

УДК 537.533.7

© 1992

НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛНОГО ТОКА ПЛАТИНЫ

С. А. Комолов, О. Ф. Панченко, В. М. Шталалов

Дана теоретическая интерпретация тонкой структуры спектра полного тока (СПТ) поликристалла Pt на основе расчетов СПТ поверхностей Pt(111), Pt(110) и Pt(100). При этом учитывалось влияние энергетических зависимостей уширения зонных уровней энергии и плотности незаполненных электронных состояний, в которые попадают электроны при входе в твердое тело. Показана преобладающая роль эффектов структуры в формировании СПТ. Обнаружена зависимость тонкой структуры СПТ от геометрической структуры и степени упорядоченности исследуемых кристаллов. Развиваемый метод позволяет отделить объемные эффекты в СПТ от поверхностных.

Спектроскопия полного тока является чувствительной экспериментальной методикой при изучении взаимодействия медленных электронов (0—20 эВ) с поверхностью твердого тела. Экспериментально измеряемым спектром служит производная по энергии первичных электронов от полного тока в цепи образца при условии полного отбора вторичных электронов [1,2]. Физическая природа тонкой структуры СПТ определяется механизмами взаимодействия электронов с поверхностью твердого тела и в низкоэнергетическом диапазоне в основном обусловлена энергетической зависимостью упругого отражения. В ряде работ [2-4] изменение упругого отражения связывалось с пороговыми изменениями вероятности неупругого рассеяния электронов в твердом теле. Другая возможность энергетической зависимости упругого отражения от монокристаллических поверхностей за счет влияния зонной структуры кристалла при учете условий сшивки падающей электронной волны с блоховскими функциями в кристалле обсуждалась в работах [5,6]. В предполагаемой работе при интерпретации СПТ поликристалла Pt при расчете СПТ для поверхностей Pt(111), Pt(110) и Pt(100) учитывается влияние энергетических зависимостей уширения зонных уровней энергии и плотности незаполненных электронных состояний, в которые попадают электроны при входе в твердое тело. Выбор Pt в качестве объекта исследований обусловлен сложной структурой плотности состояний в окрестности уровня Ферми E_F , что определяется гибридизацией s - и d -орбиталей, как это имеет место в $5d$ -металлах. При этом d -зона заполнена электронами и расположена ниже E_F , а плотность свободных состояний невысокая и изменяется монотонно, за исключением области повышенной плотности в минимуме дисперсионной кривой (в направлении $L \rightarrow W$ зоны Бриллюэна). Этот экстремум свободных состояний расположен при энергии ~ 6.1 эВ выше E_F .

Принципиальная схема измерения СПТ в сверхвысоковакуумных условиях подробно описана в [2,3]. Полуширина энергетического распределения первичных электронов составляла ~ 0.5 эВ, энергия электронов модулировалась с частотой ~ 400 Гц и амплитудой ~ 0.1 эВ. Выделение сигнала, пропорционального производной от полного тока, осуществлялось с помощью синхронного детектирования. Перед измерениями образцы подвергались длительному высокотемпературному прогреву. Очистка поверхности осуществлялась ионной бомбардировкой (ионы Ag^+ с энергией 400 эВ). В процессе очистки прослеживалась

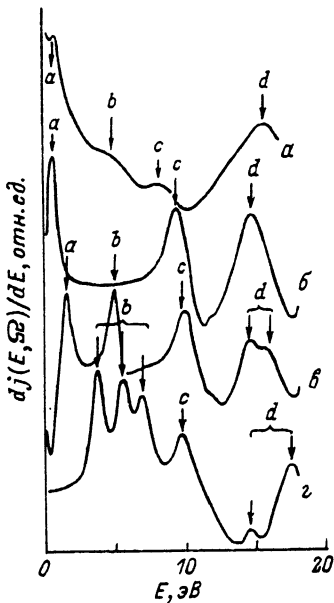


Рис. 1. СПТ Pt: *a* — эксперимент для поликристалла; *b*—*z* — теория для граней (111), (110) и (100) соответственно.

Кривые разнесены по оси ординат произвольным образом.

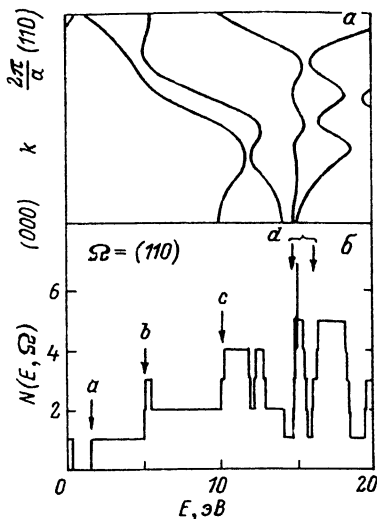


Рис. 2. Формирование СПТ грани (110) монокристалла Pt.

a — зонная структура вдоль данного направления *k* ($a = 3.923 \text{ \AA}$ — постоянная решетки); *b* — $N(E, \Omega)$ — число зон вдоль данного направления Ω , пересекающих уровень E . Вертикальные стрелки с буквенными индексами отмечают особенности на кривой $N(E, \Omega)$, соответствующие положению максимумов $dj(E, \Omega)/dE$ (рис. 1, *a*).

