

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА



ф-356

2468/2-76

28/11-76  
P17 - 9687

В.К.Федянин, А.Е.Мозольков

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТРУКТУР  
С ПОМОЩЬЮ ДИФРАКЦИИ  
МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

**1976**

P17 - 9687

В.К.Федянин, А.Е.Мозольков

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТРУКТУР  
С ПОМОЩЬЮ ДИФРАКЦИИ  
МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Направлено в журнал "Solidi State Physics"

Открытая в 1927 году К. Дэвиссоном и Л. Джермером <sup>/1/</sup> дифракция медленных электронов (ДМЭ), предоставившая в руки исследователей эффективный инструмент для обоснования корпускулярно-волновой природы материи, оказалась кроме того, и незаменимым методом исследования поверхностных свойств твердых тел. Последнее было осознано сравнительно недавно. В середине шестидесятых годов резко возрастает число экспериментальных работ по различным аспектам проблематики рассеяния электронов твердым телом. Обусловлено это, с одной стороны, прогрессом в области вакуумной технологии и в методах получения чистой поверхности, а с другой стороны – растущими потребностями техники. Общеизвестно, какое огромное значение играют поверхностные явления в различных аспектах физики плазмы, в технике производства транзисторов, а также в катализе и связанных с ним проблемами окисления и коррозии <sup>/2/</sup>.

В большинстве теоретических работ, посвященных ДМЭ, рассматривается рассеяние чистыми поверхностями твердых тел, и лишь немногие авторы <sup>/3,4/</sup> делают попытки учесть влияние на дифракцию медленных электронов адсорбата, рассматриваемого как одномерная система.

В достаточной мере последовательный теоретический анализ влияния на ДМЭ двумерных поверхностных структур, обусловленных наличием на поверхности адсорбированного газа, проводится в работах <sup>/5-8/</sup>. Развитый в <sup>/5-8/</sup> подход не только полностью подтверждает предположение о первостепенной роли корреляционных эффектов в происхождении дополнительных пятен на дифракционной картине рассеяния при адсорбции, но и позволяет оценить величину параметра взаимодействия между атомами из экспериментов по ДМЭ, что является эффективной альтернативой calorиметрическому определению <sup>/9/</sup> этого важного параметра теории поверхностных явлений.

В настоящей работе обсуждаются некоторые возможности, которые предоставляют результаты /5-8/ для использования экспериментальной информации о поверхностных структурах, образованных адсорбированным газом на однородной поверхности твердого тела. Основные результаты работ /5-8/ получены с помощью следующей общей формулы для сечения упругого рассеяния электронов на жесткой решетке:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} = & (2\pi)^4 m^2 \sum_{f, f'} \langle t_f t_{f'}^* \rangle \exp[-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_f - \vec{R}_{f'})] + \\ & + (2\pi)^6 m^3 \sum_{f, f', f''} \langle t_f t_{f'}^* t_{f''}^* \rangle \exp[-i\vec{q} \cdot \vec{R}_f + i(\vec{p}' \cdot \vec{R}_{f'} - \vec{p} \cdot \vec{R}_{f''}) \cdot \\ & \cdot \exp[-ip \cdot (\vec{q}_1 - \vec{q}_2)] \cdot |\vec{R}_{f'} - \vec{R}_{f''}|^{-1} + (2\pi)^6 m^3 \sum_{f, f', f''} \langle t_f t_{f'} t_{f''}^* \rangle \cdot \\ & \cdot \exp[i\vec{q} \cdot \vec{R}_{f'} - i(\vec{p}' \cdot \vec{R}_f - \vec{p} \cdot \vec{R}_{f'}) \exp ip \cdot (\vec{R}_f - \vec{R}_{f'}) \cdot |\vec{R}_f - \vec{R}_{f'}|^{-1} + \dots, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $R_f$  - координата  $f$ -го узла решетки,  $\vec{q} = (\vec{p}' - \vec{p})$  - передача импульса рассеивающихся электронов,  $t_f$  - матрица рассеяния электрона на  $f$ -ом узле. Угловые скобки в (1) означают усреднение с гамильтонианом адсорбции /5,6/

$$\mathcal{H} = -v \sum_f \eta_f - \frac{\zeta}{2} \sum_{f, f'} \eta_f \eta_{f'} \quad , \quad (2)$$

$v$  есть функция температуры, давления и "внутренних свойств" адатомов,  $\zeta$  - эффективное взаимодействие между соседними адатомами, суммирование в (2) ведется по узлам решетки в первом слагаемом и по всем парам ближайших соседей во втором слагаемом.

