

Электростатический отклик и поверхностные электронные состояния ГЦК-пленки Ca(001)

© Г.В. Вольф, Д.В. Федоров

Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук,
426001 Ижевск, Россия

E-mail: wolf@otf.fti.udmurtia.su

(Поступила в Редакцию 22 января 2003 г.)

Рассчитан отклик электронов (001) ГЦК-пленки кальция на внешнее электростатическое поле. Проведен сравнительный анализ с ранее полученными данными по соответствующему отклику для пленки Cu(001). Определена энергетическая локализация занятых и возбужденных поверхностных состояний пленки Ca(001).

Исследование отклика электронов анизотропного металла на внешнее электростатическое поле в рамках теории функционала электронной плотности (ТФЭП) представляет значительный интерес. Он связан не только с потребностями интерпретации экспериментов, чувствительных к поверхностному распределению электронной плотности и потенциала [1], но и с необходимостью выяснения некоторых общих вопросов теории неоднородного электронного газа. По-видимому, в настоящее время только при таком подходе можно осуществить учет обменно-корреляционных эффектов в электронном отклике неоднородных систем со сложной зонной структурой [2]. В принципе ТФЭП точна в пределе длинных волн [3] и может давать независимую проверку и оценку приближений, используемых в диаграммных методах определения низкочастотного электронного отклика.

На характер экранирования электростатического поля поверхностью конкретного металла существенно влияет его электронная структура, которая в свою очередь сложным образом зависит от множества факторов: состава и структуры кристалла, ориентации его поверхности, релаксационных процессов в поверхностном слое и т.д. Для выяснения этого влияния полезен сравнительный анализ систем, различающихся минимальным числом факторов, существенно влияющих на электронный отклик. С этой целью в данной работе проведен анализ эволюции электронных состояний (001) ГЦК-пленок Cu и Ca во внешнем электростатическом поле.

Заполнение электронных состояний атомов этих структурных металлов отличается лишь тем, что в Cu 3d-состояния полностью заняты, а в Ca полностью свободны. Известно, что в массивном кристалле меди уровень Ферми E_F лежит выше гибридованных состояний s-d-типа и основной вклад в плотность состояний на E_F вносят состояния 4s-типа [4].

В кристаллическом кальции E_F лежит ниже основной группы состояний 3d-типа. Однако, как видно из результатов нашего расчета,¹ представленных на рис. 1, величины парциальных плотностей $n_p(E_F)$ и $n_d(E_F)$

сравнимы. Это позволяет изучить роль 3d-электронов в электростатическом отклике металла.

Электронная структура электронейтральных и заряженных (001) пленок Cu и Ca рассчитывалась нами в рамках ТФЭП новым методом, эффективно учитывающим электронную экранировку поверхности (метод изложен в работе [6]). Подлежащая решению система самосогласованных уравнений (в атомных единицах с энергией в Ry) имеет вид [7]

$$\{-\Delta + V[\varrho; \mathbf{r}, q]\}\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, q) = E_n(\mathbf{k}, q)\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, q),$$

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, q) = \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}_n)\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n, q),$$

$$\int_{\Omega} |\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, q)|^2 d\mathbf{r} = 1,$$

$$\varrho(\mathbf{r}, q) = \sum_{n, \mathbf{k}} |\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, q)|^2, \quad (1)$$

где \mathbf{k} — двумерный приведенный квазиимпульс, \mathbf{R}_n — вектор трансляции решетки Браве рассматриваемой пленки, q — число „нескомпенсированных“ электронов в элементарной ячейке пленки Ω . При вычислении электронной плотности $\varrho(\mathbf{r}, q)$ суммирование ведется

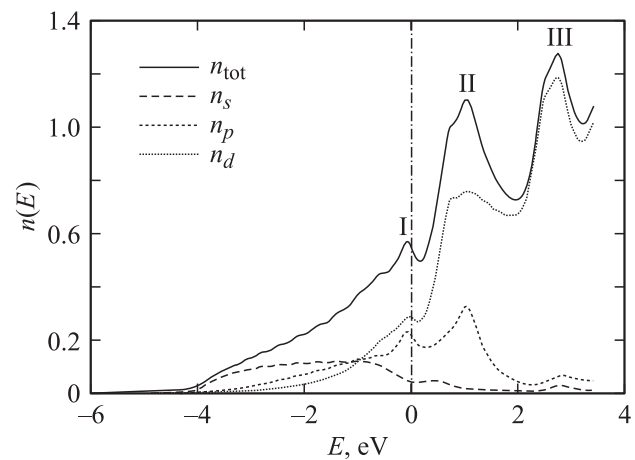


Рис. 1. Полная n_{tot} и парциальные n_s , n_p и n_d плотности состояний объемного кристалла Ca (энергия в eV относительно уровня Ферми).

