

УДК 537.533

©1995

ДИФРАКЦИЯ ВТОРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ И ПРОТЯЖЕННАЯ ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

В.И.Гребенников, О.Б.Соколов

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург
(Поступила в Редакцию 25 июля 1994 г.)

Построена теория, описывающая протяженные осцилляции в спектрах вторичных электронов (ВЭ) и их связь с атомной структурой твердых тел. Исследуются два основных механизма возникновения ВЭ: 1) непосредственное выбивание с внутреннего уровня первичным пучком и 2) автоионизация, проходящая через возбуждение остоного электрона в промежуточное состояние с последующим испусканием конечного ВЭ. Рассматриваются эффекты интерференции прямой и отраженной от окружающих атомов волн как в конечном, так и в промежуточном состояниях. Получены сечения образования ВЭ в моно- и поликристаллах. В последних сигнал имеет EXAFS-подобный характер, т.е. определяется обратным упругим рассеянием на соседних атомах. Дифракция промежуточной электронной волны всегда (в том числе и в монокристалле) EXAFS-подобна. Осцилляции спектра ВЭ явно выражены через координаты и рассеивательные характеристики соседних атомов, что открывает новую возможность получения информации о локальной атомной структуре поверхности.

В последние годы было экспериментально обнаружено, что *CVV*-оже-линии (переход с участием остоной дырки и двух валентных электронов) сопровождаются осцилляциями интенсивности электронов, выходящих из твердых тел с энергиями, на 5–500 eV превышающими энергию оже-линии [1,2]. По аналогии с протяженной тонкой структурой рентгеновского поглощения (EXAFS) некоторые авторы называют это явление протяженной тонкой оже-структурой [3,4]. Существует также альтернативная точка зрения, согласно которой оже-процесс здесь ни при чем, а осцилляции возникают просто от дифракции вторичных электронов (ВЭ), исходящих из точечного источника, аналогичной известной дифракции оже- или фотоэлектронов в твердом теле [5]. Между тем обработка сигнала ВЭ по известным формулам не имела успеха [6]. Таким образом, стоит проблема выяснения основных механизмов формирования тонкой структуры спектра ВЭ, создания теории для ее качественного и количественного описания и, наконец, разработки алгоритма извлечения информации о локальной атомной структуре поверхности. С этой целью мы сначала исследовали [7] различные процессы рождения ВЭ на отдельном атоме при неупругом рассеянии первичного электрона. Необходимые результаты приводятся в следующем разделе. Далее рассматривается интерференция электронных волн, отраженных от соседних атомов, которая собственно и порождает тонкую структуру. В статье изучается распределение ВЭ непосредственно в момент их возникновения.

1. Одноатомный процесс

Рассмотрим неупругое рассеяние первичного электрона с волновым вектором w на атоме, в результате которого он переходит в состояние u . При этом рождается ВЭ p за счет перехода электрона с внутреннего уровня α . Схема состояний показана на рис. 1, *a*; считается, что $p \ll u, w$. На рис. 1, *b* изображена диаграмма рассеяния. Пока из нее следует мысленно исключить штриховую линию, обозначающую рассеяние на соседних атомных потенциалах, которая понадобится нам позже. В [7] показано, что кроме прямого выбивания ВЭ (первый порядок по кулоновскому взаимодействию, обозначаемому волнистой линией) важную, а в случае низкоэнергетических уровней в переходных металлах определяющую роль играет автоионизационный процесс второго порядка. Соответствующие прямые и обменные диаграммы приведены на рис. 1, *c* и *d* (штриховые линии временно не учитываются). Электрон с внутреннего уровня α переходит в промежуточное возбужденное состояние q' , после чего образовавшаяся дырка α заполняется электроном β из валентной зоны с одновременным переходом электрона q' в конечное состояние p ($q' \rightarrow p$ и $\beta \rightarrow \alpha$), которое только и фиксируется в эксперименте. Обменный процесс задается переходами $q' \rightarrow \alpha$ и $\beta \rightarrow p$. В [7] получено энергетическое и угловое распределение p -электронов. При этом кроме указанных процессов были учтены также процесс выхода ВЭ непосредственно из валентной зоны, эффект от которого, как оказалось, мал в интересующем нас интервале энергий, и его интерференция с автоионизацией. Напомним, что наша область лежит выше $\alpha\beta\beta$ -оже-линии, т.е. кинетическая энергия $E_p = p^2/2$ превышает энергию связи $E_\alpha = \alpha^2/2$. Для определенности будем иметь в виду $M_{2,3}$ -уровень в меди с энергией $E_\alpha = 60 \text{ eV}$. Другая возможность — $L_{2,3}$ -уровень с $E_\alpha = 920 \text{ eV}$. Всюду считается $w, u \gg p \simeq \alpha$ и $\beta \ll p, \alpha$.

Мы полагаем, что ответы на принципиальные вопросы должны получаться в простой модели. Поэтому в качестве свободных состояний w, u, p, q взяты нормированные на δ -функцию плоские волны и внутреннее состояние $|\alpha\rangle = (\alpha^3/\pi)^{1/2} \exp(-\alpha r)$. Подобный вид имеет и валентная волновая функция (волновой вектор в ней опущен, так как он намного меньше p), которую следует нормировать в атомном объеме, $|\beta\rangle = N_\beta^{-1/2} \exp(-\beta r)$. В этих приближениях получены следующие результаты (использованы атомные единицы).

