

# Процессы многократного рассеяния в формировании $M$ EELFS-спектров $3d$ -металлов

© О.Р. Бакиева, Д.Е. Гай

Физико-технический институт УрО РАН,  
Ижевск, Россия

E-mail: lasas@fti.udm.ru

(Поступила в Редакцию 12 января 2010 г.)

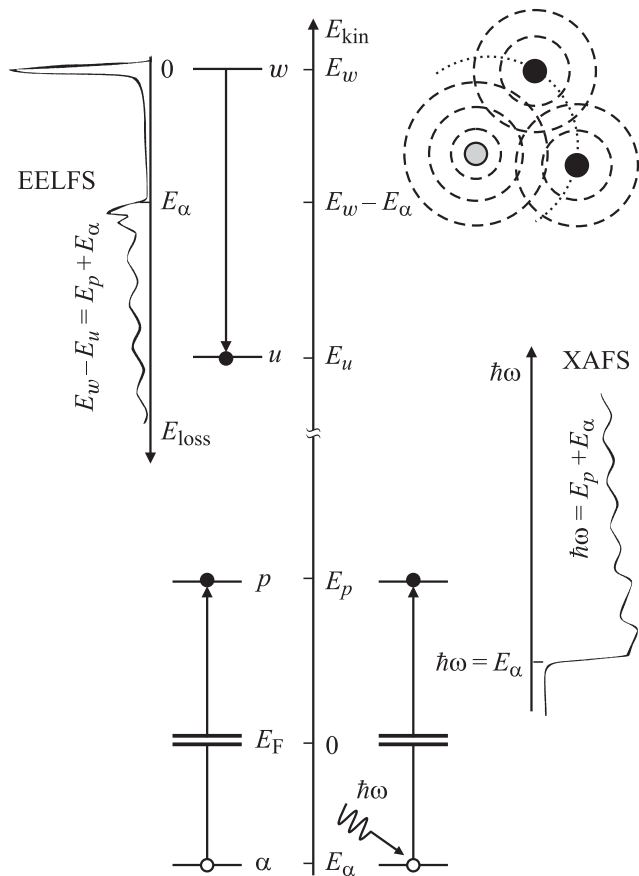
Рассмотрены процессы многократного рассеяния вторичного электрона на локальной атомной структуре и их вклады в EELFS-спектры. Для  $M$  EELFS-спектров  $3d$ -металлов (т.е. EELFS-спектров за  $M$ -краями энергетических потерь) рассмотрены вклады процессов, обусловленных многократными процессами возбуждения  $3d$ -валентных электронов электронным ударом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН „Химический состав и локальная атомная структура сверхтонких поверхностных слоев  $3d$ -металлов и их соединений по данным электронной и рентгеноэлектронной спектроскопии“.

## 1. Введение

Спектроскопия эмиссии электронов, обусловленная возбуждением образца падающим потоком моноэнергетичных электронов, является одним из основных методов анализа сверхтонких поверхностных слоев твердых тел. Спектроскопия Оже-электронов, спектроскопия характеристических потерь падающих электронов и спектроскопия плазмонных потерь позволяют проводить анализ химического состава, типов химической связи и электронной структуры исследуемых образцов. Кроме того, в спектрах эмиссии электронов присутствуют протяженные тонкие структуры. В спектрах вторичных электронов это протяженные тонкие структуры с высокоэнергетической стороны от CVV Оже-линий в спектрах  $3d$ -металлов (где символами  $C$  и  $V$  в аббревиатуре CVV обозначаются внутренний уровень и валентный электрон соответственно) — CVV SEFS-спектры (Secondary Electron Fine Structure) [1], а в спектрах энергетических потерь электронов —  $C$  EELFS-спектры (Electron Energy Loss Fine Structure) [2–5]. Протяженные тонкие структуры спектров эмиссии электронов представляют собой малоинтенсивные (на порядок меньше интенсивности основных линий спектров) осцилляции (с периодом осцилляции  $\sim 10$  eV) протяженностью до 500 eV. Протяженные тонкие структуры спектров эмиссии электронов относятся к классу XAFS-подобных (X-ray Absorption Fine Structure) явлений [6], поскольку формируются в результате когерентного рассеяния вторичных электронов на локальном атомном окружении возбуждаемого атома. Таким образом, протяженные тонкие структуры содержат информацию о локальной атомной структуре исследуемой области образца. Однако в отличие от процесса формирования XAFS-спектров процесс формирования протяженных тонких структур спектров эмиссии электронов более сложен для теоретического описания, поскольку происходит в результате возбуждения внутренних уровней атома электронным ударом.

