

Исследование начальной стадии процесса окисления лантана методом спектроскопии характеристических потерь энергий электронов

© М.Н. Михеева, В.Г. Назин

Российский научный центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия

E-mail: nazin@isssph.kiae.ru

(Поступила в Редакцию 7 июля 2005 г.

В окончательной редакции 25 октября 2005 г.)

Измерены спектры характеристических потерь энергий электронов (ХПЭЭ) чистой поверхности металлического лантана и их изменения на начальных стадиях окисления поверхности. Измерения проводились при энергиях первичного пучка электронов E_p от 200 до 1000 eV. В спектрах металлического лантана очень интенсивный пик в области энергий потерь ~ 7.5 eV определяется переходами из $La4d$ -электронных состояний валентной зоны в свободные $La4f$ -электронные состояния в зоне проводимости, находящиеся на 5–5.5 eV выше уровня Ферми. При окислении в спектрах ХПЭЭ наблюдаются большие изменения: пропадает пик с энергией 7.5 eV, но более четко проявляется пик, соответствующий объемным коллективным потерям энергий в окиси лантана при 13.5 eV. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения электронной структуры лантана и окиси лантана.

Работа выполнена в рамках проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 04-02-16581 а.

PACS: 79.29.Uv, 73.20.-г

Исследование поверхности чистого металла и его взаимодействия с кислородом является чрезвычайно важной задачей для решения проблем материаловедения, более точного изучения свойств металлов и, в частности, их взаимодействия с окружающей средой. Ранее мы подробно исследовали процессы окисления лантана методом фотоэлектронной спектроскопии [1]. Электронная структура заполненных состояний валентной зоны металлического лантана находилась в хорошем согласии с расчетными данными [2], но в этих расчетах не учитывались $La4f$ -электронные состояния, предполагалось, что они находятся значительно выше уровня Ферми и не оказывают никакого влияния на заполненные состояния. Позднее были проведены расчеты, где была сделана попытка учесть $La4f$ -электронные состояния [3,4]; в этом случае вследствие сильной гибридизации s -, d - и f -электронных состояний появлялся значительный вклад $4f$ -состояний в состояния на уровне Ферми, а основная $La4f$ -зона находилась на 2–2.5 eV выше уровня Ферми. Однако данные этих расчетов оказались в противоречии с данными изохроматной спектроскопии (bremsstrahlung isochromat spectroscopy) [5] и данными обратной фотоэмиссии [6], согласно которым $La4f$ -электронная зона находится на 5.2 eV выше уровня Ферми, в этом случае мало вероятно отщепление $La4f$ -электронных состояний от основной $La4f$ -зоны и появление их в зоне занятых состояний. До сих пор в литературе нет расчетов электронной структуры с правильным энергетическим положением $La4f$ -электронных состояний. Поэтому большой интерес представляет проведение измерений электронной структуры лантана и исследование его взаимодействия с кислородным ме-

тодом спектроскопии характеристических потерь энергий электронов (СХПЭЭ), когда можно предполагать проявление $La4f$ -электронных состояний в различных межзонных переходах. В литературе мы не обнаружили данных по спектрам ХПЭЭ в области энергий потерь, соответствующих возбуждению валентных электронов, хотя есть работа по исследованию электронной структуры методом СХПЭЭ вблизи $La3d$ - и $La4d$ -порогов возбуждения [7]. Вообще данных об электронной структуре лантана и его окисла очень мало. Это связано с тем, что лантан является активным химическим элементом и значительные трудности вызывает получение чистой поверхности. При исследовании процесса окисления лантана методом фотоэлектронной спектроскопии [1] было обнаружено, что при малых степенях окисления La наблюдается резонансное возрастание эмиссии из валентной зоны окисла в области энергий фотонов, соответствующих порогу возбуждения $La5p$ -электронных состояний [8]. Поэтому было бы интересно сопоставить результаты исследования особенностей электронной структуры методом СХПЭЭ неокисленного и окисленного лантана с результатами, полученными нами ранее при исследовании лантана методом фотоэлектронной спектроскопии, и выяснить, как проявляется резонансная фотоэмиссия в спектрах ХПЭЭ. Ранее мы также проводили исследования методом СХПЭЭ процесса окисления иттрия [9], очень близкого по электронным характеристикам к лантану элемента, однако не имеющего f -электронных состояний в зоне свободных состояний. Представляется интересным установить, как наличие f -состояний проявится в спектрах ХПЭЭ для лантана.

