

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ, ИНДУЦИРОВАННЫХ ПОТЕНЦИАЛОМ ИЗОБРАЖЕНИЯ, W(100) И PbS(100) МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

© В.Н.Петров, С.А.Старовойтов, М.С.Галактионов,  
Б.В.Юшенков, Ю.А.Мамаев

Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия  
(Поступила в Редакцию 23 ноября 1995 г.)

Представлены экспериментальные результаты исследования поверхностных состояний, индуцированных потенциалом изображения, методом спектроскопии поляризованных электронов. Измерена асимметрия рассеяния низкоэнергетичных поляризованных электронов на поверхности W(100) и PbS(100). Исследована угловая зависимость энергии таких поверхностных состояний W(100) при малых углах падения. Проведен анализ наблюдаемых особенностей спектров асимметрии рассеяния на поверхности PbS(100). Показано, что особенности в диапазоне  $E_p = (3-5)$  eV обусловлены захватом первичных поляризованных электронов в поверхностные состояния, индуцированные потенциалом изображения, перед порогом появления дифракционных рефлексов в направлениях, перпендикулярных плоскости рассеяния.

Известно, что на процесс взаимодействия электронов низких энергий с кристаллами влияют состояния, локализованные вблизи поверхности. Информация о таких поверхностных состояниях может быть получена методом дифракции медленных электронов (ДМЭ). Установлено [1,2], что учет спинового состояния при взаимодействии электронов с твердым телом может дать дополнительную, а зачастую существенно новую информацию о механизмах рассеяния, характеристиках потенциального барьера на границе твердое тело-вакуум, физико-химических свойствах поверхности.

Если энергия и импульс падающих электронов таковы, что они не могут, с одной стороны, войти в твердое тело из-за высокого коэффициента отражения на поверхности и, с другой стороны, преодолеть электростатическое притяжение, то они оказываются локализованными у поверхности. Такое состояние является квазистационарным, так как волновая функция описывает не только локализованные у поверхности электроны, но также и выходящие электронные пучки. Выход в вакуум возможен за счет дифракции с изменением параллельной компоненты волнового вектора  $k_{||}$  на вектор поверхностной обратной решетки  $g$ . Электроны, локализованные в таких поверхностных состояниях, двигаясь вдоль поверхности, испытывают многократное упругое рассеяние на

атомах кристалла. Спин-орбитальное взаимодействие при этом приводит к повороту спина электронов, причем энергия спин-орбитального взаимодействия будет различной для электронов с противоположными направлениями спинов. Это обуславливает различие в сечениях процессов дифракции с временным захватом в поверхностное состояние для противоположным образом поляризованных первичных электронных пучков. Спиновая зависимость процесса рассеяния приводит к возникновению асимметрии [3]

$$A = (1/P_0)(I^+ - I^-)(I^+ + I^-), \quad (1)$$

где  $I^+(I^-)$  — интенсивности вторичных пучков, рассеянных на фиксированный угол, при изменении направления поляризации первичного пучка.

Такие поверхностные состояния, индуцированные потенциалом изображения (в литературе они часто называются поверхностными резонансами), также экспериментально проявляются в виде чередующихся экстремумов в спектрах интенсивности отражения рассеянного пучка в интервале энергий первичных электронов, близком к порогу появления нового (помимо зеркального) дифракционного пучка [4].

Методом спектроскопии поляризованных электронов нами экспериментально исследована угловая зависимость энергии поверхностных состояний/резонансов, индуцированных потенциалом изображения, для вольфрама (поверхность (100)) в диапазоне малых углов падения и для сульфида свинца (поверхность (100)) при различных углах падения и азимутальных углах, определяющих плоскость рассеяния. Выбор объектов исследования определялся следующими обстоятельствами.

1) Поверхностные состояния  $W(100)$  достаточно хорошо изучены, поэтому сравнение полученных экспериментальных результатов с имеющимися в литературе позволяет провести отработку экспериментальной методики спин-поляризованной спектроскопии таких электронных состояний. В то же время нет экспериментальных данных по угловой зависимости энергии таких состояний в области малых углов падения первичного пучка.

