

УДК 537.533

© 1991

**ВЛИЯНИЕ ПРОФИЛЯ
ПРИПОВЕРХНОСТНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ЗАРЯДА
В АЛЮМИНИИ, МАГНИИ И ИНДИИ
НА СПЕКТР ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ
ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ**

*Н. Г. Находкин, А. М. Воскобойников, Ю. Н. Крынъко, С. П. Кулик,
П. В. Мельник, Д. И. Шека*

Исследуются изменения интенсивности пика, соответствующего возбуждению поверхностных плазмонов, в спектрах характеристических потерь энергии электронов средних энергий, регистрируемых с угловым разрешением в экспериментах на отражение от конденсированных пленок алюминия, магния и индия при изменении степени покрытия их поверхности кислородом. Предложена простая теоретическая модель, объясняющая наблюдаемое экспериментально на начальной стадии адсорбции кислорода изменение формы пика поверхностного плазмона при неизменном его положении в спектре энергетических потерь. Определены параметры модели, включающие в себя информацию о профиле электронного заряда вблизи поверхности и изменении его при нанесении субмонослойных покрытий кислорода. Установлено, что толщина слоя, внутри которого происходит возбуждение поверхностных плазмонов, не зависит от энергии электронов и увеличивается при адсорбции кислорода.

Возбуждение поверхностных плазмонов электронами средних энергий зависит от зарядового состояния исследуемой поверхности, которое определяется профилем приповерхностного электронного заряда. Этот факт был установлен экспериментально при исследовании начальной стадии адсорбции кислорода на поверхности алюминия, которая приводит к уменьшению интенсивности пика поверхностного плазмона (ПП) при неизменном его положении в спектре характеристических потерь энергии электронов, регистрируемых в экспериментах на отражение [1, 2]. Поверхностный плазмон был назван так отчасти из-за своей поверхностной чувствительности к наличию адсорбированных слоев на исследуемой поверхности. Однако систематические исследования влияния профиля приповерхностного электронного заряда на характеристики процесса возбуждения ПП электронами не проводились и природа его не выяснена. В настоящей работе исследуются изменения интенсивности пика ПП в спектрах характеристических потерь энергии электронов (ХПЭ) средних энергий, регистрируемых с угловым разрешением в экспериментах на отражение от немонокристаллических конденсированных *in situ* алюминия, магния и индия при изменении степени покрытия их кислородом η . Выбор металлов определялся качественно различным характером зависимости работы выхода от степени покрытия: Mg — работа выхода убывает [3], Al — возможно как убывание, так и возрастание работы выхода в зависимости от условий эксперимента [4–6], и In — работа выхода возрастает [3].

Методика эксперимента изложена в [7]. Геометрия эксперимента схематически показана на рис. 1. Угол рассеяния регистрируемых отраженных электронов $\theta = 150^\circ$ и не изменяется. Углы скольжения первичных электронов на мишень α и выхода регистрируемых электронов β связаны

друг с другом соотношением $\beta = 180^\circ - \alpha + \phi$. Элементный состав поверхности мишени контролировался методом электронной оже-спектроскопии с чувствительностью по кислороду $\sim 2 \cdot 10^{13}$ ат./см². Загрязнений исходных пленок не обнаружено. Адсорбция кислорода на поверхности металлов осуществлялась выдержкой их в атмосфере кислорода при давлении

