

Размерные эффекты в ультратонких пленках Mg/W(110): квантовые электронные состояния

© Н.А. Виноградов, Д.Е. Марченко, А.М. Шикин, В.К. Адамчук, О. Радер*

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

* BESSY II, Berlin, Germany

E-mail: nalvy@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 27 февраля 2008 г.)

Методами фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением с использованием синхротронного излучения исследованы квантово-размерные эффекты в тонких пленках Mg на поверхности монокристалла W(110) для субмонослойных и монослойных толщин магния непосредственно в процессе напыления Mg. Для системы Mg/W(110) обнаружены квантовые электронные состояния, энергетически расположенные в пределах зон существования состояний в структуре Mg(0001). Наблюдаемые квантовые состояния сдвигаются к границам зон по мере увеличения толщины Mg-слоя. Энергетические положения квантовых электронных состояний проанализированы в рамках двух подходов: общей фазовой модели и расширенной фазовой модели. Установлено, что обе модели дают неплохое согласие с экспериментом, однако в случае ультратонких слоев адсорбата использование расширенной фазовой модели является предпочтительным.

Работа была выполнена в рамках проектов НШ-9826.2006.2, грантов РФФИ № 06-02-04008, 07-02-00809 и поддержана ФЦП Роснауки 2007-7-1.8-00-03-062 и 2007-3-1.3-00-03016.

PACS: 73.21.Fg, 73.20.-r

1. Введение

Изучение квантовых электронных состояний (КЭС) в низкоразмерных системах, таких как тонкие пленки, нанопроволоки (квантовые нити) и квантовые точки, является одной из основных задач современной физики твердого тела. Исследование подобных систем важно для глубокого понимания процессов формирования электронной структуры низкоразмерных систем. В тонких слоях движение электронов в направлении, перпендикулярном поверхности твердого тела, становится существенно ограниченным, причем масштаб ограничения сравним с де-бройлевской длиной волны электрона. Ограничение движения электронов в данном направлении приводит к тому, что спектр электронных состояний модифицируется, и вместо непрерывного спектра, характерного для электронных состояний в объеме кристалла, проявляется дискретный спектр КЭС, зависящий от толщины пленки или величины размерного ограничения. При рассмотрении границ тонкой пленки с вакуумом и подложкой как стенок квантовой ямы считается, что формирование КЭС обусловлено интерференцией электронных волн, многократно отраженных от стенок потенциальной ямы. Возможен, однако, и другой подход, в котором рассматривается не интерференция блоховских волн, а решение квантово-механической задачи об определении квантованных значений энергии линейной цепочки атомов адсорбата, которой аппроксимируется тонкая пленка в направлении роста по толщине. В настоящей работе использованы обе упомянутые модели для описания квантовых состояний в тонких пленках Mg на поверхности монокристалла W(110).

Значительные успехи в приготовлении атомно-однородных и атомно-чистых поверхностей монокри-

сталлов, которые являются идеальными подложками для эпитаксиального выращивания пленок сверхмалых толщин, позволили исследовать квантовые эффекты в системах типа тонкая (металлическая) пленка–монокристаллическая подложка. На данный момент существует множество публикаций, посвященных экспериментальным исследованиям квантовых состояний и квантово-размерных эффектов, однако необходимо отметить недостаточное количество работ, посвященных исследованию эволюции электронной системы непосредственно в процессе напыления пленки [1,2], особенно для сверхмалых (субмонослойных) толщин покрытия.

Типичные эксперименты по наблюдению эволюции спектра электронных состояний тонкопленочных систем в зависимости от толщины пленки [3–6] проводятся путем последовательной регистрации фотоэлектронных спектров после осаждения каждого очередного слоя требуемой толщины. При этом процесс регистрации может производиться с некоторым изменением геометрического положения образца относительно положения при напылении пленки, например при его переносе в другую часть исследовательской камеры или повороте. Таким образом, вероятно неэквивалентность геометрических условий процесса измерения спектров после каждого нового напыления. В этом случае существует возможность изменения или модификации механизма роста пленки после прерывания процесса осаждения, что может приводить к отклонениям от послойного механизма роста в сторону островкового, ведущего к неоднородности поверхности тонкопленочной системы. Эти факты были учтены в настоящем экспериментальном исследовании, что дает возможность сделать предположение о минимизации влияния методики проведения эксперимента на получаемые результаты.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию и теоретическому анализу процессов формирования спектров квантовых электронных состояний в тонких пленках Mg(0001), выращиваемых на атомарно-чистой поверхности W(110). Измерение спектров производилось методами фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением непосредственно в процессе напыления магния на поверхность W(110). Особое внимание было уделено анализу фотоэлектронных спектров системы Mg/W(110) для сверхмалых толщин напыленной пленки. В качестве подложки для эпитаксиального роста пленок Mg(0001) была выбрана поверхность W(110) как хорошо себя зарекомендовавшая при эпитаксиальном выращивании тонких пленок различных металлов [7,8]. Электронная конфигурация валентной зоны магния характеризуется как $3s^2$ ввиду отсутствия в ней d -электронов, что позволяет осуществить однозначный и простой анализ КЭС, наблюдаемых в системе.

В связи с этим целью настоящей работы было исследование размерного квантования электронной структуры в тонких пленках Mg на W(110) в зависимости от толщины Mg-пленки методами фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением и использованием синхротронного излучения. Толщина слоев магния варьировалась от субмонослойных покрытий до нескольких десятков монослоев.

2. Особенности эксперимента

Эксперимент был проведен на российско-германском канале вывода и монохроматизации синхротронного излучения специализированного электронного накопителя BESSY [9]. Измерение фотоэлектронных спектров осуществлялось с помощью фотоэлектронного спектрометра с полусферическим анализатором типа VG ESCALAB и угловым разрешением порядка 1° . Общее энергетическое разрешение системы монохроматор-анализатор составило ~ 100 meV при энергиях возбуждающих фотонов 62.5 и 65 eV. Все спектры были получены в условиях регистрации нормальной эмиссии фотоэлектронов с образца по мере напыления Mg на поверхность W(110).

Получение атомарно-чистой поверхности W(110) производилось в два этапа. На первом вольфрамовая подложка прогревалась в атмосфере кислорода при 1500 K и парциальном давлении кислорода в исследовательской камере $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ mbar с целью удаления углеродных загрязнений объема и поверхности образца. Вторым этапом был быстрый и интенсивный прогрев подложки электронной бомбардировкой до температуры 2400 K — „вспышка“ — при давлении в исследовательской камере $\sim 1-3 \cdot 10^{-10}$ mbar. Чистота и однородность геометрической структуры поверхности W(110) тестировались по картине дифракции медленных электронов, а также с помощью анализа фотоэлектронного спектра внутреннего уровня W $4f$ с максимальной высотой поверхностной компоненты. Ультратонкие пленки магния напылялись путем термического испарения с магниевого стерженька