Процессы формирования EELFS- и XAFS-спектров наиболее схожи (рис. 1). Однако процесс возбуждения внутреннего уровня атома электронным ударом в EELFS-спектроскопии не позволяет использовать правила дипольного отбора при описании электронных переходов. Необходимость учета ряда слагаемых различной мультипольности в амплитудах переходов, формирующих EELFS-спектры, приводит к существенным отличиям как в интенсивности атомных процессов возбуждения, так и в интерференционных слагаемых от соответствующих XAFS-спектров. Ранее было показано [5], что использование в расчетах амплитуд и интенсивностей электронных переходов при возбуждении внутреннего уровня атомов электронным ударом первых девяти слагаемых ряда мультипольного разложения позволяет получать нормированные осциллирующие части из экспериментальных EELFS-спектров. Применение предложенного подхода позволило впервые получить удовлетворительное согласие нормированных осциллирующих частей расчетных и экспериментальных  $M$  EELFS-спектров металлов (Fe, Ni, Cu), их стехиометрических оксидов ( $Fe_2O_3$ , NiO, CuO) и  $K$  EELFS-спектров кислорода. На основании рассчитанных параметров рассеяния проведены решения обратных задач на определение параметров локальной атомной структуры исследуемых образцов. Получено хорошее соответствие параметров ближайшего атомного окружения на уровне атомных парных корреляционных функций (длины химических связей, координационные числа и параметры дисперсии межатомных расстояний), рассчитанных из EELFS-эксперимента и кристаллографических данных для исследуемых образцов. При этом все результаты были получены в приближении однократного когерентного рассеяния вторичного электрона на локальном атомном окружении возбуждаемого атома. Однако в предыдущих работах анализ многократного когерентного рассеяния вторичных электронов на локальном атомном окружении возбуждаемого атома с учетом мультипольности процесса возбуждения в EELFS-спектроскопии не проводился.



**Рис. 1.** Схема переходов, формирующих структуру EELFS- и XAFS-спектров. В правом верхнем углу схематически показано рассеяние падающей электронной волны на центральном атоме и ближайшем атомном окружении.  $w$  — падающий электрон, обладающий энергией  $E_w$ ;  $u$  — неупруго рассеянный электрон с энергией  $E_u$ ;  $\alpha$  — дырка на внутреннем уровне ( $E_\alpha$  — энергия соответствующего внутреннего уровня);  $p$  — вторичный электрон с энергией  $E_p$ .  $E_{\text{loss}}$  — энергия потерь падающего электрона;  $E_{\text{kin}}$  — кинетическая энергия (электрона и рентгеновского кванта);  $\hbar\omega$  — энергия рентгеновского кванта;  $E_w - E_u = E_p + E_\alpha$  — закон сохранения энергии для EELFS-процесса;  $\hbar\omega = E_p + E_\alpha$  — закон сохранения энергии для XAFS-процесса.

В настоящей работе представлены формулы, описывающие интенсивность EELFS-процессов при многократном когерентном рассеянии вторичного электрона на атомах ближайшего локального окружения возбуждаемого атома с учетом мультипольности процессов возбуждения атома электронным ударом. Рассмотрены величины вкладов многократных процессов в формирование  $M$  EELFS-спектров Fe (ОЦК) и Cu (ГЦК) в сравнении с вкладами однократного рассеяния и проведено сопоставление с соответствующими экспериментальными результатами.

