

УДК 539.2

©1994

ЗОННАЯ СТРУКТУРА И МЕЖЭЛЕКТРОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ ВТОРИЧНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ (100), (110) И (111) ВОЛЬФРАМА

*В.В.Кораблев, Ю.А.Кудинов, О.Ф.Панченко,
Л.К.Панченко, В.М.Шаталов*

Дана теоретическая интерпретация тонкой структуры спектров вторичной электронной эмиссии с угловым разрешением (ВЭЭУР) монокристалла W, полученных по нормали к поверхностям (100), (110) и (111). При этом учитывались энергетическая зависимость уширения зонных уровней энергии, электрон-электронный ($e-e$) и электрон-плазмонный ($e-pl$) вклад в функцию заполнения состояний, изотропная компонента тока от электронов, рассеянных на поверхности. Показано, что тонкая структура спектров ВЭЭУР обусловлена главным образом электронным строением конечных состояний, из которых происходит эмиссия электронов.

Метод вторичной электронной эмиссии с угловым разрешением (ВЭЭУР) хорошо зарекомендовал себя при исследовании энергетической структуры приповерхностных областей кристаллов [1]. Применяется он как для измерения длины свободного пробега электронов $l(E)$ и изучения плазмонных и межзонных переходов в рамках метода характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ) [2,3], так и для исследования электронных состояний вблизи уровня вакуума E_{vac} [4,5]. В первом случае особенности энергетического спектра зондирующих электронов с энергиями $E_p \sim 1$ keV практически никак не проявляются, поскольку уширение уровней при таких E_p становится сравнимым с характерными величинами расщепления зон в кристаллическом потенциале или, другими словами, $l(E)$ относительно неупругих соударений становится сравнимой с межатомным расстоянием [6], что сглаживает эффекты брэгговской дифракции. Поэтому при интерпретации результатов в указанной области энергий обычно используется приближение свободных электронов [7]. С понижением энергии регистрируемых электронов ниже плазменной $\hbar\omega_{pl}$ уширение резко падает и в спектрах ВЭЭУР проявляется тонкая структура. Впервые она наблюдалась на W [8,9] и связывалась с одномерной вдоль регистрируемого направления плотностью состояний электронов. В работах [10-12] показано, что эта тонкая структура отражает границы зон в законе дисперсии электронов, движущихся в направлении регистрации. Накладываясь на фон в виде каскадного максимума от электронов, рассеянных на фононах, шероховатостях поверхности и т.п., эта тонкая

структура формирует измеряемое энергетическое распределение тока ВЭЭУР вдоль заданного направления. При этом тонкая структура появляется в том случае, когда энергетическая структура приповерхностной области кристалла соответствует энергетической структуре его объема. Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными затруднено, поскольку на форму, интенсивность и энергетическое положение особенностей экспериментальных спектров ВЭЭУР значительное влияние могут оказывать следующие факторы: а) сильная энергетическая зависимость вероятности заполнения состояний, б) уширение пиков из-за конечного времени жизни электронов, в) наличие фоновой составляющей спектра.

Цель настоящей работы — исследование и интерпретация тонкой структуры спектров ВЭЭУР W и выяснение ее связи с объемной энергетической зонной структурой. Модель [11,12] ниже дополняется учетом энергетической зависимости уширения зонных уровней энергии, учетом $e-\epsilon$ - и $e-pl$ -вкладов в функцию распределения неравновесных электронов $f(E)$ вместо добавления экспериментально измеренного фона, как это было сделано в [11].

1. Результаты эксперимента

Принципиальная схема измерений спектров ВЭЭУР W подробно описана в [10]. Исследования проводились с помощью четырехсетоchnого квазисферического анализатора с тормозящим полем. В коллекторе анализатора имелось отверстие с угловой шириной $\sim 2^\circ$, за которым помещался вторично-электронный умножитель. Измерения проводились в диапазоне E_p от 50 до 1500 eV в высоковакуумной установке в вакууме $P = (2 \div 5) \cdot 10^{-11}$ Торг. Полировка поверхности проводилась электрохимическим способом. Совершенство кристаллической структуры приповерхностного слоя контролировалось путем снятия электронограмм при скользящих углах падения электронного луча. Для очистки от примесей исследуемые монокристаллы отжигались в вакууме при $T = 2000$ К с последующим прогревом в атмосфере кислорода при $P = 3 \cdot 10^{-7}$ Торг и $T = 1300 \div 1600$ К с последующей «вспышкой» до $T = 1800$ К. На рис. 1 (b) представлены экспериментальные спектры ВЭЭУР, зарегистрированные в телесном угле $\Delta\Omega \approx 10^{-3}$ sr вблизи нормали к поверхности граней $W(100)$ (A), $W(110)$ (B) и $W(111)$ (C) для $E_p = 800$ eV. Спектры имеют тонкую структуру, существенно зависящую от кристаллографической ориентации монокристалла. Изменение E_p слабо влияло на форму спектров для $W(100)$ и $W(111)$. Структура спектра ВЭЭУР грани $W(110)$ ослаблялась при уменьшении E_p без изменения характера и положения особенностей.

