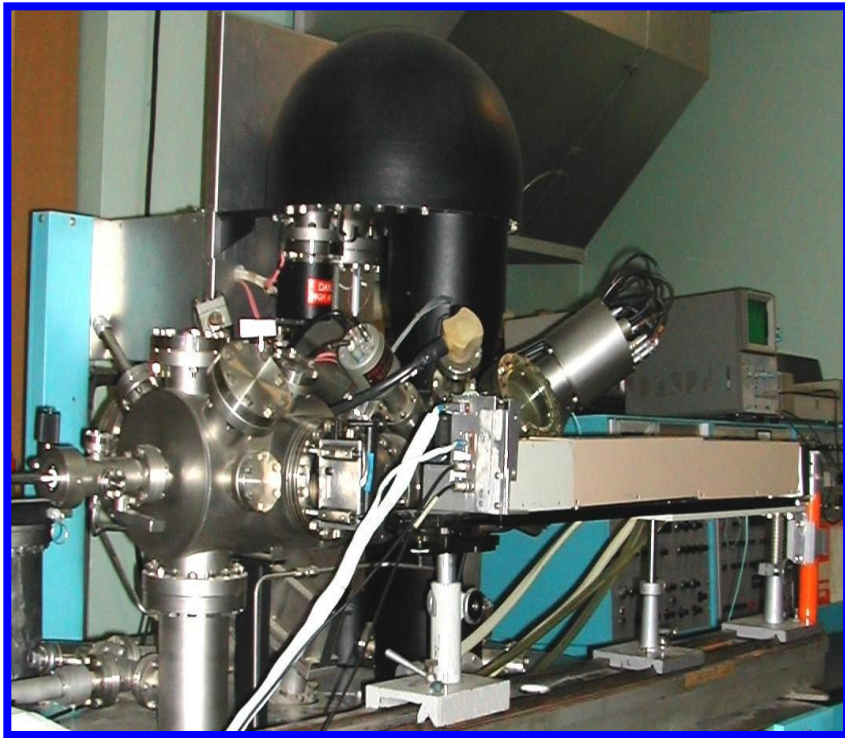


Лекция 5 Исследование электронных свойств переходных металлов методами ОЭС и РФЭС. Атомopodobные оже-спектры. Долгоживущие двухдырочные состояния.

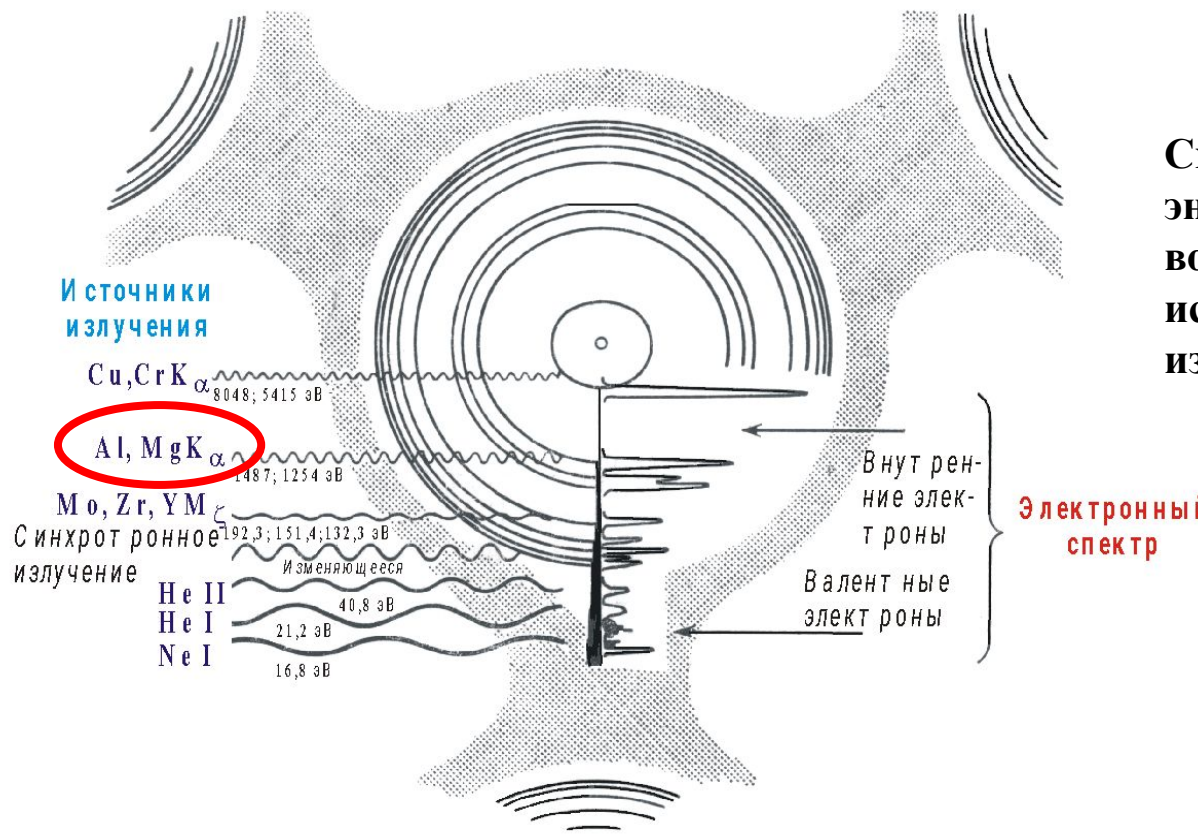
**Рентгеновская Фото Электронная Спектроскопия
и
Оже-Электронная Спектроскопия**