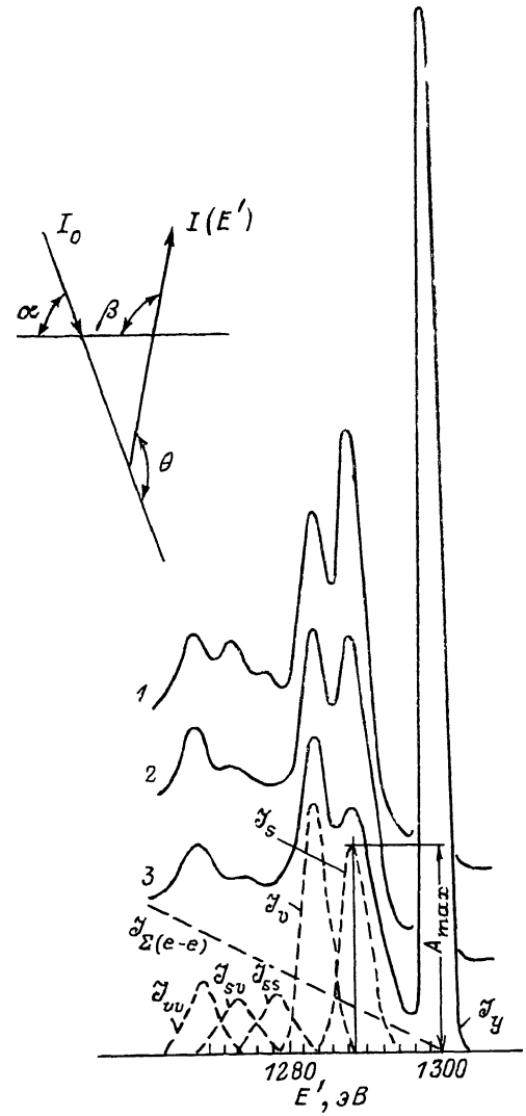


Рис. 1. Спектры ХПЭЭ алюминия при разных степенях покрытия его поверхности кислородом.

η : 1 — 0, 2 — 0.07, 3 — 0.12. $\phi = 7.3$ ($\beta = 170^\circ$), $E = 1300$ эВ. Сплошные линии — эксперимент, штриховые — пример разделения спектра ХПЭЭ на составные пики.

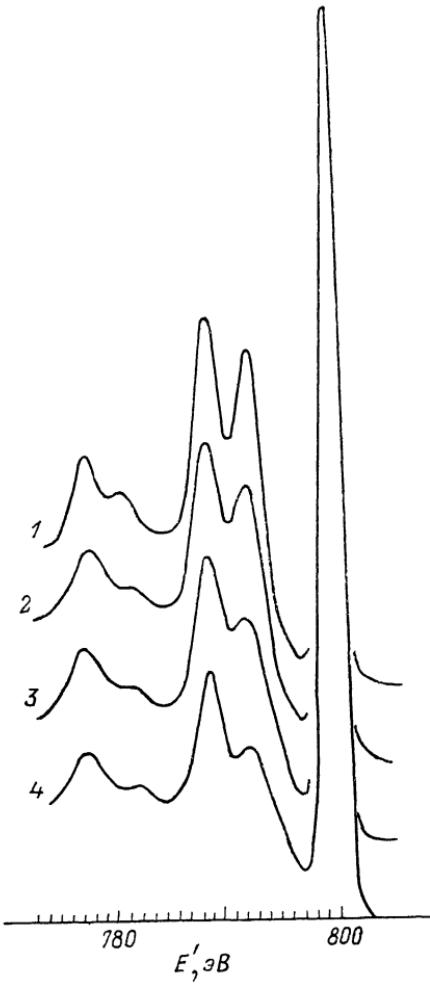


Рис. 2. Спектры ХПЭЭ магния при разных степенях покрытия его поверхности кислородом.

η : 1 — 0, 2 — 0.02, 3 — 0.05, 4 — 0.08.

$\phi = 4.2$ ($\beta = 160^\circ$), $E = 800$ эВ.

10^{-7} Торр. Рабочее давление в камере — $5 \cdot 10^{-10}$ Торр. Напуск кислорода в камеру производился прогревом медного источника кислорода, а его чистота контролировалась масс-спектрометром.

В диапазоне энергий первичных электронов $E = 100 \div 1500$ эВ для поверхностей Mg, Al и In с разной степенью покрытия их кислородом изменились спектры ХПЭЭ на отражение при разных значениях параметра $2.07 \leq \eta \leq 7.3$, где $\eta = \sin^{-1} \alpha + \sin^{-1} \beta$. Удобство выбора в качестве аргумента η было нами установлено ранее [8]. На рис. 1, 2 приведены спектры ХПЭЭ алюминиевой и магниевой мишней при нескольких сте-

пенях покрытия поверхности кислородом η . Количество адсорбированного кислорода на исследуемых поверхностях оценивалось как по изменению работы выхода исходной поверхности, измеряемому методом Андерсена, так и по интенсивности Оже-пика кислорода. Наблюдаемые при адсорбции изменения работы выхода и спектров ХПЭЭ согласуются с описанными в литературе немногочисленными экспериментальными результатами [2].

