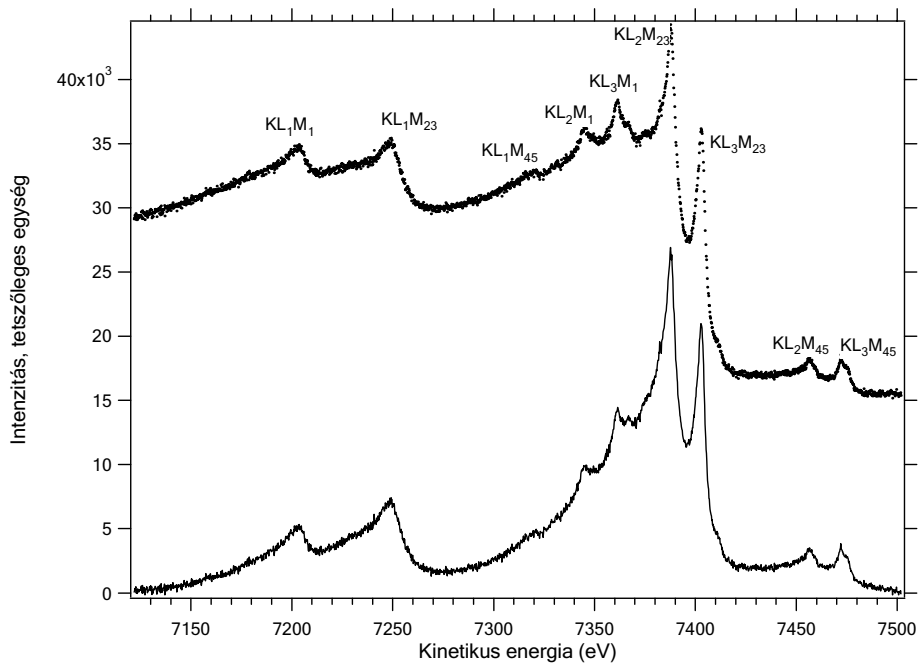
A csúcsok alakját a látható aszimmetria és a természetes kiszélesedés Lorentz profilja miatt aszimmetrikus Lorentz -nek feltételeztem. Ez megfelelő közelítésnek bizonyult, a viszonylag széles Auger-vonalak esetében a spektrométer kb 0.5 eV széles aszimmetrikus Gauss alakú válaszfüggvényének hatása elhanyagolható volt.

A csúcsok erős torzulását okozó veszteségi részt szintén aszimmetrikus Lorentz alakúnak tételeztem fel, a szabadelektron-gáz-moddal jól leírható fémek XPS spektrumának analizálásában korábban alkalmazott³⁶ közelítést (a veszteségi csúcs és a fotoelektron csúcs alakja egyaránt Lorentz-eloszlást követ) általánosítva. Ennek a második komponensnek a rugalmas csúcshoz viszonyított relatív intenzitása, relatív energiája, valamint relatív félérték szélessége minden csúcs esetében közös illesztési paraméter volt.

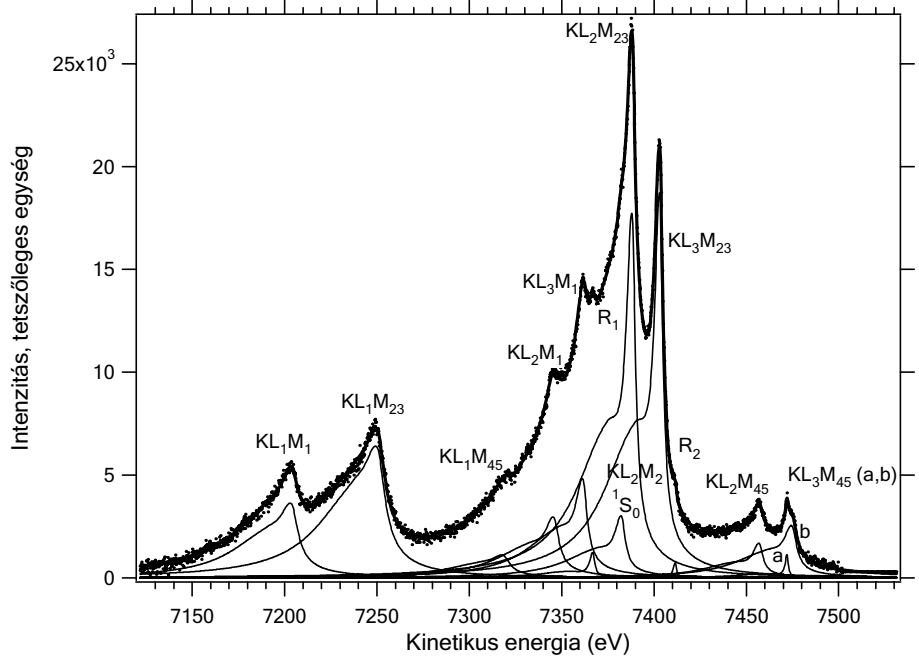
A mérési eredmények után közölt hibák a standard deviáció becslései. A relatív energiák bizonytalansága az energia-analizátor felbontásából (kb. 0.3 eV) a mérés során alkalmazott energia-lépésközből (0.3 eV), valamint különösen a kis intenzitású, széles, egymást átlapoló csúcsok esetében az illesztés bizonytalanságából fakad. Az alkalmazott háttérkorrekciós eljárás és az intrinsic veszteségi struktúra alakjára a kiértékelés során tett feltevés által a spektrumvonalak relatív intenzitás értékeiben okozott hiba becslésünk szerint körülbelül átlagosan 15%, az egymáshoz közeli csúcsok esetében ennél valamivel nagyobb is lehet.

5.3. A kapott eredmények értékelése

Az 1. ábra mért és a háttérkorrigált spektrumokat, a 2., ábra a háttérkorrigált spektrum kiértékelését, az illesztés végeredményét mutatja.



1. ábra: A nikkel mért KLM Auger-spektruma (fent) és a rugalmatlan elektronszórási háttérkorrekció utáni spektrum (lent)⁸⁰.



2. ábra: A háttérkorrigált spektrum (pontok) az illesztett komponensek és az illesztés eredménye (folytonos vonal)⁸⁰.

A KLM Auger-diagram vonalak azonosítása

A korábbi kísérleti munkákban az átmeneti fémek KLM Auger-spektrumainak illesztése során kilenc csúcst használtak^{3,5,6,7,8}. Ezek a csúcsok az impulzusmomentumok közbenső csatolását feltételező modell szerint a KLM spektrumot alkotó 36 vonalat reprezentálják, sok fel nem bontott komponens tartalmazva⁸. Az ezekben a munkákban azonosított kilenc csúcs energiája általában jól egyezett a modell által jósolt legnagyobb intenzitású vonalak energiájával.

Ahogy a 2. ábrán látható, a nagyobb energiafelbontásnak és a jó gyűjtési statisztikának köszönhetően a Ni KLM Auger-spektrumának illesztése során 13 csúcs használata vált szükségessé.

A komponensek azonosítása során a KLM Auger-spektrumok vonalainak energiáit és intenzitásait megadó elméleti számításokra támaszkodtunk. Asaad és Burhop a közbenső csatolási modellen alapuló, a relativisztikus hatásokat figyelmen kívül hagyó számításokkal határozta meg a KLL és KLM Auger-spektrumok vonalainak energiáit és relatív intenzitásait⁷². Larkins az Auger-átmenetek energiáit határozta meg a közbenső csatolási modellre alapuló félempirikus számítással, relativisztikus közelítésben⁷⁰. Relatív Auger-átmeneti valószínűségekre vonatkozó relativisztikus számításokat végeztek Chen és munkatársai az impulzusmomentumok j_j csatolását⁸¹, Babenkov és munkatársai pedig az impulzusmomentumok közbenső csatolását feltételezve⁸². Az említett elméleti számítások – Larkins számításai kivételével - szabad atomokra vonatkoznak. Larkins szilárd minta esetén alkalmazandó korrekciós tagot is megad.

