

PACS numbers: 72.15.Lh, 73.20.Mf, 73.50.Mx, 73.50.Gr, 79.20.Hx, 79.20.Uv, 82.80.Pv

Длина свободного пробега медленных электронов в твердом теле в зависимости от их энергии

В. А. Тиньков

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

В работе сделан обзор основных способов расчета длины свободного пробега электронов (ДСПЭ) λ при неупругом рассеянии в зависимости от их энергии E_0 . Рассмотрены механизмы, влияющие на характер формирования функции λ от E_0 , при электрон-электронном рассеянии в приближении модели свободного электронного газа. В рамках рассматриваемой модели было рассчитано ДСПЭ λ для чистых Pt, Co и сплава Pt₈₀Co₂₀ в широком диапазоне энергий $E_0 = 10\text{--}1600$ эВ. Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными ДСПЭ λ для 3d-металлов Fe \rightarrow Cu и 5d-металлов Pt, Au. Установлено, что сильное расхождение экспериментальной зависимости ДСПЭ λ_{exp} и полуэмпирических расчетов наблюдается в низкоэнергетической области E_0 . Показано, что наиболее правильное определение зависимости λ от E_0 будет аппроксимация экспериментальных данных выражением $\lambda = A/E_0^2 + BE_0^{1/2}$ (A, B — подгоночные параметры), если таковые имеются.

В роботі зроблено огляд основних способів розрахунку довжини вільного пробігу електронів (ДВПЕ) λ при непружньому розсіянні в залежності від їхньої енергії E_0 . Розглянуто механізми, які впливають на характер формування функції λ від E_0 , при електрон-електронному розсіянні в наближенні моделю вільного електронного газу. В рамках цього моделю розраховано ДВПЕ λ для чистих Pt, Co і сплаву Pt₈₀Co₂₀ в широкому діапазоні енергій $E_0 = 10\text{--}1600$ еВ. Одержані результати порівняно з експериментальними даними щодо ДВПЕ λ для 3d-металів Fe \rightarrow Cu і 5d-металів Pt, Au. Установлено, що велика розбіжність експериментальної залежності ДВПЕ λ_{exp} і напівемпіричних розрахунків спостерігається у низкоенергетичній області E_0 . Показано, що правильним визначенням залежності λ від E_0 є апроксимація експериментальних даних виразом $\lambda = A/E_0^2 + BE_0^{1/2}$ (A, B — підганяльні параметри), якщо такі є.

The main methods of calculation of the inelastic mean free path (IMFP), λ , of inelastically-scattered electrons versus their energy E_0 are reviewed. Mecha-

nisms, which influence on the character of $\lambda(E_0)$ -dependence of IMFP, are considered for electron–electron scattering within the framework of the free electron-gas model approximation. Within the framework of the examined model, the IMFPs, λ , is calculated for pure Pt, Co and a Pt₈₀Co₂₀ alloy in a wide range of energies— $E_0 = 10 - 1600$ eV. The obtained results are compared with experimental data on IMFPs, λ , for 3d-metals (Fe → Cu) and 5d-metals (Pt, Au). As revealed, the high divergence of experimental dependence and semi-empirical calculations for IMFP, λ_{exp} , is in the low-energy range of E_0 . As shown, a most correct definition of IMFP, $\lambda(E_0)$, may be obtained by approximation of experimental data, if any, by $\lambda = A/E_0^2 + BE_0^{1/2}$ relation (where A, B are fitting parameters).

Ключевые слова: длина свободного пробега электронов, длина затухания, электрон-электронное рассеяние, модель свободного электронного газа, межзонные переходы, плазмоны, диэлектрическая функция отклика.

(Получено 5 января 2006 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Многие свойства монокристаллических бинарных сплавов, такие как магнитные, каталитические и коррозионные, зависят от физико-химического состояния их приповерхностных наноразмерных слоев, а именно от состава и структуры [1–3]. В последнее время для изучения состава в тонких поверхностных слоях широко используют методы, которые основаны на явлении вторичной электронной эмиссии от поверхности исследуемых материалов. К числу таких методов относятся: дифракция медленных электронов (ДМЭ), ионизационная спектроскопия (ИС), электронная оже-спектроскопия (ЭОС), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (РФЭСУР) и другие [4–8]. Средняя длина сводного пробега электронов λ в упомянутых методах играет ключевую роль, так как знание зависимости λ от энергии первичных электронов E_0 позволяет определить глубину, с которой получают качественную или количественную послойную информацию от объектов исследования.

При рассмотрении движения первичных электронов с энергией E_0 в твердом теле обычно оперируют двумя взаимозаменяемыми терминами [8–10]: 1) длина сводного пробега электронов λ_{IMFP} при неупругом рассеянии (далее по тексту ДСПЭ) или 2) длина затухания λ_{AL} (ДЗ). Длина сводного пробега электронов λ_{IMFP} при неупругом рассеянии — это среднее расстояние, которое электроны с заданной энергией проходят в пути между последовательными неупругими столкновениями в веществе и описывается с помощью диэлектрической функции отклика. Длина затухания λ_{AL} — это также среднее расстояние, которое электроны с энергией E_0 проходят в пути при неупругих столкновениях, однако движение частиц в

твердом теле будет описываться экспоненциальной функцией затухания потока электронов. Используемая функция затухания потока электронов обусловлена эффектами упругого рассеяния электронов и учитывает геометрию эксперимента. Было установлено [8, 9], что существенное различие между величинами λ_{IMFP} и λ_{AL} наблюдается, когда: 1) угол падения/регистрации электронов сильно отличны относительно к нормали поверхности образца, 2) в низкоэнергетическом интервале при $E_0 < 50\text{--}100$ эВ, 3) для элементов с большим порядковым номером Z . Эта разница составляет примерно 15–25%. В работе [8] была получена следующая квазиэмпирическая корреляция между величинами λ_{IMFP} и λ_{AL}

$$\frac{\lambda_{\text{AL}}}{\lambda_{\text{IMFP}}} = (1 - 0,0288\sqrt{Z})[0,501 + 0,0681 \ln(E_0)]. \quad (1)$$

При нормальном падении электронного пучка к поверхности большинства металлов, в частности для $3d$ - и $5d$ -металлов, и при $E_0 > 100$ эВ принято считать, что величина $\lambda_{\text{IMFP}} \approx \lambda_{\text{AL}}$.

