ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

17 - 10451

МОЗОЛЬКОВ
Андрей Евгеньевич

ДИФРАКЦИЯ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ПЕРИОДИЧЕСКИМИ СТРУКТУРАМИ В МОДЕЛИ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА

Специальность 01.04.02 - теоретическая
и математическая физика

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Дубна 1977

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики Объединенного института ядерных исследований.

Научный руководитель
доктор физико-математических наук В.К.Федянин

Официальные оппоненты:
доктор физико-математических наук И.П.Павлоцкий,
доктор физико-математических наук Б.И.Садовников.

Ведущее научно-исследовательское учреждение:
Ленинградский государственный университет им. А.А.Жданова.

Автореферат разослан " " ____________ 1977 года.

Защита диссертации состоится " " _________ 1977 года на заседании специализированного Ученого совета Лаборатории теоретической физики ОИЯИ, г.Дубна, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИЯИ.

Ученый секретарь Совета

В.И.Журавлев

Пятьдесят лет прошло с тех пор, как была открыта дифракция электронов. В 1927 году К.Дэвиссон и Л.Джермер, наблюдая рассеяние медленных электронов на поверхности кристалла никеля, обнаружили образование нескольких четко отграниченных электронных пучков /1/.

Особенно резко возросло число экспериментальных работ по различным аспектам проблематики рассеяния электронов твердым телом в середине шестидесятых годов, что прекрасно иллюстрируется библиографической подборкой /2/, в которой собраны фактически все работы по рассеянию электронов за 1927-1970 годы. Обусловлено это в первую очередь прогрессом в области вакуумной технологии и в методах получения чистой поверхности. Дифракция медленных электронов стала ценным методом спектроскопии твердого тела. Это связано с тем, что медленные электроны ($E_e \sim$ 10-200 эВ), обладая длиной волны, сравнимой с постоянными решетки, проникают в глубь твердого тела всего на несколько атомных слоев, что делает их уникальным инструментом изучения поверхностных явлений. Эксперименты с медленными электронами позволяют исследовать строение приповерхностного слоя различных материалов, что почти недоступно для рентгенографии или оптических методов.

Середина шестидесятых годов характеризуется быстрым возрастанием числа теоретических работ по дифракции медленных электронов. Для объяснения экспериментов по рассеянию электронов наряду с простой кинематической моделью начинают использоваться динамические теории Мак-Рая /3/, Биби /4/, Дьюка /5/, Пендри /6/ и многих других. Но если значительное влияние адсорбции газов на дифракционную картину было отмечено уже в первых экспериментах с медленными электронами /1/, то в большинстве теоретических работ[3–6] до самого последнего времени рассматривается рассеяние электронов на чистых поверхностях кристаллов, и лишь немногие авторы[7,8] делают попытки учесть влияние на дифракцию медленных электронов адсорбата, рассматриваемого в рамках одномерного приближения.

Настоящая диссертация посвящена теоретическому рассмотрению дифракции медленных электронов с учетом адсорбции как в одномерном, так и в двумерном случаях. Диссертация состоит из четырех глав, введения и заключения.

Во введении даны краткий обзор современного состояния рассматриваемых в работе вопросов и постановка изучаемых в диссертации проблем.

В первой главе построена теория небрэгговских максимумов интенсивности дифракции медленных электронов[9,10].

В § I получено общее выражение для дифференциального сечения упругого изотропного рассеяния медленных электронов на атомной системе[9,10].

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}=\sum_{f,f'}\langle c_f c_{f'}^*\rangle e^{-i\vec{q}(\vec{R}_f-\vec{R}_{f'})}+$$

$$+\sum_{f,f'\neq f''}\langle c_f c_{f'}^* c_{f''}^*\rangle e^{-i\vec{q}\vec{R}_f+i(\vec{p}\,'\vec{R}_{f'}-\vec{p}\vec{R}_{f''})}\frac{e^{-ip|\vec{R}_{f'}-\vec{R}_{f''}|}}{|\vec{R}_{f'}-\vec{R}_{f''}|}+ \qquad (I)$$

$$+\sum_{f\neq f',f''}\langle c_f c_{f'} c_{f''}^*\rangle e^{i\vec{q}\vec{R}_{f''}-i(\vec{p}\,'\vec{R}_f-\vec{p}\vec{R}_{f'})}\frac{e^{ip|\vec{R}_f-\vec{R}_{f'}|}}{|\vec{R}_f-\vec{R}_{f'}|}+\ldots$$

