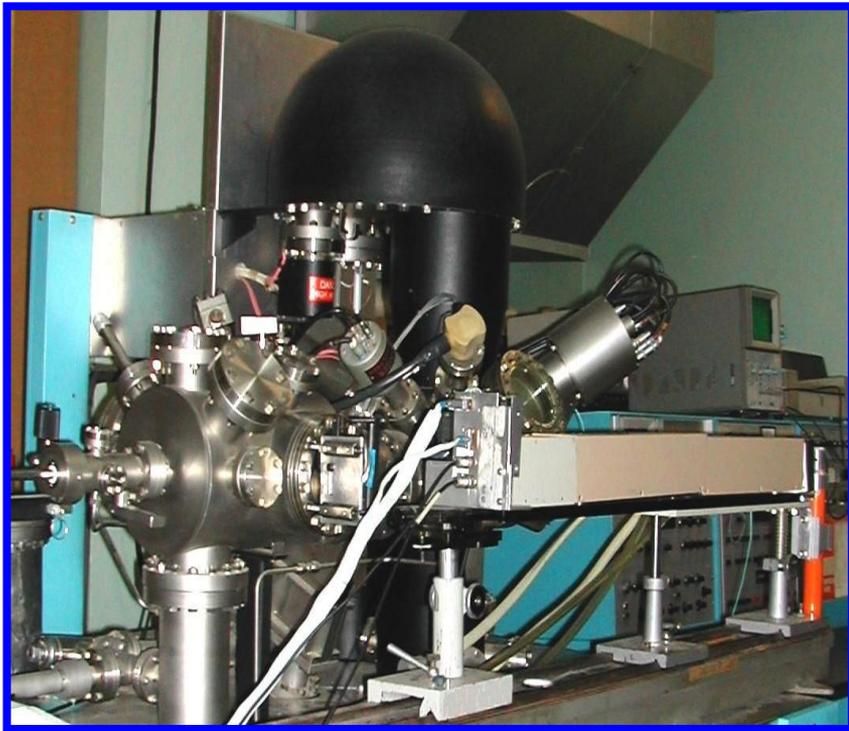


Лекция 5 Исследование электронных свойств переходных металлов методами ОЭС и РФЭС. Атомopodobные оже-спектры. Долгоживущие двухдырочные состояния.

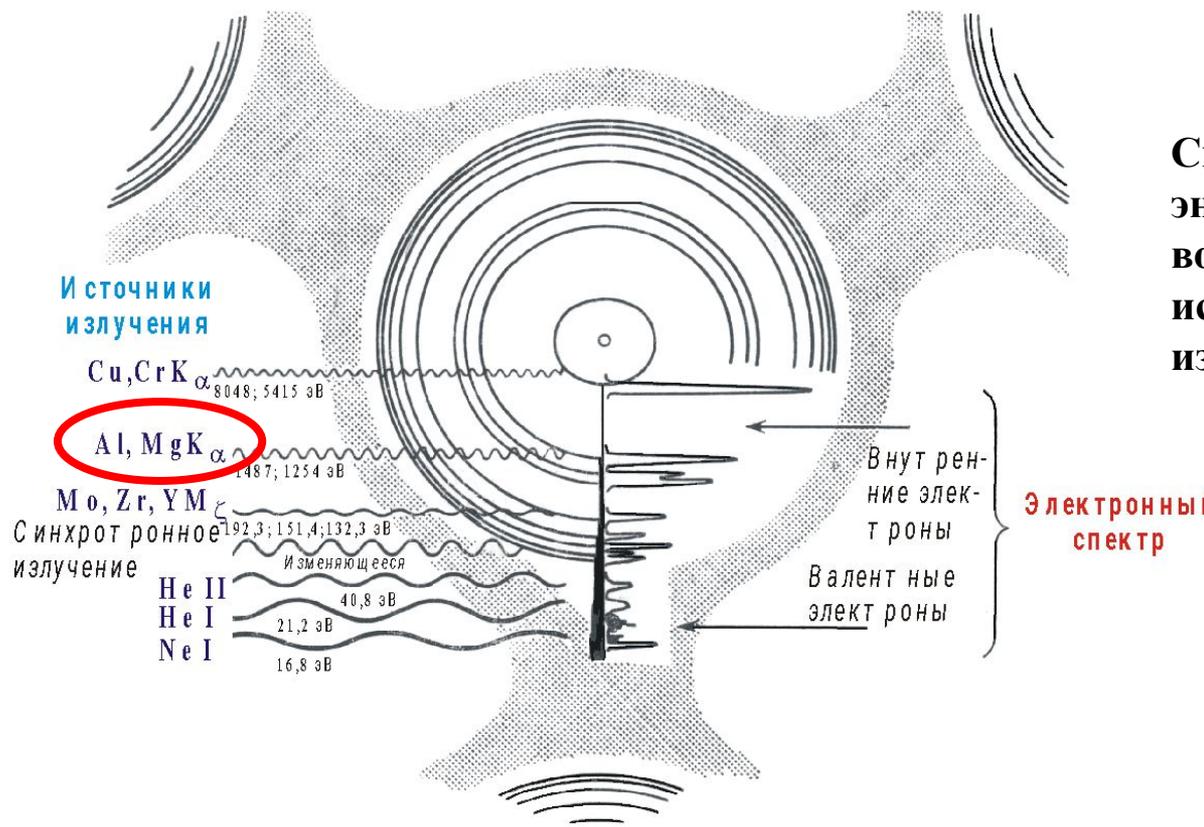
**Рентгеновская Фото Электронная Спектроскопия  
и  
Оже-Электронная Спектроскопия**