**Сверхвысоковакуумный
электронный
спектрометр
XSAM-800**

РФЭС: MgK α , $h\nu=1253.6$ эВ

Методика **РФЭС** основана на явлении фотоэффекта с использованием рентгеновского излучения и позволяет определить энергии электронных уровней на основании измеренных кинетических энергий (**КЕ**) фотоэлектронов

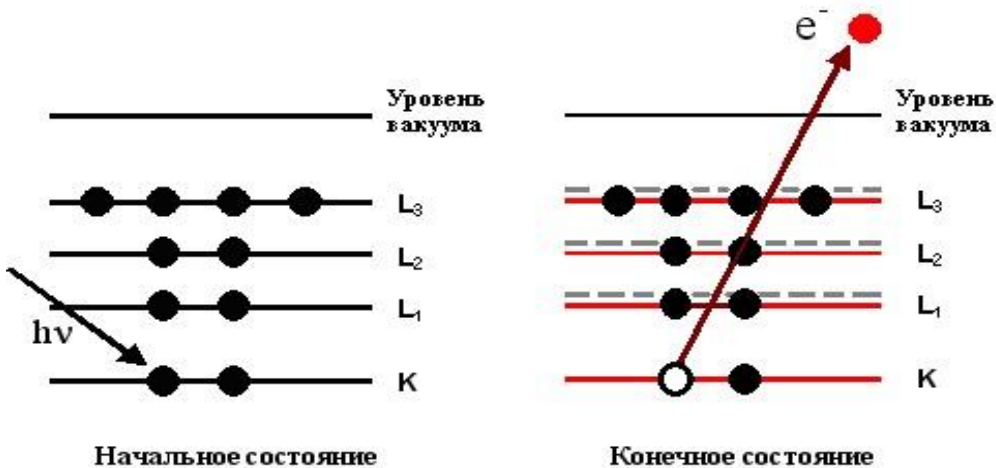


Схематическое изображение энергетических уровней атома, возбуждаемых различными источниками рентгеновского излучения.

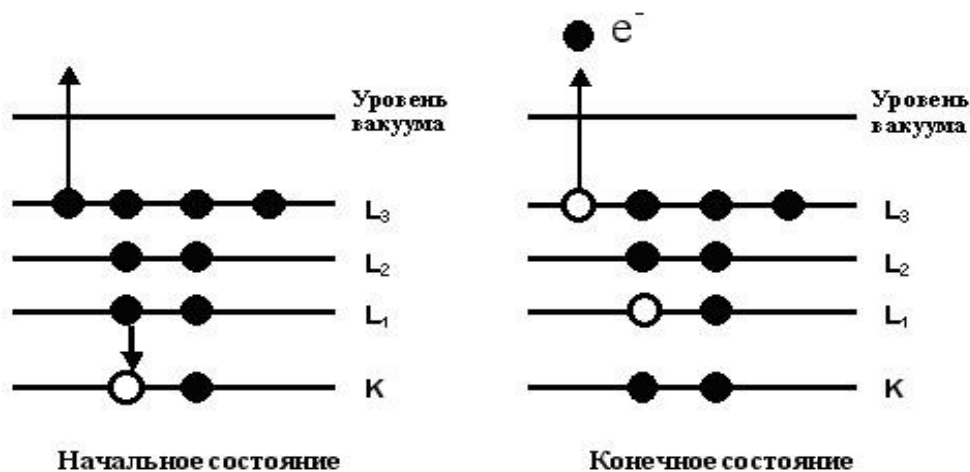
В результате поглощения рентгеновского кванта веществом происходит эмиссия фотоэлектрона. Образующаяся вакансия заполняется электроном, переходящим на нее с выше расположенной оболочки. При таком переходе может быть испущен либо квант рентгеновского излучения, либо оже-электрон. Энергетическое распределение оже-электронов является предметом исследования **оже-спектроскопии**.

