

УДК 538.971

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОТЯЖЕННЫХ ТОНКИХ СТРУКТУР СПЕКТРОВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ЭЛЕКТРОНОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ АТОМНЫХ ПАРНЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ В ОКСИДНЫХ ПЛЕНКАХ НИКЕЛЯ**

© 2009 Д.Е. Гай\*, О.Р. Бакиева, А.Н. Деев, Ф.З. Гильмутдинов

*Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск**Статья поступила 20 июля 2008 г.*

Получены спектры протяженных тонких структур энергетических потерь электронов (EELFS) с поверхностей чистого никеля ( $M_{2,3}$  EELFS) стехиометрической оксидной пленки NiO ( $M_{2,3}$  EELFS-спектры никеля и  $K$  EELFS-спектры кислорода) и "негомогенной" оксидной пленки на поверхности никеля Ni—O ( $M_{2,3}$  EELFS-спектры никеля и  $K$  EELFS-спектры кислорода). С учетом мультипольности процесса возбуждения внутренних уровней атомов электронным ударом проведены расчеты амплитуд и интенсивностей процессов электронных переходов для соответствующих внутренних уровней атомов. По результатам расчетов из экспериментальных EELFS спектров выделены соответствующие нормированные осциллирующие части. Хорошее соответствие экспериментальных данных и теоретических расчетов (на тестовых объектах Ni и NiO) показало, что использованные теоретические подходы и результаты расчетов для описания EELFS-спектров являются хорошим приближением. Используя результаты проведенных расчетов и параметры упругого рассеяния вторичного электрона (данные FEEF-8), методами регуляризации по Тихонову получены атомные парные корреляционные функции из экспериментальных нормированных осциллирующих частей EELFS-спектров.

**Ключевые слова:** электронная спектроскопия, спектры энергетических потерь электронов, атомная парная корреляционная функция.

**ВВЕДЕНИЕ**

Анализ микроскопических характеристик вещества, таких как его химический состав, атомная и электронная структуры, необходим для понимания физической природы формирования его микроскопических характеристик. Одной из наиболее сложных задач по определению параметров микроскопического состояния является задача анализа параметров атомной и электронной структуры и химического состава тонких (~10 нм) пленок, сформированных на поверхности массивных образцов. В частности, эта проблема касается тонких оксидных пленок на поверхности  $3d$ -металлов. При этом макроскопические характеристики (электрофизические, фотоэлектрические, физико-химические свойства) могут быть уникальными.

На сегодняшний день проблема определения химического состава и электронной структуры поверхностных слоев твердых тел, в частности тонких пленок, успешно решается методами рентгеноэлектронной, ультрафиолетовой электронной спектроскопий и методами вторично-ионной масс-спектрометрии. Задача определения атомной структуры поверхностных слоев более сложная, особенно если исследуемые объекты являются негомогенными или неупорядоченными. Одним из методов анализа атомной структуры поверхности является метод протяженных тонких структур спектров энергетических потерь электронов (EELFS — Electron Ener-