2. Расчет тока ВЭЭУР

Распределение электронного тока по энергиям E и углам Ω в бесконечном кристалле имеет вид [13,14]

$$I_0(E, \Omega) = \frac{1}{V} \sum_{nk} f(E_{nk}) \left| \frac{1}{\hbar} \Delta_{\mathbf{k}} E_{n\mathbf{k}} \right| \delta(E - E_{n\mathbf{k}}) \delta(\Omega - \Omega_{n\mathbf{k}}), \quad (1)$$

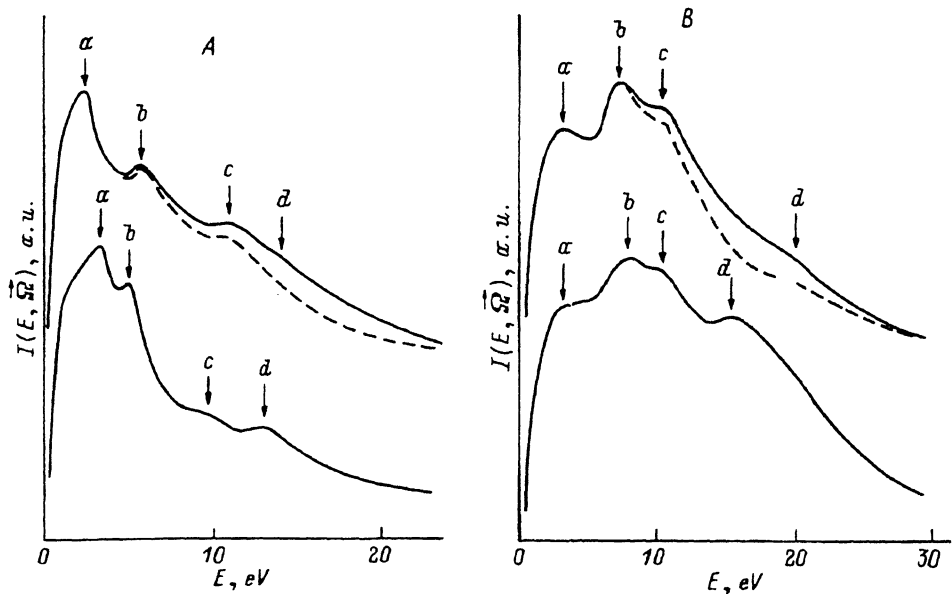


Рис. 1. Спектр ВЭЭУР по нормали к поверхности $W(100)$ (A), $W(110)$ (B), $W(111)$ (C).

Вверху — теория, внизу — эксперимент. Штриховой кривой показан спектр ВЭЭУР без учета электрон-плазмонного рассеяния ($p = 0$). Индексами a, b, c, d отмечены положения максимумов, указанные в таблице. Энергия отсчитывается от уровня вакуума. Кривые разнесены по оси ординат произвольным образом.

где E_{nk} — закон дисперсии электронов, Ω_{nk} — единичный вектор в направлении $\Delta_k E_{nk}$, V — объем кристалла. Переходя в (1) от суммирования по k к интегрированию, получаем в пренебрежении эффектами дифракции на поверхности кристалла [11,12]

$$I_0(E, \Omega) = \frac{2m(E - E_{vac})}{(2\pi\hbar)^3} \varkappa(E) f(E) N(E, \Omega), \quad (2)$$