В основном длину свободного пробега электронов λ определяют при помощи измерения интенсивности линий ЭОС и РФЭСУР для различных подложек до и после нанесения покрытия заданной толщины (метод «*overlayer film*») [11].

На рис. 1 показано экспериментальные данные ДСПЭ λ при неупругом рассеянии более чем для 15 химических элементов, измеренные в зависимости от энергии первичных электронов [7–15]. При $E_0 < 20$ эВ можно считать, что $\lambda \propto E_0^{-2}$, а при $E_0 > 100$ эВ харак-

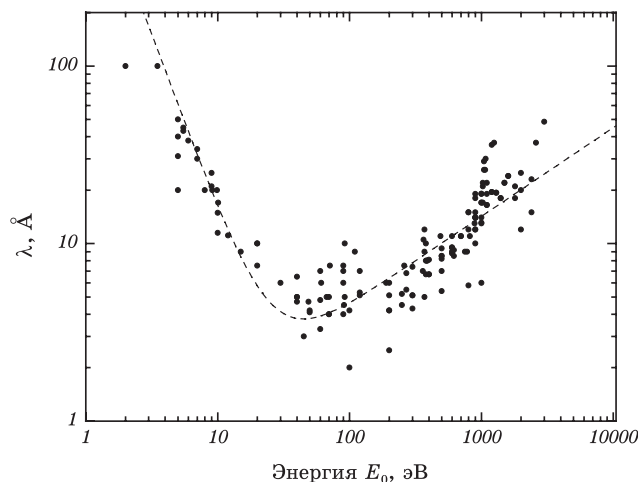


Рис. 1. Универсальная зависимость средней длины свободного пробега электронов от энергии первичных электронов E_0 для различных материалов [7–15].

тер функции описывается как $\lambda \propto E_0^{1/2}$. Следовательно, исходя из принципа наложения, можно полагать, что ДСПЭ λ в диапазоне энергий первичных электронов $E_0 = 1-2000$ эВ описывается следующей функцией [11]:

$$\lambda = A/E_0^2 + BE_0^{1/2}, \quad (2)$$

где A, B — подгоночные параметры. Результаты экспериментов также свидетельствуют о том, что ДСПЭ имеет пологий минимум, расположенный вблизи 30–100 эВ. Такие графики зависимости средней длины свободного пробега электронов от E_0 в твердом теле получили название «универсальных кривых».

Рассмотрим основные механизмы, которые влияют на вид функции $\lambda(E_0)$ при электрон-электронном рассеянии в приближении модели свободного электронного газа [7, 12]. Известно, что для металлов состояния ниже уровня Ферми заполнены электронами, а выше него — свободные. В зависимости от энергии возбуждающих электронов в электронной системе твердого тела возникают или одночастичные переходы, или коллективные колебания. При одночастичных переходах часть энергии первичных электронов передается электронам кристалла, которые переходят на свободные состояния выше уровня Ферми. При возбуждении коллективных колебаний часть энергии первичных электронов превращается в энергию колебаний электронов проводимости (плазменные колебания). Плазменные колебания возникают, если энергия E_0 превышает некоторое пороговое значение, характерное для рассматриваемой системы [16].

Обычно, быстрое уменьшение длины свободного пробега электронов (примерно на порядок) с ростом энергии первичных электронов в диапазоне $E_0 = 1-12$ эВ наблюдается, когда энергия электронов выше уровня Ферми исследуемого материала. Такое поведение длины свободного пробега связано с тем, что с увеличением энергии E_0 происходит возбуждение все более глубоких состояний валентной зоны и увеличивается вероятность электрон-электронного рассеяния [7]. Как известно, ширина зоны валентных состояний у большинства вещества не превышает 10–12 эВ, так что возбуждение валентной зоны происходит в интервале $E_0 = 1-15$ эВ. Следовательно, низкоэнергетический интервал характеризуется преимущественно электрон-электронным рассеянием с возбуждением межзонных переходов.

Дальнейшее увеличение энергии первичных электронов приводит к появлению дополнительных механизмов неупругого рассеяния и, соответственно, уменьшению длины свободного пробега электронов λ . Когда энергии первичных электронов E_0 изменяется в интервале 15–25 эВ выше уровня Ферми, с наибольшей вероятностью проявляется механизм возбуждения плазменных колебаний, который обуславливает формирование основного минимума кривой

$\lambda(E_0)$ [7]. В зависимости от исследуемого материала этот минимум расположен в области энергий 30–100 эВ. С повышением энергии первичных электронов E_0 выше 100 эВ наблюдается тенденция к возрастанию длины сводного пробега электронов и увеличению вероятности возбуждения электронов на остовных уровнях атома.

Знание зависимости ДСПЭ λ от E_0 для разных материалов позволило авторам работ [17–19] разработать метод неразрушающего послойного анализа с помощью ИС и провести послойное исследование состава поверхности сплава $Pt_{80}Co_{20}$ грани (100) и (111) в упорядоченном и неупорядоченном состоянии. В основе метода лежит измерение интенсивности ионизационных линий компонентов сплава в зависимости от энергии первичных электронов E_0 , с последующим восстановлением состава по атомным слоям. Существенное отличие метода ИС от других методов электронной спектроскопии заключается в следующем [6]: 1) положение ионизационных линий, в отличие от ЭОС, в спектре характеристических потерь относительно линии упруго отраженных электронов не зависит от E_0 , что позволяет эффективно зондировать поверхность разной глубины электронами с первичной энергией E_0 и 2) характерная толщина приповерхностного слоя, элементарным составом которого будет определяться вид ионизационного спектра, вдвое меньше средней длины свободного пробега электронов λ .