2) В литературе еще мало данных по исследованию поверхностных состояний/резонансов полупроводников. Сульфид свинца  $PbS$  — полупроводник, содержащий элемент ( $Pb$ ) с высоким атомным номером, что должно обуславливать большую величину потенциала спин-орбитального взаимодействия.

$PbS$  кристаллизуется в кубической решетке типа  $NaCl$ , его элементарная ячейка — гранецентрированный куб, постоянная решетки равна  $5.94 \text{ \AA}$ , ширина запрещенной зоны —  $0.41 \text{ eV}$ .

## 1. Эксперимент

Исследования проводились на сверхвысоковакуумной установке  $M-24$  [5], оснащенной источником поляризованных электронов. Работа источника основана на фотоэмиссии поляризованных электронов из полупроводниковых структур типа  $A^{III}B^V$ . Вакуумная часть установки состоит из двух соединенных вместе камер с суммарным

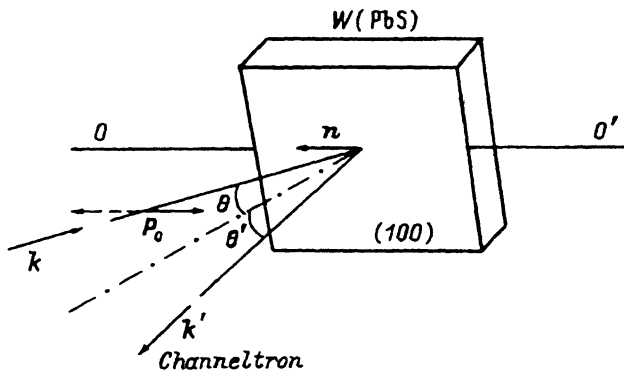


Рис. 1. Схема рассеяния в зеркальной (010)-плоскости.

$P_0$  — вектор поляризации первичного пучка электронов,  $k$  и  $k'$  — волновые векторы падающего и рассеянного пучков соответственно,  $\theta$  и  $\theta'$  — углы падения и выхода электронов относительно нормали к поверхности кристалла,  $n = k \cdot k' / |k \times k'|$  — нормаль к плоскости рассеяния.  $OO'$  — ось вращения образца.

полезным объемом около 40 л. В одной из камер (I) под действием циркулярно-поляризованного света создается пучок поляризованных электронов. Модуляция направления вектора поляризации пучка осуществляется посредством инверсии знака циркулярной поляризации света. Вторая камера (II) используется непосредственно для анализа эффектов, возникающих при взаимодействии поляризованных электронов с поверхностью твердых тел. В камере I осуществляется вся предварительная обработка фотокатодов (в эксперименте использовались двухслойные фотокатоды GaAs [6]). Камеры соединяются коленчатым патрубком, внутри которого размещена электронная оптика, позволяющая транспортировать поляризованные электроны, при этом поляризация пучка становится поперечной.

Откачка установки безмасляная, конечным элементом которой являются два гелиевых насоса с быстротой действия не менее 900 л/с. Давление остаточных газов в рабочих условиях не превышало  $5 \cdot 10^{-11}$  Торр.

В камере II расположен квазисферической четырехсеточный анализатор. Помимо изучения процессов рассеяния поляризованных электронов эта система позволяет исследовать поверхность твердых тел и традиционными методами, такими как ДМЭ и электронная спектроскопия.

Схема рассеяния представлена на рис. 1. Пучок электронов с поперечной поляризацией рассеивается на образце, укрепленном на манипуляторе. Электроны, отраженные от поверхности образца, регистрируются с помощью канального электронного умножителя, угол рассеяния составляет  $154^\circ$ .

Очевидно, что при фиксированном угле рассеяния регистрируемая интенсивность не является интенсивностью зеркального отражения, тем не менее асимметрия, которая представляет собой сложную функцию (см. (1)), не зависит от абсолютного значения интенсивности.

Экспериментально определялась асимметрия, возникающая в результате рассеяния на фиксированный угол при изменении направления поляризации первичного пучка на противоположное. Величина

поляризации в эксперименте составляла  $P_0 = 35 \pm 2\%$ . Падающий пучок был поляризован в поперечном направлении, что необходимо для анализа эффектов, вызванных спин-орбитальным взаимодействием. Поскольку в качестве источника электронов используется фотокатод GaAs, монохроматичность пучка не хуже  $0.15\text{ eV}$ .

