

## Исследование электронных спектров благородных металлов методом обратного рассеяния электронов низких энергий

© Т.Ю. Попик, О.Б. Шпеник, Ю.В. Попик\*

Институт электронной физики Академии наук Украины,  
88000 Ужгород, Украина

\*Ужгородский государственный университет,  
88000 Ужгород, Украина

E-mail: an@zvl.iep.uzhgorod.ua

(Поступила в Редакцию 28 февраля 2000 г.  
В окончательной редакции 7 июля 2000 г.)

С помощью разработанного гипоциклоидального электронного спектрометра с высоким энергетическим ( $\leq 50$  meV) и угловым разрешениями ( $\sim 1^\circ - 5^\circ$ ) методом спектроскопии обратного рассеяния электронов низких энергий (0–10 eV) проведены исследования особенностей плотности заполненных электронных состояний благородных металлов (Au, Ag, Cu) ниже уровня Ферми. Установлено, что особенности в спектрах отражения электронов хорошо согласуются с экстремумами теоретически рассчитанных энергетических распределений плотностей состояний. Полученные результаты существенно дополняют данные методов ультрафиолетовой и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопий.

Энергетическая структура валентных зон металлов характеризуется большой сложностью, и плотность состояний в них имеет ряд особенностей. Анализ литературных данных показывает, что высокоэнергетичные ( $> 100$  eV) электроны мало пригодны для выявления особенностей структуры валентных зон. Поэтому основная информация о плотности состояний в валентных зонах металлов определялась методами ультрафиолетовой и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопий (УФЭС и РФЭС) с высоким угловым разрешением [1–6]. Создание и использование электронных спектрометров с высоким энергетическим разрешением (6–50 meV) дало возможность получить более тонкую информацию об энергетическом распределении плотности состояний как заполненных, так и пустых зон в металлах, а также о плотности поверхностных состояний [7,8]. При бомбардировке низкоэнергетическими электронами поверхности (особенно вблизи порога неупругого процесса) орбитали мишени терпят сильное возмущение и происходит заметная деформация потенциала системы "электрон-мишень" [9]. Это возмущение позволяет объяснить возбуждение медленными электронами тех переходов в твердых телах, которые оптически запрещены или неактивны в инфракрасной области спектра [3,9].

Эксперименты проведены на высоковакуумной экспериментальной установке с безмасляной откачкой, состоящей из следующих основных узлов: сверхвысоково-вакуумной камеры, в которую помещен гипоциклоидальный электронный спектрометр, гониометрическое устройство с исследуемыми образцами, узел электронного прогрева образцов и эффузионный источник атомов; блока питания электронного спектрометра, многоканальный системы регистрации тока первичных и рассеянных электронов. Снаружи камеры расположены кольца Гельмгольца, которые создают однородное магнитное поле внутри камеры, необходимое для работы спектрометра.

Для получения моноэнергетического пучка электронов и для анализа упруго и неупруго рассеянных электронов использован созданный нами гипоциклоидальный электронный спектрометр [10], схематически изображенный на рис. 1. Он представляет собой два последовательно расположенных электронных энергоанализатора, первый из которых служит монохроматором, а второй используется для анализа упруго или неупруго рассеянных электронов. Это стало возможным, благодаря тому, что в скрещенных электрическом и магнитном полях электроны, кроме движения вперед, дрейфуют в поперечном направлении, т. е. в направлении, перпендикулярном  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{H}$ . При этом величина дрейфа не зависит от вектора скорости электронов. Поэтому рассеянные на  $180^\circ$  электроны после прохождения скрещенных полей анализатора оказываются смещенными на некоторое расстояние от оси первичного пучка. Устанавливая коллектор на этом расстоянии, можно детектировать электроны, упруго рассеянные в обратном направлении. Неупруго рассеянные электроны могут детектироваться, благодаря диафрагмам в виде сегментов в электродах анализатора [10].