эволюция СПТ, контролировалось изменение потенциала поверхности и параллельно измерялись Оже-электронные спектры. Критерием очистки поверхности служили воспроизводимость формы СПТ, величины потенциала поверхности в серии последовательных высокотемпературных прогревов и отсутствие в Оже-спектре сигналов кислорода, углерода и других загрязнений. Были исследованы поликристаллические образцы Pt, изготовленные из платиновой фольги. Измеряемый ток в цепи образца $j = j_p - j_s$, где j_p — поток первичных электронов с энергией E_p , j_s — ток уходящих из образца электронов, как упруго, так и неупруго отраженных. К последним относятся неупруго отраженные первичные электроны, высоковозбужденные электроны твердого тела, Оже-электроны и истинно вторичные электроны, появление которых существенно зависит от величины E_p . При низких энергиях первичных электронов ($E_p < 5 + 8 \text{ эВ}$) преобладает упругое отражение [2], которое становится сравнимым с неупругой компонентой при $E_p \leq 20 \text{ эВ}$. В области энергий до 100 эВ доля упругого отражения составляет несколько процентов и преобладает электрон-электронное рассеяние с возбуждением межзонных переходов. Наряду с механизмом возбуждения межзонных переходов в спектрах могут проявляться пороговые характеристики возбуждения твердого тела при электронном воздействии: плазменные колебания, состояния примесных атомов, вакансий и др. Однако, основной структурой спектра следует считать особенности, отражающие фундаментальные свойства рассматриваемого материала. Эффекты, связанные с поверхностными нарушениями, загрязнениями, адсорбцией, с наличием объемных примесей и дефектов, можно исключить или свести до минимума условиями постановки эксперимента.

На рис. 1, *a* показаны полученные СПТ $dj(E, \Omega)/dE$ поликристалла Pt. Энергия первичных электронов E отсчитывается от уровня вакуума. В спектре наблюдается

тонкая структура, которую можно объяснить на основе модели рассеяния электронов с заданным импульсом на кристалле в приближении, когда вероятность рассеяния пропорциональна числу конечных состояний на данном уровне энергии E с заданным направлением квазиимпульса Ω . При этом ток через образец имеет вид

$$j(E, \Omega) \sim \frac{1}{V} \sum_{nk} [1 - f_F(E_{nk})] \left| \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_{nk} \right| \delta(E - E_{nk}) \delta(\Omega - \Omega_{nk}), \quad (1)$$

где E_{nk} — закон дисперсии электронов; Ω_{nk} — единичный вектор вдоль направления $\nabla_{\mathbf{k}} E_{nk}$; $f_F(E_{nk})$ — равновесная функция заполнения Ферми—Дирака, которая при $E > E_F + e\varphi$ равна нулю ($e\varphi$ — работа выхода, которая для поликристалла Pt предполагалась равной 5.6 эВ); V — объем кристалла. Переходя от суммирования по k к интегрированию по поверхности постоянной энергии $E_{nk} = E$, получаем

$$j(E, \Omega) \sim \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int dE' N(E', \Omega) \frac{1}{\pi} \frac{\hbar\Gamma(E')/2}{(E - E')^2 + \hbar^2\Gamma^2(E')/4}, \quad (2)$$

где $N(E, \Omega)$ — число зон вдоль направления Ω , для которых выполняется равенство $E = E_{nk}$. Здесь учтена конечная ширина $\hbar\Gamma(E) = \hbar/\tau(E)$ электронных уровней путем замены δ -функции по энергии в (1) на соответствующий лоренциан. При этом время жизни возбужденного состояния $\tau(E)$ вблизи Ферми-поверхности определялось из [7]

$$\hbar/\tau(E) = \pi^2 \sqrt{3} E_{pl} (E/E_F - 1)^2 / 128, \quad (3)$$

где $E_F = 10.4$ эВ; E_{pl} — параметр экранирования, зависящий от концентрации s - и d -электронов в электронной оболочке атома. Расчет из общей теории металлов для Pt дает $E_{pl} \approx 4.6$ эВ.

Выражение (2) справедливо, когда Ω совпадает с осью симметрии кристалла (при нормальном падении потока электронов на образец). Для построения ступенчатой функции $N(E, \Omega)$ аналогично [8] (рис. 2, б) мы воспользовались расчетом зонной структуры E_{nk} (фрагмент для направления Pt(110) приведен на рис. 2, а), полученной методом релятивистских линейных muffin-tin орбиталей (РЛМО) [9]. Результаты расчета СПТ $dj(E, \Omega)/dE$ представлены на рис. 1, б, в, г для граней Pt(111), Pt(110) и Pt(100) соответственно.

