

TRANSICIONES AUGER RADIATIVAS RESONANTES KLM EN Cu

RESONANT RADIATIVE KLM AUGER TRANSITIONS IN Cu

L.M. Bianco ^{a*}, S.A. Ceppi ^a, G.E. Stutz ^a

^a Fa.M.A.F., Universidad Nacional de Córdoba, Medina Allende s/n, 5000 Córdoba, Argentina

Recibido: 14/12/12; Aceptado: 26/06/13

Se llevaron a cabo estudios de alta resolución de procesos de dispersión inelástica $1s2p_j$ ($j = 1/2, 3/2$) en el régimen resonante (RIXS) en Cu. Además de los espectros RIXS, se observaron contribuciones de nuevos canales de desexcitación, los cuales fueron atribuidos a procesos Auger radiativos resonantes. La distribución en energía de estas contribuciones muestra un comienzo abrupto y una disminución lenta hacia bajas energías, típica de un proceso Auger radiativo. La energía de estas estructuras y el corrimiento Raman observado, similar al del espectro RIXS asociado, indican que estos canales de decaimiento podrían asignarse a procesos Auger radiativos del tipo $KL_2M_{4,5}$ y $KL_3M_{4,5}$ excitados resonantemente. En condición de excitación por encima del borde de absorción K, la energía de esta estructura satélite se mantiene invariante, indicando que se ha alcanzado el conocido régimen no resonante de un proceso Auger radiativo.

Palabras clave: espectroscopía de rayos x, dispersión inelástica resonante de rayos x, efecto Auger radiativo.

In this work a high resolution study of inelastic x-ray scattering processes $1s2p_j$ ($j = 1/2, 3/2$) in the resonant regime (RIXS) in Cu is presented. In addition to the RIXS peaks, contributions from another deexcitation channels were observed, which were traced back to resonant radiative Auger processes. The energy distribution is typical of a radiative Auger effect, i.e., a sharp onset and a slowly diminishing tail to lower energies. The onset energy and the Raman shift, which is very similar to the energy shift exhibited by the corresponding RIXS peak, indicate that these structures could be assigned to resonantly excited $KL_2M_{4,5}$ and $KL_3M_{4,5}$ radiative Auger processes. For excitation energies above the K absorption edge, the energy of the satellite structure is constant, which shows that the well-known non-resonant regime of radiative Auger transitions has been reached.

Keywords: x-ray spectroscopy, resonant inelastic x-ray scattering, radiative Auger effect.

I. INTRODUCCIÓN

En experimentos modernos de dispersión inelástica resonante de rayos x (RIXS), alta resolución en energía junto a una fuente intensa de radiación x, como una fuente de radiación de sincrotrón, son esenciales. Un aspecto fundamental en este tipo de experimentos es el análisis con alta resolución de los fotones dispersados haciendo uso de cristales analizadores en geometría de retro-difracción. Este requerimiento experimental surge del hecho de que el ancho de línea de espectros RIXS, en proximidad de la condición de resonancia, es del orden del ancho natural de la correspondiente línea de emisión de rayos x.

Los procesos de dispersión RIXS son procesos de segundo orden en teoría de perturbaciones, los cuales pueden visualizarse como una excitación atómica (absorción de rayos x) y una desexcitación radiativa (emisión de rayos x), actuando de manera correlacionada⁽¹⁾. La sección eficaz RIXS presenta fenómenos de resonancia cuando la energía de los fotones incidentes es cercana a la energía de ligadura de los electrones de alguna capa atómica. En el caso en que la energía de los fotones incidentes está por encima de la energía de ligadura, el proceso de interacción deja de ser resonante, y de segundo orden, para convertirse en dos procesos independientes, de primer orden (absorción seguida por emisión fluorescente de rayos x). Si la

desexcitación tiene lugar a través de un canal no radiativo, estamos ante una transición Auger, que podrá ser resonante⁽²⁾ o no resonante, según el caso.