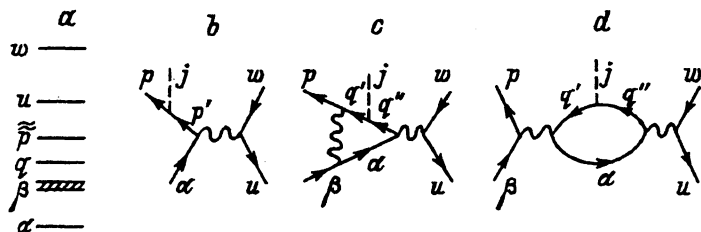


Рис. 1. Схема уровней и диаграммы рассеяния.

а) Сечение выхода первого порядка ВЭ с импульсом \mathbf{p} имеет вид

$$\frac{d\sigma_\alpha(\mathbf{p})}{dE d\Omega} = 2n_\alpha \sigma_0 \langle |T^0(\mathbf{p})|^2 \rangle \hat{u}, \quad \sigma_0 = 64\pi^5 a_0^2 p u / w, \quad (1)$$

$$T^0(\mathbf{p}) = \frac{(2\alpha^5)^{1/2}}{\pi^3 \kappa^2 [\alpha^2 + (\mathbf{p} - \boldsymbol{\kappa})^2]^2}, \quad \boldsymbol{\kappa} = \mathbf{w} - \mathbf{u}, \quad u^2 = w^2 - p^2 - \alpha^2. \quad (2)$$

Здесь a_0 — радиус Бора, $2n_\alpha$ — число электронов на уровне α (n_α — число орбиталей). Символ \hat{u} обозначает направление соответствующего вектора, угловые скобки — усреднение по указанным направлениям (в данном случае по направлениям волнового вектора рассеянного электрона \mathbf{u}). При $p \simeq \alpha$ анизотропия выхода ВЭ невелика. Интегрируя (1) по углам выхода $d\Omega$, получаем спектральное распределение

$$\frac{d\sigma_\alpha / a_0^2}{dE_p / Ry} = \frac{16n_\alpha p}{\alpha^7} \left(\frac{2}{1 + p^2/\alpha^2} \right)^6 k, \quad p^2 = E_p / Ry, \quad (3)$$

где k — медленно меняющаяся функция порядка единицы. Интегральная интенсивность спектра (3) дает полное сечение ионизации уровня α

$$\sigma_\alpha \simeq 2n_\alpha \pi a_0^2 / (E_\alpha / Ry)^2. \quad (4)$$

б) Амплитуда второго порядка (рис. 1, c, d) равна

$$D^0(\mathbf{p}) = \int d^3 q' M(\mathbf{p}, \mathbf{q}') \frac{2n_\alpha}{q^2 - q'^2 + 2i\eta} T^0(\mathbf{q}'), \quad (5)$$

где

$$M(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = (\pi^3 N_\beta)^{-1/2} \left(\frac{1}{(\mathbf{p} - \mathbf{q})^2} - \frac{2}{p^2} \right) \frac{4\alpha^{5/2}}{[\alpha^2 + (\mathbf{p} - \mathbf{q})^2]^2}. \quad (6)$$

Здесь $2E_q = q^2 = p^2 - \alpha^2 = w^2 - u^2 - \alpha^2$; E_q — вспомогательная энергия, которая отвечает строгому закону сохранения в промежуточном состоянии (мы положили $E_\beta \simeq 0$).

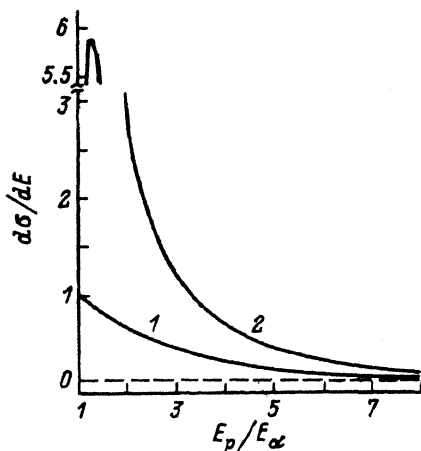


Рис. 2. Сечения процессов первого (1) и второго (2) (при $C = 1$) порядков.

Штриховой линией показан вклад валентных электронов.

После приближенной оценки интеграла в (5) сечение автоэмиссии может быть записано в виде

$$\frac{d\sigma_2/a_0^2}{dE_p/Ry} = C \left(1 - \frac{\alpha^2}{p^2}\right) \frac{16n_\alpha p}{\alpha^7} \left(\frac{2}{p^2/\alpha^2}\right)^6 k, \quad (7)$$

$$C = \frac{16n_\alpha n_\beta}{E_\alpha/Ry} \left(\frac{E_\beta}{E_\alpha}\right)^{3/2}. \quad (8)$$

Для $M_{2,3}$ -уровня в меди $E_\alpha = 60$ eV и $n_\alpha = 3$, средняя энергия и число валентных состояний соответственно $E_\beta = 5$ eV и $n_\beta = 5$, что дает $C \simeq 1$, и автоионизация фактически определяет спектр (рис. 2). Для $L_{2,3}$ -уровня $E_\alpha = 920$ eV, поэтому $C \simeq 0$, и относительный вклад автоионизации пренебрежимо мал. Величина коэффициента C (8) количественно характеризует относительный вклад автоэмиссии в спектр ВЭ.

