SZAKDOLGOZAT

Röntgenspektroszkópiai mérés kialakítása az MSc Fizika Laboratórium számára

NÉMETH GERGELY

Fizika BSc., alkalmazott fizikus szakirány III. évfolyam



Témavezető:

Dr. Dankházi Zoltán

egyetemi docens

Eötvös Loránd Tudományegyetem Anyagfizikai Tanszék

2012

Köszönetnyilvánítás

Ezúton is szeretném megköszönni Dankházi Zoltánnak, hogy vele dolgozhattam. Rengeteget tanultam tőle egyéb mérési módszerekről is. Köszönöm Varga Gábornak, hogy mindig végtelen lelkesedéssel segített a vákuumrendszerrel kapcsolatban felmerülő problémák megoldásában.

Köszönet illeti Papp Lászlót, és Janicsek Pált akik az egyéb technikai, műszaki megoldásokban segédkeztek.

Ezenkívül köszönöm mindazoknak, akik elolvasták a készülő dolgozatot és megjegyzéseikkel segítették annak befejezését.

Köszönöm szüleimnek, hogy egyetemi éveim alatt végig támogattak munkámban.

Budapest, 2012. december 17.

Tartalomjegyzék

1.	Bev	ezetés		1		
2.	Röntgen-emisszió elmélete 2					
	2.1.	Röntge	ensugárzás	2		
	2.2.	Röntge	en sugárzás keletkezése	2		
		2.2.1.	Fékezési sugárzási tag	4		
		2.2.2.	Karakterisztikus sugárzási tag	6		
		2.2.3.	Kritikus ionizációs energia	8		
		2.2.4.	Moseley-törvény	9		
		2.2.5.	A "végállapot szabály"	10		
	2.3.	Az inte	enzitás	10		
		2.3.1.	Természetes vonalszélesség	11		
		2.3.2.	Auger effektus $[1]$	11		
		2.3.3.	Alacsony energiás szatelitek	12		
		2.3.4.	Nagy energiás szatelitek	12		
3.	Kísé	érleti t	echnika	13		
	3.1.	Vákuu	untechnikai bevezető	13		
		3.1.1.	Vákuumszivattyúk	14		
		3.1.2.	Elővákuum szivattyúk	14		
		3.1.3.	Molekuláris szivattyúk	14		
		3.1.4.	Vákuummérők	17		
		3.1.5.	Ionizációs vákuummérők [2]	17		
		3.1.6.	Hővezetésen alapuló vákuummérők[3]	19		
	3.2.	Röntge	en spektrum mérése	20		
		3.2.1.	Homorú rácsos felbontás	20		
		3.2.2.	Súrló beeséses optika	23		
		3.2.3.	Detektor	26		
		3.2.4.	Minta gerjesztés	28		
4.	Erec	dmény	ek	31		
	4.1.	Mérés	menete	31		
	4.2.	Mérési	feladatok	32		

Hivatkozások	37
Nyilatkozat	38

Ábrák jegyzéke

2.1.	EM spektrum	3
2.2.	Anyagból kiváltott "termékek"	3
2.3.	Számított Cu röntgen spektrum	5
2.4.	Mért Cu röntgen spektrum	5
2.5.	Gerjesztési diagram	7
2.6.	Kritikus ionizációs energia	8
2.7.	Auger és röntgen folyamat hatásfoka rendszám (\mathbf{Z}) függvényében	10
2.8.	Auger folyamat	12
3.1.	Mérési elrendezés	13
3.2.	Rotációs szivattyú	15
3.3.	Turbó-molekuáris szivattyú	16
3.4.	Ionizációs vákuummérő	18
3.5.	Gázok differenciális ionizációs együtthatója	19
3.6.	Rowland rács	21
3.7.	Rowland rács leképzése	21
3.8.	Súrló beesésű elrendezés geometriája	22
3.9.	Snellius-Descartes törvény a röntgen tartományban $\ .\ .\ .\ .$	24
3.10.	Relatív fény visszaverő képesség	25
3.11.	Channeltron	26
3.12.	Channeltron működése	27
3.13.	Channeltron anyaga	27
3.14.	Erősítés-feszültség görbe	28
3.15.	CEM bekötése	28
3.16.	Elektron forrás rajza	29
3.17.	Forrás vezérlése	30
4.1.	Tiszta alumínium $L_{2,3}$ spektrum	32
4.2.	$Al_2O_3 L_{2,3}$ spektrum	33
4.3.	$Al_2O_3 L_{2,3}$ spektrum	34
4.4.	$Al_3Mg_2 L_{2,3}$ spektruma	35

Táblázatok jegyzéke

1.1.	Spektroszkópia típusok	2
2.1.	Kritikus ionizációs energia Pt, Nb, és Si-ra $[4]$	9

1. Bevezetés

Majdhogynem 120 éve fedezte fel Wilhelm Conrad Röntgen (Poroszország, Lennep, 1845. március 27. – München, 1923. február 10.), Nobel-díjas fizikus, gépészmérnök, a róla elnevezett röntgensugárzást (angolszász: X-ray).

Röntgen vákuumcsőben elhelyezkedő elektródák által kibocsájtott sugárzásokat vizsgálta. Beburkolt egy ún. Geisler csövet, hogy ne tudjon látható fény kijutni belőle. A laboratóriumban is sötét lett. Az egyetlen dolog amit látni lehetett egy halvány sárgás-zöld fény, a csőhöz közel elhelyezett fluoreszcens ernyőn. A fény pislákolni kezdett amíg a magas feszültség egy indukciós tekercs AC kimenetéről volt táplálva, és még akkor is megjelent, mikor az ernyőt méterekre helyezte el a csőtől. Bámulatára, a sugárzás áthatolt, papíron, fán, csak a fém darabok tudták leárnyékolni.

A leglenyűgözőbb jelenségre viszont akkor került sor, amikor a kezét a cső és az ernyő közé rakta, és látta kirajzolódni a csontokat. Röntgen későbbi vizsgálataiból világossá vált, hogy a test csontjairól alkotott kép a röntgen sugárzás elnyelődésén alapul, amely az elemek rendszámától erősen függ, méghozzá kb. Z^4 -el változik.

Ezen sugarak gyakorlati hasznára már Röntgen felfigyelt, mára pedig számos anyagvizsgálati módszer alakult ki, melyek a gerjesztett anyag kisugárzott karakterisztikus sugárzását használják, elemzik. A legelterjedtebben az elektron és foto gerjesztést használják, illetve a kibocsátott részecskék között is ezek dominálnak. A 1.1 táblázatban összefoglalva láthatók a modern anyagvizsgálati spektroszkópiai módszerek.

A továbbiakban a táblázat első oszlopával fogunk részletesen foglalkozni. Az elektronos gerjesztés esetén az emittált fotont elemezzük nagy felbontással. Ebben az esetben röntgen-emissziós spektroszkópiáról, angol irodalomban Xray Emission Spectroscopy (XES) beszélünk.

	Ki			
Bo	nagyfelbontás		kisfelbontás	
De	foton	elektron	foton	elektron
foton	Röntgen Fluo-	Fotoemissziós	Fluoreszcens	Elektron ho-
	reszcens Rezo-	Spektr.	hozam Spektr.	zam Spektr.
	nancia szórás			
elektron	Fékezési	Elektron ener-	Megjelenési Po-	Alacsony ener-
	sugárzás Izok-	gia veszteségi	tenciál Spektr.	giás elektron
	romát Spektr.	Spektr. (EELS)	(APS)	diffrakció (LE-
	(BIS)			ED)
foton	Röntgen flu-	Auger elektron	Fluoreszcens	Auger elektron
	oreszcens	Spektr. (AES)	Mikroszonda	Elemanalízis
	Spektr. (XFS)		Elemanalízis	
elektron	Konvencionális	Auger elektron	Mikroszonda	Augerg elekt-
	Röntgen	Spektr. (AES)	elemanalízis	ron Elem-
emissziós				analízis
Spektr. (XES)				

1.1. táblázat. Spektroszkópia típusok

2. Röntgen-emisszió elmélete

2.1. Röntgensugárzás

A röntgen sugárzás az elektromágneses spektrum 100 pm és 10 nm hullámhossz tartományába esik (50 eV néhány száz keV). Ez frekvenciában 30 PHz és 3 EHz (30 \cdot 10¹⁵ Hz és 3 \cdot 10¹⁸ Hz) közötti. Az elektromágneses spektrumot mutatja a 2.1 ábra. Nagyjából a 0,1 nm-nél hosszabb hullámhosszú röntgensugárzást nevezzük lágy röntgensugárzásnak, az ennél rövidebb hullámhosszúakat pedig kemény röntgensugárzásnak. A kemény röntgensugárzás és a gamma-sugárzás részben átfedi egymást. A megkülönböztetés a sugárzás forrásában van. A röntgensugárzást elektronhéjbeli folyamatok hozzák létre, míg a gamma sugárzás a magreakciók során jön létre.