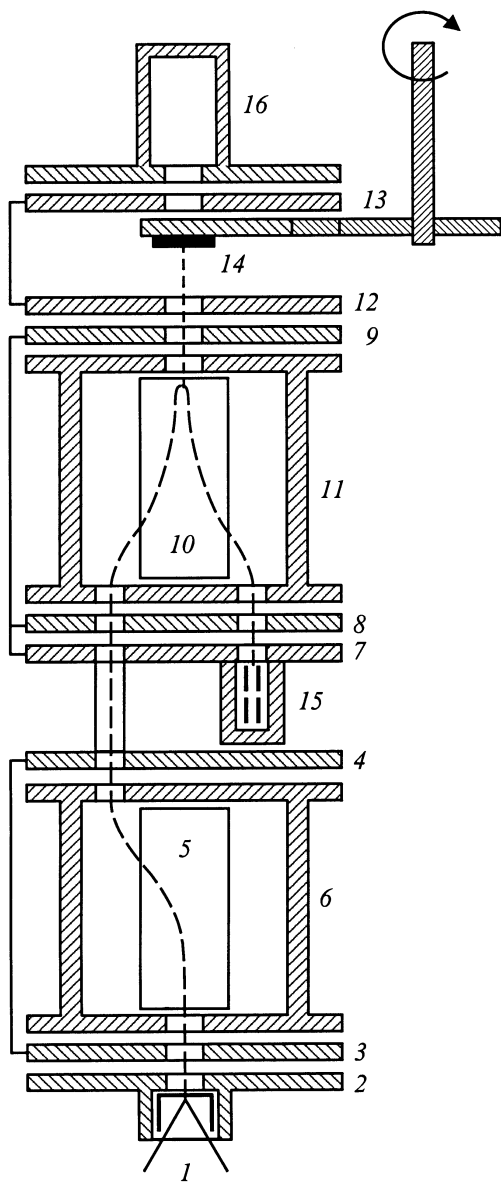
Основные характеристики спектрометра: ток первичного пучка  $\sim 10^{-8}$  А, ток отраженных электронов  $\sim 10^{-9} - 10^{-10}$  А, диаметр пучка  $\sim 0.5$  mm, полная ширина энергетического распределения электронов в пучке  $\sim 14 - 20$  meV, энергетическое разрешение  $\sim 20 - 50$  meV. Уникальность прибора состоит в том, что он может работать при очень низких энергиях (начиная практически с 0 eV), причем интенсивность первичного электронного пучка практически не зависит от энергии и степень пропускания спектрометра составляет  $\sim 95\%$ .

Перед проведением измерений электронный спектрометр и образцы прогревались при температуре  $T \sim 1000 - 1300$  К в вакууме  $10^{-6}$  Pa на протяжении 50–60 часов, после чего поверхность очищалась высокоэнергетичными электронами. Вакуум в камере в

процессе измерений составлял  $\sim 10^{-8}$  Pa. Контроль чистоты поверхности образцов осуществлялся по наличию тонкой структуры на измеряемых зависимостях.

Созданный комплекс аппаратуры позволял проводить два типа экспериментов.

1) Измерять энергетическую зависимость упруго рассеянных на  $180^\circ$  электронов. Для этого устанавливаются



**Рис. 1.** Схема гипоциклоидального электронного спектрометра обратного рассеяния. 1 — оксидный катод косвенного накала; 2 — вытягивающий электрод; 3, 4 — входной и выходной электроды селектора; 5, 6 — внутренний и внешний электроды цилиндрического конденсатора селектора; 7–9 — входные и выходные электроды анализатора; 10, 11 — внутренний и внешний электроды цилиндрического конденсатора анализатора; 12, 13 — ускоряющие электроды спектрометра; 14 — образец; 15 — коллектор обратно рассеянных электронов; 16 — коллектор контроля первичного электронного пучка.

оптимальные постоянные потенциалы на электродах монохроматора и анализатора и измеряется ток на коллектор 15 при изменении энергии электронов, задаваемой разностью потенциалов на электродах 1 (катод) и 14 (образец) (рис. 1). Энергия налетающих электронов изменяется от 0 до 10 eV с шагом 0.02 meV. Поскольку, как уже указывалось выше, интенсивность первичного пучка не зависит от энергии, открытие каналов неупругого рассеяния должно проявляться в виде минимумов на энергетической зависимости интенсивности упруго рассеянных электронов.