A spektrumban jól látható a korábbi munkákban azonosított kilenc csúcs. A legintenzívebb vonalak esetében ezek megfeleltethetők a közbenső csatolási modell által leírt intenzív komponenseknek (lásd 1. táblázat, $KL_1M_1\ ^1S_0$, $KL_1M_{23}\ ^1P_1$, $KL_2M_1\ ^1P_1$, $KL_3M_1\ ^1P_1$, $L_2M_{23}\ ^1D_2$, $L_3M_{23}\ ^3P_2$)

A KL_1M_{23} és KL_2M_1 csoport közötti csúcs megfeleltethető a KL_1M_{45} , a KL_3M_{23} csoport utáni csúcsok a KL_2M_{45} , KL_3M_{45} átmenetekhez tartozó vonalak csoportjainak.

A KL_3M_{45} csoport esetében a Ni spektrum kiértékelése során a közbenső csatolási modell által ebben a csoportban jósolt 8 komponens illesztéséhez két csúcs (a és b jelű) feltételezésére volt szükséges. A mért komponensek energiaszeparációja összhangban van az elmélettel⁷² (1. táblázat).

A KL_2M_{23} csoportban a legintenzívebb $KL_2M_3\ ^1D_2$ komponens alacsony energiájú oldalán a Ni spektrumok kiértékelése során megjelent komponens a közbenső csatolási modell által leírt kisebb intenzitású $KL_2M_2\ ^1S_0$ vonalnak

feleltethető meg. A mérés során kapott relatív energiája és intenzitása megfelelő összhangban van az elméleti számolásokkal (1. táblázat).

A K héjon keltett vakancia L héjról való betöltődése során az Auger-elektronok emissziója mellett karakterisztikus röntgensugárzás kibocsátása is végbe mehet, melynek valószínűsége a 3d átmeneti fémek tartományában a rendszám növekedtével erősen növekszik.⁸³

A vastag minta belsejéből származó karakterisztikus röntgensugárzás által keltett fotoelektronok megjelenhetnek a spektrumban. Az L_3M_1 és L_3M_{23} csoportokban látható kis intenzitású szatellitek (2. ábra, R_1 , R_2) a Ni $K\alpha_1$ karakterisztikus röntgensugárzás által keltett 3s illetve 3p fotoelektronoktól származnak (1b táblázat).

1b táblázat: Az R_1 és R_2 vonalak abszolút energiája és relatív intenzitásai. Az elméleti értékek meghatározása a [84,85,86] hivatkozások alapján történt.

Csúcsok	Mérés/eV	Elmélet	
R_1	7366.8 (0.5)	7367.35 (3s)	
R_2	7411.5 (0.5)	7411.95 (3p _{1/2})	7410,15 (3p _{3/2})
Int. R_1/R_2	2.6 (1)	1.4	

1. táblázat: Relatív Ni KLM Auger-átmeneti energiák (eV). A KLM vonalak jelölése után zárójelben a vonalak nem relativisztikus közelítésben számolt⁷² relatív intenzitása (%) áll.

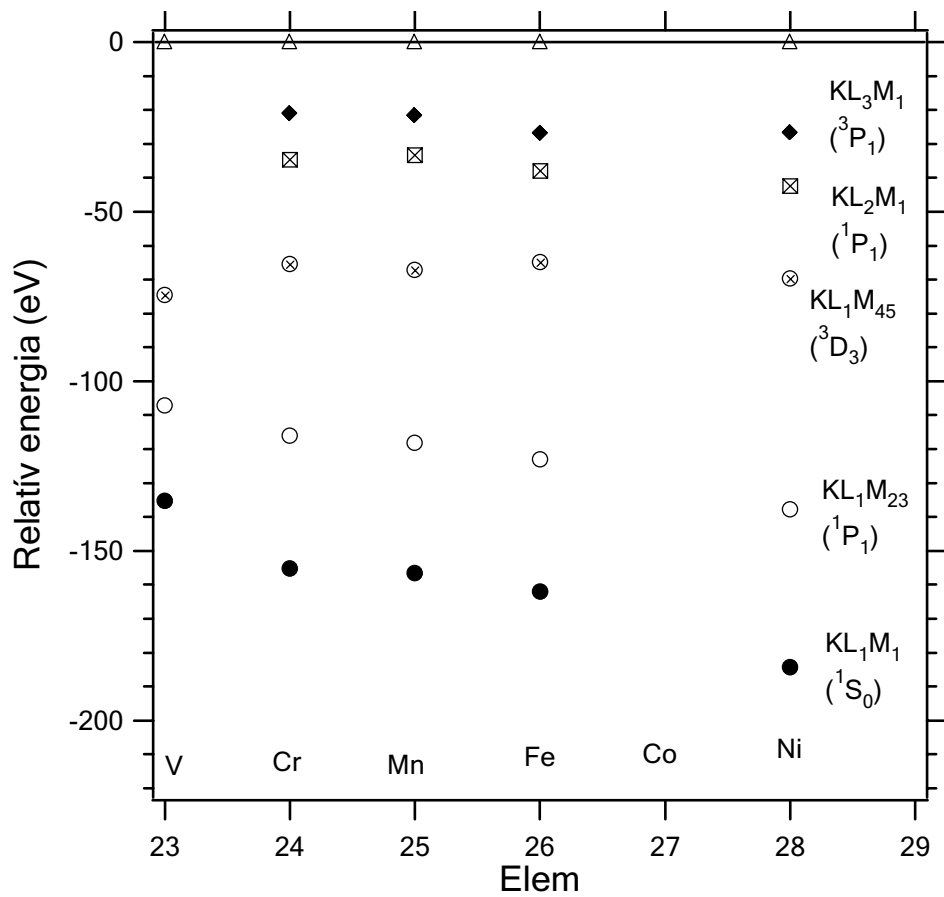
KLM vonalak	Elmélet [70]	Saját mérés	
L ₁ M ₁	¹ S ₀ (18.4)	182.80	-184.4 (1)^c
	³ S ₁ (0.1)	177.10	
L ₁ M ₃	³ P ₂ (2.9)	134.20	-137.9 (1)
	³ P ₁ (4.9)	134.20	
L ₁ M ₂	³ P ₀ (0.6)	134.20	-137.9 (1)
	¹ P ₁ (18.6)	133.80	
L ₁ M ₄	¹ D ₂ (0.0)	-62.80	-69.77 (2)
	³ D ₁ (0.06)	-61.30	
L ₁ M ₅	³ D ₃ (0.12)	-61.30	-69.77 (2)
	³ D ₂ (0.06)	-61.30	
L ₂ M ₁	¹ P ₁ (14.2)	-44.10	-42.37 (1.5)
	³ P ₀ (0.5)	-43.20	
L ₃ M ₁	³ P ₁ (11.0)	-27.50	-26.6 (0.5)
	³ P ₂ (2.4)	-26.00	
L ₂ M ₂	¹ S ₀ (7.9)	-3.50	-5.77 (2)
L ₂ M ₃	¹ D ₂ (100)	0.00	0
L ₂ M ₂	³ P ₁ (0.00)	0.90	
L ₂ M ₃	³ D ₁ (0.1)	3.60	15.0 (0.4)
L ₃ M ₃	³ P ₀ (2.5)	12.70	
L ₃ M ₂	³ P ₂ (24.1)	15.60	15.0 (0.4)
	³ S ₁ (0.1)	18.10	
L ₃ M ₃	³ D ₂ (1.6)	18.40	15.0 (0.4)
	³ D ₃ (0.1)	20.60	
L ₂ M ₄	¹ P ₁ (0.0)	21.00	68.83 (1)
	³ D ₁	73.50	
L ₂ M ₅	³ F ₃	74.00	68.83 (1)
L ₂ M ₄	³ P ₂	74.30	
L ₂ M ₅	³ F ₂	75.40	83.9 (1)
L ₃ M ₄	¹ P ₁	90.00	
	¹ F ₃	90.40	
L ₃ M ₅	³ P ₀	90.90	83.9 (1)
	³ P ₁	91.20	
L ₃ M ₄	³ D ₂	91.50	86.5 (1)
	³ D ₃	92.10	
L ₃ M ₅	³ F ₄	92.60	86.5 (1)
	¹ D ₂	92.70	
L ₂ M ₂₃	¹ D ₂	77378.4	7388.1 (0.4)