диаметром около 1.5 mm, разогреваемого электронной бомбардировкой. Вакуум в исследовательской камере в процессе напыления Mg и соответственно фотоэлектронных измерений поддерживался на уровне не хуже чем $1-2 \cdot 10^{-10}$ mbar; образцы находились при комнатной температуре. Приблизительная оценка скорости напыления магния проводилась с использованием кварцевого резонатора, точная калибровка толщины магниевого пленки осуществлялась на основе анализа максимумов интенсивности соответствующих пиков КЭС в получаемых фотоэлектронных спектрах.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены спектры фотоэмиссии (ФЭ) из валентной зоны системы Mg/W(110) по мере напыления Mg на поверхность W(110). По оси абсцисс отложена энергия связи (относительно экспериментально наблю-

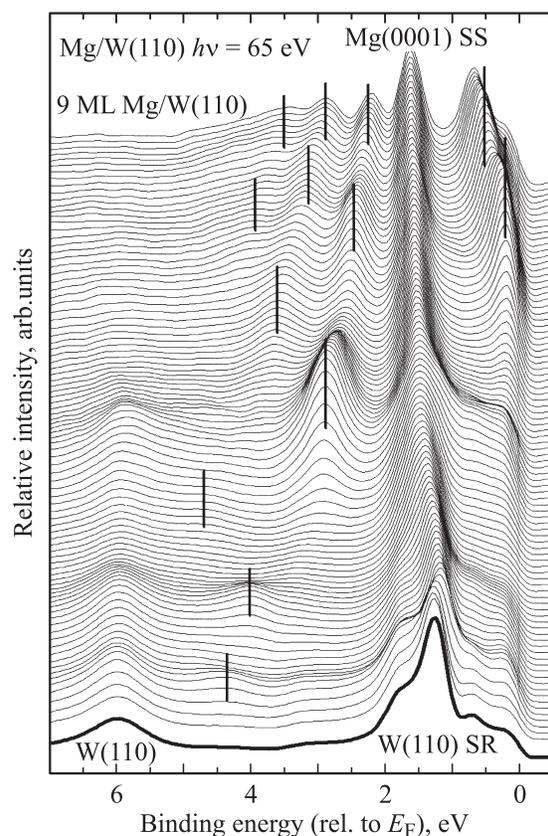


Рис. 1. Спектры валентной фотоэмиссии системы Mg/W(110), полученные непосредственно во время напыления магния при нормальном сборе фотоэлектронов. Конечная толщина магниевого пленки составляет ≈ 9 атомных слоев. Спектры расположены снизу вверх по времени напыления (и соответственно по мере увеличения толщины магниевого пленки). Первая кривая (выделена жирной линией) соответствует спектру от чистой поверхности W(110). Наблюдается переход поверхностного резонанса (SR) W(110) в поверхностное состояние (SS) Mg(0001) при увеличении толщины магниевого пленки.

даемого уровня Ферми), по оси ординат — относительная интенсивность спектров. Спектры расположены друг над другом по порядку их получения, что соответствует времени напыления магния, т.е. относительной толщине магниевого пленки. Спектры измерялись для толщин магниевого пленки от субмонослойных покрытий до 9 атомных слоев, что соответствует толщине $9(c_0/2)$ (c_0 — постоянная Mg-решетки в данном направлении, $c_0 = 5.21 \text{ \AA}$), при нормальном к поверхности образца направлении вылета фотоэлектронов и энергии возбуждающего излучения 65 eV. Фотоэлектронный спектр чистой поверхности W(110) характеризуется наличием поверхностного резонанса, имеющего энергию связи около 1.2 eV, и поверхностного состояния с энергией связи, равной $\approx 6.1 \text{ eV}$ [10]. С увеличением толщины напыляемой пленки интенсивность пиков, соответствующих вольфраму, падает, и в ФЭ-спектре появляются новые особенности, отмеченные на рис. 1 вертикальными черточками, отвечающие формирующимся в тонкой Mg-пленке КЭС. Из представленных спектров видно, что изменение ФЭ-спектров происходит ступенчато по мере увеличения толщины Mg-пленки. Первый пик КЭС, связанный с магниево пленкой, появляется при энергии связи примерно 4.4 eV. При увеличении толщины адсорбата энергия связи соответствующего квантового состояния некоторое время не изменяется, но при этом высота ФЭ-пика меняется с толщиной напыленной пленки — сначала она возрастает и достигает максимума, соответствующего толщине пленки $c_0/2$, затем при больших толщинах интенсивность этого пика убывает. Детальное изменение интенсивностей и энергий пиков квантовых электронных состояний с ростом толщины Mg-пленки представлено на рис. 2, *a, b* соответственно. В то же время с уменьшением фотоэмиссионного пика КЭС, связанного с первым моноатомным слоем магния, начинает расти интенсивность фотоэмиссионного пика КЭС, формирующегося при толщине магниевого слоя $2(c_0/2)$. Энергия связи данного КЭС составляет около 4 eV. Характер поведения пика при увеличении толщины пленки остается таким же — наибольшая интенсивность фотоэмиссии из наблюдаемого КЭС приходится на толщину магниевого пленки $2(c_0/2)$, при дальнейшем напылении магния интенсивность пика уменьшается. Следующий наблюдаемый пик КЭС слабой интенсивности соответствует толщине магния $3(c_0/2)$ и появляется при энергии 4.8 eV. Наиболее интенсивный фотоэмиссионный пик КЭС возникает при толщине магниевого пленки около $4(c_0/2)$. Пик появляется при толщине Mg-пленки $\approx 3(c_0/2)$. С ростом толщины пленки интенсивность данного пика увеличивается и достигает резкого максимума при толщине покрытия примерно $4(c_0/2)$ при энергии связи 2.8 eV. При дальнейшем напылении Mg интенсивность данного пика не падает до уровня шума, как в случае фотоэмиссионных пиков КЭС, формирующихся в пленке толщиной 1–3($c_0/2$). При увеличении толщины магниевого пленки с одновременным уменьшением интенсивности фотоэмиссионный пик КЭС начинает сдвигаться в сторону меньших энер-

