

12,13

Анализ локальной атомной структуры марганца и его оксидов методом спектроскопии протяженных тонких структур энергетических потерь электронов

© О.Р. Бакиева, О.М. Немцова, Д.В. Сурнин, Д.Е. Гай

Физико-технический институт УрО РАН,
Ижевск, Россия

E-mail: ftiran@mail.ru

(Поступила в Редакцию 11 декабря 2014 г.)

Предложена методика определения параметров локальной атомной структуры системы марганец-кислород методом спектроскопии протяженных тонких структур энергетических потерь электронов. Получены экспериментальные спектры протяженных тонких структур энергетических потерь электронов с чистой металлической поверхности марганца и его стехиометрических оксидов. Из экспериментальных спектров выделены нормированные осциллирующие части, анализ которых проведен методом решения обратной задачи с использованием регуляризации по Тихонову. Получены параметры локальной атомной структуры исследуемых объектов — координационные числа, длины химической связи и параметры их дисперсии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 14-02-31488 и Программы президиума РАН. Проект № 12-П-2-1013.

1. Введение

Исследование атомной структуры поверхности вместе с исследованием ее химического состава и электронной структуры являются актуальными проблемами физики поверхности и физики конденсированного состояния, поскольку наиболее полная характеристика микроскопических параметров исследуемых объектов позволяет лучше понять физическую природу формирования их макроскопических свойств. К настоящему времени разработаны надежные методы анализа химического состава и электронной структуры по данным рентгеноэлектронной, Оже-электронной и ультрафиолетовой электронной спектроскопий. Проблема анализа атомной структуры поверхности является более сложной задачей, особенно в случае, если исследуемые объекты являются неомогенными или неупорядоченными.

Одним из перспективных методов анализа атомной структуры сверхтонких (порядка 1–5 nm) поверхностных слоев вещества является метод протяженных тонких структур энергетических потерь электронов (EELFS — Extended Energy Loss Fine Structure). Протяженные тонкие структуры в спектрах энергетических потерь электронов представляют собой малоинтенсивные (порядка 10% от интенсивности края ионизационной потери) осцилляции протяженностью до 500 eV и периодом осцилляции порядка 10–20 eV; расположенные с низкоэнергетической стороны от края ионизационных потерь, связанных с возбуждением внутренних уровней атомов вещества [1–7]. По своей природе EELFS-структуры относятся к XAFS-подобным явлениям, поскольку формирование осцил-

ляции интенсивности процесса потери энергии падающего электрона происходит в результате когерентного рассеяния вторичного электрона на локальном атомном окружении возбуждаемого атома (рис. 1). На рис. 1 представлена схема электронного перехода формирующего EELFS-спектр. Падающий моноэнергетический пучок электронов w (с кинетической энергией E_w) переводит атом вещества в возбужденное состояние, которое характеризуется дыркой на внутреннем α уровне атома (энергия связи E_α) и вторичным электроном p (с кинетической энергией E_p), при этом падающий электрон, переходит в состояние неупруго рассеянного электрона u (с кинетической энергией E_u), который собственно и регистрируется в эксперименте. Таким образом, EELFS-структура является результатом модуляции интенсивности процесса неупругой потери энергии падающего электрона процессами когерентного рассеяния вторичного электрона на локальном атомном окружении возбуждаемого атома. Использование электронного возбуждения при получении EELFS-спектров позволяет

- проводить анализ поверхности с разрешением вплоть до 10 nm;
- изменяя энергию падающих электронов или/и угловую геометрию эксперимента, варьировать глубину анализируемого слоя от 1 до 5 nm;
- проводить анализ локальной атомной структуры относительно легких элементов.

Однако для получения количественной информации о параметрах локальной атомной структуры исследуемого объекта из экспериментальных EELFS-спектров существует ряд проблем, которые в основном связаны с несовершенством теории описания процессов возбуждения

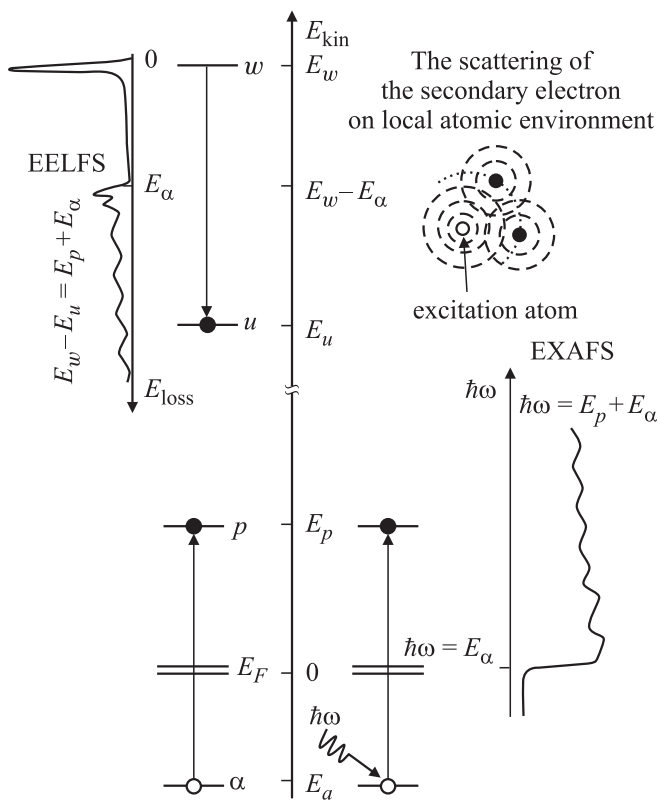


Рис. 1. Схема энергетических переходов формирующих протяженные тонкие структуры спектров энергетических потерь электронов (EELFS).

внутренних уровней атомов электронным ударом [5–7] и выбором корректной методики анализа экспериментальных данных [8,9].

В настоящей работе представлено теоретическое описание EELFS-спектров с учетом мультипольности процесса возбуждения атома вещества электронным ударом. Предложена методика получения количественных данных о локальном атомном окружении возбужденного атома из экспериментальных EELFS-спектров. Целью настоящей работы является: применить предложенную методику к тестовым объектам — однокомпонентной (металлический марганец) и двухкомпонентной системам (стехиометрические оксиды марганца) и получить параметры локального атомного окружения (парциальные координационные числа, длины химической связи и параметры их дисперсии) по экспериментальным EELFS-спектрам.

2. Теория EELFS-процесса

В настоящей работе все формулы приведены в атомной системе единиц.