**Сверхвысоковакуумный  
электронный  
спектрометр  
XSAM-800**

**РФЭС: MgKa,  $h\nu=1253.6$  эВ**

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

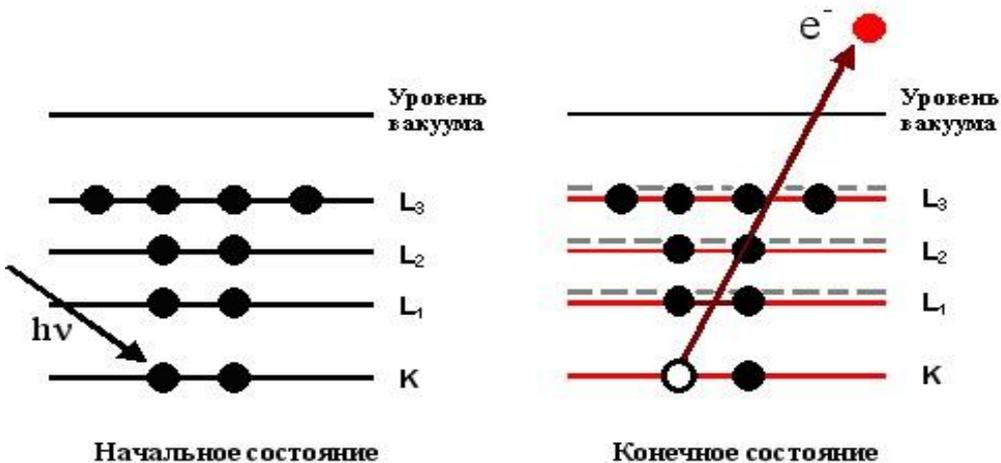


Схематическое изображение энергетических уровней атома, возбуждаемых различными источниками рентгеновского излучения.