Получение атомно-чистой поверхности W(100) проводилось согласно хорошо известной методике, включающей высокотемпературный отжиг в атмосфере кислорода ( $T \approx 1600\text{ K}$ ,  $p(\text{O}_2) \approx (2-3) \cdot 10^{-6}\text{ Torr}$ ) и кратковременные вспышки ( $T \approx 2400\text{ K}$ ) в условиях сверхвысокого вакуума. Для кристалла PbS скол плоскости (100) проводился на воздухе непосредственно перед загрузкой образца в исследовательскую камеру. Очистка осуществлялась путем прогрева в атмосфере кислорода ( $T \approx 800\text{ K}$ ,  $p(\text{O}_2) \approx (2-3) \cdot 10^{-6}\text{ Torr}$ ) в течение 15 h с промежуточными вспышками и окончательным отжигом (1 h) при температуре  $T \approx 850\text{ K}$  в сверхвысоком вакууме. Для чистого образца на оже-спектрах пик кислорода (510 eV) отсутствовал, отношение амплитуды пика углерода C (272 eV) к амплитуде пика свинца Pb (92 eV) или пика серы S (152 eV) составляло менее 1%. ДМЭ-картина поверхности PbS соответствовала чистой нереконструированной поверхности (100) ГПК-кристалла.

## 2. Результаты и обсуждение

1) Поверхностные состояния / резонансы W(100). Экспериментально получены спектры интенсивности и асимметрии рассеяния отраженных от поверхности W(100) электронов в диапазоне энергий первичного поляризованного пучка  $E_p = 0-12\text{ eV}$ . Плоскостью рассеяния являлась зеркальная плоскость (010) кристалла вольфрама, угол падения  $\theta$  составлял от 0 до  $20^\circ$  (рис. 1).

Классическое рассмотрение дифракции электронной волны на двумерной решетке (с учетом преломления на поверхностном барьере) приводит к следующему выражению, определяющему энергетические пороги появления дифракционных рефлексов от поверхности (100) кристалла кубической структуры в (010)-азимутальной плоскости:

$$E_p = 150.4 / (a^2(1 \pm \sin \theta \cos \varphi)^2), \quad (2)$$

где  $a$  — постоянная поверхностной решетки (в ангстремах),  $\theta$  и  $\varphi$  — полярный и азимутальный углы соответственно, энергия выражается в eV.

В соответствии с формулой (2) энергетический порог появления (0 $\bar{1}$ )-рефлекса от (100)-поверхности W уменьшается с увеличением угла падения от значения  $E_p = 15.1\text{ eV}$  при  $\theta = 0^\circ$  до значений  $E_p < 8.4\text{ eV}$  при  $\theta > 20^\circ$  (табличное значение постоянной ОЦК-решетки вольфрама, использованной для расчета порогов,  $a = 3.16\text{ \AA}$ ).

Таким образом, в диапазоне энергий до  $15\text{ eV}$  в спектрах интенсивности  $I(E_p)$  и асимметрии рассеяния  $A(E_p)$  должны проявляться особенности, связанные с захватом электронов в поверхностные состояния перед порогом появления (0 $\bar{1}$ )-дифракционного рефлекса.

На рис. 2,  $a, b$  приведены спектры интенсивности  $I(E_p)$  и асимметрии  $A(E_p)$  рассеяния зеркального упругоотраженного пучка. Как видно

