

**Szekunder elektron emissziós spektroszkópia  
alkalmazása felületi adszorpciós folyamatok  
tanulmányozására**

című Ph.D értekezés tézisei

**Vida György**

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem  
Atomfizika Tanszék  
2006

## 1. A kutatások előzményei

A különböző típusú termikus elektron emitterek közül a diszpenzer katódok, a nagy intenzitású kisülőlámpák katódjai és az ívhegesztő pálcák esetében az elektron emisszió fém felületen történik. A működés alapját mindhárom esetben a W felületen dinamikus egyensúlyban kialakuló Ba-O kettősréteg, illetve Th, vagy ritkaföldfém monoréteg adja, mely a fém emitter felületének kilépési munkáját csökkenti. Olyan iparágak, mint a lámpagyártás vagy a TV képcsőgyártás, illetve a tekintélyes anyagi támogatást élvező technológiák, mint a katonai eszközök- vagy a lineáris gyorsító berendezések fejlesztése a modern katódkutatás számára folyamatos lendületet adnak.

Napjainkban a kutatások irányát meghatározó legfontosabb terület a kibocsátott áramsűrűség további emelése, a katód élettartamát korlátozó jelenségek kezelése, illetve a környezetbarát technológiák bevezetése, ami főleg a ThO<sub>2</sub>-dal adalékolt W botok lecserélését jelenti. A kibocsátott áramsűrűség növelése fontos szempont a TV és monitor képcsővek gyártói számára is (SAMSUNG, Thomson, LG-Philips), mivel a kép fényereje és felbontása csak így javítható. Az élettartam korlátozásában szerepet játszó folyamatok közül az ionbombázás okozta károsodás és a katódmérgek – főleg oxigén tartalmú vegyületek, O<sub>2</sub>, O, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O – hatásának vizsgálata a mai napig aktívan kutatott területek. A katódmérgek az elektronok kilépésének folyamatát két úton gátolják: a szabad Ba képződését biztosító folyamatokat lassítják, vagy a felületre adszorbeálva a kilépési munkát növelik.

A katódok elektron emissziós tulajdonságainak minősítéséhez gyakran használt eszköz a kilépési munka mérése. Napjainkban egyre nagyobb erőfeszítéseket tesznek a kutatók arra, hogy a kilépési munka felületi eloszlását minél jobb térbeli felbontóképességgel határozzák meg. Ezzel az elektron emissziós folyamatok lokális természetéről lehet következtetéseket levonni. A kilépési munka lokális értékét ma már STM (Pásztázó alagútmikroszkóp), AFM (Atomi erő mikroszkóp) és más pásztázó szondás eszközökkel is mérik.

A kilépési munka térbeli eloszlásának mérése és több elektron emissziós folyamat egyidejű megfigyelése (termikus emisszió, szekunder elektron emisszió) az elektron emitterek széleskörű vizsgálatát teszi lehetővé.

Doktori munkám során olyan módszerrel dolgoztam, amellyel, a mai kor elvárásainak megfelelően, a kilépési munka és szekunder emissziós tényező felületi változásai kimutathatóak, ráadásul a két anyagjellemző egyidejűleg, számszerűen mérhető – ez a módszer a *szekunder elektron emissziós spektroszkópia (SEES)*.

## 2. Célkitűzések

Méréseim kivitelezése során mind elméleti/alaputatási, mind technológiai célokat a szemem előtt tartottam. A SEES módszerrel a kilépési munka és a szekunder elektron emissziós tényező változása egyidejűleg megfigyelhető, mindkét anyagjellemzőt egyazon spektrumból, azaz a szekunder elektronok 0-30eV közötti spektruma alapján lehet mérni. Mind a termikus-, mind a tér-, mind pedig a szekunder elektron emissziós folyamat esetében a kilépő elektronok áramát a felületi energiagát magassága erősen befolyásolja. Ahhoz, hogy a SEES berendezésben mért, 0-30eV kinetikus energiájú spektrumot helyesen tudjam értelmezni, a kilépési munka (illetve adszorbeált réteggel fedett felület esetében a felületi energiagát) és a szekunder emissziós tényező közötti függvénykapcsolatot meg kellett találni. A szekunder elektronok energia szerinti eloszlását jól leíró – az Atomfizika Tanszéken található berendezés felszereltségéhez is igazodó – egyenletet az Eckart-féle potenciál barrier modell segítségével határoztam meg.