Таким образом, на спектрометрах, используемых в РФЭС, можно одновременно изучать как рентгеновские фотоэлектронные спектры, так и спектры оже-электронов (ОЭС).

Схема процессов фото- и оже-электронной эмиссии.



(А) Процесс рождения фотоэлектрона



(Б) Процесс рождения Оже-электрона (переход KL_1L_3)

В основе методики ОЭС лежат следующие процессы:

1) ионизация основных электронных уровней первичным электронным пучком с энергией и интенсивностью (так называемым электронным ударом);

2) оже-рекомбинация (т.е. безызлучательный, jkl оже-переход);

3) эмиссия оже-электрона с кинетической энергией ;

4) регистрация энергетического спектра оже-электронов, покинувших образец.

Кинетическую энергию оже-электрона в соответствии с законом сохранения энергии можно представить как разность энергий связи уровней, участвующих в переходе:

$$KE_{jkl} = BE_j - BE_k - BE_l - \varphi$$

Это выражение, однако, не учитывает эффекта релаксации, т.е. изменения энергии связи электронных уровней k и l в присутствии основной дырки, а также взаимодействия дырок в конечном, дважды ионизованном состоянии. Учет взаимодействия двух дырок в конечном состоянии приводит к более корректному выражению для кинетической энергии оже-электрона:

$$KE_{jkl} = BE_j - BE_k(j^+) - BE_l(k^+) - F(k,l) - \varphi$$

$F(k,l)$ - энергия взаимодействия двух дырок на уровнях k и l в конечном состоянии.

С учетом разделения энергии связи на энергию начального и конечного состояний ,

$BE = \varepsilon - R$ выражение для KE_{jkl} представляется в виде:

$$KE_{jkl} = \varepsilon_j - R_j - \varepsilon_k - \varepsilon_l + R_{k,l}^T - F(k,l) - \varphi$$

$R_{k,l}^T$ - энергия релаксации конечного двухдырочного состояния.

Полагая $\Delta R^T = R_{k,l}^T - R_k - R_l$, получим $KE_{jkl} = BE_j - BE_k - BE_l + \Delta R^T - F(k,l) - \varphi$

Расчетные значения кинетической энергии оже-электронов KE, разницы энергии релаксации двухдырочного и однодырочных состояний ΔR^T , энергии взаимодействия двух дырок F, а также абсолютное и относительное значение величины $\Delta R^T - F$, рассчитанные для L₃VV оже-перехода в Ni, Cu и Zn

Элемент	KE (L ₃ VV), эВ	ΔR^T , эВ	F, эВ	$\Delta R^T - F$, эВ	Вклад $\Delta R^T - F$ в KE, %
Ni	846	28.1	26.6	1.5	0.2
Cu	919	21.6	26.3	-4.7	0.5
Zn	992	21.9	29.4	-7.5	0.8