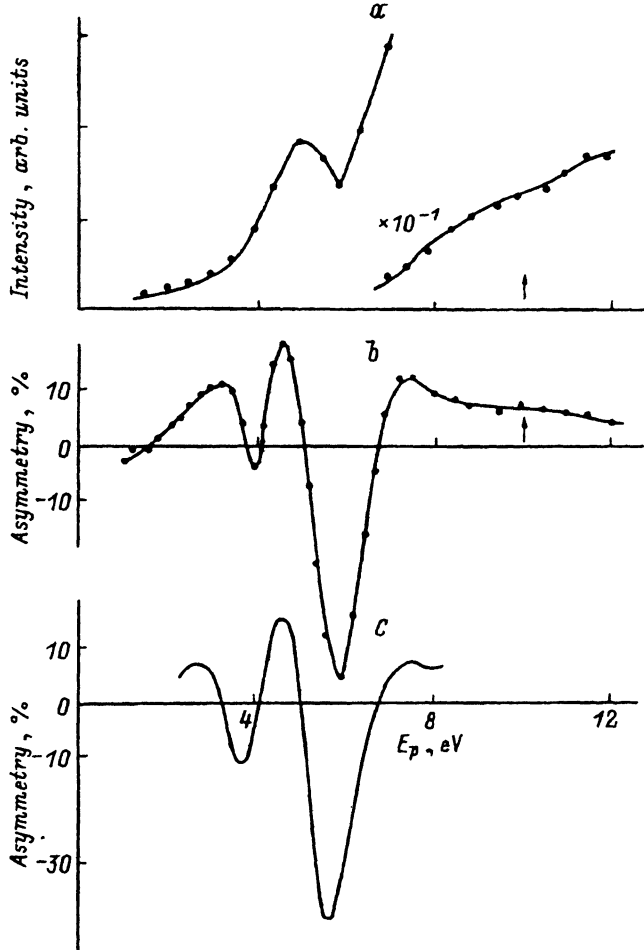


Рис. 2. Интенсивность (а) и асимметрия рассеяния (б) зеркального упругоотраженного пучка поляризованных электронов на поверхности W(100). Угол падения  $\theta = 13^\circ$ , рассеяние в плоскости (010). Стрелками указан порог появления (0 $\bar{1}$ )-рефлекса.

с — расчет асимметрии по данным [1] ( $\theta = 15^\circ$ ).

из рис. 2, а, наблюдается небольшой провал в спектре интенсивности при энергии первичного пучка  $E_p \approx 6$  eV. Это связано с перераспределением интенсивности отраженной электронной волны перед появлением нового канала рассеяния. Спектр асимметрии характеризуется более сложной структурой с чередованием узких экстремумов противоположного знака, причем величина асимметрии достигает значения  $\approx 40\%$  при  $E_p = 5.8$  eV.

Для сравнения полученных результатов с имеющимися в литературе данными на рис. 2, с представлен график асимметрии, полученной нами расчетом на основании результатов работы [1], в которой приводятся отдельные экспериментальные спектры  $I^+(E_p)$  и  $I^-(E_p)$  (т. е. не асимметрия) зеркально отраженных от поверхности W(001) пучков

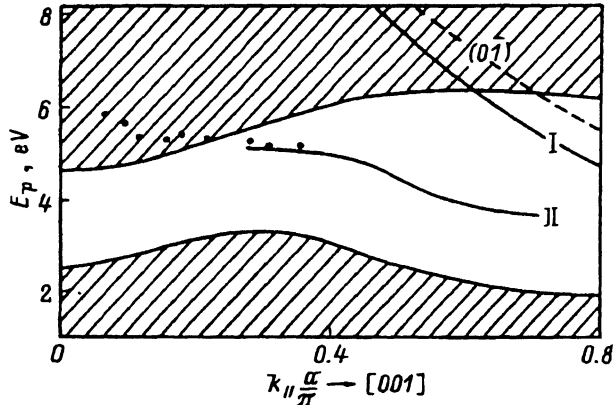


Рис. 3. Энергетическое положение особенностей в спектрах отраженных от поверхности  $W(100)$  электронов.

Результаты приведены к параллельной составляющей волнового вектора. Энергии особенностей (точки — наши данные, сплошные линии I и II — данные других авторов), запрещенная зона (незаштрихованная область) и порог появления  $(0\bar{1})$ -рефлекса (штриховая линия) представлены в зависимости от безразмерного параметра  $k_{\parallel} a / \pi$ , где  $a$  — постоянная поверхностной решетки  $W(100)$  (3.16 Å). Отсчет энергии ведется от уровня вакуума.

электронов (угол падения  $\theta = 15^\circ$ ), имеющих противоположную относительно нормали к плоскости рассеяния поляризацию. Хорошее совпадение графиков 2, b и c свидетельствует об одинаковой природе экспериментально наблюдаемых особенностей резонансного типа.