¹ Расчет объемного кристалла кальция выполнен самосогласованным методом SPR-KKR (q spin polarized relativistic Korringa-Kohn-Rostoker code for Calculating Solid State Properties [5]).

по всем состояниям с энергиями $E_n(\mathbf{k}, q)$, лежащими ниже уровня Ферми $E_F(q)$.

Эффективный потенциал $V[\rho; \mathbf{r}, q]$ представляет собой сумму кулоновского и обменно-корреляционного вкладов. Кулоновский вклад строился нами по методу работы [8]. Для обменно-корреляционного вклада использовалось приближение локальной плотности в форме потенциала Хедина–Лундквиста с параметрами, приведенными в [9].

Постоянные решеток пленок меди и кальция полагались равными их значениям в массивных кристаллах этих веществ: $A_{\text{Cu}} = 6.8309$ а.е. и $A_{\text{Ca}} = 10.5296$ а.е.

Известно, что расчетные значения работы выхода электронов W очень чувствительны к распределению электронной плотности вблизи поверхности металла. Уровень согласия между теоретическими и экспериментальными значениями этой величины служит весьма жестким критерием применимости используемой модели и метода решения уравнений (1). В табл. 1 приведено сравнение полученных нами значений работы выхода электронов для пятислойных (001) пленок Cu и Ca с экспериментальными величинами и данными других самосогласованных расчетов [10–19]. Рассчитанное нами значение работы выхода для пленки меди очень близко к экспериментальным данным работ [16,18] и лучше других теоретических результатов согласуется с величиной 5.18 eV, полученной в сравнительно недавнем и наиболее прецизионном расчете [13]. Имеющиеся в литературе данные по работе выхода электронов для (001) поверхности кальция более скудны. Полученное нами значение этой величины на 0.5 eV отличается от результата самосогласованного расчета, выполненного методом псевдопотенциала для семислойной пленки Ca(001) [14]. Заметим, что приведенное в табл. 1 экспериментальное значение 2.87 eV [15] получено на поликристаллическом образце.

На рис. 2 представлена рассчитанная нами плотность электронных состояний пятислойной пленки Ca(001). Ее сравнение с плотностью состояний объемного кальция (рис. 1) показывает, что положения пиков I и II меняются очень мало. Их сдвиг не превышает 0.2 eV. Энергия, отвечающая максимуму III, изменяется гораздо сильнее. В пленке он на 0.98 eV ближе к уровню Ферми, чем в массивном кристалле.

Расчет электростатического отклика пленок Cu(001) [6] и исследования электронного экраниро-

Таблица 1. Работа выхода электронов (001) пленок Cu и Ca (в eV)

Пленка	Наш расчет	Другие расчеты	Эксперимент
Cu(001)	5.11	4.50 [10]	5.16 ± 0.054 [16]
		4.94 [11]	4.59 ± 0.054 [17]
		4.91 [12]	5.10 ± 0.030 [18]
		5.18 [13]	4.77 ± 0.050 [19]
Ca(001)	3.38	2.90 [14]	2.87 ± 0.06 [15]

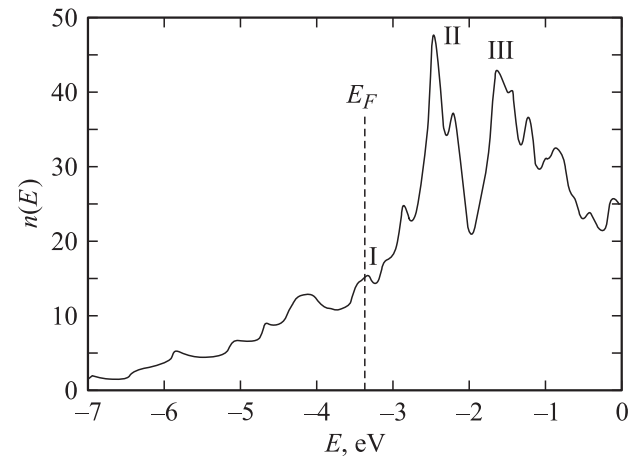


Рис. 2. Плотность состояний пятислойной пленки Ca(001) (энергия в eV относительно вакуумного нуля).