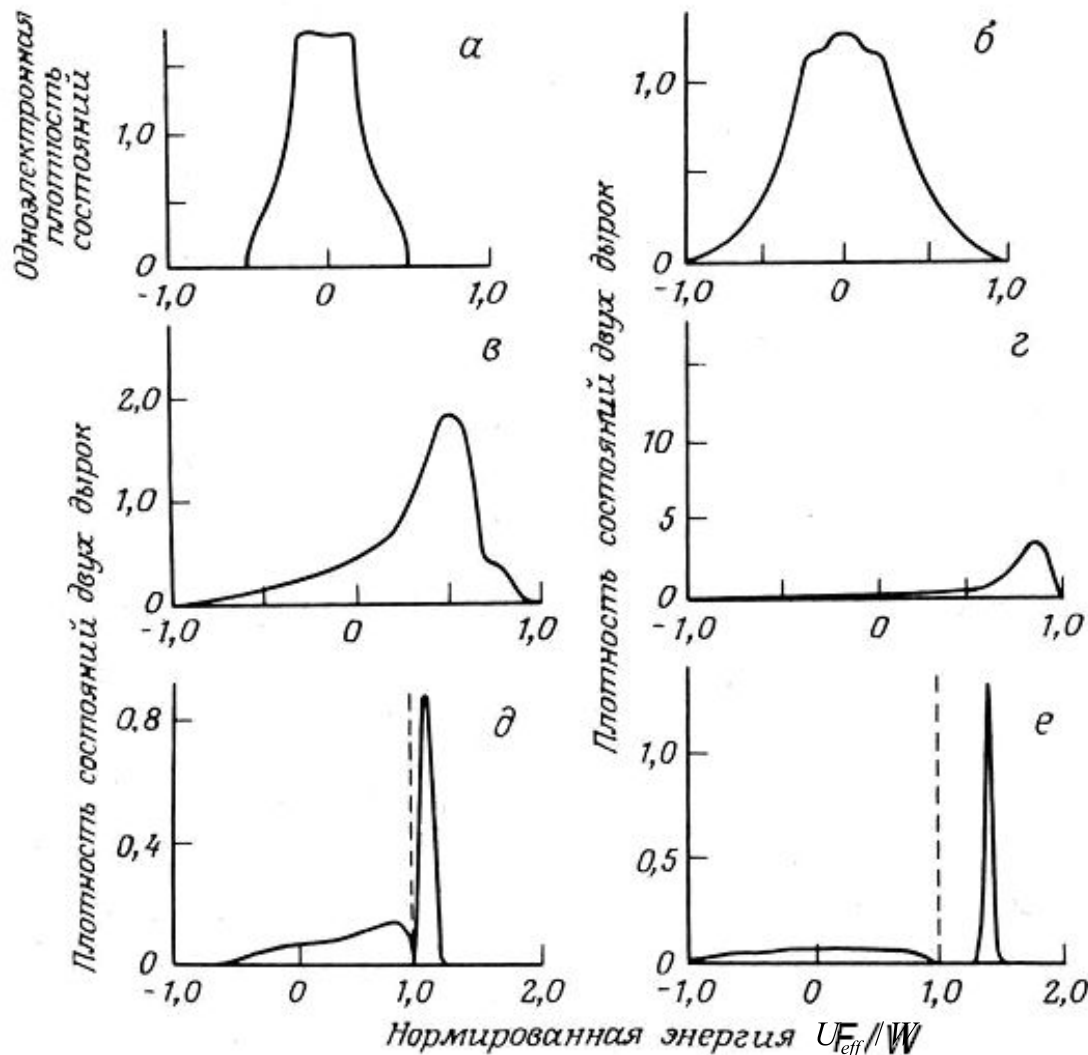
Для определения потенциала эффективного двухдырочного взаимодействия U_{eff} между дырками в валентной зоне, образующимися в результате $L3VV$ оже-перехода, воспользуемся соотношением

