

УДК 538.97Ф405

## МОДЕЛЬ РЕНТГЕНІВСЬКОЇ M-ЕМІСІЇ ДЛЯ АТОМІВ Au

Кандидат фізико-математичних наук Боровий М.О.,  
кандидат фізико-математичних наук Іщенко Р.М.

Запропоновано модель рентгенівської M-емісії для атомів Au, що дозволяє врахувати основні канали міграції вакансій в M-електронних підоболонках, в результаті яких генеруються двохвакансійні ( $M_{4,5}N$  і  $M_{4,5}O$ ) та трьохвакансійні ( $M_{4,5}N^2$ ,  $M_{4,5}NO$  і  $M_{4,5}O^2$ ) стани. Модель дозволяє окремо розрахувати внески M-підоболонки до перерізів випромінювання  $M_3N$  і  $M_4N$  сателітів, а також  $M\alpha_{1,2}$  лінії разом з  $M_3O$  сателітами та  $M\beta$  лінії з  $M_4O$  сателітами. Порівняння відносних перерізів випромінювання основних компонентів  $M\alpha$  і  $M\beta$  спектрів атомів Au з експериментальними відносними інтенсивностями цих компонентів при збудженні  $K\alpha_{1,2}$  випромінюванням Cu, свідчить про коректність використаної моделі.

The model of X-ray M emission for the Au atoms is proposed that allows one to take into account the main channels of vacancy migration in M electronic subshells, which are responsible for the generation of double-vacancy ( $M_{4,5}N$  and  $M_{4,5}O$ ) and triple-vacancy ( $M_{4,5}N^2$ ,  $M_{4,5}NO$ , and  $M_{4,5}O^2$ ) states. The model allows to separately calculate the contributions of M subshells in the emission cross sections of the  $M_3N$  and  $M_4N$  satellites, as well as the  $M\alpha_{1,2}$  lines along with the  $M_3O$  satellites and the  $M\beta$  line with the  $M_4O$  satellites. Comparison of the relative emission cross sections of the main components of the  $M\alpha$  and  $M\beta$  atomic spectra of Au with the experimental relative intensities of these components, excited by the  $K\alpha_{1,2}$  radiation of the Cu, indicates the correctness of the model used.

**Постановка проблеми.** Відомо, що тонкі плівки Au широко використовуються у приладах сучасної мікроелектроніки. При цьому особливого значення набувають питання контролю фізичного стану плівок, який значною мірою визначається станом електронної підсистеми таких структур. Серед ефективних методів діагностики стану електронної підсистеми металевих плівок необхідно відзначити методи рентгенівської емісійної спектроскопії K- та L-смуг. Ці методи дозволяють отримувати інформацію про густину електронних станів, зокрема, біля рівня Фермі [1,2]. Однак, рентгенівська M-спектроскопія для дослідження тонких плівок важких металів не використовувалася. В той же час, для розвитку нових матеріалів для захисту від радіаційного опромінення, а також для розвитку рентгенівських випромінювачів з заданими властивостями, необхідно коректно враховувати рентгенівське випромінювання M-серії, яке у випадку елементів з атомними номерами  $Z > 70$  вже достатньо інтенсивне.

**Аналіз літературних джерел.** Рентгенівський емісійний M-спектр містить три найбільш інтенсивні групи ліній, що випромінюються при радіаційному заповненні початкових  $M_5$ ,  $M_4$  і  $M_3$ -вакансій електронами з N-підоболонки –  $M\alpha_{1,2}$ ,  $M\beta$  і  $M\gamma$  лінії відповідно. Необхідно відзначити, що для важких елементів з  $Z > 70$  діаграмні лінії  $M\alpha_{1,2}$  (переходи  $M_5-N_{6,7}$ ),  $M\beta$  ( $M_4-N_6$ ) і  $M\gamma$  ( $M_3-N_3$ ) супроводжуються групами достатньо інтенсивних високоенергетичних  $M_{4,5}N$  і  $M_{4,5}O$  сателітів, пов'язаних з вказаними одноелектронними переходами в присутності однієї або декількох додаткових вакансій в N- чи O-підоболонках. Основний механізм генерації таких двохвакансійних ( $M_iN$  і  $M_iO$ ) та трьохвакансійних ( $M_iN^2$ ,  $M_iNO$  і  $M_iO^2$ ) станів ( $i=3-5$ ) обумовлений переходами Костера-Кроніга (КК)  $M_j-M_iN$  і  $M_j-M_iO$  ( $i > j$ ), оскільки виходи таких КК-переходів для M-підоболонки атомів елементів з  $Z > 70$  є значними і їх суми для кожної з  $M_1$ ,  $M_2$  і  $M_3$ -підоболонки, наприклад, Au, досягають 0.93, 0.90 і 0.83 відповідно [2]. Відомо ряд робіт, в яких експериментально вимірювалися відносні інтенсивності  $M\alpha_{1,2}$ ,  $M\beta$  і  $M\gamma$  ліній важких елементів при різних умовах збудження [2,3]. Отримані значення відносних інтенсивностей, як правило, порівнювалися з розрахованими значеннями перерізів випромінювання  $M\alpha_{1,2}$ ,  $M\beta$  і  $M\gamma$  ліній, в яких