Еще одной проблемой теоретического описания и обработки  $S$  EELFS-спектров является проблема вычитания вклада, обусловленного всеми процессами возбуждения электронной подсистемы образца, кроме воз-

буждения  $S$ -внутреннего уровня, — так называемое вычитание background'a (background — неосциллирующая часть спектра энергетических потерь электронов в области EELFS-структуры, сформированная всеми процессами энергетических потерь электронов, направленными на возбуждение электронной подсистемы образца, кроме возбуждения соответствующего внутреннего уровня). Корректное проведение этой процедуры принципиально важно при выделении нормированной осциллирующей части EELFS-спектра. При этом вычитание background'a — самая неконтролируемая процедура в XAFS и во всех XAFS-подобных методах. Сложность вычитания background'a состоит в том, что необходимо интерполировать гладкую функцию в область существования края потери (в XAFS-края поглощения) и осциллирующей структуры спектра и при этом получить хорошее соответствие в асимптотическом поведении расчетной и экспериментальной функций. В XAFS-спектроскопии вычитание background'a проводят, используя функцию Викторина ( $C_1 k^3 + C_2 k^4$ ), где две константы определяются методом наименьших квадратов по экспериментальной предкраевой области спектра [7]. При этом удается получить хорошее соответствие в асимптотическом поведении экспериментальных данных и результате интерполяции. В EELFS-спектроскопии применение функции Викторина для вычитания background'a оказалось невозможным. Ранее для этой процедуры предварительной обработки EELFS-спектров мы использовали интерполяцию из низкоэнергетической области или экспоненциальной функцией, или обратным полиномом на малую область перед краем потери. При этом использование этих функций не позволяет аппроксимировать поведение background'a с высокоэнергетической стороны от краев потерь [5,8]. В настоящей работе представлено эмпирическое выражение для описания background'a EELFS-спектров.

## 2. Теоретические расчеты и экспериментальные результаты

Протяженные тонкие структуры спектров энергетических потерь электронов формируются в результате когерентного рассеяния вторичного электрона на локальном атомном окружении возбуждаемого атома. Ток эмиссии неупругорассеянных электронов в зависимости от их энергии, который собственно и регистрируется в эксперименте, определяется амплитудами электронных переходов в процессе рождения возбужденного состояния. Диаграммные представления амплитуд электронных переходов с учетом однократного и двукратного рассеяния вторичного электрона на соседнем атоме показаны на рис. 2. Количество учтенных диаграмм многократного когерентного рассеяния вторичного электрона определяется прежде всего затуханием конечного электрон-дырочного состояния (дырка на внутреннем уровне атома вещества и вторичный электрон в непрерывном спектре) и, как следствие, локальной атомной

конфигурацией исследуемого объекта. В настоящей работе мы ограничились анализом влияния двукратного когерентного рассеяния вторичного электрона по сравнению с однократным. Тогда ток эмиссии вторичных электронов из образца определяется выражением

$$dJ_a = dJ_{at}^0 \left[ 1 + \operatorname{Re} \sum_l \mu_l^\alpha (-1)^l \exp(i2\delta_l^0) W_{2R_{0j}}(p^2, T) \right. \\ \times \chi(p, 2R_{0j}) + 2\operatorname{Re} \sum_l \mu_l^\alpha P_l(\cos \widehat{\mathbf{p}_j, \mathbf{p}_{j'}}) \exp(i2\delta_l^0) \\ \left. \times W_{R_{0j}+R_{jj'}+R_{j'0}}(p^2, T) \chi(p, [R_{0j} + R_{jj'} + R_{j'0}]) \right], \quad (1)$$

где интенсивность атомного процесса имеет вид

$$dJ_{at}^0 = j(E_w) d\sigma_0(E_u) 2n_\alpha \frac{pu}{w} \langle |T_{at}^{0(1)}(\mathbf{p}, \mathbf{k})|^2 \rangle. \quad (2)$$