Отношение полного сечения процесса второго порядка к сечению ионизации уровня α равно

$$\sigma_2/\sigma_\alpha = 0.47C. \quad (9)$$

Отсюда, в частности, следует, что интегральные интенсивности автоэмиссии и $M_{2,3}$ -оже-линии в меди практически одинаковы.

2. Дифракция ВЭ

1) *Рассеяние на соседнем атоме.* Учтем упругое рассеяние на соседях, показанное штриховыми линиями на диаграммах (рис. 1). Рассмотрим амплитуду первого порядка (рис. 1, б). Примем координаты атома, на котором рождается ВЭ за начало отсчета. Процесс рождения ВЭ на центре описывается амплитудой $T^0(\mathbf{r})$, Фурье-образ которой $T^0(\mathbf{p})$ задается равенством (2). Распространение ВЭ-волны в пространстве описывается функцией Грина ($\Phi\Gamma$) $G(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$, после чего следует упругое рассеяние на потенциале j -го атома $W_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$, центрванного в точке \mathbf{R}_j , в результате которого электрон переходит в конечное состояние $|\mathbf{p}\rangle = \phi_p(\mathbf{r})$. Амплитуда полного процесса определяется интегралом по координатам типа

$$T_j(\mathbf{p}) = \int \phi_p^*(\mathbf{r}_2) W_j(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_j) G(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) T^0(\mathbf{r}_1). \quad (10)$$

Свободная $\Phi\Gamma$ имеет стандартный вид

$$G(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; p) = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \frac{\exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)]}{E_p - E_q + i\eta} = -\frac{\exp(ip^+|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)}{2\pi|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|}, \quad (11)$$

$p^+ = p + i\gamma$, $p^{+2}/2 = E_p + i\eta$. В (10) координата \mathbf{r}_1 ограничена размером основной волновой функции α , а $\mathbf{r}_2 = \mathbf{R}_j + \boldsymbol{\rho}$ локализована вблизи \mathbf{R}_j . Это позволяет использовать разложение $|\mathbf{R}_j + \boldsymbol{\rho}_2 - \boldsymbol{\rho}_1| \simeq R_j + \mathbf{e}_j(\boldsymbol{\rho}_2 - \boldsymbol{\rho}_1)$, где $\mathbf{e}_j = \mathbf{R}_j/R_j$, после чего получается стандартное приближение плоских волн (ППВ)

$$G(\mathbf{R}_j + \boldsymbol{\rho}_2, \boldsymbol{\rho}_1) = (-2\pi R_j)^{-1} \exp(ip^+ R_j) \exp[ip_j(\boldsymbol{\rho}_2 - \boldsymbol{\rho}_1)], \quad (12)$$

где, по определению, $\mathbf{p}_j = p\mathbf{e}_j$. Единичный вектор \mathbf{e}_j указывает направление от центрального атома на j -ый атом. Мнимая добавка $i\eta$ характеризует конечную ширину возбужденных состояний в среде. Она приводит к мнимой добавке $i\gamma$ в волновом числе $p^+ = p + i\gamma$, которая задает затухание электронной волны с расстоянием в (11). Полагая конечное состояние $\phi_p(\mathbf{r})$ нормированной плоской волной, получим

$$T_j(\mathbf{p}) = f_j(p, \theta_j) R_j^{-1} \exp(ip^+ L_j) T^0(\mathbf{p}_j), \quad (13)$$

где Фурье-образ рассеивающего потенциала

$$W_j(\mathbf{p}, \mathbf{p}_j) = \int d^3\rho W_j(\rho) \exp[i(\mathbf{p}_j - \mathbf{p})\rho] \rightarrow -2\pi f_j(p, \theta_j) \quad (14)$$

заменен на амплитуду $f_j(p, \theta_j)$ упругого рассеяния плоской волны на потенциале W_j на угол θ_j между направлениями падающей \mathbf{p}_j и рассеянной \mathbf{p} волн. Такая коррекция учитывает многократное рассеяние на потенциале W_j . Длина $L_j = R_j(1 - \cos\theta_j)$ представляет собой разность хода волны, рассеянной на узле j , и прямой волны. Конечно, многократное рассеяние вторичного электрона \mathbf{p} на центральном атоме изменяет функцию источника $T^0(\mathbf{p})$ (2) примерно так же, как в (14), но это просто количественная коррекция.

Итак, детали происхождения и рассеяния ВЭ на центре содержатся в функции $T^0(\mathbf{p})$, а упругого рассеяния на соседнем атоме — в величине $f_j(p, \theta)$. Последняя может учитывать сферичность рассеянной волны [5], если ввести в нее зависимость от расстояния R_j . Стоящий в середине (13) фазовый множитель отвечает за структуру дифракционной картины.