A nagy intenzitású vonalak esetében (L_1M_1 , L_1M_{23} , L_2M_1 , L_3M_1 , L_3M_2 3P_2) a legintenzívebb KL_2M_2 1D_2 vonal energiájához képest mért relatív energiák jól egyeznek a közbelső csatolási modell alapján végzett relativisztikus számolásokkal⁷⁰. A kisebb intenzitású KL_2M_2 1S_0 vonal esetében az egyezés megfelelő. A legkisebb intenzitású, a betöltetlen M_{45} alhéjakat tartalmazó átmeneteknek megfelelő Auger-vonalak esetében a mért értékek körülbelül 7 eV-al alacsonyabbak, mint az elméleti számítások eredményei (1. táblázat).

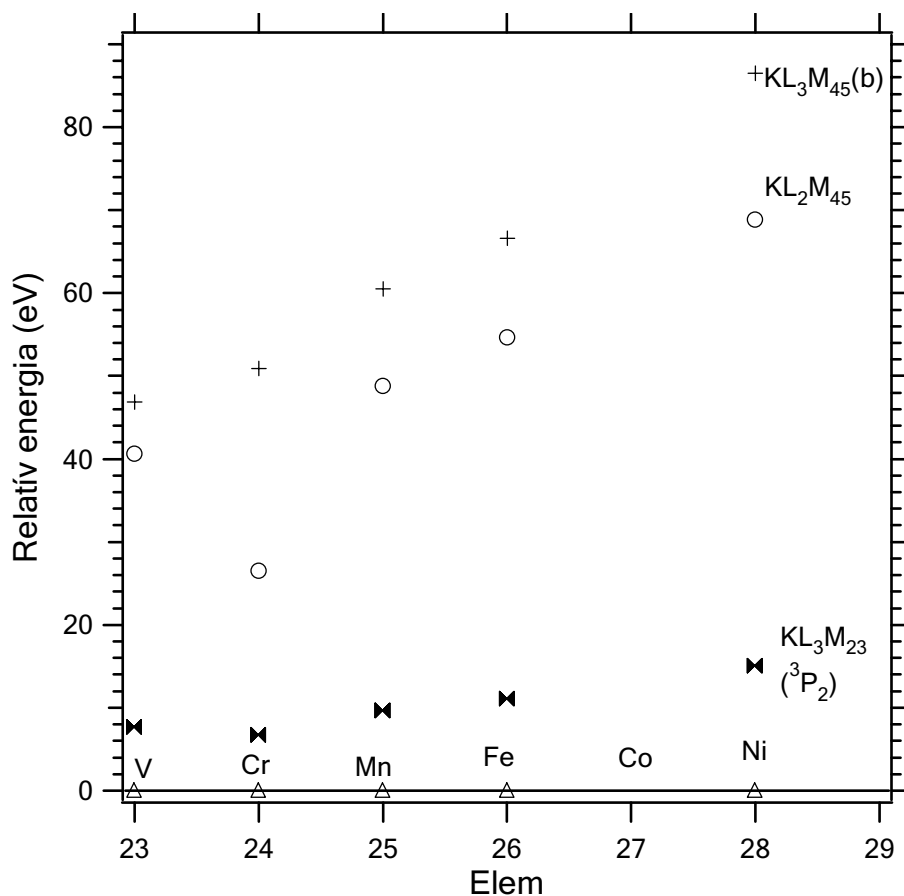
A Ni KLM Auger-diagram vonalaknak a jelen munkában meghatározott relatív átmeneti energiái követik a kisebb rendszámú átmeneti fémek KLM Auger-vonalainak korábban mért relatív energiáiban megfigyelhető, a rendszámmal növekvő magtöltéssel magyarázható trendet, a vonalak növekvő energiaszeparációját (2. táblázat, 3a és 3b ábra).

2. táblázat: Az átmeneti fémek KLM Auger-vonalainak relatív energiái a legnagyobb intenzitású KL_2M_{23} 1D_2 vonal energiájához képest. A korábban mért V,Cr,Mn,Fe adatok a [3], illetve a (k) jelölés esetén a [8] munkából származnak.

Csúcs	^{23}V	^{24}Cr	^{25}Mn	^{26}Fe	^{28}Ni
KL_1M_1 (1S_0)	-135.2 (0.5)	-155.3 (2.1)	-156.6 (0.8)	-165.0(k) (9)	-184.4 (1)
KL_1M_{23} (1P_1)	-107.1 (0.5)	-116.1 (1.0)	-118.3 (1.3)	-123.5(k) (8)	-137.9 (1)
KL_1M_{45} (3D_3)	-74.7 (0.5)	-65.5 (4.0)	-67.2 (1.4)	-63.5(k) (12)	-69.8 (2)
KL_2M_1 (1P_1)	-	-34.7 (3.0)	-33.3 (1.1)	-38.0 (0.2)	-42.4 (1.5)
KL_3M_1 (3P_1)	-	-21.1 (1.0)	-21.7 (0.8)	-27 (1.0)	-26.7 (0.5)
KL_2M_{23} (1D_2)	0	0	0	0	0
KL_3M_{23} (3P_2)	7.6 (0.2)	6.7 (1.0)	9.6 (0.7)	11.0 (0.7)	15.0 (0.4)
KL_2M_{45} (3F_3)	40.6 (0.4)	26.5 (3.0)	48.8 (0.9)	54.6 (0.5)	68.8 (1)
KL_3M_{45} (3P_1)	46.9 (0.5)	50.9 (1.0)	60.5 (0.9)	66.6 (0.5)	86.5 (1)



3a ábra: Az átmeneti fémek KLM Auger-diagram vonalainak mért relatív átmeneti energiái⁸⁰



3b ábra: Az átmeneti fémek KLM Auger-diagram vonalainak mért relatív energiái⁸⁰

A $KL_2M_2 \ ^1D_2$ vonal abszolút energiájára a jelen munkában kapott 6388 eV(+0.3eV) körülbelül 10 eV-al nagyobb, mint az elméleti számítás eredménye⁷⁰. Ez az eltérés a fém állapotú nikkelt vezető elektronjainak árnyékoló hatásával is magyarázható, amely révén az Auger-elektron kevésbé érzi az Auger-átmenet végállapotában jelen levő vakanciák hatását³.

Relatív intenzitások

A Ni KLM Auger-vonalak különböző közelítésekben (relativisztikus – nem relativisztikus, jj-csatolási modell – közbenső csatolási modell) számolt relatív intenzitásai jelentősen eltérnek egymástól. A mért értékek a közbenső csatolási modellel számolt relativisztikus számolásokkal egyeznek jól (3.

táblázat), ami azt mutatja, hogy a KLM spektrumok értelmezése során figyelembe kell venni a relativisztikus hatásokat, valamint a spin-pálya kölcsönhatás mellett az Auger-átmenet végállapotában az egyes elektronok egymással való Coulomb kölcsönhatásait.