В приближении однократного рассеяния вторичного электрона на локальном атомном окружении возбуждаемого атома интенсивность потери энергии падающего

электрона можно представить в виде [10,11]

$$dJ(E_u) = dJ_{at}(E_u) \times \left[1 + \text{Re} \left(\sum_l \mu_l (-1)^l \exp(i2\delta_l^0) W(p^2, T) \chi(p, R_{0j}) \right) \right], \quad (1)$$

где $W(p^2, T)$ — зависящий от температуры T образца фактор Дебая–Валлера; δ_l^0 — парциальный фазовый сдвиг рассеяния электрона на потенциале возбуждаемого атома. Интерференционное слагаемое определяется выражением

$$\chi(p, R_j) = f_j(-\widehat{\mathbf{p}}_j, \mathbf{p}_j) \frac{\exp(ip^+ 2P_{0j})}{ipR_{0j}^2}, \quad (2)$$

где R_{0j} — межатомное расстояние между возбуждаемым (0-м) и соседним (j -м) атомами, $f_j(-\widehat{\mathbf{p}}_j, \mathbf{p}_j)$ — амплитуда обратного рассеяния вторичного электрона на соседнем j -м атоме ($\mathbf{p}_j = |\mathbf{p}|\widehat{R}_j$). Интенсивность атомного процесса в выражении (1) определяется

$$dJ_{at}(E_u) = 64\pi^5 a_0^2 dE_u \frac{1}{2\pi} j(E_w) 2n_\alpha \frac{pu}{w} T_\alpha^*(\mathbf{p}, \mathbf{N}) T_\alpha(\mathbf{p}, \mathbf{N}), \quad (3)$$

где $j(E_w)$ — плотность потока падающих электронов на атом вещества. Закон сохранения энергии определяется соотношением: $E_w - E_u = E_p + E_\alpha$, где E_α — энергия связи внутреннего уровня, E_p — кинетическая энергия вторичного электрона, E_w — кинетическая энергия падающего электрона, E_u — кинетическая энергия регистрируемого электрона. Мультипольность процесса ионизации внутреннего уровня атома электронным ударом в выражении (1) отражена в коэффициентах разложения угловой корреляционной функции по полиномам Лежандра

$$\mu_\alpha(\widehat{\mathbf{p}}, \mathbf{p}_j) = \frac{\langle T_\alpha^*(\mathbf{p}, \mathbf{N}) T_\alpha(\mathbf{p}_j, \mathbf{N}) \rangle}{\langle T_\alpha^*(\mathbf{p}, \mathbf{N}) T_\alpha(\mathbf{p}, \mathbf{N}) \rangle} = \sum_l \mu_l^\alpha P_l(\cos \widehat{\mathbf{p}}, \mathbf{p}_j). \quad (4)$$

В выражении (1) интерференционное слагаемое переходит в формулу для XAFS-процесса в случае если коэффициенты разложения угловой корреляционной функции равны нулю для всех $l \neq l_\alpha \pm 1$, т.е. вклад дают дипольные радиационные переходы [11–13]. В выражениях (3), (4) подразумевается усреднение по всем направлениям импульсов электронов непрерывного спектра. Матричные элементы $T_\alpha(\mathbf{p}, \mathbf{N})$ и $T_\alpha(\mathbf{p}_j, \mathbf{N})$ определяют амплитуды рождения вторичного электрона с импульсами \mathbf{p} и $\mathbf{p}_j = p\widehat{R}_j$ соответственно, где $\mathbf{N} = \mathbf{w} - \mathbf{u}$ — переданный импульс. В приближении ортогонализированных плоских волн для волновой функции вторичного электрона амплитуда процесса определяется выра-

жением [11–13]

$$T_{\alpha}(\mathbf{p}, \mathbf{\kappa}) \cong 4\pi \left(\frac{1}{\aleph^2} - \frac{1}{w^2} \right) \times \left[\langle p | \exp(i\mathbf{\kappa}\mathbf{r}) | \alpha \rangle - \sum_{|\alpha'\rangle} \langle p | \alpha' \rangle \langle \alpha' | \exp(i\mathbf{\kappa}\mathbf{r}) | \alpha \rangle \right], \quad (5)$$

где подразумевается суммирование по $|\alpha'\rangle$ — всем электронным состояниям внутренних уровней атома, под волновой функцией $|p\rangle$ здесь и далее будем понимать плоскую волну.

Расчет интегралов, определяющих выражение (5) в сферической системе координат, приводит матричный элемент к виду

$$T_{\alpha}(\mathbf{p}, \mathbf{\kappa}) \cong 4\pi \left(\frac{1}{\aleph^2} - \frac{1}{w^2} \right) n_{\alpha} i^{l'-l} Y_L(\hat{p}) Y_{L'}^*(\mathbf{\kappa}) T_{\alpha l'}^l, \quad (6)$$

где подразумевается суммирование по всем индексам ($L = l, m$). Радиальный матричный элемент в выражении (6) определяется

$$T_{\alpha l'}^l = \int dr r^2 j_l(pr) j_{l'}(\aleph r) \psi_{l\alpha}(ar) - (n_{\alpha \leftrightarrow l})^2 \left[\int dr r^2 j_l(pr) \psi_{l\alpha \equiv l}(\alpha' r) \right] \times \left[\int dr r^2 \psi_{l\alpha \equiv l}(\alpha' r) j_{l'}(\aleph r) \psi_{l\alpha}(ar) \right], \quad (7)$$

где $\psi_{l\alpha}(ar)$ — радиальная часть волновых функций электронов внутренних уровней атома.

Тогда средние (3), (4), определяющие угловую корреляционную функцию, коэффициенты ее разложения и интенсивность процесса принимают вид

$$T_{\alpha}^*(\mathbf{p}, \mathbf{\kappa}) T_{\alpha}(\mathbf{p}_j, \mathbf{\kappa}) = \left(\frac{1}{\aleph^2} - \frac{1}{w^2} \right) (n_{\alpha})^2 \times (2l+1) P_l(\cos \widehat{\mathbf{p}, \mathbf{p}_j}) C_L^{L'L\alpha} C_{L'L\alpha}^L |T_{\alpha l'}^l|^2, \quad (8)$$

где $C_{L'L\alpha}^L$ — интеграл Гаунта. Выражение (8) принимает более простой вид при рассмотрении процесса возбуждения внутренних уровней s - и p -типов.

Для эмиссии из внутреннего уровня s -типа

$$T_{\alpha \leftrightarrow s}^*(\mathbf{p}, \mathbf{\kappa}) T_{\alpha \leftrightarrow s}(\mathbf{p}_j, \mathbf{\kappa}) = \left(\frac{1}{\aleph^2} - \frac{1}{w^2} \right) (n_{\alpha \leftrightarrow s})^2 \times (2l+l) P_l(\cos \widehat{\mathbf{p}, \mathbf{p}_j}) |T_{\alpha \leftrightarrow s, l' \equiv l}^l|^2. \quad (9)$$

Для эмиссии из внутреннего уровня p -типа

$$T_{\alpha \leftrightarrow p}^*(\mathbf{p}, \mathbf{\kappa}) T_{\alpha \leftrightarrow p}(\mathbf{p}_j, \mathbf{\kappa}) = \left(\frac{1}{\aleph^2} - \frac{1}{w^2} \right) (n_{\alpha \leftrightarrow p})^2 \times (2l+l) P_l(\cos \widehat{\mathbf{p}, \mathbf{p}_j}) \max(l, l') |T_{\alpha \leftrightarrow p, l' = l \pm 1}^l|^2, \quad (10)$$

где $\max(l, l')$ — подразумевается максимальное значение из орбитальных квантовых чисел l и l' [11–13].