2) *Упругое рассеяние на парах атомов.* Среди рассеяний на всевозможных парах выделено рассеяние на j -ом узле с последующим рассеянием на центре O , поскольку в этом случае разность хода волн, отраженных от атомов из одной координационной сферы, одинакова. Соответствующий матричный элемент имеет структуру $T_{0j}(\mathbf{p}) = \phi_p^* W_0 G_{0j} W_j G_{j0} T^0$. Используя ППВ (12) для межузельных ФГ и заменяя Фурье-образы потенциалов амплитудами рассеяния (14), получим

$$T_{0j}(\mathbf{p}) = ip\chi_j(p) f_0(p, \pi - \theta_j) T^0(\mathbf{p}_j). \quad (15)$$

Здесь введена функция

$$\chi_j(p) = (ipR_j^2)^{-1} \exp(2ip^+ R_j) f_j(p, \pi), \quad (16)$$

описывающая обратное рассеяние на j -ом атоме. Она почти в точности совпадает с известной функцией, определяющей протяженную тонкую структуру рентгеновского поглощения (EXAFS) [8].

3) *Средняя амплитуда.* Из-за малости упругого рассеяния T_j по сравнению с T^0 спектр ВЭ в поликристалле будет определяться средней по всем возможным ориентациям соседних атомов амплитудой $\langle T_j(\mathbf{p}) \rangle_{e_j}$. Направим ось z сферической системы вдоль вектора \mathbf{p} , тогда среднее значение по углам от функции (13) примет вид

$$\begin{aligned} \langle T_j \rangle &= \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta e^{-ipR \cos \theta} \int_0^{2\pi} d\phi \Phi(\theta, \phi) = \\ &= \frac{1}{2ipR} [e^{ipR} \Phi(\pi) - e^{-ipR} \Phi(0)] \frac{1}{4\pi} \int \dots \end{aligned} \quad (17)$$

Здесь из функции T_j явно выделен зависящий от угла фазовый множитель $\exp(-ipR \cos \theta)$, а остаток обозначен буквой Φ . Затем интеграл по θ взят по частям, причем возникший новый интегральный член лишь обозначен. Поскольку при углах $\theta = 0$ и π функция $\Phi(\theta, \phi)$, естественно, не зависит от азимутального угла ϕ , то усреднение по ϕ элементарно. При интегрировании экспоненты возникает множитель $(pR)^{-1} \ll 1$. Если окажется, что обозначенный интеграл будет мал по сравнению с первым, неинтегральным, членом, то мы получим

$$\langle T_j(\mathbf{p}) \rangle_{e_j} \simeq (\chi_j(p)T^0(-\mathbf{p}) - C_j(p)T^0(\mathbf{p}))/2, \quad (18)$$

в которой $C_j(p) = (ipR_j^2)^{-1} f_j(p, 0)$. В Приложении показано, что оценка (18) остается справедливой и при строгом рассмотрении, только вклад от рассеяния вперед C_j должен быть существенно уменьшен. Для экранированного кулоновского потенциала радиуса r_0 имеем

$$C_j(p) = 2R_j^{-1} f_j(p, \pi) [0.577 - \ln(2pr_0^2/R) - i\pi/2]. \quad (19)$$

Таким образом, дифракция ВЭ при усреднении по всевозможным ориентациям соседних атомов в поликристалле, в аморфном веществе и т.д. дает осциллирующую амплитуду и некий дополнительный фон.

3. Дифракция при автоионизации

Упругое рассеяние на окружающих атомах изменяет описанный выше одноцентровый автоионизационный процесс двумя путями.

Рассеяние после автоионизационного рождения ВЭ изображается диаграммами типа показанных на рис. 1, *c* и *d*, в которых, однако, пунктирная линия входит не в середину диаграммы, как показано на этом рисунке, а в линию \mathbf{p} , подобно рис. 1, *b*. При этом результаты будут вполне аналогичны результатам предыдущей части, в которых матричный элемент $T^0(\mathbf{p})$, описывающий рождение ВЭ в состоянии \mathbf{p} , следует заменить на соответствующий автоионизационный элемент второго порядка $D^0(\mathbf{p})$ (5). Так, автоионизация с последующим упругим рассеянием на j -ом атоме D_j задается выражением типа (13)

$$D_j(\mathbf{p}) = f_j(p, \theta_j) R_j^{-1} \exp(ip^+ L_j) D^0(\mathbf{p}_j). \quad (20)$$

Вывод формулы (20) более сложен, чем (13), в силу того, что $T^0(\mathbf{r})$ локализована на центральном атоме, а соответствующая функция $D^0(\mathbf{r})$ только центрована на нем и может простирается довольно далеко из-за слабого убывания кулоновского взаимодействия, и, значит, ППВ для ФГ, связывающей источник и j -ый рассеиватель в выражении типа (10), неочевидно. Поэтому мы исходили из точного выражения

$$D_j(\mathbf{p}) = \int \frac{d^3 p'}{(2\pi)^2} f_j(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \frac{2 \exp[i(\mathbf{p}' - \mathbf{p})\mathbf{R}_j]}{p'^2 - p^2} D^0(\mathbf{p}'),$$

и, проинтегрировав его по угловым переменным по частям аналогично (17), получили интегралы типа J_{\pm} (П5), оценка которых и привела к результату (20).