Спектры ХПЭЭ численно разделялись на составные пики по методу наименьших квадратов. Предполагалось, что в рассматриваемом диапазоне потерь спектры ХПЭЭ состоят из упругоотраженных электронов, групп электронов, испытавших одно- и двукратные потери энергии на возбуждение поверхностных и объемных плазмонов, группы электронов, испытавших хотя бы одну потерю энергии в электрон-электронном взаимодействии. Интенсивности этих групп электронов мы обозначили соответственно \mathcal{J}_y , \mathcal{J}_s , \mathcal{J}_{ss} , \mathcal{J}_{sv} , \mathcal{J}_{vv} , $\mathcal{J}_{\text{2(i-1)}}$ (смысл обозначений ясен из рис. 1). Процедура нахождения параметров этих пиков описана в [9]. Пример разделения спектра ХПЭЭ алюминия на составные пики показан на рис. 1. Для всех исследуемых мишней отношения интенсивностей $\mathcal{J}_s/\mathcal{J}_y$ определялись по составляющим спектра ХПЭЭ с погрешностью, не превышающей 15—20 %.

Для описания наблюдаемых изменений $\mathcal{J}_s/\mathcal{J}_y$ использовалась модель взаимодействий электронов в веществе, основанная на представлении о приповерхностном слое фиксированной толщины d_s , внутри которого вероятность процесса возбуждения ПП характеризуется длиной свободного пробега электронов λ_s и прецессионно мала вне этого слоя [10]. Эта модель содержит два безразмерных параметра, представляющих собой отношения λ_s и d_s к λ_{0s} — длине свободного пробега электронов между неупругими взаимодействиями вне d_s .

Экспериментальные зависимости $\mathcal{J}_s/\mathcal{J}_y = f_s(\varphi)$ аппроксимировались приведенным в [10] расчетным выражением $\mathcal{J}_s/\mathcal{J}_y = f_p(\varphi)$. Варьируя параметры λ_{0s}/λ_s и d_s/λ_{0s} в расчетном выражении, добивались наилучшего согласия расчетных и экспериментальных зависимостей. Таким образом были получены значения отношений λ_{0s}/λ_s и d_s/λ_{0s} для поверхностей металлов с разной степенью покрытия кислородом в диапазоне энергий электронов 100—1500 эВ. Погрешность определения значений этих отношений не превышает 15—20 %.

Значения $\lambda_s(E)$ и $d_s(E)$, характеризующие возбуждение ПП в исследуемых металлах при разной степени покрытия их поверхности кислородом, определялись с использованием длины свободного пробега электронов между неупругими взаимодействиями $\lambda_{0s}(E)$, рассчитанной в [11] без учета возбуждения ими ПП. Использование одних и тех же значений

Таблица 1
Значения параметров,
характеризующих возбуждение
поверхностных плазмонов (E , эВ)

	$d_s = d_{s0}(1 + \xi\eta)$, Å	λ_s , Å
Al	0.8	$-1.7 + 0.35\sqrt{E}$
Mg	1.2	$-2.1 + 0.4\sqrt{E}$
In	1.5	$-5.7 + 0.8\sqrt{E}$
Ge [9]	2.4	$-3.8 + \sqrt{E}$
Al+O ₂	0.8 (1+15η)	$-1.7 + 0.35(1+17\eta)\sqrt{E}$
Mg+O ₂	1.2 (1+7.6η)	$-2.1 + 0.4(1+12.5\eta)\sqrt{E}$
In+O ₂	1.5 (1+0.05η)	$-5.7 + 0.8(1+0.05\eta)\sqrt{E}$

λ_{0e} , для определения λ , и d , при различных степенях покрытия кислородом оправдано тем, что в наших экспериментальных спектрах ХПЭЭ заметно изменялись только пики, связанные с возбуждением ПП. Полученные для Al, Mg, In значения параметров λ , и d , и их зависимости от η приведены в табл. 1.