Целью настоящей работы является проведение исследований методом СХПЭЭ электронной структуры металлического лантана и ее изменений в процессе его окисления.

Исследования проводились на станции фотоэлектронной спектроскопии в Курчатовском центре синхротронного излучения. При проведении исследований использовался поликристаллический образец лантана высокой чистоты (содержание лантана 99.9%). Поверхность образца очищалась в вакууме при помощи вольфрамовой щетки. Чистота поверхности проверялась, как и в работе [1], по сигналу эмиссии из состояний с энергиями связи 4–8 eV в фотоэлектронном спектре валентной зоны, в нашем случае количество кислорода после очистки не превышало 0.03 монослоя. Измерения фотоэлектронных спектров проводились при энергиях фотонов 19–21 eV непосредственно перед измерениями спектров ХПЭЭ в той же самой исследовательской камере. Все операции с образцами и измерения выполнялись при комнатной температуре. В процессе измерений остаточное давление газов в рабочем объеме составляла $\sim 10^{-10}$ Торр. Для контролируемого окисления поверхности в исследовательскую камеру напускался кислород, наличие примесей контролировалось по данным масс-спектрометрии и составляло менее 1%. Доза кислорода далее указана в лэнгмюрах (L), однако следует отметить, что это экспозиционная доза, т.е. она давала бы содержание кислорода на поверхности образца в случае, если бы коэффициент accommodation был равен единице (на самом деле коэффициент accommodation меньше единицы; кроме того, он зависит от уже адсорбированного на поверхности количества кислорода, однако экспозиционная доза является хорошо измеряемой величиной). Чистый кислород напускался в рабочий объем до давлений не выше 10^{-7} Торр на несколько десятков секунд.

Для измерения спектров ХПЭЭ использовался энергоанализатор фирмы Perkin-Elmer 15-255 GAR со встроенной электронной пушкой. Спектры измерялись в методике на отражение, при этом общее энергетическое разрешение определялось в основном немонотонностью электронного пучка и составляло 0.65 eV. Спектры измерялись в режиме счета электронов в зависимости от их кинетической энергии в каждой точке спектра, управление работой энергоанализатора и запись спектров осуществлялись при помощи микроЭВМ. Все спектры по шкале энергий нормировались относительно положения пика упругоотраженных электронов. По интенсивности I все спектры нормировались на максимальную интенсивность I_0 пика упругоотраженных электронов.

Спектр свежеочищенного образца лантана при энергии 200 eV показан на рис. 1 (кривая 1), а при энергии 1000 eV — на рис. 2 (кривая 1). Для примера на рис. 1 представлен полный спектр ХПЭЭ (кривая 9; масштаб по оси ординат для этой кривой изменен), здесь хорошо виден пик упругоотраженных электронов, а для других спектров этот пик значительно превышает