En este trabajo se estudiaron experimentalmente transiciones dipolares del tipo $2p_j \rightarrow 1s$ ($j=1/2, 3/2$) en Cu, en la región resonante (procesos RIXS ($1s, 2p_{1/2}$) y ($1s, 2p_{3/2}$)) como también bajo excitación no resonante (emisión fluorescente $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$). Cu, al igual que Zn, como sistemas de estudio de procesos RIXS son particularmente interesantes debido a que presentan el nivel 3d completamente lleno y, por lo tanto, sus líneas de emisión no se ven distorsionadas por multipletes atómicos. Entre los canales de decaimiento posibles, los dipolares son los más convenientes desde el punto de vista experimental debido a su alta probabilidad de transición. En este trabajo se pretende caracterizar, desde un punto de vista básico, los procesos RIXS mencionados, al mismo tiempo que estudiar estructuras satélites que acompañan a la emisión resonante de rayos x. En los espectros obtenidos con alta resolución, acompañando a los espectros RIXS, se observaron estructuras que fueron interpretadas como procesos de desexcitación híbridos, es decir, procesos que corresponderían a transiciones Auger radiativas⁽³⁾ del tipo $KL_2M_{4,5}$ y $KL_3M_{4,5}$, excitadas resonantemente. El efecto Auger radiativo (RAE) convencional, es decir no resonante, es un modo de decaimiento alternativo de vacancias en capas atómicas internas mediante el cual el

* bianco@famaf.unc.edu.ar.

átomo se relaja emitiendo un fotón y excitando, simultáneamente, un electrón hacia un estado ligado superior o hacia el continuo. En un trabajo experimental reciente⁽⁴⁾, de alta resolución, se mostró la factibilidad de extraer el perfil de intensidad RAE, acompañando líneas de emisión $K_{\beta 1,3}$ en Ca, y así poder interpretar su estructura fina. Sin embargo, aquel trabajo se limitó a estudiar transiciones Auger radiativas convencionales. En el presente trabajo se estudió la dispersión de la energía umbral de estos procesos y la posición del máximo de los espectros RIXS desde el régimen resonante hasta el régimen no resonante.

En la sección II se describe brevemente el arreglo experimental utilizado, en la sección III se presentan y discuten los resultados obtenidos, finalmente, en la sección IV, se presentan las principales conclusiones.

II. EXPERIMENTAL

Las mediciones se realizaron en la línea D12A-XRD1 del Laboratorio Nacional de Luz de Sincrotrón (LNLS), Campinas, Brasil⁽⁵⁾. El montaje experimental consistió de un espectrómetro tipo Johann⁽⁶⁾, en geometría de Rowland, con un cristal analizador de Si(444), con focalización esférica, en geometría próxima a la retrodifracción. El espectro de energía de los fotones dispersados fue registrado realizando barridos angulares del cristal analizador en sincronía con el detector, sobre el correspondiente círculo de Rowland. La resolución del analizador fue calculada en 4,6 eV para la energía de la línea de emisión $K_{\alpha 1}$ del Cu (8047,8227 eV)⁽⁷⁾. La energía del haz incidente fue seleccionada mediante un monocromador de dos cristales de Si(111) con focalización sagital. El ancho de banda del monocromador se estimó en 1,6 eV para la energía correspondiente al borde de absorción K del Cu (8980,476 eV)⁽⁷⁾.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Espectros RIXS ($1s,2p_{1/2}$) y ($1s,2p_{3/2}$) fueron medidos para diferentes energías de excitación, desde 15,69 eV por debajo del borde K hasta 1,69 eV por encima del mismo, en una lámina de Cu con una pureza de 99,9985 %. La posición del borde K se determinó a partir del punto de inflexión del borde de absorción medido en modo fluorescente. La energía de los fotones dispersados se midió en una escala relativa a la energía de la línea de emisión principal del Cu, obtenida en condición de excitación no resonante ~50 eV por encima del borde de absorción K. La intensidad registrada por el detector fue normalizada a la señal de un monitor del haz incidente a fin de corregir por eventuales fluctuaciones en la intensidad de este. Los espectros medidos se muestran en la fig. 1.

El pico de mayor intensidad corresponde a procesos RIXS ($1s,2p_{3/2}$), mientras que el de menor intensidad corresponde a procesos RIXS ($1s,2p_{1/2}$). En todos los espectros se observó una separación entre picos de aproximadamente 20 eV, que coincide con la diferencia en energía entre los niveles atómicos $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ del Cu que es de 19,9 eV.