---

\* E-mail: lasas@fti.udm.ru

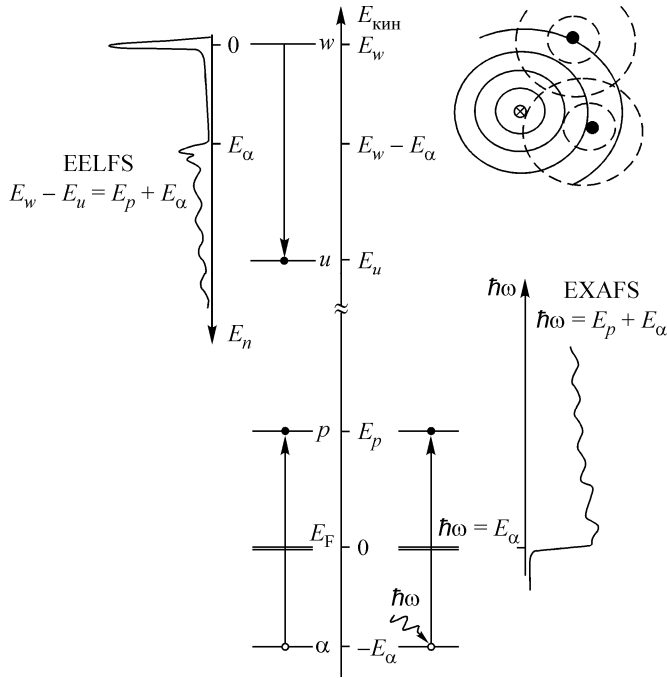


Рис. 1. Схема переходов, формирующих EELFS структуру

gy Loss Fine Structure). EELFS-структуры представляют собой осцилляции (периодом порядка 10 эВ и протяженностью в несколько сотен электрон-вольт), расположенные с низкоэнергетической стороны от краев характеристических потерь, связанных с возбуждением внутренних уровней атомов. По своей природе EELFS-спектры относятся к XAFS-подобным (XAFS — X-ray Absorption Fine Structure) спектроскопическим явлениям и формируются в результате модуляции интенсивности перехода процессами когерентного рассеяния вторичного электрона на локальном атомном окружении ионизированного атома (рис. 1). Однако особенности формиро-

вания EELFS-спектра процессом возбуждения внутреннего уровня атома вещества электронным ударом приводит к дополнительным сложностям в теоретическом описании процесса и численных расчетах EELFS-структур по сравнению с XAFS-спектрами в совокупности с особенностями экспериментального получения EELFS-спектров. В настоящей работе методом EELFS-спектроскопии проводятся исследования локальной атомной структуры поверхностных слоев (~1—5 нм) оксидных пленок, сформированных на поверхности никеля.

Таким образом, целью настоящей работы являлось:

- получение экспериментальных  $M_{2,3}$  EELFS-спектров никеля и  $K$  EELFS-спектров кислорода и соответствующих нормированных осциллирующих частей;
- проведение теоретического описания EELFS-спектров и расчетов EELFS-структур с учетом мультипольности процесса возбуждения внутреннего уровня атома электронным ударом;
- анализ параметров локальной атомной структуры исследуемых образцов.

### ТЕОРИЯ EELFS-ПРОЦЕССА

В приближении однократного рассеяния вторичного электрона на локальном атомном окружении возбуждаемого атома интенсивность потери энергии падающего электрона можно представить в виде:

$$dJ^{(0)}(E_u) = dJ_{at}^{(0)}(E_u) \left[ 1 + \operatorname{Re} \left( \sum_l \mu_l (-1)^l \exp(i2\delta_l^0) W(p^2, T) \chi(p, R_{0j}) \right) \right], \quad (1)$$

где множитель  $\exp(i2\delta_l^0)$  определяет упругое рассеяние на 0-м (возбуждаемом) атоме;  $\delta_l^0$  — парциальный фазовый сдвиг рассеяния вторичного электрона на потенциале возбуждаемого атома. Интерференционное слагаемое определяется выражением:

$$\chi(p, R_j) = f_j(-\hat{\mathbf{p}}_j, \mathbf{p}_j) \frac{\exp(ip^+ 2R_{0j})}{ipR_{0j}^2}, \quad (2)$$

где  $R_{0j}$  — межатомное расстояние между возбуждаемым (0-м) и соседним ( $j$ -м) атомами,  $f_j(-\hat{\mathbf{p}}_j, \mathbf{p}_j)$  — амплитуда обратного рассеяния вторичного электрона (величина импульса которого  $|\mathbf{p}| = |\mathbf{p}_j|$ ) на угол  $\mathbf{p}, \hat{\mathbf{p}}_j$  на соседнем  $j$ -м атоме ( $\mathbf{p}_j = |\mathbf{p}| \hat{R}_j$ ). Под  $p^+$  будем понимать

$p^{2+} = (p + i\gamma)^2 \cong p^2 + 2i\text{Im}\Sigma$ , где  $\gamma \cong \text{Im}\Sigma/p$  — обратная длина свободного пробега электрона энергии  $E_p$  ( $E_p$  — кинетическая энергия вторичного электрона).

Интенсивность атомного процесса в выражении (1) имеет вид:

$$dJ_{at}^{(0)}(E_u) = 64\pi^5 a_0^2 dE_u \frac{1}{2\pi} j(E_w) 2n_\alpha \frac{pu}{w} \langle T_\alpha^*(\mathbf{p}, \mathbf{\kappa}) T_\alpha(\mathbf{p}, \mathbf{\kappa}) \rangle, \quad (3)$$

где  $j(E_w)$  — плотность потока падающих электронов на атом вещества. Закон сохранения энергии определяет:  $E_w - E_u = E_p + E_\alpha$ , где  $E_\alpha$  — энергия связи внутреннего уровня;  $E_p$  — кинетическая энергия вторичного электрона;  $E_w$  — кинетическая энергия падающего электрона;  $E_u$  — кинетическая энергия регистрируемого электрона.