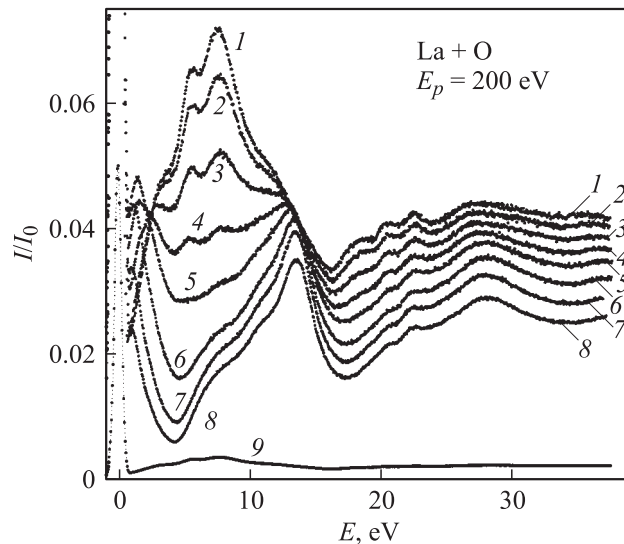


Рис. 1. Спектры ХПЭЭ поверхности лантана при различных дозах окисления. Спектр 1 соответствует неокисленной поверхности (0L), 2 — 0.2L, 3 — 0.85L, 4 — 1.8L, 5 — 3.7L, 6 — 7.0L, 7 — 18.5L, 8 — 28.5L. 9 — тот же спектр, что и спектр 1, в масштабе, позволяющем различить пик упруго-отраженных электронов. Энергия первичного пучка электронов $E_p = 200$ eV.

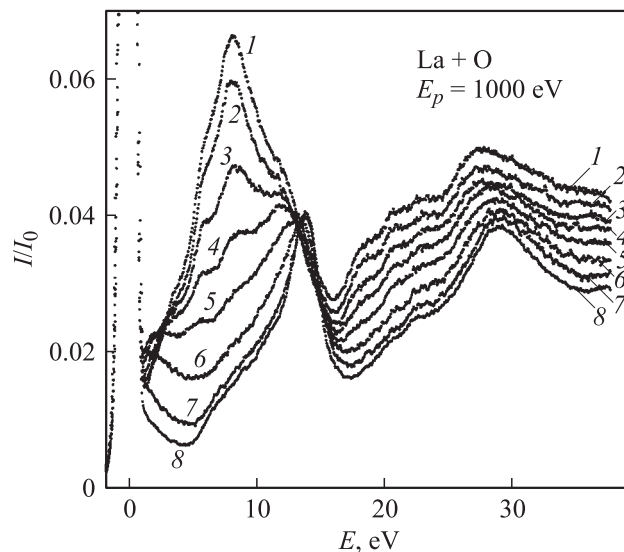


Рис. 2. Спектры ХПЭЭ поверхности лантана при различных дозах окисления. Спектр 1 соответствует неокисленной поверхности (0L), 2 — 0.2L, 3 — 0.7L, 4 — 1.65L, 5 — 3.1L, 6 — 7.2L, 7 — 17.2L, 8 — 55.6L. $E_p = 1000$ eV.

заданные на графике пределы. В спектрах металлического лантана наблюдается очень интенсивный пик при энергии 7.5 eV, а также особенности разной степени выраженности при энергиях 3.6, 5.4, 12.1, 17.8, 20.5, 22.4 и 27 eV. Особенность при энергии 5.4 eV сильнее проявляется при малых энергиях первичного пучка электронов. Плечо при энергии потерь 3.6 eV, по-видимому,

связано с возбуждением переходов $La5d-La5d$. Энергия основного пика в спектрах ХПЭЭ металлического лантана значительно отличается от рассчитанной энергии плазменных колебаний для лантана. Заметим, что в случае металлического иттрия спектры ХПЭЭ достаточно хорошо согласуются с расчетными спектрами [10]. Мы предполагаем, что основной пик связан с переходами из $La5d$ - в $La4f$ -электронные состояния. В пользу этого предположения свидетельствует то, что такой переход оптически разрешен и имеет высокую вероятность и небольшую энергетическую ширину. Все это обусловлено очень высокой плотностью электронных состояний в зоне свободных состояний. Действительно, четырнадцать f -электронных состояний расположены в энергетическом интервале порядка 2 eV [3,5], что дает очень высокую плотность электронных состояний f -зоны, значительно превышающую плотность электронных состояний s -, p - и d -электронов в валентной зоне. В плотности занятых электронных состояний металлического лантана [1] наблюдаются две особенности: пик на уровне Ферми и достаточно большая плотность электронных состояний в области энергий связи 0–1.7 eV, а также $La5p$ -дублетное электронное состояние с энергиями связи 16.7 и 19.3 eV. В соответствии с данными обратной фотоэмиссии [5,6] будем считать, что f -электронные состояния находятся на расстоянии 5.2 eV выше уровня Ферми в зоне свободных состояний. Тогда можно предложить следующую классификацию особенностей спектра ХПЭЭ для металлического лантана.

