

ЕЛЕКТРОННА СПЕКТРОСКОПІЯ ПЛІВОК Mg

В.М.Фейер

Інститут електронної фізики НАН України,
вул. Університетська, 21, Ужгород 88000
e-mail: an@zvl.iep.uzhgorod.ua, vfeyer@yahoo.com

Методом спектроскопії зворотного розсіювання електронів низьких енергій проведено дослідження особливостей енергетичного розподілу густини електронних станів плівок магнію і вплив окислення на цей розподіл. Використаний метод постійного підпилення свіжих шарів Mg забезпечив атомарну чистоту досліджуваної поверхні. Запропонована методика дозволяє досліджувати не тільки деталі густини розподілу заповнених електронних станів свіжонапиленних плівок, а й вивчати еволюцію їх поверхневих електронних станів у процесі витримки цих плівок в атмосфері залишкових газів вакуумної камери при тиску $P \sim 10^{-7}$ Па та кімнатній температурі.

Вступ

Структура валентних зон металів характеризується великою складністю і має особливості, які експериментально можна виявити, використовуючи методи дослідження, що забезпечують високу моноенергетичність первинного пучка електронів та високу роздільну здатність аналізатора як по кутах, так і по енергії. Одним із таких методів є метод зворотного розсіювання електронів низьких енергій (ЗРЕНЕ). При дослідженні цим методом моноенергетичність пучка первинних електронів становить 20–30 меВ, а енергетичне розділення аналізатора відбитих електронів – 30–50 меВ. Методом ЗРЕНЕ було досліджено розподіл густини електронних станів у валентній зоні благородних металів: Au, Ag та Cu [1].

На відміну від благородних металів, двовалентні метали (Be, Mg, Zn, Gd), дуже активні до процесів окислення. Дослідження атомарно-чистих поверхонь цих металів може здійснюватись у режимі постійного підпилення. Вивченню електронної структури свіжонапиленних плівок Mg на полікристалічному Mo і еволюцію їх поверхневих електронних станів у процесі витримки цих плівок в атмосфері залишкових газів вакуумної камери при тиску $P \sim 10^{-7}$ Па і кімнатній температурі

(КТ) методом ЗРЕНЕ присвячено дану роботу.

Експеримент

Експерименти проводились на автоматизованій надвисоковакуумній установці з безмасляною відкачкою, основним вузлом якої є гіпоциклоїдальний електронний спектрометр. Детально установку, спектрометр і методику експерименту описано в [2, 3].

Експеримент проводився у вакуумі $P \sim 10^{-7}$ Па при КТ. Враховуючи високу активність Mg до окислення [4, 5], дослідження спектрів зворотного розсіювання електронів низьких енергій проходили в режимі постійного підпилення Mg з ефузійного джерела. Схему даного експерименту представлено на рис. 1.

Для отримання атомарно-чистого пучка Mg використовувалось ефузійне джерело каналного типу (довжина каналу $l=16$ мм, діаметр каналу $d=0.8$ мм), в яке завантажувався неодноразово перегнаний чистий магній (99.999%). Воно добре зарекомендувало себе при дослідженнях процесів розсіювання електронів на атомах Mg у вільному стані (рис. 2) [6]. Спіраль для прогрівання камери ефузійного джерела виготовлена із молібденової нитки діаметром 0.2 мм. Для зменшення

тепловіддачі джерело ззовні було екрановане.

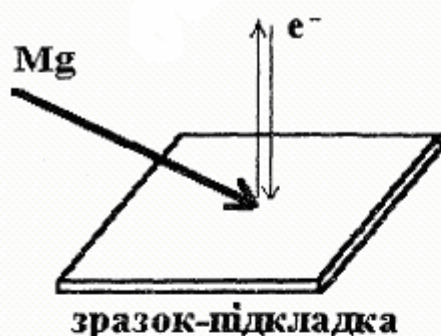


Рис. 1. Схема експерименту.

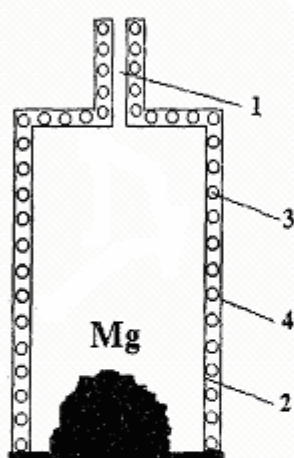


Рис. 2. Ефузійне джерело атомів;
1 – канал формувач атомного пучка; 2 – камера ефузійного джерела; 3 – нагрівач; 4 – тепловий екран.