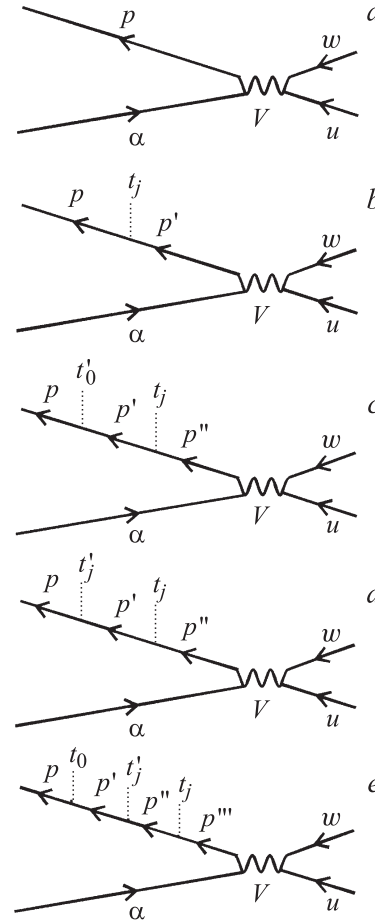
Выражения (1), (2) приведены в атомной системе единиц ( $e = m = \hbar = 1$ , единица длины  $a_0$  — радиус Бора, единица энергии —  $2Ry$ ). В выражении (1) мы пренебрегли всеми перекрестными слагаемыми, кроме произведений амплитуд атомного процесса с амплитудами процессов когерентного рассеяния вторичного электрона на соседних атомах. В процессе возбуждения атома вещества электронным ударом закон сохранения энергии определяется соотношением  $E_w - E_u = E_p + E_\alpha$  (или в атомной системе единиц  $w^2 - u^2 = p^2 + 2E_\alpha$ ), амплитуда перехода в первом борновском приближении  $T_{ji} = \langle p, u | V | \alpha, w \rangle - \langle p, u | V | w, \alpha \rangle$  ( $V$  — оператор кулоновского взаимодействия),  $d\sigma_0(E_u) = 64\pi^5 a_0^2 dE_u$  в атомной системе единиц,  $2n_\alpha$  — количество электронов на внутреннем уровне,  $j(E_w)$  — плотность потока падающих электронов на атом вещества. Влияние локального атомного окружения на интенсивность процесса энергетических потерь падающих электронов учитывается в интерференционном слагаемом, которое в приближении однократного рассеяния вторичного электрона на локальном атомном окружении возбуждаемого атома имеет вид

$$\chi(p, R_{0j}) = f_j(-\widehat{\mathbf{p}_j, \mathbf{p}_j}) \frac{\exp(ip^+ 2R_{0j})}{ipR_{0j}^2}, \quad (3)$$

где  $p^{+2} = (p + i\gamma)^2 \cong p^2 + 2i\operatorname{Im}\Sigma$ ,  $p^2$  определяется из закона сохранения энергии,  $f_j(-\widehat{\mathbf{p}_j, \mathbf{p}_j})$  — амплитуда обратного рассеяния вторичного электрона на соседнем  $j$ -м атоме,  $2R_{0j}$  — удвоенное межатомное расстояние между возбуждаемым и соседним атомами. В выражении (1) мультипольность процесса возбуждения внутреннего уровня атома учитывается в коэффициентах разложения по полиномам Лежандра угловой корреляционной функции [9]

$$\mu_\alpha(\mathbf{p}, \widehat{\mathbf{p}_j}) = \sum_l \mu_l^\alpha P_l(\cos \widehat{\mathbf{p}, \mathbf{p}_j}) = \frac{\langle T_\alpha^{0*}(\mathbf{p}) T_\alpha^0(\mathbf{p}_j) \rangle}{\langle T_\alpha^{0*}(\mathbf{p}) T_\alpha^0(\mathbf{p}) \rangle},$$

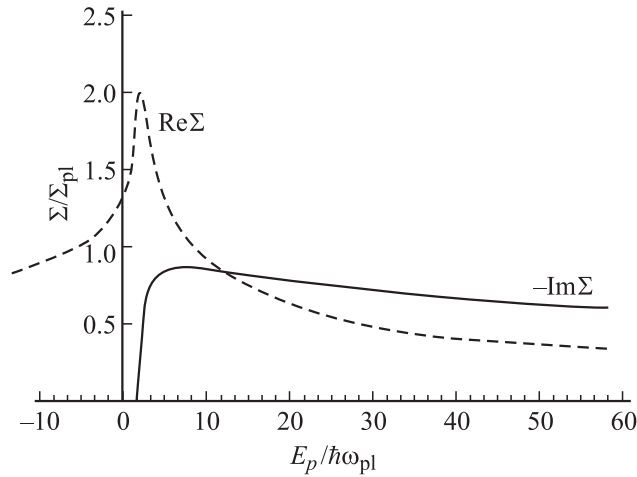
где  $\mathbf{p}_j = p\hat{R}_{0j} = p\mathbf{R}_{0j}/|\mathbf{R}_{0j}|$ . Тепловая дисперсия межатомных расстояний учитывается в факторе Дебая–Уайлера:



**Рис. 2.** Диаграммы рассеяния, формирующие конечное состояние (дырка на внутреннем уровне  $\alpha$  и вторичный электрон с импульсом  $\mathbf{p}$ ) на центральном атоме (а), на соседнем  $j$ -м атоме (б), на соседнем  $j$ -м и на центральном атомах (с), на двух соседних атомах (д), на двух соседних и центральном атомах (е).  $p'$ ,  $p''$  и  $p'''$  — вторичный электрон в промежуточном состоянии после рассеяния на соседнем атоме, соседнем и центральном и на двух соседних атомах соответственно,  $t_0$  — амплитуда рассеяния на центральном атоме;  $t'_0$  — амплитуда рассеяния на центральном атоме (конечное состояние в процессе рассеяния на соседнем  $j$ -м и на центральном атомах),  $t_j$  — амплитуда рассеяния на соседнем  $j$ -м атоме,  $t'_j$  — амплитуда рассеяния на втором соседнем  $j$ -м атоме (в процессе рассеяния на двух соседних атомах).

$W_{2R_{0j}}(p^2, T)$ . Во втором интерференционном слагаемом, описывающем вклады процессов двукратного рассеяния вторичного электрона на локальном атомном окружении возбуждаемого атома, коэффициент 2 возникает из-за суммирования по двум эквивалентным путям рассеяния:  $0 \rightarrow j \rightarrow j' \rightarrow 0$  и  $0 \rightarrow j' \rightarrow j \rightarrow 0$ , и сохранены все обозначения.

Многоэлектронные эффекты в рассматриваемом процессе учтены через введение собственно энергетической части, которая записана в приближении неупругого рассеяния вторичных электронов на возбуждении плазменных колебаний в газе свободных элек-



**Рис. 3.** Вещественная и мнимая составляющие собственно энергетической части в резонансном приближении.

тронов в резонансном приближении ( $\Sigma(\hbar\omega; E_p, E_{p'}) \cong \Sigma(\hbar\omega; E_p = E_{p'})$ ) [10]:

$$\Sigma(\hbar\omega_{pl}; E_p) = -\Sigma_{pl} \sqrt{\frac{\omega_{pl}}{E_p}} \times \left( 1 + \frac{2i}{\pi} \ln \left[ \sqrt{\frac{E_p}{\hbar\omega_{pl}}} + \sqrt{\frac{E_p}{\hbar\omega_{pl}} - 1} \right] \right), \quad (4)$$

где  $\Sigma_{pl} = \pi \sqrt{\frac{\hbar\omega_{pl}}{8}}$ ,  $\hbar\omega$  — энергия плазмона. Вид собственно энергетической части представлен на рис. 3. Собственно энергетическая часть определяет затухание возбужденного состояния  $p^{+2} = (p + i\gamma)^2 \cong p^2 + 2ip\gamma = p^2 + 2i\text{Im}\Sigma$  и отклонение закона дисперсии вторичного электрона от закона дисперсии свободных электронов  $p^2 = w^2 - u^2 - 2E_\alpha + 2\text{Re}\Sigma$ . При проведении расчетов реальных EELFS-спектров  $\hbar\omega$  будем считать подгоночным параметром, при этом не забывая, что  $\hbar\omega \sim 1 \text{ Ry}$ .