2) Детектировать электроны с постоянной остаточной энергией  $E_r$ , включая практически нулевую. В этом режиме поддерживается постоянная разность потенциалов между анализатором 9 и образцом 14 при изменяющейся энергии падающих электронов. При этом особенности рассеяния будут проявляться в виде максимумов на энергетических зависимостях.

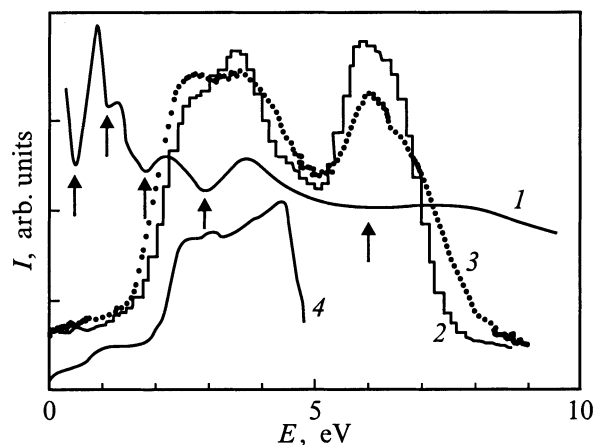
Детально принцип работы спектрометра и методика исследований описаны в [10].

В данной работе проведена апробация разработанных методик с точки зрения их применимости для исследования энергетической структуры электронов в твердых телах. Поскольку упруго рассеянные металлическими мишенями электроны чувствительны только к особенностям плотности заполненных состояний, то в качестве объектов исследования нами взяты благородные металлы, для которых энергетическая структура электронов исследована наиболее полно как теоретически, так и экспериментально [1]. Как показано в [4], электронам с энергиями в области 30–200 eV соответствует наименьшая длина свободного пробега в твердых телах, в то время как для электронов с энергией  $\sim 1$  eV она может достигать  $10^3$  Å. Последнее означает, что электронами с энергией в области 0–10 eV можно зондировать не только поверхностные, но и объемные электронные состояния.

Сложность электронной структуры благородных металлов обусловлена наличием у них двух групп  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -электронов, сильно отличающихся степенью их локализации. В отличие от  $s$ - и  $p$ -электронов  $d$ -электроны сильно локализованы, хотя степень их локализации меньше, чем в свободных атомах. Вследствие гибридизации  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -состояний происходит наложение локализованных  $d$ -состояний на широкий, плавно меняющийся фон распределения  $s$ - и  $p$ -состояний, что приводит к образованию  $d$ -резонансных состояний [1].

В качестве объектов исследования выбраны массивные поликристаллические образцы золота, серебра и меди с отполированной до 12 класса чистоты поверхностью.

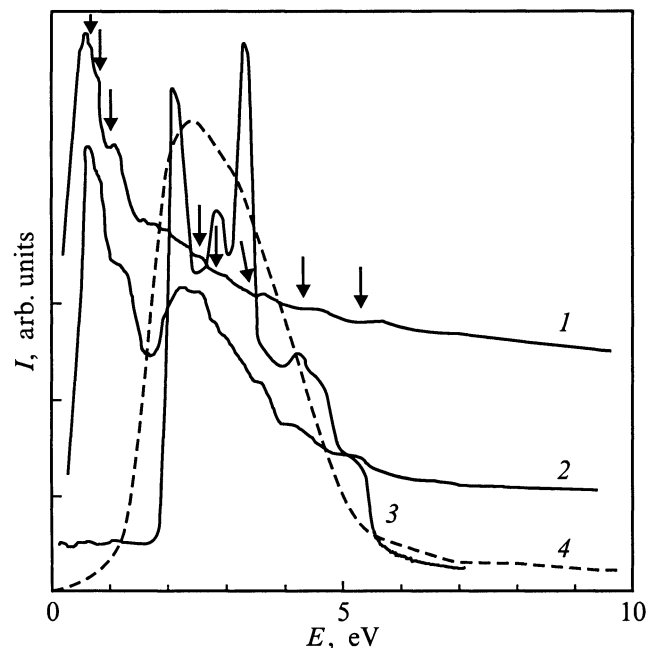
На рис. 2–4 приведены спектры упругого рассеяния и спектры постоянной остаточной энергии при рассеянии электронов низких энергий на  $180^\circ$  для Au, Ag и Cu. Если авторам ранее выполненных работ для обнаружения особенностей энергетического распределения рассеянных электронов приходилось определять