Як підкладку для наплення нами використано полікристалічну дзеркально відполіровану молібденову пластинку. Наплення шарів Mg проводилось наступним чином. Зразок-підкладка, закріплений на спеціальному гоніометричному пристрої, для прогрівання й очищення поверхні бомбардується пучком швидких електронів. Після необхідного прогрівання при $T=1050$ К протягом 5 годин, зразок підводиться під електронний пучок гіпоциклоїдального електронного спектрометра. Підбором потенціалів на відповідних електродах спектрометра оптимізується струм на зразок, досягається максимальна моноенергетичність падаючого пучка і визначається контактна різниця

потенціалів системи спектрометр-зразок. Далі повільно піднімається до необхідної величини температура ефузійного джерела атомів магнію, пучок яких спрямовується на місце падіння електронного пучка на зразок. З моменту початку конденсації атомів магнію на поверхні підкладки за рахунок зміни роботи виходу ($e\phi$ для Mg=3.6 еВ, для Mo – 4.6 еВ [7, 8]) починає змінюватись контактна різниця потенціалів. На початковій стадії наплення атомів Mg спостерігається зменшення контактної різниці потенціалів, що проходить через мінімум і досягає свого стаціонарного значення, яке в процесі подальшого наплення не змінюється. Припинення зміни контактної різниці потенціалів свідчить про утворення на підкладці суцільного конденсованого шару Mg, який можна розглядати (згідно з [8, 9]) як масивний зразок магнію. З цього моменту розпочинаються електронно-спектроскопічні дослідження конденсованих плівок.

Режим постійного підплення при проведенні електронно-спектроскопічних досліджень забезпечує атомарну чистоту досліджуваної поверхні Mg. Після вивчення свіжонаплених шарів постійне підплення атомів Mg припинялось і аналізувався вплив адсорбції залишкових газів вакуумної камери на параметри поверхневих електронних станів магнію при тиску $P \sim 10^{-7}$ Па і КТ.

Експериментальні результати та їх обговорення

Mg є типовим металом, електронна структура якого добре описується наближенням майже вільних електронів [10]. У досліджуваному зразку Mg($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3s$ - і $3p$ -зони перекриваються. У результаті цього електрони верхніх рівнів $3s$ -зони займають нижні рівні $3p$ -зони. Тому електронний спектр магнію визначається перекриттям $3s$ - і $3p$ -станів [4].

У роботах [7,9] встановлено залежність структурних перетворень і електронних властивостей системи Mg/Mo від

зміни ступеня покриття плівок Mg на молібденовій підкладці ($\theta = N_{\text{адс}}/N_{\text{Мо}}$). Швидке зменшення роботи виходу ($e\phi$) в області $0 < \theta < 0.25$ свідчить про значний ефективний заряд адатомів Mg. Початковий дипольний момент μ , який визначається за формулою Гельмгольца $\Delta\phi = 4\pi\mu$, становить 1.4 Д. Це вказує на наявність іонної складової в енергії зв'язку адатомів із підкладкою. Збільшення густини плівки при $\theta > 0.5$ призводить до все більш суттєвого прояву прямої взаємодії між адатомами. Дана взаємодія стає достатньою для того, щоб плівка втратила узгодження з підкладкою. Частина валентних електронів звільняється і відбувається металізація плівки. Подальше наплення плівки не веде до зміни її електронної структури [7].

При вимірюванні спектрів пружного розсіювання один за одним в режимі постійного підплення (див. рис. 3) було встановлено, що енергетичне положення особливостей у енергетичних залежностях інтенсивностей пружного розсіювання не залежить від зміни товщини наплених шарів Mg. Це дало підставу пов'язати особливості, які спостерігаються в спектрах, не з кристалічною будовою та товщиною об'єкту, а з його енергетичною електронною структурою. Відомо [11, 12], що при деякій чітко визначеній енергії первинних електронів відбувається різке збільшення ймовірності збудження одночастинкових і колективних енергетичних станів твердого тіла. Це веде до зменшення інтенсивності потоку пружно розсіяних електронів, і на енергетичних залежностях інтенсивності пружного розсіювання спостерігаються мінімуми, тобто відбувається ефективне "вимивання" електронів із каналу пружного розсіювання [13]. На енергетичних залежностях інтенсивності пружного розсіювання (див. рис. 3) чітко спостерігаються вісім особливостей з енергіями: 0.03, 0.11, 0.16, 0.25, 0.38, 0.61, 1.03, та 1.81 eV.