Средняя амплитуда в поликристалле такая же, как и в (18):

$$\langle D_j(\mathbf{p}) \rangle_e \simeq (\chi_j(p) D^0(-\mathbf{p}) - C_j(p) D^0(\mathbf{p})) / 2. \quad (21)$$

Рассеяние в промежуточном состоянии описывается диаграммами (рис. 1, *c, d*), в которых между возбуждением атома и испусканием конечного электрона содержится упругое рассеяние на соседнем атоме или, что то же самое, учтено возмущение промежуточного состояния \mathbf{q} кристаллическим потенциалом. Соответствующая амплитуда формируется по схеме $S_j = M G f_j G_{j0} T^0$ и с учетом (10), (11) и (13) принимает вид

$$S_j(\mathbf{p}) = \int d^3 q' M(\mathbf{p}, \mathbf{q}') \frac{2n_{\alpha}}{q^{+2} - q'^2} T_j(\mathbf{q}'; q), \quad (22)$$

где

$$T_j(\mathbf{q}'; q) = f_j(\mathbf{q}', \mathbf{q}_j) R_j^{-1} \exp [i(q^+ - q' \cos \theta_j) R_j] T^0(\mathbf{q}_j), \quad (23)$$

$f_j(\mathbf{q}', \mathbf{q}_j)$ — амплитуда рассеяния на потенциале W_j плоской волны из состояния $\mathbf{q}_j = q\mathbf{e}_j$ в состояние \mathbf{q}' . При $q' = q_j$ (23) переходит в (13).

Очень просто выполняется интегрирование в (22) для петлевой диаграммы *d*, поскольку электрон \mathbf{q}' переходит в хорошо локализованное на узле O внутреннее состояние α , что позволяет использовать ППВ для ФГ в (22). В прямой диаграмме (рис. 1, *c*) электрон из одного делокализованного состояния \mathbf{q}' переходит в другое такое же состояние \mathbf{p} , а связь с центральным узлом определяется слабоубывающим кулоновским взаимодействием. Тем не менее и в данном случае преобладает вклад от упругого рассеяния назад. Покажем это. Запишем знаменатель в интеграле (22) в виде двух дробей $2q' / (q^2 - q'^2) = 1 / (q - q') - 1 / (q + q')$. Сделав замену переменных $q' \rightarrow -q'$ во втором слагаемом и одновременно изменив направление вектора $\hat{q}' \rightarrow -\hat{q}'$, чтобы сохранить остальные подынтегральные функции неизменными, получим

$$S_j(\mathbf{p}) = 4\pi \int_{-\infty}^{\infty} \frac{q' dq'}{q^+ - q'} \langle M(\mathbf{p}, \mathbf{q}') T_j(\mathbf{q}', q) \rangle_{q'}. \quad (24)$$

Используя оценку типа (17), находим

$$S_j \simeq \frac{2\pi}{iR^2} \int \frac{dq'}{q^+ - q'} \left(M(\mathbf{p}, -\mathbf{q}'_j) f(-\mathbf{q}'_j, \mathbf{q}_j) e^{iq'R} - M(\mathbf{p}, \mathbf{q}'_j) f(\mathbf{q}'_j, \mathbf{q}_j) e^{-iq'R} \right) \times e^{iqR\tau^0}(\mathbf{q}_j).$$

Вычисляя интегралы по формулам (П5), получим

$$S_j(\mathbf{p}) = -4\pi^2 iq \chi_j(q) M(\mathbf{p}, -\mathbf{q}_j) T^0(\mathbf{q}_j). \quad (25)$$

Заметим, что имеется соответствие между рассеянием S_j (25) и обратным T_{0j} рассеянием (15) при условии $-4\pi^2 M(\mathbf{p}, -\mathbf{q}) \rightarrow f_0(p, \pi - \theta)$. Однако осцилляции в (25) идут на промежуточной энергии $q^2 = p^2 - \alpha^2$.

Итак, возмущение промежуточного состояния кристаллическим потенциалом приводит к EXAFS-подобным осцилляциям $\chi(q)$ в автоионизационном канале, даже в монокристалле. В этом состоит характерная особенность процесса второго порядка.

Амплитуда в поликристалле получается усреднением (25) по всем направлениям вектора \mathbf{q}_j и может быть записана в виде

$$\langle S_j(\mathbf{p}) \rangle_{e_j} = i\chi_j(q) \int d^3 q_j M(-\mathbf{p}, \mathbf{q}_j) \text{Im} \frac{2}{q^{+2} - q_j^2} T^0(\mathbf{q}_j) = i\chi(q) \text{Im} D^0(-\mathbf{p}). \quad (26)$$

Последнее равенство написано в предположении, что функции M и T^0 могут быть выбраны действительными, например как в (2) и (6).