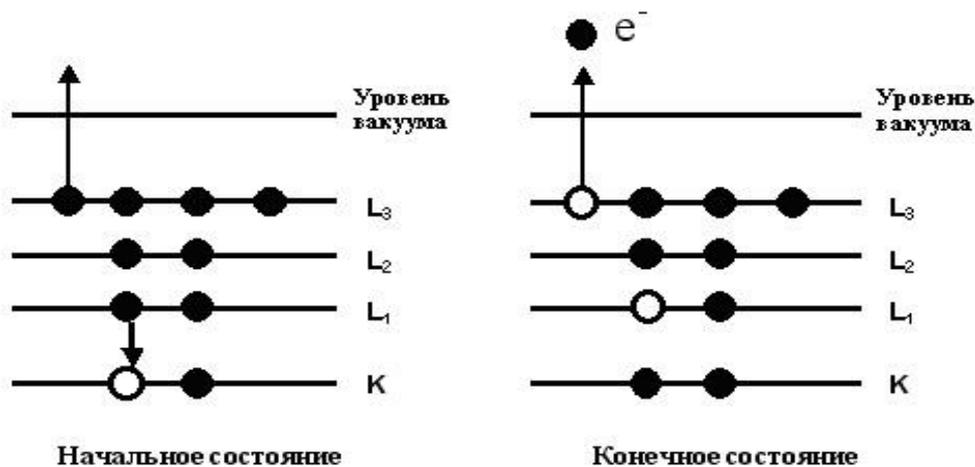
В результате поглощения рентгеновского кванта веществом происходит эмиссия фотоэлектрона. Образующаяся вакансия заполняется электроном, переходящим на нее с выше расположенной оболочки. При таком переходе может быть испущен либо квант рентгеновского излучения, либо оже-электрон. Энергетическое распределение 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  $\Delta R^T$  , энергии взаимодействия двух дырок F, а также абсолютное и относительное значение величины  $\Delta R^T - F$  , рассчитанные для L<sub>3</sub>VV оже-перехода в Ni, Cu и Zn**

Элемент	KE (L <sub>3</sub> VV), эВ	$\Delta R^T$ , 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

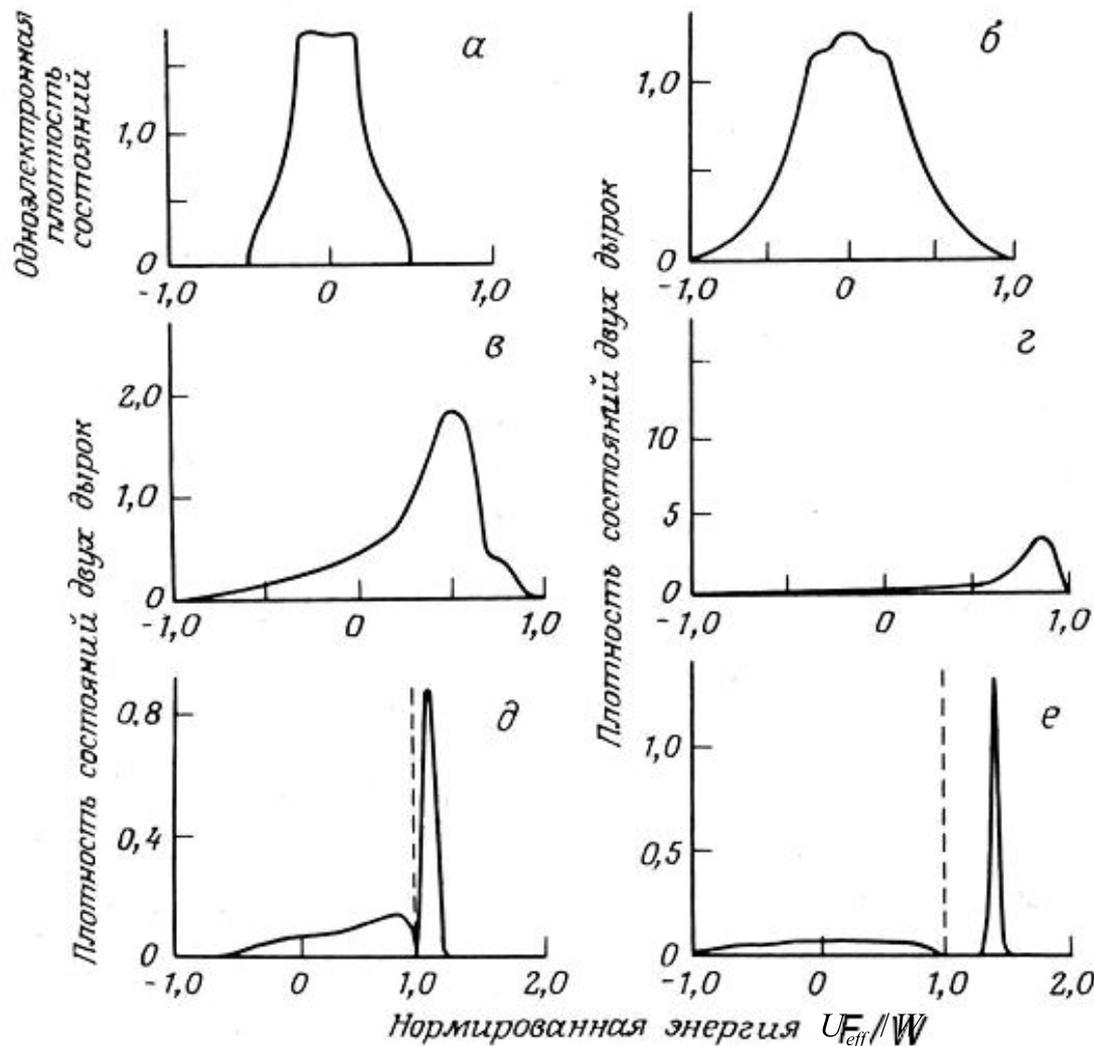
Для определения потенциала эффективного двухдырочного взаимодействия  $U_{eff}$  между дырками в валентной зоне, образующимися в результате  $L3VV$  оже-перехода, воспользуемся соотношением