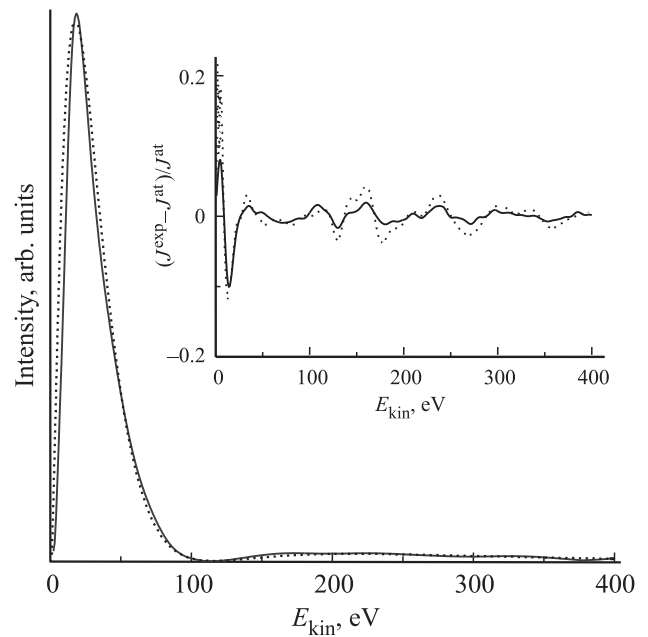


Рис. 2. Интенсивность процесса возбуждения внутреннего $M_{2,3}$ уровня марганца, во вложенном рисунке — нормированная осциллирующая часть EELFS-спектра металлического марганца. Пунктирная линия — результат теоретического расчета, сплошная линия — экспериментальный результат.

В настоящей работе расчеты амплитуд и интенсивностей электронных переходов проведены численно на основе атомных волновых функций, рассчитанных из первых принципов [14,15] с учетом ортогонализации волновой функции вторичного электрона ко всем волновым функциям электронов внутренних уровней (см. выр. (7)).

3. Анализ локальной атомной структуры

В настоящей работе для анализа локальной атомной структуры используется метод, основанный на решении интегрального уравнения вида [8]

$$\frac{dJ(E_u) - dJ_{at}(E_u)}{dJ_{at}(E_u)} = 4\pi\rho_0 \sum_n \int dr g_n(r) \mu^\alpha f_n(p) \times \frac{\exp(-2r\gamma)}{p} \sin(2rp + \theta_n + 2\delta^0), \quad (11)$$

где ядро интегрального оператора определяется выражением (1), n — химическая сортность атомов локального атомного окружения возбуждаемого атома, ρ_0 — атомная плотность вещества,

$$\sum_l \mu_l^\alpha (-1)^l \exp(i2\delta_l^0) = |\mu^\alpha| \exp(i2\delta^0)$$

и

$$f_n(-\widehat{\mathbf{p}}, \mathbf{p}) = |f_n(p)| \exp(i\theta_n). \quad (12)$$

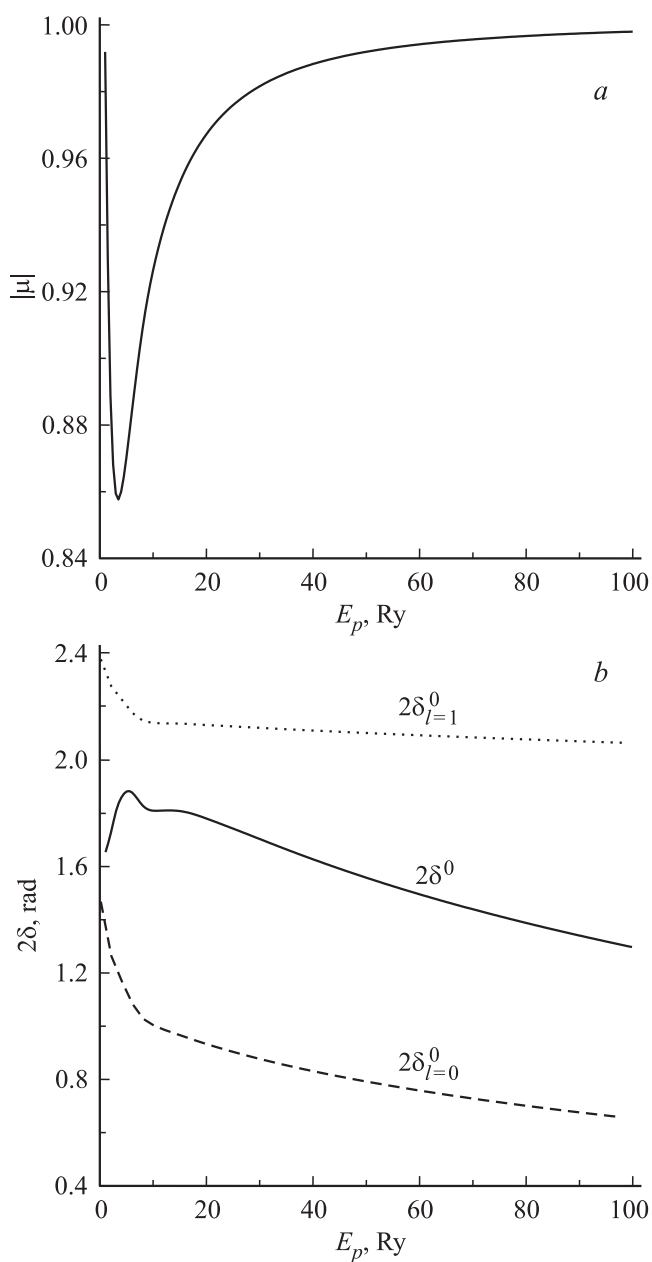


Рис. 3. Эффективные амплитуды (а) и фазы рассеяния (b) кислорода.

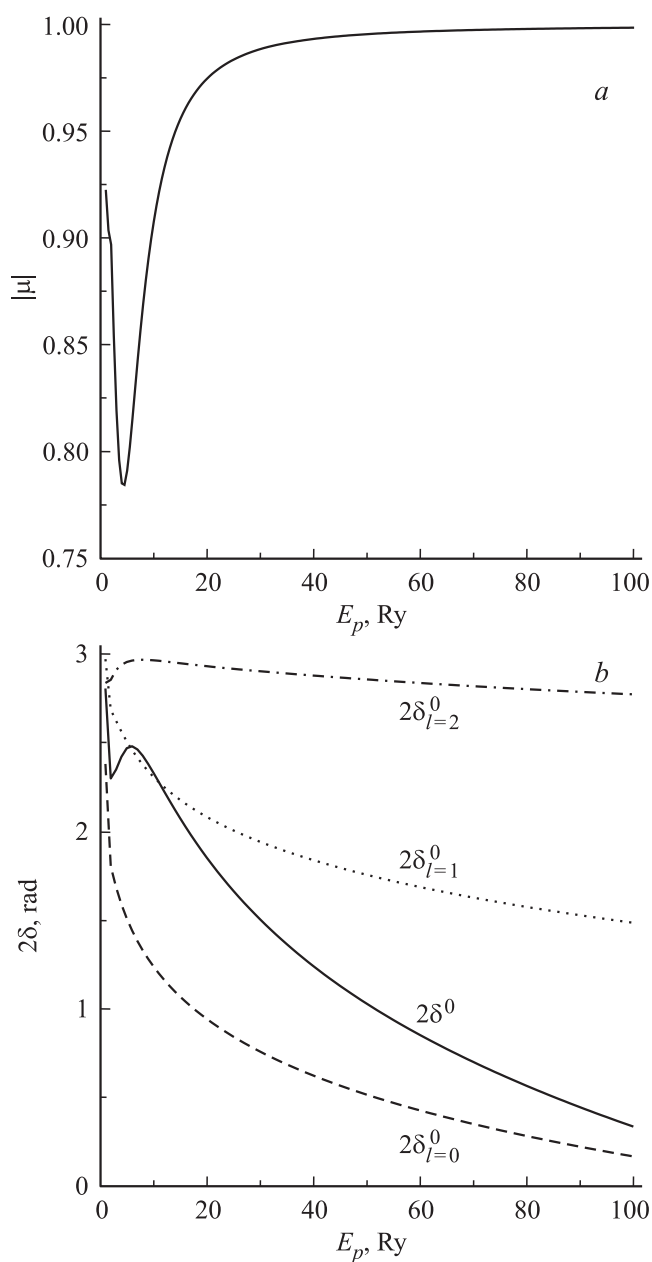


Рис. 4. Эффективные амплитуды (а) и фазы рассеяния (b) марганца.