У роботі [4] при дослідженні Mg/Mo методом ультрафіолетової електронної

спектроскопії показано трансформацію піку з енергією 0.8 eV при адсорбції кисню. Спостерігалось швидке зменшення інтенсивності даного піку, що дало підстави пов'язати його з максимальним перерізом поверхневого фотозбудження.

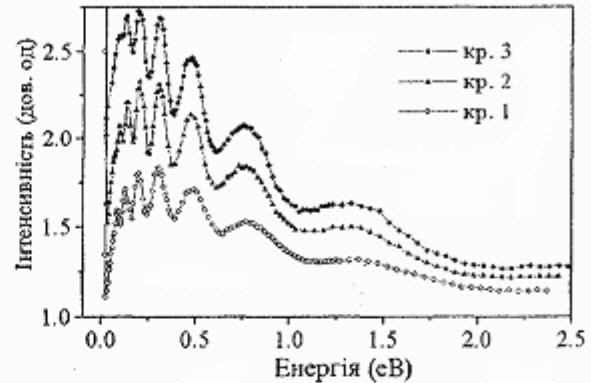


Рис. 3. Енергетичні залежності інтенсивності пружного розсіювання електронів, зняті в режимі постійного підплення атомів Mg.

На рис. 4 наведено енергетичні залежності інтенсивності пружного розсіювання електронів свіжонапленими плівками та при витримці цих плівок в атмосфері залишкових газів при $P \sim 10^{-7}$ Па і КТ протягом 80 хв. та 48 год. Як видно з рис. 4 при збільшенні експозиції спостерігається зростання коефіцієнту пружного відбивання та зменшення амплітуди мінімумів (навіть повне їх "замиття" при енергіях 0.03, 0.11 eV) в досліджуваній області енергій. Це є наслідком того, що при витримці свіжонаплених плівок Mg в атмосфері залишкових газів відбувається зменшення концентрації густини поверхневих електронних станів, тобто збільшується ймовірність розсіятись електрону пружно. Прояв такої трансформації у спектрах пружного розсіювання дає підставу пов'язати наявні особливості (див. рис. 3) зі збудженням поверхневих електронних станів.

Для інтерпретації виявленої тонкої структури ми скористались розрахунком поверхневої електронної структури (рис. 5), наведеної в роботі [10]. Використовуючи розрахунки [10], особливість з енергією 0.38 eV можна пов'язати з резонансними пустими поверхневими станами

ми, розташованими вище E_F в точці K зони Бріллюена (теорія 0.4 eV), з енергією 0.61 eV – з розщепленням поверхневого стану в точці Γ (теорія 0.6 eV), а особливості в області ~ 1.03 eV – з максимумом густини поверхневих станів у точці M (теорія -0.95 eV), тобто нижче E_F . Оскільки для електронів з енергіями < 50 eV оптичні правила відбору не працюють [11], то збуджені електрони можуть переходити в пусті стани по всій приведеній зоні Бріллюена. Тоді мінімум на рис. 3 з енергією 1.81 eV може бути обумовлений переходом електронів з поверхневих станів в точці Γ (-1.56 eV) на поверхневі електронні стани в точці K (0.4 eV).

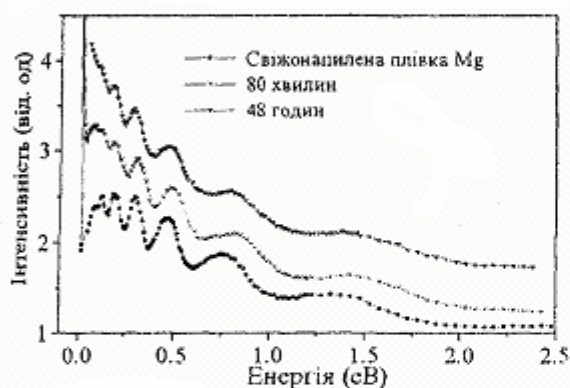


Рис.4. Енергетична залежність інтенсивності пружного розсіювання електронів свіжонапиленою плівкою Mg при різній експозиції в атмосфері залишкових газів при тиску $P \sim 10^{-7}$ Па і КТ.