Экспериментальные результаты интерпретируются с привлечением теоретических оценок влияния формы профиля плотности электронного заряда вблизи поверхности на характеристики пика ПП в спектрах ХПЭЭ [12, 13]. Используя модель «двухслойного желе», можно оценить изменения в спектре ХПЭЭ при начальных стадиях нанесения адсорбата и связать их с изменением профиля электронной плотности вблизи поверхности металла. Ранее эта модель использовалась для определения влияния характера распределения электронного заряда вблизи поверхности на ее отражательную способность [14], при определении зависимости термодинамической работы выхода электронов от степени покрытия [12].

Предположим, что подложка и адсорбат представлены как среды с однородно распределенным положительным фоном, плотность которого

$$n_+(z) = \begin{cases} n_0, & z < 0, \\ n_a, & 0 \leq z \leq d_a, \\ 0, & z > d_a. \end{cases} \quad (1)$$

Металл занимает полупространство $z < 0$, d_a — «толщина» адсорбата [12]. При этом $n_a d_a = N = n_0^2 \cdot \eta$, N — число адсорбированных атомов, приходящихся на единицу площади поверхности, а η — степень покрытия поверхности атомами (в монослоях). Будем также считать, что электронная плотность у поверхности металла есть

$$n_-(z) = \begin{cases} n_0, & z < -z_0, \\ n_s, & -z_0 \leq z \leq d - z_0, \\ 0, & z > d - z_0. \end{cases} \quad (2)$$

Здесь d — параметр модели — «длина провисания» электронного заряда у поверхности металла; n_s — характерная приповерхностная плотность электронов; z_0 — толщина приповерхностной области обеднения, которая определяется из условия электронейтральности всей системы

$$\int_{-\infty}^{\infty} n_+(z) dz = \int_{-\infty}^{\infty} n_-(z) dz. \quad (3)$$

Спектр поверхностных плазмонов в трехслойной системе (2) задается по [15] уравнением

$$(\epsilon_2^2 + \epsilon_1 \epsilon_3) \operatorname{th} Qd + \epsilon_2 (\epsilon_1 + \epsilon_3) = 0, \quad (4)$$

где Q — волновой вектор плазона, ϵ_i — эффективная диэлектрическая проницаемость электронного газа в слоях $i=1$ ($z < -z_0$), $i=2$ ($-z_0 \leq z \leq d - z_0$), $i=3$ ($z > d - z_0$),

$$\epsilon_i(\omega) = 1 - \frac{4\pi e^2 n_i}{m\omega^2}. \quad (5)$$

Выбирая в (4) решение $\omega_s(Q)$, соответствующее при $\eta \rightarrow 0$ поверхностному плазмону металла, можно, используя стандартную методику [16], определить амплитуду неравновесного заряда ПП, соответствующий ему потенциал и рассчитать вероятность неупругого рассеяния электрона с испусканием ПП. Вероятность рассеяния из состояния с импульсом p и энергией $E = p^2/2m$ в состояние с импульсом p' и энергией $E' = p'^2/2m$ в единицу времени определяется как

$$R(p, p', \hbar Q) = \frac{2\pi}{\hbar} | <0, p | \hat{H}_{\text{int}} | p', \hbar Q |^2 \delta [E - E' - \hbar \omega_s(Q)], \quad (6)$$

\hat{H}_{int} — гамильтониан взаимодействия электрона с полем плазмонов. Отметим, что выражение (6) описывает рассеяние электронов с потерей энергии на возбуждение ПП при малом изменении импульса (рассеяние вперед). Для описания экспериментов, в которых изменение импульса велико и сравнимо с импульсом налетающего электрона, в модели [10] принят двухступенчатый механизм, включающий в себя независимые акты упругого и неупругого рассеяний, обеспечивающие выход электронов, потерявших энергию на возбуждение ПП и упруго рассеянных назад.