где $N(E, \Omega)$ — число ветвей закона дисперсии электронов $E_{n\mathbf{k}}$ вдоль направления, которое определяется законом сохранения параллельной поверхности кристалла составляющей вектора \mathbf{k} при вылете в направлении Ω и законом сохранения энергии. Это позволяет при интегрировании по поверхности постоянной энергии в (1) представить элемент этой поверхности в виде

$$dS_{n\mathbf{k}} = 2m(E - E_{\text{vac}})d\Omega_{n\mathbf{k}} / \hbar^2$$

и затем выполнить интегрирование в явном виде. Здесь мы учли изменение элемента телесного угла при переходе из кристалла в вакуум [12]. В отличие от [11] мы учитываем, кроме того, конечную ширину $\hbar\Gamma(E) = \hbar/\tau(E)$ электронных уровней путем свертки (2) с соответствующим лоренцианом

$$I(E, \Omega) = \frac{2m(E - E_{\text{vac}}) \kappa(E)}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{dE'}{\pi} f(E') N(E', \Omega) \frac{\frac{\hbar}{2}\Gamma(E')}{(E - E')^2 + \frac{\hbar^2}{4}\Gamma^2(E')}, \quad (3)$$

где

$$\kappa(E) = 4(E - E_{\text{vac}})^{1/2} (E - E_0)^{1/2} / \left((E - E_{\text{vac}})^{1/2} + (E - E_0)^{1/2} \right)^2$$

— коэффициент прохождения барьера кристалл-вакуум для одномерного движения [15], $E_0 = 0$ — положение дна валентной зоны.

3. Функция заполнения состояний $f(E)$

Согласно общепринятым представлениям [16], первичные электроны, попадая в кристалл, создают в результате каскада неупругих соударений некоторое стационарное распределение вторичных электронов по энергии $f(E)$. В интересующей нас области доминирует $e-e$ и $e-pl$ -рассеяние. Как показано в [17,18], функция заполнения состояний, отвечающая многократному $e-e$ -рассеянию, представима в виде

$$f_e(E) \sim |E/E_F - 1|^{-s},$$

где $E_F = 9.8 \text{ eV}$ — уровень Ферми, $s = (17^{1/2} + 3)/2$.

Процесс распада плазмонов, генерируемых первичными, а также возбужденными электронами в твердом теле, второго порядка по сравнению с $e-e$ -рассеянием, особенно в области энергий вблизи E_{vac} . Тем не менее он может оказаться существенным в силу неустойчивости плазмонов в W. Плазмоны распадаются с рождением электрон-дырочных пар со скоростью

$$W(\mathbf{p}; n\mathbf{k}, m\mathbf{k}') = \frac{2\pi}{\hbar} | \langle \mathbf{p} | \hat{H}_{\text{int}} | n\mathbf{k}, m\mathbf{k}' \rangle |^2 \delta(E_{n\mathbf{k}} - E_{m\mathbf{k}'} - \hbar\omega_{pl}(\mathbf{p})), \quad (4)$$

где $|\mathbf{p}\rangle$ — состояние плазмона с импульсом \mathbf{p} , $|n\mathbf{k}, m\mathbf{k}'\rangle$ — состояние с возбужденным электроном на уровне $E_{n\mathbf{k}}$ и дыркой на уровне

$E_{mk'}$. При этом матричный элемент в (4) содержит закон сохранения импульса $\mathbf{p} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$.

Чтобы получить скорость генерации электронов на уровне E при таком процессе, следует просуммировать $W(\mathbf{p}; nk, mk')$ по всем квантовым числам дырок и по квантовым числам электронов на уровне E' . Полная вероятность такого распада определяется полушириной плазмонного пика. По данным спектров ХПЭЭ W [19], она равна $\hbar\Gamma_{pl} \approx 10$ eV при энергии $\hbar\omega_{pl} = 24.8$ eV, что позволяет, пренебрегая дисперсией плазмонов и зависимостью матричного элемента в (4) от квантовых чисел, получить формулу для энергетической зависимости вклада от распада плазмонов в $f(E)$. Учет уширения плазмонного уровня выражается в формальной замене δ -функции в (4) на лоренциан [15]. Тогда для энергетической зависимости скорости генерации электронов на уровне E из закона сохранения энергии получаем

$$W(E) \sim \rho(E) \int_{E_0}^{E_F} dE' \frac{1}{\pi} \frac{\frac{\hbar}{2}\Gamma_{pl}\rho(E')}{(E - E' - \hbar\omega_{pl})^2 + (\frac{\hbar}{2}\Gamma_{pl})^2}, \quad (5)$$

где $\rho(E)$ — плотность заполненных состояний. Вклад в функцию заполнения от распада плазмонов есть

$$f_{pl}(E) = W(E)\tau(E)/\rho(E).$$

Время жизни возбужденного состояния $\tau(E)$ вблизи Ферми-поверхности определялось из [20]

$$\hbar/\tau(E) = \pi^2 3^{1/2} E_{pl} (E/E_F - 1)^2 / 128,$$

где E_{pl} — параметр экранирования, зависящий от концентрации s - и d -электронов в электронной оболочке атома. Расчет из общей теории металлов для W дает $E_{pl} \approx 8$ eV.