Точное решение одномерной задачи, полученное в <sup>15,6/</sup> с помощью (1), (2) в первом порядке теории возмущений ( или, в терминологии <sup>10/</sup>, с учетом лишь однократного рассеяния), показало, что, кроме обычных брэгговских максимумов, характеризуемых индексом  $n$ ,  $n$  - целое, которые имеются и в случае дифракции на чистой цепочке, появляются дополнительные максимумы, характеризуемые индексами  $n + \frac{1}{2}$ , обязанные своим происхождением наличию адсорбированного газа. Этот результат может быть использован при интерпретации экспериментов по ДМЭ квазиодномерными системами ( полимерами).

В случае двумерной квадратной решетки ( число ближайших соседей  $\lambda = 4$ ), кроме брэгговских максимумов, имеющих индексы  $(m, n)$ , на дифракционной картине появляются дополнительные пятна с координатами  $(m + \frac{1}{2}, n + \frac{1}{2})$ , обусловленные наличием на поверхности адсорбированного вещества. Для двумерной треугольной решетки ( $\lambda = 6$ ) в каждой области  $(m < x < m+1, n < y < n+1)$  появляется уже два дополнительных пятна с индексами

$$(m + \frac{1}{3}, n + \frac{2}{3}), (m + \frac{2}{3}, n + \frac{1}{3}).$$

Чтобы выяснить, каким поверхностным структурам, образующимся при адсорбции, соответствует рассмотренные выше дифракционные картины для двух типов решеток, воспользуемся правилом, предложенным в работе <sup>11/</sup> ( см. также <sup>12/</sup> ).

Согласно этим работам, можно ввести две матрицы  $A$  и  $G$ , связанные соотношением

$$A = G^{-1}, \quad (3)$$

причем, если в качестве столбцов матрицы  $G$  взяты координаты пятен, имеющих индексы меньше единицы, то матрица  $A$  дает коор-

динаты базисных векторов поверхностной структуры, соответствующей данной дифракционной картине. В рассмотренном выше случае квадратной решетки полная дифракционная картина может быть получена с помощью векторов  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  и  $(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$  и, следовательно, матрицы  $C$  и  $A$  имеют вид

$$C = \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{vmatrix}, \quad A = \begin{vmatrix} -1 & 1 \\ 1 & 1 \end{vmatrix}.$$

Матрица  $A$  может быть построена из векторов  $(\bar{1} \ 1)$  и  $(1 \ 1)$ , являющихся базисными трансляционными векторами поверхностной структуры  $C$  ( $2 \times 2$ ).

Для треугольной решетки дифракционная картина может быть получена с помощью векторов  $(10)$  и  $(0 \ \frac{1}{3})$ . Здесь матрица  $C$  и  $A$  дается выражениями

$$C = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3} \end{vmatrix}, \quad A = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 3 \end{vmatrix}.$$

Матрица  $A$  определяет трансляционные вектора  $(10)$  и  $(03)$  поверхностной структуры ( $3 \times 1$ ).

Структура  $C$  ( $2 \times 2$ ) на квадратной решетке образуется, например, при адсорбции  $H$  на  $W(100) / 13/$ ,  $N$  на  $W(100) / 14/$ ,  $CO$  на  $Ni(100) / 15/$ ,  $Bi$  на  $Si(100) / 16/$ .