Мультипольность процесса ионизации внутреннего уровня атома электронным ударом в выражении (1) отражена в  $\mu_l$  — коэффициентах разложения угловой корреляционной функции:

$$\mu_\alpha(\mathbf{p}, \hat{\mathbf{p}}_j) = \frac{\langle T_\alpha^*(\mathbf{p}, \mathbf{\kappa}) T_\alpha(\mathbf{p}_j, \mathbf{\kappa}) \rangle}{\langle T_\alpha^*(\mathbf{p}, \mathbf{\kappa}) T_\alpha(\mathbf{p}, \mathbf{\kappa}) \rangle} = \sum_l \mu_l^\alpha P_l(\cos \mathbf{p}, \hat{\mathbf{p}}_j). \quad (4)$$

В выражениях (3) и (4)  $\langle \dots \rangle$  подразумевает усреднение по всем направлениям импульсов электронов непрерывного спектра.

Матричные элементы  $T_\alpha(\mathbf{p}, \mathbf{\kappa})$  и  $T_\alpha(\mathbf{p}_j, \mathbf{\kappa})$  определяют амплитуды рождения вторичного электрона с импульсами  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{p}_j = p\hat{\mathbf{R}}_j$  соответственно, где  $\mathbf{\kappa} = \mathbf{w} - \mathbf{u}$  — переданный импульс. В приближении ортогонализированных плоских волн для волновой функции вторичного электрона амплитуда процесса определяется выражением:

$$T_\alpha(\mathbf{p}, \mathbf{\kappa}) \cong 4\pi \left( \frac{1}{\kappa^2} - \frac{1}{w^2} \right) [\langle p | \exp(i\mathbf{\kappa}\mathbf{r}) | \alpha \rangle - \sum_{|\alpha'\rangle} \langle p | \alpha' \rangle \langle \alpha' | \exp(i\mathbf{\kappa}\mathbf{r}) | \alpha \rangle], \quad (5)$$

где подразумевается суммирование по  $|\alpha'\rangle$  — всем электронным состояниям внутренних уровней атома, под волновой функцией  $\langle p |$  здесь и далее будем понимать плоскую волну.

В настоящей работе расчеты амплитуд и интенсивностей электронных переходов (выражения (3)—(5)) проведены численно на базе атомных волновых функций, рассчитанных из первых принципов с учетом ортогонализации ко всем волновым функциям электронов внутренних уровней [ 1, 2 ].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

**Предварительная аттестация образцов (РФЭС данные).** В данной работе проводилось исследование тонкой ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ) оксидной пленки, которая была получена путем динамического окисления пропана в присутствии никеля [ 3 ]; далее этот объект мы будем называть неомогенной оксидной пленкой. Под неомогенностью понимается отклонение характеристик химического состава и локальной атомной структуры в наноразмерных объемах от биномиального распределения (по сравнению с его средним значением по образцу). В качестве тестовых объектов использовались поликристаллический никель и тонкая ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ) пленка стехиометрического оксида на поверхности никеля (NiO). Образцы получены и любезно предоставлены лабораторией проф. В.И. Бухтиярова (Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск).

Известно, что катализаторы на основе никеля, в частности полученные неомогенные оксидные пленки, проявляют высокую активность в реакции селективного окисления углеводов [ 4, 5 ]. При этом на рассматриваемом объекте наблюдаются автоколебательные изменения скорости химических реакций [ 6, 7 ], что может свидетельствовать о том, что в системе возможны, как минимум, два метастабильных состояния, соответствующих одним и тем же параметрам (температура, давление и состав реагентов) со скачкообразным переходом между ними [ 3, 8, 9 ].

Анализ химического состава исследуемых образцов проводился методами рентгеноэлектронной спектроскопии (возбуждение  $\text{MgK}_\alpha$ ) как в Институте катализа СО РАН (*in situ* в процессе их получения), так и в ФТИ УрО РАН (возбуждение  $\text{MgK}_\alpha$ ), при этом различия в результатах не обнаруживаются.