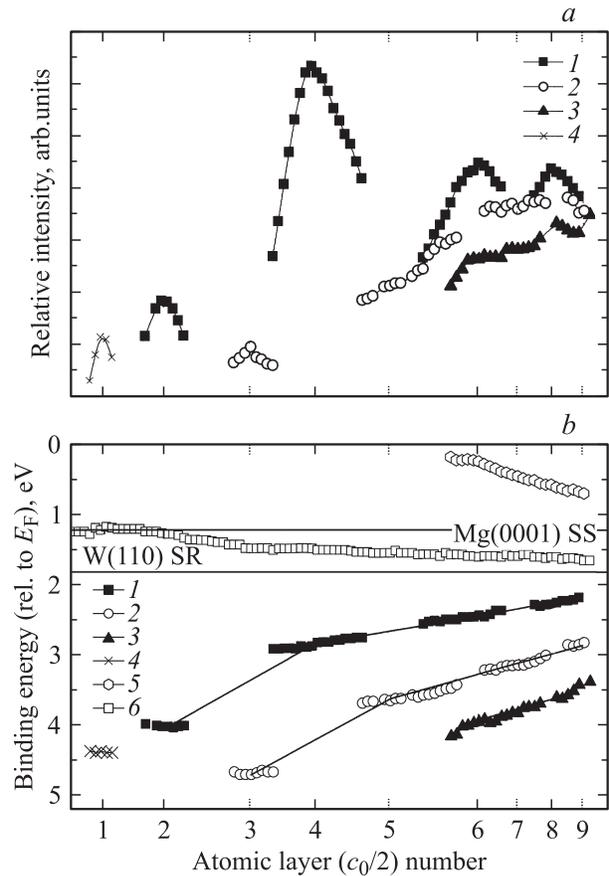


Рис. 2. *a)* Зависимость относительной интенсивности фотоэмиссионных пиков КЭС валентной зоны системы Mg/W(110) от толщины Mg-пленки. Спектры нормированы на интенсивность пика поверхностного резонанса W(110). 1 — интенсивности КЭС первой ветви, 2 — второй, 3 — третьей. 4 — интенсивность квантового состояния, формируемого пленкой магния толщиной $c_0/2$. *b)* Зависимость от толщины Mg-пленки энергий связи КЭС, наблюдаемых в спектрах фотоэмиссии из зоны свободных состояний магния системы Mg/W(110), полученных во время напыления магния при нормальном сборе фотоэлектронов. Конечная толщина магниевого пленки ≈ 9 монослоев (c_0). Кривые 1–4 соответствуют кривым 1–4 на части *a*. 5 — энергия связи квантового состояния, образуемого зоной незаполненных электронных состояний, частично расположенной выше уровня Ферми, 6 — энергия связи фотоэлектронного пика поверхностного резонанса (SR) W(110), переходящего в поверхностное состояние (SS) Mg(0001).

гий связи. С некоторой толщины начинается рост интенсивности особенности, определяемой образованием нового пика КЭС, с энергией связи 2.35 eV и максимумом интенсивности, соответствующим толщине $6(c_0/2)$. Такой характер изменения интенсивности и энергетического положения особенностей спектра сохраняется при дальнейшем увеличении толщины Mg-слоя. В спектрах наблюдается несколько ветвей КЭС, энергии которых зависят от толщины. Всего для Δ_2 -зоны магния (область локализации 6.9–1.8 eV; рис. 3, *c*) наблюдаются три ветви КЭС. На рис. 2, *a* показано изменение интенсив-

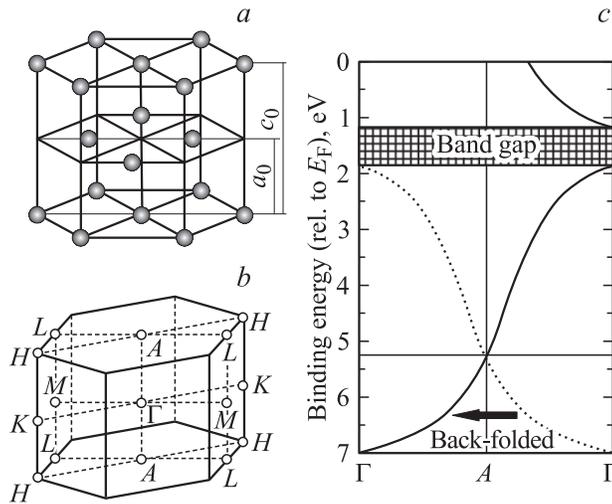


Рис. 3. Элементарная ячейка структуры магния (*a*) обратная решетка (первая зона Бриллюэна) (*b*) и дисперсия валентной зоны магния в направлении Γ - A (*c*).

ностей наблюдаемых КЭС. Обращает на себя внимание характер изменения интенсивностей фотоэмиссионных пиков КЭС первой ветви — интенсивности обладают явно выраженными максимумами, на основании положения этих максимумов производилась точная оценка толщины напыленной пленки. Первая ветвь включает в себя фотоэмиссионные пики КЭС, формирующихся в магниевой пленке толщиной 2, 4, 6, $8(c_0/2)$ и лежащие в интервале энергий связи 4.0–2.2 eV. „Вторая“ ветвь КЭС содержит пики КЭС, формирующихся в пленке магния толщиной 3, 5, 7, $9(c_0/2)$ с энергиями связи 4.7–2.8 eV. „Третья“ ветвь КЭС становится видна при толщинах магниевой пленки от $6(c_0/2)$. Несмотря на малую интенсивность фотоэмиссионных пиков КЭС, образующих эту ветвь, характер изменения интенсивностей и энергетического положения данных пиков остается таким же, как в случае первой ветви КЭС. Энергии связи квантовых состояний, отнесенных к третьей ветви КЭС, лежат в интервале 4.2–3.3 eV. Вместе с изменением энергетических положений пиков КЭС по мере роста магниевой пленки происходит непрерывная трансформация пика поверхностного резонанса W(110) с энергией связи ≈ 1.2 eV в пик поверхностного состояния Mg(0001), локализованного при энергии связи ≈ 1.6 eV. Интенсивность наблюдаемого при энергии ~ 6.1 eV пика поверхностного состояния вольфрама уменьшается при увеличении толщины напыляемого слоя. На рис. 2, *b* показано изменение энергий связи наблюдаемых КЭС; для всех описанных ветвей квантовых состояний видно уменьшение энергии связи при увеличении толщины магниевой пленки — КЭС движутся к верхнему краю зоны. Это относится к квантовым состояниям, лежащим ниже локальной запрещенной зоны Mg(0001) (область локализации 1.2–1.8 eV) и наблюдаемым для толщин пленок до $9(c_0/2)$. При толщинах напыляемой пленки более $6(c_0/2)$ экспериментально наблюдается несколько

ветвей КЭС, лежащих выше локальной запрещенной зоны магния и образованных объемной зоной магния Δ_2 , пересекающей уровень Ферми и являющейся зоной как занятых, так и свободных состояний (рис. 3, *c*). На рис. 3 также представлены элементарная ячейка структуры магния (рис. 3, *a*) и первая зона Бриллюэна для данной структуры (рис. 3, *b*). КЭС, лежащие выше локальной запрещенной зоны магния, принципиально не отличаются от КЭС, лежащих ниже локальной запрещенной зоны магния: наблюдается несколько ветвей КЭС, соответствующих различным толщинам магниевой пленки. Для исследования поведения этих квантовых состояний также была проведена серия фотоэлектронных измерений для толщин магниевой пленки до $50(c_0/2)$ с энергией возбуждающих фотонов 65 eV и нормальной геометрией эксперимента. На рис. 4 продемонстрировано изменение энергий связи КЭС, лежащих выше локальной запрещенной зоны магния, в зависимости от толщины магниевой пленки. Энергии квантовых состояний отмечены кружками, а энергии реперного пика W(110) Sr–Mg(0001) SS — квадратами. Для подтвер-