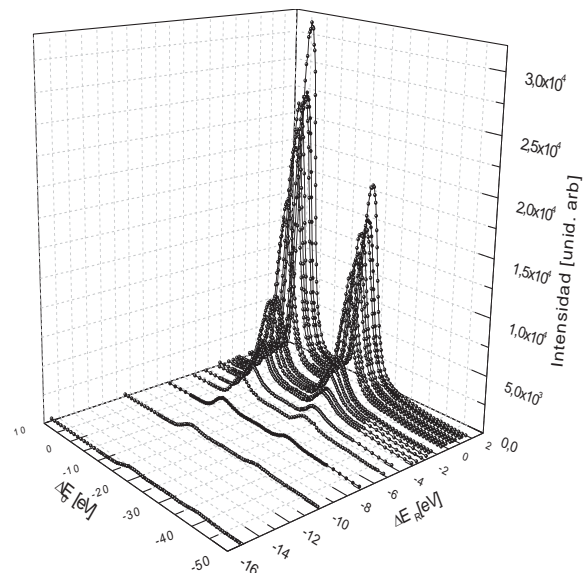


Figura 1: Espectros RIXS ($1s,2p_{1/2}$) y ($1s,2p_{3/2}$) en Cu. La energía de dispersión ΔE_0 es relativa a la línea de emisión $K_{\alpha 1}$. La energía de excitación ΔE_R es relativa a la del borde de absorción K.

Los picos principales que componen los espectros medidos corresponden a procesos RIXS ($1s,2p_j$) ($j=1/2, 3/2$). Estos picos fueron ajustados de manera simultánea utilizando el modelo teórico para la sección eficaz RIXS derivada por Eisenberger et al.⁽⁸⁾, convolucionada con la función respuesta del espectrómetro. Esta última fue simulada por una función gaussiana, cuyo FWHM representa la resolución instrumental y varía cuadráticamente con la energía desde 2,4 eV hasta 5,2 eV, en el rango medido. Los parámetros de ajuste fueron la amplitud de los picos y un desplazamiento rígido del perfil de ajuste. La energía incidente fue determinada a partir de la calibración del monocromador y los anchos de los niveles atómicos $1s$, $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ fueron extraídos de Ref.⁽⁹⁾. En el análisis de los residuos del ajuste (ver fig. 2) se observa una clara estructura, no predicha por el modelo de Ref.⁽⁸⁾. Un modelo semiempírico que describe la distribución espectral de rayos x en un proceso RAE fue propuesto en Ref.⁽¹⁰⁾:

$$I(\Delta E_0) = I_0 \exp[d(\Delta E_0 - E_A)] / \{1 + \exp[(\Delta E_0 - E_A)/w]\}$$

donde I_0 , d , y w son parámetros de ajuste. E_A corresponde a la energía umbral de la transición, que también puede determinarse a partir de un ajuste. Un nuevo análisis de los datos experimentales fue realizado ajustando simultáneamente los dos picos RIXS y las dos estructuras asociadas con procesos RAE. Todas las distribuciones fueron convolucionadas con la función respuesta instrumental. En la fig. 3 se muestran los espectros ajustados con este modelo y sus residuos. Esta estructura satélite presenta una subida abrupta a ~8 eV hacia el lado de bajas energías del máximo de cada pico RIXS, y luego una caída lenta a medida que la energía decrece, lo cual se asemeja a una distribución de intensidades característica de un proceso RAE.

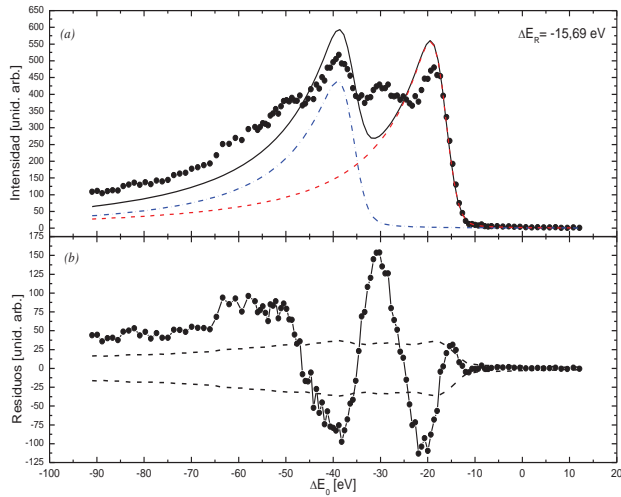


Figura 2: (a) Espectros RIXS en Cu (●) para $\Delta E_R = -15.69$ eV. (—) Ajuste total, (---) RIXS ($1s,2p_{3/2}$), (-.-) RIXS ($1s,2p_{1/2}$). (b) (●) Residuos de los ajustes, (---) $\pm 3\sigma$, σ es el error estadístico.