Таблица 1. Параметры локальной атомной структуры для первой координационной сферы: длина химической связи R , координационное число N , и параметры среднеквадратичного отклонения атомов $\frac{1}{3} \langle \Delta R^2 \rangle$ металлического марганца (тип решетки $Fm\bar{3}m$, параметр решетки $a = 3.8624 \text{ \AA}$)

	$R_1, \text{ \AA}$	N_1	$\frac{1}{3} \langle \Delta R_1^2 \rangle, \text{ \AA}^2$	
Mn–Mn	$2.7(\pm 0.1)$	$12(\pm 1)$	$0.007(\pm 0.005)$	Экспериментальные данные Кристаллические данные
	2.73	12.00	0.005	

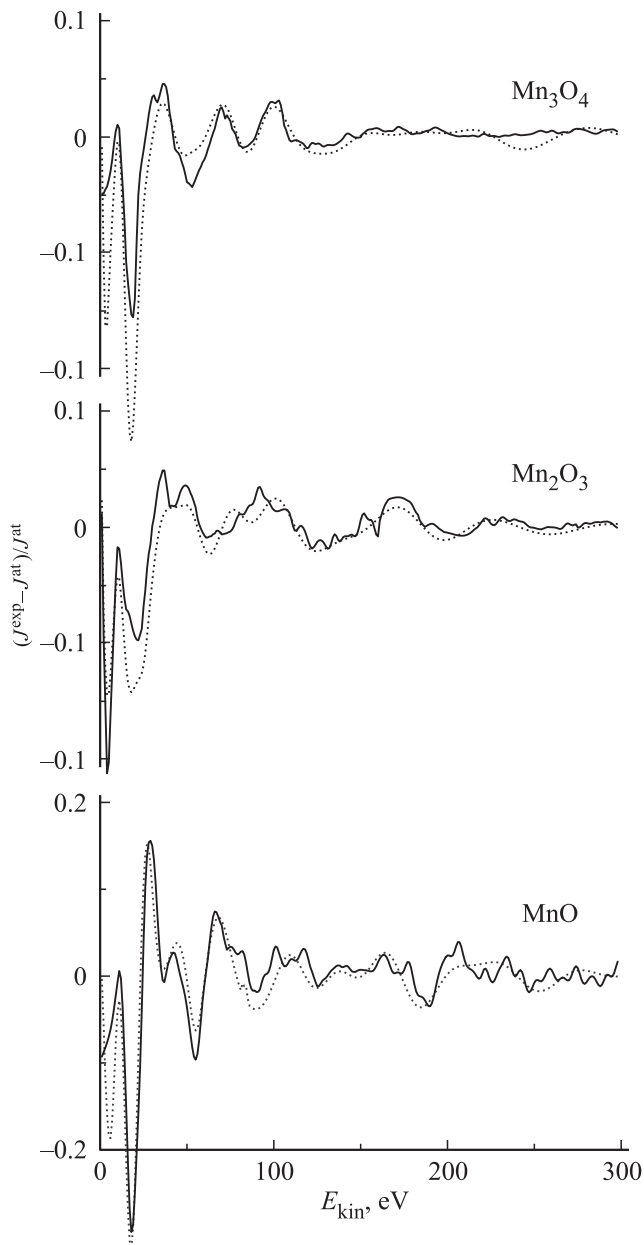


Рис. 5. Нормированная осциллирующая часть К EELFS-спектра кислорода: сплошная линия — экспериментальные данные, пунктирная линия — теоретический расчет.

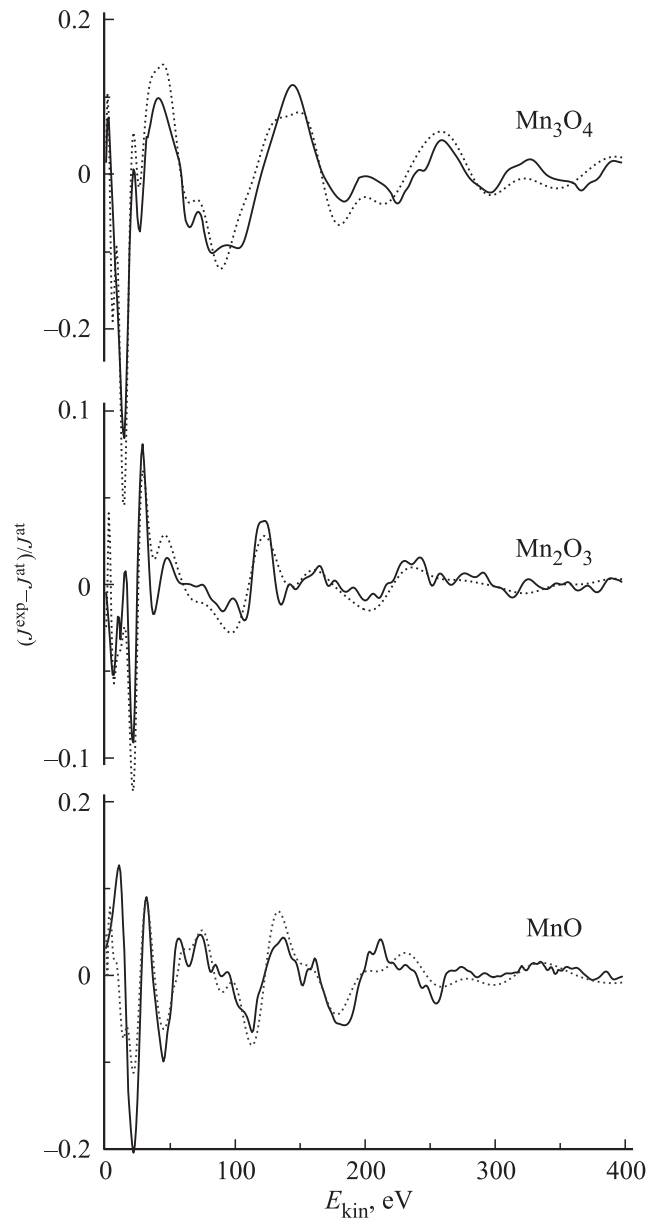


Рис. 6. Нормированная осциллирующая часть M_{2,3} EELFS-спектра марганца: сплошная линия — экспериментальные данные, пунктирная линия — теоретический расчет.