2.2. Röntgen sugárzás keletkezése

Esetünkben szilárd testet elektronokkal bombázunk. Ilyenkor az elektronok energiájuknak megfelelően bizonyos mélységbe behatolnak az anyagba. Az



2.1. ábra. EM spektrum

elektron-anyag kölcsönhatás során többféle jelenség megy végbe. Az elektronok az atomok elektromos terével hatnak kölcsön, melynek hatására megváltozik mozgási irányuk és energiájuk, illetve az anyag atomjainak gerjesztése, ionizációja lép fel. A céltárgyra lőtt elektronok energiájuknak megfelelően bizonyos mélységig jutnak el az anyagban, és különböző "termékeket" váltanak ki, melyeket az a 2.2 ábra mutat.



2.2. ábra. Anyagból kiváltott termékek

Ebben a dolgozatban a kijövő röntgen sugárzás analízisére fogunk koncentrálni.

Röntgensugárzás röntgencsőbeli keletkezésekor, amikor az elektronok a mintába csapódnak, alapvetően 2 típusú járulékot különböztetünk meg a kijövő sugárzásban:

2.2.1. Fékezési sugárzási tag

A beérkező elektronok behatolási mélysége valamely anyagba a kezdeti energiától és az energia vesztességtől függ, mely főleg az atomok héjelektronjain való rugalmatlan ütközések következményei. Az energia vesztesség ΔE , ami a lassulási eseményből származik, fotonként sugárzódik ki. Ez a sugárzás bremsstrahlung, avagy fékezési sugárzásként ismert, és bármekkora értéket felvehet a nullától egészen a beérkező elektron energiájáig, így sima folytonos hátteret ad, jellegzetes rövidhullámhosszú határral, amit más néven Duane-Hunt limitként szoktak említeni [4]. Nem az anyagra, hanem a gerjesztésre jellemző. A rövidhullámhosszú határt Einstein fotoelektromos egyenlete alapján határozhatjuk meg:

$$eU_g = \frac{hc}{\lambda_{min}} + W_{kil\acute{p}},\tag{2.1}$$

ahol U_g a gerjesztő feszültség; λ_{min} a rövidhullámú határ; $W_{kilép}$ a kilépési munka. A kilépési munka sokszor elhanyagolható, mert 2-10 eV közé esik, eU_g értéke pedig általában 1 és 20 keV.

Egy számolt röntgen spektrumot mutat a a 2.3 ábra, abszorpció és csúcs kiszélesedés nélkül.

A röntgen sugarak leírásában használjuk az energiát E(keV) és a hozzá rendelt hullámhosszt is, amit a következő kifejezéssel adhatunk meg:

$$\lambda = \frac{1.2398}{E} nm, \tag{2.2}$$

ahol E a röntgen foton energia keV-ban. A spektrumban megjelenő legnagyobb energiákon a járulékot azok a fotonok adják, melyek azon eseményekből keletkeztek, amikor az egyes elektronok minden energiájukat elvesztettek.



2.3. ábra. Réz céltárgyra számított röntgen spektrum, 20 keV elektron gerjesztés esetén. A folytonos hátteret (vastag vonal) és a Cu K_{α} , K_{β} , és L_{α} karakterisztikus röntgen vonalakat mutatja.[4]



2.4. ábra. Az ábra réz minta mért spektrumát mutatja. Összehasonlítva a számított spektrummal láthatjuk, hogy a kis energiákon a háttér nagy része elnyelődik a mintában, vagy a röntgen ablak anyagában a mérés során.[4]

Mivel az energia és a hullámhossz fordítottan arányosak, így a legnagyobb energiákon lesz a legkisebb a hullámhossz λ_{min} , ami a rövidhullámhosszú határ (Duane-Hunt limit).

Ennek a folytonos hátternek az intenzitását I_{cm} (cm, mint continuum), KRAMERS (1923) írta le mennyiségileg

$$I_{cm} \approx i_p \bar{Z} \frac{E_0 - E_v}{E_v},\tag{2.3}$$

ahol i_p elektronáram , \overline{Z} az átlagos rendszám a mintában, E_0 a beeső nyaláb energiája, és E_v foton energia a spektrum pontjaiban. Alacsony foton energiákon gyorsan nő, mivel itt nagyobb a valószínűsége a beérkező elektronok szóródásának az atomok Coulomb terében. Az intenzitás nagysága tovább nő a gerjesztő nyaláb áramának, illetve energiájának növelésével, illetve a nagyobb rendszámú elemeknél is egyre nagyobb, az atommag kiterjedtebb potenciálja miatt.

2.2.2. Karakterisztikus sugárzási tag

Jellemző az anyagi minőségre, ez a fékezési spektrumra röntgenvonalak alakjában szuperponálódva jelentkezhet, maga a vonalas röntgen-színkép. Ennek az összetevőnek a vizsgálata meghatározó az anyagvizsgálati módszereknél.

A karakterisztikus röntgensugárzás úgy jön létre, hogy az atomok egyik belső elektronhéjából a primer (beérkező, gerjesztő) elektronokkal való rugalmatlan ütközés következtében egy elektron kiszakad, és az így felszabadult helyre egy külső héjból elektron megy át. Ennek előfeltétele persze, hogy a beeső elektronok az atomokat a belső elektronhéjakon ionizálni tudják.

Miközben a belső elektronhéjon lévő hiány a külső elektronhéjról való elektronátmenet útján feltöltődik, a Bohr-elmélet szerint 2.4 frekvenciájú elektromágneses sugárzás emittálódik. A frekvenciát a

$$\nu = \frac{E_k - E_v}{h} \tag{2.4}$$

összefüggés adja meg, ahol E_k az elektron energiája az átmenet előtt (kezdeti), E_v pedig az energiája az átmenet után. Ez általában nagy intenzitású röntgenvonalnak felel meg. Már a tiszta anyagokat (elemeket) is eleve több karakterisztikus röntgenvonal jellemzi. Ezen vonalakat, intenzitás és fotonenergia alapján rendszerezzük, és általában $K_{\alpha}, K_{\beta}, L_{\alpha}, L_{\beta}, L_{\eta}, M_{\alpha}$, stb. jelekkel illetjük. Van persze ezeken kívül más fajta is.



2.5. ábra. Egy atom gerjesztési diagramja.

A 2.5. ábrán láthatjuk a röntgen folyamat sematikus, kvantum-elektrodinamikai diagramját. Az egyedi folyamatokat egyszeresen ionizált atomban, áttekinthetően ilyen energiaszint-sémán ábrázolhatjuk. Itt az alapállapot a nullvonalnak felel meg. A legelső K héjon lévő elektronhiánnyal rendelkező atomot pedig a legnagyobb energiájú vonal mutatja. Ha például a K héjon lévő hiány L héjhoz tartozó elektronnal töltődik be, akkor az atom a kisebb energiájú L állapotba megy át, mely átmenet során a különbégi energia K_{α} sugárzás formájában emittálódik. Ugyanígy végbe mehet az M héjról való átmenet is, amikor az M állapotot nagyobb energiájú K_{β} sugárzás kibocsájtása közben éri el az atom. Ezzel a jelöléssel a K állapotból eredő átmeneteket egy sorozatba rendeztük. Egy sorozat legnagyobb energiájú vonalát a vegyértéksávból való átmenet eredményezi.