3. táblázat: Ni KLM Auger-vonalak relatív intenzitásai a legnagyobb intenzitású KL_2M_{23} csoport intenzitásához képest (%). A kísérleti és az elméleti értékek összehasonlítása

Csúcs	Mérés	Közbenső csatolás, rel., [82]	JJ-csatolás rel., [81]	Közbenső csatolás, [72]
KL_1M_1	26 (4)	25	46	17
KL_1M_{23}	52 (8)	42	70	25
KL_1M_{45}	9 (1)		4	0.2
KL_2M_1	19 (3)	15	22	14
KL_3M_1	27.5 (4)	23	40	12
KL_2M_{23}	100 (15)	100	100	100
KL_3M_{23}	83 (12)	97	195	26
KL_2M_{45}	9 (1)		7	0
KL_3M_{45}	17 (3)		14	0

A korábban közölt, kisebb rendszámú átmeneti fémekre vonatkozó mérési eredmények észrevehető szórást mutatnak, esetenként jelentősek az eltérések a röntgen gerjesztésű mérések³ és a radioaktív mérések^{5,6,7,8} eredményei, valamint a mérési eredmények és az elméleti számítások eredményei között (4. táblázat).

4. táblázat: A 3d átmeneti fémek KLM Auger-vonalainak relatív intenzitásai a legnagyobb intenzitású KL₂M₂₃ csoport intenzitásához képest (%). Az elméleti eredmények relativisztikus közelítésben az impulzuszórák közbelső csatolási modellje alapján végzett[82], ilyen eredmények hiányában pedig - (jj) jelölés esetén - a jj-csatolás szerint végzett[81] számítások eredményei. A korábban mért V,Cr,Mn,Fe adatok a [3], illetve a (k) jelölés esetén a [8] hivatkozásból származnak.

Csúcs	Elm. Z=20 [82]	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	Elm. Z=25 [82]	²⁶ Fe	²⁸ Ni	Elm. Z=30 [82]
KL ₁ M ₁	20	11.0 (1.4)	58.8 (7.5)	23.7 (2.0)	24	27(k) (1)	26 (4)	27
KL ₁ M ₂₃	30	17.1 (6.5)	38.1 (4.2)	33.3 (1.5)	38	42(k) (2)	52 (8)	44
KL ₁ M ₄₅	0(jj)	2.7 (0.5)	6.7 (1.5)	5.3 (1.1)	1.4(jj)	4(k) (1)	9 (1)	4(jj)
KL ₂ M ₁	14	5.2(k) (0.3)	15.0 (1.6)	4.7 (1.7)	14	4.4 (0.4)	19 (3)	15
KL ₃ M ₁	15	36.4 (0.8)	47.2 (5.5)	25.8 (1.6)	21	16.4 (0.8)	27.5 (4)	25
KL ₂ M ₂₃	100	100	100	100	100	100	100	100
KL ₃ M ₂₃	38	8.9 (1.9)	46.1 (6.7)	31.3 (2.4)	83	54.6 (3.6)	84 (12)	108
KL ₂ M ₄₅	0(jj)	2.5 (0.2)	8.3 (1.5)	4.9 (0.9)	2.6(jj)	4.2 (0.6)	9 (1)	7(jj)
KL ₃ M ₄₅	0(jj)	3.1 (0.2)	9.0 (1.1)	5.9 (0.9)	8.4(jj)	5.7 (2.8)	17 (3)	14(jj)

Az eltérések egyik lehetséges oka az lehet, hogy a röntgengerjesztésű spektrumok esetén a relatív intenzitások erősen (az eltérés a 15%-ot is meghaladhatja) függhetnek az alkalmazott háttérkorrekciós módszertől és az intrinsic veszteségek figyelembevételének módjától⁶⁵.

A kvantitatív analízis során gyakran használt közelítés, hogy a foto- vagy Auger-elektron által a vezetési és valencia elektronok kollektív gerjesztése során elvesztett energia eloszlását az intrinsic jellegű folyamat esetén is az extrinsic folyamatra meghatározott energiavesztési eloszlással veszik figyelembe²¹.

E szerint a közelítés szerint a nikkell esetében széles és jellegtelen intrinsic veszteségi spektrum látszana az Auger-átmeneteknek megfelelő csúcsok alacsony energiájú oldalán, amelynek maximuma körülbelül 20 eV energiátávolságra található a hozzá tartozó Auger-diagram vonal energiájától.

A jelen kiértékelés során kapott összetett csúcsok alakja egy másik, erőteljesebb intrinsic folyamat hatását is mutatja, mely esetben a veszteségi spektrum maximumának a diagram vonaltól való szeparációja lényegesen kisebb, nagyjából 10 eV.

A Cu és Ni KLL Auger-spektrumok korábbi vizsgálata során kimutatták⁸⁷, hogy a spektrumban található egyik csúcs a K héj gerjesztését kísérő kezdeti állapotú shake up folyamat eredménye. A shake folyamat relatív intenzitását 40%-nak, az Auger-csúcstól való szeparációját a Ni esetében 6.9 eV-nak mérték, míg ugyanezt az értéket az alkalmazott elméleti modellek, a delokalizált elektronok árnyékoló hatásának figyelembe vételétől függően 13 és 6 eV közé teszik.

A jelen munkában megfigyelt intrinsic veszteségi struktúra kielégítően értelmezhető egy hasonló intenzitású és energia szeparációjú shake folyamat feltételezésével.

Vonalszélességek

A Ni KLM Auger-vonalak mérésel meghatározott természetes energiaszélességét az illesztés során használt összetett csúcsok nagy energiájú komponensének nagy energiájú oldalán mért félszélesség kétszerese adja. Az egyszerű becslés szerint az Auger-vonalak energiaszélessége az átmenetben részt vevő alhéjak természetes vonalszélességeinek⁸⁸ összege. Az egyezés az elméleti becslés és a mért értékek között jó, a KL_1M_{45} , KL_2M_{45} , KL_3M_{45} vonalak esetében a mért csúcsok nagyobb szélességét a fel nem bontott komponensek okozzák.

5. táblázat: A KLM Auger-vonalak mért és becsült energia-félérték szélességei. (FWHM/eV)

Csúcs	Mérés	Elméleti becslés [88]
$KL_1M_1 (^1S_0)$	10.8 (0.5)	10.1
KL_1M_{23}	9.4 (0.5)	9.1
KL_1M_{45}	8.4 (0.5)	7.8
KL_2M_1	6.4 (0.3)	4.7
KL_3M_1	5.4 (0.3)	4.2
$KL_2M_{23} (^1D_2)$	4.4 (0.2)	3.7
KL_3M_{23}	4 (0.2)	3.2
KL_2M_{45}	4.8 (0.2)	2.4
$KL_3M_{45}(a)$	1.6 (0.2)	1.9
$KL_3M_{45}(b)$	6 (0.4)	1.9

Új tudományos eredmények

A jelen munka a fém Ni KLM Auger-spektrumának első mérési eredményeit valamint ezek kiértékelését tartalmazza.

Meghatároztam a Ni KLM Auger-spektrumában azonosított diagram vonalaknak az 1D_2 vonal energiahelyzetéhez viszonyított relatív energiáit, s így a megfelelő relatív Ni KLM Auger-átmeneti energiákat. A kapott eredményeket a relativisztikus közelítésben végeztem, az impulzusmomentumok csatolását a közbenső csatolási modell alapján figyelembe vevő elméleti számítás eredményével összehasonlítva általában megfelelő egyezést találtam, az eltérés az M_{45} héjakat tartalmazó átmenetek esetén volt nagyobb.