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

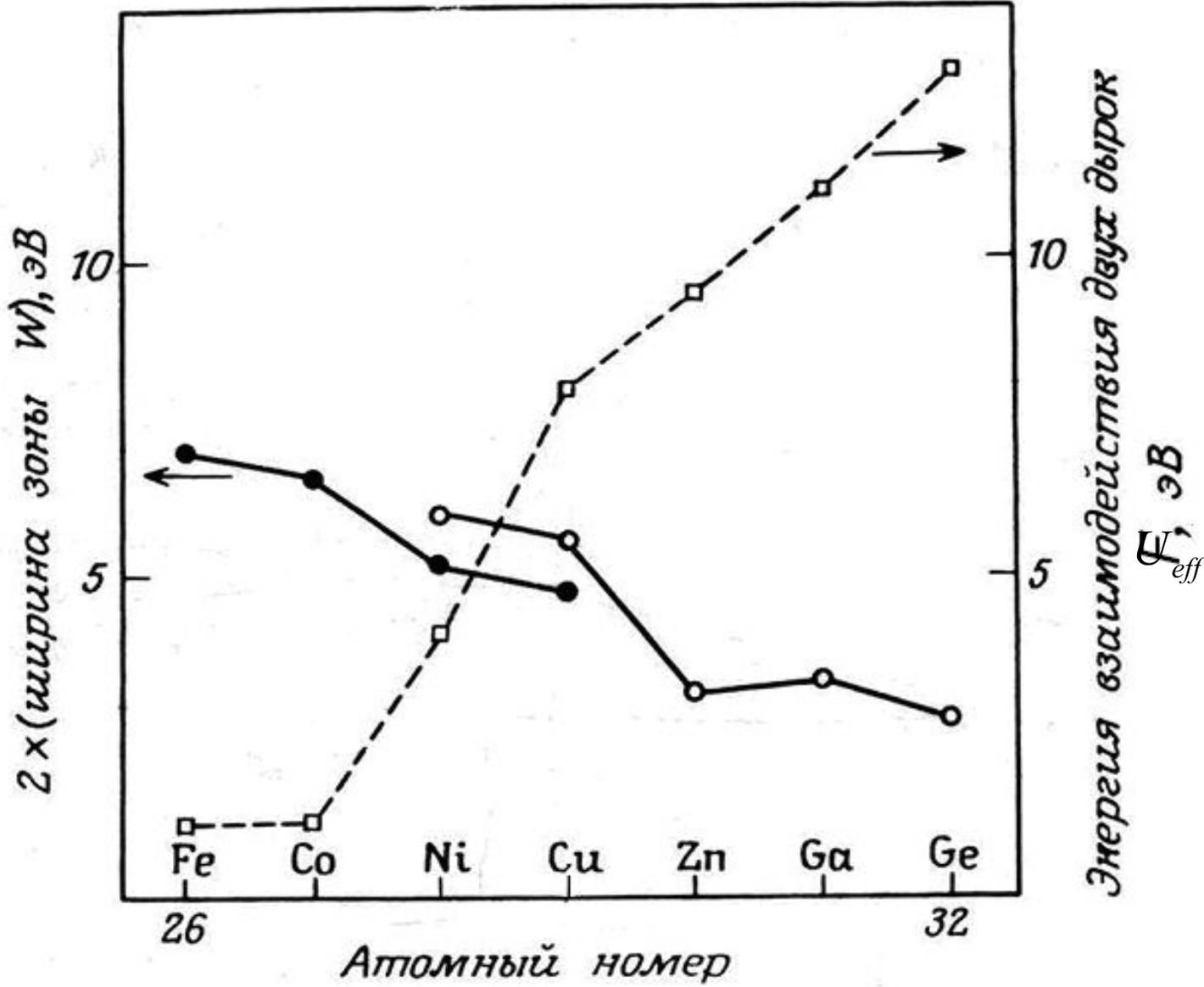
Результаты модельных расчетов одноэлектронной плотности  $s$ -состояний (а) и плотности двухдырочных состояний в валентной зоне, при различных значениях параметра  $U_{eff}/W$ , равных 0 (б), 0.33 (в), 0.67 (г), 1.0 (д) и 1.33 (е) [Вудраф, Дэлчар].