вания (001) поверхностей полубесконечных кристаллов Al, Ni и Ag [20,21] показывают, что индуцированный заряд локализован в очень тонкой поверхностной области, содержащей лишь 1–2 атомных слоя. Штарковский сдвиг $C(q)$ всех состояний объемного типа, определяемый величиной дипольного момента заряда поверхностной области, практически одинаков [8]. Следовательно, после соответствующего энергетического сдвига разность плотностей состояний заряженной и электронейтральной пленок

$$\Delta n(q, E) = n(E + C(q), q) - n(E, 0) \quad (2)$$

равна разности их поверхностных плотностей состояний

$$\Delta n^{(s)}(q, E) = n^{(s)}(E + C(q), q) - n^{(s)}(E, 0). \quad (3)$$

Вклад плотности поверхностных состояний заряженной пленки $n^{(s)}(E + C(q), q)$ несколько искажает энергетическое положение структурных особенностей кривой $\Delta n(q, E)$, обусловленных максимумами поверхностной плотности состояний электронейтральной пленки, по сравнению с положениями пиков $n^{(s)}(E, 0)$. Для уменьшения этой погрешности мы рассчитали $\Delta n(q, E)$ для разных значений нескомпенсированного заряда. Анализировались лишь те элементы структуры $\Delta n^{(s)}(q, E)$, которые мало чувствительны к изменению q , что свидетельствует о слабой энергетической зависимости $n^{(s)}(E + C(q), q)$ в окрестностях соответствующих максимумов $n^{(s)}(E, 0)$.

На рис. 3 и 4 соответственно представлены разности плотностей поверхностных состояний пятислойных (001) пленок Cu и Ca. В случае пленки меди положения всех минимумов $\Delta n(q, E)$ для $q = 0.01$ и 0.03 практически совпадают. Согласно сказанному выше, они отражают энергию максимумов плотности поверхностных электронных состояний нейтральной пленки. Полученные нами результаты хорошо согласуются с имеющимися теоретическими [10] и экспериментальными [22] данными по энергетической локализации занятых поверхностных состояний Cu(001). В частности, положения

пиков $E_1 = -3.55$ eV и $E_2 = -1.45$ eV (энергии взяты относительно уровня Ферми электронейтральной пленки) с точностью до сотых eV совпадают с положениями пиков разности плотностей состояний поверхностного и центрального слоев девятислойной Cu(001) пленки, рассчитанной в работе [10]. Плотностью поверхностных состояний вблизи уровня Ферми в пленке меди мала.

В пленке Ca(001) поверхностные состояния вносят заметный вклад в плотность электронных состояний на уровне Ферми. В этом случае локальный максимум поверхностной плотности состояний $n^{(s)}(E, 0)$ почти точно совпадает с E_F электронейтральной пленки (минимум a_1 на рис. 4). Сравнение наших результатов по энергетической локализации заполненных поверхностных состояний с данными других исследований приведено в табл. 2.

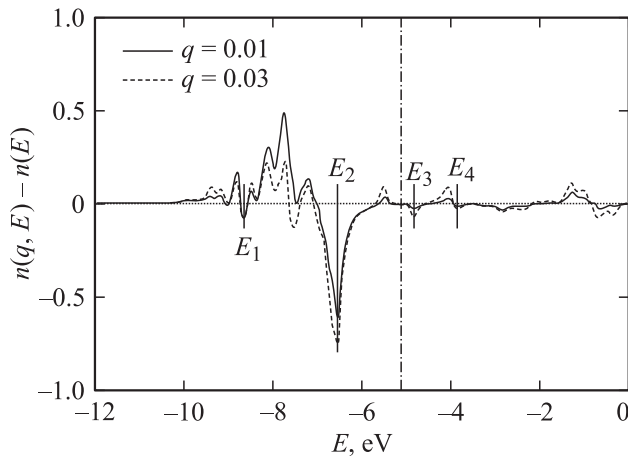


Рис. 3. Разность плотностей состояний заряженной и электронейтральной пленок Cu(001). Штрихпунктирная линия соответствует E_F электронейтральной пленки (энергия в eV относительно вакуумного нуля).