При этом для матрицы амплитуды рассеяния электрона на f-ом атоме, играющей в данном случае роль псевдопотенциала[11], кроме обычного представления через фазовый сдвиг рассеяния S-волны на f-ом атоме, используется также представление t-матрицы через параметр размерности длины a, который в пределе малых волновых чисел электронов ($p\to 0$) является взятой с обратным знаком длиной рассеяния. В (I) $\vec{q}=\vec{p}\,'-\vec{p}$, $\vec{p}$ и $\vec{p}\,'$ – волновые векторы начальной и дифрагированной волн соответственно, $\vec{R}_f$ – координата f-го рассеивателя, $c_f\equiv a_f\left(\sqrt{1-p^2a_f^2}+ipa_f\right)$, $\langle\ldots\rangle$ означают статистическое усреднение по всем конфигурациям атомов, на которых происходит рассеяние.

В § 2 конкретизируется модель атомной системы, на которой рассеиваются электроны. Предполагается, что дифракция происходит на регулярной структуре (одномерной или двумерной), N_a узлов которой заняты адатомами, а $(N-N_a)$ узлов обладают свойствами чистой поверхности. (Отношение $N_a/N=\theta$ $(0\leq\theta\leq 1)$ по терминологии, сложившейся в области поверхностных явлений, называется "покрытием"). В этом случае

$$t_f=t_a n_f+t_e(1-n_f),\quad n_f=0,1, \qquad (2)$$

где t_a и t_e являются t-матрицами занятого и свободного узла, соответственно. Гамильтониан адсорбции, с которым производится усреднение в (I), дается выражением

$$H=-\nu\sum_f n_f-\frac{\varepsilon}{2}\sum_{f_1\neq f_2}n_{f_1}n_{f_2}, \qquad (3)$$

ν есть функция температуры, давления и "внутренних свойств" адатомов, ε – эффективное взаимодействие; суммирование в (3) ведется по узлам решетки в первом слагаемом и по всем парам ближайших соседей во втором.

Далее на основе анализа выражения для сечения рассеяния медленных электронов в приближении однократного рассеяния показано, что пренебрежение корреляционными эффектами ($\langle n_0 n_f \rangle \to \to \langle n_0 \rangle \langle n_f \rangle = \theta^2$) автоматически приводит к выводу о том, что адсорбция не влияет на геометрический вид дифракционной картины, а влияет лишь на интенсивность пятен. Это находится в резком противоречии с экспериментом. Точное решение для дифракции на одномерной цепочке позволило сделать вывод о том, что наличие адсорбированного газа приводит к появлению дополнительных (небрэгговских) максимумов интенсивности дифракции медленных электронов. Подчеркивается, что появление дополнительных пятен характерно для тех случаев, когда адатомы, находящиеся на ближайших соседних центрах, отталкиваются друг от друга. Полученное для одномерного случая точное выражение для сечения рассеяния может быть использовано в задачах о дифракции медленных электронов квазиодномерными системами (полимерами).

В § 3 с помощью полиномиального и суперпозиционного расцеплений /I2,I3/ получены выражения для сечения рассеяния медленных электронов на двумерных треугольной и квадратной решетках /9,I0/. В случае квадратной решетки (число ближайших соседей $z = 4$), кроме брэгговских максимумов, имеющих индексы (m, n), на дифракционной картине появляются дополнительные пятна с координатами (m + I/2, n + I/2), обусловленные наличием на поверхности адсорбированного вещества. Для двумерной треугольной решетки (z = 6) в каждой области ($m < x < m+1$, $n < y < n+1$) появляется уже два дополнительных пятна о индексами (m +I/3, n+2/3) и (m+2/3, n+I/3). Дифракционные картины, соответствующие этим двум случаям, в принятой номенклатуре обозначаются соответственно C(2x2) и (3xI) и наблюдались в многочисленных экспериментах.