A spektrum értelmezéséhez a kisebb rendszámú 3d átmeneti fémekre vonatkozó korábbi munkák során vizsgált spektrumokénál nagyobb energiafelbontás és jó gyűjtési statisztika miatt 9 vonal helyett 13 vonal feltételezésére volt szükség. Az új vonalak megjelenése a spektrumban részben a közbenső csatolási modell által jóolt multipllett felhasadással, részben a K héjon keltett kezdeti vakancia sugárzással történő elbomlásából

eredő karakterisztikus röntgenfotonok által keltett fotoelektronok hatásával magyarázható.

Meghatároztam a Ni KLM Auger-spektrumában megjelenő, diagram átmenetekhez tartozó vonalaknak a legintenzívebb, KL_2M_{23} vonaléhoz viszonyított relatív intenzitásait. Eredményeimet az impulzusmomentumok közbenső csatolását feltételező relativisztikus számítással összevetve megfelelő egyezést találtam még a KL_3M_{23} vonal esetében is. Az impulzusmomentumok jj csatolását feltételező modell e vonal esetében a mért érték közel kétszeresének megfelelő relatív intenzitást jósol. A Ni KLM Auger-vonalak mért relatív intenzitás értékei jól illeszkednek a kisebb rendszámú $3d$ átmeneti fémek esetében röntgengerjesztéssel keltett és radioaktív mintából emittált KLM Auger-spektrumok analízise során korábban kapott eredményekkel.

A méréseket szerzőtársaimmal együtt végeztem, a spektrumok kiértékelése teljes egészében az én munkám.

A kapott eredményeket a [80] hivatkozásban publikáltuk.

Összefoglalás

A foton-indukált elektronspektroszkópiai módszerek a felületkutatás számos területén alkalmazhatóak és jól használhatóak az anyag elektronszerkezetének tanulmányozására. A szélesebb körben elterjedt kis energiájú (0,5 keV-2 keV) röntgengerjesztést használó röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy) és röntgengerjesztésű Auger-elektron spektroszkópia (XAES, X-ray Auger Electron Spectroscopy) által vizsgált elektronok a felület közeli, néhány nanométer mélyen elhelyezkedő rétegekből származnak. A kísérleti technika fejlődése révén az utóbbi években lehetővé vált nagyobb gerjesztési energiák (2 keV-10 keV) használata, illetve a nagyobb kinetikus energiájú foto- és Auger-elektronok megfelelő pontosságú energiaanalízise, s ilyen módon az információs mélység jelentős megnövelése, sajnos csökkenő energiafelbontás mellett. Ennek következtében egyre elterjedtebbeké váltak a nagy energiájú elektronspektroszkópiai vizsgálatok, amelyek során a nagyobb rendszámú elemek belső héját kell ionizálni.

A nagy energiájú gerjesztést alkalmazó módszerek kiszélesítik az elektronspektroszkópia lehetőségeit. Használatuk során a felületi hatások szerepe csökken, az információs mélység 20-30 nm-re nő, amely lehetővé teszi mélyebben eltemetett rétegek roncsolásmentes vizsgálatát. A gyakorlati alkalmazás szempontjából fontos, hogy az Auger-átmenetekre vonatkozó pontos energia- és intenzitás adatok álljanak rendelkezésre. A felületanalitikai alkalmazások mellett a nagy energiájú elektronspektroszkópia megkívánja és elősegíti a spektrumok kialakításában részt vevő, a belső héj ionizációját követő fizikai folyamatok mélyebb megértését, lehetőséget nyújt az elméleti modellek érvényességének tanulmányozására.

A Ge felületi gerjesztési paraméterének meghatározása

Polikristályos germánium film felületéről visszaszórt 200 eV-5 keV energiájú elektronok 0.4-0.6 eV energiafelbontású elektron energiaveszteségi (REELS) spektrumait vizsgáltam. A detektált elektronok pályáját Monte Carlo szimulációval modelleztem, és a kapott ütközési statisztika felhasználásával eltávolítottam a mért spektrumokból az anyag belsejében lezajló többszörös rugalmas és rugalmatlan szórás hatását a Parciális Intenzitások Analízise módszerrel. A korrigált spektrumokból meghatároztam különböző primer elektron energiák esetén a felületi

gerjesztési paramétert. A SEP geometria és szögfüggését a módosított Oswald formulával közelítve germániumra meghatároztam a felületi gerjesztések erősségét jellemző, már csak a vizsgált minta anyagától függő paramétert, amelyet a későbbi Ge Auger-és Ge 2s fotoelektron spektrumok elemzése során használtam fel. Az által kapott anyagi paraméter értéke közel kétszerese a Werner által korábban közöltnek⁵⁴. Az eltérés fő oka az lehet, hogy a korábbi mérések kiértékelése során használt veszteségi függvényt csak a Palik által közölt⁴⁸ - éppen a plazmon energiája körüli tartományban hiányos – optikai adatok alapján határozták meg, szemben a jelen munkában használt pontosabb adatsorral. A különbség másik lehetséges oka, hogy a korábbi eljárás során a REELS spektrumok illesztésekor a parciális intenzitásokat független paraméterekként kezelték, míg a jelen munkában a REELS mérés alkalmával a parciális intenzitások a detektált elektronok pályájának Monte Carlo szimulációjával kerültek meghatározásra.

A Parciális Intenzitások Analízise módszer alkalmazása a különféle eredetű elektron-energia veszteségi folyamatok hatásainak eltávolítására

Szinkrotron sugárforrás szolgáltatva 4,6,8 keV energiájú fotonokkal gerjesztett Ge 2s fotoelektron spektrumokat vizsgáltam. A spektrumokból a Parciális Intenzitások Analízise módszerrel eltávolítottam az anyag belsejében illetve a felület közelében lezajló energiaveszteségi folyamatok (tömbi és felületi gerjesztések), valamint a fotoionizáció során a 2 s héjon hirtelen megjelenő vakancia hatását (belső, intrinsic gerjesztés). A megmaradó fotoelektron csúcs az elektron-lyuk párkeltés hatását tükröző aszimmetrikus Donijah-Sunjic alakot mutat.

A Ge KLL Auger-spektruma

A vizsgált problémák és alkalmazott módszerek

Polikristályos Ge filmből fékezési sugárzással gerjesztett 8.5 keV energiájú Ge KL₂₃L₂₃ Auger-elektronok spektrumait tanulmányoztam. A vizsgálat célja egyfelől a kvantitatív analízis során nyert energia és intenzitás adatok pontosítása az extrinsic és az intrinsic gerjesztési folyamatok hatásának precíz figyelembe vételével. Másrészt a röntgengerjesztésű, és a ⁷³As atommagokból elektronbefogás révén létre jövő ⁷³Ge atomok által emittált

Auger-spektrumok összehasonlítása lehetőséget ad az eltérő kezdeti állapotok szerepének vizsgálatára a tekintett Auger-folyamatok esetén.

A mintában bekövetkező rugalmatlan elektronszóródás hatását a Parciális Intenzitások Analízisével²³ és a Tougaard-féle háttérkorrekciós eljárással⁶⁸ is figyelembe vettem, míg az intrinsic gerjesztések hatásának leírására aszimmetrikus Lorentz alakú összetett csúcsokat alkalmaztam. Azonosítottam a $KL_{23}L_{23}$ Auger-diagram vonalakat, meghatároztam a tekintett vonalak relatív energiáit, intenzitásait, természetes energiaszélességeit, valamint a legintenzívebb vonal abszolút energiáját.