4. Спектр ВЭ

Под спектром будем понимать ток в «счетчике», создаваемый ВЭ определенной энергии. Другой характеристикой процесса является его сечение

$$\frac{d\sigma(\mathbf{p})}{dE d\Omega} = \sigma_0 \langle |T(\mathbf{p}; \mathbf{u})|^2 \rangle_{\mathbf{u}}. \quad (27)$$

Здесь T — обозначает полную матрицу перехода первичного электрона из состояния \mathbf{w} в \mathbf{u} с выбросом ВЭ в состояние \mathbf{p} с энергией E в телесном угле $d\Omega$. Можно показать, что между сечением процесса в направлении на счетчик \mathbf{p} и током, нормированным на плотность первичного тока $j_{\mathbf{w}}$, имеется простая связь

$$\exp(-2\gamma r) d\sigma(\mathbf{p})/dE = dI_p/|j_{\mathbf{w}}|. \quad (28)$$

Именно вследствие затухания волновой функции $\exp(-\gamma r)$ мы ввели соответствующий фактор, $p^+ = p + i\gamma$, в равенство (13) и др. на всей разности хода интерферирующих лучей L_j .

Дифференциальное сечение первого порядка определяется амплитудой $T_1 = T^0 + T_j + T_{0j}$, которая складывается из чисто атомной (одноцентровой) амплитуды первого порядка T^0 (2) и поправок от рассеяния на соседних атомах T_j (13), а также последующего дополнительного рассеяния на центре T_{0j} (15). Индекс 1 указывает на то, что конечное состояние формируется за счет однократного неупругого рассеяния. При этом в конечном состоянии образуется дырка на внутреннем

уровне α . Другая группа конечных состояний получается в результате автоионизации — двойного неупругого рассеяния. Здесь внутренний уровень уже занят, а дырка переходит в валентную полосу. Складывая (5), (20) и (25), а также аналог парного рассеяния (15) получим $T_2 = D^0 + D_j + D_{0j} + S_j$. Основной вклад в T_1 и T_2 дают первые члены T^0 и D^0 , соотношение между которыми описано выше (см. также [7]).

Рассмотрим сечение выхода ВЭ первого порядка. Подставляя T_1 в (27), в линейном по поправкам приближении находим

$$\frac{d\sigma_1(\mathbf{p})}{dEd\Omega} = 2n_\alpha\sigma_0 \left\{ \langle |T^0(\mathbf{p})|^2 \rangle_{\hat{u}} + 2\text{Re} \sum_j \langle T^{0*}(\mathbf{p})T^0(\mathbf{p}_j) \rangle_{\hat{u}} \times \right. \\ \left. \times \left[f_j(p, \theta_j) R_j^{-1} \exp(ip^+ L_j) + f_0(p, \pi - \theta_j) ip\chi_j(p) \right] \right\}. \quad (29)$$

В случае поликристалла в сечение входят средние по ориентациям атомов амплитуды, и сечение принимает вид

$$\left\langle \frac{d\sigma_1(\mathbf{p})}{dEd\Omega} \right\rangle_{e_j} = 2n_\alpha\sigma_0 \langle |T^0(\mathbf{p})|^2 \rangle_{\hat{u}} \left(1 + \text{Re} \sum_j [\mu\tilde{\chi}_j(p) - C_j(p)] \right), \quad (30)$$

где

$$\tilde{\chi}_j(p) = \chi_j(p)[1 + 2ip\langle f_0(p, \theta_j) \rangle_{e_j}], \quad (31)$$

перенормированная за счет двойного $0j$ упругого рассеяния функция (16), а $\mu = \langle |T^0(\mathbf{p}_j) \rangle_{e_j} |^2 \rangle_{\hat{u}} / \langle |T^0(\mathbf{p})|^2 \rangle_{\hat{u}}$ — коэффициент близкий к единице при $p \simeq \alpha \ll W$, т.е. в том случае, когда анизотропия распределения атомных ВЭ мала. Сигнал (30) определяется произведением атомного рассеяния на осциллирующую функцию. Кроме того, рассеяние на соседях приводит к добавочному фону $C(p)$.

Рассмотрим теперь сечение второго порядка $d\sigma_2$, которое, как говорилось, может в практически важных случаях превышать $d\sigma_1$. Подстановка величины T_2 в (27) приводит к сечению автоионизации

$$\frac{d\sigma_2(\mathbf{p})}{dEd\Omega} = 2n_\beta\sigma_0 \left\{ \langle |D^0(\mathbf{p})|^2 \rangle_{\hat{u}} + 2\text{Re} \sum_j \left[\langle D^{0*}(\mathbf{p})D^0(\mathbf{p}_j) \rangle_{\hat{u}} \times \right. \right. \\ \left. \times (f_j(p, \theta_j) R_j^{-1} \exp(ip^+ L_j) + f_0(p, \pi - \theta_j) ip\chi_j(p)) - \right. \\ \left. - 4\pi^2 D^{0*}(\mathbf{p}) iq\tilde{\chi}_j M(\mathbf{p}, -\mathbf{q}_j) T^0(\mathbf{q}_j) \right] \right\}. \quad (32)$$

Новым по сравнению с $d\sigma_1$ здесь является последний член, идущий от S_j (25) и S_{0j} , причем двойное $0j$ рассеяние промежуточного электрона типа (15) перенормирует функцию $\chi(q)$ по формуле (31).