враховувалися повні виходи КК-переходів та їх каскадів, але поділ внесків КК-переходів  $M_j-M_iN$  і  $M_j-M_iO$  не виконувався. Крім того, відносні інтенсивності  $M_{4,5}N$  і  $M_{4,5}O$  сателітів у цих роботах окремо не визначалися. В свою чергу, використання відносних інтенсивностей виділених високоенергетичних сателітів надає можливість збільшити кількість рівнянь, що описують інтенсивність рентгенівської  $M$ -емісії, тим самим, підвищуючи інформативність такого опису. Подібним чином, у випадку спектрів  $L$ -серії металів W, Re, Os, Ir, Pt врахування відносних інтенсивностей виділених  $L_3M$  сателітів  $L\alpha_{1,2}$  і  $L\beta_{2,15}$  ліній дозволило нам визначити парціальну ширину  $L_1$ -рівня, пов'язану з КК-переходами  $L_1-L_3M_5$  [4].

**Мета роботи.** Отже, в представленій роботі запропонована модель рентгенівської  $M$ -емісії, що враховує основні канали міграції вакансій в  $M$ -електронних підоболонках та дозволяє розрахувати перерізи випромінювання основних компонентів  $M\alpha$  і  $M\beta$  спектрів атомів Au.

**Основна частина.** Вважаємо, що енергія налітаючої частинки є достатньою для іонізації всіх  $M$ -підоболонок. Розглянемо можливі процеси, що призводять до створення станів, початкових для груп високоенергетичних  $M_5N$  сателітів, виділених з  $M\alpha$  спектру. Крім двошкванційних  $M_5N_i$  станів будемо враховувати трьохшкванційні  $M_5N_iN_j$  і  $M_5N_iO_j$  стани, оскільки їх радіаційний розпад також призводить до появи високоенергетичних сателітів. Нехай первинна вакансія виникає в  $M_1$ -підоболонці. Тоді можливі наступні процеси: (а) КК-переходи  $M_1-M_5N_p$ , вихід таких процесів  $f_{15N}$ ; (б) каскади з двох послідовних КК-переходів  $M_1-M_5N_p$ ,  $M_j-M_5N_k$  ( $j=2-4$ ), вихід  $f_{1jN}f_{j5N}$ ; (в) каскади з двох послідовних КК-переходів  $M_1-M_5N_p$ ,  $M_j-M_5O_k$  ( $j=2-4$ ), вихід  $f_{1jN}f_{j5O}$  та  $M_1-M_5O_p$ ,  $M_j-M_5N_k$  ( $j=2-4$ ), вихід  $f_{1jO}f_{j5N}$ ; (г) каскади з КК-переходів  $M_1-M_5N_i$  з наступними радіаційними переходами  $M_j-M_5$  (вихід  $\omega_{j5}$ ), вихід каскадів  $f_{1jN}\omega_{j5}$ ; (д) каскади з радіаційних переходів  $M_1-M_j$  з наступними КК-переходами  $M_j-M_5N_p$ , вихід  $\omega_{1j}f_{j5N}$ ; (е) «shake-off» процес (SO) з додатковою іонізацією однієї з  $N_i$ -підоболонки (ймовірність  $P_{M1}^{(N)}$ ) та наступними КК-переходами  $M_1-M_5N_p$ ,  $M_1-M_5O_i$  (вихід останніх  $f_{15O}$ ), а також радіаційним переходом  $M_1-M_5$ , виходи каскадів  $P_{M1}^{(N)}f_{15N}$ ,  $P_{M1}^{(N)}f_{15O}$  та  $P_{M1}^{(N)}\omega_{15}$ , відповідно; (є) SO-процес з додатковою іонізацією однієї з  $O_i$ -підоболонки (ймовірність  $P_{M1}^{(O)}$ ) та наступними КК-переходами  $M_1-M_5N_p$ , вихід  $P_{M1}^{(O)}f_{15N}$ . Повний вихід процесів, у результаті яких вакансія з  $M_1$ -підоболонки мігрує в  $M_5$ -підоболонку з утворенням додаткових  $N$ ,  $N^2$  і  $NO$ -вакансій дорівнює:

$$F_{M1} = f_{15N} + f_{12N}(f_{25O} + f_{25N} + \omega_{25}) + f_{13N}(f_{35O} + f_{35N} + \omega_{35}) + f_{14N}(f_{45O} + f_{45N} + \omega_{45}) + f_{12O}f_{25N} + f_{13O}f_{35N} + f_{14O}f_{45N} + \omega_{12}f_{25N} + \omega_{13}f_{35N} + \omega_{14}f_{45N} + P_{M1}^{(N)}(\omega_{15} + f_{15N} + f_{15O}) + P_{M1}^{(O)}f_{15N}.$$

Аналогічні рівняння можна записати і для виходів процесів міграції вакансій з  $M_2$ ,  $M_3$  і  $M_4$ -підоболонки в  $M_5$ -підоболонку ( $F_{Mi}$ ). У випадку ж прямої іонізації  $M_5$ -підоболонки, створення  $M_5N$  сателітів можливе тільки за рахунок SO-процесу з викидом  $N$ -електрону (ймовірність  $P_{M5}^{(N)}$ ). Тоді переріз випромінювання  $M_5N$  сателітів можна представити у вигляді:

$$\sigma_{\alpha S} = \frac{k_{\alpha} \Gamma_{\alpha}^R}{\Gamma_{M5}} (\sigma_{M5} P_{M5}^{(N)} + \sum_{i=1}^4 \sigma_{Mi} F_{Mi}) (1 - R_{\alpha}), \quad (1)$$

де  $\Gamma_{\alpha}^R$  — частина ширини  $M_5$ -рівня, що відповідає радіаційному переходу  $M_5-N_{6,7}$ . Можна вважати, що ширина радіаційного переходу  $\Gamma_{\alpha}^R$  не змінюється при появі додаткової вакансії. Коефіцієнт  $k_{\alpha} = 13/14$  враховує зменшення повної ймовірності радіаційного  $M_5-N_{6,7}$  переходу в присутності  $N_{6,7}$ -вакансії. Коефіцієнт перебудови  $R_{\alpha}$  визначає відносну кількість атомів, в яких розпад  $N_{6,7}$ -вакансії відбувається в присутності  $M_5$ -вакансії,  $R_{\alpha} = \Gamma_{N6,7} / (\Gamma_{N6,7} + \Gamma_{M5})$ , де  $\Gamma_{M5}$  і  $\Gamma_{N6,7}$  — повні ширини  $M_5$  і  $N_{6,7}$ -рівнів. Такий процес перетворює  $M_5N_{6,7}$  і  $M_5N_{6,7}O$  стани в  $M_5O$  і  $M_5O^2$  стани, початкові для  $M_5O$  сателітів.

Розмірковуючи подібним чином, можна отримати вираз для виходу процесів міграції  $M_1$ - вакансій в  $M_5$ - підоболонку ( $G_{M1}$ ), які супроводжуються створенням двошвансійних  $M_5O$  і трьохшвансійних  $M_5O^2$  станів, початкових для  $M_5O$  сателітів:

$$G_{M1} = f_{15O} + \omega_{15} + f_{12O}(f_{25O} + \omega_{25}) + f_{13O}(f_{35O} + \omega_{35}) + f_{14O}(f_{45O} + \omega_{45}) + \omega_{12}f_{25O} + \omega_{13}f_{35O} + \omega_{14}f_{45O} + P_{M1}^{(O)}(\omega_{15} + f_{15O}).$$

Вирази для виходів процесів міграції вакансій з  $M_2$ ,  $M_3$ ,  $M_4$ - підоболонок в  $M_5$ - підоболонку ( $G_{M1}$ ) подібні до вище записаних. Тоді переріз випромінювання  $M\alpha_{1,2}$  ліній разом з  $M_5O$  сателітами дорівнює:

$$\sigma_{\alpha} = \frac{\Gamma_{\alpha}^R}{\Gamma_{M5}} \left( \sigma_{M5} (1 - P_{M5}^{(N)}) + \sum_{i=1}^4 \sigma_{Mi} G_{Mi} \right) + \sigma_{\alpha S} R_{\alpha} / (1 - R_{\alpha}). \quad (2)$$