Мнимая часть выражения (4) описывает интенсивность потери энергии электрона в процессе многократных некогерентных потерь на некоторую определенную величину. Тогда если однократный акт потери энергии электрона не является дельта-функцией, то интенсивность многократных потерь энергии электрона запишем в виде

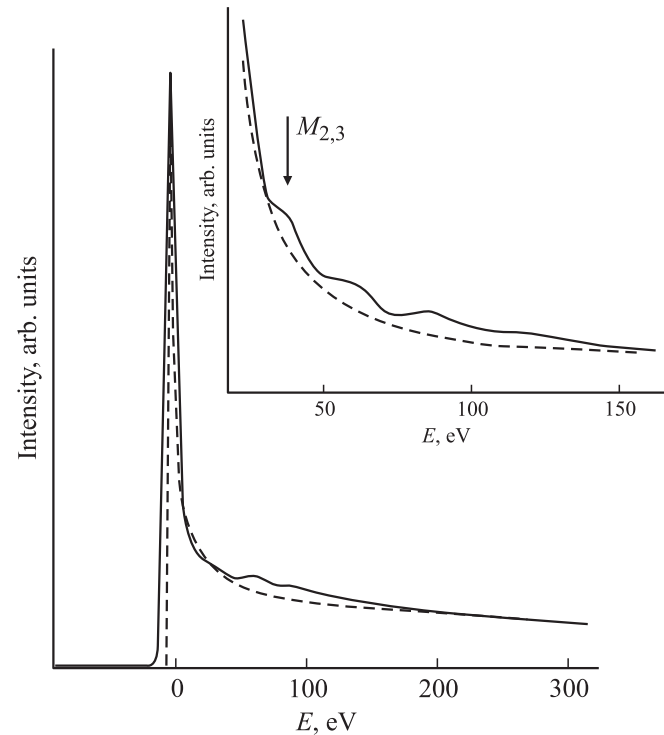
$$I(k^2\beta^2) \sim \int_0^{k^2\beta^2} d\frac{k'}{\beta} \left(\frac{k'}{\beta}\right)^{(m+2)} \left(\frac{1}{1+k'^2/\beta^2}\right)^{(m+6)} \times \text{Im}[\Sigma(E_{k'}; E_k)], \quad (5)$$

где первый множитель в подынтегральном выражении определяется атомным сечением возбуждения. При этом  $m = 0$  соответствует возбуждению внутреннего уровня  $1s$ -типа,  $m = 1$  — возбуждению внутреннего уровня  $2p$ -типа,  $m = 2$  — возбуждению внутреннего

уровня  $3d$ -типа, а  $\beta$  — обратный радиус локализации волновой функции валентного электрона. Кроме того, что интенсивность многократных потерь определяется обратным радиусом локализации возбуждаемого уровня,  $\beta^2/2$  зависит от обратного радиуса экранирования кулоновского взаимодействия падающего на атом вещества электрона и электрона внутреннего уровня. Таким образом, при подборе коэффициентов в выражении (5) величины можно варьировать в интервале  $0 \leq m \leq 2$  и  $0.1 \leq \beta^2/2 \leq 1 \text{ Ry}$ .

В настоящей работе для апробации предложенных методов расчета мы остановились на  $M$  EELFS-спектрах, полученных с поликристаллических поверхностей Fe(ОЦК, параметр решетки  $a = 2.8664 \text{ \AA}$ ; чистота не хуже чем 99.99) и Cu (ГЦК, параметр решетки  $a = 3.615 \text{ \AA}$ ; чистота не хуже чем 99.999) в режиме рассеяния назад от поверхности образца. Экспериментальные спектры получены на Оже-электронном микронде JAMP-10S при вакууме не хуже чем  $10^{-7} \text{ Pa}$ . Все спектры получены с шагом в  $1 \text{ eV}$  в интегральном режиме BBM (Beam Brightness Modulation) при соотношении  $\Delta E/E$  не хуже чем 0.3%. Накопление статистики спектров проводилось до тех пор, пока соотношение полезного сигнала (интенсивности EELFS-осцилляций) к шуму не составило 10%.  $M_{2,3}$  EELFS-спектры получены при энергии падающего пучка  $1500 \text{ eV}$ , что обеспечивает глубину анализируемого слоя поверхности образцов  $\sim 30 \text{ \AA}$ .