В этом отношении актуальным является вопрос точного определения или оценки длины сводного пробега электронов λ от E_0 , знание которой позволит получать более достоверную информацию при проведении послойных восстановлений физико-химических характеристик поверхности наноразмерной толщины. Существует несколько квазиэмпирических подходов при расчете длины свободного пробега электронов λ от E_0 для металлических мишеней [11, 20–27]. В настоящей работе проведен анализ основных способов расчета ДСПЭ λ при неупругом рассеянии для чистых Pt, Co и сплава $Pt_{80}Co_{20}$ в рамках рассматриваемых моделей, а их результаты сопоставлены с экспериментальными данными, которые имеются в литературе.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены экспериментальные данные ДСПЭ $\lambda(E_0)$, измеренные для чистых 3d-металлов Fe → Cu и 5d-металлов Pt, Au [11–14]. Полученные результаты аппроксимировались выражением (2), что позволило определить коэффициенты A и B для этих металлов:

$$\lambda_{exp} = \frac{1194}{E_0^2} + 0,429E_0^{1/2}. \quad (3)$$

Коэффициент парной корреляции составляет $R^2 = 0,89$. Эксперимен-

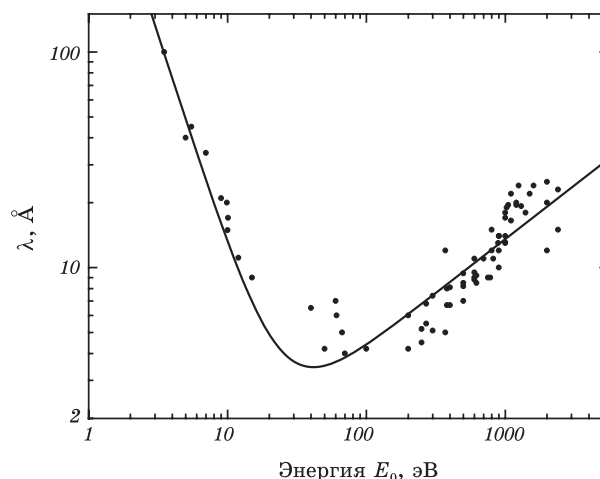


Рис. 2. Экспериментальные данные ДСПЭ λ от E_0 для чистых $3d$ -металлов $\text{Fe} \rightarrow \text{Cu}$ и $5d$ -металлов Pt, Au [11–14].

тально установленная зависимость $\lambda_{exp}(E_0)$ использовалась для проведения послойного восстановления состава поверхности сплава $\text{Pt}_{80}\text{Co}_{20}$ грани (100) и (111) [17–19]. Заметим, что при расчете λ_{exp} в интервале энергий первичных электронов $E_0 = 100\text{--}600$ эВ доля вклада первого члена в формуле (3) изменяется от 2,7% до 0,11%.

В последнее время к числу широко используемых способов расчета ДЗ λ_{AL} и ДСПЭ λ_{IMFP} при неупругом рассеянии от E_0 относят следующие формулы: Seah–Dench (SD), Cumpson–Seah (CS2), Gries (G-1), Tanuma–Powell–Penn (TRP-1, TRP-2M) [11, 20, 22, 25–27]. В скобках указана общепринятая аббревиатура формул.

2.1. Формула Seah–Dench (SD)

В работе [11] были проанализированы экспериментальные данные по длине свободного пробега электронов λ от энергии первичных электронов E_0 для разных типов веществ: химических элементов, неорганических и органических соединений. В случае химических элементов, была установлена формула, которая позволяет рассчитать ДСПЭ λ (в Å) от E_0 (в эВ) в зависимости от физических характеристик мишени

$$\lambda_{SD} = \frac{538}{\rho^{1/3} E_0^2} + 0,41 \left(\frac{M}{6,02\rho} \right)^{1/2} E_0^{1/2}, \quad (4)$$

где ρ — плотность ($\text{г}/\text{см}^3$), M — атомная масса.

Результаты расчетов ДСПЭ λ_{SD} для Pt , Co и $\text{Pt}_{80}\text{Co}_{20}$ показаны на

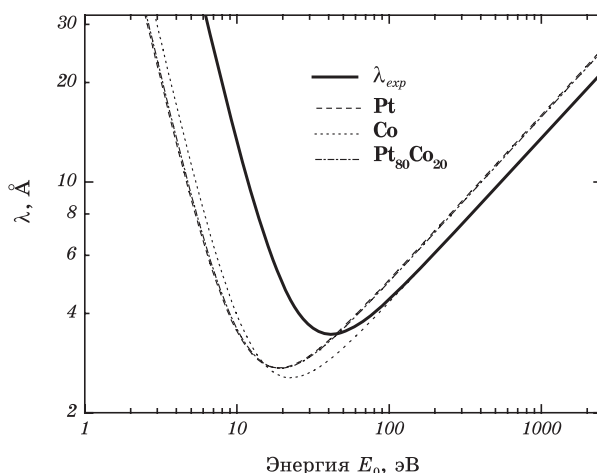


Рис. 3. Зависимость ДСПЭ λ_{SD} от E_0 для Pt, Co и Pt₈₀Co₂₀.

рис. 3. В интервале энергии первичных электронов $E_0 = 100\text{--}600$ эВ λ_{SD} для Co полностью совпадает с λ_{exp} , тогда как для Pt и сплава Pt₈₀Co₂₀ различие между λ_{SD} и λ_{exp} составляет 0,6–1,5 Å. Наибольшее расхождение ДСПЭ λ_{SD} с экспериментально установленной λ_{exp} наблюдается в низкоэнергетическом интервале энергий при $E_0 < 40$ эВ. Из рис. 3 также видно, что положения минимумов рассчитанных кривых ДСПЭ $\lambda_{SD}(E_0)$ смещены на 15–25 эВ в сторону уменьшения E_0 по сравнению с экспериментально полученной зависимостью λ_{exp} . По-видимому, это вызвано в первую очередь тем, что для этого диапазона энергий характер зависимости длины свободного пробега электронов λ_{exp} получен только по экспериментальным данным ДСПЭ λ для чистых Cu и Au, так как для Co и Pt в литературе они отсутствуют.