Таблица 2. Параметры локальной атомной структуры для первой координационной сферы: длина химической связи R , координационное число N , и параметры среднеквадратичного отклонения атомов $\frac{1}{3}\langle\Delta R^2\rangle$ стехиометрического оксида MnO (тип решетки $Fm\bar{3}m$, параметр решетки $a = 4.4448 \text{ \AA}$)

	$R_1, \text{ \AA}$	N_1	$\frac{1}{3}\langle\Delta R_1^2\rangle, \text{ \AA}^2$	
Mn–Mn	$3.0(\pm 0.1)$	$13.1(\pm 1)$	$0.01(\pm 0.005)$	Экспериментальные данные Кристаллические данные
	3.14	12.00	0.005	
Mn–O	$2.2(\pm 0.1)$	$5.3(\pm 1)$	$0.01(\pm 0.005)$	Экспериментальные данные Кристаллические данные
	2.22	6.00	0.009	
O–O	$3.1(\pm 0.1)$	$11.6(\pm 1)$	$0.02(\pm 0.005)$	Экспериментальные данные Кристаллические данные
	3.14	12.00	0.018	

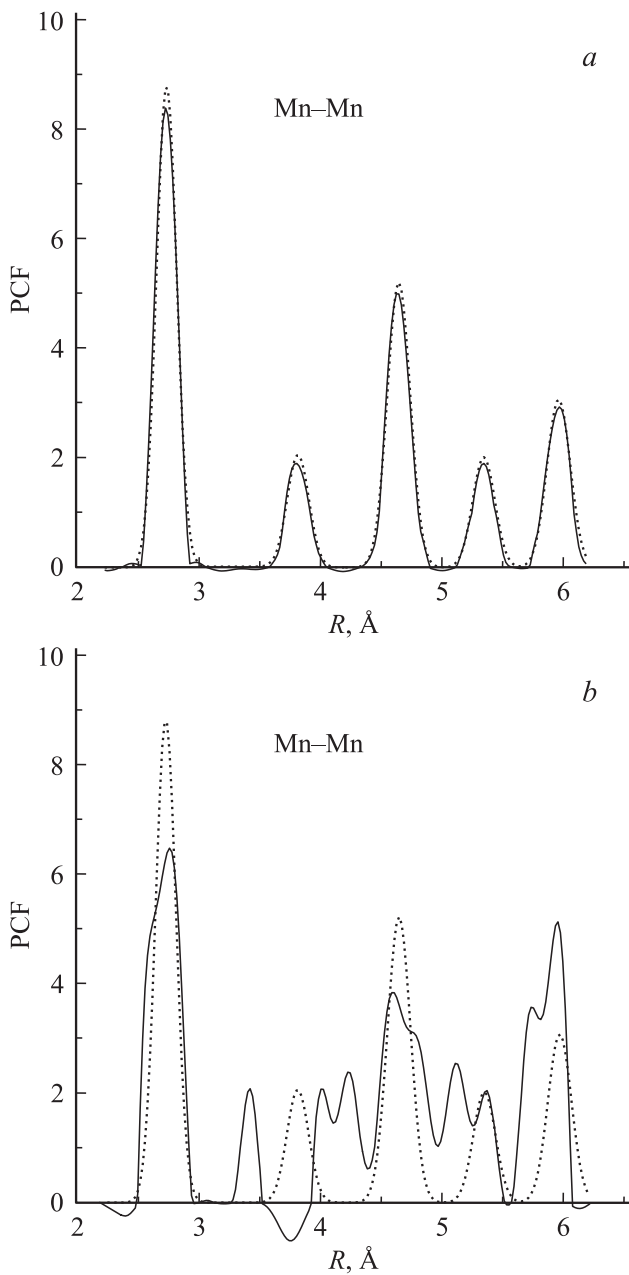


Рис. 7. Парная корреляционная функция марганца в металлическом состоянии: *a*) восстановленная из рассчитанных теоретически нормированной осциллирующей части EELFS-спектра (сплошная линия); *b*) восстановленная из экспериментальных EELFS-данных (сплошная линия). Пунктирная линия — кристаллографические данные.

Атомная парная корреляционная функция $g_{0n}(r)$ определяет отношение вероятности встретить атом определенного химического сорта n в сферическом слое радиусов $[r; r + dr]$ относительно ионизируемого 0-го атома к соответствующему среднему по объему значению [8,17].

В случае двухкомпонентной системы AB определение атомных парных корреляционных функций сводится к

решению системы из двух интегральных уравнений

$$\begin{cases} \frac{dJ_A(E_u) - dJ_A^{at}(E_u)}{dJ_A^{at}(E_u)} = \int dr g_{AA}(r) \chi_{AA}(p, r) \\ \quad + \int dr g_{AB}(r) \chi_{AB}(p, r), \\ \frac{dJ_B(E_u) - dJ_B^{at}(E_u)}{dJ_B^{at}(E_u)} = \int dr g_{BB}(r) \chi_{BB}(p, r) \\ \quad + \int dr g_{BA}(r) \chi_{BA}(p, r), \end{cases} \quad (13)$$

где

$$\begin{aligned} \chi_{AA}(p, r) &= |\mu_A^\alpha| f_A(p) \frac{\exp(-2r\gamma_A)}{p} \sin(2rp + \theta_A + 2\delta_A^0), \\ \chi_{AB}(p, r) &= |\mu_A^\alpha| f_B(p) \frac{\exp(-2r\gamma_A)}{p} \sin(2rp + \theta_B + 2\delta_A^0), \\ \chi_{BB}(p, r) &= |\mu_B^\beta| f_B(p) \frac{\exp(-2r\gamma_B)}{p} \sin(2rp + \theta_B + 2\delta_B^0), \\ \chi_{BA}(p, r) &= |\mu_B^\beta| f_A(p) \frac{\exp(-2r\gamma_B)}{p} \sin(2rp + \theta_A + 2\delta_B^0). \end{aligned} \quad (14)$$

Величины $g_{Me-Me}(r)$, $g_{Me-O}(r)$, $g_{O-Me}(r)$, $g_{O-O}(r)$ — искомые атомные парные корреляционные функции, содержащие структурную информацию о локальном атомном окружении возбуждаемого атома [8]

$$g_{ij}(r) = \frac{1}{4\pi\rho_0 c_j} \sum_{l=1} N_{ijl} \frac{1}{r_{ijl}^2} \frac{1}{\sqrt{2\sigma_{ijl}^2 \pi}} \exp\left(-\frac{(r - r_{ijl})^2}{2\sigma_{ijl}^2}\right), \quad (15)$$

здесь l — номер координационной сферы, N_{ij} — координационное число, r_{ij} — радиус координационной сферы, σ_{ij} — фактор Дебая–Валлера, индексы i и j соответствуют сортности атомов в двухкомпонентной системе AB .

Для решения обратной задачи (выр. (11) и (13)) на определение атомных парных корреляционных функций нами использован метод регуляризации по Тихонову, который был разработан и успешно применяется в XAFS-спектроскопии [8,17].

4. Сравнение экспериментальных и расчетных результатов

В настоящей работе объектами исследования являлись металлический марганец и его стехиометрические оксиды MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 . Все образцы были аттестованы методами рентгеноструктурного анализа и рентгено-фотоэлектронной спектроскопии.