Получены также формулы для определения феноменологической константы взаимодействия адатомов ε при известной относительной интенсивности дополнительных пятен при двух различных температурах T_I и T_2 (β =I $к_Б T$), для квадратной и треугольной решеток имеющие соответственно вид

$$\varepsilon = -\frac{\ln M_1/M_2}{\beta_1 - \beta_2}, \qquad (4)$$

$$3\left(\frac{M_1}{M_2} e^{\beta_2 \varepsilon} - e^{\beta_1 \varepsilon}\right) = 5\left(\frac{M_1}{M_2} - 1\right). \qquad (5)$$

Разработанная в последние годы экспериментальная процедура "усреднения при постоянной передаче импульса", позволяющая исключить вклад в сечение рассеяния процессов многократного рассеяния, расширяет область применимости полученных результатов на эксперименты, в которых вклад многократного рассеяния является существенным.

Во второй главе исследована зависимость интенсивности дифракционных пятен от энергии электронов первичного пучка.

В § I рассмотрено сечение рассеяния медленных электронов одномерной и двумерными решетками с учетом двукратного рассеяния. При этом для простоты использовалось разложение до θ^2 включительно по покрытию θ (оно учитывает эффекты корреляции). Анализ выражения для сечения рассеяния с учетом двукратного рассеяния показал, что при наличии адсорбции для каждого данного направления, характеризуемого координатами ($\phi / 2\pi$, $\phi' / 2\pi$), интенсивность дифракции как функция энергии электронов, кроме обычных максимумов, определяемых условием

$$p = 2\pi (n^2 + n'^2)^{1/2} / d, \qquad (6)$$

где p – волновое число, d – постоянная решетки, n, n' – целые, и наблюдающихся и в случае рассеяния чистой поверхностью, имеет дополнительные максимумы при /I4,I5/

$$p=\frac{2\pi}{d}\left[\left(n+\frac{\Phi}{2\pi}\right)^2+\left(n'+\frac{\Phi'}{2\pi}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}. \tag{7}$$

В случае двумерной треугольной решетки формула (7) видоизменяется так:

$$p=\frac{2\pi}{d\frac{\sqrt{3}}{2}}\left[\left(n+\frac{\Phi}{2\pi}\right)^2-\left(n+\frac{\Phi}{2\pi}\right)\left(n'+\frac{\Phi'}{2\pi}\right)+\left(n'+\frac{\Phi'}{2\pi}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}. \tag{8}$$

Кроме того, с учетом двукратного рассеяния можно объяснить существование более сложных дифракционных картин, чем упомянутые выше, и переход одних дифракционных картин в другие при изменении энергии рассеивающихся электронов.

В § 2 проанализирован вклад в сечение рассеяния всех порядков теории возмущений /I6/. В суперпозиционном приближении оказалось возможным отсуммировать весь ряд теории возмущений для сечения рассеяния. Анализ выражения для сечения рассеяния на квадратной плоской решетке показал, что адсорбция приводит к появлению максимумов полуцелого порядка у интенсивности дифракции, как функции энергии рассеивающихся электронов, не только для дополнительных, но и для основных пятен. Это находится в хорошем согласии со многими экспериментами, в которых при наличии адсорбции наблюдалась более тонкая энергетическая структура основных и дополнительных пятен, чем в случае чистой поверхности. Показано также, что сходимость ряда теории возмущений для сечения рассеяния обеспечивается учетом взаимодействия рассеивающихся электронов с электронной "жидкостью" твердого тела.

В третьей главе рассматривается вклад в дифракционную картину колебаний решетки и поверхностных плазмонов /I4,I7/.

В § I проанализировано квазиупругое рассеяние, отражающее влияние теплового движения атомов решетки на процесс рассеяния. Изменение энергии (0,0I–0,I эВ), происходящее при таком процессе, настолько мало, что оно находится за пределами разрешающей способности обычных приборов, использующихся в экспериментах по дифракции медленных электронов. Но зато колебания решетки могут оказывать заметное влияние на угловое распределение квазиупруго рассеянных электронов. Тепловое движение уменьшает степень упорядоченности кристаллов, а, следовательно, и интенсивность дифракционных пятен. Учет колебаний решетки, помимо обычной перенормировки сечения рассеяния за счет фактора Дебая-Валлера, привел к перенормировке константы эффективного взаимодействия адатомов. Как видно из выражений

$$2W=\frac{q_{\parallel}^2}{16\pi^2\beta f}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{d\varphi\, d\varphi'}{1-\frac{1}{2}(\cos\varphi+\cos\varphi')}, \tag{9}$$

$$2W=\frac{\hbar q_{\parallel}^2}{16\pi^2\sqrt{Mf}}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{d\varphi\, d\varphi'}{\sqrt{1-\frac{1}{2}(\cos\varphi+\cos\varphi')}}, \tag{10}$$