2.2. Формула Cumpson–Seah (CS2)

Авторами работы [20] была разработана полуэмпирическая формула для расчета длины затухания λ_{AL} при неупругом рассеянии (в Å) в интервале энергии первичных электронов $E_0 = 50\text{--}2000$ эВ

$$\lambda_{CS2} = 3,16a^{3/2} \left\{ \frac{E_0}{Z^{0,45} [\ln(E_0 / 27) + 3]} + 4 \right\}, \quad (5)$$

где a — параметр решетки металла (в нм). В основе формулы лежит модель «*overlayer film*», разработанная в [11], которая принимает во внимание свойства тяжелые элементы при низкоэнергетическом упругом рассеянии электронов, а также физические параметры

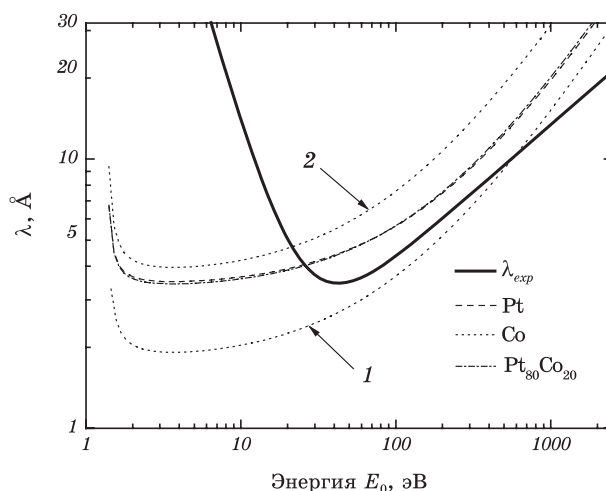


Рис. 4. Зависимость длины затухания λ_{CS_2} от E_0 для Pt, Co и $\text{Pt}_{80}\text{Co}_{20}$. Обозначение кривых 1 и 2 смотри в тексте.

матрицы.

На рис. 4 показаны результаты расчетов λ_{CS_2} для Pt, Co и сплава $\text{Pt}_{80}\text{Co}_{20}$. При расчете были приняты следующие параметры решеток для сплава $\text{Pt}_{80}\text{Co}_{20}$ $a_{\text{Pt-Co}} = 0,3855$ нм, Pt — $a_{\text{Pt}} = 0,39233$ нм, α -Co — $a_{\alpha\text{-Co}} = 0,2507$ нм (кривая 1), $c_{\alpha\text{-Co}} = 0,40686$ нм (кривая 2). Интересен тот факт, что для чистого кобальта практически отсутствуют экспериментальные данные по ДЗ или ДСПЭ [11, 20, 22, 25–27]. Это вызвано, по-видимому, его ГПУ-структурой и полиморфным превращением, что усложняет проведение теоретических расчетов. Из рис. 4 очевидно, что величина параметра решетки металла a определяет положение функций λ_{CS_2} вдоль оси λ . В случае чистой Pt и сплава $\text{Pt}_{80}\text{Co}_{20}$, рассчитанные ДЗ λ_{CS_2} по формуле (5) почти совпадают и при $E_0 = 100\text{--}600$ эВ разница с λ_{exp} составляет 1–3 Å. В случае чистого Co в интервале энергии первичных электронов $E_0 = 100\text{--}600$ эВ разница λ_{exp} с кривой 1 не превышает 0,6 Å, тогда как с кривой 2 составляет 3–10 Å. В низкоэнергетическом интервале энергии первичных электронов формула (5) не описывает спадающей зависимости и положения минимума λ , по сравнению с формулой (4), что является существенным недостатком предложенного вида функции для этого диапазона энергий.

2.3. Формула Gries (G-1)

Используя модель орбитального взаимодействия электронов, в работе [22] была получена следующая формула расчета ДСПЭ λ (в Å)

для отдельных групп химических элементов периодической таблицы при $E_0 = 50\text{--}2000$ эВ:

$$\lambda_{G1} = 10k_1(V_a/Z^*)E_0 / (\lg E_0 - k_2), \quad (6.1)$$

где $V_a = M/\rho$ — атомный объем (в см³/моль), Z^* — эмпирический параметр, эквивалентный $Z^{1/2}$, k_1 и k_2 — подгоночные параметры. Значения k_1 и k_2 были определены путем подгонки формулы (6.1) к расчетам ДСПЭ λ , выполненными в работах [25–27], и равняются, соответственно: 0,0020 и 1,30 для 3d-металлов (Ti → Cu); 0,0019 и 1,35 для 4d-металлов (Zr → Ag); 0,0019 и 1,45 для 5d-металлов (Hf → Au); 0,0014 и 1,10 для остальных химических элементов. В случае сплава или соединения состава $A_pB_q\dots C_r$ с плотностью ρ , порядковыми номерами Z_A, Z_B, \dots, Z_C и атомными массами M_A, M_B, \dots, M_C компонентов, составляющие V_a и Z^* формулы (6.1) могут быть рассчитаны следующим образом:

$$Z^* = (pZ_A^{1/2} + qZ_B^{1/2} + \dots + rZ_C^{1/2}) / (p + q + \dots + r), \quad (6.2)$$

$$V_a = (pM_A + qM_B + \dots + rM_C) / \rho(p + q + \dots + r). \quad (6.3)$$

На рис. 5 приведены результаты расчетов для чистых Pt, Co и сплава Pt₈₀Co₂₀. Из рисунка видно, что полученные зависимости $\lambda_{G1}(E_0)$ смещены в сторону увеличения энергии E_0 относительно λ_{exp} , притом для более тяжелой платины эта разница в два раза больше, чем для кобальта. В интервале энергии $E_0 = 100\text{--}600$ эВ разница

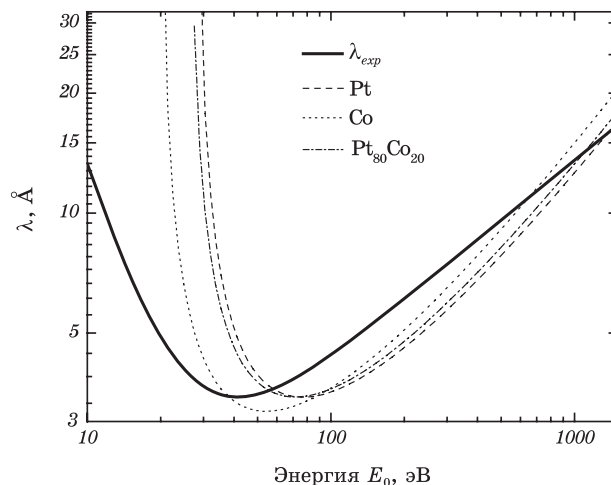


Рис. 5. Зависимости ДСПЭ $\lambda_{G1}(E_0)$ для Pt, Co и Pt₈₀Co₂₀, рассчитанные по формуле (6.1).

функций для λ_{exp} и λ_{G1} составляет 1–1,5 Å. Мы предполагаем, что такое различие между λ_{exp} и λ_{G1} вызвано не точным определением коэффициентов k_1 и k_2 в формуле (6.1) для чистых Pt и Co, так как были они установлены только для отдельно взятых групп химических элементов [22]. Существенным недостатком выбранного типа функции для описания ДСПЭ λ в формуле (6.1) заключается в том, что параметры V_a , Z^* , k_1 и k_2 отвечают только за расположение функции в заданной системе координат, но не изменяют ее характер при варьировании E_0 .