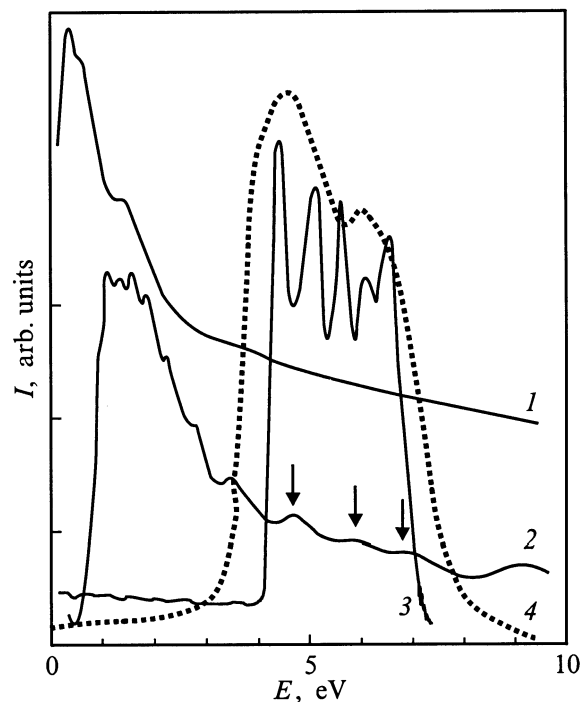
**Рис. 2.** Характеристики энергетического распределения валентных электронов для золота. 1 — энергетическая зависимость интенсивности упругого обратного рассеяния электронов; 2 — теоретически рассчитанная плотность состояний [11]; 3 — экспериментальный фотоэлектронный спектр валентных электронов [12]; 4 — фотоэлектронный спектр валентных электронов, полученный с помощью синхротронного источника возбуждения при энергии возбуждающих квантов 10.2 eV [13].

первую (а зачастую и вторую) производную интенсивности рассеянных электронов по энергии, то, как видно из рисунков, разработанная нами методика позволяет это сделать без дополнительной обработки измеренных зависимостей.

Одним из наиболее изученных благородных металлов является золото. На спектрах фотоэмиссии [12] (кривая 3 на рис. 2) и в теоретических расчетах плотности состояний [11] (кривая 2 на рис. 2) обнаружены два широких максимума плотности состояний электронов в валентной зоне при  $\sim 3-4$  и  $\sim 6-7$  eV, при этом второй максимум, как показали теоретические расчеты [11], вызван вкладом релятивистских эффектов взаимодействия. В работе [13] с помощью синхротронного источника излучения исследованы электронные спектры в области энергий от 10.2 до 90 eV. Оказалось, что при энергиях фотонов 10.2 eV интенсивность распределения фотоэлектронов по энергии имеет вид кривой 4 на рис. 2 с четко выраженной тонкой структурой в области 0–2 eV и одним широким максимумом в области 2.5–4.5 eV. По мере увеличения энергии возбуждающих фотонов спектр фотоэлектронов сильно деформируется и при энергии возбуждения больше 50 eV приобретает форму, подобную кривой 3 на рис. 2. Поскольку нами исследована зависимость интенсивности упруго рассеянных электронов в области энергий до 10 eV (кривая 1 на рис. 2), то на ней особенность в области энергий  $\sim 6.0$  eV выражена слабо. Однако в области энергий 0–3 eV тонкая структура спектра выражена более четко, чем на кривой 4. Это подтверждает сильную зависимость матричных элементов вероятности возбуждения электронов из заполненных состояний, расположенных ниже



**Рис. 3.** Характеристики энергетического распределения валентных электронов для серебра. 1 — энергетическая зависимость интенсивности упругого обратного рассеяния электронов; 2 — спектр постоянной остаточной энергии  $E_r \sim 0$  eV при обратном рассеянии электронов; 3 — теоретически рассчитанная плотность состояний [14]; 4 — экспериментальный фотоэлектронный спектр валентных электронов [15].