Az átmenetek azonban nem tetszőlegesek, a kvantummechanika szerint első közelítésben csak az úgy nevezett dipól átmenetek engedélyezettek: $\Delta l = \pm 1$ $\Delta j = 0, \pm 1 \ (j = l + s)$. Ez azt jelenti, hogy nagy intenzitású röntgen-vonalat pl. $p \rightarrow s$ legerjesztődés esetén kapunk, míg a $p \rightarrow p$ átmenet tiltott, mert ilyenkor az l változása 0. Ez az alapja a röntgenspektroszkópia azon előnyös tulajdonságának, hogy az elektron állapotokat szimmetria szerint is képes felbontani.

2.2.3. Kritikus ionizációs energia

Mivel az egyes héjak és alhéjak energiája élesen meghatározott, így az adott héjról az elektron eltávolításához, "kiütéséhez" szükséges energia is jól definiált. Ezt az energiát nevezik kritikus ionizációs energiának, vagy legtöbbször, csak gerjesztési energiának E_c , vagy gyakran említik gerjesztési potenciálként. Minden héjról és alhéjról való gerjesztéshez más-más energia szükséges. A 2.6. ábra mutatja a gerjesztési energiát a K, L, és M sorozat esetében, mint a rendszám függvénye. Példa képpen szemléljük meg a platina (Pt, Z=78) K, L



2.6. ábra. Gerjesztési energiák a K,L, és M sorozatokra a rendszám függvényében [4]

és M héjak és alhéjak gerjesztési energiáinak széles tartományát. Ezeket mutatja a 2.1. táblázat első oszlopa. Ahogy a rendszám csökken - erre a táblázatban a Nb (Z=41) és Si (Z=14) példák szolgálnak - a gerjesztési energia is csökken.

Héj	E_c^{Pt} (keV)	E_c^{Nb} (keV)	$E_c^{Si}(keV)$
K	78.39	18.99	1.839
L_I	13.88	2.697	0.149
L_{II}	13.27	2.464	0.099
L_{III}	11.56	2.370	0.099
M_I	3.296	0.468	
M_{II}	3.026	0.378	
M_{III}	2.646	0.363	
M_{IV}	2.202	0.207	
M_V	2.122	0.204	

2.1. táblázat. Kritikus ionizációs energia Pt, Nb, és Si-ra [4]

2.2.4. Moseley-törvény

Az olyan atomok, amelyeknél a legkülső héjon egy elektron helyezkedik el, a hidrogén atomhoz hasonlóan viselkednek. A karakterisztikus röntgenspektrum elvileg az egyelektronos rendszerekre vonatkozó törvénnyel

$$\nu = RZ^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \tag{2.5}$$

alakban írható le, ahol $n_{1,2,3,\dots}$ a főkvantumszám $(n_1 < n_2)$ és R a Rydbergállandó. A külső elektronnak a héj többi elektronjai által való részleges leárnyékolódása miatt a mag Coulomb-terének hatása nem teljesen érvényesül, így a frekvencia rendszámtól való függését az árnyékolási konstanssal módosítani kell. Ez a konstans a K sorozat esetén 1, az L sorozatra pedig 7.4.

Ha az atomok K_{α} vonalának frekvenciájára vagyunk kíváncsiak, akkor $n_1 = 1$ és $n_2 = 2$ behelyettesítésével megkapjuk a Moseley-törvényt:

$$\nu_{K_{\alpha}} = \frac{3}{4}R(Z-1)^2 \tag{2.6}$$

Ez jó közelítéssel visszaadja a mérési eredményeket.

2.2.5. A "végállapot szabály"

Amint láttuk, a sugárzási folyamat kezdeti- és végállapota is az anyag elektronhiányos gerjesztett állapota. A továbbiakban feltételezhető, hogy érvényes az ún. végállapot szabály, azaz, hogy elhanyagolható a lyuk perturbáló hatása az elektronokra nézve. Ez azt jelenti, hogy az elektron kezdeti állapotfüggvénye ugyanaz a perturbálatlan Bloch függvény, mintha a lyuk ott sem lenne. Illetve, a végállapot függvényeként egyszerűen az atomi belső nívó hullámfüggvénye használható, mintha a vegyértéksávban a lyuk ott sem lenne. Az emissziót mennyiségileg W^{XES} sugárzási valószínűséggel jellemezhetjük. Ebben a közelítésben a Fermi-féle aranyszabály szerint[5]:

$$W^{XES} \sim E_f^3 \left| \left\langle \psi_v \left| \hat{P} \right| \psi_k \right\rangle \right|^2 \delta(E_v - E_k + E_f) (2.7)$$

ahol W^{XES} az emisszió valószínűsége; $\langle \psi_v | \psi_k \rangle$ kezdeti- és végállapot vektor; $E_k; E_v; E_f$; kezdeti-, végállapot és fotonenergia.

2.3. Az intenzitás

A belső nívón, illetve a vegyérték sávban keltett lyuk perturbáló hatásának elhanyagolása csak az első közelítés. A vegyértéksáv→belsőnivó elektronátmenet energia különbsége nem csak sugárzásos formában (fotonként), hanem más folyamatokban (Auger folyamat, Joule hő) is eltávozhat. Ezen folyamatok aránya határozza meg a röntgenfoton keltés relatív valószínűsűgét, hatásfokát.



2.7. ábra. Auger és röntgen folyamat hatásfoka a rendzsám (Z) függvényében

Kis energiákon ((20-1000) eV) az elektronok viszik el az energiaülönbség zömét, nagyobb energiáknál (1 keV fölött) a fotonkeltés a valószínűbb, így az 1 keV alatti tartományban az elektronos (legerjesztődések), az 1 keV fölötti tartományban a radiatív (röntgen) folyamatok a jellemzőek. A különböző folyamatok arányát mutatja a 2.7. ábra, a rendszám függvényében.

2.3.1. Természetes vonalszélesség

A több keV-es tartományban a röntgensugarak keltése nagyon valószínű, így ennek következtében a nagyon mélyen (energiában) fekvő belső nívók élettartama nagyon rövid ($[10^{-15} - 10^{-13}]s$). Ez az idő-energia határozatlansági reláció következtében több tíz eV kiszélesedének felel meg. Ha pontosan szeretnénk jellemezni, akkor a Fermi-féle aranyszabályt 2.7 kell újra elővenni, és ott a Dirac δ -t Lorentz görbével helyettesíteni.

$$W^{XES}(E) \sim E^3 \left| \left\langle \psi_v \left| \hat{P} \right| \psi_k \right\rangle \right|^2 \left\{ (E_v - E_k + E_f)^2 + \Delta E^2 / 4 \right\}^{-1}$$
(2.8)

2.3.2. Auger effektus [1]

Az Auger effektus olyan nem sugárzásos legerjesztődési folyamat, amelynek során az energia többletet az úgynevezett Auger elektron kapja meg, mely általában ezt követően ki is lép a testből.

Abban az esetben, ha az 1 vagy 1' elektron legerjesztődik mondjuk az L nívóra, a vegyérték sávban elektron hiányt hagy maga után. Ezt a lyukat tölti be a 2 illetve 2' elektron, és a sávon belüli átmenet energiakülönbséget a 3. úgynevezett Auger-elektron kapja. A sáv alján keltett (1) lyuk betöltésének jóval nagyobb a valószínűsége, mint a sáv tetején keltett (1') lyuké, mivel e "felett" jóval több a szóba jöhető 2 elektronok száma, mint a lehetséges 2' száma. Ez az eltérő valószínűség, mint eltérő kiszélesedés jelenik meg a röntgenspektrumban, mivel ez a kiszélesedés megjelenik az 1 és 1' elektronok legerjesztődés elötti, sávbeli állapotában.

A sáv alján a legnagyobb a kiszélesedés, és kvadratikusan tűnik el a sáv tetejéhez közeledve. A folyamatot a 2.8 ábra mutatja.