Структура ( $3 \times 1$ ) на треугольной решетке наблюдалась, например, при адсорбции  $O$  на  $Nb(110) / 17/$ . Следует отметить, что поверхность  $Nb(110)$  несколько отличается от решетки из правильных треугольников, рассмотренной выше. Но нетрудно показать, что учет

анизотропии взаимодействия приводит лишь к некоторому смещению дополнительных пятен.

Отметим также способ экспериментального определения из данных по ДМЭ константы взаимодействия  $\epsilon$  для двух рассмотренных типов решеток /16/. В самом деле, зная в относительных единицах интенсивности  $M_1$  и  $M_2$  одного из дополнительных пятен при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , соответственно, можно определить  $\epsilon$  из уравнения /6/

$$1) \quad \epsilon = - \frac{\ln(M_1/M_2)}{\beta_1 - \beta_2} ; \quad 2) \quad 3 \left( \frac{M_1}{M_2} e^{\beta_2 \epsilon} - e^{\beta_1 \epsilon} \right) = 5 \left( \frac{M_1}{M_2} - 1 \right). \quad (4)$$

При получении (4) был использован тот факт, что для структуры  $C(2 \times 2)$  покрытие  $\theta = 1/2$ , а для  $(3 \times 1)$   $\theta = 1/3$ . При этом необходимо для сохранения покрытия постоянным при изменении температуры соответствующим образом менять давление.

Зависимость интенсивности дополнительных пятен от температуры при адсорбции на квадратной решетке, даваемая уравнением (4), хорошо согласуется с экспериментальными данными работы /16/ по измерению температурной зависимости интенсивности пятна ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ) при адсорбции  $B_i$  на  $C$  и (100). Естественно, для высоких температур формулы (4), должны корректироваться с учетом ненормировки сечения рассеяния за счет фактора Дебая-Валлера  $e^{-2W}$  /7/.

Учет второго порядка теории возмущений /7/ ("двукратного рассеяния" /10/) дал возможность понять зависимость интенсивности дифракционных максимумов от энергии рассеивающихся электронов, наблюдавшаяся в многочисленных экспериментах /17/. Согласно /7/, для каждого данного направления, характеризуемого координатами  $(x, y)$ , интенсивность дифракции как функция энергии электро-

нов, кроме обычных максимумов, определяемых условием

$$\rho = \frac{2\sqrt{}}{d} (m^2 + n^2)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

( $\rho$  - импульс рассеивающихся электронов,  $d$  - период решетки,  $m, n$  - целые, интерпретируемые часто с помощью так называемого построения Эвальда [17, 18]) и наблюдающихся и в случае рассеяния чистой поверхностью, имеет дополнительные максимумы при

$$\rho = \frac{2\sqrt{}}{d} [(x+m)^2 + (y+n)^2]^{\frac{1}{2}}. \quad (6)$$

При получении (5) и (6) мы для наглядности ограничились случаем нормального падения электронов. Обобщение на произвольный угол падения тривиально и сводится к замене  $x \rightarrow x - x_0$ ,  $y \rightarrow y - y_0$ .

Возникновение при воздействии газов на чистую поверхность металлов дополнительных максимумов у интенсивности дифракции как функции энергии рассеивающихся электронов - экспериментально известный факт, установленный еще Руппом [17, 19, 20]. Для направления, характеризующегося, например, индексами  $(\frac{1}{2}, 0)$  из (6) получим, что дополнительные максимумы возникают при

$$\rho = \frac{2\sqrt{}}{d} [(m + \frac{1}{2})^2 + n^2]^{\frac{1}{2}}.$$

Этим можно объяснить наблюдавшееся в экспериментах Руппа появление добавочных максимумов полуцелого порядка. Поскольку мы рассматриваем рассеяние на квадратной решетке, а в работах [17, 19, 20] исследовалась дифракция на плоскости (111), то в данном случае, конечно, можно говорить только о качественном согласии с экспериментом.