$U_{eff}$  – потенциал взаимодействия двух  $VV$  дырок,

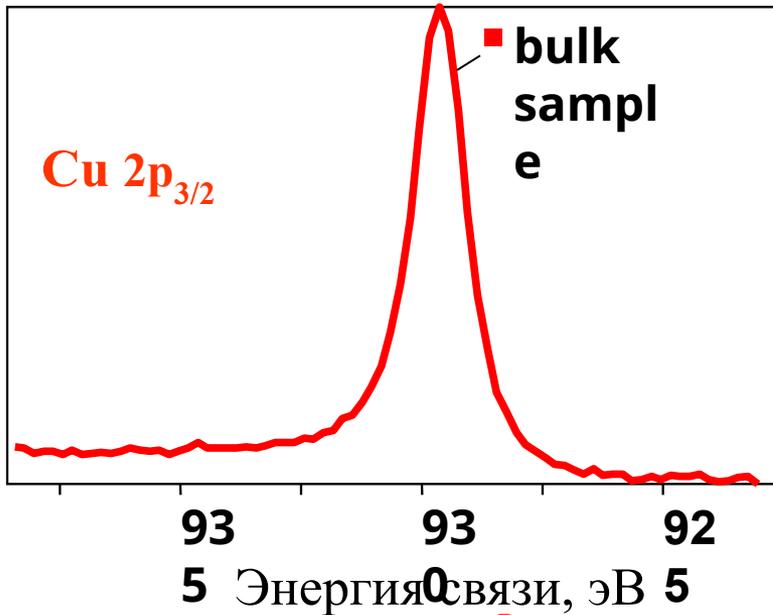
$W$  – ширина валентной зоны



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

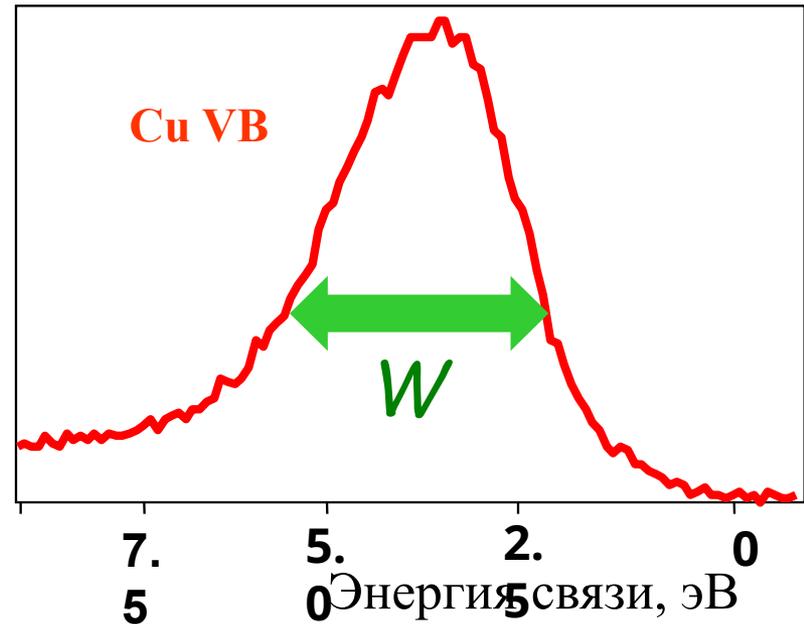