справедливых при $T \to \infty$ и $T \to 0$ соответственно, фактор Дебая-Валлера дает особенно существенную поправку при высоких температурах, что необходимо учитывать при определении феноменологической константы эффективного взаимодействия по относительной интенсивности дополнительных пятен. В (9) и (I0) M – масса иона, $\beta = 1/k_Б T$, f – упругая константа потенциала парных взаимодействий ионов, $q_{\parallel}$ – проекция разности волновых чисел электронов до и после рассеяния на плоскость решетки.

В § 2 рассмотрено неупругое рассеяние, которое удобнее всего обсуждать в терминах так называемой модели "желе". Поскольку потери энергии при возбуждении поверхностных плазмонов сравнимы с энергией рассеивающихся электронов, поверхностные плазмоны играют важную роль в процессе рассеяния. Выражение для сечения рассеяния с учетом поверхностных плазмонов описывает конусообразное распределение неупруго рассеянных электронов относительно направления, определяющего ось симметрии для энергетически дозволенных переходов. Предсказывается также максимум сечения рассеяния для рассеяния вперед. Получено уравнение критической окружности, соответствующей максимальному плазмонному волновому числу, вне которой невозможны плазмонные возбуждения (квадратная решетка):

$$\phi^2 + \phi'^2 = p_c^2 d^2, \qquad (II)$$

где p_c - максимальное плазмонное волновое число. Показано, что эффекты, связанные с поверхностными плазмонами, создают на дифракционной картине некоторый фон, однородный в центре экрана и убывающий пропорционально квадрату расстояния от центра экрана для больших расстояний. Характерный для дифракции медленных электронов рисунок, состоящий из основных и дополнительных пятен, создается лишь упруго рассеивающимися электронами. Влияние адсорбции на процесс неупругого рассеяния сводится к изменению частоты поверхностных плазмонов и их дисперсии, то есть носит количественный характер.

Четвертая глава посвящена исследованию фазовых переходов в адсорбате с помощью дифракции медленных электронов /I8/.

В § I построена полуфеноменологическая теория критического рассеяния. Подчеркивается, что при оценке величины эффективного отталкивания адатомов, находящихся на ближайших соседних узлах, по формулам (4), (5) первой главы можно ожидать хорошего согласия с экспериментом только в тех случаях, когда на заданном интервале температур интенсивность дополнительных пятен является плавно убывающей функцией температуры, причем с повышением температуры одновременно с ослаблением интенсивности дополнительного пятна идет процесс его пространственного "размытия". Полное исчезновение пятна наблюдается при $T \to \infty$. Классическим примером таких систем являются ториевые слои на вольфраме. Кроме описанных выше экспериментально известен целый ряд систем адсорбат-адсорбент, для которых интенсивность небрэгговских максимумов при изменении температуры проявляет критическое поведение, характеризующееся следующими двумя признаками. Во-первых, процесс ослабления интенсивности дополнительного пятна идет при сохранении строгой локализации пятна в пространстве. Во-вторых, полное исчезновение пятна наблюдается не при $T \to \infty$, а при некотором конечном значении $T=T_c$.
Если ввести в выражение для парного коррелятора в суперпозиционном приближении при T=0 феноменологический параметр порядка S , то интенсивность пятна (I/2, I/2) оказывается пропорциональной квадрату этого параметра:

$$I_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} \propto S^2. \qquad (I2)$$

В § 2 в качестве примера, иллюстрирующего применение полуфеноменологической теории критического рассеяния, приведен расчет параметра порядка и критической температуры для сверхобменной модели решеточного газа с отталкиванием:

$$S = th\frac{\beta\varepsilon}{2}\left[1 - \frac{16}{sh^4\frac{\beta\varepsilon}{2}}\left(1 + \frac{1}{sh^2\frac{\beta\varepsilon}{2}}\right)^2\right]^{\frac{1}{8}}, \quad (S=0,\ T>T_c), \qquad (I3)$$

$$\varepsilon = \frac{2\,Arch\,(1+\sqrt{2})}{\beta_c}. \qquad (14)$$

Для системы H на W(I00) при θ =I/2 экспериментальное поведение интенсивности пятна (I/2,I/2) при $T \to T_c$ хорошо описывается формулой /I9/

$$I_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} \propto \left(1-\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{4}}, \qquad (15)$$