Из (6) видно также, что дифференциальное сечение рассеяния как функция  $\chi$  и  $\psi$  обращается в бесконечность на окружностях

$$(\chi + m)^2 + (\psi + n)^2 = \left(\frac{\rho d}{2\pi}\right)^2 \quad (7)$$

радиуса  $\frac{\rho d}{2\pi}$  с центрами в точках брэгговских максимумов  $(-m, -n)$ . При этом, если  $\rho d > \pi$ , то окружности могут пересекаться. Тогда в точках пересечения интенсивность дифракции будет особенно велика, и эти точки естественно отождествить с пятнами на дифракционной картине. Изменение энергии рассеивающихся электронов эквивалентное изменению радиуса окружностей (7) вызывает изменение числа таких пятен и их местоположения. Влияние энергии электронов на вид дифракционной картины наблюдалось, например, в работе /21/. Так как тип поверхностной структуры, очевидно, не зависит от энергии электронов, то такое изменение дифракционных картин не является следствием изменения поверхностной структуры. Полученное противоречие с правилом (3) /11, 12/ указывает на ограниченную применимость последнего. Это, однако, не должно служить поводом для пессимизма, поскольку большинство экспериментов с медленными электронами, обзор которых содержится, например, в /12/, укладывается в рамки этого полезного правила.

В заключение отметим, что характерная для дифракции медленных электронов картина создается лишь упруго рассеивающимися электронами. Эффекты же, связанные с поверхностными плазмонами, дают лишь равномерный фон по всей дифракционной картине /8/.

Таким образом, предложенная в работах /5-8/ теория дифракции медленных электронов на однородной поверхности, основанная на квантово-статистической модели адсорбции, позволяет объяснить ряд наиболее существенных аспектов данной проблемы и будет, мы думаем,

первым шагом на пути к построению вполне "рабочей" теории, объясняющей все многообразие явлений, наблюдающихся в экспериментах по дифракции медленных электронов при наличии адсорбции.

#### Литература

1. C.Davisson, L.H.Germer. *Phys.Rev.*, 30, 705, 1927.
2. A.V.MacRae. *Science*, 139, 379, 1963.
3. C.E.Carrol. *Surface Sci.*, 32, 119, 1972.
4. C.V.Duke, A.Liebson. *Phys.Rev.*, B9, 1126, 1150, 1974.
5. А.Е.Мозольков, В.К.Федянин. *ДАН СССР*, 219, 393, 1974.
6. А.Е.Мозольков, В.К.Федянин. *Сообщения ОИЯИ Р17- 9530*, Дубна, 1975.
7. А.Е.Мозольков, В.К.Федянин. *Сообщение ОИЯИ Р17- 9531*, Дубна, 1975.
8. А.Е.Мозольков, В.К.Федянин. *Сообщение ОИЯИ Р17- 9532*, Дубна, 1975.
9. В.К.Федянин. *Кинетика и катализ*, т.10, 1391, 1969.
10. J.L.Veeby. *J.Phys.*, C1, 82, 1968.
11. R.L.Park, H.H.Madden, Jr., *Surface Sci.*, 11, 188, 1968.
12. G.A.Somorjai, H.H.Farrel. *Adv.Chem.Phys.*, 20, 215, 1971.
13. P.J.Estrup, J.Anderson. *J.Chem.Phys.*, 45, 2254, 1966.
14. P.J.Estrup, J.Anderson, *J.Chem.Phys.*, 46, 567, 1967.
15. M.Onchi, H.E.Farkworth. *Surface Sci.*, 11, 203, 1968.
16. F.Delamare, G.E.Rhead. *Surface Sci.*, 35, 172, 1973.
17. Г.Марк, Р.Вирль. *Дифракция электронов*, ГТТИ, 1933.
18. Ч.Киттель. *Введение в физику твердого тела*, М., Физматгиз, 1965.
19. E.Rupp, *Z.Electrochem.*, 35, 586, 1929.
20. E.Rupp, *J.Phys.*, 5, 453, 1930.
21. T.W.Naas, A.G.Jackson, M.P.Hooker. *J.Chem.Phys.*, 46, 3025, 1967.

Рукопись поступила в издательский отдел  
5 апреля 1976 года.