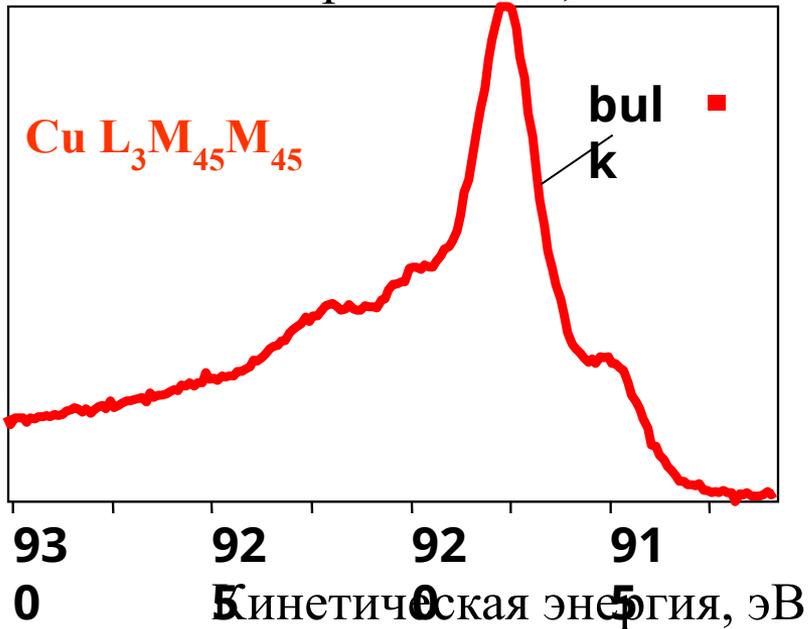


# Методика определения потенциала двуырочного взаимодействия $U$ в $L3VV$ - переходах

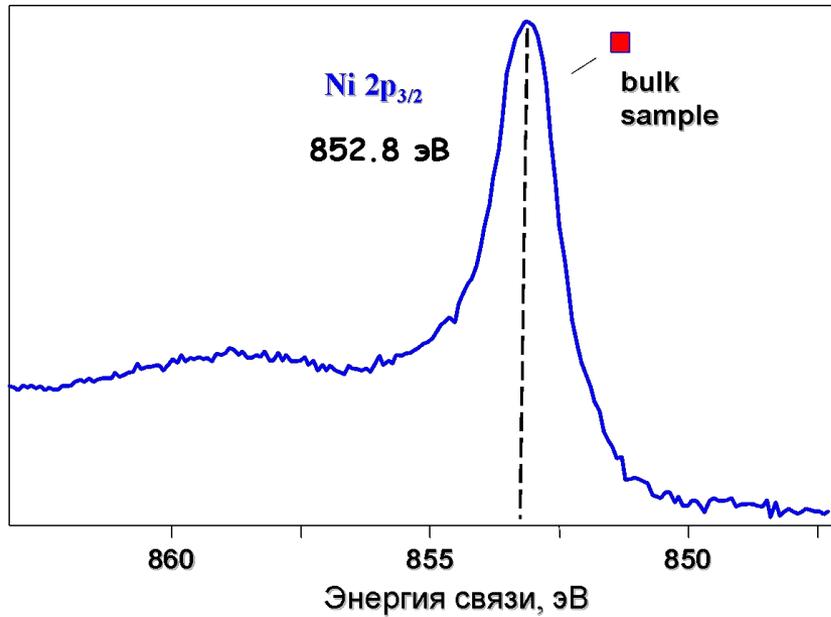


$$U_{eff} = BE(d) - KE(d) - 2 \times BE5d$$

$W=3.15$  эВ,  $F=8.3$  эВ.