Нескладно врахувати внески  $M$ - підоболонок до перерізів випромінювання  $M_4N$  сателітів та  $M\beta$  лінії разом з  $M_4O$  сателітами. Відповідні перерізи випромінювання дорівнюють:

$$\sigma_{\beta S} = \frac{k_{\beta} \Gamma_{\beta}^R}{\Gamma_{M4}} (\sigma_{M4} P_{M4}^{(N)} + \sum_{i=1}^3 \sigma_{Mi} H_{Mi}) (1 - R_{\beta}), \quad (3)$$

$$\sigma_{\beta} = \frac{\Gamma_{\beta}^R}{\Gamma_{M4}} \left( \sigma_{M4} (1 - P_{M4}^{(N)}) + \sum_{i=1}^3 \sigma_{Mi} K_{Mi} \right) + \sigma_{\beta S} R_{\beta} / (1 - R_{\beta}), \quad (4)$$

де  $H_{Mi}$ ,  $K_{Mi}$  – виходи процесів міграції  $M_i$ - вакансій в  $M_4$  підоболонку,  $R_{\beta} = \Gamma_{N6,7} / (\Gamma_{N6,7} + \Gamma_{M4})$ ,  $\Gamma_{\beta}^R$  – ширина радіаційного  $M_4-N_6$  переходу,  $k_{\beta} = 5/6$ .

Розрахунок перерізів випромінювання (1) – (4) для Au було виконано для енергій фотонів у діапазоні  $E = 5-30$  кеВ. Використовувалися значення перерізів фотоіонізації, виходів КК- переходів  $f_{ijN}$  і  $f_{ijO}$  [5], виходів флуоресценції  $w_{ij}$  та ширин радіаційних переходів  $\Gamma_{\beta}^R$  і  $\Gamma_{\alpha}^R$ , ширин рівнів  $\Gamma_{M4}$ ,  $\Gamma_{M5}$  і  $\Gamma_{N6,7}$  [6], ймовірностей SO- процесів ( $P_{Mi}^{(N)} = 0.20$ ,  $P_{Mi}^{(O)} = 0.14$ ) [5].

Оцінимо внески окремих  $M$ - підоболонок до перерізів випромінювання  $\sigma_{\alpha S}$  та  $\sigma_{\alpha}$  Au при збудженні фотонами з енергією  $E = 8.048$  кеВ ( $K\alpha_{1,2}$  лінії Cu). Нормовані значення таких парціальних перерізів виробіювання визначаються окремими доданками в формулах (1), (2) і представлені в табл. 1. Як видно з табл. 1, основними процесами генерації початкових станів  $M_5N$  сателітів Au є КК-, SO- та радіаційні переходи з  $M_3$ - підоболонки. Їх внесок у збудження  $M_5N$  сателітів складає 68 %. В той же час, основний внесок у збудження  $M\alpha_{1,2}$  ліній разом з  $M_5O$  сателітами надають процеси розпаду  $M_5$ - вакансії в присутності однієї чи двох додаткових вакансій в  $O$ - оболонці (57%). Подібні результати спостерігаються і при дослідженні внесків  $M$ - підоболонок до перерізів випромінювання  $M_4N$  сателітів ( $\sigma_{\beta S}$ ) та  $M\beta$  лінії разом з  $M_5O$  сателітами ( $\sigma_{\beta}$ ) Au.

Таблиця 1

Внески  $M$ - підоболонки до перерізів випромінювання  $M_5N$  сателітів  $Au$  (нормовані на  $\sigma_{\alpha S}$ ) та до перерізів випромінювання  $M\alpha_{1,2}$  ліній з  $M_5O$  сателітами  $Au$  (нормовані на  $\sigma_{\alpha}$ )

$\sigma_{\alpha S}(M_1)$	$\sigma_{\alpha S}(M_2)$	$\sigma_{\alpha S}(M_3)$	$\sigma_{\alpha S}(M_4)$	$\sigma_{\alpha S}(M_5)$	$\sigma_{\alpha}(M_1)$	$\sigma_{\alpha}(M_2)$	$\sigma_{\alpha}(M_3)$	$\sigma_{\alpha}(M_4)$	$\sigma_{\alpha}(M_5)$	$\sigma_{\alpha}(SO)$	$\sigma_{\alpha}(R)$
0.20	0.10	0.68	$5 \cdot 10^{-4}$	0.01	$6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	0.07	0.03	0.57	0.10	0.23