A Szekunder elektron emissziós spektroszkópia módszerrel gyakorlati szempontból is fontos méréseket végeztem különböző adszorbeált rétegekkel fedett W lemezeken. Megvizsgáltam a W lemezek felületén létrehozott O/W és BaO/W adszorbeált rétegek kilépési munka és szekunder emisszió módosító hatását a rétegvastagság függvényében. Az adszorbeált oxigén a termikus elektron emitterek katódjain katódméregként működik, azaz a katódfelület kilépési munkáját csökkentő BaO hatásmechanizmusát rombolja. Méréseim során a jól kontrollált körülmények között előállított O adszorbeátum- és az iparban, a nagynyomású kisülőlámpa katódok gyártása során fellépő felületi szennyeződés elektron emisszióra gyakorolt hatását hasonlítottam össze.

Az elektron- illetve ionbesugárzás a termikus emitterek katódjai számára szintén kedvezőtlen hatás. Az ionbesugárzás káros hatása a katódok felületén főként a Ba leporlásában nyilvánul meg. Ezzel a kilépési munkát csökkentő bevonat a működési időtartam előrehaladtával elfogy. Az elektronbesugárzás hatásának vizsgálatához, a káros folyamatok jellemzéséhez sokféle anyagvizsgálati módszer alkalmazható – például kémiai elemvizsgálat, Auger spektroszkópia. Méréseimmel az elektronbesugárzás hatására bekövetkező kilépési munka és szekunder emisszió változást kísértem figyelemmel légoxiddal fedett Si szubsztrátok felületén illetve vékony oxidréteggel borított W lemezeken.

### **3. Az alkalmazott kísérleti módszerek**

Valamennyi mérést a BME Atomfizika Tanszéken található komplex analitikai berendezésben végeztem, amelyben XPS és AES módszer áll rendelkezésre. A SEES mérések az AES berendezésben, az alacsony kinetikus energiájú elektronok spektrumának mérésével kivitelezhetők. A SEES megvalósításához szükséges berendezés fejlesztéseket és kalibráló méréseket doktori munkám első szakaszában hajtottam végre. A mérésekhez VG Microtech gyártmányú, LEG 200 típusú elektronágyú állt rendelkezésre 200nm-es minimális elektronnyaláb mérettel, amely 1-10 $\mu$ m térbeli felbontású méréseket tesz lehetővé. Az XPS mérések során a Röntgen besugárzás kétanódos, VG Microtech gyártmányú röntgenforrással történt. Az AlK $\alpha$  (1456.6eV) és MgK $\alpha$  (1253,6eV) sugárzás mindegyikét felhasználtam a mérésekhez. Az elektronok detektálásához CLAM 2 típusú, VG Microtech gyártmányú csonkolt hemiszférikus analizátor állt rendelkezésre. Az analizátor energiafelbontó képessége 0,3eV. Az adatgyűjtést a VGX900, a kiértékelést Origin 6.1 és Excel szoftverrel végeztem. A SEE spektrumok elméleti értelmezése során alkalmazott egyenleteket a MATLAB 6.1 program segítségével ábrázoltam. Az általam használt (és részben fejlesztett) berendezés fő előnye abban áll, hogy

- a kilépési munka és szekunder elektron emisszió mérése valamint kémiai elemvizelés egy vákuumtérben elvégezhető,
- a kilépési munka és szekunder emisszió értékének térbeli eloszlása meghatározható, az elektronnyaláb pásztázásával kilépési munka és szekunder elektron emissziós térképek készíthetők.

### **4. A disszertációhoz kapcsolódó tézisek listája**

1. (P5) A kilépési munka és szekunder emisszió közötti kapcsolatot különböző vastagságú adszorbeált rétegek esetén az Eckart-féle potenciálbarrier modell segítségével fejeztem ki. A szakirodalmi adatokat felhasználva a szekunder elektronok áramsűrűségére az alábbi, fémfelületek esetében érvényes kifejezést kaptam:

$$J(E, \mathcal{G}_{Det}) = C \cdot e \sqrt{\frac{2}{m_e}} \cos \mathcal{G}_{Det} \cdot E^{\frac{\kappa-2}{2\kappa}} \cdot E^{-0.89} \cdot \frac{\cosh[\chi(\sqrt{E} + \sqrt{E - \Phi})] - \cosh[\chi(\sqrt{E} - \sqrt{E - \Phi})]}{b + \cosh[\chi(\sqrt{E} + \sqrt{E - \Phi})]}$$