Основной пик при энергии 7.5 eV связан с возбуждением переходов электронных состояний $La5d$ -валентной зоны на свободные $La4f$ -электронные состояния. Небольшой пик при 5.4 eV может соответствовать поверхностному возбуждению или, что более вероятно, возбуждению $5d$ -электронных состояний из узкого пика на уровне Ферми в $La4f$ -электронные состояния. Небольшое плечо при энергии 12.1 eV соответствует возбуждению объемного плазменного колебания. Оно лучше выражено при высоких энергиях первичного пучка электронов. Следует отметить, что интенсивность объемного плазменного пика гораздо меньше, чем для пика, связанного с $5d-4f$ -переходами. Особенности с энергиями 17.8 и 20.5 eV, по-видимому, обусловлены возбуждением перехода с основного уровня $La5p$ на свободные d -электронные состояния в зоне проводимости. Особенности с энергиями 22.4 и 27 eV, вероятнее всего, связаны с возбуждением перехода с основного уровня $La5p$ на свободные s -, p - или f -электронные состояния в зоне проводимости. Поскольку нет достоверных данных о положении этих s - и p -электронных состояний в зоне проводимости и о вероятности соответствующих переходов, трудно дать достоверную интерпретацию природы этих особенностей, но при проведении последующих расчетов электронной структуры лантана необходимо учитывать эти данные.

При окислении поверхности металла в спектрах ХПЭЭ свежочищенного образца наблюдаются очень

большие изменения (эволюция спектров ХПЭЭ при окислении показана на рис. 1 и 2). Наблюдаемый для металлической поверхности очень интенсивный пик при энергии 7.5 eV с плечом при 5.4 eV практически исчезает при дозах окисления $\sim 3-5L$, причем в процессе окисления эти характерные особенности не сдвигаются по энергии. Этим характер поведения спектров ХПЭЭ при окислении заметно отличается от наблюдавшегося нами ранее при окислении иттрия [9], когда имело место плавное эволюционное изменение характерных особенностей спектра, выражавшееся в небольших смещениях особенностей спектра. При больших дозах (свыше 10 L) доминирующее положение в спектре занимает пик объемного плазмона окиси лантана при энергии 13.5 eV. Энергетическое положение этого пика достаточно хорошо соотносится с энергией пика объемных потерь для окиси иттрия [9], имеющей очень сходную с окисью лантана кристаллическую структуру. Практически не изменилась особенность при энергии 22.4 eV, широкая особенность при энергии 27 eV становится более четко выраженной и сдвигается к энергии 28 eV. А особенности при энергии 17.8 и 20.5 eV пропадают. Поскольку эти особенности были связаны с возбуждением $La5p$ -состояний в $5d$ -состояния чуть выше уровня Ферми для металлического лантана, отсутствие этой особенности для окисла свидетельствует о том, что $5d$ -электронные состояния отсутствуют на дне зоны проводимости. С особенностью при энергии 17.8 eV мы связываем наблюдаемое нами ранее резонансное возрастание эмиссии из валентной зоны окисла вблизи $La5p$ -порога возбуждения [8]. Энергия этой особенности равна энергии, при которой наблюдался резонанс, и, так же как и для резонанса, эта особенность пропадает при сильном окислении поверхности.