У табл. 2 наведено відношення перерізів випромінювання  $M_5N$  сателітів до перерізів випромінювання  $M\alpha_{1,2}$  ліній разом з  $M_5O$  сателітами  $\chi = \sigma_{\alpha S} / \sigma_{\alpha}$ , а також відношення перерізів випромінювання  $M_4N$  сателітів до перерізів випромінювання  $M\beta$  ліній разом з  $M_4O$  сателітами  $\gamma = \sigma_{\beta S} / \sigma_{\beta}$  для  $Au$  при збудженні  $K\alpha_{1,2}$  випромінюванням  $Cu$  аноду. Крім того, в табл. 2 представлено відношення перерізів випромінювання повних профілів  $M\beta$  і  $M\alpha$  ліній (включаючи  $M_4N$  і  $M_5N$  сателіти, відповідно)  $\eta = \sigma_{\beta \Sigma} / \sigma_{\alpha \Sigma}$ .

Розраховані значення  $\chi$ ,  $\gamma$  і  $\eta$  порівнювалися з експериментально визначеними відносними інтенсивностями відповідних компонентів  $M$ -спектрів  $Au$  (табл. 2). Експериментальна методика отримання та обробки флуоресцентних  $M\alpha$  і  $M\beta$  спектрів  $Au$  представлена в нашій попередній роботі [7].

Таблиця 2

Відношення перерізів випромінювання основних компонентів  $M\alpha$  і  $M\beta$  спектрів  $Au$

Енергія поглинутих фотонів, кеВ	$\chi$		$\gamma$		$\eta$	
	розрахунок	експеримент	розрахунок	експеримент	розрахунок	експеримент
8.048 $Cu K\alpha_{1,2}$	0.72	$0.69 \pm 0.07$	0.58	$0.53 \pm 0.05$	0.68	$0.67 \pm 0.04$

Як видно з табл. 2, розраховані та експериментально визначені значення  $\chi$ ,  $\gamma$  і  $\eta$   $Au$  добре узгоджуються між собою, що свідчить про коректність запропонованої моделі рентгенівської  $M$ -емісії.

**Висновки та перспективи подальших досліджень.** В роботі запропонована модель рентгенівської  $M$ -емісії для атомів  $Au$ , що дозволяє врахувати основні канали міграції вакансій в  $M$ -електронних підоболонках, в результаті яких генеруються двохвакансійні ( $M_{4,5}N$  і  $M_{4,5}O$ ) та трьоххвакансійні ( $M_{4,5}N^2$ ,  $M_{4,5}NO$  і  $M_{4,5}O^2$ ) стани. Порівняння відносних перерізів випромінювання  $M_5N$  і  $M_4N$  сателітів  $Au$  з експериментальними відносними інтенсивностями цих сателітів при збудженні  $K\alpha_{1,2}$  випромінюванням  $Cu$  аноду, вказує на коректність представленої моделі. Запропонована модель рентгенівської  $M$ -емісії в подальшому може бути використана для визначення характерних параметрів електронної підсистеми тонких плівок важких металів з заповненою  $N$ -електронною оболонкою ( $Z > 70$ ), зокрема перерізів іонізації електронних оболонок та ймовірностей автоіонізаційних процесів.

## Література

1. J. Szlachetko, D. Banas, A. Kubala-Kukus, M. Pajek, Application of the high-resolution grazing-emission X-ray fluorescence method for impurities control in semiconductor nanotechnology, J. Appl. Phys. 105 (2009) 6101-6103.
2. C. Merlet, X. Llovet, F. Salvat, Near-threshold absolute  $M$ -shell X-ray production cross sections of Au and Bi by electron impact, Phys. Rev. A 78 (2008) 2704-2710.
3. L.C. Phinney, J.L. Duggan, G. Lapicki, F.U. Naab, Thorium and uranium  $M$ -shell X-ray production by 0.4-4.0 MeV protons and 0.4-6.0 MeV helium ions, J. Phys. B 42 (2009) 5202-5209.
4. Н.А. Боровой, Р.Н. Ищенко, В.И. Шияновский, Парциальная ширина  $L_1$ -уровня, связанная с переходами Костера-Кронига  $L_1-L_3M_5$  в атомах W, Re, Os, Ir, Pt, Опт. и спектр. 95 (2003) 566-570.
5. J.H. Scofield, Theoretical photoionization cross sections from 1 to 1500 keV, Lawrence Livermore National Laboratory Rep. UCRL-51326 (1973).
6. М.А. Блохин, И.Г. Швейцер, Рентгеноспектральный справочник. Наука, Москва (1982).
7. М.О. Borovoy, R.M. Ishchenko, V.I. Shiyankovskiy,  $M\alpha$  X-ray emission spectrum of multi-ionized Au atoms, Functional Materials. 13 (2006) 150-153.