2.4. Формула Tanuma–Powell–Penn (TRP-1, TRP-2M)

В работе [25] было предложено рассчитывать длину свободного пробега электронов λ при неупругом рассеянии, исходя из оптических данных кристаллической решетки вещества. В основе расчетов ДСПЭ λ лежит алгоритм, разработанный Пенном [24], в котором определялась диэлектрическая функция отклика

$$\text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}, \quad (7.1)$$

где ε — комплексная диэлектрическая функция $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, действительная и мнимая часть равны $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ и $\varepsilon_2 = 2nk$, n — показатель преломления, k — коэффициент затухания, полученный из эксперимента. Рассчитанная диэлектрическая функция отклика (7.1) сопоставлялась с экспериментально измеренной оптической диэлектрической функцией, что в дальнейшем позволяло рассчитать ДСПЭ λ [25]. На основе этого была выведена квазиэмпирическая формула для расчета ДСПЭ λ (в Å) от энергии первичных электронов E_0 (в эВ), в основе которой лежит уравнение Bethe [23]

$$\lambda_{TRP-1} = E_0 / \{E_b^2 \beta \ln(\gamma E_0)\}, \quad (7.2)$$

где $E_b = \hbar\omega = 28,8(N_v\rho/M)^{1/2}$ — энергия объемных плазмонов (в эВ), \hbar — постоянная Планка, ω — циклическая частота, N_v — число валентных электронов участвующих в плазменных колебаниях. Выражения для параметров β и γ имеют следующий вид:

$$\beta = -2,52 \cdot 10^{-2} + 1,05 / (E_b^2 + E_g^2)^{1/2} + 8,1 \cdot 10^{-4} \rho, \quad (7.3)$$

$$\gamma = 0,151 \rho^{-0,49}, \quad (7.4)$$

где E_g — ширина запрещенной зоны (в эВ) для диэлектриков. Уравнения (7.2)–(7.4) составляют формулу TRP-1 для химических элементов в интервале энергий первичных электронов 200–2000 эВ.

Позже авторами работы [26, 27] была предложена модифицированная формула ТРР-1, которая может быть использована для оценки ДСПЭ λ (в \AA) в диапазоне энергий первичных электронов 50–2000 эВ

$$\lambda_{\text{ТРР-2М}} = E_0 / \{E_b^2 [\beta \ln(\gamma E_0) - C / E_0 + D / E_0^2]\}. \quad (8.1)$$

Параметры β , γ , C и D рассчитываются как

$$\beta = -0,1 + 0,944 / (E_b^2 + E_g^2)^{1/2} + 0,069\rho^{0,1}, \quad (8.2)$$

$$\gamma = 0,191\rho^{-0,5}, \quad (8.3)$$

$$C = 1,97 - 0,91U, \quad (8.4)$$

$$D = 53,4 - 20,8U, \quad (8.5)$$

$$U = N_v\rho / M = E_b^2 / 829,4. \quad (8.6)$$

Формулы (8.1)–(8.6) образуют модифицированную формулу ТРР-2М.

В работах [29, 30] было рассмотрено два случая расчета энергии объемных плазмонов E_b для сплава $\text{Pt}_{80}\text{Co}_{20}(111)$: 1) с учетом числа всех валентных электронов Pt и Co; 2) с учетом экспериментально измеренной энергии объемных плазмонов для чистых Pt и Co. Наилучшее согласие с экспериментом для сплава $\text{Pt}_{80}\text{Co}_{20}(111)$ дал второй вариант расчета E_b . Это свидетельствовало в пользу того, что не все электроны валентной зоны Pt и Co принимают участие в плазменных колебаниях, а только их часть [30].

Для начала проведем расчет ДСПЭ $\lambda(E_0)$ с помощью формул ТРР-1 и ТРР-2М для Pt и Co с учетом случаев 1) и 2) расчета E_b и сопоставим с выражением (3). На рис. 6 показаны результаты расчетов по формулам (7.2) и (8.1) в интервале энергии первичных электронов 10–1600 эВ. Из рисунков видно, что для Pt положение минимумов кривых ДСПЭ для $\lambda_{\text{ТРР-1}}$ и $\lambda_{\text{ТРР-2М}}$ смещены примерно на 40–50 эВ в сторону увеличения E_0 по сравнению с экспериментально полученной зависимостью λ_{exp} . Также наблюдается смещение положения минимумов ДСПЭ по оси λ в зависимости от энергии объемных плазмонов Pt. При этом в диапазоне энергий электронов $E_0 = 100\text{--}1600$ эВ при $E_b^{\text{Pt}} = 30,08$ эВ и $E_b^{\text{Pt}} = 23,3$ эВ расхождение $\lambda_{\text{ТРР-1}}$ и $\lambda_{\text{ТРР-2М}}$ с λ_{exp} не превышает 2–4 \AA и 1,5 \AA , соответственно. Для Co смещение минимума ДСПЭ по оси энергии E_0 относительно λ_{exp} не превышает 10 эВ, а по оси λ практически совпадают. В интервале энергий первичных электронов $E_0 = 80\text{--}700$ эВ при $E_b^{\text{Co}} = 32,66$ эВ и $E_b^{\text{Co}} = 21,77$ эВ расхождение $\lambda_{\text{ТРР-1}}$ и $\lambda_{\text{ТРР-2М}}$ с λ_{exp} не превышает 1 \AA .