$$\text{ahol } \chi = \frac{L}{h} \cdot \sqrt{2m_e}, \text{ és } b = \cosh \left[ \frac{\pi}{2} \cdot \left\{ \frac{2m_e L^2 B}{\pi^2 h^2} - 1 \right\}^{-1} \right].$$

ahol  $e$  a szabad elektron töltése,  $m_e$  a szabad elektron tömege,  $C$  konstans, a  $\kappa$  paraméter a szakirodalom alapján fémek esetén 0,25,  $\mathcal{G}_{Det}$  a detektálás szöge,  $L$  az adszorbeált réteg vastagsága,  $\Phi$  a kilépési munka,  $B$  a felületi energiagát magasságát jellemzi. A szekunder elektronok áramsűrűségének kifejezése így explicit módon magában foglalja a felületi adszorbeált réteg tulajdonságait (vastagság, energiagát értéke).

2.a) (P2) Az elektron besugárzás hatására történő szekunder emisszió változást vizsgáltam vékony oxidréteggel borított Si és W felületeken  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{A/cm}^2$  besugárzó áram mellett. A primer elektron energiát 150-9000eV-ig változtattam. Megállapítottam, hogy oxidréteggel fedett W és Si esetében a szekunder elektron áram csökkenése következik be. Az áram csökkenése a primer elektron energia függvényében 500-800eV között maximális. A szekunder emisszió csökkenés legnagyobb értéke mind W, mind Si esetében eléri a 16% ill. 18%-ot. Megmutattam, hogy a szekunder emisszió csökkenéssel egyidejűleg a kilépési munka növekszik, ennek változása szintén 500-800eV között maximális. Si esetében a kilépési munka változás maximális értéke 9-10%, W esetében 1% alatti.

2.b) (P1,P2,K1) A szekunder elektron emissziós tényező csökkenésének mértéke a szekunder elektronok számának növekedését szorosan követi. A szekunder elektronok száma ugyanis fémek és félvezetők esetében 250-1000eV között a legnagyobb. A fentiek alapján azt a következtetést vontam le, hogy a felületi oxidréteggel fedett fém és félvezető felületeken a szekunder emisszió változás, fő okozói nem a besugárzó-, hanem a szekunder elektronok.

3.) (P3) Kilépési munka és szekunder emisszió egyidejű mérését végeztem el adszorbeált oxigénnel fedett W-on ultranagy vákuum körülmények között. 510L oxigéngáz bevezetés hatására a W felület kilépési munkája 4.55eV-ről 5.7eV-ra nőtt, a kilépési munka és az  $\text{O}_2$  dózis kapcsolata ebben a szakaszban lineáris. Megállapítottam, hogy a tiszta W felületen mért szekunder emisszió értékéhez képest az adszorbeált oxigénnel borított W felületen a szekunder elektron hozam 200-300%-os csökkenése következett be.

4.) (P3,P5) A W felületen különböző  $\text{O}_2$  dózisok segítségével létrehozott adszorbeált oxigén kilépési munkára és szekunder emisszióra gyakorolt hatását az Eckart-barrier modellel magyaráztam. Az oxigén fedettség kialakulásával a W felületén egyre magasabb felületi energiagát jön létre. Modellszámításokkal igazoltam, hogy a szekunder emissziós áram nagyságát legnagyobb mértékben az adszorbeált réteg által okozott energiagát magassága határozza meg. Olyan kifejezést nyertem a szekunder elektronok áramsűrűségére, amely explicit módon tartalmazza a szubsztrát kilépési munkáját és az adszorbeált réteg kilépési munka módosító hatását. Képlettel:

$$J'(E, \vartheta_{Det}) = C \cdot e \cdot \sqrt{\frac{2}{m}} \cos \vartheta_{Det} \cdot E^{\frac{\kappa-2}{2\kappa}} E^{-0,89} \cdot \frac{1}{1 + \exp(\gamma \cdot (\Phi_{Sub} + \Delta\Phi_{Adsz} - E))}$$

ahol  $\gamma$  az adszorbeált réteg által okozott energiagát transzmissziós függvényének meredeksége,  $\Phi_{Sub}$  a fém szubsztrát kilépési munkája,  $\Delta\Phi_{Adsz}$  az adszorbeált réteg kilépési munka módosító hatása. Látható, hogy a képlet nagyon sok szubsztrát/adszorbeátum anyagpárosítás esetén használható. Az általam elvégzett modellszámítások és kísérleti eredmények között jó egyezést találtam.