Eredmények

Az Auger-vonalak spektrumokból meghatározott relatív átmeneti energiái (diagram vonalak, 1. táblázat) jól egyeznek a korábban publikált kísérletek^{1,2,9} valamint elméleti számítások⁷⁰ eredményeivel. Az első energiavesztési plazmon csúcs relatív energiájában a jelen munkában, illetve a Went és Vos által korábban közölt eredmény közötti jelentős eltérés oka az ott használt, 10 nm vastagságú minta esetén számottevő hibát okozó háttérkorrekciós eljárás. A spektrum legintenzívebb 1D_2 vonalának jelen munka alapján javasolt - a korábbiaknál pontosabb - átmeneti energiája 8566.9(0.5) eV. Ez az érték hibahatáron belül megegyezik a Kovalik⁴ által, radioaktív minta felhasználásával mért értékkel. Az Auger-diagram vonalak jelen munkában közölt relatív intenzitásai (2. táblázat) és félérték szélességei (3. táblázat) jól egyeznek az impulzuszórák közbelső csatolását feltételező és relativisztikus számítások eredményeivel^{72,71}. Az KL_2L_2 1S_0 vonal korábbi munkákban^{1,4} közölt relatív intenzitása számottevően kisebb a jelen munkában közölnél. Ennek oka valószínűleg az, hogy a korábbi munkák során az 1D_2 vonal megillesztésére használt, a rugalmatlan szóródás becsült hatását is tartalmazó spektrumalak az 1S_0 vonal intenzitásának egy részét is tartalmazta. Went és Vos munkájában⁹ az 1S_0 vonal intenzitásának alul-, a 3P_0 vonal intenzitásának a túlbecslése valószínűleg a nem megfelelő módon alkalmazott háttérkorrekciós eljárásnak köszönhető, illetve annak, hogy csak az 1D_2 csúcs alacsony energiájú oldalán látható intenzív intrinsic energiavesztési plazmon csúcsot vették figyelembe a kvantitatív analízis során. Ez lehet az oka a KL_2L_2 1S_0 vonal félérték szélességében a jelen munkában és az ott közölt eredmények közötti jelentős eltérésnek is. A többi Auger-vonal jelen munkában közölt félérték szélességei összhangban vannak a korábbi kísérleti⁹ és félempirikus⁷⁴ számítási eredményekkel.

A Ni KLM Auger-spektruma

A vizsgált problémák és alkalmazott módszerek

9200 eV energiájú szinkrotron sugárzás felhasználásával elsőként mértem meg a polikristályos Ni KLM Auger-spektrumát. A mintában bekövetkező rugalmatlan szóródás hatását a Parciális Intenzitások Analízisével, az intrinsic gerjesztések hatását aszimmetrikus Lorentz alakú összetett csúcsok használatával vettem figyelembe. Azonosítottam a KLM Auger-diagram vonalakat, meghatároztam a tekintett vonalak relatív energiáit, intenzitásait, természetes vonalszélességeit, valamint a legintenzívebb vonal abszolút energiáját. Megmutattam, hogy a spektrum alakjának értelmezéséhez figyelembe kell venni a diagram vonalak multipllett felhasadását, valamint az Auger— átmenettel konkurráló, a minta belsejéből származó karakterisztikus röntgen-fotonok által keltett fotoelektronok hatását.

Eredmények

A korábbi munkákkal^{3,5,6,7,8} ellentétben a jó energiafelbontás miatt kilenc csúcs helyett 13 csúcsra volt szükség a spektrum alakjának értelmezéséhez. Az újabb csúcsok megjelenése részben az impulzusmomentumok közbenső csatolási modelljének segítségével, részben az Auger-folyamattal konkurráló karakterisztikus Ni $K\alpha_1$ röntgen sugárzás által keltett Ni 2s és 3p fotoelektronok spektrumban való megjelenésével magyarázható. A kiértékelés során meghatározott relatív Auger-átmeneti energiák általában jól egyeznek a közbenső csatolási modellen alapuló relativisztikus számolások eredményeivel⁷⁰ és követik a 23-26 rendszámú átmeneti fémek esetében korábban mért Auger-átmeneti energiáiban megfigyelhető trendet. A mért relatív intenzitások is a közbenső csatolási modellen alapuló relativisztikus számítások⁸² segítségével értelmezhetők. A mérés alapján meghatározott természetes vonalszélességek jól egyeznek az elméleti becslés eredményeivel.

Summary

Photon induced electron spectroscopy is a powerful tool for the investigation of the surface and interface layers and the electronic structure of matter. Electrons analyzed by the widely used methods (X-ray Photoelectron Spectroscopy, X-ray Auger Electron Spectroscopy) applying low energy (0,5 – 2 keV) photons for excitation of the spectra, are originated from the several nm thin surface region. Due to the latest developments in experimental technique, application of higher photon excitation energies (2 -10 keV) e.g. obtained at synchrotron radiation sources and the high energy resolution analysis of electrons with high kinetic energy has become available. As a consequence, an increasing number of experimental works using high energy photons for excitation of the core electrons of heavier elements are published.

By the help of these high energy methods the possibilities of electron spectroscopy becomes wider. Using them, the effect of the surface becomes less important, while the information depth increases up to 20-30 nm, which allows to investigate deeply buried layers in a non-destructive way, unfortunately with decreasing energy resolution.

For the practical use in surface and interface analysis, high energy electron spectroscopic methods need accurate data sets of Auger transition energies and relative intensities. These methods require and support the understanding of the underlying physical processes, concerned with the ionization of the core shells, and give a unique possibility to verify the applicability of the quantum mechanical models for describing the Auger and photoelectron emission process from solids.

Surface excitation parameter of Ge

Reflection electron energy loss spectra (REELS) were investigated for 200 eV-5 keV electrons backscattered from Ge surfaces. Effects of multiple bulk elastic and inelastic scattering was eliminated from the measured spectra using precise collision statistics calculated with the Monte Carlo simulation of the respected electron trajectories. The total surface excitation probability (SEP) of solid Ge was derived. A material parameter was derived from the measurements that describes the dependence of the average number of surface excitations experienced in a single surface crossing on the electron energy and direction of the surface crossing by using the modified formulae

of Oswald⁵³. This parameter were used in further evaluation of measured Ge photoelectron and Auger spectra. This parameter was found to be about two times higher, than in the previous work by Werner et al⁵⁴. The deviation is partly due to the more precise set of optical data used for computation of dielectric function, and the usage of realistic collision statistics for bulk inelastic scattering as a result of Monte Carlo simulation instead of treating the partial intensities as free parameters during the fitting of REELS spectra.

Illustration of the deconvolution of effects of electron energy loss processes from photoelectron spectra using the Partial Intensity Analysis method

2s photoelectron spectra of polycrystalline Ge film excited with high energy synchrotron radiation were studied. Effects of the multiple bulk inelastic and elastic scattering, multiple inelastic scatterings near the surface and intrinsic collective excitation of the valence electrons due to the appearance of the inner shell vacancy were eliminated from the measured spectrum using the Partial Intensity Analysis method. The asymmetry of the remained peak is similar to Donijah-Sunjic line-shape and attributable to the effect of the electron-hole pair excitations. In this work these results are shown as an illustration of the use and application of the Partial Intensity Analysis method.

KLL Auger spectrum of germanium

Problems studied and methods applied

Ge KL₂₃L₂₃ Auger spectra photoexcited (using bremsstrahlung radiation) from thin Ge films were measured with high energy resolution. The measured spectra were corrected for effects of inelastic scattering within the films using both the Partial Intensity Analysis method and the inelastic background correction method of Tougaard. Effects of the collective intrinsic excitations of the valence electrons were taken into account by using complex peak shapes generated from asymmetric Lorentz functions. The relative transition energies, the absolute transition energy of the most intense Auger line, the relative intensities and the energy widths of the KL₂₃L₂₃ Auger lines were evaluated from the measured spectra.