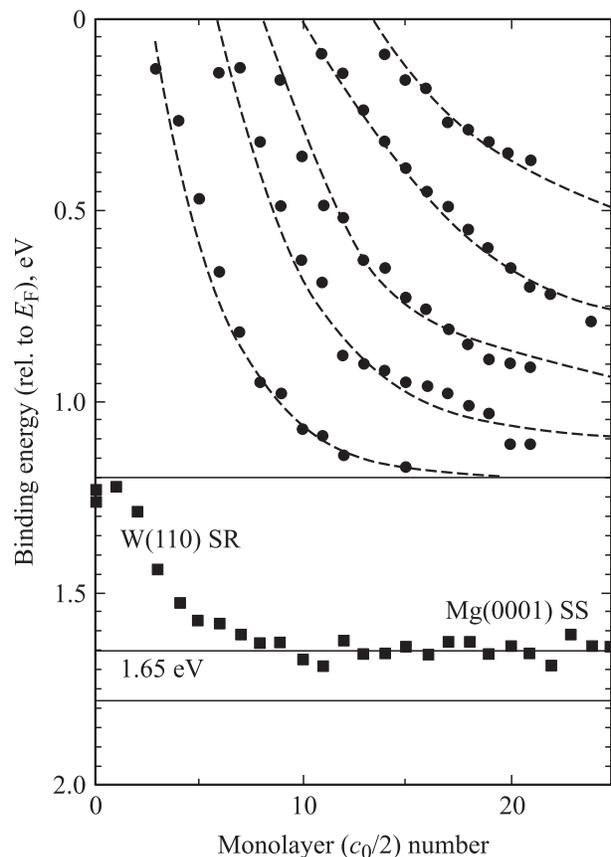


Рис. 4. Зависимость энергий связи КЭС, сформированных зоной проводимости магния, от толщины магниевой пленки. Конечная толщина магниевой пленки составляет ≈ 25 монослоев (c_0). Наблюдаются пять различных ветвей квантовых состояний, обозначенных штриховыми линиями, экспериментальные точки нанесены темными кружками. Переход поверхностного резонанса (SR) W(110)–поверхностное состояние (SS) Mg(0001) отмечен прямой линией.

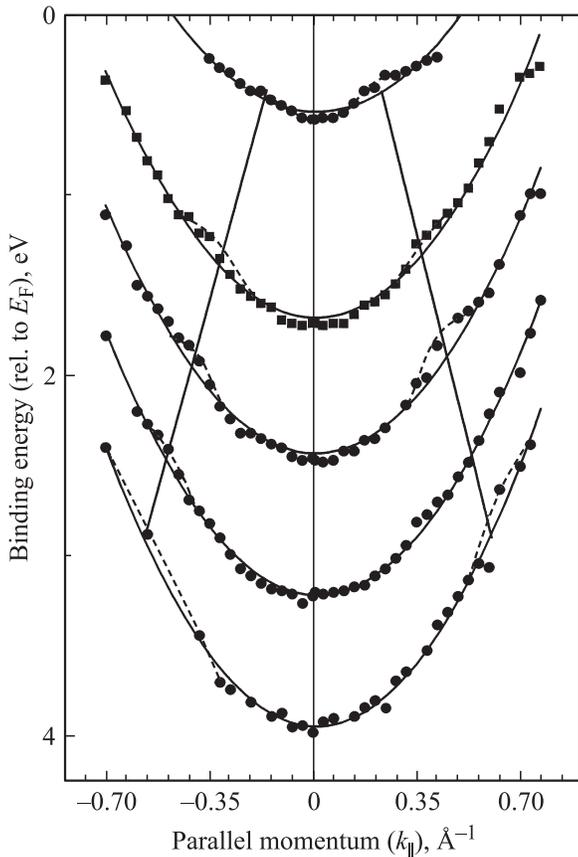


Рис. 5. Дисперсии квантовых состояний системы Mg/W(110) в направлении Γ -S. Толщина слоя магния $\approx 3.5c_0/2$, энергия возбуждающих квантов 65 eV.

ждения предположения о том, что наблюдаемые детали спектра действительно являются квантовыми электронными состояниями, для них были получены дисперсионные зависимости $E(k_{||})$ (рис. 5). На этом рисунке представлены дисперсионные зависимости КЭС системы Mg/W(110) в направлении Γ -S для толщины Mg пленки $\approx 7(c_0/2)$. Для экспериментальных данных (квадраты для Mg(0001) SS и кружки для КЭС) проведена процедура аппроксимации параболической зависимостью. Полученные кривые в первом приближении демонстрируют параболическую зависимость энергии от волнового вектора, что является надежным индикатором природы рассматриваемых особенностей спектра. Действительно, зависимости $E(k_{||})$ характеризуются некоторым изломом (отмечены на рис. 5 штриховыми линиями) на границе запрещенной зоны W(110) [11], но для целей идентификации природы КЭС можно считать, что они аппроксимируются параболическими зависимостями.

4. Обсуждение результатов

4.1. Теоретическая модель оценки энергетических положений квантовых состояний. Для вычисления энергетических положений экспериментально наблюдаемых КЭС применялись две модели,

основанные на использовании различных приближений. Первая — общая фазовая модель (ОФМ) — основана на условии размерного квантования энергии электрона в тонкой пленке соответственно с критерием образования стоячих волн в адсорбированной пленке. Электронное состояние в тонкой пленке образуется, когда общее изменение фазы при отражении электронной волны от границ потенциальной ямы пленка-вакуум, пленка-подложка и при прохождении через пленку кратно 2π . Для описания квантовых состояний в тонких металлических пленках возможен и иной подход, который лежит в основе расширенной фазовой модели (РФМ). В ней используется приближение сильной связи для нахождения квантованных значений энергии, которыми может обладать тонкая пленка на данной поверхности, при этом пленка по толщине аппроксимируется линейной атомной цепочкой, расположенной в направлении роста. РФМ представляет собой квантово-механическую задачу по определению собственных энергий для системы — линейной цепочки, состоящей из одного атома, двух, трех и т.д. В этом случае фазовое уравнение нужно рассматривать как условие на соотношение между фазами в различных частях единой волновой функции, а не вводить стоячую электронную волну, описывающую КЭС. В настоящей работе для сравнения представлены результаты расчета энергетических положений КЭС, полученные с применением ОФМ, использующей подход почти свободных электронов, и РФМ, использующей подход сильной связи в приближении линейной атомной цепочки.

Согласно фазовой модели, энергетические положения КЭС являются решениями фазового уравнения

$$\Phi_B + \Phi_C + 2kd = 2\pi n, \quad (1)$$

где Φ_B и Φ_C в рамках ОФМ — сдвиги фазы блоховской волновой функции электрона, вызванные отражениями на потенциальных барьерах, расположенных на границах пленка-вакуум и пленка-подложка соответственно; n — целое; $2kd$ — изменение фазы огибающей блоховской волны электрона при его прохождении через пленку. Для расчетов были взяты функциональные энергетические зависимости Φ_B и Φ_C , полученные эмпирически [12,13] в следующем виде:

$$\frac{\Phi_B}{\pi} = \sqrt{\frac{3.4 \text{ eV}}{E_{\text{vac}} - E}}, \quad (2)$$

где E_{vac} — энергия уровня вакуума, E — энергия связи, отсчитываемая от дна валентной зоны. Для вычисления изменения фазы при отражении блоховской волны от границы пленка-подложка Φ_C используется следующая зависимость:

$$\Phi_C = 2\arcsin \sqrt{\frac{(E - E_L)}{(E_U - E_L)}} - \pi, \quad (3)$$

E_U и E_L обозначают соответственно верхний и нижний края локальной запрещенной зоны электронной