2.8. ábra. Az Auger farok kialakulásának folyamata

2.3.3. Alacsony energiás szatelitek

Amikor az elektron legerjesztődésekor a sugárzásos átmenettel párhuzamosan egyéb folyamatok is vesznek át energiát az elektrontól - pl. plazmon is gerjesztődik - akkor csökken az emittált foton energiája. Az ilyen folyamatok valószínűsége nagyon alacsony, így gyenge szatelit csúcs jelenik meg az "anya" vonal alacsonyabb energiás oldalán.

2.3.4. Nagy energiás szatelitek

Ez a kísérő vonal olyankor lép fel, amikor 2 lyuk keltődik egy atomon belül. A kétszeres gerjesztés valószínűsége nagyon alacsony, hiszem már az egyszeres gerjesztésnek is rendkívül kicsi. Nem is így keletkezik kettős hiány, hanem Auger effektussal. Ha például a K héjon kialakult elektron hiány az L_1 héjról Auger effektussal betöltődik, és az energia különbséget az L_3 héjon lévő elektron viszi el. Máris előállt a kettős elektron hiány, de mivel a lyukak taszítják egymást, ezért az ilyenkor keletkező foton nagyobb energiájú.

3. Kísérleti technika

Mint említtettük a mi esetünkben a mintát elektrongerjesztéssel "vesszük rá" a röntgen fotonok kibocsátására. Most áttekintjük a mérőrendszert alkotó elemeket, és azok funcióit, működési elveit. Ahogy a 3.1 ábrán is látszik a berendezést alapvetően 2 fő részre bonthatjuk. 1. Nagyvákuum térfogat: itt megy végbe maga a röntgen fotonok mérése, 2. Ultranagy vákuum térfogat: ide csatlakozik be a mintatartó, ebben a részben található az elektron forrás, így itt történik a minta gerjesztése. Ezekhez a fő alkotó részekhez csatlakoznak a tubómolekuláris szivattyúk, és ezek működéséhez szükséges elővákuumot megteremtő rendszer.



3.1. ábra. Mérési elrendezés

3.1. Vákuumtechnikai bevezető

A lágyröntgen sugarak (néhány keV-nél kisebb energiájúak) már a levegőben is könnyen abszorbeálódnak, így ezen sugarak vizsgálatához vákuumtechnikát (kb. 10⁻⁴ Torr (Hgmm)) kell használni. Ebben a fejezetben pár alapvető vákuumtechnikai eszköz működését vázoljuk fel, melyek elengedhetetlenek a mérőberendezés működéséhez, illetve a mérőműszer legnagyobb részét ezek teszik ki. A műszert és elrendezését sematikusan a 3.1 ábra mutatja.

3.1.1. Vákuumszivattyúk

A különböző vákuum-berendezésekben a nyomás a légköri nyomásnál akár 15 nagyságrenddel is alacsonyabb lehet. Olyan szivattyú, ami ilyen széles tartományban képes lenne üzemelni, nem létezik. Ezért, az egyes vákuum-berendezésekbe több különböző szivattyút is beépítenek.

3.1.2. Elővákuum szivattyúk

Elővákuum szivattyúknak nevezzük mindazon szivattyúkat, amelyeket már atmoszférikus körülmények között is be lehet kapcsolni, és képesek biztosítani a különböző nagyvákuum szivattyúk elindításához szükséges vákuumot. Az elővákuum szivattyúk feladata továbbá a különböző nagyvákuum-szivattyúk által kipufogott gázok elszívása is. A leggyakrabban alkalmazott elővákuum szivattyú az úgynevezett rotációs szivattyú. Ennek működését a 3.2 ábra szemlélteti. A hengeres szivattyúházban excentrikusan helyezkedik el a forgórész vagy rotor, melynek hornyában két lapát mozog. A lapátokat egy-egy rugó tartja állandóan a szivattyúház falához szorítva. Az "a" ábrán a forgórész a szívási ciklus kezdetének megfelelő állásban van. Ahogy továbbfordul, a lapát a szívónyílás alatti hengerteret egyre növeli, amely szívóhatást vált ki. A másik lapát a "c" helyzetben elzárja az előzőekben növelt térfogatot a szívónyílástól. A rotor továbbfordulásával a szivattyú folyamatosan összenyomja a bezárt térrészt, ami végül a "d" helyzetben kapcsolatba kerül a kipufogó-nyílással. Mikor a gáz annyira összenyomódik, hogy nyomása eléri a szeleplemez felemeléséhez szükséges értéket, megkezdődik a kipufogás folyamata.

3.1.3. Molekuláris szivattyúk

A molekuláris szivattyú működése azon alapul, hogy a gázrészecskéknek impulzust lehet átadni egy mozgó szilárd felülettel való ütközés során. Ha ez a felület a gáz termikus sebességével összemérhető kerületi sebességű forgó henger vagy tárcsa egy álló házban, akkor az átadott impulzus gázáramlást hoz



3.2. ábra. Rotációs szivattyú működése

létre. A kipufogó (ürítő) oldal irányába nagy sebességgel forgó rotor hajtja a gázokat. A forgórész kivitele szerint léteznek molekuláris, torbómolekuláris, illetve ezek kombinációjából megépített hibrid szivattyúk.

Ezek közül a turbómolekuláris szivattyút vesszük jobban szemügyre, mivel nekünk 2 ilyen Leybold-Heraeus Turborac 450-LF típusú szivattyú áll rendelkezésünkre.

Az első ilyen konstrukciót BECKER találta ki 1958-ban. Magát a szivattyút úgy lehet elképzelni, mint egy nagyon nagy sebességgel forgó ventillátort. A lapátok a közéjük kerülő részecskéket a kipufogó-nyílás felé terelik. A turbómolekuláris szivattyúk általában nem egy, hanem több "rotor" (forgó lapátok) és "stator" (álló lapátok) fokozatból állnak.

A molekuláris szivattyúnak szüksége van elővákuum-szivattyúra, amely kellően alacsony nyomásra ($10^{-1}mbar$) szívja a gázokat, és a kipufogó oldalon tarja is ezt a nyomást. A molekuláris szivíttyú kompresszióját k-val adjuk meg:

$$k = \frac{p_{ev}}{p_{sz}}$$

, ahol p_{ev} a kipufogó (elővákuum), p_{sz} pedig a szívott oldali nyomás. Ennek maximális értéke függ a gáz móltömegétől (*M*), a rotor kerületi sebessénék

(v) és a gázmolekulák termikus sebességének (c) arányától, illetve a rotor és az állórész geometriájától, amit (g) faktorral veszünk figyelembe. c értékének hőmérséklet-függését ismerve, és a kerületi sebességet a rotor sugarával (r) és forduletszámával (f)kifejezve a maximális kompresszió [6]:

$$k_{max} = \exp\left[\frac{v\sqrt{M}}{\sqrt{2k_b N_A T}}\right]g = \exp\left[\frac{2r\pi\sqrt{M}f}{\sqrt{2k_b N_A T}}\right]g$$
(3.1)

Példa arra, hogy a g mennyire befolyásolja a kompressziót: a lapátlemezek 10°-os hajlásszögénél kb 10-szer nagyobb, mint 40° esetén [6]. A gyakorlatban a kompresszió levegőre $10^8 - 10^{12}$ érték. Jellemző ezekre a szivattyúkra, hogy a rotor fordulatszáma nagy (15 - 90)ezer/perc. Említettük, hogy ezeknek a szivattyúknak elővákuum szükségletük van ($\leq 0, 1 - 0, 5mbar$), mert nagyobb nyomáson a rotorlapátok és a csapágyak nagyobb igénybevétele káros hatással lenne a szivattyúra, és a kompresszió is kisebb lenne. Emellett nagyon fontos, hogy hűtést igényelnek. Ezt a mi esetünkben hűtővíz biztosítja. Ilyen turbómolekuláris szivattyú felépítését mutatja a 3.3 ábra.



3.3. ábra. Turbó-molekuláris szivattyú

3.1.4. Vákuummérők

Ha már tudunk vákuumot létrehozni a szivattyúinkkal, már csak azt kellene tudni, hogy pontosan mekkora vákuum jött létre. Erre szolgálnak a különféle vákuummérők melyek működési elvük szerint más-más tartományokban képesek mérést végrehajtani.