где T_c = 550 К, что с учетом (I4) дает $|\varepsilon|$ = 0,I45 эВ. Развитая в /20/ теория хемосорбции, основывающаяся на выборе гамильтониана в виде (3), приводит к следующему выражению полного перепада теплоты хемосорбции: $\Delta q = n z N_A |\varepsilon|$ (здесь n = 2, z = 4) – Δq = 26,7 ккал/моль. Экспериментально получено Δq = 26 ккал/моль /2I/.

Таким образом, вся информация о характере взаимодействия адсорбат-адсорбат и о величине константы ε этого взаимодействия содержится в температурной зависимости интенсивности дополнительных дифракционных пятен, причем константа ε для систем первого и второго классов определяется соответственно формулами (4) и (I4).

В заключении сформулированы результаты, полученные в работе.

Основные результаты диссертации опубликованы в /9,I0,I4-I8/, докладывались на ежегодной научной конференции научно- исследовательского физико-химического института им. Л.Я.Карпова (Москва,I974), на семинаре по статистической физике Лаборатории теоретической физики ОИЯИ, на расширенных коллоквиумах Технического университета(Дрезден,I976) и Университета им. К.Маркса (Лейпциг,I976),на Всесоюзном семинаре по теории поверхностных явлений (Ленинград,I976).

Л И Т Е Р А Т У Р А

I. C.J.Davisson, L.H.Germer. Phys. Rev., 30, 705, I927.
2. Progress in Surface Science. Ed. S.G.Davisson,v.I,I972.
3. E.G.McRae. J.Chem. Phys., 45, 3258, I966.
E.G.McRae. Surface Science, 8, I4, I967.
E.G.McRae. Surface Science, II, 479, I968.
4. J.L.Beeby. J. Phys. C., I, I968.
5. C.B.Duke, G.E.Laramore. Phys. Rev. B, 2, 4765, 4783,I970.
C.B.Duke, G.E.Laramore. Phys. Rev. B, 3, 3I83, 3I98,I97I.
6. J.B.Pendry. Low Energy Electron Difraction, L-N.Y., Acad. Press., I974.
7. C.E.Carrol. Surface Science, 32, II9, I972.
8. C.B.Duke, A.Liebsch. Phys. Rev. B, 9,II26,II50,I974.
9. А.Е.Мозольков, В.К.Федянин. ДАН СССР, 2I9, 393, I974.
I0. А.Е.Мозольков, В.К.Федянин. Сообщения ОИЯИ, PI7-9530, Дубна, I976.
II. Дж.Займан. Вычисление блоховских функций. М., "Мир", I973.
I2. В.К.Федянин. В сб. "Статистическая физика и квантовая теория поля", под ред. Н.Н.Боголюбова, М., "Наука", I973.
I3. В.К.Федянин. Международн. конгресс по магнетизму. II, М., I974, стр. I48.
I4. А.Е.Мозольков, В.К.Федянин. Сообщения ОИЯИ, PI7-953I, Дубна, I976.
I5. А.Е.Мозольков, В.К.Федянин. Препринт ОИЯИ, PI7-9687, Дубна, I976.
I6. А.Е.Мозольков, В.К.Федянин. Сообщения ОИЯИ, PI7-9934, I976.
I7. А.Е.Мозольков, В.К.Федянин. Сообщения ОИЯИ, PI7-9532, I976.

18. А.Е.Мозольков, В.К.Федянин. Сообщения ОИЯИ, Р17-9935, 1976.

19. P.J.Estrup. In "The Structure and Chemistry of Solid Surfaces", ed. by G.A.Somorjai (Wiley, New York, 1969), p. 19-1.

20. В.К.Федянин. Труды I Всесоюзной конференции по поверхностным явлениям, ЛГУ, 1972, стр. 27.

21. L.D.Schmidt. In "Interactions on Metal Surfaces", ed. by R.Gomer (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1975), p. 225.

Рукопись поступила в издательский отдел
18 февраля 1977 года.