структуры подложки в исследуемом направлении. Для вычисления члена $2kd$, описывающего в подходе ОФМ изменение фазы электронной волны при прохождении через пленку, используется классическое приближение почти свободных электронов в двухзонной модели (см., например, [14])

$$\begin{vmatrix} (\hbar^2/2m)k^2 - E & v_G \\ v_G & (\hbar^2/2m)(k - G)^2 - E \end{vmatrix} = 0, \quad (4)$$

где G — вектор обратной решетки, v_G — относительный Фурье-коэффициент кристаллического потенциала (ширина запрещенной зоны составляет $2v_G$), k — искомый волновой вектор, а m — эффективная масса электрона. Решая уравнение относительно k , получаем следующую зависимость $k(E)$:

$$k(E) = E_G^{1/2} - \sqrt{E_G + E - \sqrt{4E_G E + v_G^2}}, \quad (5)$$

где E_G — энергетическое положение центра запрещенной зоны. Значения E_G , v_G и положения краев зон взяты из работы [15], причем КЭС по обе стороны локальной запрещенной зоны магния описываются одними и теми же значениями параметров. Толщина пленки d определялась как произведение Nc_0 , где N — число сформированных монослоев, а c_0 — постоянная решетки в направлении напыления. ОФМ зарекомендовала себя как прекрасный инструмент для вычисления энергетических положений поверхностных и квантовых состояний в тонкопленочных системах [3–6,12–17], однако ее использование для систем с ультратонким покрытием порядка единиц атомных слоев оказывается затруднительным.

Существует иной подход к рассмотрению квантовых состояний в тонких пленках при сверхмалых толщинах покрытия. В данном подходе КЭС определяются не как результат интерференции блоховской волновой функции электрона, а вычисляются как квантованное значение энергии электронов в линейной цепочке. Волновая функция системы линейной атомной цепочки, которой аппроксимируется пленка, должна претерпевать соответствующие сдвиги фаз на границах пленки с подложкой и пленки с вакуумом (Φ_B и Φ_C соответственно) для удовлетворения самосогласованному решению. Тогда Φ_B (2) и Φ_C (3) — это некоторые сдвиги фаз, возникающие из условия непрерывности волновой функции на потенциальных барьерах пленка–вакуум и пленка–подложка. Член $2kd$ здесь описывает изменение фазы полной волновой функции линейной атомной цепочки, необходимое для ее непрерывности. В рамках РФМ, использующей приближение сильной связи и линейной атомной цепочки, для члена $2kd$ имеем выражение [7,8,18]

$$2kd = 2 \arccos \left(1 - \frac{2E}{E_U^* - E_L^*} \right) \cdot N, \quad (6)$$

где E_U^* , E_L^* — положения верхнего и нижнего краев sp -зоны магния, порождающей КЭС, а N — число монослоев напыленного материала.

4.2. Анализ экспериментальных данных. Принимая во внимание существование у магния локальной запрещенной зоны в направлении [0001], зону свободных состояний Δ_2 , находящуюся между уровнем Ферми и локальной запрещенной зоной, будем называть в настоящей работе зоной проводимости, а зону Δ_2 магния, лежащую ниже локальной запрещенной зоны — валентной зоной. Как отмечалось ранее (рис. 1, 4), экспериментально наблюдается несколько ветвей квантовых состояний, образованных как валентной зоной магния, так и зоной проводимости. Эти ветви квантовых состояний характеризуются различным поведением при увеличении толщины пленки. С ростом толщины магниево-пленки энергии КЭС в валентной зоне тонкопленочной системы уменьшаются, и квантовые состояния асимптотически подходят к нижнему краю локальной запрещенной зоны Mg(0001). Для КЭС, наблюдаемых в зоне проводимости, наоборот, характерно увеличение энергии связи и движение к верхнему краю запрещенной зоны. Использование РФМ дает объяснение этому факту. Для расчета энергии квантового состояния РФМ использует подход линейной атомной цепочки с приближением сильной связи. В приближении сильной связи при повторении волновых функций и учете влияния только ближайших соседних атомов зависимость $E(k)$ имеет вид

$$E = E_{at} + \alpha + 2\beta \cos(k_j a), \quad (7)$$

где

$$k_j a = \frac{\pi j}{(N + 1)}, \quad (8)$$

k_j — волновой вектор на j -м атоме цепочки, a — расстояние между атомами цепочки, N — число атомов в цепочке, E_{at} — энергия атомного уровня, α — релаксационный сдвиг, β — резонансный интеграл или интеграл перекрытия волновых функций на соседних атомах. С увеличением числа атомов в цепочке растет число электронных состояний, которые располагаются от середины зоны разрешенных состояний Δ_2 в структуре Mg(0001) к краям. Разрешенные значения энергий всегда находятся на кривой объемной дисперсии сначала дискретными точками и при существенном увеличении числа атомов в цепочке, переходят к непрерывному спектру энергий и дисперсионной кривой, характерной для объемного состояния.

При выполнении конкретных расчетов с помощью фазовой модели (как общей, так и расширенной) было использовано следующее приближение, в том случае, когда электронные волновые функции в пленке в некотором энергетическом интервале имеют симметрию, отличную от волновых функций электронов подложки, т.е. отсутствует или почти отсутствует гибридизация соответствующих электронных состояний, этот энергетический интервал можно считать продолжением локальной запрещенной зоны в электронной структуре подложки [3,15].