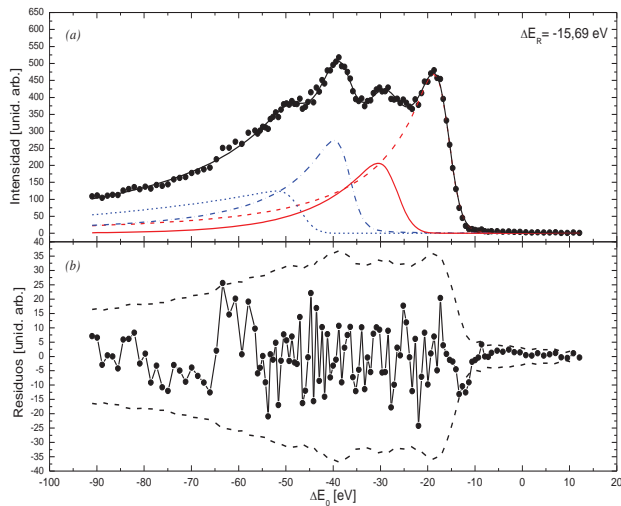


Figura 3: (a) Espectros RIXS en Cu (●) para $\Delta E_R = -15.69$ eV. (—) Ajuste total, (---) RIXS ($1s,2p_{3/2}$), (-.-) RIXS ($1s,2p_{1/2}$), (···) RAE $KL_{2,3}M_{4,5}$, (—) RAE $KL_{3,4}M_{4,5}$. (b) (●) Residuos de los ajustes, (---) $\pm 3\sigma$, σ es el error estadístico de conteo.

Por otro lado, la energía umbral de una transición Auger radiativa del tipo $KL_2M_{4,5}$ y $KL_3M_{4,5}$, para un elemento de número atómico Z , puede ser estimada haciendo uso del modelo $Z+1$ de la siguiente manera:

$$E_A(Z) \approx E_K(Z) - E_{L_{2,3}}(Z) - E_{M_{4,5}}(Z+1)$$

Para el caso del Cu, en la escala de energía relativa utilizada, resulta $-8,1$ eV y $-28,08$ eV para las transiciones $KL_3M_{4,5}$ y $KL_2M_{4,5}$, respectivamente. La posición de las estructuras observadas, con respecto a los picos RIXS, coincide con los umbrales de las transiciones consideradas. Esto, como se muestra más adelante, ha sido observado para todos los espectros medidos.

Los valores ajustados de la energía umbral E_A y de la posición del máximo de los procesos RIXS están graficados en función de la energía de excitación ΔE_R en figs. 4 y 5. La curva teórica se obtuvo a partir del modelo de Ref. (8) e incluye los efectos de resolución finita del espectrómetro a través de la convolución con la función respuesta instrumental. Este modelo describe muy bien la

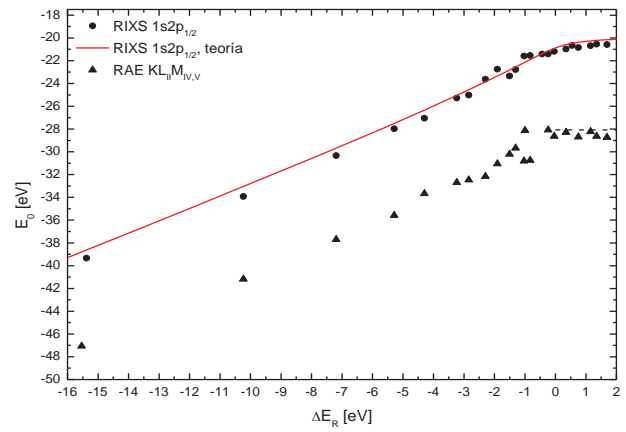


Figura 4: Dispersión del pico RIXS ($1s,2p_{1/2}$) (●) y de la energía umbral de los espectros RAE $KL_{2,3}M_{4,5}$ (▲). (—) Modelo teórico de Ref. (8) con efectos instrumentales. (---) Energía umbral RAE según modelo $Z+1$.