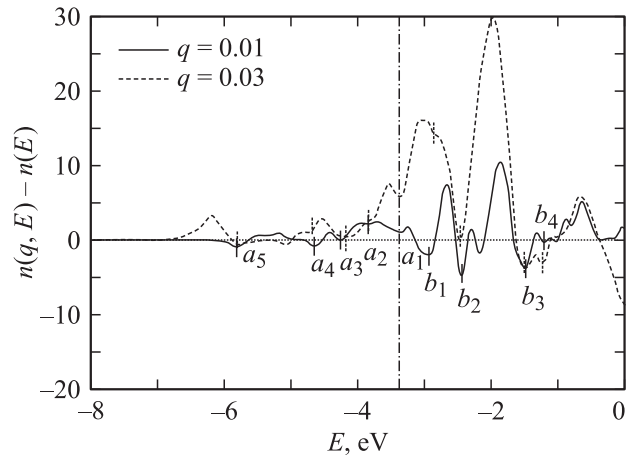


Рис. 4. Разность плотностей состояний заряженной и электронейтральной пленок Ca(001). Штрихпунктирная линия соответствует E_F электронейтральной пленки (энергия в eV относительно вакуумного нуля).

Таблица 2. Энергетическая локализация занятых поверхностных состояний пленки Ca(001) (в eV относительно E_F электронейтральной пленки)

		Структура $\Delta n(q, E)$				
		a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
Наш расчет	$q = 0.01$	0.00	-0.48	-0.89	-1.29	-2.46
	$q = 0.03$	0.00	-0.46	-0.81	-1.31	-2.44
Расчет [14]		-0.1	-	-	-1.4	-2.5
Эксперимент [14]		-	-0.6	-	-1.6	-2.4

Таблица 3. Энергетическая локализация незанятых поверхностных состояний пленки Ca(001) (в eV относительно E_F электронейтральной пленки)

q	b_1	b_2	b_3	b_4
0.01	0.43	0.92	1.88	2.16
0.03	0.51	0.91	1.87	2.14

Из данных этой таблицы следует, что, как и в случае поверхности Cu(001), полученные нами результаты для пленки Ca(001) вполне удовлетворительно согласуются с данными других теоретических и экспериментальных работ, а также предсказывают существование повышенной плотности поверхностных состояний, лежащих на 0.8–0.9 eV ниже уровня Ферми.

Анализ структуры $\Delta n(q, E)$ позволяет установить также и области энергетической локализации незанятых поверхностных состояний. Из рис. 3 видно существование в пленке Cu(001) двух стабильных минимумов $\Delta n(q, E)$, лежащих на $E_3 = 0.29$ eV и $E_4 = 1.26$ eV выше уровня Ферми. Величина E_4 согласуется с экспериментальными результатами и расчетом работы [23], в которой найдена зона поверхностных резонансов в энергетическом интервале от 0.8 до 2.4 eV над уровнем Ферми. Энергия E_3 лежит чуть выше E_F . Это качественно согласуется с результатами прецизионного эксперимента по фотоэлектронной эмиссии с разрешением по углам [22] и расчетом электронной структуры [12], в которых в точке \bar{X} двумерной зоны Бриллюэна Cu(001) было найдено поверхностное состояние с энергией связи 0.06 eV (0.07 eV) и эффективной массой $m^* = 0.16m_e$ ($m^* = 0.2m_e$).²

Наши расчеты (рис. 4) дают возможность оценить энергии, соответствующие наибольшей плотности незанятых поверхностных состояний пленки Ca(001) (табл. 3). Обозначения структуры кривой $\Delta n^{(s)}(q, E)$ те же, что и на рис. 4. Относительная ошибка определения максимума поверхностной плотности состояний составляет несколько сотых eV (табл. 3), что сопоставимо с точностью расчета электронной структуры.