В общем случае, как показано в [13,14] на примере Si, функция заполнения возбужденных уровней является суммой ϵ - ϵ - и ϵ - pl -вкладов с весом p

$$f(E) = f_{\epsilon}(E) + pf_{pl}(E).$$

Посмотрим, как зависит от соотношения этих вкладов форма спектра тока ВЭЭУР $I(E, \Omega)$ вдоль заданного направления Ω в случае квадратичного закона дисперсии (когда энергетическая структура приповерхностной области описывается моделью почти свободного электронного газа), для которого ток вдоль заданного направления имеет вид при нормальном падении

$$I(E, \Omega) = \frac{2m(E - E_{vac})}{(2\pi\hbar)^3} f(E)\kappa(E). \quad (6)$$

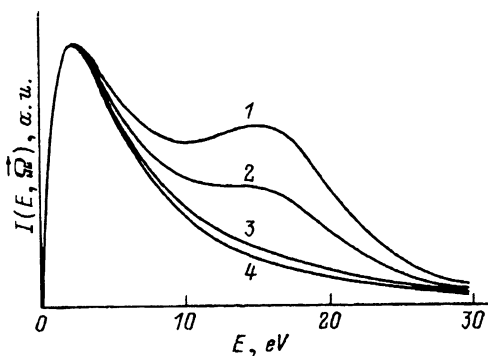


Рис. 2. Спектр тока ВЭЭУР для изотропного закона дисперсии при разных отношениях p между плазмонным и электронным вкладом в функцию распределения.
 $p = 0.1(1), 0.05(2), 0.01(3), 0(4)$.

Графики тока (6) для различных значений p приведены на рис. 2. Плазмонный вклад в функцию распределения $f(E)$ имеет вид широкого пика правее каскадного максимума (аналогично [21]). Этот пик накладывается на каскадное распределение и проявляется более или менее ярко в зависимости от веса p , зависящего как от E_p [2], так и от угла падения первичных электронов на поверхность кристалла θ . В частности, форма спектров ВЭЭУР поверхности $W(110)$ и амплитуда особенностей (но не их энергетическое положение) изменяются при увеличении E_p [10]. Вплоть до $E_p \geq 1$ keV с ростом E_p тонкая структура проявляется лучше и вид энергетического спектра все сильнее отличается от каскадного максимума. Кроме того, повышение температуры образца по-разному влияет на тонкую структуру: часть пиков практически исчезает при $T \approx 1200$ K [10], в то время как другие пики при этой температуре остаются неизменными. В нашем случае задача осложняется и наличием границы кристалла с вакуумом и вопрос получения зависимости $p(E_p, \theta, T)$ требует специального исследования, выходящего за рамки настоящей работы.

4. Сопоставление результатов расчета и эксперимента

На рис. 1(a) приведены результаты расчета по формуле (3) спектров тока ВЭЭУР для электронов, вылетающих по нормали к плоскостям $W(100)(A)$, $W(110)(B)$ и $W(111)(C)$. Для построения ступенчатой функции $N(E, \Omega)$ и расчета $e-pl$ -вклада в $f(E)$ мы воспользовались расчетом зонной структуры E_{nk} и плотности состояний $\rho(E)W$, полученными методом релятивистских линейных muffin-tin орбиталей (РЛМ-

Положения характерных максимумов теоретических и экспериментальных спектров ВЭЭУР W

Энергетическое положение максимумов, eV	(100)		(110)		(111)	
	э	т	э	т	э	т
a	3.3	2.6	3.2	2.9	4.3	3.0
b	5.0	5.6	7.8	7.0	-	6.0
c	9.7	11.2	10.2	10.1	13.5	12.5
d	13.0	14.0	15.2	19.7	22.0	23.4

ГО) [22]. Кривые $I(E, \Omega)$ рассчитаны для случая $p = 0.01$. Для сравнения на рис. 1(a) штриховой кривой приведены результаты расчета $I(E, \Omega)$ для случая $p = 0$ в пренебрежении $\epsilon-pl$ - вкладом в функцию заполнения $f(E)$. Как показано в [13], в спектрах ВЭЭУР значителен вклад изотропной компоненты, соответствующей упругому рассеянию на поверхности и усреднению по направлениям для части вылетающих электронов. Эта фоновая компонента тока, имеющая характерный вид каскадного максимума, учитывалась добавлением к $N(E, \Omega)$ константы C . Как показано в [13], варьирование C в широких пределах от 0 до 100 практически не меняет вида второй производной $I''(E, \Omega)$, что объясняется малостью $I''(E, \Omega)$ от фоновой составляющей для всех E , за исключением окрестности каскадного максимума. Тем самым оправдывается применение двойного дифференцирования для исключения фона из спектров ВЭЭУР. В расчетах $I(E, \Omega)$ были использованы следующие значения параметров: для W(100) $C = 4$, $E_{vac} = 14.4$ eV; для W(110) $C = 1.8$, $E_{vac} = 15.1$ eV; для W(111) $C = 8$, $E_{vac} = 14.3$ eV, которые дают близкую к эксперименту зависимость тока от E (рис. 1).