Однозначно ототожнити низькоенергетичні особливості, виявлені у спектрах пружного розсіювання, на даний час проблематично. Але той факт, що вони

найбільш чутливі до процесу окислення свідчить про їх поверхневу природу.

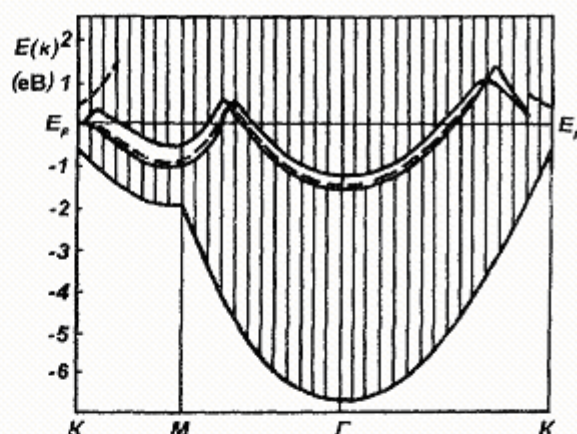


Рис.5. Поверхнева електронна структура магнію [10].

Висновки

Значну частину виявлених особливостей на енергетичних залежностях інтенсивності при пружному зворотному розсіюванні повільних електронів може бути обумовлено збудженням електронів із заповнених поверхневих і об'ємних електронних станів, розташованих нижче рівня Фермі, у пусті поверхневі та об'ємні стани, розташовані вище рівня Фермі. Для інтерпретації неототожнених особливостей потрібно провести додаткові експериментальні та теоретичні дослідження.

Роботу виконано в рамках НДР молодих вчених НАН України (Постанова Президії НАН України від 16.02.2001 № 43)

Література

1. Т.Ю.Попик, О.Б.Шпеник, Ю.В.Попик, *ФТТ* **43**, 391 (2001).
2. О.Б.Шпеник, Н.М.Эрдевди, Н.И.Романюк, Т.Ю.Попик, А.Н.Завилопуло, *ПТЭ* **41**, 66 (1998).
3. О.Б.Шпеник, Н.М.Эрдевди, Т.Ю.Попик, *ЖТФ* **67**, 103 (1997).
4. Г.А.Катрич, И.Н.Яковкин, *УФЖ* **38**, 767 (1993).
5. M.Brause, V.Braun, D.Ochs, W.Maus-Friedrichs, V.Kempter, *Surf. Sci.* **398**, 184 (1998).
6. М.І.Романюк, О.Б.Шпеник, Ф.Ф.Папп, І.В.Чернишова, Й.А.Манді, В.І.Келемен, О.П.Сабад, Є.Ю.Ремета, *УФЖ* **37**, 1639 (1992).
7. Г.А.Катрич, В.В.Климов, И.Н.Яковкин, *УФЖ* **36**, 929 (1991).

8. I.N.Yakovkin, G.A.Katrich, A.T.Loburets, Yu.S.Vedula, A.G.Naumovets, *Prog. Surf. Sci.* **59**, 355 (1998).
9. G.A.Katrich, V.V.Klimov, I.N.Yakovkin, *J.El. Spectr. Rel. Phen.* **68**, 369 (1994).
10. E.V.Chulcov, V.M.Silkin, E.N.Shirykalov, *Surf. Sci.* **188**, 287 (1987).
11. Х.Ибах, *Применение электронной спектроскопии для анализа поверхности* (Зинатне, Рига, 1980).
12. А.Р.Шульман, *Характеристические потери энергии электронов в твердых телах* (Изд. ин. литер., Москва, 1959).
13. В.Н.Строков, *ФТТ* **42**, 1921 (2000).

ELECTRONIC SPECTROSCOPY OF Mg FILMS

V.M. Feyer

Institute of Electron Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci.,
21 Universytetska str., Uzhhorod 88000
e-mail: an@zvl.iep.uzhgorod.ua, vfeyer@yahoo.com

The specific features of the electron density-of-states distribution in energy of magnesium films as well as the effect of oxidation upon his distribution are studied by low-energy electron backscattering spectroscopy. the applied technique of constant additional sputtering of fresh Mg layers provided the atomically clean probed surface. The proposed method enables not only the details of the density of electron states distribution in the fresh films to be investigated, but also the evolution of their surface electron states under exposure to the atmosphere of the vacuum chamber residual gases at the pressure $P \sim 10^{-7}$ Pa at room temperature to be studied.