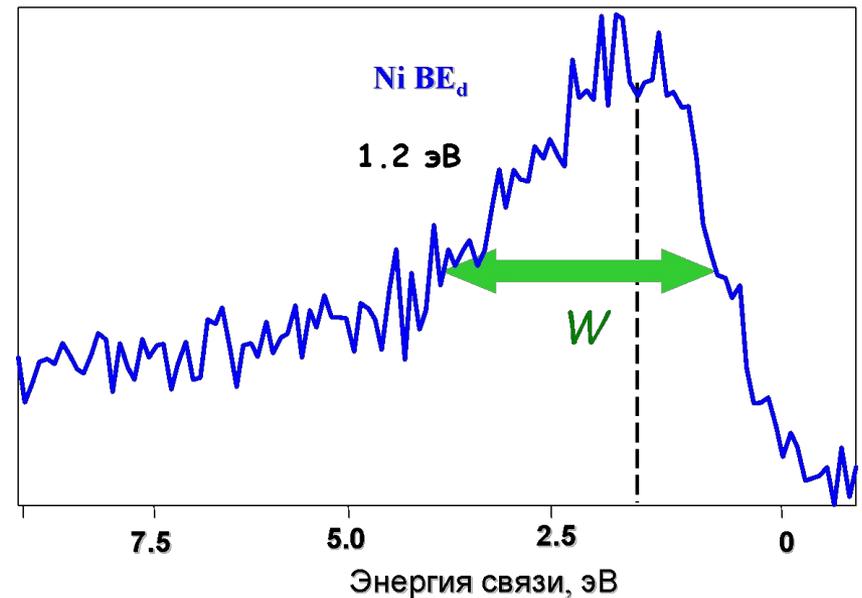
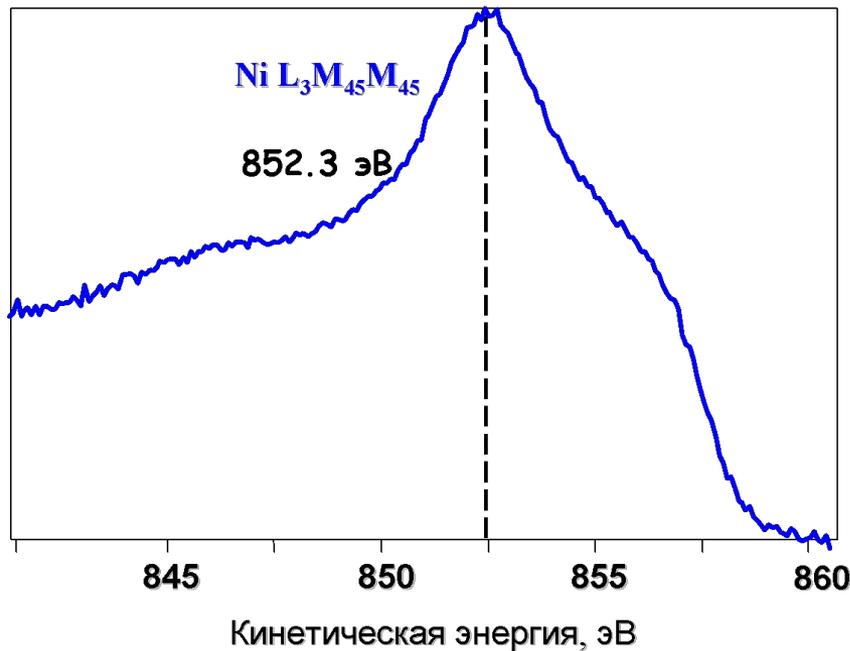