В таблице приведены положения характерных максимумов теоретических и экспериментальных спектров ВЭЭУР W. Отличия в положении особенностей связаны, с одной стороны, с приближенным характером зонных расчетов, являющихся, по сути дела, экстраполяцией на область E выше E_{vac} зонной структуры, подогнанной по спектрам оптических переходов между зонами ниже E_{vac} . С другой стороны, они связаны с использованием в расчетах модельной функции распределения и пренебрежением дифракцией электронных волн на границе кристалла. Кроме того, сами экспериментальные спектры меняются в зависимости от E_p [10-12], что связано, кроме всего прочего, с изменением соотношения между $e-e$ - и $e-pl$ -вкладами в $f(E)$ (рис. 2).

Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о том, что основные особенности спектров ВЭЭУР обусловлены главным образом электронным строением конечных состояний, из которых происходит эмиссия электронов. Полученное соответствие между теоретическими и экспериментальными данными (см. таблицу) позволяет использовать последние в качестве реперных точек для более совершенных зонных расчетов, указывая, какие именно зоны производят те или иные особенности в спектре.

Список литературы

- [1] Christensen N.E., Willis R.F. // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. N 10. P. 5140-5161.
- [2] Chung M.S., Everhart T.E. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. N 10. P. 4699-4715.
- [3] Артамонов О.М., Виноградов А.Г., Смирнов О.М., Терехов А.Н. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 10. С. 3138-3140.
- [4] Артамонов О.М., Терехов А.Н. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 3. С. 862-866.
- [5] Бажанова Н.П., Кораблев В.В., Кочетов Н.И. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 5. С. 1407-1410.
- [6] Quinn J.J. // Phys. Rev. 1962. V. 126. N 4. P. 1453-1457.
- [7] Коваль И.Ф., Крынько Ю.Н., Кошечкина С.В., Мельник П.В., Находкин Н.Г. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 4. С. 1138-1141.
- [8] Артамонов О.М., Смирнов О.М., Терехов А.Н. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 9. С. 2844-2846.
- [9] Артамонов О.М., Смирнов О.М., Терехов А.Н. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1982. Т. 46. № 7. С. 1383-1388.

- [10] Кораблев В.В., Кудинов Ю.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49. № 9. С. 1775-1778.
- [11] Кораблев В.В., Кудинов Ю.А., Сысоев С.Н. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 9. С. 2648-2654.
- [12] Кораблев В.В., Кудинов Ю.А., Сысоев С.Н. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 3. С. 702-705.
- [13] Артамонов О.М., Виноградов А.Г., Панченко О.Ф., Терехов А.Н., Шаталов В.М. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 1. С. 57-61.
- [14] Панченко О.Ф., Шаталов В.М. // ЖТФ. 1993. Т. 63. № 10. С. 144-150.
- [15] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1974. 752 с.
- [16] Wolff P.A. // Phys. Rev. 1954. V. 95. N 1. P. 56-66.
- [17] Shatalov V.M. // Sol. St. Comm. 1986. V. 59. N 1. P. 53-56.
- [18] Панченко О.Ф., Шаталов В.М. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. № 1(7). С. 222-230.
- [19] Жарников М.В., Горобченко В.Д., Серпученко И.Л. // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. № 1. С. 228-237.
- [20] Пайнс Д., Нозьер Ф. Теория квантовых жидкостей. М.: Мир, 1967. 382 с.
- [21] Rösler M., Brauer W. // Phys. Stat. Sol. B. 1981. V. 104. N 1. P. 161-175; N 2. P. 575-587.
- [22] Nemoshkalenko V.V., Krasovskii A.E., Antonov V.N. et al. // Phys. Stat. Sol. B. 1983. V. 120. N 1. P. 283-287.

Санкт-Петербургский
государственный технический университет
Донецкий физико-технический институт
АН Украины

Поступило в Редакцию
4 февраля 1994 г.