Results

The relative Ge $KL_{23}L_{23}$ Auger transition energies determined in the present work are in a good agreement with similar experimental and theoretical data published earlier. Concerning the first plasmon peak, the significant deviation between the energy separation from the main 1D_2 Auger line evaluated from the present experiment and that of published by Went and Vos⁹ can be explained by the systematic error of the inelastic background correction in the latter work. On the base of the present experiments a new, accurate value of 8567.3 (0.5) eV is recommended for the transition energy of the most intense 1D_2 Auger line. This value agrees with the transition energy determined by Kovalík et al⁴ using a radioactive sample. The relative intensities of the diagram Auger lines determined from the present experiment are in a good agreement with the respective relative intensities obtained from relativistic atomic calculations⁷¹ and in the intermediate coupling scheme⁷². The somewhat lower relative intensity values published by Sokolowki and Nordling¹ and Kovalík et al⁴ for the KL_2L_2 1S_0 line can be probably attributed to the lineshapes with estimated inelastic tail used for describing the 1D_2 line which included a part of the intensity of the 1S_0 line as well. The overestimation of the relative intensity of the KL_3L_3 3P_0 line and the underestimation of the relative intensity of the KL_2L_2 1S_0 line as well as the much smaller plasmon peak intensity given by Went and Vos⁹ can be attributed to the problems with their inelastic background correction procedure. This can also be the reason for the discrepancies between the Auger energy widths determined in the present experiments and the corresponding energy width data published by Went and Vos, concerning the KL_2L_2 (1S_0) line width and the energy width of the plasmon satellite. Regarding the energy widths determined for the rest of the diagram Auger lines, the present results agree with the previous experiments and is consistent with the semi empirical predictions⁷⁴. The present results on the Ge $KL_{23}L_{23}$ Auger transition energies and relative Auger line intensities derived from the X-ray induced Ge KLL Auger spectra show no significant differences compared to those derived from Ge KLL Auger spectra emitted from radioactive isotopes.

KLM Auger spectrum of nickel

Problems studied and methods applied

The X-ray excited KLM Auger spectrum of a 2 μm thick nickel film excited by monochromatic synchrotron radiation was measured with high energy

resolution. The measured spectra were corrected for effects of inelastic scattering inside the sample by using the Partial Intensity Analysis method, effects of collective intrinsic type excitation of valence electrons were taken into account by using complex peak shapes constructed from asymmetric Lorentz functions. The relative Auger transition energies, the absolute transition energy of the most intense Auger line, the relative intensities and the energy widths of the KLM Auger lines were evaluated from the measured spectra. Effects of multiplett splitting due to the intermediate coupling model of the angular momenta and presence of the photoelectron peaks excited by the characteristic X-rays photoinduced internally in the sample was also taken into account during the evaluation.

Results

In contrary to previous works^{3,5,6,7,8} for other 3d transition elements, due to the better energy resolution and statistics of our measurement instead of nine peaks 13 peaks had to be used for fitting the background corrected experimental Ni KLM Auger spectrum obtained in the present work. The appearance of the extra peaks can be explained as a consequence of the applicability of the intermediate coupling model for describing the KLM Auger spectra of nickel and as a consequence of the photoexcitation of 3s and 3p electrons by the characteristic K α 1 radiation of nickel originated from the radiative relaxation of the vacancy in the K-shell within the sample. The relative Auger transition energies derived are in a good agreement with relativistic calculations in the intermediate coupling scheme⁷⁰, and follow the trend of previous measurements on transition metals Z=23-26. In the case of the relative intensities of the Ni KLM Auger lines, our results show again a good agreement with the relativistic calculations using intermediate coupling model⁸². The natural line widths for the Ni KLM Auger lines extracted from the present measurement are in a good agreement with the sum of the line widths of atomic levels involved in the transitions.

Irodalomjegyzék

- ¹E. Sokolowski, C. Nordling, Arkiv för Fysik **14** (1958) 577
- ²Z. Berényi, L. Kövér, S. Tougaard, F. Yubero, J. Tóth, I. Cserny, D. Varga, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **148** (2005) 107
- ³A. Némethy, L. Kövér, I. Cserny, D. Varga, PB. Barna, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **82** (1996) 31
- ⁴A. Kovalik, E. A. Yakushev, D. V. Filosofov, V. M. Gorozakhin, Ts. Vylov, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **123** (2002) 65
- ⁵A. Kovalik, V. Brabec, J. Novak, O. Dragoun, VM. Gorozakhin, AF. Novgorodov, T. Vylov, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **50** (1990) 89
- ⁶A. Kovalik, M. Rysavy, V. Brabec, O. Dragoun, A. Inoyatov, AF. Novgorodov, T. Vylov, A. Prostakov Phys Scr. **37** (1988) 871
- ⁷A. Kovalik, A. Inoyatov, AF. Novgorodov, V. Brabec, M. Rysavy, T. Vylov, O. Dragoun, A. Minkova, J. Phys B, **20** (1987) 3997
- ⁸A. Kovalik, V.M. Gorozhankin, T. Vylov, PV. Filosofov, N. Coursol, EA. Zakushev, C. Brianlon, A. Minkova, M. Rysavy, O. Dragoun, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom **95** (1998) 1
- ⁹M.R. Went, M. Vos, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.,**148** (2005) 107
- ¹⁰S. Tougaard, I. Chorkendorff, Phys. Rev. B **35** (1987) 6570
- ¹¹W. S. M. Werner, Phys. Rev. B **74** (2006) 075421
- ¹²H. Hertz, Ann. Phys. (Leipzig) **31** (1887) 983
- ¹³A. Einstein, Ann. Physik **17** (1905) 132
- ¹⁴P. Auger, J. Phys Radium **6** (1925) 205
- ¹⁵ Marx György, Kvantum-mechanika, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1971, V. fejezet.
- ¹⁶T. Koopmans, Physica **1** (1934) 104
- ¹⁷P Weightman, Rep. Prog. Phys. **45** (1982) 753

-
- ¹⁸D. Briggs M. P. Seah, Practical Surface Analysis, John Wiley and Sons, 1983 130. old.
- ¹⁹Thomas A. Carlson, Photoelectron and Auger-Spectroscopy, Plenum Press, New York and London, 1975, 241. old.
- ²⁰Thomas A. Carlson, Photoelectron and Auger-Spectroscopy, Plenum Press, New York and London, 1975, Chapter 6
- ²¹W. S. M. Werner, P. Schattschneider J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **143** (2005) 65
- ²²R. H. Ritchie Phys. Rev. **106** (1957) 874
- ²³W. S. M. Werner, Surf. Interface Anal., **31**;141-176 (2001)
- ²⁴C. J. Tung, Y. F. Chen, C. M. Kwei, T. L.Chou, Phys. Rev. B **49** (1994) 23
- ²⁵I.S. Tilinin, W.S.M. Werner: Surf. Sci. **290** (1993) 9119
- ²⁶H. Yoshikawa and R. Shimizu, J. Vac. Technol. A **10(4)** (1992) 2931
- ²⁷W. S. M. Werner, Phys. Rev. B. **71** (2005) 115415
- ²⁸W. S. M. Werner, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **122** (2002) 103
- ²⁹T. Nagatomi et al. Surf. Science Anal. **35** (2003) 174
- ³⁰N. Pauly, S. Tougaard, F. Yubero, Phys. Rev. B **73** (2006) 035402
- ³¹R. H. Ritchie and A. L. Marusak, Surf. Sci. **4** (1966) 234
- ³²C. Denton, J. L. Gervasoni, R. O. Barrachina, N. R. Arista, Phys. Rev. A **57** (1998) 4498
- ³³J.L. Gervasoni and N.R. Arista, Surf. Sci. **260** (1992) 329
- ³⁴F. Yubero and S. Tougaard, Phys. Rev. B **46** (1992) 2486
- ³⁵A. C. Simonsen, F. Yubero and S. Tougaard, Phys. Rev. B **56** (1997) 1612
- ³⁶S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy (3rd. Edition), **4.** fejezet (Springer-Verlag, Berlin, 2003)
- ³⁷M. Novák, S. Egri, L. Kövér, I. Cserny, W. Drube, W.S.M. Werner, Surf. Sci **601** (2007) 2344
- ³⁸L. Kövér, D. Varga, I. Cserny, J. Tóth, K. Tőkési Surf. Interface Anal. **19** (1992) 9