В спектрах ХПЭЭ при $E_p = 200$ eV с промежуточными дозами окисления хорошо заметен пик с энергиями менее 2 eV, сдвигающийся при окислении в область малых энергий. Поведение этого пика очень похоже на поведение аналогичного пика в спектрах ХПЭЭ иттрия с промежуточными дозами окисления [9]. Как было выявлено в [9], этот низкочастотный пик должен соответствовать возбуждению поверхностного плазмона на границе окисел-вакуум. Следует отметить, что энергии низкочастотного пика меньше, чем величина запрещенной зоны окисла, составляющая не менее 4.0 eV. Можно предположить, что этот пик связан с особой обособленной группой поверхностных электронных состояний, имеющих низкую плотность (менее 0.1 el./atom) и свою собственную низкую плазменную частоту. Эти состояния, возможно, представляют собой электронные состояния в зоне примесных состояний, появляющиеся при дефиците кислорода в окисле при неполном окислении. Видно, что с увеличением дозы окисления энергия этого пика стремится к нулю, что связано с уменьшением дефицита кислорода в поверхностном слое и соответствующим уменьшением энергии таких плазменных колебаний.

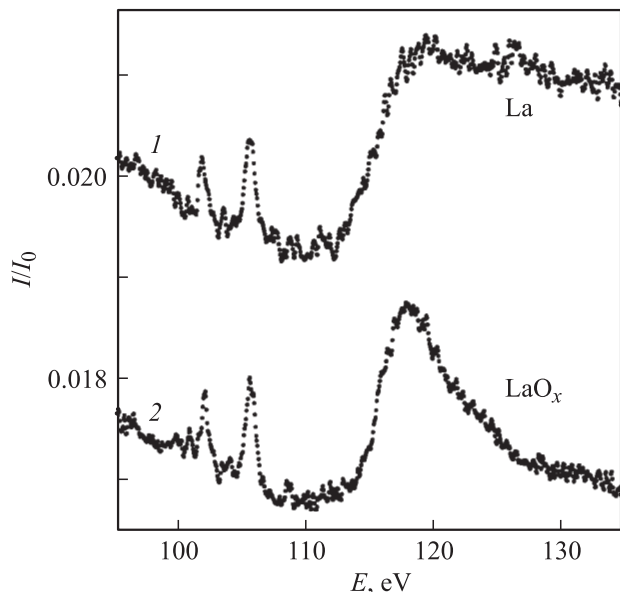


Рис. 3. Спектры ХПЭЭ чистой поверхности металлического лантана (1) и сильно окисленной поверхности лантана (2). Энергия первичного пучка электронов $E_p = 1000$ eV.

Основным моментом, требующим объяснения при интерпретации спектров, полученных при окислении, является эффект уменьшения интенсивности основного пика с энергией 7.5 eV, связанного с переходами $La5d-La4f$. Наши данные по исследованию $La4d-La4f$ -оптического поглощения для металлического лантана и окисла лантана [11] показали, что спектры поглощения металла и окисла по энергетическому положению основных особенностей различаются на 0.2 eV, поэтому можно предположить, что при окислении вряд ли существенно изменяются положение и ширина $4f$ -уровня в зоне проводимости. Мы также провели измерения спектра ХПЭЭ в области энергий, соответствующих переходам $La4d-La4f$. Результаты, полученные при $E_p = 1000$ eV, показаны на рис. 3. Кривая 1 соответствует спектру ХПЭЭ металлического лантана, а кривая 2 — окисла. Видно, что энергетические положения основных особенностей спектров не изменяются. Немного изменяется наклон кривой в области энергий свыше 120 eV. (Заметим, что спектр окисла очень похож на соответствующий спектр металлического лантана из работы [7], что свидетельствует о том, что данные работы [7] были получены на окисленном образце.) Таким образом, изменения f -зоны при окислении незначительны, из этого следует, что при окислении в лантане происходят изменения в $La5d$ -электронных состояниях. Здесь возможно два варианта. Первый из них может быть связан с тем, что при окислении лантан практически полностью отдает свои валентные электроны кислороду и становится сильно заряженным ионом с зарядом, близким к +3. В этом случае переходы $La5d-La4f$ имеют очень малую интенсивность вследствие малой заселенности $La5d$ -электронных состояний. Другим вариантом может быть случай, когда