3.1.5. Ionizációs vákuummérők [2]

Közvetetten mérik a nyomást. Működésük alapja, hogy a vákuummérő terében létrehozott állandó elektronárammal ionizáljuk a gázrészecskéket, molekulákat, így a részecskesűrűséggel arányos ionáramot mérjük.

Az ionizáció az elektron és a gázatom rugalmatlan ütközésével megy végbe. Az elektronok az atom elektronhéjáról elektronokat ütnek ki, így pozitív ionok keletkeznek. A másik eshetőség pedig, hogy a beérkező elektron befogódik az elektronhéjba, így negatív ion jön létre, ám ez kisebb valószínűségű.

Az ionizációs vákuummérők, a nagyvákuumtól egészen az extrémnagyvákuumig tudnak működni. Folyamatosan működtethető, így a változások figyelésére is alkalmasak.

Az ionizációs vákuummérő elvét, és felépítését a 3.4 ábra mutatja. A magas hőmérsékletre izzított K katódból elektronok lépnek ki és I^- árammal felfutnak a pozitív potenciálú A anódrácsra. Az elektronok nagyrésze nem egyenes vonalú pályán érkezik a rácsra, hanem túlhaladva visszafordul, és csak jó néhány ilyen út végén érkezik az anódra. Eközben az elektron útja során a teret kitöltő gázatomokba ütközik valamilyen valószínűséggel. Az ütközésekben az elektronok σ_i valószínűséggel ionizálják a gázrészecskéket (ionizációs hatáskeresztmetszet). A keletkező pozitív ionok a negatív potenciálú vékony fémszálra, az ionkollektorra (C) kerülnek. Az így kialakult I^+ áram a gáznyomással arányos.

Az n részecskesűrűségű gázban Δt idő alatt megtett δl úton, az N^- számú elektronból tekintsük azt a ΔN^- darabot, amely úgy ütközik a gázrészecskékkel, hogy ionizálja őket. Egyszerűség kedvéért az ionizációval járó ütközésekben, egy egyszeres töltésű ion keletkezésével számolunk. Így $\Delta N^+ = \Delta N^-$, ahol ΔN^+ az ütközések során keletkezett pozitív ionok száma.

$$\Delta N^{+} = \Delta N^{-} = N^{-} \cdot n \cdot \sigma_{i} \cdot \Delta l \tag{3.2}$$



3.4. ábra. Ionizációs vákuummérő elvi felépítése.

Az egyenletben σ_i nagysága a gáz fajtájától és az elektron energiájától is függ. Ezzel csak az a baj, hogy közvetlenül nehéz meghatározni. Könnyebben meghatározható kísérletileg a belőle származtatott differenciális ionizációs együttható:

$$S = \frac{\Delta N^+}{N^- \Delta l} = n \cdot \sigma_i \tag{3.3}$$

S az egyetlen elektron által, az n részecskesűrűségű gázban, egységnyi úton létrohozott ionok számát jelenti. Egy megegyezés szerinti nyomáson és hőmérsékleten mért értékét szokás megadni: $S_0 = S(p_0 = 1 \text{torr}, T_0 = 273, 15K)$. S_0 a gázfajtájától, és az elektron energiájától erősen függ. 50-150 eV között maximumot mutat 3.5. Értelem szerint ennek a maximumnak a közelében érdemes üzemeltetni a mérőt, a jobb eredmény érdekében[2].

A 3.2 egyenlet mindkét oldalát megszorozva az elemi töltéssel, és a Δt időtartamra vett hányadost képezve megjelenik az I^- elektronáram, és az ionkollektoron mért I^+ pozitív ionáram, mint a részecskeszám-sűrűség, tehát a nyomás értéke.

$$I^{+} = I^{-} n \sigma_{i} \Delta l = I^{-} S \Delta l$$

$$\left(p = nkT; \ S/S_{0} = n/n_{0} \to S = S_{0} \cdot n/n_{0} = S_{0} \frac{pT_{0}}{p_{0}T} \right)$$
(3.4)

felhasználva:

$$I^{+} = I^{-} \frac{S_0}{p_0} \frac{T_0}{T} \Delta lp = I^{-} \epsilon p = K \cdot p$$

$$(3.5)$$



3.5. ábra. Különböző gázok differenciális ionizációs együtthatója az ionizáló elektronok energiájának függvényében, $p_0 = 1 torr$, $T_0 = 273, 15K$ [2]

Mint a 3.5 formulából látható, az I^- elektronáramot stabilizálni kell, mert csak így függ az ionáram egyedül a nyomástól, ha az elektronáram konstans. Ezt úgy szokták elérni, hogy a mért elektronárammal negatív visszacsatolással vezérlik a katód fűtését.

A 3.5 kifejezésben szereplő $K = I^- \cdot \epsilon$ szorzat a vákuumérő cső érzékenysége ϵ pedig a vákuummérő cső állandója, mely a konkrét vákuumérőre jellemző arányossági tényező. A vákuummérő működési tartományában ϵ értéke állandó, de nagyobb nyomáson csökken az ionok gyakoribb rekombinációja miatt.

3.1.6. Hővezetésen alapuló vákuummérők[3]

Működési elvük azon alapszik, hogy a meleg felület időegységre eső hővesztessége függ az őt körülvevő gáz nyomásától. Több elterjed típus létezik, mi ezek közül a termokeresztes vagy termopáros vákuummérőt használjuk. Ezekben úgy mint a többi típusnál egy fűtött szál van, és ennek a hőmérsékletét (ellenállását) mérjük, mely a nyomástól függ. A termopáros megoldásnál a fűtött szál hőmérsékletét a szálhoz erősített termsokereszttel mérik. Ez adja a műszer kimeneti jelét, ami mV nagyságrendbe esik. A kis kimeneti jel miatt sajnos zajokra érzékeny. Egy egyszerű, és olcsó konstrukció: két ugyanakkorára méretezett termoelem két szálát középen összehegesztik, és a két szálat egy transzformátor azonosra méretezett, két szekunder tekercséről fűtik. A két szál középpontja így mindig azonos hőmérséklettel melegebb a környezeti hőmérsékleten lévő végeknél. Ez a konstrukció $10^{-2} - 10 \ mbar$ között használható.

3.2. Röntgen spektrum mérése

A 3.1 ábrán látható mérési összeállítás nagyvákuum (HV) részével fogunk részletesen foglalkozni ebben a fejezetben, ahova a ultra nagy vákuum (UHV) térrészből érkeznek be a röntgen fotonok. Ebben az HV részben hullámhossz (energia) szerint szétbontjuk a nyalábot, majd ezt a térrészt végig szkennelve megkapjuk a spektrumot. Dióhéjban erről szól a mérés. Most nézzük meg ez hogyan is történik, és milyen eszközökkel valósítható meg.

3.2.1. Homorú rácsos felbontás

"A homorú rács, az úgynevezett Rowland-rács olyan tükröző, nagy sugarú ((4-12) m) homorú gömbsüveg, amelynek felületén a pontosan párhuzamos karcolások úgy helyezkednek el, hogy a süveg metszéssíkjára eső vetületeik egyenlő távolságú párhuzamos egyenesek" [7]. A 3.6 ábra alapján, ha a rovátkák vetületei közötti távolság σ a rácsállandó, akkor $\sigma' = \sigma/\cos \gamma$. A karcolásokkal egy optikai rácsot képeztünk a tükör felületén, mer hullámhossz szerint bontja szét a beérkező nyalábot. Az ilyen homorú rács jellegzetessége, hogy a spektrum éles képe olyan, úgynevezett Rowland-kör mentén keletkezik, melynek átmérője a rács sugarával egyezik meg, ha ugyanezen a körön lévő rácsot a kör tetszés szerinti pontjából jövő fénysugarakkal világítjuk meg. Feltétel még, hogy a rács karcolásai pontosan párhuzamosak legyenek a réssel, különben a spektrum nem élesen képződik le. Ezt a leképzést a 3.7 ábra mutatja. Íly módon kombináltuk a gömbtükrök fókuszálási képességét a sík optikai rács hullámhosszdiszperziós tulajdonságával.