$$KE_{LVV} = BE_L - 2 \times BE_d - U_{eff}$$

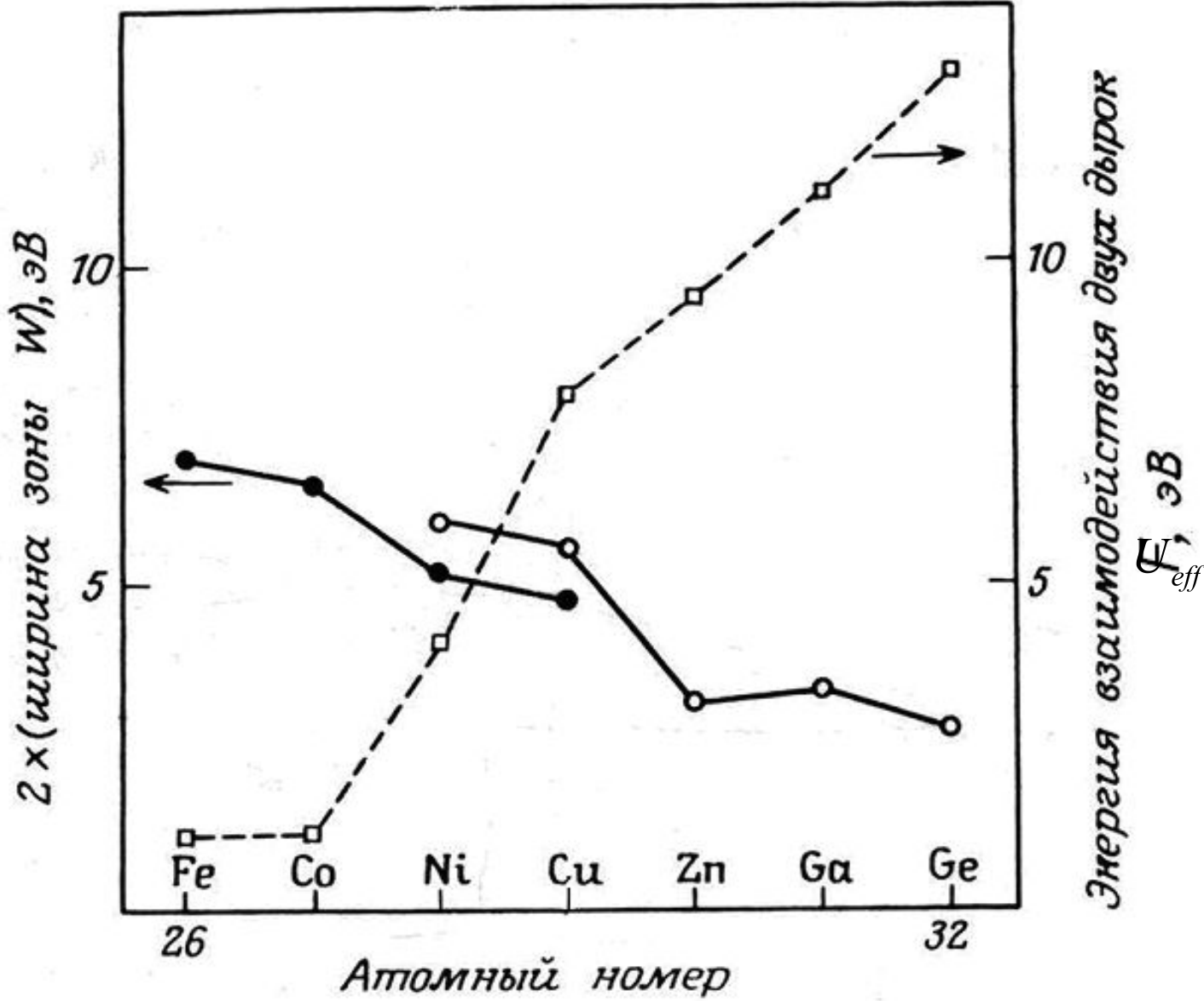
Результаты модельных расчетов одноэлектронной плотности s -состояний (а) и плотности двухдырочных состояний в валентной зоне, при различных значениях параметра U_{eff}/W , равных 0 (б), 0.33 (в), 0.67 (г), 1.0 (д) и 1.33 (е) [Вудраф, Дэлчар].

U_{eff} – потенциал взаимодействия двух VV дырок,

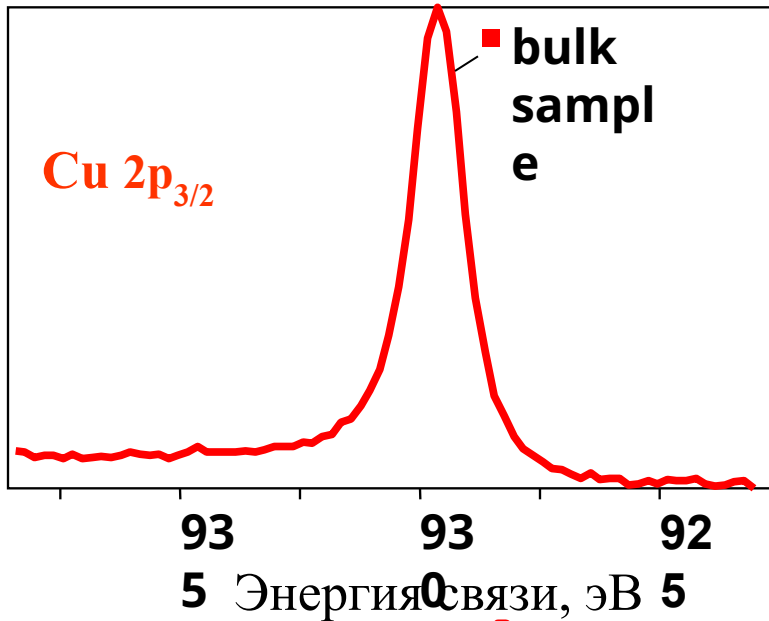
W – ширина валентной зоны



Зависимости энергии взаимодействия двух дырок U_{eff} и ширины валентной зоны W от атомного номера элемента для 3d ряда