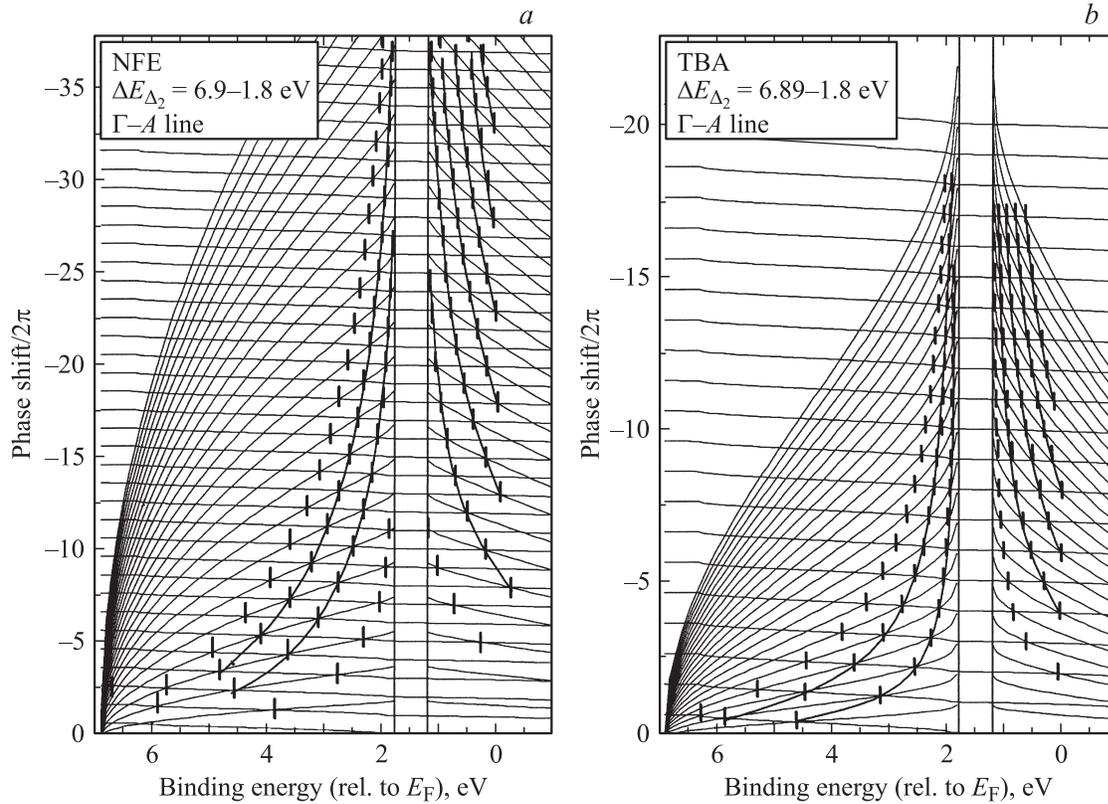


Рис. 6. Графическое решение фазового уравнения (1) с подходом почти свободных электронов (NFE) (а) и сильной связи (ТВА) (b). Пересечения эквидистантных кривых изменения фазы при отражении на границах с кривыми изменения фазы при прохождении через пленку дают решения. Решения фазового уравнения, отмеченные черточками, соответствуют энергетическим положениям КЭС, которые наблюдаются в системе Mg/W(110). Экспериментально наблюдаемые ветви КЭС выделены кривыми. Периодичность образования КЭС была принята равной $c_0/2$, что определило выбор положения нижнего края Δ_2 -зоны магния, лежащим на 6.89 eV ниже уровня Ферми.

Также представляется вполне обоснованным учет особенностей строения кристаллической решетки магния. Магний обладает гексагональной плотнейшей упаковкой, при которой любые два атомных слоя в решетке смещены друг относительно друга в боковом направлении на половину постоянной решетки (рис. 3, а). Тогда справедлив вопрос о том, образуются ли КЭС в каждом новом атомном слое ($c_0/2$) или их образование происходит только при завершении формирования на поверхности магниевого слоя с периодом c_0 , имеющего симметрию объемной кристаллической решетки магния в направлении роста пленки. В применении к фазовой модели анализа КЭС это имеет отношение к вопросу выбора положений краев энергетических зон магния, формирующих КЭС. Действительно, если считать, что периодичность формирования КЭС должна соответствовать величине c_0 в структуре Mg(0001), то следует выбирать размер зоны Бриллюэна, отвечающий расстоянию Γ –A (рис. 3). В этом случае энергию связи нижнего края Δ_2 -зоны нужно выбирать равной 5.3 eV. Если считать, что периодичность появления КЭС должна соответствовать величине ($c_0/2$), т.е. толщине одного моноатомного слоя, размер элементарной ячейки в обратном пространстве и длина „новой“ зоны Бриллюэна должны отве-

чать расстоянию Γ –A– Γ . В этом случае нижний край Δ_2 -зоны следует выбирать при энергии 6.9 eV [15,18,19]. Согласно результатам фотоэлектронных исследований системы Mg/W(110), появление квантовых состояний в системе происходит по мере формирования каждого нового слоя магния с периодом c_0 . В связи с этим для расчета энергетических положений квантовых состояний периодичность появления КЭС была также принята равной c_0 , откуда получаем положение нижнего края Δ_2 -зоны $\Gamma_4^- = 5.3$ eV, принимая во внимание, что пики КЭС должны появляться при толщинах Mg-слоев, равных $2(c_0/2)$, $4(c_0/2)$, $6(c_0/2)$ и т.д. Экспериментально наблюдается появление квантовых состояний в первой ветви КЭС (рис. 2, b) с периодичностью c_0 . При этом для второй ветви КЭС максимумы пиков квантовых состояний соответствуют толщинам $3(c_0/2)$, $5(c_0/2)$, $7(c_0/2)$, т.е. периодичность c_0 сохраняется, но пики КЭС теперь появляются при толщинах магниевого слоя порядка $(N + 1/2)c_0$, где N — число полностью сформированных монослоев магния, отражающих симметрию объемной решетки.

На рис. 6, 7 показано графическое решение фазового уравнения (1) с использованием приближения почти свободных электронов (рис. 6, а, 7, а) и линейной атом-

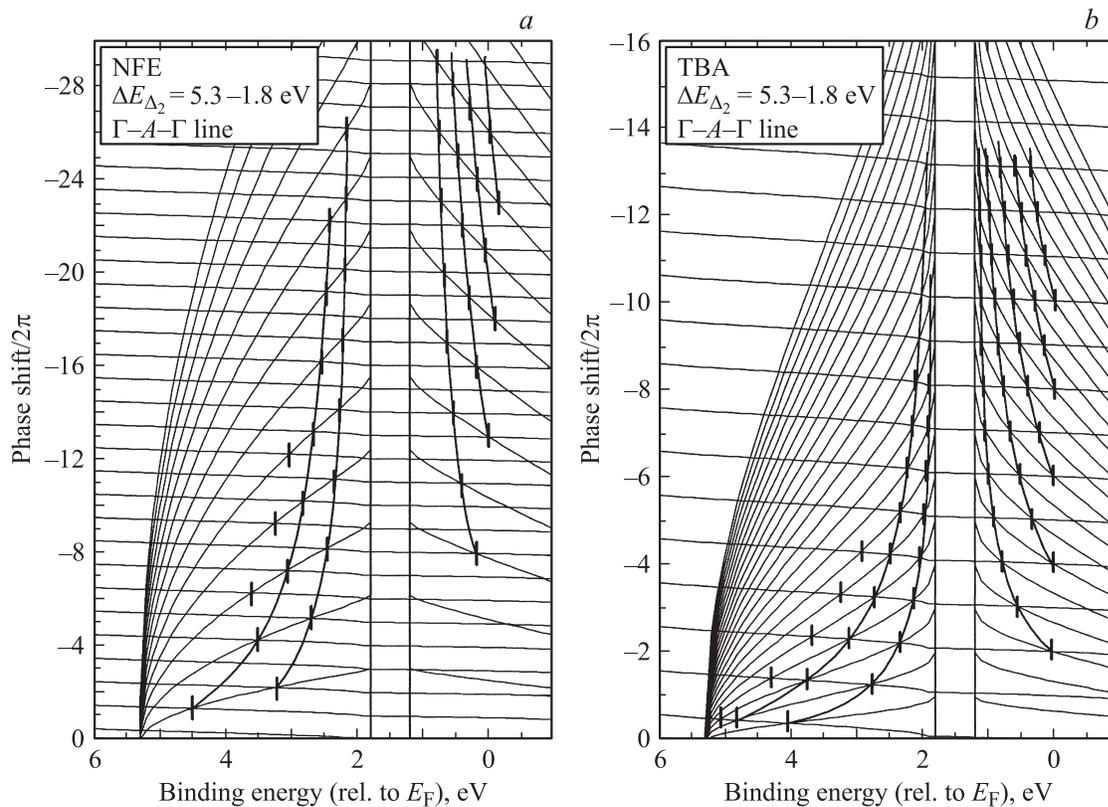


Рис. 7. Графическое решение фазового уравнения (1) с подходом почти свободных электронов (NFE) (a) и сильной связи (ТВА) (b). Периодичность формирования КЭС, равная c_0 , дает положение нижнего края Δ_2 -зоны магния 5.3 eV ниже уровня Ферми. Экспериментально наблюдаемые ветви КЭС выделены кривыми.