Угловая зависимость энергетического положения поверхностных резонансных состояний грани  $W(100)$  по результатам измерения асимметрии рассеяния для различных углов падения  $\theta$  первичных электронов представлена на диаграмме  $E(k_{\parallel})$  (рис. 3) (параллельная поверхности составляющая волнового вектора определяется энергией и углом падения  $\theta$  первичного пучка  $k_{\parallel} = \sqrt{2m/\hbar^2 E_p} \sin \theta$ ). Две сплошные кривые I и II — данные [1] и цитируемых там работ по исследованию  $W(001)$  методом дифракции медленных поляризованных электронов. Обе ветви, согласно [1], обусловлены непрямыми процессами дифракции с участием поверхностных квазистационарных состояний/резонансов перед порогом появления  $(0\bar{1})$ -рефлекса. Видно, что наши экспериментальные результаты, частично перекрываясь с данными других авторов, определяют угловую зависимость энергии поверхностных резонансов при малых углах падения.

2) Поверхностные состояния/резонансы  $PbS(100)$ . Исследование спин-зависимого рассеяния низкоэнергетичного пучка поляризованных электронов от поверхности  $PbS(100)$  проводилось как в азимутальной плоскости  $(010)$  при изменении угла падения  $\theta$ , так и для фиксированного  $\theta$  при изменении азимутального угла  $\varphi$ .

На рис. 4 представлены спектры  $A(E_p)$  при рассеянии в плоскости  $(010)$  для различных углов падения. Наиболее ярко выраженные особенности спектров при  $E_p \approx 2$  eV и  $E_p = 3-5$  eV отмечены на этом рисунке стрелками  $B$  и  $S^\pm$  соответственно. Как нами было показано в работах [7,8], особенности при  $E_p \approx 2$  eV связаны с неупругим

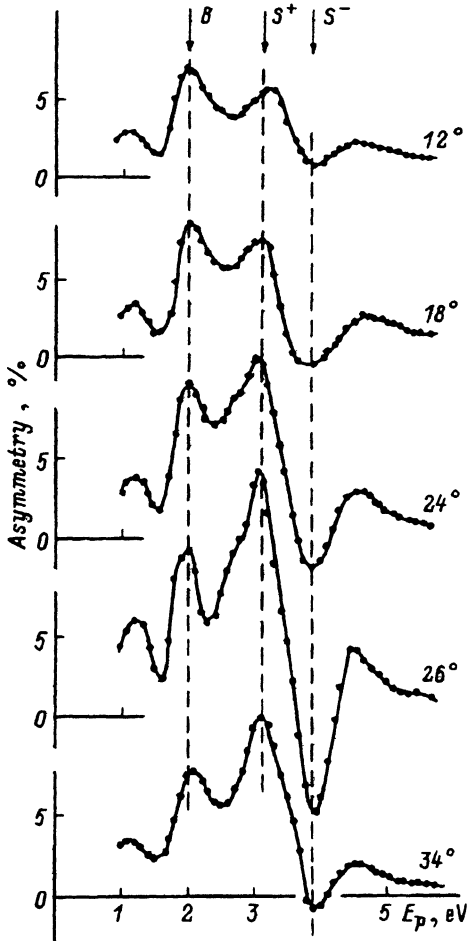


Рис. 4. Асимметрия рассеяния поляризованных электронов низких энергий на поверхности PbS(100) для различных углов падения (указаны на графиках). Рассеяние в плоскости (010).

рассеянием поляризованных первичных электронов в объемные спин-расщепленные состояния зоны проводимости ниже уровня вакуума.

Особенность, отмеченная стрелками  $S^+$  и  $S^-$ , чрезвычайно чувствительна к углу падения. Асимметрия рассеяния изменяется в широких пределах, а для большинства углов падения наблюдается изменение знака асимметрии (пик  $S^-$ ). Такое поведение асимметрии характерно для поверхностных резонансных состояний. В то же время не обнаружено сколько-нибудь заметной угловой зависимости энергетического положения пиков  $S^+$  и  $S^-$ .