В этом случае форма пика ПП в спектре ХПЭЭ определяется следующим выражением:

$$I(E, E', \alpha) \sim \mathcal{T}_{\text{упр}} \int d^3Q d\Omega' R(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \hbar\mathbf{Q}). \quad (7)$$

При нормальном падении электронов форма пика ПП в окрестности экстремума может быть представлена в виде

$$I(E, E') \sim \frac{|\Gamma| \Delta^2 (\Delta + \hbar\omega_s)}{(\Gamma^2 + \Delta^2)^2} \left(1 - B \frac{\Delta}{\hbar\omega_s}\right).$$

Здесь

$$\begin{aligned} x &= n_s/n_0, \omega_s = \omega_s(0), \Delta = E - E' - \hbar\omega_s, \\ \Gamma &= \sqrt{\frac{mE'}{2}} \frac{\hbar\omega_s^2 dx (1-x)}{E (1-2x)}, \quad B = \frac{2}{1-2x}. \end{aligned} \quad (8)$$

На начальных стадиях адсорбции ($\eta \ll 1$) в рамках нашей модели можно положить

$$d = d_0(1 + a\eta), \quad x = x_0(1 + b\eta), \quad \omega_s^2(Q) = \omega_s^2(1 + \gamma Q). \quad (9)$$

Из (2—5) следует

$$\gamma = \frac{2dx(1-x)}{1-2x}, \quad b = (n_0^{1/2} x_0 d_0)^{-1} - a. \quad (10)$$

Значения параметров с индексом «0» характеризуют систему без адсорбата.

Численные оценки по (8) для алюминиевой, магниевой и индиевой подложек показывают, что для энергий электронов $E > 100$ эВ при кислородных покрытиях $\eta \leq 0.1$ сдвиг положения максимума в $I(E')$ составляет не более $0.05 \hbar\omega_s$. Амплитуда пика A_{\max} линейно изменяется с изменением η

$$A_{\max}/A_{\max}^0 = 1 + P\eta, \quad (11)$$

$$P = -\frac{3(1 + 2x_0^2 - 2x_0 - a n_0^{1/2} d_0 x_0^2)}{n_0^{1/2} d_0 x_0 (1 - x_0) (1 - 2x_0)}. \quad (12)$$

На рис. 3 приведены полученные экспериментально значения отношения амплитуд A_{\max}/A_{\max}^0 от степени покрытия кислородом поверхности Al и Mg. В пределах ошибки эксперимента сдвигов в положении максимума, соответствующего ПП, не наблюдалось вплоть до покрытий $\eta \approx 0.12$. Полученные по методу наименьших квадратов экспериментальные коэффициенты наклона зависимости $A_{\max}/A_{\max}^0 = f(\eta) P$, для алюминия и магния составили -4.2 и -5.2 соответственно. Различие P , для Al и Mg невелико по сравнению с различием коэффициента ξ в зависимостях $d_s(\eta)$ для этих веществ (табл. 1). Так как величина d_s при разных η определяется угловой зависимостью интенсивности пика ПП, то это свидетельствует о сложном характере изменения формы пика ПП при нанесении кислорода на поверхность.

Расчетное значение $P_{\text{теор}}$ в рамках предложенной модели можно получить из (12). Для этого требуется определить (из независимых источников) значения параметров x_0 , d_0 , a , например, из дипольной составляющей

работы выхода электронов D_0 и ее зависимости от η при начальных степенях покрытия $D(\eta)$

$$D(\eta) = 4\pi e \int_{-\infty}^{\infty} dz z [n_-(z) - n_+(z)] \approx D_0(1 + C\eta), \quad (13)$$

где

$$D_0 = 2\pi e n_0 d_0^2 x_0 (1 - x_0),$$

$$C = \frac{1 - 3x_0 + an_0^{1/2} d_0 x_0^2}{n_0^{1/2} d_0 x_0 (1 - x_0)}. \quad (14)$$

Выбор начала отсчета потенциала D_0 такой же, как и в [12]. Для определения численных значений трех параметров x_0 , d_0 , a и $P_{\text{теор}}$ используем