В таблице приведены положения характерных максимумов теоретических и экспериментальных СПТ Pt. Эти особенности на рис. 1 обозначены буквами a, b, c, \dots по возрастанию их энергии. В спектре поликристалла (рис. 1, а) не разрешаются: трехгорбая структура максимума b (рис. 1, г) и двугорбая структура максимума d (рис. 1, в, г). Аналогичная картина наблюдалась в работах [10–12], где для Ni имеются экспериментальные данные сравнительных исследований поли- и монокристаллических образцов. При этом максимумы в СПТ Ni(111), Ni(110) и

Работа	Направление	Энергетическое положение пик, эВ			
		a	b	c	d
Теор.	(111)	0.7	—	9.4	14.9
	(110)	1.6	4.9	9.9	14.7
			3.7	—	14.7
	(100)	—	5.5	9.8	17.5
Эксп.	Поликрист.	0.7±0.2	6.9	8.2±0.2	15.7±0.2
			4.5±0.2		

Ni(100) вблизи 5 и 7 эВ сливаются в один максимум 6.7 эВ для поликристалла. А некоторые особенности тонкой структуры СПТ поликристалла Ni (наплыв вблизи 3.5 эВ) пропадают в СПТ Ni (111) и Ni (100), что наблюдается для максимума *a* на рис. 1, *a*, *г* и для максимума *b* на рис. 1, *a*, *б*. Вероятно, это можно объяснить усредненным вкладом в СПТ поликристаллического образца от СПТ различных кристаллографических плоскостей. Различия в положении особенностей на теоретических и экспериментальных кривых связаны и с приближенным характером зонных расчетов для высоколежащих уровней. Кроме того, имеются экспериментальные погрешности, связанные с формированием коллимированного пучка электронов в области низких энергий, осуществлением полного сбора вторичных электронов и др. Кроме этого, метод СПТ в области малых энергий E_p обладает высокой поверхностной чувствительностью, определяемой не только малой глубиной анализируемой области, но и сильной зависимостью от физико-химических поверхностных процессов [13,14]. Так, в работе [2] показано, что адсорбция окиси углерода на поверхности Pt сопровождается некоторым ослаблением структуры; соответствующей очищенному образцу, и в СПТ постепенно проявляется дополнительная волнообразная компонента в виде чередования слабых максимумов и минимумов.

Проведенное сравнительное исследование экспериментального СПТ поликристалла и теоретических СПТ монокристалла Pt подтверждает преобладающую роль эффектов зонной структуры в формировании спектра. Обнаружена зависимость тонкой структуры СПТ от геометрической структуры и степени упорядоченности исследуемых кристаллов. При этом ослабление интенсивности тонкой структуры служит мерой дефектности в приповерхностной области образца, что может успешно применяться для контроля состояния поверхности в процессе обработки. Развиваемый метод позволяет разделить объемные эффекты в СПТ от поверхностных.

Список литературы

- [1] Schafer I., Schluter M., Skibowski M. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 14. P. 7663—7670.
- [2] Комолов С. А. Интегральная вторично-электронная спектроскопия поверхности. Л.: Изд-во ЛГУ, 1986. 180 с.
- [3] Комолов С. А. // ЖТФ. 1980. Т. 50. № 5. С. 1020—1024.
- [4] Комолов С. А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1982. Т. 46. № 7. С. 1377—1382.
- [5] Строков В. Н., Комолов С. А. // Вестник ЛГУ. Серия 4: физ., хим. 1989. В. 4 (№ 25). С. 81—86.
- [6] Строков В. Н., Штанько А. В., Комолов С. А. // Вестник ЛГУ. Серия 4: физ., хим. 1990. В. 1 (№ 4). С. 7—13.
- [7] Пайнс Д., Нозьер Ф. Теория квантовых жидкостей. М.: Мир, 1967. 382 с.
- [8] Артамонов О. М., Виноградов А. Г., Панченко О. Ф., Терехов А. Н., Шаталов В. М. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 1. С. 57—61.
- [9] Nemoshkalenko V. V., Krasovskii A. E., Antonov V. N. et al. // Phys. Stat. Sol. B. 1983. V. 120. N 1. P. 283—296.
- [10] Комолов С. А., Алиджанов Э. К. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1982. Т. 46. № 12. С. 2328—2332.
- [11] Комолов С. А., Штанько А. В., Строков В. Н. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. № 18. С. 1138—1141.
- [12] Комолов С. А., Штанько А. В., Строков В. Н., Шалаев М. А. // Вестник ЛГУ. Серия 4: физ., хим. 1986. В. 4. С. 88—90.
- [13] Дехтяр И. Я., Меламед Б. Я., Силантьев В. И., Шевченко Н. А. // Поверхность. 1982. № 8. С. 55—62.
- [14] Силантьев В. И., Шевченко Н. А., Меламед Б. Я. // УФЖ. 1979. Т. 24. № 8. С. 1227—1229.

Санкт-Петербургский
государственный университет
Донецкий физико-технический институт
АН Украины

Поступило в Редакцию
6 февраля 1992 г.
В окончательной редакции
25 июня 1992 г.