**Рис. 4.** Характеристики энергетического распределения валентных электронов для меди. 1 — энергетическая зависимость интенсивности упругого обратного рассеяния электронов; 2 — спектр постоянной остаточной энергии  $E_r \sim 0$  eV при обратном рассеянии электронов; 3 — теоретически рассчитанная плотность состояний [1]; 4 — экспериментальный фотоэлектронный спектр валентных электронов [16].

уровня Ферми для золота, от энергии возбуждающих частиц. Отсутствие особенностей в области 0–2 eV на теоретически рассчитанных плотностях состояний для объема и их наличие на спектрах фотоэлектронов при сравнительно низких энергиях возбуждающих фотонов и спектрах упруго рассеянных электронов дает основания отнести особенности на кривой *I* с энергиями 0.50, 1.00 и 1.70 eV к поверхностным электронным состояниям, расположенным ниже уровня Ферми, возбуждение электронов из которых носит резонансный характер.

Фотоэлектронные спектры серебра, полученные в теоретических расчетах и экспериментальных исследованиях, обобщены в монографии [1]. Согласно теоретическим расчетам [14], в плотности состояний и в фотоэлектронных спектрах валентных электронов в области энергий 4–7 eV ниже уровня Ферми должны проявляться пять максимумов, один из которых по интенсивности существенно уступает четырем остальным (кривая 3 на рис. 3). В экспериментально полученных спектрах рентгено- и фотоэмиссии электронов проявляются только два максимума, а в области энергий 0–4 eV тонкая структура вообще не обнаружена [15] (кривая 4 на рис. 3). Из данных по энергетической зависимости интенсивности упругого рассеяния электронов на 180° для серебра (кривая 1 на рис. 3) видно, что в области энергий 3–8 eV тонкая структура практически не проявляется. Совсем иной характер спектров постоянной остаточной энергии рассеянных электронов (кривая 2 на рис. 3). На них в области 3–7 eV четко выражены четыре максимума, энергетическое положение которых вполне удовлетворительно согласуется с расчетными данными. Максимумы в области энергий ниже 3 eV следует отнести к поверхностным состояниям, расположенным ниже уровня Ферми.

Для меди валентная зона образуется перекрытием заполненной 3*d*-зоны с наполовину заполненной 4*s*-зоной и свободной 4*p*-зоной, при этом формируется единая частично заполненная зона, в которой верхняя граница заполненных уровней расположена немного выше верхнего края 3*d*-зоны [17,18]. Это и обуславливает сложную структуру валентной зоны меди [1]. Расчетные и экспериментально полученные методами УФЭС и РФЭС результаты для плотности состояний валентных электронов и фотоэлектронных спектров приведены в работах [4,16,19–21]. Согласно теоретическим расчетам, в спектрах фотоэмиттированных электронов должны наблюдаться три четких и два слабо выраженных максимума (кривая 3 на рис. 4). Экспериментально на рентгеновских и фотоэлектронных спектрах проявляется только один широкий максимум с очень слабо выраженной тонкой структурой (кривая 4 на рис. 4). Лишь в спектрах фотоэмиттированных электронов в направлении, перпендикулярном поверхности (111) Cu, при энергиях фотонов ~ 11 eV наблюдаются три максимума, а при энергиях 6–9 eV — только два (см. [4] рис. 3.57, а). При этом с ростом энергии фотонов не только возрастают интенсивности второго и третьего максимумов,

но и заметно увеличиваются энергетические расстояния между всеми максимумами. В отличие от золота и серебра для меди в области 0–4 eV ниже уровня Ферми наблюдается максимум, положение которого не зависит от энергии падающих квантов. Этот максимум отождествляют с эмиссией электронов из поверхностных состояний. В полученных нами спектрах упруго рассеянных электронов (кривая 1 на рис. 4) тонкая структура валентной зоны проявляется слабее, нежели в спектрах постоянной остаточной энергии электронов (кривая 2 на рис. 4). В отличие от УФЭС и РФЭС на полученных нами энергетических зависимостях интенсивности упругого рассеяния электронов на 180° в области энергий 2–6 eV четко проявляются пять особенностей, положение которых согласуется с теоретически рассчитанными максимумами плотности состояний валентной зоны ниже уровня Ферми. Особенности с энергиями 0.60–0.80 eV, согласно [4,22], следует отождествить с поверхностными состояниями, расположенными ниже уровня Ферми в объеме. Особенности с энергиями ~ 1.00 и ~ 1.50 eV, по-видимому, также имеют поверхностную природу, поскольку они отсутствуют в расчетах спектров для объема.