полученные нами экспериментально для алюминия, магния и индия значения параметра C из выражения (13), равные -0.4 , -2.5 , 0.5 соответственно, и известные из литературы [12] значения дипольной составляющей работы выхода для чистой поверхности этих веществ (для Al, Mg и In $D_0 =$

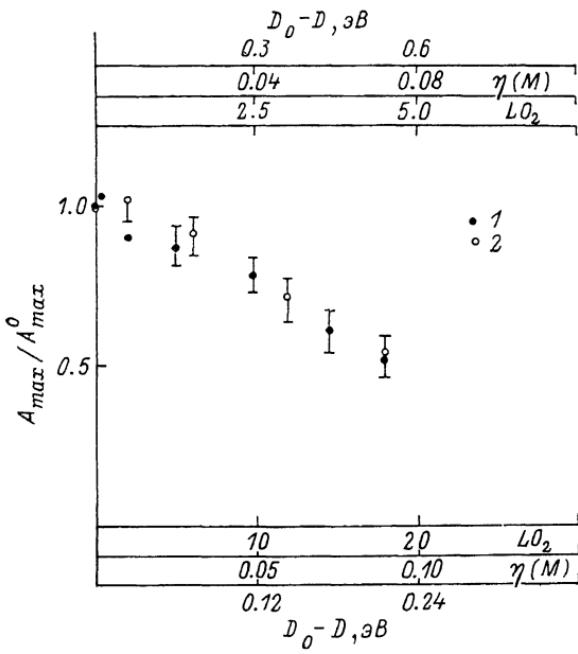


Рис. 3. Относительные изменения амплитуды пика ПП в спектрах ХПЭЭ алюминия и магния при покрытии их поверхности кислородом для $\varphi=2.07$ ($\xi=110^\circ$) и $E=300$ эВ.

На нижней (для Al) и верхней (для Mg) осях отложены значения выдержек в кислороде (LO_2), соответствующие им покрытия (η) и изменения работы выхода поверхности ($D_0 - D$).
1 — Al, 2 — Mg.

=6.0, 3.0 и 4.2 эВ соответственно). Третий независимый параметр γ_0 (10) можно установить как из литературных источников [12], так и методом оптимального подбора. Последнее предпочтительней ввиду большого разброса литературных данных по γ_0 . Установленные таким образом значения γ_0 (находящиеся в удовлетворительном соответствии с данными [12]) определяют наряду с C и D_0 значения параметров модели для исследованных веществ (табл. 2). Следовательно, наблюдаемые экспериментально изменения амплитуды пика ПП A_{\max} для Al, Mg и In могут

Таблица 2

Значения параметров модели, определяющих форму профиля плотности электронного заряда вблизи поверхности металла

	x_0	$d_0, \text{ \AA}$	$\gamma_0, \text{ \AA}$	a
Al	0.67	1.3	-1.69	1.9
Mg	0.65	1.3	-2.00	2.5
In	0.37	1.3	2.6	2.1

быть связаны с изменением профиля электронной плотности вблизи поверхности при адсорбции на ней чужеродных атомов.

Для исследуемых поверхностей с малыми η , так же как и для чистых поверхностей, оказалось, что наблюдаемые изменения интенсивности пика ПП могут быть описаны параметрами d_s и λ_s , численно меняющимися в зависимости от η (табл. 1). Из табл. 1 видно, что, так же как и в отсутствие адсорбата, в пределах ошибок эксперимента параметр d_s не зависит от энергии электронов, а λ_s линейно возрастает с ростом их скорости (пропорционально \sqrt{E}). Значения d_s для чистого In, а также значения ξ , характеризующие изменение d_s при нанесении кислорода на поверхности Al, Mg, In, отличаются от длины экранирования и коэффициента в ее зависимости от η , полученных с использованием концентрации электронного заряда в приповерхностной области x . Это свидетельствует о более сложной связи между d_s и параметрами, характеризующими область приповерхностной локализации неравновесного заряда в плазмонной моде, чем та, которая была предложена нами ранее в [16] для чистых Al и Ge.