Исследование химического состава неомогенной оксидной пленки (выполненное в ФТИ УрО РАН) показало, что при воздействии ионами аргона с энергией 0,7 кэВ в течение непродолжительного времени (1—2 мин) нарушается исходное состояние поверхностного слоя на глубине анализа (20—30 Å). Также исследование методами Оже-электронной спектроскопии при возбуждении как падающим электронным пучком (характеристики), так и рентгеновским излучением, показало, что при воздействии электронного пучка неомогенная пленка в течение короткого времени (десятки секунд) воздействия переходит в состояние, отличное от исходного [13]. При этом результаты РФЭС исследований неомогенной оксидной пленки существенно отличаются от РФЭС-данных стехиометрической оксидной пленки NiO как по форме спектров, так и по энергетическому положению основных пиков.

### EELFS ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе нами были получены  $M_{2,3}$  EELFS-спектры с чистого (не хуже, чем 99,99 %) поликристаллического никеля (в "интегральном" (ВВМ) и "дифференциальном" (синхронного детектирования) режимах). А также  $M_{2,3}$  EELFS-спектры никеля и  $K$  EELFS-спектры кислорода (в "дифференциальном" режиме) с тонкой стехиометрической оксидной пленки на поверхности никеля и неомогенной оксидной пленки. Экспериментальные спектры получены на Оже-электронном микронзонде JAMP-10S при вакууме не хуже, чем  $10^{-7}$  Па, в режиме экспериментальной геометрии обратного рассеяния от поверхности образца. Все спектры получены с шагом в 1 эВ, при соотношении  $\Delta E/E$  не хуже, чем 0,3 %. Регистрация экспериментальных данных в "дифференциальном" режиме проводилась при амплитуде модуляции 10 В. Накопление статистики спектров проводилось до тех пор, пока соотношение интенсивности шума к полезному сигналу (интенсивности EELFS-осцилляций) было не ниже 10 %. Выделение EELFS-сигнала из спектров энергетических потерь электронов проводилось путем интерполяции интенсивности "фоновой" составляющей (интенсивности вкладов многократно неупруго рассеянных электронов) экспоненциальной функцией.  $M_{2,3}$  EELFS-спектры никеля получены при энергии падающих электронов 1500 эВ, а  $K$  EELFS-спектры кислорода — при энергии падающих электронов 2000 эВ, что обеспечивает глубину анализируемого слоя поверхности образцов  $\sim 30$  Å.

### ПАРАМЕТРЫ ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ

Для анализа параметров локальной атомной структуры из экспериментальных EELFS-данных прежде всего необходимо провести так называемую предварительную обработку экспериментальных спектров. Задача предварительной обработки экспериментальных спектров сводится к выделению нормированной осциллирующей части (интерференционного слагаемого в выражении (1)). В настоящей работе для выделения нормированных осциллирующих частей из экспериментальных EELFS-спектров, полученных в "дифференциальном" режиме (после численного интегрирования), мы использовали экспоненциальную функцию — для аппроксимации неосциллирующих частей спектров. Для нормирования на интенсивность атомного процесса нами использованы результаты проведенных аналитических расчетов. Второй проблемой предварительной обработки экспериментальных EELFS-данных является задача перевода полученных нормированных осциллирующих частей из шкалы энергий электронных потерь (где энергия вторичного электрона  $E_p = E_w - E_u - E_\alpha$  — из закона сохранения энергий) в шкалу волновых чисел вторичного электрона.

В приближении газа свободных электронов собственно энергетическую часть можно представить в виде [10, 11]:

$$\Sigma(E_p, E_{p'}) = -\frac{i\omega_{pl}}{a_0 2p'} \ln\left(\frac{p+p'}{p-p'}\right), \quad p = \sqrt{2(E_p - \omega_{pl})}, \quad (6)$$

где  $\omega_{pl}$  — энергия плазмона,  $E_p = E_w - E_u - E_\alpha$  определяется законом сохранения энергии, а  $E_{p'} = p'^2/2$ .

В резонансном приближении, когда  $E_p = E_{p'}$ , выражение (6) принимает вид:

$$\sum (E_p, E_{p'}) \xrightarrow{E_p = E_{p'}} -\sum_{pl} \sqrt{\frac{\omega_{pl}}{E_p}} \left( 1 + \frac{2i}{\pi} \ln \left[ \sqrt{\frac{E_p}{\omega_{pl}}} + \sqrt{\frac{E_p}{\omega_{pl}} - 1} \right] \right), \quad \sum_{pl} = \frac{\pi}{2\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\omega_{pl}}{a_0^2}}. \quad (7)$$

Тогда мнимая часть  $\text{Im}\Sigma$  определяет затухание конечного состояния в форме выражения  $p^{+2} = (p + i\gamma)^2 \cong p^2 + 2\text{Im}\Sigma$ , а закон дисперсии вторичного электрона определяется законом сохранения энергии и действительной частью  $\text{Re}\Sigma$  в виде  $p^2 = w^2 - u^2 - 2E_\alpha + 2\text{Re}\Sigma$ .