Приведенные выше результаты позволяют сделать следующие выводы: 1) спектры обратного рассеяния электронов низких энергий очень чувствительны к особенностями энергетического распределения плотности состояний в валентной зоне и могут использоваться для исследования энергетической структуры электронов в металлах; 2) предложенная методика пригодна для исследования не только поверхностных, но и объемных электронных состояний твердых тел; 3) спектры обратного рассеяния медленных электронов дают более полную информацию о деталях плотности распределения заполненных состояний, чем методики УФЭС и РФЭС, широко используемые в настоящее время. Это преимущество особенно проявляется при сильной зависимости матричных элементов вероятности возбуждения от энергии возбуждающих частиц.

## Список литературы

- [1] В.В. Немошкленко, В.Г. Алешин. Электронная спектроскопия кристаллов. Наук. думка, Киев (1983). 288 с.
- [2] Электронная и ионная спектроскопия твердых тел / Под ред. Л. Фирменса, Дж. Вэнника, В. Декейсера. Мир, М. (1981). 467 с.
- [3] Применение электронной спектроскопии для анализа поверхности / Под ред. Х. Ибаха. Зинатне, Рига (1980). 315 с.
- [4] Д. Вудраф, Т. Делчар. Современные методы исследования поверхности. Мир, М. (1989). 568 с.
- [5] Т.А. Карлсон. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия. Машиностроение, Л. (1981). 431 с.
- [6] Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М. Сиха. Мир, М. (1987). 598 с.
- [7] Методы анализа поверхности / Под ред. А. Зандерны. Мир, М. (1979). 582 с.

- [8] С.А. Комолов. Интегральная вторично-электронная спектроскопия поверхности. Изд-во ЛГУ, Л. (1986). 180 с.
- [9] Leon Sanche. *J. Chem. Phys.* **71**, 12, 4860 (1979).
- [10] О.Б. Шпеник, Н.М. Эрдеви, Н.И. Романюк, Т.Ю. Попик, А.Н. Завилопуло. *ПТЭ* **41**, 1, 66 (1998).
- [11] N.E. Christensen, B.O. Seraphin. *Phys. Rev.* **B4**, 3321 (1971).
- [12] D.A Shirley. *Phys. Rev.* **B5**, 12, 4709 (1972).
- [13] J.L. Freeouf, M. Erbudak, D.E. Eastman. *Solid State Commun.* **13**, 7, 771 (1973).
- [14] S. Hüfner, G.K. Wertheim, N.V. Smith, M.M. Traum. *Solid State Commun.* **11**, 2, 323 (1972).
- [15] V.V. Nemoshkalenko, A.I. Senkevich, M.A. Midlina, V.G. Aleshin. *Phys. State. Sol.* **B56**, 2, 771 (1973).
- [16] S. Hüfner, G.K. Wertheim. *Phys. Lett.* **47A**, 5, 349 (1974).
- [17] С.А. Фридрихов, С.М. Мовин. *Физические основы электронной техники. Высшая шк., М.* (1982). 607 с.
- [18] В.Н. Строков, А.В. Штанько, С.А. Комолов. *Вестн. ЛГУ* **4**, 1, 7 (1990).
- [19] R.C. Dobbryn, M.L. Williams, J.R. Cuthill, A.J. McAlister. *Phys. Rev.* **B2**, 16, 1563 (1970).
- [20] J.A. Knapp, F.J. Himpsel, D.E. Eastman. *Phys. Rev.* **B19**, 4952 (1979).
- [21] N.V. Smith, R.L. Benbow, Z. Hurych. *Phys. Rev.* **B21**, 4331 (1980).
- [22] Э.Зенгуил. *Физика поверхности. Мир, М.* (1990). 536 с.