Поскольку плоскостью рассеяния в данном эксперименте является плоскость зеркальной симметрии кристалла PbS, удобно провести анализ экспериментальных результатов с использованием диаграммы  $E(k_{\parallel})$ . На рис. 5 показана диаграмма  $E(k_{\parallel})$ , представляющая собой проекцию объемной зонной структуры кристалла PbS в зеркальной

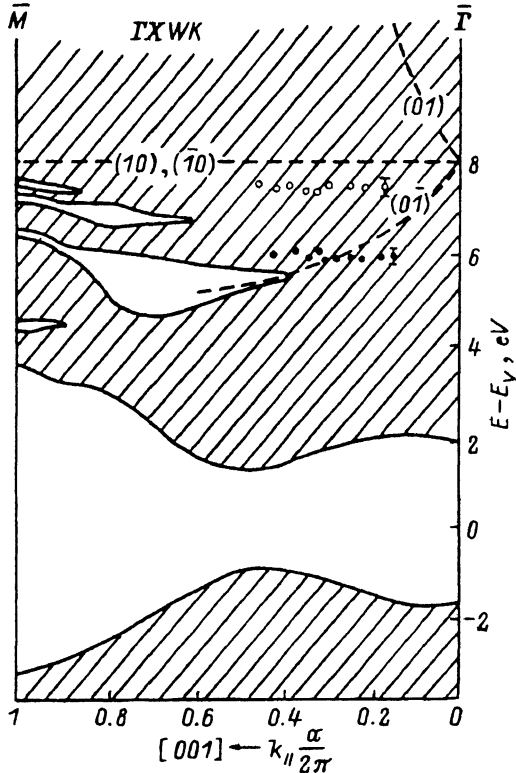


Рис. 5. Экспериментальные особенности в спектрах асимметрии рассеяния в зеркальной (010)-плоскости кристалла PbS.

Темные и светлые кружки — энергетическое положение  $B$ - и  $S$ -особенностей соответственно; остальные обозначения такие же, как на рис. 3.  $a$  — постоянная решетки PbS (5.94 Å). Отсчет энергии ведется от вершины валентной зоны.

плоскости  $\Gamma X W K$  зоны Бриллюэна на поверхностную зону Бриллюэна (ПЗБ) вдоль направления  $\bar{\Gamma} \bar{M}$ . При построении диаграммы использованы дисперсионные соотношения  $E(\mathbf{k})$  вдоль направлений высокой симметрии кристалла PbS [9]. По вертикальной оси на рис. 5 отложена энергия электронных состояний в твердом теле относительно потолка валентной зоны. По горизонтальной оси — составляющая волнового вектора электрона  $k_{\parallel}$ , параллельная плоскости (100) вдоль направления [001].

Как видно из диаграммы, на поверхности PbS (100) существуют поверхностные запрещенные зоны, или «окна» — незаштрихованные области на диаграмме. Электронные состояния с  $E(k_{\parallel})$ , лежащей в таких «окнах», могут реализоваться только на поверхности кристалла (поверхностные состояния типа Тамма и Шокли). Заштрихованная часть диаграммы является разрешенной областью как для объемных состояний, так и для поверхностных резонансных состояний, индуцированных потенциалом изображения. Штриховыми линиями на диаграмме отмечены энергетические пороги появления (01)-, (0 $\bar{1}$ )-, (10)-,