Спектры энергетических потерь электронов были получены в геометрии обратного рассеяния вторичных электронов от поверхности образца на Оже-микроскопе JAMP-10S (JEOL), вакуум не хуже чем 10^{-7} Па, энергоанализатор — цилиндрическое зеркало. Наличие сторонних примесей контролировалось методом Оже-электронной спектроскопии в течение всего эксперимен-

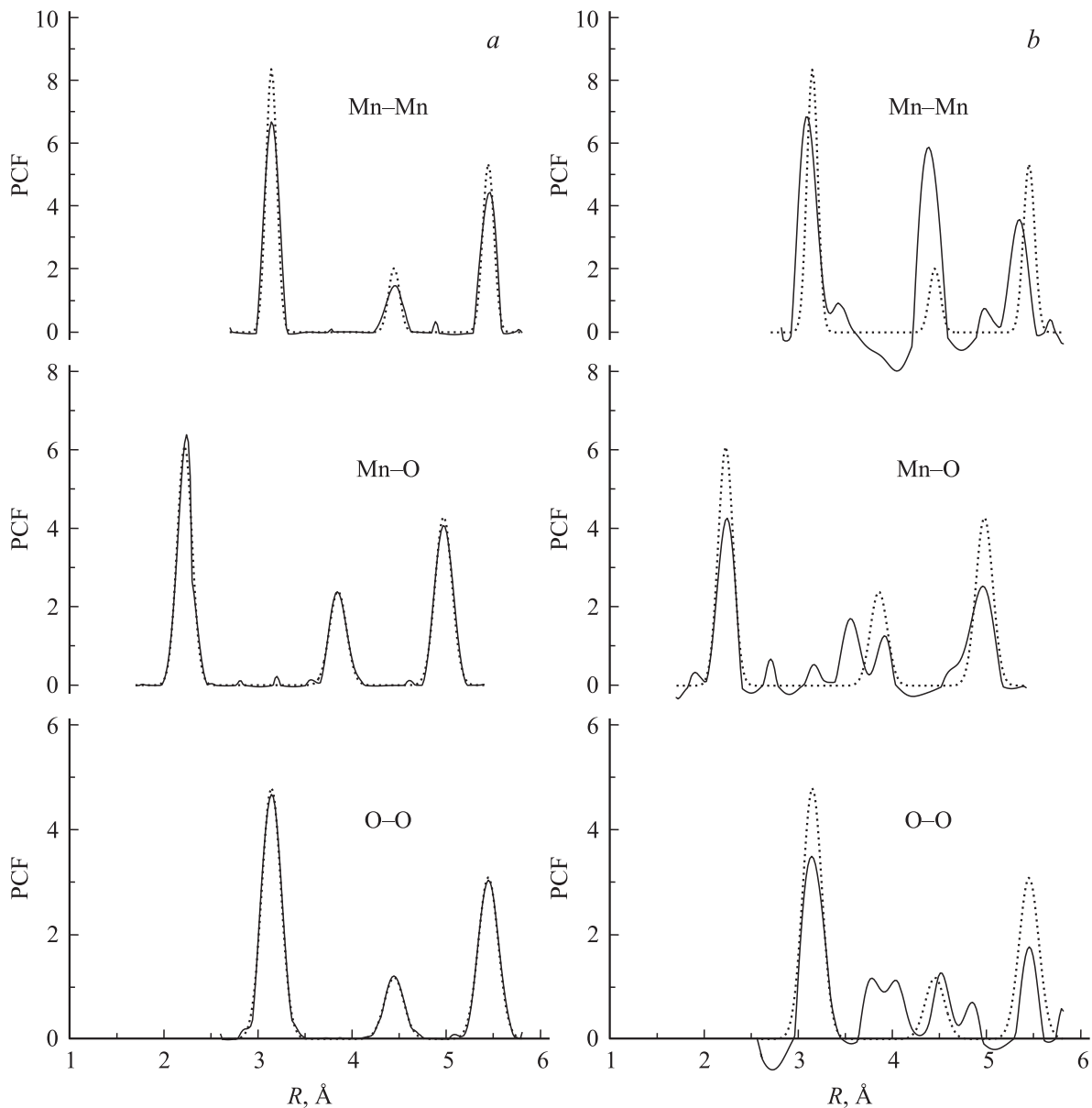


Рис. 8. Парные корреляционные функции для пар атомов Mn–Mn, Mn–O, O–O (стехиометрический оксид MnO): *a*) восстановленные из рассчитанных теоретически нормированных осциллирующих частей EELFS-спектра (сплошная линия); *b*) восстановленные из экспериментальных EELFS-данных (сплошная линия). Пунктирная линия — кристаллографические данные.

Таблица 3. Параметры локальной атомной структуры для первой координационной сферы: длина химической связи R , координационное число N , и параметры среднеквадратичного отклонения атомов $\frac{1}{3}\langle\Delta R^2\rangle$ стехиометрического оксида Mn_2O_3 (тип решетки $Ia\bar{3}$, параметр решетки $a = 4.4448 \text{ \AA}$)

	$R_1, \text{ \AA}$	N_1	$\frac{1}{3}\langle\Delta R_1^2\rangle, \text{ \AA}^2$	
Mn–Mn	$3.1(\pm 0.1)$	$4.8(\pm 1)$	$0.005(\pm 0.005)$	Экспериментальные данные Кристаллические данные
	3.1	6.0	0.004	
Mn–O	$1.9(\pm 0.1)$	$4.6(\pm 1)$	$0.009(\pm 0.005)$	Экспериментальные данные Кристаллические данные
	1.96	4.0	0.007	
O–O	$2.6(\pm 0.1)$	$7.3(\pm 1)$	$0.01(\pm 0.005)$	Экспериментальные данные Кристаллические данные
	2.66	10.0	0.012	