5.) (P4,K2,K3) Megmutattam, hogy a BaO-dal fedett W felület kilépési munkája kisebb és szekunder emissziója ezzel egyidejűleg nagyobb a tiszta W-hoz vagy oxidált felületű W-hoz képest. A tiszta W felület kilépési munkáját 4,55eV-nak mértem. A BCT emissziós anyagból származó BaO-dal borított felület kilépési munkája 3,8eV-nak adódott, miközben a szekunder elektron emissziós tényező 40-50%-os növekedését tapasztaltam.

## **5. Az eredmények alkalmazása**

A dolgozatban ismertetett eredmények felhasználásra kerültek az Oktatási Minisztérium és a GE Lighting Hungary Rt által támogatott 3/016/2001 NKFP kutatási pályázatban (amelynek címe: *Magas hatásfokú, hosszú élettartamú, környezetbarát nagyintenzitású kisülőlámpák kifejlesztése*). A dolgozatban bemutatott kísérleti módszer alkalmazásra került a SAMSUNG és a BMGE Atomfizika Tanszék között létrejött CRT katódkutatási együttműködésnek.

### További, technológiai szempontból fontos eredmények

Tech.1) A SEE spektrumok energia skáláját Au etalon minta 5.1eV-os kilépési munkájához rögzítettem. Ennek köszönhetően a kilépési munka pontos értékének jól reprodukálható mérésére van mód 0.05eV pontossággal. A kilépési munka mérésével egyidejűleg, a SEE spektrumok integrálásával a szekunder elektron hozamot mérhetővé tettem. A berendezésen végzett fejlesztéseknek köszönhetően a BME Atomfizika Tanszéken elvégezhető kísérleti eljárások skálája bővült.

Tech.2) A kilépési munka és szekunder emisszió egyszerre befolyásolja a SEE spektrumok alakját. A kilépési munka térképeken a kilépési munka és szekunder emisszió változás különválasztására az alábbi eljárást javaslom: a minta minden pontjában rögzíteni kell a SEE spektrum egy nagyobb szakaszát. Ez alapján meg kell keresni a maximum 30%-ához tartozó

intenzitást minden pontban. A 30%-os intenzitáshoz tartozó energia és intenzitás adatokat kell tárolni számítógép által hozzáférhető alakban. A későbbiek során a 30%-os intenzitáshoz tartozó *kinetikus energia* értékek ábrázolása a kilépési munka térképet adja eredményül, a 30%-os *intenzitások* ábrázolása pedig egyszerű szekunder emissziós képet ad.

Tech.3) Kilépési munka és szekunder emisszió egyidejű mérését végeztem el ipari körülmények között tárolt és kezelt W minták felületén. Méréseim során tisztáztam, hogy az ipari környezetben előforduló, (de tudományos pontossággal bizonytalanul meghatározható összetételű) szennyező réteg és az adszorbeált oxigén hatása azonos az elektron emisszióra. Megállapítottam, hogy mind az ipari szennyeződés, mind az adszorbeált oxigén esetében a W felület kilépési munkája 4.55eV-ról körülbelül 5.7eV-ra nő a szekunder elektron hozamban pedig 200-300%-os csökkenés következik be.

## **6. A disszertáció tárgyában született tudományos publikációk**

### Referált közlemények

P1.) G. Dobos, Gy. Vida, Z.Toth, K. Josepovits, P. Deak: AES investigation of metal-insulator, **Microscopy and Microanalysis**, *11*, 1-5, 2005

P2.) Gy. Vida, I. Beck, V.K. Josepovits, M. Győr, P. Deák: Electron beam induced secondary emission changes investigated by work function spectroscopy, **Appl. Surf. Sci** Vol 227/1-4 pp 87-93, 2004

P3.) Gy. Vida, V.K. Josepovits, M. Győr, P. Deák: Characterization of tungsten surfaces by simultaneous work function and secondary electron emission measurements, **Microscopy and Microanalysis**, 9 (4), 337-342, 2003

P4.) György Vida, Ildikó Beck, Katalin V. Josepovits, Miklós Győr: Application of WFS for simultaneous work function and secondary electron emission measurements, **Mater. Sci. Forum**, Vol.473-474, p.293-297, 2004

P5.) előkészületben

Gy. Vida, G. Dobos, *Interpretation of the secondary electron emission spectra of O/W system applying the Eckart potential barrier model*, **Appl. Surf. Sci.**

## Nem referált közlemények

K1.) G. Dobos, Gy. Vida, Z. Tóth, V.K. Josepovits, P. Deák, *Investigation of inhomogeneous metal-insulator samples*, EMAS 2004, 6<sup>th</sup> Regional Workshop on Electron Probe Microanalysis of Materials Today, Slovenia, 2004