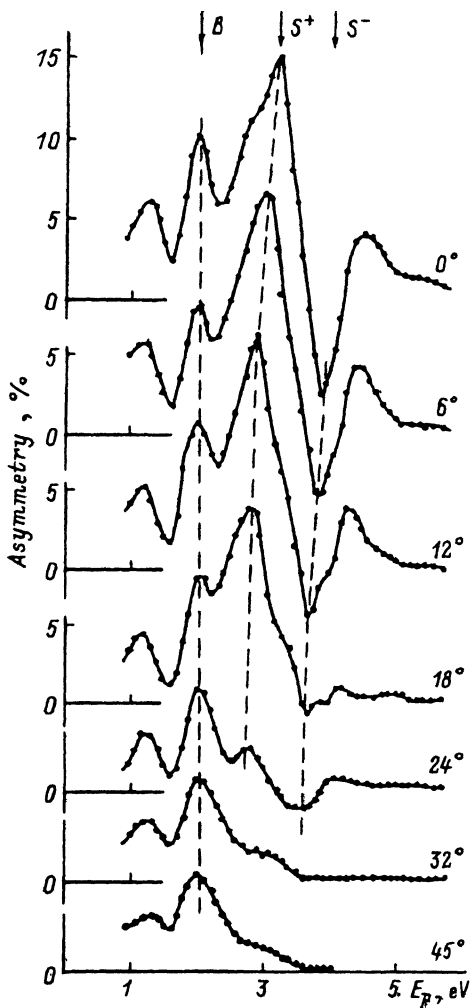


Рис. 6. Асимметрия рассеяния поляризованных электронов низких энергий на поверхности PbS(100) для различных азимутальных углов (указаны на графиках).

Угол падения  $\theta = 26^\circ$ .

( $\bar{1}0$ )-рефлексов в зависимости от  $k_{\parallel}$  (расчет порогов проводился по формулам, аналогичным (2)).

Экспериментальные результаты, отвечающие положениям  $B$ - и  $S^{\pm}$ -особенностей на спектрах  $A(E_p)$ , приведены на диаграмме  $E(k_{\parallel})$  как совокупности точек, отмеченные темными и светлыми кружками соответственно (форма кривой  $A(E_p)$  для поверхностного резонансного состояния определяется разностью двух спектров  $I^+(E_p)$  и  $I^-(E_p)$  сдвинутых друг относительно друга по шкале энергии из-за спин-орбитального взаимодействия, поэтому за оценку энергетического положения  $S$ -состояния принято среднее значение энергий, соответствующих пикам  $S^+$  и  $S^-$ ).

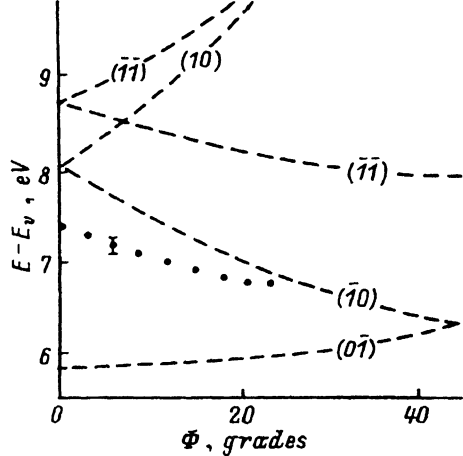


Рис. 7. Энергетическое положение  $S$ -особенности (точки), связанной с рассеянием первичных электронов в поверхностные состояния кристалла  $\text{PbS}(100)$ , в зависимости от азимутального угла  $\varphi$ . Угол падения  $\theta = 26^\circ$ . Указаны пороги появления (штриховые линии) дифракционных рефлексов низших индексов. Отсчет энергии ведется от вершины валентной зоны.

Как видно из рис. 5, энергетическое положение порогов появления  $(10)$ - и  $(\bar{1}0)$ -дифракционных рефлексов для данной геометрии рассеяния не зависит от угла падения  $\theta$ . Эти рефлексы лежат в плоскости  $(001)$ , перпендикулярной как плоскости рассеяния, так и поверхности образца. Таким образом, резонансный характер поведения  $S$ -особенности и ее положение в разрешенной зоне на диаграмме  $E(k_{\parallel})$  наряду с отсутствием угловой зависимости его энергетического положения могут быть связаны с захватом упругих электронов в поверхностные состояния/резонансы перед порогом появления рефлексов в направлениях  $[010]$  и  $[0\bar{1}0]$ .

Для подтверждения данной гипотезы была исследована асимметрия рассеяния в незеркальных плоскостях кристалла  $\text{PbS}$ . При фиксированном угле падения  $\theta$  относительно нормали к поверхности образца изменялся азимутальный угол  $\varphi$  (между плоскостью  $(010)$  кристалла и плоскостью рассеяния) в диапазоне от  $0$  до  $45^\circ$ : вращение образца происходило вокруг нормали к его поверхности. В этом случае, очевидно, энергетические пороги появления  $(10)$ - и  $(\bar{1}0)$ -рефлексов различны и должна возникать угловая дисперсия энергетического положения экспериментальной  $S$ -особенности.