Экспериментальные зависимости работы выхода и формы пика ПП In от степени покрытия его поверхности кислородом качественно отличаются от аналогичных зависимостей для Al и Mg. На начальных стадиях адсорбции O₂ на In работа выхода возрастает, а амплитуда пика ПП остается неизменной. По-видимому, это связано с тем, что в случае Al, как показано в [17], адсорбированный кислород может образовать подслой внутри остова подложки с эффективной длиной проникновения, меньшей постоянной решетки, а в случае In возникновение такой конфигурации менее вероятно из-за ее энергетической невыгодности (энергия связи индий—кислород существенно меньше, чем алюминий—кислород, а энергия деформации решетки больше) [18]. Следствием этого являются рост работы выхода при нанесении кислорода на индий и ослабление влияния адсорбата на характеристики неравновесного заряда ПП из-за их пространственного разделения.

На основании всего вышеизложенного можно заключить следующее.

1. Теоретически обоснована связь между изменениями амплитуды пика ПП и профиля электронного заряда вблизи поверхности на начальной стадии адсорбции кислорода. Разработана методика экспериментального определения параметров, характеризующих профиль электронного заряда вблизи поверхности (характерная длина провисания, приповерхностная плотность). Определены характерная длина провисания и приповерхностная плотность электронного заряда в Al, Mg и In.

2. Показано, что параметр d_s для Mg, Al, In и Ge [9] характеризует область возбуждения поверхностных плазмонов не только на чистых поверхностях этих веществ, но и при начальных стадиях адсорбции кислорода. Оказалось, что d_s не зависит от энергии электронов и увеличивается при адсорбции субмоноатомных слоев кислорода.

Список литературы

- [1] Powell C. J., Swan J. B. // Phys. Rev. 1960. V. 118. N 3. P. 640—644.
- [2] Bendorf C., Keller G., Seidel H., Thieme T. // Surface Sci. 1977. V. 67. N 1. P. 589—595.
- [3] Фоменко Е. С. // Эмиссионные свойства материалов. Киев: Наукова думка, 1981. 338 с.
- [4] Gartland P. O. // Surface Sci. 1977. V. 62. N 1. P. 183—196.
- [5] Hofmann P., Wyrobisch W., Bradshaw A. M. // Surface Sci. 1979. V. 80. N 1. P. 344—357.
- [6] Michel R., Gastaldi J., Allasia C., Jourdan C., Derrien J. // Surface Sci. 1980. V. 95. N 1. P. 309—315.
- [7] Крынъко Ю. Н., Мельник П. В., Находкин Н. Г. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1969. Т. 33. № 3. С. 481—488.
- [8] Крынъко Ю. Н., Кулик С. П., Мельник П. В., Находкин Н. Г. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 3. С. 890—892.

- [9] Крынъко Ю. Н., Кулик С. П., Мельник П. В., Находкин Н. Г., Пріходько Е. Г. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 3. С. 887—890.
- [10] Крынъко Ю. Н., Мельник П. В., Находкин Н. Г. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 5. С. 1294—1301.
- [11] Penn D. R. // J. Electron. Spectrosc. Related Phenom. 1976. V. 9. N 1. P. 29—40.
- [12] Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквиста, Н. Марча. М.: Мир, 1987. 400 с.
- [13] Воскобойников А. М., Крынъко Ю. Н., Кулик С. П., Мельник П. В., Находкин Н. Г., Шека Д. И. // УФЖ. 1991. Т. 36. № 3. С. 462—467.
- [14] Forstman F. // Electrodynamics and quantum phenomena at interfaces: Extended abstr. Telavi, Oct. 1—6, 1984. Tbilisi: Acad. Sci. GSSR, 1984. P. 69.
- [15] Воскобойников А. М., Шека Д. И., Стриха В. И. // ФТП. 1980. Т. 14. № 9. С. 1772—1777.
- [16] Воскобойников А. М., Крынъко Ю. Н., Кулик С. П., Мельник П. В., Находкин Н. Г., Шека Д. И. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 3. С. 1512—1514.
- [17] Bylander D. M., Kleinman L. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. N 2. P. 523—527.
- [18] Термические константы веществ. Б. В / Под ред. В. П. Глушко. М., 1971. 349 с.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступило в Редакцию
25 июня 1991 г.