ной цепочки (рис. 6, b, 7, b). По оси ординат отложено изменение величины фазы блоховской волны, по оси абсцисс — энергетический параметр фазовых соотношений, т.е. рисунки показывают изменения фазы при изменении энергии электронов в валентной зоне. Пересечения эквидистантных кривых сдвига фазы на границах пленка–подложка и пленка–вакуум, кратных 2π , с кривыми, соответствующими сдвигу фазы на пленке, дают на рис. 6, 7 серии решений, описывающих энергетическое положение квантовых состояний. Сами точки пересечения обозначены на рис. 6, 7 вертикальными черточками. С учетом периодичности формирования КЭС в данной системе из решений, получаемых в рамках фазовой модели, могут быть составлены ветви квантовых состояний, наблюдаемые экспериментально. При расчете с использованием приближения почти свободных электронов рассматривались два варианта: 1) с возможным периодом формирования КЭС, равным $(c_0/2)$, и соответствующей энергией нижнего края Δ_2 -зоны $\Gamma_4^- \sim 6.9$ eV из работы [15] (рис. 6, a); 2) с периодом формирования КЭС, равным (c_0) , и соответствующей энергией нижнего края Δ_2 -зоны ≈ 5.3 eV (рис. 7, b). Однако в цитируемой работе ОФМ применялась для значительно больших толщин покрытия, чем в рассматриваемом случае, и поэтому одной из задач работы было сравнение поведения решений, получаемых в рамках ОФМ и РФМ, с различной периодичностью формирования квантовых

состояний ($c_0/2$ или c_0) для сверхмалых толщин пленок адсорбируемого Mg. На рис. 8, a показаны теоретические энергии КЭС, получаемые на основе общей модели аккумуляции фазы (светлые треугольники) и РФМ (светлые кружки) исходя из графического решения фазового уравнения, в сравнении с экспериментальными данными (темные квадраты). Периодичность появления квантовых состояний была положена равной $c_0/2$, что определило выбор энергии нижнего края Δ_2 -зоны свободных состояний в электронной структуре Mg(0001) $\Gamma_4^- = 6.9$ eV (см. выше). В рамках данного подхода поведение КЭС на качественном уровне описывается фазовой моделью неплохо, тенденция к количественному согласию с экспериментом явно прослеживается при увеличении толщин адсорбата. РФМ при данном выборе энергетических параметров адсорбата не дает удовлетворительного согласия с экспериментом.

На рис. 8, b показаны теоретические энергии КЭС, полученные на основе общей модели аккумуляции фазы и РФМ (светлые кружки) исходя из графического решения фазового уравнения, в сравнении с экспериментальными данными (темные квадраты). При этом использовалось предположение об образовании КЭС с периодичностью, равной c_0 . РФМ в применении к сверхмалым толщинам адсорбированной пленки, как и ожидалось, дает превосходное согласие с экспериментом, чего нельзя сказать об ОФМ. В основе существенного разложения энерге-

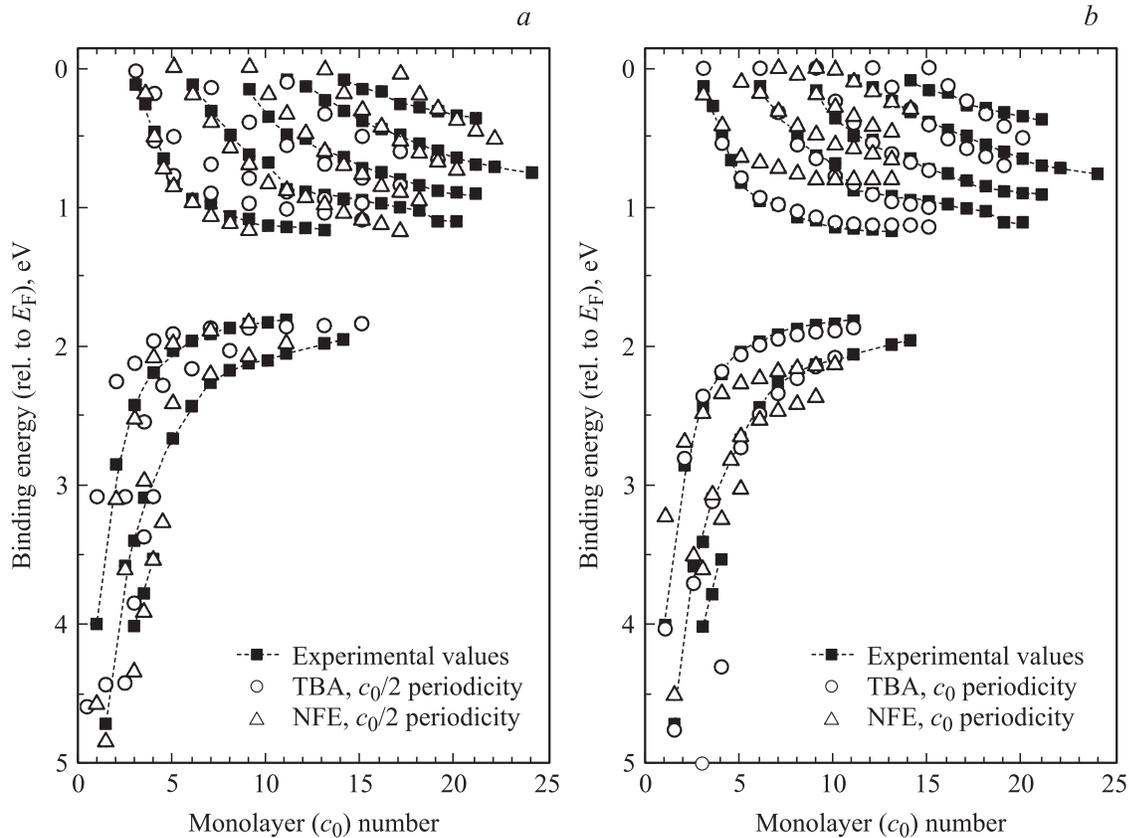


Рис. 8. Согласие эксперимента с теорией. Темными символами (квадраты) отмечены экспериментально наблюдаемые положения КЭС, светлыми — рассчитанные на основе фазовой модели (кружки — с использованием приближения сильной связи ТВА, треугольники — подхода почти свободных электронов NFE). Теоретические значения энергий КЭС рассчитывались с учетом предположения о периодичности формирования квантовых состояний, равной $c_0/2$ (a) и c_0 (b).

тических положений КЭС, получаемых на основе ОФМ, и экспериментальных данных лежит тот факт, что для тех значений волнового вектора, которые соответствуют квантованным энергетическим состояниям электронов в ультратонкой пленке, аппроксимация волновой функции электрона плоской волной становится некорректной.