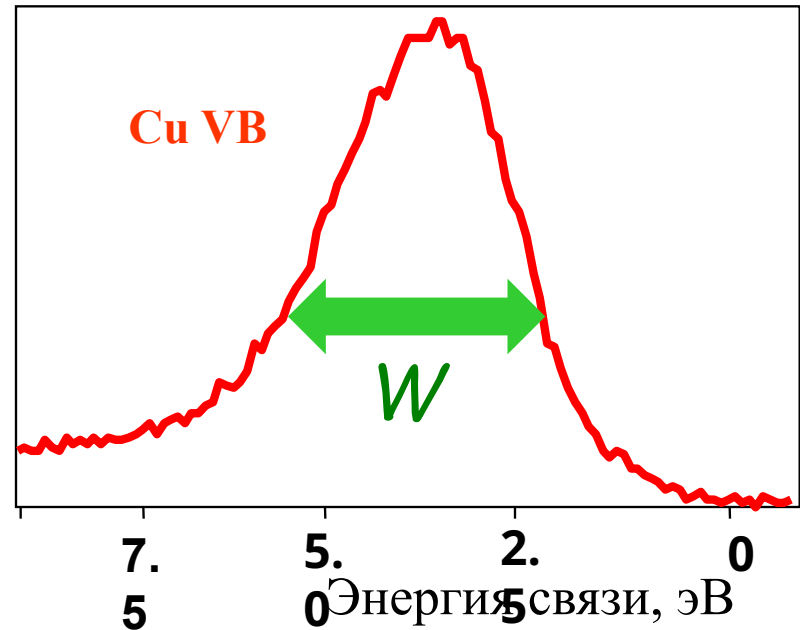
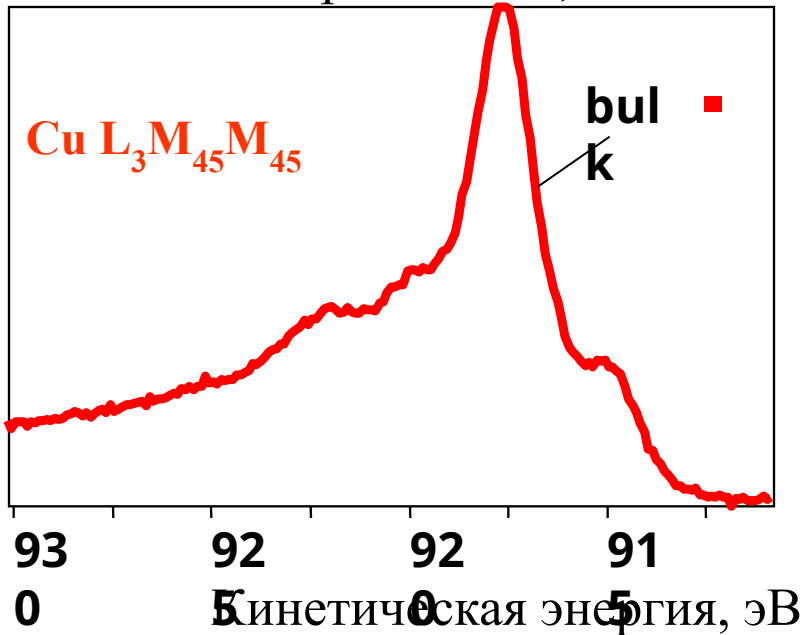


Методика определения потенциала двуырочного взаимодействия U в $L3VV$ - переходах