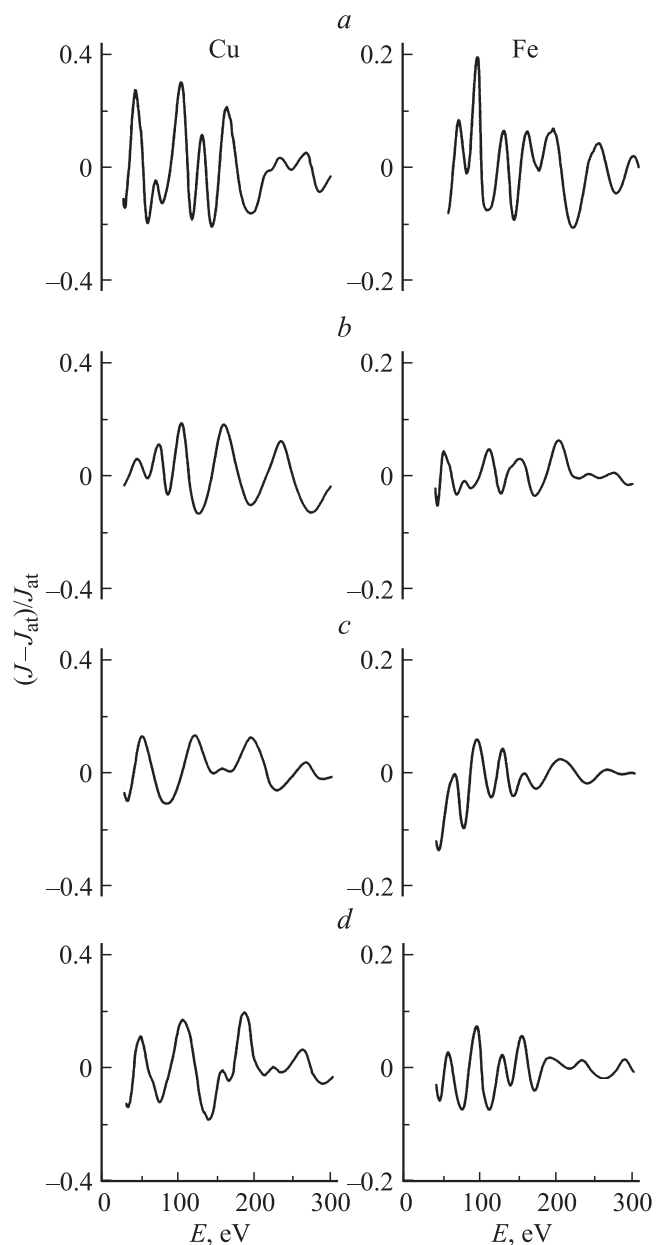
На рис. 4 представлено сравнение рассчитанной по формуле (5) интенсивности многократных потерь энер-



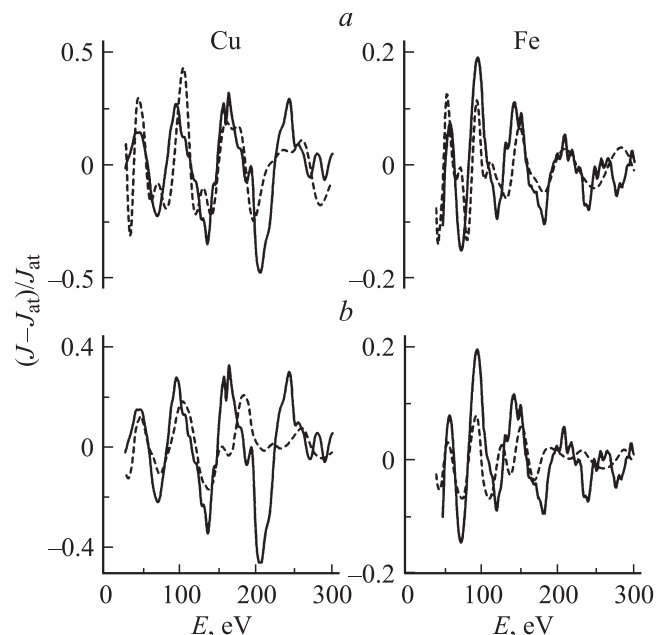
**Рис. 4.** EELFS-спектр Cu (сплошная линия) и рассчитанный по формуле (5) background EELFS-спектра (штриховая линия).

гии электрона, обуславливающей background EELFS-спектра, с экспериментальным  $M$  EELFS-спектром меди. Как было показано ранее [5], различия между background'ами  $M$  EELFS-спектров  $3d$ -металлов, исследованных в настоящей работе (Fe, Ni, Cu), несущественны.