Несмотря на то что на настоящий момент имеется теоретическая модель, предсказывающая энергетические положения КЭС и их поведение в интервале толщин адсорбата от единиц до десятков монослоев с большой точностью, остается не до конца понятным механизм образования квантовых состояний для пленок, возникающих при напылении на подложку одного монослоя адсорбата. Тот факт, что энергетически это состояние расположено далеко от положения, предсказываемого обеими рассмотренными моделями (как общей, так и расширенной), а также то, что интенсивность фотоэмиссии из этого КЭС оказывается весьма небольшой, на наш взгляд, свидетельствуют об образовании псевдоморфного слоя на поверхности W(110) при эптаксиальном напылении магния [20]. Согласно теории эптаксии Франка–Ван-дер-Мерве [21,23], первоначальная стадия роста тонкой пленки характеризуется образованием псевдоморфного монослоя — неподвижного монослоя, однородного

и имеющего ту же геометрию решетки, что и подложка. Он появляется при несоответствии между пленкой и подложкой порядка некоторой критической величины, равной около 14% (в нашем случае несоответствие решеток в направлении, соответствующем в обратном пространстве линии $M-\Gamma-M$, составляет $\approx 17\%$). После образования этого монослоя продолжается дальнейший рост недеформированной эптаксиальной пленки, при этом псевдоморфный монослой на различных стадиях роста покрывающей его пленки будет претерпевать некоторые превращения, приводящие к образованию свободного от напряжения объемного эптаксиального слоя. Таким образом, есть все основания полагать, что образование квантового электронного состояния в пленке монокристаллической толщины определяется не только электронной структурой подложки и адсорбата, но также их геометрией и величиной латерального напряжения тонкой пленки в процессе роста. Следует отметить, что в связи с недавно полученными данными [23] о структуре гетероэптаксиального роста ультратонких пленок Mg на поверхности W(110) предположение об образовании псевдоморфного слоя Mg и его влиянии на энергии квантовых состояний и интенсивность фотоэмиссии из них представляется вполне обоснованным.

5. Заключение

В настоящей работе представлены результаты исследования системы Mg/W(110) методами фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением. Измерение фотоэлектронных спектров производилось непосредственно в процессе напыления ультратонких слоев магния. Толщина слоя Mg варьировалась от субмонослойных покрытий до нескольких десятков монослоев. В фотоэлектронных спектрах системы Mg/W(110) обнаружены особенности, интерпретированные как квантовые электронные состояния. Изменение энергии квантовых состояний с изменением толщины Mg пленки происходит ступенчато в соответствии с формированием каждого нового слоя Mg с периодом, равным по толщине постоянной Mg-решетки. Наблюдаемые квантовые состояния образуют несколько ветвей, причем в каждой из ветвей появление нового квантового состояния происходит с увеличением толщины магниевой пленки на один монослой c_0 . Энергетическое положение квантовых состояний и их поведение при возрастании толщины слоя Mg были проанализированы в рамках ОФМ и РФМ. Установлено, что при выборе периодичности формирования КЭС, равной c_0 — одному монослою магния, соответствующему периодичности кристаллической решетки магния в объеме, РФМ в отличие от ОФМ дает превосходное согласие с экспериментальными данными начиная с толщин магниевой пленки в один монослой. При выборе периодичности формирования КЭС, равной $c_0/2$ — одному моноатомному слою, положения КЭС, рассчитанные на основе РФМ, не достигают удовлетворительного согласия с экспериментальными данными.

В случае сверхмалых толщин напыленной пленки ОФМ дает энергетические положения квантовых состояний, существенно отличающиеся от экспериментальных. Тем не менее при увеличении толщины адсорбированной металлической пленки наблюдается значительное улучшение количественного согласия теоретических данных с экспериментальными. С учетом этого общая фазовая модель может быть использована для количественного расчета энергетических положений квантовых состояний в тонкопленочной системе, начиная с толщин адсорбата примерно в 5 монослоев c_0 .

Список литературы

- [1] А.М. Шикин, О. Радер, В.К. Адамчук. Поверхность. Рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования *10*, 16 (2005).
- [2] Б.В. Сеньковский, А.Ю. Варыхалов, А.М. Шикин, В.К. Адамчук, О. Радер. ФТТ **48**, *10*, 1858 (2006).
- [3] T.-C. Chiang. Surf. Sci. Rep. **39**, 181 (2000).
- [4] J.J. Paggel, T. Miller, T.-C. Chiang. Sci. Rep. **283**, 1709 (1999).
- [5] J.E. Ortega, F.J. Himpsel. Phys. Rev. Lett. **69**, 844 (1992); F.J. Himpsel, J.E. Ortega, G.J. Maukey, R.F. Willis. Adv. Phys. **47**, 511 (1998).
- [6] D.-A. Luh, J.J. Paggel, T. Miller, T.-C. Chiang. Phys. Rev. Lett. **84**, 3410 (2000).
- [7] O. Rader, A.M. Shikin. Phys. Rev. B **64**, 201 406 (2001).
- [8] A.M. Shikin, D.V. Vyalikh, Yu.S. Dedkov, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk. Phys. Rev. B **62**, R 2303 (2000).
- [9] S.I. Fedoseenko, I.E. Iossifov, S.A. Gorovikov et al. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **470**, 84 (2001).
- [10] R.F. Willis, N.E. Christensen. Phys. Rev. B **18**, 5140 (1978).
- [11] F. Schiller, R. Keyling, E.V. Chulkov, J.E. Ortega. Phys. Rev. Lett. **95**, 126 402 (2005).
- [12] N.V. Smith. Phys. Rev. B **32**, 3549 (1985).
- [13] P.M. Echenique, J.B. Pendry. Prog. Surf. Sci. **32**, 111 (1989).
- [14] N.V. Smith, N.B. Brookes, Y. Chang, P.D. Johnson. Phys. Rev. B **49**, 332 (1994).
- [15] F. Schiller, M. Heber, V.D.P. Servedio, C. Laubschat. Phys. Rev. B **70**, 125 106 (2004).
- [16] Y.Z. Wu, C.Y. Won, E. Rotenberg, H.W. Zhao, F. Toyoma, N.V. Smith, Z.Q. Qiu. Phys. Rev. B **66**, 245 418 (2002).
- [17] L. Aballe, C. Rogero, K. Horn. Surf. Sci. **18**, 141 (2002).
- [18] A.M. Shikin, D.V. Vyalikh, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk. Surf. Sci. **487**, 135 (2001).
- [19] U.O. Karlsson, G.V. Hansson, P.E.S. Persson, S.A. Flodström. Phys. Rev. B **26**, 1852 (1982).
- [20] L.I. Maissel, R. Glang. Handbook of thin film technology. McGraw Hill (1970). P. 100.
- [21] J.H. van der Merwe. Discussions Farady Soc. **5**, 201 (1949).
- [22] J.H. van der Merwe. J. Appl. Phys. **34**, 123 (1963).
- [23] L. Aballe, A. Barinov, A. Locatelli, T.O. Mendes, M. Kiskinova. Phys. Rev. **75**, 115 411 (2007).