В настоящей работе при переводе нормированных осциллирующих частей EELFS-спектров использовался закон дисперсии вторичного электрона [10], определяемый выражением:

$$p^2 = w^2 - u^2 - 2E_\alpha + 2\text{Re}\Sigma + E_{\text{MT}}, \quad (8)$$

при этом в выражении (8) энергия и плазменная частота ( $\Sigma_{pl}$ ,  $\omega_{pl}$ ) и МТ-ноль ( $E_{\text{MT}}$ ) являлись подгоночными параметрами, определяемыми из соответствия тестовых экспериментальных и расчетных данных. При переводе энергии вторичного электрона из его кинетической энергии (которая определяется законом сохранения энергии) в пространство волновых чисел в выражении (7) использовались следующие параметры (для никеля в металлическом состоянии:  $E_{\text{MT}} = 0$  эВ,  $\omega_{pl} = 5$  эВ,  $\Sigma_{pl} = 7$  эВ; для стехиометрического оксида М-край никеля:  $E_{\text{MT}} = 5$  эВ,  $\omega_{pl} = 10$  эВ,  $\Sigma_{pl} = 15$  эВ, для К-края кислорода в стехиометрическом оксиде  $E_{\text{MT}} = 7$  эВ,  $\omega_{pl} = 10$  эВ,  $\Sigma_{pl} = 15$  эВ). Напомним, что характерная энергия плазменных потерь в твердых телах составляет порядка  $1 \text{ Ry} = 13,6$  эВ, тогда  $\Sigma_{pl}$  соответствует энергии  $\sim 1,2 \text{ Ry}$  ( $\sim 15$  эВ). Таким образом, используемые нами подгоночные параметры существенно не различаются с параметрами, которые дает модель свободных электронов.

Сравнение нормированной осциллирующей части  $M_{2,3}$  EELFS-спектра никеля с расчетными результатами в мультипольном и дипольном приближении приведено на рис. 2, а. Нормированные осциллирующие части  $M_{2,3}$  EELFS-спектров никеля были выделены из экспериментальных спектров, полученных в "дифференциальном" режиме. Выделение нормированных осциллирующих частей из EELFS-спектра сводилось к интегрированию (численным методом) полученного EELFS-сигнала; неосциллирующая часть спектров вычиталась (путем аппроксимации экспериментального сигнала экспоненциальной функцией), а нормировка проводилась на расчетную интенсивность атомного процесса. Расчет EELFS-структуры был проведен по формулам (1) и (2), где мы использовали кристаллографические параметры атомной структуры, параметры атомного рассеяния вторичного электрона, рассчитанные программным пакетом FEFF-8 [12], а учет мультипольности EELFS-процесса свелся к введению эффективных амплитуд и фаз рассеяния.

Спектры энергетических потерь электронов ( $M_{2,3}$  EELFS-спектр никеля и К EELFS-спектр кислорода) со стехиометрической оксидной пленки (NiO) и негомогенной оксидной пленки на поверхности никеля (Ni—O) были получены в "дифференциальном" режиме при тех же экспериментальных условиях, как и спектры чистого никеля. Выделение нормированных осциллирующих частей спектров проводилось с нормировкой на расчетные интенсивности соответствующих атомных процессов. На рис. 3, а и 4, а представлено сравнение нормированных осциллирующих частей  $M_{2,3}$  EELFS-спектра никеля и К EELFS-спектра кислорода с расчетными результатами.

Хорошее соответствие экспериментальных и расчетных результатов как по интенсивности, так и по положению основных особенностей (см. рис. 2, а и 3, а) позволяет нам использовать предложенный подход и результаты расчетов для получения параметров локальной атомной структуры из экспериментальных EELFS-данных.