Az elektron gerjesztés által eredményezett röntgen sugárzás, a Rowland-



3.6. ábra. Rowland rács



3.7. ábra. Rowland rács leképzése.

körön fekvő résen keresztül, fix Φ beesési szögben éri a rácsot. Ez általában nagyon kicsi szög, és a rács közepének érintőjétől mérik. A λ hullámhosszóságú röntgen foton a rácsról $\Phi + \chi/2R$ szögben diffraktálódik. Eszerint a homorú rácsos fénybontás alapegyenlete, mint a rácsállandó σ , a rács sugara 2*R*, és a súrló beesés szögének Φ a függvénye:

$$\eta \lambda = \sigma \left[\cos \Phi + \cos \left(\Phi + \frac{\chi}{2R} \right) \right]$$
(3.6)

ezt a 3.8 ábra mutatja, s ez alapján látható, hogy ekvivalens az általánosan

használt 2 változattal:

$$\eta \lambda = \sigma \left(\cos \Phi - \cos \psi_N \right) =$$

= $\sigma \left(\sin \alpha - \sin \beta \right)$ (3.7)

ahol η pozitív egész szám, és a diffrakció rendjét adja meg. A minusz jel a $\cos(\Phi + \chi/2R)$ elött azt jelzi, hogy feltételezzük, hogy a diszperzió szöge nagyobb a beesés szögénél. Ez súrló beesésnél mindig így van.



3.8. ábra. Súrló beesésű homorú-rácsos spektroszkóp geometriája

Az ilyen módon a Rowland körön megjelenő képet kezdetben a feltalálók, kísérleti fizikusok film emulzióra rögzítették. Ehhez olyan filmlemezre volt szükség, amely ráhajlik, ráilleszkedik a Rowland körre, és a számunkra érdekes tartományt lefedi. Mindazonáltal, rengeteg paraméter miatt, mint pl. a kicsi érzékenység, illetve legfőképpen a fotoemulziók keskeny lineáris működési tartománya miatt - főleg manapság - már mindeki elektronikus felvételt használ, amely során egy detektorral végig pásztázzuk a spektrum kiválasztott tartományát. Ennek megfelelően szükségünk van olyan mechanikára, ami végig tudja mozgatni a detektort a kör mentén. A lágyröntgen tartományban dolgozó súrló beesésű spektrométereknél a kialakítás szempontjából a legnagyobb különbséget e mozgatás módja adja. A mechanikai kialakítás egyszerűségét szem elött tartva a legegyszerűbb ilyen megoldás, ha egy forgó vezető csavaron – mely mindig a Rowland kör egy húrja – az ezen a csavaron lévő anyára rárögzítik a detekort, mely egy vezető sínen van rajta (ez a sín a kör egy íve), akkor a csavar forgatásával a detektor a kör mentén fog mozogni, előre-hátra, a forgás iránynak megfelelően.

3.2.2. Súrló beeséses optika

A konvencinális optika nem működik a lágyröntgen hullámhossz tartományban (2 nm - 50 nm), mivel itt minden anyag erősen abszorbeál. Ebből következően nagyon alacsony a reflexiójuk is, azonban súrló beesésnél a reflexiós tényező drasztikusan megugrik. Ezért használunk kis szöget.

Minden beesési szögre létezik olyan hozzá tartozó minimális hullámhossz, aminél kisebb hullámhosszúságú fény nem verődik vissza. Tisztább azonban, ha azt mondjuk, hogy a hullámhosszhoz határszöget (θ) rendelünk, és ha a röntgen sugár beesési szöge ennél a határszögnél kisebb (érintőtől mérve a szöget, nagyobb), akkor nem lesz reflekszió. θ a rács anyagának a törésmutatójának a függvénye, ami a Snellius-Descartes törvény szerint:

$$\frac{\sin\theta}{\sin\psi} = \mu \tag{3.8}$$

ahol a beesési szög (normális irányból mért) θ és a törési szög ψ . Ezeket a 3.9 ábra mutatja. Vegyük észre, hogy a megtört sugár, a beesési merőlegestől kifelé törik, mintsem hozzá. Ez azért van így, mert a törésmutató a röntgen tartományban kisebb, mint 1, szemben a látható tartománnyal.

A következő kifejezés μ -re LORENTZ és DRUDE nevéhez fűződik, mellyel először magyarázták meg klasszikus elektron-elméletre alapozva a törésmutató értékét [8]:

$$\mu^{2} = 1 + \frac{e^{2}}{\pi m} \left(\frac{n_{1}}{\nu_{1}^{2} - \nu_{\lambda}^{2}} + \frac{n_{2}}{\nu_{2}^{2} - \nu_{\lambda}^{2}} + \cdots \right)$$
(3.9)

ahol e az elemi töltés esu-ban (electrostatical unit), m az elektron tömege,



3.9. ábra. Snellius-Descartes törvény a röntgen tartományban

 n_1, n_2, \ldots az elektronok száma cm^3 -enként, az őket reprezentáló oszcillátorok frekvenciáival $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_{\lambda}$ pedig a beérkező fény frekvenciája. Röntgen esetén ez a frekvencia sokkal nagyobb az oszcillátor frekvenciáknál így ezzel a közelítéssel élve a kifejezés a következő alakra egyszerűsödik:

$$\mu^2 = 1 - \frac{e^2}{\pi m} \frac{n}{\nu_\lambda}$$

Alkalmazva a binomiális tételt az első két tagot figyelembe véve:

$$\mu = 1 - \frac{n}{2\pi} \frac{e^2}{m} \frac{\lambda^2}{c^2}$$

A teljes reflexió feltétele, hogy a tört sugár a felszínen kívül halad tovább, tehát $\psi = 90^{\circ}$ így sin $\psi = 1$. Ezután behelyettesítve a Snellius-Descartes törvénybe:

$$\sin \theta_i = 1 - \frac{ne^2}{2\pi mc^2} \lambda^2 = \cos \Phi$$

Itt a Φ a súrló be
esés szöge. Trigonometrikus összefüggést felhasználva:

$$1 - \cos \Phi = 2\sin^2 \frac{\Phi}{2}$$

és figyelembe véve, hogy Φ nagyon kicsi $2\sin\frac{\Phi}{2}$ -t sin Φ -vel helyettesíthetjük. Így az alábbi kifejezést kapjuk [9]:

$$\sin \Phi = \sqrt{\frac{n}{\pi} \frac{e^2}{2\pi}} \lambda \tag{3.10}$$

Az 3.10 ábrán látható pár gyakran használt anyag visszaverő képessége, melyet kísérletileg mértek le.



3.10. ábra. Relatív fény visszaverőképesség különböző anyagokra néhány hullámhossz esetén az érintőtől mért beesési szög függvényében.[10]

3.2.3. Detektor

Már tudjuk, hogy hol keletkezik a spektrum éles képe. Most valahogy rögzítenünk kell az intenzitás értéket, az adott helyeken. Többféle erre alkalmas detektor létezik, de mivel a lágyröntgen tartományban dolgozunk, nagyon jó felbontású detektorral kell rendelkeznünk. A fotoelektron sokszorozók, megfelelő paraméterekkel, kiváló eszközök nagy felbontású spektroszkópiához. Az általunk használt elrendezést sematikusan a 3.11 ábra mutatja.



3.11. ábra. Curved Channeltron felépítése

A bejövő foton a fotokatódra érdezik, ami olyan fém lap, melynek felületén CsI (cézium-iodid) található. Szokás még KI-t (kálium-iodid) illetve RbI-t (rubidium-iodid) is használni, ezeknek színtén kicsi a kilépési munkájuk ($\sim 2eV$), így nagyon kis energiájú fotonok is kiváltanak belőlük elektront. A katódot úgy helyezzük el, hogy a bejövő nyaláb itt is kis szögben érkezzen a felületre. Ezt azért tesszük, mert így a katódra eső intenzitás nagyobb lesz. Negatív feszültséget kapcsolva a fotokatódra az magától "ellökve" egyenesen az elektron sokszorozóba juttatja az elektronokat.