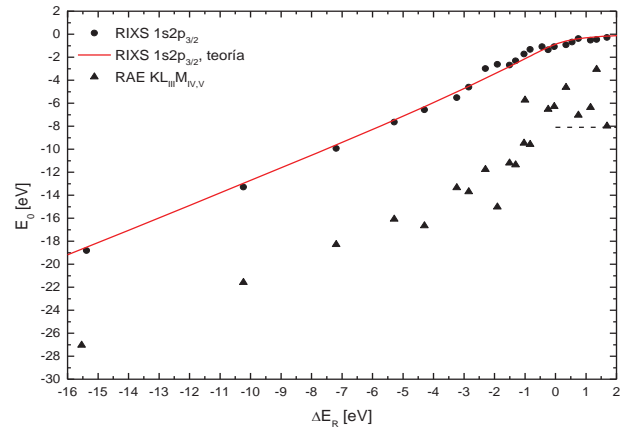


Figura 5: Como en la fig. 4, proceso RIXS ($1s,2p_{3/2}$) y RAE $KL_{3,4}M_{4,5}$.

dispersión experimental para ambos procesos RIXS. Se observa una dependencia aproximadamente lineal para $\Delta E_R < 0$ y $\Delta E_0 = \text{cte}$ para $\Delta E_R > 0$, consistente con la conservación de la energía en un evento inelástico resonante y con un proceso de excitación de fluorescencia, respectivamente. En los procesos RAE, la evolución de la energía umbral E_A presenta un comportamiento muy similar a la dispersión del pico RIXS. Ambas curvas están separadas por ~ 8 eV. En fig. 4 se observa $E_A \sim -28$ eV para $\Delta E_R > 0$, de acuerdo con la energía umbral para un proceso RAE $KL_2M_{4,5}$ convencional. Esta última tendencia no se observa claramente en fig. 5 debido a la incertidumbre del ajuste de la estructura satélite en una región donde hay fuerte superposición con los intensos picos RIXS.

IV. CONCLUSIONES

En este trabajo hemos estudiado experimentalmente procesos de dispersión inelástica resonante ($1s,2p_j$), $j=1/2, 3/2$, en Cu con alta resolución en energía, en las proximidades del borde de absorción K. En los espectros medidos se observaron estructuras satélites las cuales, por su umbral de energía, además de su perfil de intensidad, se asociaron a procesos de desexcitación del tipo Auger radiativo. La evolución de la energía umbral en función de la energía de excitación muestra un comportamiento lineal

para excitación por debajo del borde de absorción K, similar al típico corrimiento Raman que presentan los picos de dispersión inelástica en el régimen resonante. La energía umbral se mantiene constante cuando la energía del fotón incidente es superior a la del borde K. Estas estructuras satélites constituyen una evidencia experimental de canales de decaimiento del tipo Auger radiativo para átomos excitados resonantemente. Cálculos de secciones eficaces para estos procesos serían necesarios para poder contrastar con los resultados experimentales.

Agradecimientos

Trabajo financiado por SeCyT (UNC) y por LNLS, Campinas, Brasil (propuesta XRD1-9191). LMB y SAC son becarios de CONICET.

V. REFERENCIAS

- 1- W. Schülke, en "Electron Dynamics by Inelastic X-ray Scattering", cap. 6, Oxford University Press (2007).
- 2- G.B. Armen, H. Aksela, T. Åberg, S. Aksela, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **33**, R49 (2000).
- 3- T. Åberg, en "Atomic Inner Shell Processes", p. 353, ed. por B. Crasemann, Academic Press (1975).
- 4- W. Cao, M. Kavčič, J.-Cl. Dousse, M. Berset, K. Bučar, M. Budnar, K. Fennane, J. Hozzowska, Y.-P. Maillard, J. Szlachetko, M. Szlachetko, M. Žitnik, Phys. Rev. A **83**, 042513 (2011).
- 5- C. Cusatis, M.K. Franco, E. Kakuno, C. Giles, S. Morelhão, V. Mello Jr., I. Mazzaro, J. Synchrotron Rad. **5**, 491 (1998).
- 6- G. Tiraio, G. Stutz, C. Cusatis, J. Synchrotron Rad. **11**, 335 (2004).
- 7- R.D. Deslattes, E.G. Kessler Jr., Rev. Mod. Phys. **75**, 35 (2003).
- 8- P. Eisenberger, P.M. Platzman, H. Winick, Phys. Rev. Lett. **36**, 623 (1976).
- 9- J.L. Campbell, T. Papp, At. Data. Nucl. Data Tables **77**, 1 (2001).
- 10- H. Enkisch, C. Sternemann, M. Paulus, M. Volmer, W. Schülke, Phys. Rev A **70**, 022508 (2004).