Подобная ситуация наблюдалась в работе [31], в которой методом спектроскопии упруго отраженных электронов определяли длину

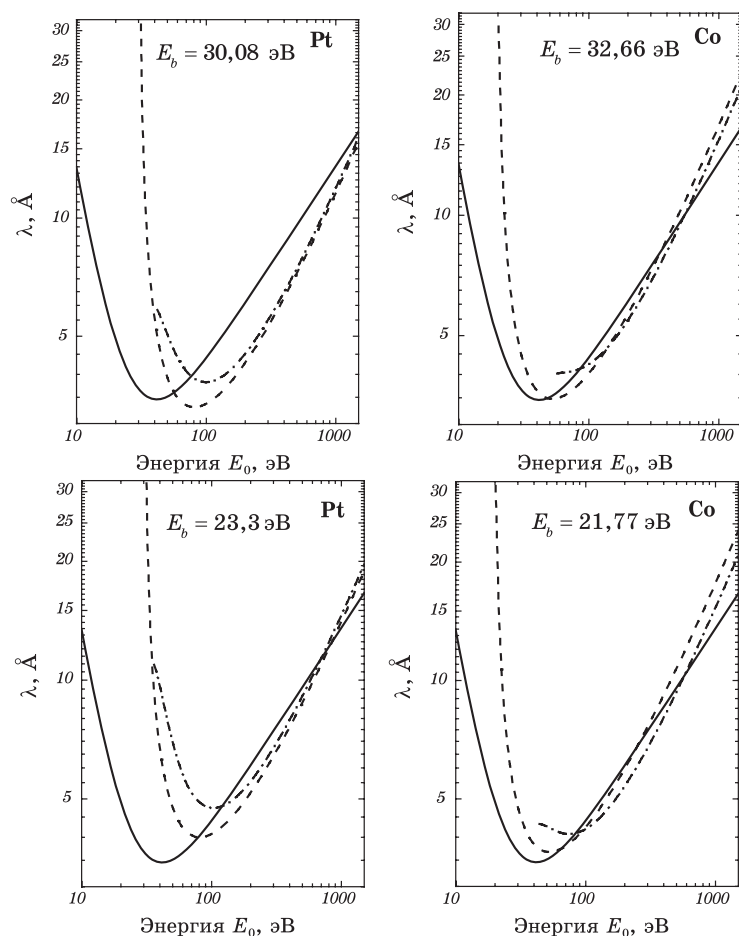


Рис. 6. Зависимости ДСПЭ λ_{IMFP} от E_0 для чистых Pt и Co, рассчитанные при соответствующих энергиях объемных плазмонов: — λ_{exp} , --- $\lambda_{\text{TRP-1}}$, -·-· $\lambda_{\text{TRP-2M}}$.

сводного пробега электронов λ_{IMFP} от E_0 для Sm. Полученные экспериментальные данные для ДСПЭ λ сравнивали с расчетами, выполненными по формуле (8.1). Вначале, при расчете энергии объемных плазмонов по формуле (8.6) было принято, что в плазменных колебаниях участвуют только $N_v = 3$ валентных электрона Sm (химическая валентность). Относительная погрешность между расчетами и экспериментальными данными составила 50%. Только при учете всех валентных электронов, $5p^6$ -электронов и $4f^6$ -электронов Sm ($N_v = 15$) удалось получить относительное согласие с экспериментально измеренной величиной λ_{IMFP} .

На рис. 7 представлены результаты расчета $\lambda_{\text{TRP-1}}$ и $\lambda_{\text{TRP-2M}}$ для сплава $\text{Pt}_{80}\text{Co}_{20}$ в интервале энергий первичных электронов 10–

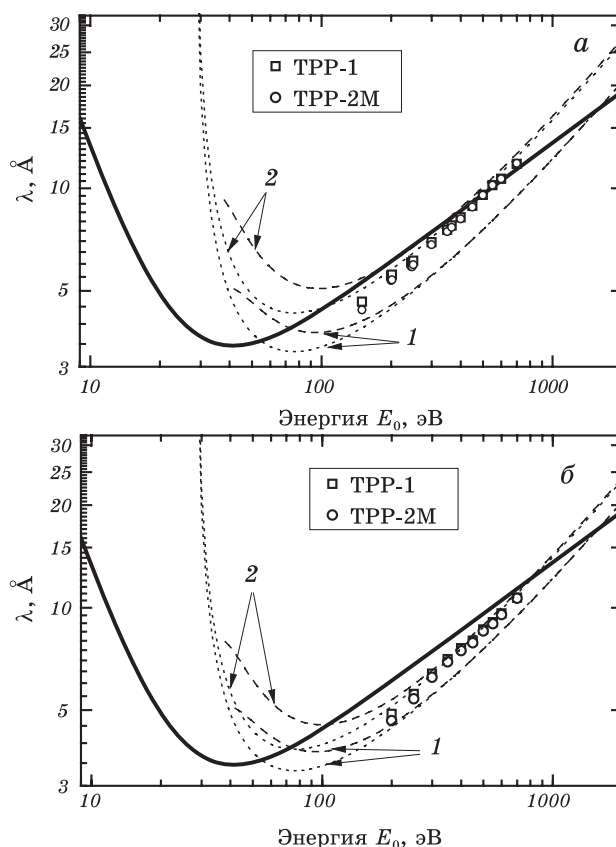


Рис. 7. Зависимость ДСПЭ λ от E_0 для сплава $Pt_{80}Co_{20}$: *a*) — неупорядоченное состояние, *б*) — упорядоченное состояние; — λ_{exp} , - - - λ_{TPP-1} , ···· λ_{TPP-2M} . 1 — при $E_b^{alloy} = 30,6$ эВ; 2 — при $E_b^{alloy} = 20,9$ эВ для (*a*) и при $E_b^{alloy} = 24,5$ эВ для (*б*). Точками показаны расчеты λ_{IMFP} , которые выполнены по экспериментальным данным энергии объемных плазмонов E_b от E_0 [30].

1600 эВ. Как и в случае чистых Pt и Co, энергию объемных плазмонов сплава E_b^{alloy} рассчитывали по двум ранее упомянутым способам: 1) $E_b^{alloy} = 30,6$ эВ, 2) $E_b^{alloy} = 20,9$ эВ для неупорядоченного и $E_b^{alloy} = 24,5$ эВ для упорядоченного состояния сплава, которые были получены из дисперсионных зависимостей в работе [30]. Расчет λ_{TPP-1} и λ_{TPP-2M} для сплава с учетом второго способа дает хорошее согласие с λ_{exp} при $E_0 = 200-700$ эВ, особенно для неупорядоченного состояния (разброс не превышает 1 \AA). Энергетическое положение минимума функций λ_{TPP-1} и λ_{TPP-2M} от E_0 для сплава $Pt_{80}Co_{20}$ подобно чистой Pt и смещение составляет примерно 40–50 эВ в сторону увеличения E_0 относительно λ_{exp} .

