



**Ni és Ge felületi rétegekből keltett K-Auger
spektrumok elemzése**

Analysis of K-Auger spectra excited from surface
layers of Ni and Ge

doktori (PhD) értekezés tézisei
abstracts of Ph.D. thesis

Egri Sándor

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

Bevezetés

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-2keV) röntgen gerjesztést használó röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy) és röntgen gerjesztésű Auger-elektron spektroszkópia (XAES, X-ray Auger Electron Spectroscopy) által vizsgált elektronok a felület közelében, néhány nm mélyen elhelyezkedő rétegekből származnak. Az utóbbi évek technológiai fejlődése révén lehetővé vált nagyobb gerjesztési energiák (2keV-10keV) használata, illetve a nagyobb kinetikus energiájú foto és Auger-elektronok megfelelő pontosságú energia analízise. Ennek nyomán mind gyakoribbak a nagy energiájú elektronspektroszkópiai vizsgálatok, amelyek során a nagyobb rendszámú elemek belső héját ionizálják.

A nagy energiájú gerjesztést használó módszerek kissélesítik az elektron spektroszkópia lehetőségeit. Használatuk során a felületi hatások szerepe csökken, az információs mélység 20-30 nm-re nő, ami – csökkenő felbontás mellett - lehetővé teszi mélyebben eltemetett rétegek roncsolás mentes vizsgálatát. A felületanalitikai alkalmazások mellett a nagy energiájú elektronspektroszkópia megkívánja és elősegíti a spektrumok kialakításában részt vevő, a belső héj ionozációját követő fizikai folyamatok mélyebb megértését, lehetőséget nyújt az elméleti modellek érvényességének vizsgálatára.

A nagy energiájú Auger- és fotoelektron spektrumok elemzése, az elemi összetételre és a kémiai állapotra vonatkozó információk kinyerése során figyelembe kell venni az atomot elhagyó elektronnak a mintán való áthaladása során bekövetkező többszörös rugalmas és rugalmatlan szóródását (transzport folyamatok). A minta szórási tulajdonságainak meghatározására alkalmas kísérleti módszer az elektron energiaveszteségi spektroszkópia (EELS, Electron Energy Loss Spectroscopy) és a visszaszort elektronok energiaveszteségi spektroszkópiája (REELS, Reflected Electron Energy Loss Spectroscopy) amely során az anyagba behatóló és ott rugalmatlanul is szóródó elektronokat vizsgálják.

A spektrum alakjának kialakításában a transzport folyamatok mellett az Auger-átmenet fizikai sajátosságai, valamint az átmenetet kísérő un. szekunder folyamatok is szerepet játszanak, a K-Auger-spektrumok elemzése hozzájárul az Auger-átmenetet kísérő fizikai folyamatok természeteinek mélyebb megértéséhez.

Az Auger-átmenet energiája csak a végállapotívakanciák kölcsönhatásának figyelembe vételével értelmezhető. Lényeges kérdés, hogy milyen modell írja le jól a kísérletek eredményeit. Az elektronkorreláció figyelembe vétele a kvantumfizikai számolások sarkalatos pontja, de lényeges kérdés a magtoltés leárnyékolódásának hatása is az Auger-átmeneti energiáakra.

A spektrumok elemzése során lehetővé válik a fotoionizációt kísérő kezdeti vagy végállapotíshake-folyamatok vizsgálata, megfigyelhető a valencia sávbeli állapotstűréség (DOS, density of states) hatása a spektrum alakjára, vizsgálhatóak a belső héjak ionizációját kísérő Coster-Kronig-folyamatok, Auger-kaszkádok.

A vizsgált problémák, alkalmazott módszerek

Munkám nagy energiájú Ni és Ge elektron-spektrumaival foglalkozik.

Elsöként polikristályos germánium film felületéről visszaszórt 200eV-5keV energiájú elektronok 0,4-0,6 eV energiafelbontású (REELS) spektrumait vizsgáltam. A detektált elektronok pályáját Monte Carlo szimulációval modelleztem, és a kapott ütközési statisztika felhasználásával eltávolítottam a mért spektrumokból az anyag belséjében lezajló többszörös rugalmás és rugalmatlan szórás hatását. A korrigált spektrumokból meghatároztam a különböző primer elektron energiák esetén a mérés geometriájára jellemző felületi gerjesztési paramétert (SEP, Surface Excitation Parameter, a felület egyszeri átlépése során az elektron által kellett felületi gerjesztések átlagos száma). A SEP függését a felületi réteget átlépő elektron haladási irányától és energiájától a módosított Oswald formulával közelítve germániumra meghatároztam a felületi gerjesztések erősségeit jellemző már csak a vizsgált minta anyagától függő paramétert, amelyet a későbbi Ge Auger- és Ge 2s fotoelektron spektrumok elemzése során használtam fel.