На рис. 2, б представлена атомная парная корреляционная функция, полученная из экспериментального  $M_{2,3}$  EELFS спектра чистого никеля (параметр регуляризации 5 %, число итераций — 3), в сравнении с "кристаллографической" атомной парной корреляционной функцией. Численные значения параметров локального атомного окружения приведены в табл. 1. Для двухкомпонентной системы никель—кислород решалась система двух (для  $M_{2,3}$  EELFS-осцилляций никеля и К EELFS-осцилляций кислорода) интегральных уравнений вида:

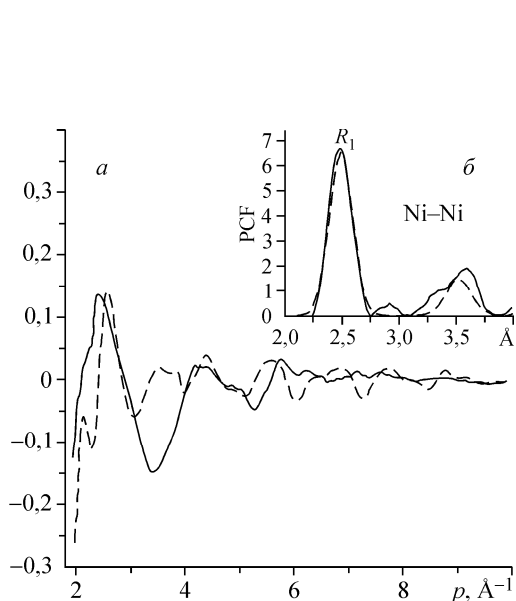


Рис. 2. Сравнение нормированной осциллирующей части, выделенной из экспериментального *M* EELFS-спектра никеля (сплошная линия), с рассчитанной в мультипольном приближении (штриховая линия) — *a*, соответствующие парные корреляционные функции — *б*

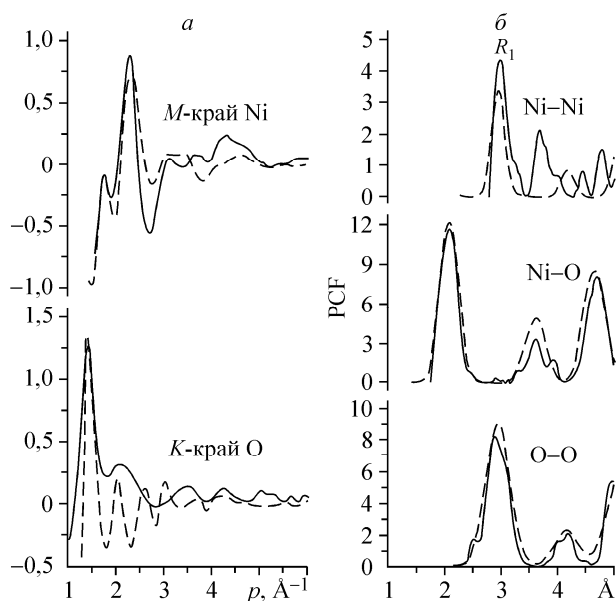
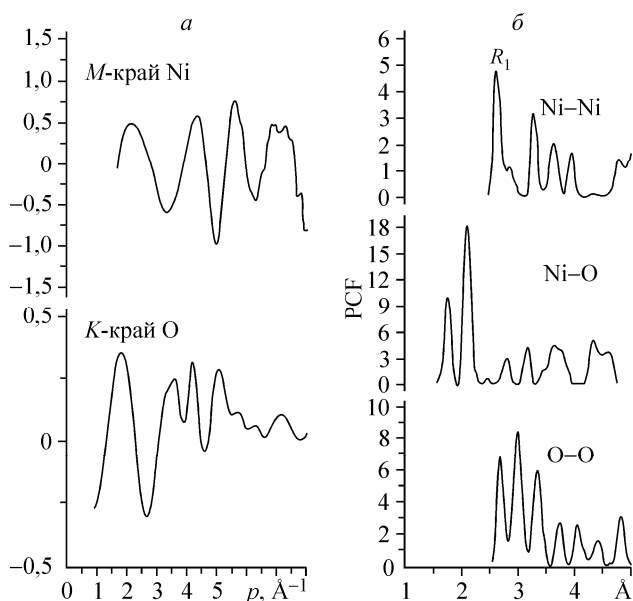