Sok különböző elrendezés létezik, de mindegyik működése azon alapul, hogy dinódák sorozatán végig "pattogva" az elektron a dinódákból szekunder elektronokat vált ki, így minden dinódán egyre több elektron váltódik ki. Ez a kaszkád folyamat a dinóda sorozat végére mérhető mennyiségű elektront generál. Tipikusan egy ütközés, 2-3 elektont vált ki. A kimeneti véget $10^7 - 10^8$ db elektronból álló impuzus éri el. Nagyon hatékony eszközök töltött részecske, illetve foton detektálására.

Mi úgynevezett Channeltron Single Channel Electron Multiplier (CEM)-t használunk. Ez nem különálló dinódákból álló sor, hanem, ahogy a 3.12 ábra



3.12. ábra. Curved Channeltron működése

is mutatja olyan cső, melynek az egész belseje egyetlen folytonos dinóda. A cső falának metszeti képét láthatjuk a 3.13 ábrán.



3.13. ábra. Curved Channeltron anyaga

Fontos jellemzője az elektronsokszorozónak a nyereség avagy erősítés, ami a kimenő és a bemenő áram hányadosa. Ez általában a szekunder elektron emissziós tényező (δ), az alkalmazott feszültség (V_{CEM}), és a cső hossz / átmérő arány függvénye. A 3.14 ábra tipikus érősítés-feszültség görbét mutat. Ahogy növeljük a CEM-re kapcsolt feszültséget, látható, hogy bizonyos érték után telítésbe megy át. Ez azért van így, mert ha nagyon sok elektront váltunk ki az anyagból, akkor a belső fal egyre nagyobb pozitív töltése már nem elhanyagolható, és az elektronokat a fal vonzó ereje nem engedi már ütközni, így újabb szekunder elektronokat kiváltani.

A beérkező elektron sokaság által keltett jelet először az előerősítő felerősíti, majd az az Amplitudó Diszkriminátorra kerül (Pulse Amplitude Discriminator PAD). Ezen be lehet állítani azt az alapszintet (Base Line), amely szintnél



3.14. ábra. Erősítés-feszültség görbe[11]

csak nagyobb amplitudójú impulzus kerül tovább a számlálóra. Ez a zaj szűrés szempontjából nagyon jó, mivel a zajok általában mind alacsony amplitúdójú fluktuációk. Ezután számláló áramkör számolja az impulzusokat, mely a fotokatódra eső fényintenzitással arányos mennyiség. A detektor adott pozíciójában felvett intenzitást a PC-n futó mérő/mérésvezérlő program feljegyzi az aktuális pozicióval együtt.



3.15. ábra. CEM bekötése

3.2.4. Minta gerjesztés

Ahogy már említettük a vizsgált mintában lévő elektronok gerjesztését többféle módon végezhetjük. Például protonnal, röntgen sugárral, vagy elektronokkal. Mi az elektron gerjesztéses megoldást használjuk ennél a berendezésnél. Az elektronok izzó katódos forrásból származnak. Ennek vázlatos rajzát a 3.16 ábra mutatja. A fém házban két izzószál található, melyeket



3.16. ábra. Elektron forrás vázlatos rajza

vezérelt áramgenerátorról fűtünk. A fémből kilépő elektronok áramsűrűségét a hőmérséklet függvényében a Richardson-Dushman formula adja meg[12]:

$$J_t = \frac{4\pi k^2 m e}{h^3} T^2 \exp{-\frac{W_{ki}}{kT}}$$
(3.11)

A fém ház minta felé néző "szája" úgy van kialakítva, hogy a rákapcsolt feszültség olyan elektronos teret hoz létre, hogy az elektronok kifelé gyorsulnak a minta irányába. Azzal, hogy az egész házra kis negatív feszültséget kapcsoltunk, azt is elértük, hogy az elektronok, amelyek minden irányban lépnek ki az izzószálból, ne a ház falának ütközzenek, hanem azok is a nyílás felé térüljenek el. A másik oldalon lévő nyilás arra szolgál, hogy a mintából kiváltott röntgen nyaláb azon keresztül a belépő résre érkezhessen, mely, mint már tudjuk, a Rowland-körön helyezkedik el. A forrás vezérlését, stabilizálását végző összeállítás blokkvázlata a 3.17 ábrán látható.

Látható, hogy az izzószál áramát az áramgenerátor biztosítja, a mintára pedig nagyfeszültséget kapcsolunk. Ez a nagyfeszültség "vonzza" a mintára az elektronokat. A kis ellenálláson eső feszültség arányos a gerjesztő árammal. Az erősítő után komparátorral összehasonlítjuk ezt a beállított, kívánt értékkel,



3.17. ábra. Forrásvezérlés blokkvázlata

amit a vezérlő panelen lévő potméterrel adunk meg. Ha a szintnél kisebb a bemeneti érték akkor növelni kell az áramgenerátor által leadott áramot, ha nagyobb, akkor csökkenteni, azért az áramgenerátornak vezérelhető tápegységnek kell lenni. Ezzel stabilizáljuk a gerjesztő áramot.

4. Eredmények

Ebben a fejezetben áttekintjük, milyen feladatokra alkalmas a kísérleti berendezésünk. A mérés menetét leírva bemutatunk néhány elvégzett mérést, és azok tanulságait.

4.1. Mérés menete

- 1. Minta előkészítés
 - (a) Minta esetleges felületi tisztitása, polírozása
 - (b) Minta rögzítése a mintatartóra, behelyezés
- 2. Vákuumra szívás
 - (a) Rotációs szivíttyú indítása
 - (b) Szelepek nyitása
 - (c) Hűtővíz elindítása
 - (d) Turbómolekuláris szivíttyú indítása
- 3. Mérésvezérlés bekapcsolása
 - (a) Mérés vezérlő szoftver indítása
 - (b) Detektor null pozícióba küldése
- 4. Gerjesztés indítása (~ $2\cdot 10^{-6}Torr$ esetén)
 - (a) Elektron forrás áramának beállítása
- 5. Spektrum felvétele
 - (a) Lépésköz, integrációs idő, tartomány beállítása
 - (b) Mérés indítása

4.2. Mérési feladatok

A lágyröngten emissziós spektroszkópiánál elsősorban a vegyértéksáv spektrumot vizsgáljuk. A belső nívó átmenetek az elemanalízis szempontjából fontosak, de az elektron szerkezet megismerése szempontjából a végyértéksáv-belső nívó átmenetek hordozzák a fő információt.

A dolgozat lényegét tekintve, mivel a cél az MSc labor számára új mérést bevezetni, egy 4 órás labor keretein belül elvégezhető feladat megtalálása és elvégzése. A laboratóriumi gyakorlat célja lenne, hogy megismerkedjünk, betekintést nyerjünk a lágyröntgen spektroszkópia elméletébe és gyakorlatába. Megismerkedjünk a hullámhossz diszperziós, channeltron detektoros rendszerrel, rövid bevezetést kapjunk a vákumm-technikába.

Az alumínium kiválóan alkalmas arra, hogy spektrumán tanulmányozzuk a röntgen emissziós módszer előnyeit, és a vegyértéksáv spektrumban megjelenő, a spektrumot torzító és módosító effektusokat. A másik ok az alumínium vizsgálata mellett, hogy a műszernek ebben a tartományban van a legjobb teljesítő képessége, mind intenzitás terén, mind pedig felbontást nézve.

Az alumínium $[Ne]3s^23p^1$ elektron konfigurációjú, közel-szabadelektron szerkezetű fém. a 4.1 képen látható a tiszta alumínium $L_{2,3}$ spektruma.



4.1. ábra. Tiszta alumínium $L_{2,3}$ spektrum, illesztett szabad elektron parabolával.

5 mérés összege, az intenzitás 0 és 1 közé normálva. A vegyérték sáv kezdetét könnyen meghatározhatjuk az Auger-faroktól távol eső (63eV - 68eV) illesztett parabolából ($N_s \sim \sqrt{E}$). Ezt szintén megfigyelhetjük a 4.1 ábrán. A Fermi él helyzetét ebben az esetben egyszerű meghatározni, mivel vezetőről lévén szó a Fermi nívó a sávban van, és esetünkben az állapotsűrűség ott igen nagy, így éles levágásként láthatjuk, mely a Fermi-Dirac eloszlásnak köszönhető.