С учетом экспериментально измеренных энергий объемных плаз-

монов E_b^{alloy} в зависимости от E_0 для упорядоченного и неупорядоченного состояний сплава $Pt_{80}Co_{20}(111)$ [30] были рассчитаны $\lambda_{ТРР-1}$ и $\lambda_{ТРР-2М}$, которые представлены на рис. 7 в виде точек. Расчеты λ по формулам ТРР-1 и ТРР-2М дают близкие результаты. При этом расхождение с λ_{exp} в интервале энергии электронов $E_0 = 150-700$ эВ для неупорядоченного состояния меньше 1 \AA , а для упорядоченного состояния эта разница не превышает $1,5 \text{ \AA}$.

Существенный недостаток предложенных формул ТРР-1 и ТРР-2М заключается в том, что при расчете ДСПЭ λ они учитывают только энергию объемных плазмонов кристалла и не принимают во внимание энергию поверхностных плазмонов, в особенности в низкоэнергетическом диапазоне энергий при $E_0 > 50$ эВ, когда вероятность возбуждения поверхностных плазмонов больше чем объемных плазмонов [7].

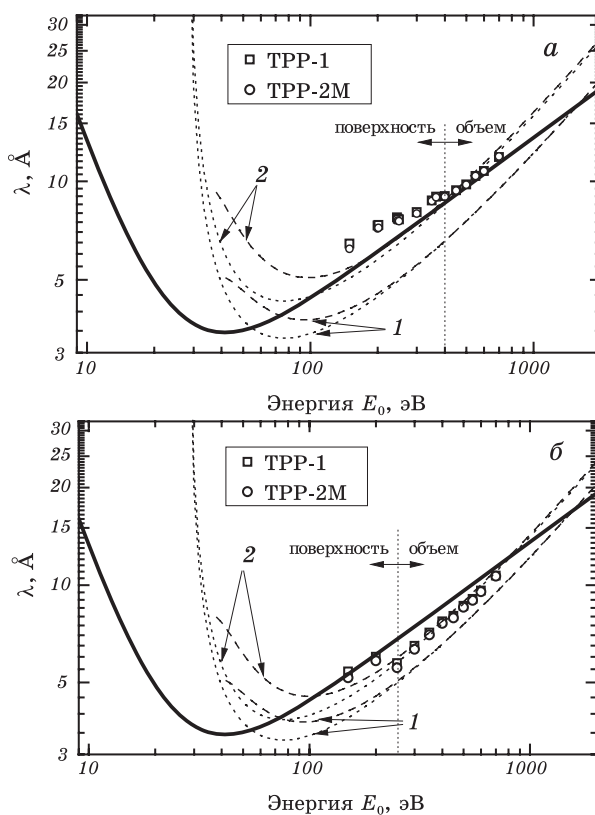


Рис. 8. Зависимость ДСПЭ λ_{IMFP} от E_0 для сплава $Pt_{80}Co_{20}$. Обозначения те же, что и на рис. 7. Точками показаны расчеты λ_{IMFP} , выполненные с учетом формулы (9) и по экспериментальным данным энергии объемных и поверхностных плазмонов от E_0 [30].

В работах [29, 30] детально исследовано формирование поверхностных и объемных плазмонов в приповерхностном слое наноразмерной толщины сплава $Pt_{80}Co_{20}(111)$ в упорядоченном и неупорядоченном состоянии в зависимости от энергии первичных электронов E_0 . Был проведен также анализ изменения интенсивностей пиков поверхностных и объемных плазмонов как функцию от E_0 . На основании этого было показано, что по отношению интенсивностей линий плазмонов можно определить границу перехода поверхность–объем (толщину поверхностного слоя), после которой вклад поверхности в общий спектр вторично-электронной эмиссии будет несущественным.

Рассчитаем длину свободного пробега электронов при неупругом рассеянии в кристалле от E_0 по формулам ТРР-1 и ТРР-2М с учетом вклада поверхностного и объемного эффекта [30] и обозначим ее как λ_η , при этом энергию плазмонов в формулах (7.2) и (8.1) для сплава $Pt_{80}Co_{20}(111)$ будем рассчитывать как усредненную между поверхностными и объемными плазмонами следующим выражением

$$E_{total}^{alloy} = E_s^{alloy} \eta_{eff}^s + E_b^{alloy} \eta_{eff}^b, \quad (9)$$

где $\eta_{eff}^{s,b}$ — поверхностный и объемный весовые вклады плазмонов, $E_{s,b}^{alloy}$ — экспериментально измеренные энергии поверхностных и объемных плазмонов в зависимости от E_0 [30]. Результаты приведены на рис. 8. Очевиден тот факт, что расчеты ДСПЭ λ_η по формулам ТРР-1 и ТРР-2М дают почти одинаковый результат. Для неупорядоченного состояния сплава $Pt_{80}Co_{20}(111)$ при $E_0 = 150-400$ эВ наблюдается смещение λ_η вверх относительно λ_{exp} с разницей $< 1,5$ Å, а при энергиях $E_0 > 400$ эВ λ_η ложится на λ_{exp} . В случае упорядоченного состояния сплава при $E_0 = 150-200$ эВ λ_η и λ_{exp} полностью совпадают, а при энергиях $E_0 > 400$ эВ λ_η смещена вниз относительно λ_{exp} с разницей < 1 Å.

Как для неупорядоченного, так и для упорядоченного состояния сплава на рис. 8 для λ_η можно выделить два линейных участка с разными углами наклона к оси E_0 . Энергетический переход между участками соответствует экспериментально определенной области перехода поверхность–объем по данным плазменных колебаний [30] и методом ИС [19]. Было обнаружено, что углы наклона для λ_η в области «поверхность» к оси E_0 меньше, чем для области «объем».