# Методика определения потенциала двудырочного взаимодействия $U$ в $L3VV$ -переходах

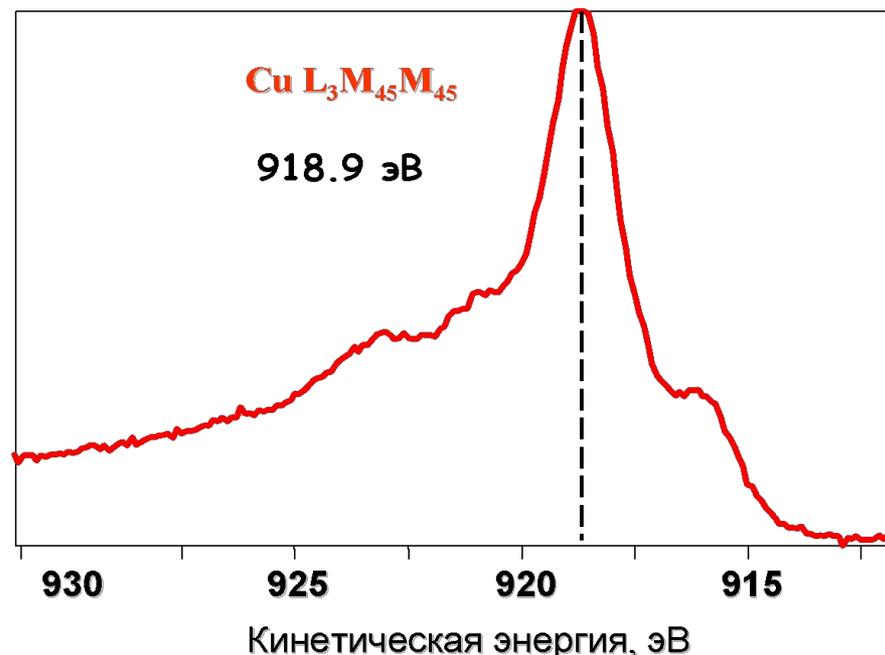
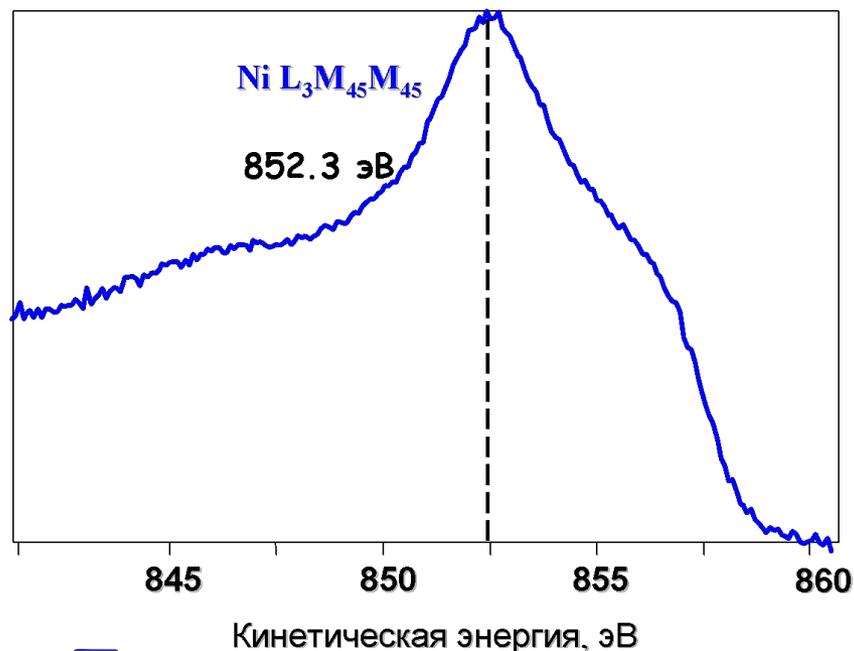


$$U_{eff} = BE(d) - KE(d) - 2 \times BE_{5d}$$

$W=3.5$  эВ,  $U=3$  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**.