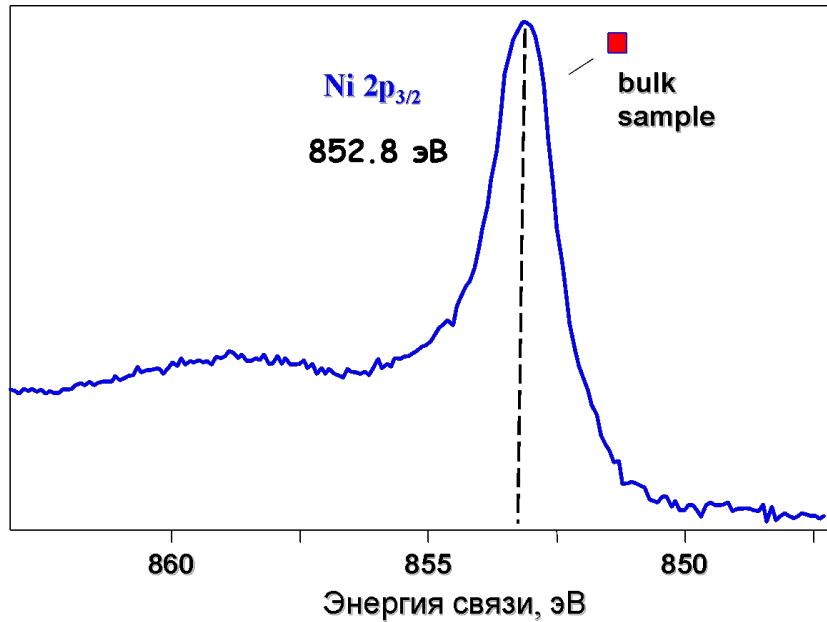


$$U_{eff} = BE(d) - KE(d) - 2 \times BE5d$$

$$W = 3.15 \text{ эВ}, F = 8.3 \text{ эВ}.$$

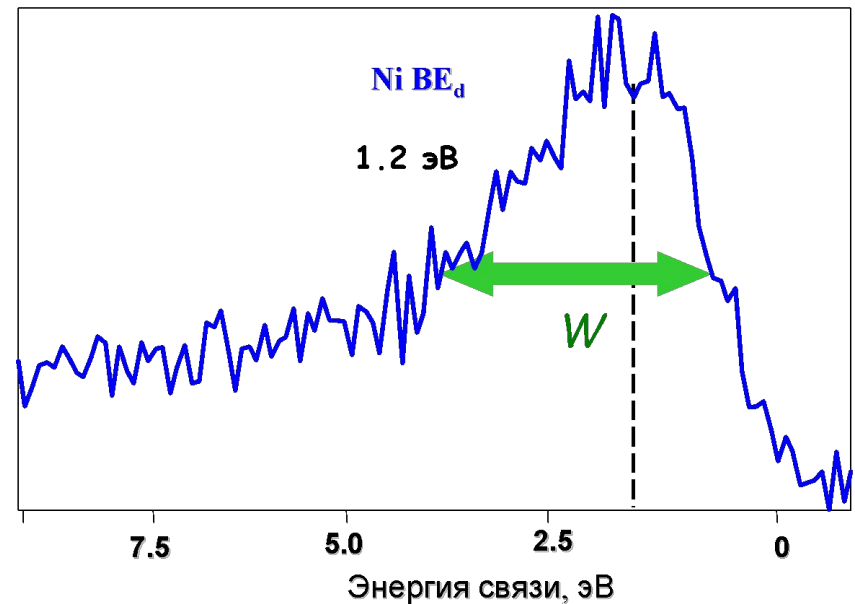
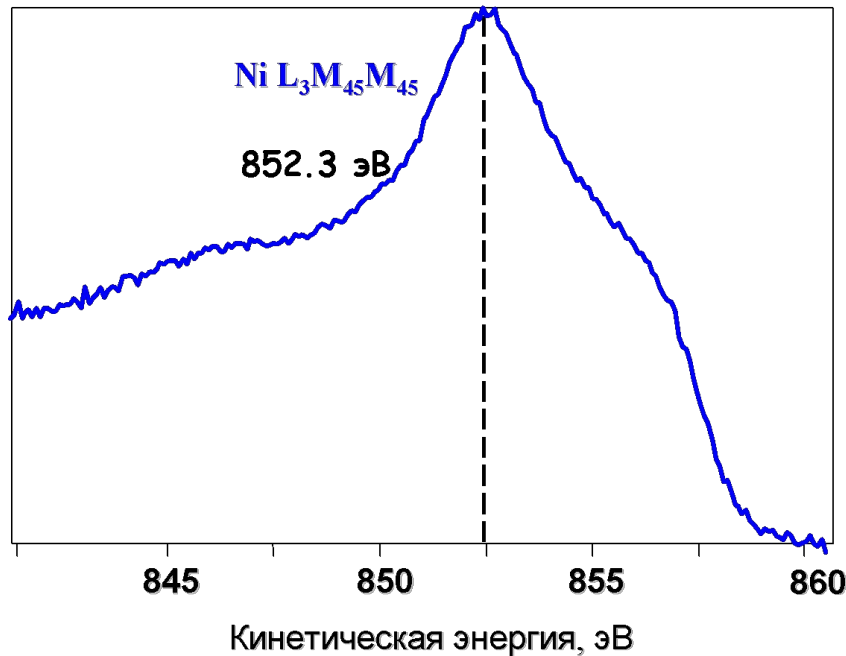


Методика определения потенциала двуэлектронного взаимодействия U в $L3VV$ - переходах