В поликристалле имеем

$$\left\langle \frac{d\sigma_2(\mathbf{p})}{dEd\Omega} \right\rangle_{e_j} = 2n_\beta\sigma_0 \langle |D^0(\mathbf{p})|^2 \rangle_{\hat{u}} \left\{ 1 + \text{Re} \sum_j [\mu_2\tilde{\chi}_j(p) + 2\cos\psi e^{i\psi}(q) - C_j(p)] \right\}, \quad (33)$$

где

$$\cos\psi(p) = \text{Im} \langle D^0(\mathbf{p}) \rangle_{\hat{u}} / \langle |D^0(\mathbf{p})|^2 \rangle_{\hat{u}}, \quad \mu_2 = \langle |D^0(\mathbf{p}_j) \rangle_{e_j} |^2 \rangle_{\hat{u}} / \langle |D^0(\mathbf{p})|^2 \rangle_{\hat{u}}.$$

Заметим, что EXAFS-подобная функция (31) входит в сечение в виде

$$\operatorname{Re} \tilde{\chi}_j(p) = (pR_j^2)^{-1} |f_j(p, \pi)| \sin(2ipR_j + \phi_j + \Delta\phi_0) e^{-2\gamma R_j}, \quad (34)$$

где ϕ_j — фаза рассеяния назад на j -ом атоме. Кроме того, введена фаза рассеяния на центральном узле, согласно равенству

$$\exp(i\Delta\phi_0) \simeq 1 + 2ip \langle f_0(p, \theta_j) \rangle_{e_j}. \quad (35)$$

Возвращаясь к (32), отметим, что осциллирующий сигнал в автоэмиссии состоит из двух вкладов. Первый происходит от дифракции прямой и рассеянной волн, как и в процессе первого порядка (29), но, кроме того, имеются EXAFS-подобные осцилляции $\chi(q)$ от обратного рассеяния промежуточного электрона q . В поликристалле (33) усреднение по углам приводит к двум EXAFS сигналам как от промежуточного, так и от конечного состояний.

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1) Интерференция электронной волны, исходящей из точечного источника и рассеянной на окружающих атомах, после усреднения по всем направлениям приводит к EXAFS-подобным осцилляциям $\chi(p)$, которые описываются однократным обратным упругим рассеянием. Кроме того, возникает монотонная добавка к атомному сечению. Данный результат справедлив при $pR \gg 1$ для поликристаллов, аморфных тел, а также в случае интегральных по углу выхода ВЭ спектров.

2) Для уровней с энергиями связи менее 100 eV в переходных металлах основным (в области протяженной тонкой структуры) является автоионизационный процесс образования ВЭ, протекающий через промежуточное возбужденное состояние q . Тонкая структура в монокристаллах формируется двумя механизмами: 1) рассеянием конечного электрона p на определенные углы дифракции и 2) обратным рассеянием промежуточного электрона с волновым числом $q = (p^2 - \alpha^2)^{1/2}$. При усреднении по углам (поликристалл и т.п.) вклад электрона p становится также EXAFS-подобным. В результате протяженная тонкая структура ВЭ описывается двумя $^{[9,10]}$ осциллирующими функциями $\chi(q)$ и $\chi(p)$.

3) Установленная связь протяженной тонкой структуры с координатами соседних атомов и их рассеивательными характеристиками открывает возможность определения локальной атомной структуры поверхности твердых тел по осцилляциям в спектрах ВЭ.

Исследования, описанные в данной статье, стали возможными отчасти благодаря гранту № RGA000 Международного научного фонда.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Вычислим среднее по направлениям e_j от функции $T_j(\mathbf{p})$ (13). Рассмотрим для определенности рассеяние на экранированном кулоновском потенциале с радиусом r_0 и эффективным зарядом Z $W(\rho) = -(Z/\rho) \exp(-\rho/r_0)$. Используем борновское приближение для амплитуды рассеяния (14) и пренебрежем угловой зависимостью $T^0(\mathbf{p})$, что оправдано для $p^2 \simeq \alpha^2 \ll w^2$. В результате получим

$$\langle T(\mathbf{p}) \rangle_e = \left\langle e^{ip^+ R(1 - \cos \theta)} 2Z / [(\mathbf{p} - p\mathbf{e})^2 + r_0^{-2}] \right\rangle_e T^0/R. \quad (\text{П1})$$

Мы будем опускать номер атома j . Поскольку $(\mathbf{p} - p\mathbf{e})^2 = 2p^2y$, где $y = (1 - \cos \theta)$, то усреднение в (П1) сводится к интегралу

$$I = \int_0^2 dy Z e^{ipRy} / (2p^2y + r_0^{-2}), \quad (\text{П2})$$

который может быть преобразован к двум стандартным интегральным показательным функциям мнимого аргумента (с учетом комплексной величины затухания $p \rightarrow p^+ = p + i\gamma$). Определим сначала характерные значения параметров. Пусть энергия ВЭ $E/Ry = p^2 = 9 \div 36$, тогда волновое число $p = 3 \div 6$ ат.е. Расстояние до ближайшего атома в меди составляет $R \simeq 5$ радиусов Бора. Положим $r_0 = R/2$, т.е. потенциал экранируется в пределах МТ-сферы. В результате $pR > 15$ и, значит, $(pR)^{-1}$ — малый параметр. Запишем (П2) в виде суммы интегралов

$$I = \int_0^2 + \int_0^\infty. \text{Первый возьмем по частям } N \text{ раз}$$

$$\int_0^2 = \frac{Z}{4p^2 + r_0^{-2}} \frac{e^{2ipR}}{ipR} \left[1 + \sum_{n=1}^{N+1} \left(\frac{1}{4p^2 + r_0^{-2}} \frac{2p^2}{ipR} \right)^n n! \right]. \quad (\text{П3})$$