Szinkrotron sugárzással keltett 4, 8, 6 keV energiájú fotonokkal gerjesztett Ge 2s fotoelektron spektrumokat vizsgáltam. A spektrumokból a Parciális Intezitások Analízise (PIA, Partial Intensity Analysis) módszerrel eltávolítottam az anyag belséjében illetve a felület közelében lezajló energiavészteségi folyamatok (tömbi és felületi gerjesztések), valamint a fotoionizáció során a 2s héjon hirtelen megjelenő vakancia hatását (belso, intrinsic gerjesztés). A megmaradó fotoelektron csúcs az elektron-lyuk párkeltés hatását tükröző aszimmetrikus

Donijah-Sunjic-alakot mutat. Ezeket az eredményeket munkámban a PIA módszer alkalmazásának illusztrálásra használom fel.

Fékezési sugárzással gerjesztett 8,5keV energiájú Germánium $KL_{23}L_{23}$ Auger-elektronok spektrumait vizsgáltam. A mintában bekövetkező rugalmatlan szóródás hatását a Parciális Intenzitások Analízisével és a Tougaard-féle háttérkorekciónal eljárással is figyelembe vettetem, míg az intrinsic gerjesztések hatását aszimmetrikus Lorentz alakú összetett csúcsok használatával. Azonosítottam a $KL_{23}L_{23}$ Auger-diagram vonalakat, meghatároztam a tekintett vonalak relatív energiáit, intenzitásait, természetes szélességeit, valamint a legintenzívebb vonal abszolút energiáját.

9200 eV energiájú szinkrotron sugárzással keltett nikkel KLM Auger-spektrumokat vizsgáltam. Ez az irodalomban az első, a nikkel KLM Auger-spektrumával foglalkozó kísérletes munka. A mintában bekövetkező rugalmatlan szóródás hatását a Parciális Intenzitások Analízisével, az intrinsic gerjesztések hatását aszimmetrikus Lorentz alakú összetett csúcsok használatával vettetem figyelembe. Azonosítottam a KLM Auger-diagram vonalakat, meghatároztam a tekintett vonalak relatív energiáit, intenzitásait, természetes szélességeit, valamint a legintenzívebb vonal abszolút energiáját. Megmutattam, hogy a spektrum alakjának magyarázatához figyelembe kell venni a diagram vonalak multiplett felhasadását, valamint az Auger-átmenettel vetélkedő, a minta belsejéből származó karakterisztikus röntgen-fotonok által keltett 3s és 2p fotoelektronok hatását.

Új tudományos eredmények

1. A Ge felületi gerjesztési paramétere

500, 1000, 2000, 5000 eV primer energiájú elektronokkal polikristályos Ge filmből keltett nagy energiaselbontású (0.4-0.6 eV) REELS spektrumok analízisével, a Parciális Intenzitások Analízise módszer alkalmazásával meghatároztam a visszaszórt és detektált elektronok által a felület átlépése során keltett felületi plazmonok átlagos számát (integrális felületi gerjesztési paraméter – Surface Excitation Parameter, SEP), valamint a felületi gerjesztés erősséget jellemző anyagfüggő paramétert. Az eljárás során a mintában bekövetkező

többszörös elektronszórás modellezésére az általam írt Monte Carlo szimulációt használtam. [1]

2. A Ge KLL Auger-spektruma

(a)

Polikristályos, 100 nm vastagságú Ge mintából röntgen fotonokkal gerjesztett $\text{KL}_{23}\text{L}_{23}$ Auger-elektronok spektrumából meghatároztam a diagram Auger-átmenetek energiáit. Eredményemet összehasonlítottam az irodalomban korábban közölt átmeneti energiákkal, melyeket vékony rétegen áthaladó elektronok által kellett, valamint radioaktiv As mintában bekövetkező elektronbefogást követően mért Auger-spektrumok vizsgálatával kaptak. Az általam meghatározott, a $\text{KL}_{23}\text{L}_{23}$ $^1\text{D}_2$ csúcs energiájához viszonyított relatív átmeneti energiák általában jól egyeznek a korábbi kísérletek, valamint elméleti számítások eredményeivel. A $\text{KL}_{23}\text{L}_{23}$ $^1\text{D}_2$ vonal abszolút energiája hibahatáron belül egyezik a radioaktív mérések során kapottal, ami azt jelenti, hogy a két esetben az Auger-folyamat kissé eltérő kezdeti állapota nem befolyásolja számottevően az átmenet energiáját. [2]