реализуется предлагаемое в работе [12] электронное строение окислов переходных металлов с малым числом d -электронов. Рассматривая данные по пороговому рентгеновскому поглощению, автор [12] сделал вывод о том, что для некоторых переходных металлов (и для лантана в том числе) в основном состоянии окисла отсутствуют d -электронные состояния, а их место занимают p -электронные состояния, так как они становятся энергетически более выгодными. В нашем случае это привело бы к тому, что в валентной зоне окиси лантана занятыми состояниями были бы в основном $La6p$ -электронные состояния. В этом случае для окисла лантана исчезли бы также переходы $La5d-La4f$, имевшие очень большую интенсивность для металлического лантана. Косвенно в пользу этого свидетельствует тот факт, что при окислении в спектре ХПЭЭ металлического лантана пропадают особенности при энергиях 17.8 и 20.5 eV, связанные с возбуждением $La5p$ -состояний в $5d$ -состояния чуть выше уровня Ферми. Отсутствие этих особенностей для окисла свидетельствует о том, что $5d$ -электронные состояния отсутствуют на дне зоны проводимости, поскольку, если бы в валентной зоне окисла существовали $La5d$ -электронные состояния, образовался бы большой разрыв в d -зоне.

В заключение отметим, что в данной работе методом СХПЭЭ исследована электронная структура металлического лантана и окиси лантана, а также поверхность лантана с промежуточными степенями окисления. Выявлены ранее не наблюдавшиеся особенности электронной структуры, обусловленные переходами из занятых в свободные электронные состояния, а также существенным изменением химического состояния лантана при окислении.

Список литературы

- [1] В.Г. Назин, М.Б. Цетлин, М.Н. Михеева, Л.Л. Лев, Д.С.-Л. Ло, Р. Хайес, С. Доунс. Поверхность 9, 102 (1996).
- [2] G.S. Fleming, S.H. Liu, T.L. Loucks. Phys. Rev. Lett. 21, 22, 1524 (1968).
- [3] W.E. Pickett, A.J. Freeman, D.D. Koeling. Phys. Rev. B 22, 6, 2695 (1980).
- [4] Z.W. Lu, D.J. Singh, H. Krakauer. Phys. Rev. B 39, 8, 4921 (1989).
- [5] J.K. Lang, Y. Baer, P.A. Cox. J. Phys. F: Metal Phys. 11, 1, 121 (1981).
- [6] A.V. Fedorov, C. Laubschat, K. Starke, E. Weschke, K.-U. Barholz, G. Kaindl. Phys. Rev. Lett. 70, 11, 1719 (1993).
- [7] H.R. Moser, B. Delley, W.D. Schneider, Y. Baer. Phys. Rev. B 29, 6, 2947 (1984).
- [8] В.Г. Назин, М.Б. Цетлин, М.Н. Михеева, Е.А. Шагаров, Д.С.-Л. Ло, Н. Хайес, С. Доунс. Поверхность 7, 65 (1998).
- [9] М.Н. Михеева, В.Г. Назин, А.С. Кипароидзе. ФТТ 45, 7, 1329 (2003).
- [10] И.И. Мазин, Е.Г. Максимов, С.Н. Рашкеев, Ю.А. Успенский. ЖЭТФ 90, 3, 1092 (1986).
- [11] В.Г. Назин, М.Н. Михеева, А.В. Свищев, М.Б. Цетлин, Л.Л. Лев, Д.С.-Л. Ло, Н. Хайес, С. Доунс. Поверхность 8-9, 50 (1998).
- [12] J.G. Chen. Surf. Sci. Rep. 30, 1, 1 (1997).