-
- ³⁹F Yubero, J. M. Sanz, B. Ramskov, S. Tougaard, Phys. Rev. B. **53** (1996) 9719
- ⁴⁰N. Pauly, S. Tougaard, F. Yubero Phys. Rev. B **73** (2006) 035402
- ⁴¹C.M. Kwei and C.J.Tung, J. Phys. D 19 (1986) 255
- ⁴²C.J. Tung, Phys. Rev. B **49** (1994) 16684
- ⁴³Yung-Fu Chen Journal of Surface Anal. **9** (2002) 27
- ⁴⁴W. S. M. Werner Phys. Rev. B **74** (2006) 075421
- ⁴⁵L. Landau J. Phys (Moscow) **8** (1944) 21
- ⁴⁶Penn DR. Phys. Rev. B **35** (1987) 482
- ⁴⁷R. H. Ritchie Phys Rev. **106** (1957) 874
- ⁴⁸E.D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids I-II-III, Academic, New York, 1992
- ⁴⁹L. Marton, J. Toots Phys Rev. **160** (1967) 602
- ⁵⁰B. L. Henke et al. Atomic Data and Nuclear Data Tables **54** (1993) 183
- ⁵¹Ding Ze Jun Ph. D. Thesis: Fundamental Studies on the Interactions of kV Electrons with Solids for Application to electron Spectroscopies, Dep. Of App. Phys., Faculty of Engineering, Osaka Univ. Japan, 1990, 2.2.4. fejezet
- ⁵²W. S. M. Werner, László Kövér, Sándor Egri, József Tóth, Dezső Varga, Surf. Sci. **585** (2005) 85
- ⁵³R. Oswald, Ph.D. Thesis, Eberhard-Karls Universitat, Tübingen, 1992
- ⁵⁴W. S. M. Werner, W. Smekal, C. Tomastik, H. Störi, Surf. Sci. **486** (2001) L461
- ⁵⁵William H. Press, Brian P. Flannery, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, Numerical Recipes, 12. fejezet (Cambridge University Press, New York, 1986)
- ⁵⁶W. S. M. Werner Phys. Rev. B **71** (2005) 115415
- ⁵⁷N. R. Arista Phys. Rev. A **49** (1994) 1885
- ⁵⁸Z.-J. Ding and R. Shimizu, Phys. Rev. B **61**, (2000), 14128
- ⁵⁹I.S. Tilinin, W.S.M. Werner, Surf. Sci. **290** (1993) 9119
- ⁶⁰W. S. M. Werner, személyes közlés

-
- ⁶¹L. Kövér, M. Novák, S. Egri, I. Cserny, Z. Berényi, J. Tóth, D. Varga, W. Drube, F. Yubero, S. Tougaard, W. S. M. Werner, *Surf. Interface Anal* **38** (2006) 569
- ⁶²W. S. M. Werner, W. Smekal, C. J. Powell, NIST Database for Simulation of Electron Spectra for Surface Analysis (SESSA), Version 1.0, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2005
- ⁶³M. Novák, S. Egri, L. Kövér, I. Cserny, W. Drube, W.S.M. Werner, *Surf. Sci* **601** (2007) 2344
- ⁶⁴L. Kövér, I. Cserny, J. Tóth, D. Varga, T. Mukoyama, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **55** (2001) 114-116
- ⁶⁵L. Kövér, S. Egri, Z. Berényi, J. Tóth, D. Varga, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom* **165** (2007) 8
- ⁶⁶W.S.M. Werner, T. Cabela, J. Zemek, P. Jiricek, *Surf. Sci.* **470** (2001) 325
- ⁶⁷S. Tougaard, Quases-Tougaard: Software Package for Quantitative Analysis of Surface by Electron Spectroscopy, Version 5.1 (2005). (see www.quases.com)
- ⁶⁸S. Tougaard, J. Kraaer, *Phys. Rev.* **B43**, (1991), 1651
- ⁶⁹Berényi Z. et al, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **566-568** (2004) 1174
- ⁷⁰F. P. Larkins, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **20** (1977) 311
- ⁷¹M.H.Chen, B. Crasemann, H. Mark, *Phys. Rev.* **A21** (1980) 442
- ⁷²W. N. Asaad, E. H. Burhop, *Proc. Phys. Soc.*, **71** (1958) 369
- ⁷³M. H. Chen, B. Crasemann, *Phys. Rev.* **A8** (1973) 7
- ⁷⁴M.O. Krause, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8** (1979) 329
- ⁷⁵D. Briggs and M.P. Seah, *Practical Surface Analysis*, John Wiley and Sons, (1983), page 131.
- ⁷⁶L. Kövér, I. Cserny, J. Tóth, D. Varga and T. Mukoyama *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **55** (2001) 114
- ⁷⁷W. Drube, H. Schulte-Schrepping, H-G. Schmidt, R. Treusch, G. Materlik, *Rev. Sci. Instrum.* **66** (1995) 1668

⁷⁸Elastic Electron Cross Section Database, Version 2.0 Standard Reference Data Program Database 64, April, NIST, Gaithersburg, MD, USA

⁷⁹F. Yubero et al. Phys. Rev. B. **53** (1996) 9719

⁸⁰S. Egri, L. Kövér, W. Drube, I. Cserny and M. Novák közlés alatt

⁸¹M.H. Chen, B. Crasemann, H. Mark, At. Data Nucl. Data Tables **24** (1979) 13

⁸²M. I. Babenkov et al. Abstracts of 36th. Conf. on Nucl. Spectrosc. Nucl. Structure, Leningrad, Nauka, 1986, p. 268 (in Russian)

⁸³S.M. Thurgate Aust. J. Phys. **50** (1997) 745

⁸⁴I. A. Bearden Rev. Mod. Phys. **39** (1967) 78

⁸⁵J. C. Fuggle and N. Martensson, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **21** (1980) 275

⁸⁶J. H. Scofield, UCRL-51326 Lawrence Livermore Laboratory, University of California, Livermore, California (1973)

⁸⁷L. Kövér, Z. Berényi, I. Cserny, L. Lugosi, W. Drube, T. Mukoyama, V. R. R. Medicherla, Phys. Rev. B **73** (2006) 195101

⁸⁸J. L. Campbell, T. Papp, At. Data Nucl. Data Tables **77** (2001)

Köszönet

Köszönöm az MTA ATOMKI Elektronspektroszkópai Osztály munkatársainak segítségét disszertációm elkészítésében. Külön köszönöm témavezetőm, Dr. Kövér László támogatását és azt, hogy kézségesen megosztotta velem a felmerült szakmai és formai kérdésekkel kapcsolatos véleményét, tapasztalatait.

Köszönöm az osztályon dolgozó PhD hallgatóknak, hogy helyenként együtt gondolkodva próbáltuk elrendezni munkánk során gyarapodó tapasztalatainkat és kérdéseinket.

Végül, de nem utolsó sorban köszönöm családtagjaimnak, hogy elviselték a tudományos kutatás révén rájuk nehezedő terheket, és jóindulattal fogadták esetenkénti szórakozottságomat.