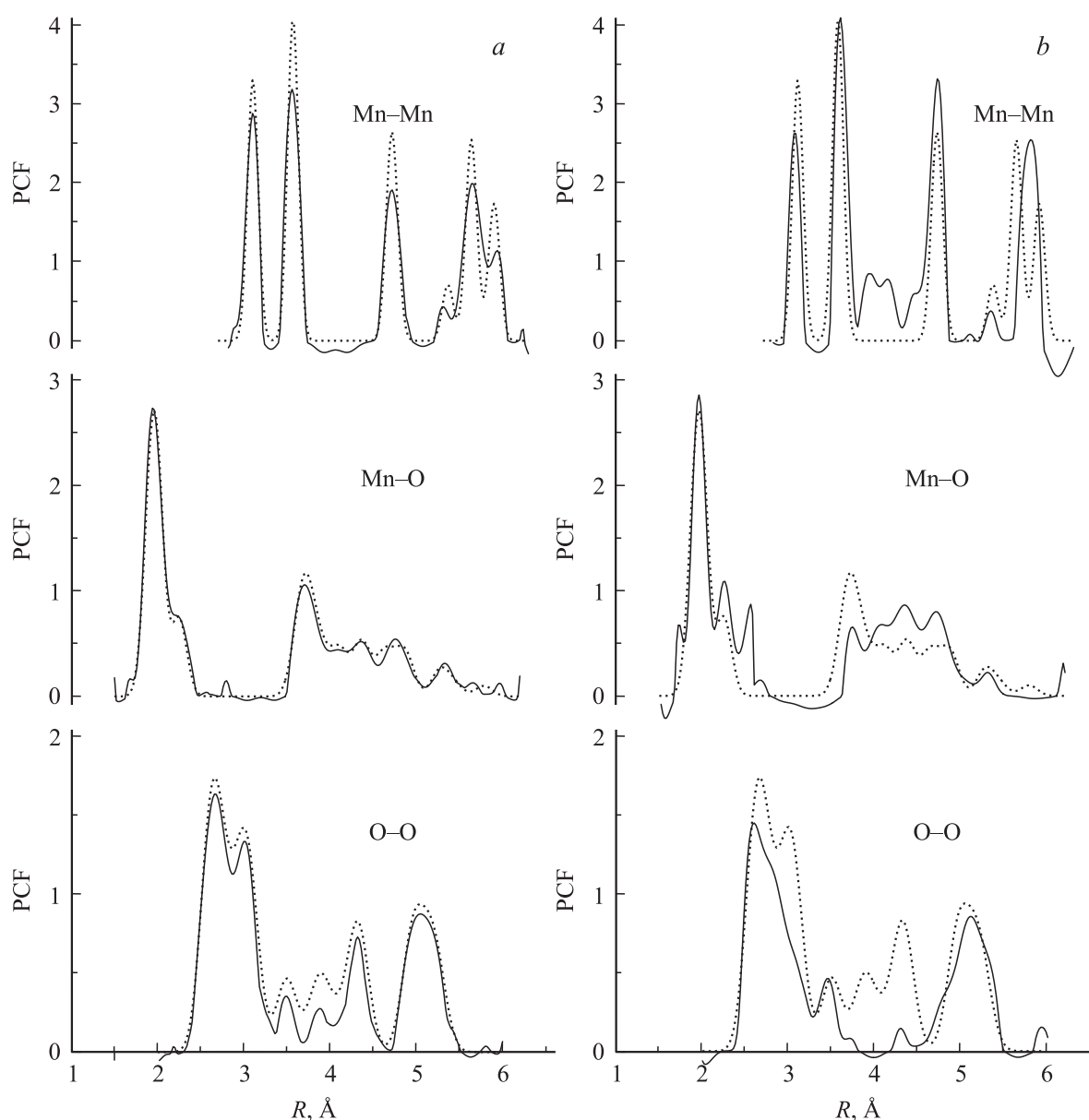


Рис. 9. Парные корреляционные функции для пар атомов Mn–Mn, Mn–O, O–O (стехиометрический оксид Mn_2O_3): *a*) восстановленные из рассчитанных теоретически нормированных осциллирующих частей EELFS-спектра (сплошная линия); *b*) восстановленные из экспериментальных EELFS-данных (сплошная линия). Пунктирная линия — кристаллографические данные.

Таблица 4. Параметры локальной атомной структуры для первой координационной сферы: длина химической связи R , координационное число N , и параметры среднеквадратичного отклонения атомов $\frac{1}{3}\langle\Delta R^2\rangle$ стехиометрического оксида Mn_3O_4 (тип решетки $I4_1/amd$ параметр решетки $a = 5.76910 \text{ \AA}$)

	$R_1, \text{ \AA}$	N_1	$\frac{1}{3}\langle\Delta R_1^2\rangle, \text{ \AA}^2$	
Mn–Mn	$2.8(\pm 0.1)$	$3.6(\pm 1)$	$0.006(\pm 0.005)$	Экспериментальные данные Кристаллические данные
	2.88	2.0	0.003	
Mn–O	$1.9(\pm 0.1)$	$3.8(\pm 1)$	$0.007(\pm 0.005)$	Экспериментальные данные Кристаллические данные
	1.94	4.0	0.007	
O–O	$3.1(\pm 0.1)$	$9.6(\pm 1)$	$0.01(\pm 0.005)$	Экспериментальные данные Кристаллические данные
	3.12	12.0	0.012	

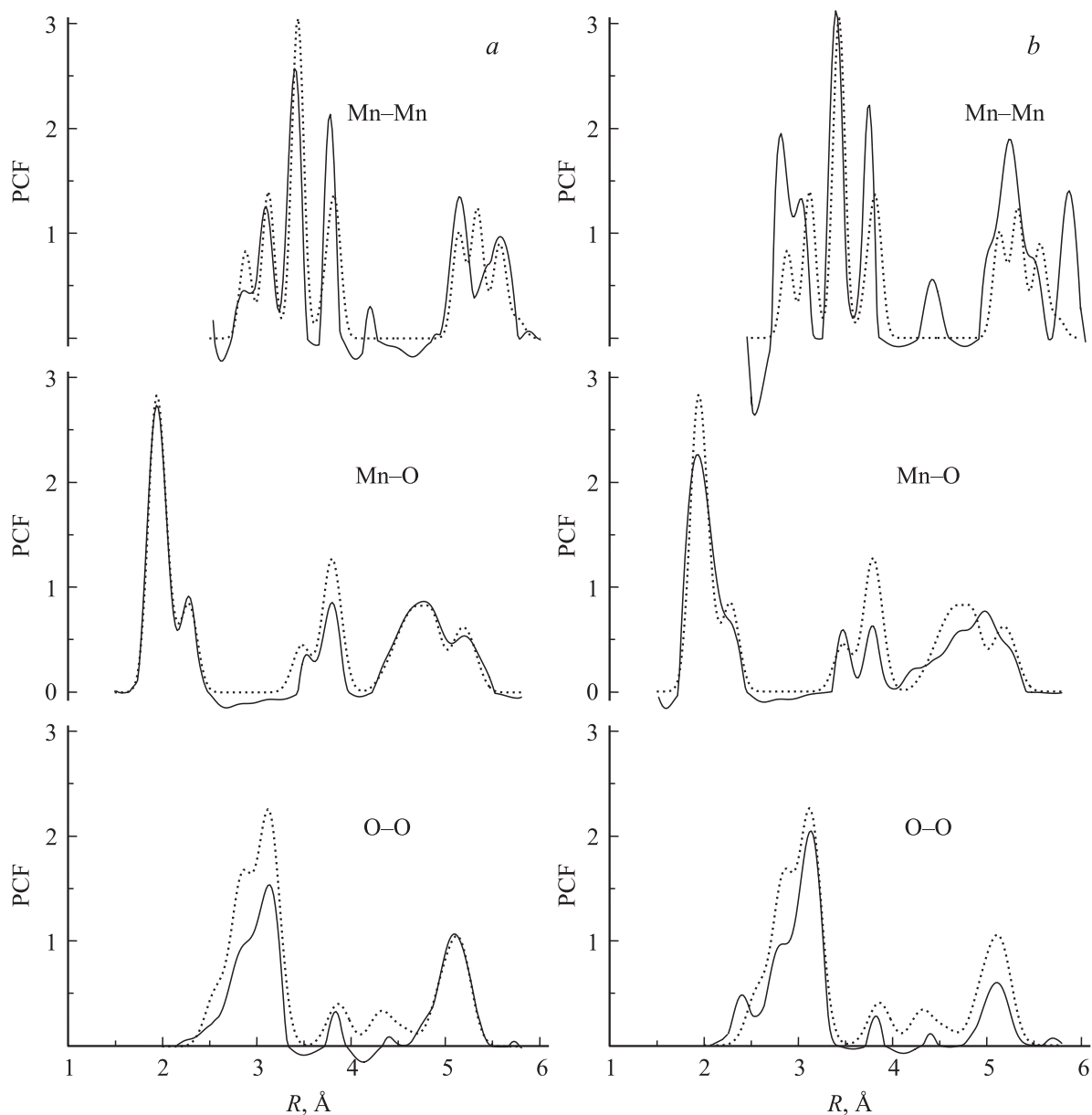


Рис. 10. Парные корреляционные функции для пар атомов Mn–Mn, Mn–O, O–O (стехиометрический оксид Mn_3O_4): *a*) восстановленные из рассчитанных теоретически нормированных осциллирующих частей EELFS-спектра (сплошная линия); *b*) восстановленные из экспериментальных EELFS-данных (сплошная линия). Пунктирная линия — кристаллографические данные.