(b)

Az $^1\text{D}_2$ csúcst 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 rugalmatlanul szóródott elektronok járulékának eltávolításakor általuk használt energiaveszteségi eloszlást a 10 nm vastag mintán áthaladó elektronok veszteségi spektrumából határozták meg, ami a felületi és a többszörös tömbi plazmonok járulékait is tartalmazta. E miatt – a rugalmatlanul szóródott elektronok járulékán túl - a háttérkorrekció eltávolította az $^1\text{D}_2$ csúcs alacsony energiájú oldalán levő struktúra ($^1\text{S}_0$ csúcs és az intrinsic plazmon) intenzitásának jelentős részét is és a plazmon energiájának eltolódását eredményezte. [2]

(c)

Az Auger-elektronok többszörös szóródását figyelembe véve meghatároztam a diagram vonalak, valamint a $KL_{23}L_{23}$ 1D_2 csúcs közelében megjelenő szatellit relatív intenzitását a $KL_{23}L_{23}$ 1D_2 vonaléhoz képest. Eredményeimet összehasonlítva a vékony rétegen áthaladó elektronok által keltett, valamint radioaktív As mintában bekövetkező elektronbefogást követően emittált Auger-elektronok spektrumának vizsgálatával korábban kapottakkal az utóbbi estében jó egyezést találtam, de jelentős eltérést figyeltem a vékony réteg mintát alkalmazó mérés eredményeitől. Az 1S_0 vonal, és a szatellit esetében az eltérés egyik oka a korábban alkalmazott háttérkorrekciós eljárás pontatlansága a felhasznált energiaveszteségi spektrumban megjelenő felületi és többszörös tömbi gerjesztések hatása miatt, a 3P_0 vonal esetében a 3P_2 diagram átmenetből származó elektronok intrinsic energiaveszteségének figyelmen kívül hagyása a korábbi munkában. Eredményeim jó egyezést mutatnak az impulzusmomentumok közbenső csatolási módját feltételező relativisztikus számításokkal. [2]

3. A Ni KLM Auger-spektruma

(a)

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 végzett, az impulzusmomentumok csatolását a közbenső csatolási modell alapján figyelembe vevő elméleti számítás eredményével összehasonlítva általában 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 spektrumoknál nagyobb energiabontás 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 jósolt multiplett felhasadással, részben a K héjon keltett kezdeti vakancia sugárzással történő elbomlásából eredő karakterisztikus röntgenfotonok által keltett fotoelektronok hatásával magyarázható. [3]

(b)

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 röntgen gerjesztéssel keltett és radioaktív mintából emittált KLM Auger-spektrumok analízise során korábban kapott eredményekkel. [3]

Az értekezés témájában megjelent közlemények:

1. Werner W.S.M., Kövér L., Egri S., Tóth J., Varga D.: Measurement of the surface excitation probability of medium energy electrons reflected from Si, Ni, Ge and Ag surfaces.

Surface Science 585 (2005) 85

2. Kövér L., Egri S., Berényi Z., Tóth J., Cserny I., Varga D.: Photoinduced $KL_{23}L_{23}$ Auger transitions in Ge thin films.

Journal of Photoelectron Spectroscopy and Related Phenomena 159 (2007) 8

3. Egri S., Kövér L., Cserny I., Drube W.: Experimental investigation of X-ray excited KLM Auger spectra of Nickel.

Beküldve a Journal of Photoelectron Spectroscopy and Related Phenomena folyóirathoz.

4. Kövér L., Egri S., Cserny I., Berényi Z., Tóth J., Végh J., Varga D., Drube W.: Intrinsic excitations in deep core Auger and photoelectron spectra of Ge and Si.

Journal of Surface Analysis 12 (2005) 146

5. Kövér L., Novák M., Egri S., Cserny I., Berényi Z., Tóth J., Varga D., Drube W., Yubero F., Tougaard S., Werner W.S.M.: Intrinsic and extrinsic excitations in deep core photoelectron spectra of solid Ge.

Surface and Interface Analysis 38 (2006) 569