Рис. 3. Сравнение нормированной осциллирующей части выделенной из экспериментальных *M* EELFS-спектра никеля и *K* EELFS-спектра кислорода, полученных с поверхности стехиометрического оксида NiO (сплошная линия), с нормированной осциллирующей частью, рассчитанной в мультипольном приближении (штриховая линия) — *a*, соответствующие парные корреляционные функции — *б*

$$\frac{dJ^{(0)}(E_u) - dJ_{at}^{(0)}(E_u)}{dJ_{at}^{(0)}(E_u)} = 4\pi\rho_0 \sum_n \int dr g_{0n}(r) |\mu^\alpha| |f_n(p)| \frac{\exp(-2r\gamma) \sin(2rp + \theta_n + 2\delta^0)}{p}, \quad (9)$$

где ядро интегрального оператора определяется выражением (1);  $n$  — химическая сортность атомов локального атомного окружения возбуждаемого 0-го атома;  $\rho_0$  — атомная плотность вещества.

$$\sum_l \mu_l^\alpha (-1)^l \exp(i2\delta_l^0) = |\mu^\alpha| \exp(i2\delta^0) \quad \text{и} \quad f_n(-\mathbf{p}, \mathbf{p}) = |f_n(p)| \exp(i\theta_n). \quad (10)$$



Результаты расчетов и соответствующие кристаллографические парные корреляционные функции приведены на рис. 3, б. Численные значения параметров локальной атомной структуры приведены в табл. 2.

Полученные результаты показывают хорошее соответствие между экспериментальными и кристаллографическими атомными парными корреляционными функциями (ПКФ) для пар атомов Ni—Ni, для поли-

Рис. 4. Нормированные осциллирующие части, выделенные из экспериментальных *M* EELFS-спектра никеля и *K* EELFS-спектра кислорода, полученных с поверхности тонкой неомогенной пленки Ni—O — *a*, соответствующие парные корреляционные функции — *б*

Т а б л и ц а 1

Параметры локальной атомной структуры (длина химической связи  $R_1$ , координационное число  $N_1$  и параметры среднеквадратичного отклонения атомов  $\frac{1}{3}\langle\Delta R_1^2\rangle$ ,) поликристаллической никелевой фольги для первой координационной сферы

Связь	$R_1, \text{Å}$	$N_1$	$\frac{1}{3}\langle\Delta R_1^2\rangle, \text{Å}^2$	Данные
Ni—Ni	2,5	12	0,1	Экспериментальные
	2,4916	12,00	0,10	Кристаллографические

Т а б л и ц а 2

Параметры локальной атомной структуры стехиометрической оксидной пленки для первой координационной сферы

Связь	$R_1, \text{Å}$	$N_1$	$\frac{1}{3}\langle\Delta R_1^2\rangle, \text{Å}^2$	Данные
Ni—Ni	3	6,7	0,2	Экспериментальные
	2,9510	6,00	0,15	Кристаллографические
Ni—O	2,1	11,4	0,2	Экспериментальные
	2,0865	12,00	0,20	Кристаллографические
O—O	2,9	19,8	0,3	Экспериментальные
	2,9605	24,00	0,28	Кристаллографические

кристаллического никеля (см. табл. 1) и для пар атомов Ni—O и O—O для стехиометрического оксида (см. табл. 2). При этом атомная ПКФ, полученная из экспериментальных  $M$  EELFS-данных, имеет некоторые отличия от кристаллографической атомной ПКФ для пар атомов Ni—Ni (см. табл. 2). Это легко объяснить тем, что, во-первых, экспериментальные данные сильно ограничены по протяженности (всего 300—400 эВ), а во-вторых, на этом интервале основной вклад вносит амплитуда обратного рассеяния кислорода (поскольку амплитуда обратного рассеяния для никеля менее интенсивна). Лучшее соответствие экспериментальной и "модельной" атомной ПКФ для пар атомов Ni—O следует из того, что при решении данной задачи использовались данные как по  $M$  EELFS-данным никеля, так и по  $K$  EELFS-данным кислорода совместно.

Исходя из результатов, представленных в табл. 1 и 2, можно сказать, что предварительная обработка и процедура получения атомных парных корреляционных функций для тонких поверхностных слоев никеля позволяют получать экспериментальные результаты, хорошо согласующиеся с известными кристаллографическими данными.