та и не превышало 1 at.%. $M_{2,3}$ EELFS-спектры марганца накапливались в интегральном режиме (режим ВВМ — Beam Brightness Modulation) при энергии падающих электронов 1500 eV, а К EELFS-спектры кислорода — при энергии падающих электронов 2000 eV, что обеспечивает глубину анализируемого слоя поверхности образцов не более 3–4 нм.

Выделение EELFS-сигнала из спектров энергетических потерь электронов проводилось путем интерполяции интенсивности „фоновой“ составляющей (интенсивности вкладов многократно неупруго рассеянных электронов) экспоненциальной функцией. Сравнение „неосциллирующей“ части $M_{2,3}$ EELFS-спектра марганца с

расчетной интенсивностью (выражение (3)) соответствующего процесса приведено на рис. 2. „Неосциллирующие“ части $M_{2,3}$ EELFS-спектра марганца и К EELFS-спектра кислорода были получены из экспериментальных спектров, снятых в „интегральном“ режиме, путем многократного сглаживания. Расчетный результат получен в соответствии с выражениями (3), (5), (10) на базе атомных волновых функций марганца и кислорода, рассчитанных из первых принципов [14,15]. Хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных позволяет нам использовать результаты расчетов при проведении нормировки экспериментальных EELFS-спектров.

Расчет EELFS-структуры был проведен с использованием априорной информации — кристаллографических параметров атомной структуры, параметров рассеяния вторичного электрона (амплитуды и фазы обратного рассеяния, парциальные фазовые сдвиги и длина свободного пробега электрона), рассчитанные программным пакетом FEFF-7 [16], а учет мультипольности EELFS-процесса свелся к введению эффективных амплитуд и фаз рассеяния. Эффективные амплитуды и фазы рассеяния (представленные на рис. 3,4) рассчитаны на основании формул (4), (12) с использованием атомных волновых функций марганца и кислорода, рассчитанных из первых принципов [14,15]. Нормирование осциллирующих частей EELFS-спектра проводилось на рассчитанные (выр. (3)) интенсивности соответствующих атомных процессов. На рис. 5,6 представлено сравнение нормированных осциллирующих частей $M_{2,3}$ EELFS-спектров марганца и K EELFS-спектров кислорода с расчетными результатами.

Хорошее соответствие экспериментальных и расчетных результатов, как по интенсивности, так и по положению основных особенностей (см. рис. 5,6) позволяет нам использовать предложенный подход и результаты расчетов как для проведения нормировки экспериментальных EELFS-спектров, расчетов осциллирующих структур, так и для получения параметров локальной атомной структуры по экспериментальным EELFS-данным.

На рис. 7 представлена атомная парная корреляционная функция, полученная из экспериментального $M_{2,3}$ EELFS-спектра чистого марганца (параметры регуляризации: $\alpha = 0.1$, для получения устойчивого решения необходимо 10 итераций), в сравнении с кристаллографической атомной парной корреляционной функцией. Численные значения параметров локального атомного окружения приведены в табл. 1. Для двухкомпонентной системы марганец–кислород (образцы: MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4) решалась система интегральных уравнений (13) с использованием осциллирующих структур, выделенных из $M_{2,3}$ EELFS-спектра марганца и K EELFS-спектра кислорода. Результаты расчетов (параметры регуляризации $\alpha = 0.001$, для получения устойчивого решения необходимо 10 итераций) и соответствующие кристаллографические парные корреляционные функции приведены на рис. 8–10. Численные значения параметров локальной атомной структуры приведены в табл. 2–4. Для построения кристаллографических атомных парных корреляционных функций использовались справочные данные [18] о параметрах решетки объемных образцов Mn , MnO , Mn_2O_3 и Mn_3O_4 .

Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с кристаллографическими данными. Таким образом, показано, что предложенная методика расчетов и обработки EELFS-спектров может быть использована для анализа локальной атомной структуры сверхтонких поверхностных слоев систем $3d$ –металл–кислород.

Список литературы

- [1] B.M. Kincaid, A.E. Meixner, P.M. Platzman. *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1296 (1978).
- [2] J.J. Ritsko, P.C. Gibbons, S.E. Schnatterly. *Phys. Rev. Lett.* **32**, 671 (1974).
- [3] R.D. Leapman, I.A. Grunes, P.L. Fejes. *Phys. Rev. B* **26**, 541 (1982).
- [4] M. DeCrescenzi, L. Papagno, G. Chiarello. *Solid State Commun.* **40**, 613 (1987).
- [5] M. De Crescenzi. *Critic. Rev. Solid State Mater. Sci.* **15**, 3, 279 (1989).
- [6] M. De Crescenzi. *Surf. Sci. Rep.* **21**, 89 (1995).
- [7] T. Fujikawa. *Electron Energy Loss Spectroscopy for Surface Study. Handbook of Thin Film Materials.* (2000) v. 2, p. 415.
- [8] Д.И. Кочубей, Ю.А. Бабанов, К.И. Замаараев, Р.В. Ведринский. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел. Наука, Новосибирск (1988). 301 с.
- [9] Б.В. Андрияшечкин, К.Н. Ельцов, А.Н. Климов. *Тр. Ин-та общей физики им. А.М. Прохорова* **59**, 23 (2003).
- [10] D.E. Guy, D.V. Surnin, A.N. Deev, Yu.V. Ruts. *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **95**, 193 (1998).
- [11] Yu.V. Ruts, D.E. Guy, D.V. Surnin, V.I. Grebennikov. In: *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials / Ed. H.S. Nalwa. V. 2. Surface and Interface Analysis and Properties. Ch. 14, 1* (2001).
- [12] Д.Е. Гай, В.И. Гребенников, Д.В. Сурнин, О.П. Желтышева. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **11**, 81 (2003).
- [13] O.R. Zheltysheva, D.E. Guy, D.V. Surnin, Y.V. Ruts, V.I. Grebennikov. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **543**, 244 (2005).
- [14] E. Clementi, C.C.J. Roothaan, M. Yoshimine. *Phys. Rev.* **127**, 5, 1618 (1962).
- [15] E. Clementi, C. Roetti. *At. Data Nucl. Data Tables* **14**, 11 760 (1974).
- [16] J.J. Rehr, R.C. Albers. *Rev. Mod. Phys.* **72**, 3, 621 (2000).
- [17] А.Л. Агеев, Н.В. Ершов, В.Р. Швецов, Ю.А. Бабанов, В.В. Васин. *Длина химической связи. Комплекс программ обработки данных рентгеноспектрального структурного анализа. АН СССР, УНЦ, Ин-т математики и механики, Свердловск* (1987). 87 с.
- [18] А.П. Бабичев Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский. *Физические величины. Справочник. Наука, М.* (1991). 1232 с.