На рис. 6 представлены спектры асимметрии рассеяния  $A(E_p)$  для различных значений азимутального угла при фиксированном угле падения  $\theta = 26^\circ$ . Как видно, представленные спектры имеют принципиальное сходство со спектрами  $A(E_p)$  на рис. 4. Особенность, обозначенная стрелками  $S^+$  и  $S^-$ , имеет явно выраженный резонансный вид вплоть до угла  $\varphi \sim 25^\circ$ , причем наблюдается угловая зависимость ее энергетического положения. При изменении угла  $\varphi$  от  $0$  до  $25^\circ$  смещение  $S$ -резонанса в сторону меньших энергий составляет  $\Delta E = 0.50 \pm 0.05$  eV. Для углов  $\varphi > 25^\circ$  резонансная структура пропадает.

На рис. 7 представлены экспериментально наблюдаемые положения  $S$ -резонанса в функции азимутального угла  $\varphi$ . На этом же графике показаны рассчитанные нами пороги появления рефлексов низших порядков для угла падения  $\theta = 26^\circ$ . Как видно, угловая зависимость  $S$ -резонанса коррелирует с кривой, отвечающей порогу появления  $(\bar{1}0)$ -дифракционного рефлекса. Это подтверждает правиль-

ность выдвинутого предположения о том, что наблюдаемая асимметрия рассеяния в диапазоне энергий  $E_p = 3-5$  eV определяется поверхностным резонансным состоянием у порога появления рефлекса в (001)-плоскости кристалла PbS.

Методом спектроскопии поляризованных электронов исследованы поверхностные состояния, индуцированные потенциалом изображения,  $W(100)$ . Измерена дисперсия (угловая зависимость) энергетического положения наблюдаемых особенностей асимметрии рассеяния, связанных с захватом первичных электронов в поверхностные состояния/резонансы перед порогом появления (01)-дифракционного рефлекса для углов падения  $0-20^\circ$ .

Обнаружены поверхностные состояния/резонансы PbS(100). Показано, что особенности спектров асимметрии рассеяния в диапазоне энергий первичного пучка  $E_p = 3-5$  eV обусловлены в случае рассеяния в (010)-плоскости поверхностными состояниями/резонансами перед порогом появления дифракционных рефлексов в направлениях, перпендикулярных плоскости рассеяния.

Проведен расчет проекции объемных электронных состояний кристалла PbS на поверхностную обратную решетку вдоль направления  $\Gamma M$  поверхностной зоны Бриллюэна на основании известных дисперсионных соотношений  $E(k)$  для направлений высокой симметрии.

Экспериментально определено положение поверхностных состояний/резонансов PbS(100) в функции  $k_{||}$  для зеркальной плоскости  $\Gamma X W K$  обратной решетки и в функции азимутального угла  $\varphi$ , при рассеяния в незеркальных плоскостях.

Авторы благодарят Международный научный фонд Дж. Сороса за материальную поддержку настоящей работы.

#### Список литературы

- [1] McRae E.G., Pierce D.T., Wang G.-C., Celotta R.J. Phys. Rev. **B24**, 8, 4230 (1981).
- [2] Jones R.O., Jennings P.J. Phys. Rev. **B27**, 8, 4230 (1982).
- [3] Кесслер И. Поляризованные электроны. М. Мир. (1988). 367 с.
- [4] McRae E.G. Rev. Mod. Phys. **51**, 3, 541 (1979).
- [5] Мамаев Ю.А., Макаров Б.С., Мишин А.Н., Петров В.Н., Яковлев В.Н., Яшин Ю.П. Изв. АН СССР. Сер. физ. **50**, 2, 301 (1986).
- [6] Яшин Ю.П., Андронов А.Н., Климин А.И., Майор В.И., Мамаев Ю.А., Роднянский А.Е. ЖТФ, **59**, 6, 59 (1989).
- [7] Старовойтов С.А. Канд. дис. СПб. (1995). 124 с.
- [8] Петров В.Н., Старовойтов С.А., Галактионов М.С., Юшенков Б.В. Изв. РАН Сер. физ. **58**, 10, 11 (1994).
- [9] Kohn S.E., Yu P.Y., Petroff Y., Shen Y.R., Tsang Y., Cohen H.L. Phys. Rev. **B8**, 4, 1477 (1973).