K2.) Ildikó Beck, György Vida, Katalin V. Josepovits, Miklós Győr, *Research of electron emission properties of tungsten cathodes*, 4th Hungarian Conference and Exhibition on Materials Science Testing and Informatics, Balatonfüred, Hungary, 22-25. October 2003

K3.) Ildikó Beck, György Vida, *Electron emission properties of tungsten electrodes measured by work function spectroscopy*, Spring conference for Hungarian PhD students, Sopron, Hungary, 19-22. May 2003

## **7. Egyéb publikációk**

### Egyéb, referált közlemények

E1.) Zs. Makkai, B. Pécz, I. Bársony, Gy. Vida, A. Pongrácz, K.V. Josepovits and P. Deák, *TEM investigation of isolated SiC nanocrystals in SiO<sub>2</sub>*, **Appl. Phys. Lett.** 86, 253109, 2005

E2.) Zs.J. Horváth, L. Dózsa, O.H. Krafcsik, T. Mohácsy, Gy. Vida, *Electrical behavior of Al/SiO<sub>2</sub>/Si structures with SiC nanocrystals*, **Appl. Surf. Sci.**, Vol 234, p 67-71, 2004

E3.) Zs. Makkai, B. Pécz, Gy. Vida, P. Deák, *TEM characterization of epitaxial 3C-SiC grains on Si (100)*, **Inst. Phys. Conf. Ser.**, Vol.180, p.265, 2004

E4.) Kovách G., Csorbai H., Radnóczy Gy. Z., Vida Gy., Pászti Z., Pető G. and Karacs A.: *Properties of High-density Amorphous Carbon Films Deposited by Laser Ablation*, **Mater. Sci. Forum**, Vol.414, p.127, 2003

E5.) Olga H. Krafcsik, György Vida, Katalin V. Josepovits, Peter Deák, György Z. Radnóczy, Béla Pécz and István Bársony: *Void-free Epitaxial Growth of Cubic SiC Crystallites during CO Heat Treatment of Oxidized Silicon*, **Mater. Sci. Forum**, Vol.394, p.359, 2002



E6.) O. Krafcsik, G. Vida, I. Pócsik, V.K. Josepovits, P. Deák

*Carbon diffusion through SiO<sub>2</sub> from a hydrogenated amorphous carbon layer and accumulation at the SiO<sub>2</sub>/Si interface*, **Japanese J. of Appl. Phys.**, 40, 2197-2200, 2001

E7.) Csongor Suba, Krisztina Kovács, Gábor Kiss, György Vida, Norbert Velich, Lajos Kovács, Bence Kádár and György Szabó: *Study of the interaction between Ti based osteosynthesis plates and the human organism by XPS, SIMS and AES methods*

Submitted to **Smart Materials and Structures**

#### Előadás

EE1.) György Vida: *Isolated SiC nanocrystals in SiO<sub>2</sub>*, Solid State Seminar, Fall season, **The University of California at Berkeley**, College of Engineering, Oct. 14. 2005

#### Egyéb, nem referált közlemények

EK1.) Zs. Makkai, B. Pécz, Gy. Vida, P. Deák, *TEM characterization of epitaxial 3C-SiC grains on Si (100) and Si (111)*, **XIII. Microscopy on semiconducting materials**, Cambridge, England, 2003

EK2.) Zs. Makkai, Gy. Vida, Josepovits KV, Pongracz A, Barsony I, B. Pécz P. Deák, *Electron microscopy of SiC nanocrystals*, **European Microscopy Congress, Antwerpen**, Belgium, 2004, Conf. Proc: Vol. II p.191-192, 2004

EK3.) Vida György, Suba Csongor, Pethő László, *Properties of anodic TiO<sub>2</sub> covered oral implants as measured by surface analytical methods*, Spring conference for Hungarian PhD students, Sopron, Hungary, 19-22. May 2003

EK4.) Cs. Suba, N. Velich, Gy. Vida, Gy Szabó, *In vitro study of TiO<sub>2</sub> coated osteosynthesis implants by XPS and SIMS*, Scientific meeting for PhD students, Semmelweis University, Budapest, Hungary, 10-11. April 2003

EK5.) Kovách G., Csorbai H., Radnóczy Gy. Z., Vida Gy, Pászti Z., Pető G. and Karacs A. *Properties of laser ablated amorphous carbon layer*, 10<sup>th</sup> European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, Porto 2000