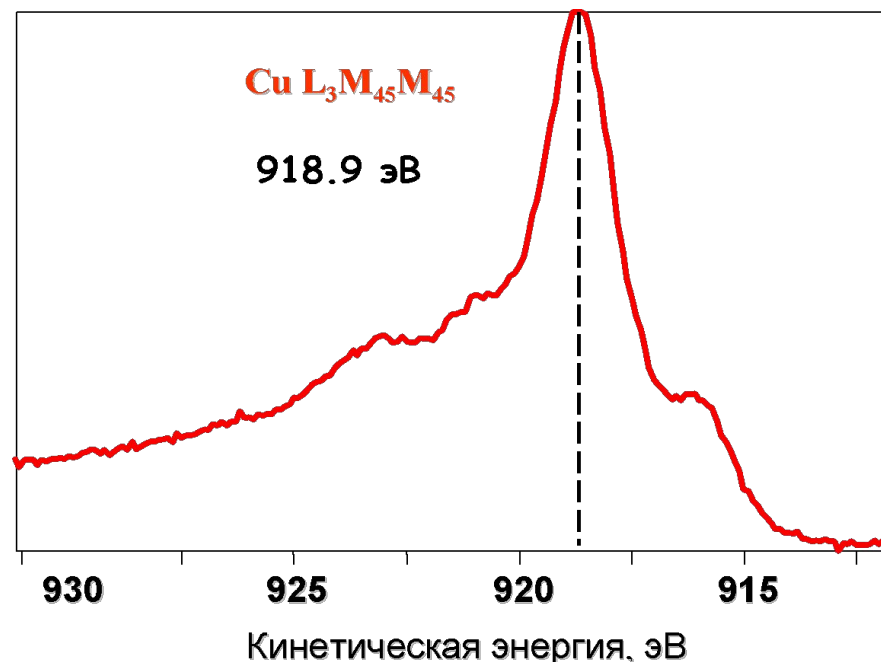
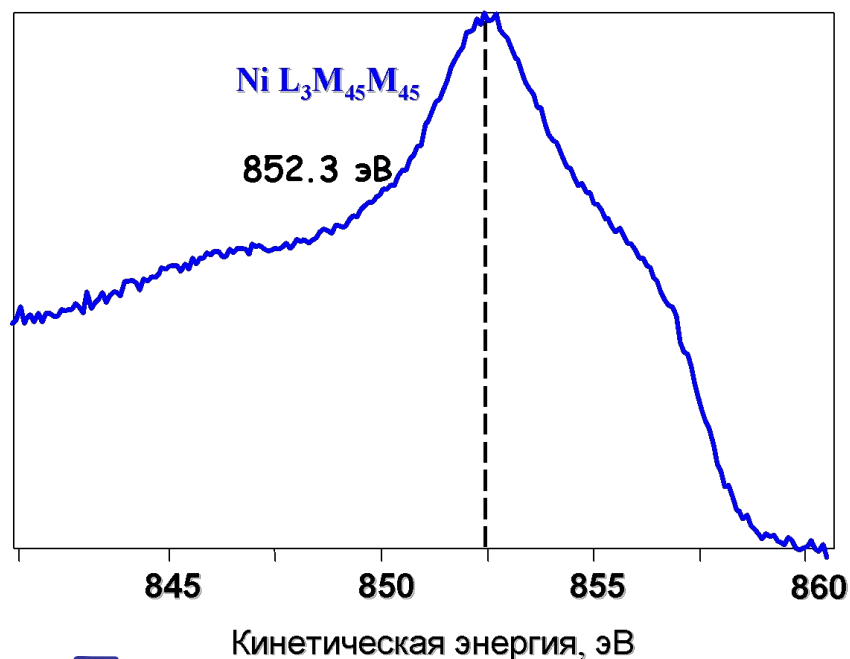


$$U_{eff} = BE(d) - KE(d) - 2 \times BE_{5d}$$

$$W = 3.5 \text{ эВ}, U = 3 \text{ эВ}.$$



- Для металлического **Ni** выполняется соотношение $U_{eff} < W$, в то время как для **Cu** $U_{eff} > W$, т.е. происходит отщепление локализованного экситоноподобного дырочного состояния. Это явление и проявляется в виде узкой оже-электронной L_{VV} линии **Cu**, которая оказывается значительно уже, чем для **Ni**



- Полученные экспериментальные данные демонстрируют возможность использования предлагаемой методики для исследования экситоноподобных дырочных состояниях в нанокластерах d-металлов с использованием **РФЭС** и **ОЭС**.