На рис. 5 приведены вклады в первые три координационные сферы однократного рассеяния в сравнении с



**Рис. 5.** Нормированная осциллирующая часть  $M$  EELFS-спектров Cu и Fe. *a* — первая координационная сфера (Cu), первая и вторая координационные сферы (Fe); *b* — вторая (Cu) и третья (Fe) координационные сферы; *c* — третья (Cu) и четвертая (Fe) координационные сферы; *d* — расчет в приближении двукратного рассеяния вторичного электрона на атомах ближайшего окружения возбуждаемого атома.



**Рис. 6.** Экспериментальная нормированная осциллирующая часть  $M$  EELFS-спектров Cu и Fe (сплошные линии) и соответствующие осциллирующие части (штриховые линии), рассчитанные в приближении однократного (*a*) и двукратного (*b*) рассеяния вторичного электрона на атомах ближайшего локального окружения возбуждаемого атома.

вкладом многократного рассеяния. Расчет проводился с использованием (1), где параметры упругого рассеяния получены из расчетов пакета программ FEFF-8, а мультипольные коэффициенты разложения (с учетом первых девяти слагаемых) [5] рассчитаны в приближении ортогонализированных плоских волн для вторичного электрона к рассчитанным из первых принципов атомным волновым функциям [11,12]. Как видно из рис. 5, *a-c*, с увеличением номера координационной сферы интенсивность вкладов многократного рассеяния падает в несколько раз.

На рис. 6 представлено сравнение экспериментальной нормированной части  $M$  EELFS-спектра и расчетов, проведенных в приближении однократного и двукратного рассеяния вторичного электрона на атомах ближайшего локального окружения возбуждаемого атома. При нормировке осциллирующей части  $M$  EELFS-спектров использовались расчетные результаты [5]. Из рис. 6 видно, что различия между расчетами, проведенными в однократном и двукратном приближении, несущественны.

### 3. Заключение

В настоящей работе предложено эмпирическое выражение для описания интенсивности многократных потерь энергии падающего электрона при возбуждении внутреннего уровня атома вещества, которая определяет background  $M$  EELFS-спектров.

Получено хорошее соответствие экспериментальной нормированной части  $M$  EELFS-спектра и расчетов, проведенных в приближении двукратного рассеяния вторичного электрона на атомах ближайшего локального окружения возбуждаемого атома. При учете двукратного рассеяния значительных изменений (по сравнению с расчетом, проведенным в однократном приближении) не наблюдается, что позволяет в пределах первой координационной сферы ограничиться учетом однократного рассеяния вторичного электрона на локальном атомном окружении.

## Список литературы

- [1] 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. Academic Press, N. Y. (2001). Ch. 14. P. 1.
- [2] M. De Crescenzi. J. Vac. Sci. Technol. **A5**, 869 (1987).
- [3] M. De Crescenzi. Critical Rev. Solid State Mater. Sci. **15**, 3, 279 (1989).
- [4] T. Fujikawa. In: Handbook of thin film materials. Academic Press, San Diego (2000). V. 2. P. 415.
- [5] Д.Е. Гай, В.И. Гребенников, О.Р. Бакиева, Д.В. Сурнин, А.Н. Деев. ЖСХ **49** (Приложение), 180 (2008).
- [6] J.J. Rehr, R.C. Albers. Rev. Mod. Phys. **72**, 621 (2000).
- [7] Д.И. Кочубей, Ю.А. Бабанов, К.И. Замаев, Р.В. Ведринский. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел. Наука (Новосибирск) (1988). 301 с.
- [8] Д.Е. Гай, О.Р. Желтышева, А.Н. Деев. ФММ **105**, 3, 21 (2008).
- [9] Д.Е. Гай, В.И. Гребенников, Д.В. Сурнин, О.Р. Желтышева. Поверхность. Рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования **11**, 81 (2003).
- [10] В.И. Гребенников. ФММ **89**, 5, 5 (2003).
- [11] E. Clementi, C.S.J. Roothaan, M. Yoshimine. Phys. Rev. **127**, 1618 (1962).
- [12] E. Clementi, C. Roetti. Atom. Data Nucl. Data Tables **14**, 11 760 (1974).