² В скобках указаны расчетные значения соответствующих величин.

Кроме того, имеется особый интерес к электростатическому отклику пленки кальция. Он связан с тем, что в массивном кристалле Ca в случае гидростатического сжатия при давлении около 200 kbar происходит переход в полупроводниковое состояние с нулевым значением энергетической щели [24,25]. Слабая трансформация объемного вклада в плотность состояний в прифермиевской области энергий для пленки Ca(001) (рис. 1, 2) позволяет предположить, что подобный эффект возможен и в пленках данного металла. Поверхностный вклад в плотность электронных состояний на уровне Ферми в Ca(001) в отличие от Cu(001) является существенным и зависит от напряженности внешнего электростатического поля. Поэтому становится вполне вероятной возможность влияния зарядового состояния пленки кальция на упомянутый выше переход.

Список литературы

- [1] P.J. Feibelman. *Prog. Sufr. Sci.* **12**, 287 (1982).
- [2] А. Уильямс, У. Барт. В кн.: Теория неоднородного электронного газа. Мир, М. (1987). С. 191.
- [3] D.J.W. Gerdart, M. Rasolt, R. Taylor. *Solid State Commun.* **10**, 279 (1972).
- [4] В.В. Немощкаленко, В.Н. Антонов. В кн.: Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Зонная теория металлов. Наук. думка, Киев (1985). С. 238.
- [5] H. Ebert. In: *Electronic Structure and Physical Properties of Solids. Lecture Notes in Physics / Ed. H. Dreyse. Springer, Berlin.* V. 535. P. 191.
- [6] Г.В. Вольф, Д.В. Федоров. *ФТТ* **43**, 3, 385 (2001).
- [7] В. Кон, П. Вашишта. В кн.: Теория неоднородного электронного газа. Мир, М. (1987). С. 86.
- [8] Г.В. Вольф, Д.В. Федоров. *Поверхность* **5**, 105 (1998).
- [9] O. Gunnarson, B.I. Lundqvist. *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
- [10] J.R. Smith, J.G. Gay, F.J. Arlinghaus. *Phys. Rev. B* **21**, 2201 (1980).
- [11] D.S. Wang, A.J. Freeman, H. Krakauer. *Phys. Rev. B* **26**, 1340 (1982).
- [12] A. Euceda, D.M. Bylander, L. Kleinman, K. Mednick. *Phys. Rev. B* **27**, 659 (1983).
- [13] H. Bross, M. Kauzmann. *Phys. Rev. B* **51**, 17 135 (1995).
- [14] L. Ley, G.P. Kerker, N. Martensson. *Phys. Rev. B* **23**, 2710 (1981).
- [15] L. Gaudart, R. Rivoira. *Appl. Opt.* **10**, 2336 (1971).
- [16] T.A. Delchar. *Surf. Sci.* **27**, 11 (1971).
- [17] P.O. Gartland, S. Berge, B.J. Slagsvold. *Phys. Rev. Lett.* **28**, 738 (1972).
- [18] R.W. Strayer, W. Macki, L.W. Swanson. *Surf. Sci.* **34**, 225 (1973).
- [19] G.G. Tibbets, J.M. Burkstand, J.C. Tracy. *Phys. Rev. B* **15**, 3652 (1977).
- [20] J.E. Inglesfield, G.A. Benesh. *Phys. Rev. B* **37**, 6682 (1988).
- [21] G.C. Aers, J.E. Inglesfields. *Surf. Sci.* **217**, 367 (1989).
- [22] S.D. Kevan, N.G. Stoffel, N.Y. Smith. *Phys. Rev. B* **31**, 3348 (1985).
- [23] S.L. Hulbert, P.D. Johnson, M. Weinert, R.F. Garrett. *Phys. Rev. B* **33**, 760 (1986).
- [24] R.A. Stager, H.G. Drickamer. *Phys. Rev.* **131**, 2524 (1963).
- [25] J.W. McCaffrey, J.R. Anderson, D.A. Papaconstantopoulos. *Phys. Rev. B* **7**, 674 (1973).