Последнее $N+1$ слагаемое получено приближенной оценкой интегрального члена путем замены предэкспоненты ее максимальным значением. После замены переменных во втором интеграле (от 0 до ∞) получаем стандартную функцию

$$\int_0^\infty = \frac{Z}{2p^2} e^{-ix^+} \int_x^\infty \frac{dt}{t} e^{it^+} = \frac{-Z}{2p^2} e^{-ix^+} \left(C + \ln x^+ - i\frac{\pi}{2} + \frac{ix^+}{1 \cdot 1!} + \frac{(ix^+)^2}{2 \cdot 2!} + \dots \right), \quad (\text{П4})$$

где $x = R/(2pr^2)$, $t^+ = tp^+/p$, $x^+ = xp^+/p$, $C = 0.577\dots$ — постоянная Эйлера. Оставляя в (П3), (П4) ведущие члены ($x \ll 1$), получим (16), (18), (19).

Оценим теперь интегралы вида

$$J_\pm = \int_{-\infty}^\infty dq' f(q') e^{\pm i(q'-q)R} / (q' - q^+), \quad R > 0, \quad q^+ \equiv q + i\gamma. \quad (\text{П5})$$

С помощью интеграла типа Коши введем кусочно-аналитическую функцию комплексного переменного z

$$F(z) = \int_{-\infty}^\infty dq' f(q') / (q' - z), \quad f(q) = (F^+(q) - F^-(q)) / 2\pi i, \quad (\text{П6})$$

где $F^\pm(q) = F(z = q \pm i0)$ — предельные значения функции (П6) на действительной оси сверху и снизу. Подставим (П6) в J_+ (П5). Интеграл от функции F^+ вычисляется путем замыкания контура по дуге

бесконечного радиуса в верхней полуплоскости, что дает

$$J_+ = F(q^+)e^{-\gamma R} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq'}{2\pi i} \left[\left(\frac{e^{i(q'-q)R}}{q' - q - i\gamma} - \frac{e^{-i(q'-q)R}}{q' - q + i\gamma} \right) F^-(q') + \frac{e^{-i(q'-q)R}}{q' - q + i\gamma} F^-(q') \right].$$

Под интегралом вычтена и добавлена вспомогательная функция. В круглых скобках образовалась четная функция типа $\sin x/x$, которая локализована в области $q - q' < \pi/R$ (при $\gamma < \pi/R$). Это позволяет вынести $F^-(q')$ за знак интеграла в точке $q' = q$, после чего оставшийся интеграл легко вычисляется, так же как и интеграл от последнего слагаемого, и мы получаем

$$J_+ = [F(q^+) + F(q^-) - 2F^-(q)] e^{-\gamma R} = [2\pi i f(q) + F(q^+) - F^+(q) + F(q^-) - F^-(q)] e^{-\gamma R}$$

или

$$J_+ \simeq 2\pi i f(q) e^{-\gamma R}. \quad (\text{П7})$$

Аналогичные преобразования и приближения дают

$$J_- = F^+(q) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq'}{2\pi i} \left(\frac{e^{-i(q'-q)R}}{q' - q - i\gamma} - \frac{e^{i(q'-q)R}}{q' - q + i\gamma} \right) + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq'}{2\pi i} \frac{e^{i(q'-q)R}}{q' - q + i\gamma} F^+(q').$$

В этом случае оба интеграла равны нулю и, следовательно,

$$J_- \simeq 0. \quad (\text{П8})$$

Список литературы

- [1] De Crescenzi M., Chainet E., Derrien J. // Solid State Commun. 1986. V. 57. N 7. P. 487-490.
- [2] Chiarello G., Formoso V., Caputi L.S., Colavita E. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 10. P. 5311-5318.
- [3] De Crescenzi M., Hitchcock A.P., Tylicszak T. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 14. P. 9839-9851.
- [4] Woodruff D.P. // Surf. Sci. 1987. V. 189/190. P. 64-68.
- [5] Sinkovic B., Friedman D.J., Fadley C.S. // J. Magn. Magn. Mater. 1991. V. 92. P. 301-343.
- [6] Agostino R.G., Amoddeo A., Catuki L.S., Colavita E. // Phys. Scripta. 1992. V. T41. P. 149-152.
- [7] Гребенников В.И., Соколов О.Б. // ФММ. 1994. Т. 78.
- [8] Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замараев К.И. и др. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел. Новосибирск, 1988. 306 с.
- [9] Grebennikov V.I., Sokolov O.B. // Phys. Scripta. 1992. V. T41. P. 51-55.
- [10] Guy D.E., Ruts Y.V., Sentemov C.P., Grebennikov V.I., Sokolov O.B. // Surf. Sci. 1993. V. 298. P. 134-142.