При решении обратной задачи по экспериментальным данным, полученным с поверхности неомогенной оксидной пленки, использовались то же количество итераций и те же параметры регуляризации, что и для тестовых объектов (поликристаллической никелевой фольги и стехиометрической оксидной пленки). Полученные результаты представлены на рис. 4. Результаты, полученные из экспериментальных данных для неомогенной пленки Ni—O, показывают уменьшение межатомных расстояний и резкое уменьшение координационных чисел (табл. 3) по сравнению с величинами, полученными для стехиометрического оксида (см. табл. 2). Поскольку атомная ПКФ (полученная на стехиометрической оксидной пленке NiO) для пар атомов Ni—O показывает наилучшее соответствие с кристаллографическими данными, то при исследовании тонкой неомогенной пленки мы также будем основываться на результатах атомной ПКФ для пар атомов Ni—O. Можно отметить, что пик  $R_1$  (см. рис. 4, б) совпадает с положением первой координационной сферы оксида никеля, имеющего структуру типа NaCl с параметром решетки  $a = 3,567$  ( $R_1 = 1,75$  для исследуемой пленки и  $R_1 = 1,78$  для NiO со структурой типа NaCl), при

Т а б л и ц а 3

Параметры локальной атомной структуры (длина химической связи  $R_1$ , координационное число  $N_1$  и параметры среднеквадратичного отклонения атомов  $\frac{1}{3}\langle\Delta R_1^2\rangle$ ) тонкой негомогенной оксидной пленки на поверхности никеля для первой координационной сферы, полученные из экспериментальных EELFS данных

Связь	$R_1, \text{Å}$	$N_1$	$\frac{1}{3}\langle\Delta R_1^2\rangle, \text{Å}^2$
Ni—Ni	2,6	3,9	0,1
Ni—O	1,8	4,6	0,1
O—O	2,7	4,1	0,1

этом пик  $R_2$  по положению совпадает с положением первой координационной сферы для стехиометрического оксида NiO ( $R_2 = 2,1$  для исследуемой пленки и  $R_1 = 2,1$  для стехиометрического оксида).

Из полученных результатов следует, что локальная атомная структура сверхтонкой негомогенной оксидной пленки может быть интерпретирована либо как суперпозиция не менее чем двух структурных типов монооксида NiO со структурами типа NaCl и  $C2/m$ , либо гидроксида никеля с искаженной структурой и монооксида типа  $C2/m$ . Более точные данные о параметрах атомной структуры исследуемого объекта могут быть получены с привлечением кристаллохимических расчетов.

Работа выполнена при поддержке проекта "Химический состав и локальная атомная структура сверхтонких поверхностных слоев 3d-металлов и их соединений по данным электронной и рентгеноэлектронной спектроскопии" в рамках программы Президиума РАН "Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов".

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clementi E., Roothaan C.C.J., Yoshimine M. // Phys Rev. – 1962. – **127**, № 5. – P. 1618 – 1620.
2. Clementi E., Roetti C. // At. Data Nucl. Data Tables. – 1974. – **14**. – P. 11760.
3. Bukhtiyarov V.I., Prosvirin I.P., Tikhomirov E.P. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. – 2003. – **79**, N 1. – P. 181 – 188.
4. Беляев В.Д., Слинко М.М., Тимошенко В.И., Слинко М.Г. // Кинетика и катализ. – 1973. – **14**, № 3. – С. 810.
5. Spicer Yu.K., Lindau W. et al. // Surf. Sci. – 1976. – **57**. – P. 157 – 183.
6. Gladky A.Yu., Ermolaev V.K., Parmon V.N. // Catal. Lett. – 2001. – **77**. – P. 103.
7. Gladky A.Yu., Ermolaev V.K., Parmon V.N. // React. Kinet. Catal. Lett. – 1999. – **67**. – P. 183.
8. Dell R.M., Stone F.S., Tiley P.F. // Trans. Far. Soc. – 1953. – **49**. – P. 195 – 214.
9. Kaichev V.V., Bukhtiyarov V.I., Hävecker M. et al. // Kinetics and Catalysis. – 2003. – **44**, N 3. – P. 432 – 440.
10. Гай Д.Е., Гребенников В.И., Сурнин Д.В., Желтышева О.Р. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2003. – № 11. – С. 81 – 84.
11. Гай Д.Е., Рац Ю.В., Гребенников В.И. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 6. – С. 1267 – 1275.
12. Rehr J.J., Albers R.C. // Rev. Mod. Phys. – 2000. – **72**, N 3. – P. 621 – 654.
13. Бакиева О.Р. Дис. ... канд. физ.-мат. наук "Определение атомных парных корреляционных функций оксидных пленок никеля методом протяженных тонких структур спектров энергетических потерь электронов". – Ижевск: Физ.-техн. ин-т, 2008 г.