Szabadon hagyva az alumíniumot nagyon hamar oxidréteg (Al_2O_3) keletkezik rajta. Ennek az oxidrétegnek a jelenléte a spektrumban az alumínium állapotsűrűségére telepedő két váll formájában figyelhető meg. Ennek a vállnak az alumínium s állapotsűrűségéhez képesti nagysága arányos az oxidréteg vastagságával. Ha valamelyik csúcs helyén megnézzük a beillesztett gyökös állapotsűrűség értékét, illetve az oxid csúcs ettől számított eltérését, akkor a két érték arányából megkapjuk a relatív vastagságát az oxidrétegnek. Azért relatív vastagság, mert a hányados igazából az oxid vastagság/behatolási mélység arányától függ.



4.2. ábra. Kevert Al_2O_3 és $Al L_{2,3}$ spektrum.

Bizonyítékként, hogy lássuk, valóban jól gondoltuk, és az oxid jelent meg a spektrumban, mérhetünk tiszta Al_2O_3 mintát. Ez por alakban létezik, így preparálni kell. Legcélszerűbb ólom lemezbe préselni a port, melyet már fel tudunk helyezni a mintatartóra. Az ólom azért is szerencsés, mert nincs olyan kis energiájú vonala ami számottevően zavarna az 55-75 eV-s tartományban. 4.3 ábra. Érdekes megfigyelni ahogy megváltozott az állapotsűrűség. Láthatjuk, hogy



4.3. ábra. Al_2O_3 ás oxidmentes Al $L_{2,3}$ spektrum.

teljesen más lett az elektron-szerkezet. Röntgen abszorbciós spektroszkópiával kombinálva láthatjuk a következő sávot (vezetési sáv) is. Az abszorbciós spektrumban az intenzitás egy ponton leesik. Ettől az energiától kezdve jelentős az elnyelés. Ekkor elértük azt az energiát, ami az adott belső nívó vezetési sávba való felgerjesztéséhez szükséges. Az ezen az energián megjelenő éles levágást abszorbciós élnek nevezzük, ez mutatja a következő sáv alját. Ha ezt ismerjük, illetve az emissziós spektrumból tudjuk a vegyértéksáv tetejének az értékét, akkor meghatározható a két sáv közti energiakülönbség, ami a tiltott sáv méretének felel meg, ez a jól ismert E_{gap} érték.

Hasonló módon érdemes megnézni még az alumínium egy ötvözetét, például az Al_3Mg_2 -t. Azért is célszerő ezt választani, mert a magnézium $L_{2,3}$ átmenete 45 eV és 50 eV közé esik, ahol szintén jó a műszer felbontása, és fényessége. Ezeken a spektrumokon ismét a röntgen emissziós módszer előnyeit láthatjuk. Külön jelenik meg az alumínium és a magnézium körüli állapotsűrűség. Összehasonlítva az tiszta összetevők spektrumával (tiszta Al és tiszta Mg) láthatjuk, hogyan változik az egyes típusú atomok körüli elektronszerkezet. Láthatóan az s sávnak nem csak az alakja, de a sáv szélessége is megváltozott. Sajnos a műszer kora, és az vákuum rendszer hosszú levegőn állása miatt, a turbómolekuláris szivattyú csapágyai nem bírták sokáig az igénybe vételt, így ezt a mérést csak példa spektrumon tudom bemutatni. A 4.4 ábra mutatja az Al, Mg és Al_3Mg_2 ötvözet lágyröntgen spektrumai alapján megállapított átmeneti állapotsűrűségeket.



4.4. ábra. $Al_3Mg_2 \ L_{2,3}$ spektruma. Referenciaként a tiszta fémek megfelelő görbéivel együtt.[13]

Különböző összetételnél, vagy összetevők arányánál ez a torzulás változhat, így minden esetben nyomon lehet követni az ötvözet összetételének változását. Jó példa erre a Si alapú áramkörök gyártástechnológiájában fontos szerepet betöltő, $CoSi_2$ eltemetett réteg. A fém Co implantálása után, hőkezelés hatására szilicidálódik. Ennek nyomon követése fontos a fejlesztés során, melyet roncsolásmentesen röntgen emisszióval és abszorbcióval lehet detektálni.

Láttuk tehát mennyire fontos és sokrétű információ kapható röntgen spektroszkópiával a vizsgált anyagról: alkotók és szimmetriák szerinti felbontásban, roncsolásmentesen ad képet a vizsgálat minta elektron-szerkezetéről. Az MSc labor célja, hogy ebbe betekintést nyerjenek a hallgatók. A laboratóriumi mérési gyakorlat során sor kerülhet az említett mérések elvégzésére, majd kiértékelés során a hallgatók levonhatják a mért spektrumok alapján a következtetéseket.

İgy a javasolt feladatok:

- 1. Polízorással készítsen elő egy referencia alumínium mintát, és mérje le $L_{2,3}$ spektrumát.
- 2. Mérje le egy nem tisztított felületű alumínium minta spektrumát ugyanezen energia tartományon.
- 3. Mérje meg ólom hasábba préselt tiszta Al_2O_3 por vegyérték spektrumát.
 - (a) Illessze be a szabadelektron parabolákat. Határozza meg a tengely metszetből a sáv alját!
 - (b) Oxidos Al dús ötvözet spektrumán is illessze a megfelelő parabolát (feltéve, hogy a szabad elektron modell jól írja le ezt az ötvözetet), majd a behatolási mélység/oxid réteg arány segítségével határozza meg az ötvözet Al s állapotsűrűségét!
- 4. Mérje le egy Al_3Mg_2 ötvözet vegyérték spektrumát az alumínium illetve a magnézium helyén.
- 5. Mérjen le ehhez referenciának tiszta Mg mintát.
 - (a) Hasonlítsa össze a tiszta minták és az ötvözet esetén a Mg és Al atom körüli állapotsűrűségeket.

Hivatkozások

- [1] J. Kojnok. Röntgenemissziós spektroszkópia. 2. fejezet II.3.3.
- Bohátka Sándor. Vákuumfizika és -technika, chapter 6.5., pages 112–115.
 Eötvös Loránd Fizikai Társulat, 2008
- Bohátka Sándor. Vákuumfizika és -technika, chapter 6.4., pages 106–111.
 Eötvös Loránd Fizikai Társulat, 2008
- [4] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. Michael. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Springer, 1989
- [5] J. Kojnok. *Röntgenemissziós spektroszkópia*. 2. fejezet II.2.2.
- [6] Bohátka Sándor. Vákuumfizika és -technika, chapter 9.3., pages 188–193.
 Eötvös Loránd Fizikai Társulat, 2008
- [7] Mika József and Török Tibor. *Emissziós színképelemzés*. Akadémiai Kiadó, 1968
- [8] Leonid V. Azároff. X-Ray Spectroscopy, chapter 3.II., pages 141–143. McGraw-Hill Book Company, 1974
- [9] Leonid V. Azároff. X-Ray Spectroscopy, chapter 3.II., page 142. McGraw-Hill Book Company, 1974
- [10] Leonid V. Azároff. X-Ray Spectroscopy, chapter 3.II., page 143. McGraw-Hill Book Company, 1974
- [11] PHOTONIS. Electron multipliers handbook for mass spectrometry applications. Http://www.photonis.com/
- [12] Simonyi Károly. Elektronfizika, chapter 3.1, pages 287–290. Tankönyvkiadó, 1969
- [13] J. Kojnok. Röntgenemissziós spektroszkópia. 4. fejezet IV.1. 17. ábra

NYILATKOZAT

Név: Németh Gergely
ELTE Természettudományi Kar, szak: fizika BSc
ETR azonosító: NEGRABT.ELTE
Szakdolgozat címe:
Röntgenspektroszkópiai mérés kialakítása az MSc Fizika Laboratórium számára

A **szakdolgozat** szerzőjeként fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem, hogy a dolgozatom önálló munkám eredménye, saját szellemi termékem, abban a hivatkozások és idézések standard szabályait következetesen alkalmaztam, mások által írt részeket a megfelelő idézés nélkül nem használtam fel.

Budapest, 2012. december 17.

a hallgató aláírása