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении, оценим относительную погрешность $\Delta\lambda(E_0)$ рассчитанной длины затухания λ_{AL} и длины свободного пробега электронов λ_{IMFP} относительно λ_{exp} для $Pt_{80}Co_{20}$ по следующей формуле

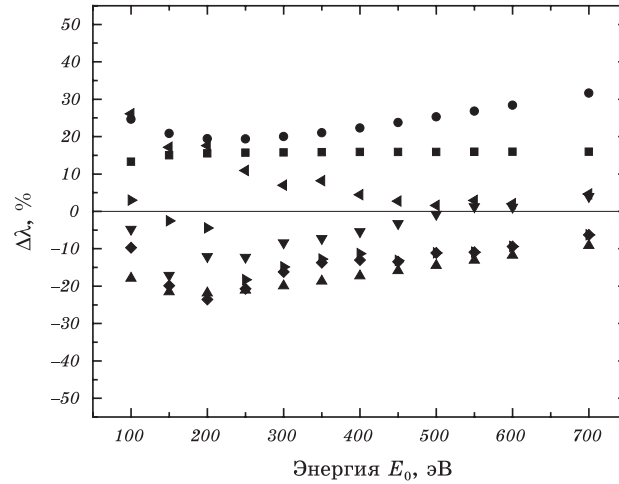


Рис. 9. Относительная погрешность ДСПЭ и ДЗ $\Delta\lambda$ в зависимости от энергии первичных электронов E_0 . Обозначения: ■ — SD; ● — CS2; ▲ — G1. Для ТРР-2М: ▼ — для неупорядоченного и ◆ — упорядоченного состояния сплава по экспериментальным данным E_b ; ◀ — для неупорядоченного и ▶ — упорядоченного состояния сплава с учетом $\eta_{eff}^{s,b}$ [30].

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_{SD, CS2, G1, TPP-2M} - \lambda_{exp}}{\lambda_{exp}} \cdot 100\%. \quad (10)$$

Так как ТРР-1 и ТРР-2М при $E_0 = 200\text{--}600$ эВ дают практически одинаковый результат (рис. 7 и 8), то при оценке $\Delta\lambda(E_0)$ была выбрана только формула ТРР-2М. Результаты приведены на рис. 9.

В [32] было исследовано влияние λ_{exp} на результаты послойного восстановления профиля концентрации сплава $Pt_{80}Co_{20}(100)$. Установлено, что отклонение $\pm 10\text{--}15\%$ от величины λ_{exp} существенно не отражалось на результатах восстановления и являлось допустимым. Следовательно, можно принять, что выполненные расчеты ДСПЭ и ДЗ λ , не превышающие $\pm 15\%$ отклонения от λ_{exp} , в целом, могут быть использованы при послойном анализе физико-химических характеристик сплавов Pt–Co.

Как и предполагалось ранее, сильное расхождение λ_{exp} и с полуэмпирическими расчетами λ_{AL} и λ_{IMFP} наблюдается в области минимума функции 30–100 эВ. Это свидетельствует о несовершенстве используемых моделей для этого диапазона энергий первичных электронов.

Данная работа показала, что современные подходы определения длины сводного пробега электронов λ при неупругом рассеянии не обеспечивают полного согласия с экспериментом, что оставляет открытым данную проблему. А наиболее правильным определением

зависимости λ от E_0 , в первую очередь, будет аппроксимация экспериментальных данных формулой (2), если есть таковые.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. M. O. Vasylyev and S. I. Sidorenko, *Diffusion and Surface Segregation* (Kyiv: Ministry Education of Ukraine: 1998).
2. P. Beccat, Y. Gauthier, R. Baudouing-Savois, and J. C. Bertolini, *Surf. Sci.*, **238**: 105 (1990).
3. M. A. Vasiliev, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **30**: 3037 (1997).
4. *Surface Analysis Methods in Materials Science* (Eds. D. J. O'Connor, B. A. Sexton, and R. St. C. Smart) (2nd ed.) (Berlin: Springer: 2003).
5. В. Т. Черепин, М. А. Васильев, *Методы и приборы для анализа поверхности материалов: Справочник* (Київ: Наукова думка: 1982).
6. И. Ф. Коваль, В. Н. Лысенко, П. В. Мельник, Н. Г. Находкин, *Атлас ионизационных спектров* (Київ: Вища школа: 1989).
7. *Применение электронной спектроскопии для анализа поверхностей* (Ред. Х. Ибах) (Рига: Зинатне: 1980).
8. M. P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Eds. D. Briggs and M. P. Seah) (Chichester: Wiley: 1990), p. 201.
9. C. J. Powell, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **47**: 197 (1988).
10. A. Jablonski and J. C. Powell, *Surf. Sci. Reports*, **47**: 33 (2002).
11. M. P. Seah and W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.*, **1**, No. 1: 2 (1979).
12. D. Penn, *Phys. Rev.*, **35**, No. 2: 482 (1987).
13. B. Lesiak, A. Jablonski, J. Zemek, P. Lejcek et al., *Surf. Interface Anal.*, **30**: 217 (2000).
14. C. J. Powell and A. Jablonski, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **28**, No. 1: 19 (1987).
15. Т. П. Ершова, В. В. Кораблев, Ю. А. Морозов, *ФТТ*, **22**, № 7: 2199 (1980).
16. Д. Пайнс, *Элементарные возбуждения в твердых телах* (Москва: Мир: 1965).
17. М. А. Васильев, А. Г. Блащук, В. А. Тиньков, *Металлофиз. новейшие техн.*, **25**, № 12: 1617 (2003).
18. M. A. Vasylyev, S. P. Chenakin, and V. A. Tinkov, *Vacuum*, **78**: 19 (2005).
19. M. A. Vasylyev, V. A. Tinkov, A. G. Blaschuk, J. Luyten, and C. Creemers, *Appl. Surf. Sci.*: (2006) (to be published).
20. P. J. Cumpson and M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.*, **25**: 4308 (1997).
21. P. J. Cumpson, *Surf. Interface Anal.*, **25**: 447 (1997).
22. W. H. Gries, *Surf. Interface Anal.*, **24**: 38 (1996).
23. H. Bethe, *Ann. der Physik*, **5**: 325 (1930).
24. D. R. Penn, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **9**: 29 (1976).
25. S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, **11**: 577 (1988).
26. S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, **25**: 25 (1997).
27. S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, **35**: 268 (2003).
28. W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys* (New York: Pergamon: 1958).
29. А. П. Шпак, М. А. Васильев, В. А. Тиньков, *Металлофиз. новейшие техн.*, **26**, № 6: 765 (2004).
30. М. А. Васильев, В. А. Тиньков, С. В. Червонный, *Успехи физ. мет.*, **7**, № 1:

- 41 (2006).
31. A. Jablonski, B. Lesiak, J. Zemek, and P. Jiricek, *Surf. Sci.*, **595**: 1 (2005).
 32. А. Г. Блащук, М. А. Васильев, В. А. Тиньков, *Металлофиз. новейшие тех-
нол.*, **25**, № 3: 363 (2003).