

## ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ПОЛНОГО ТОКА МОНОКРИСТАЛЛОВ ЗОЛОТА, МЕДИ И НИКЕЛЯ

© С.А.Комолов, О.Ф.Панченко,\* Л.К.Панченко\*

Научно-исследовательский институт физики  
при Санкт-Петербургском государственном университете,  
198904 Санкт-Петербург, Россия

\* Донецкий физико-технический институт Академии наук Украины,  
340114 Донецк, Украина  
(Поступила в Редакцию 8 апреля 1996 г.)

Дана теоретическая интерпретация тонкой структуры полученных спектров полного тока (СПТ) монокристаллов Au(111), Cu(111), Ni(100) и Ni(110). При этом в расчетах учитывалось влияние энергетических зависимостей: уширения зонных уровней энергии и плотности незаполненных электронных состояний, в которые попадают электроны при входе в твердое тело. Показана преобладающая роль эффектов объемной зонной структуры в формировании СПТ. Развиваемый метод позволяет отделить объемные эффекты в СПТ от поверхностных.

Всестороннее изучение приповерхностных явлений стало возможным благодаря развитию в последние годы новых методов исследования и разработке приборов, позволяющих определить состав вещества и его геометрическую и электронную структуру, а также контролировать чистоту поверхности в процессе очистки от примесей. К этим методам относится и низкоэнергетическая (0–60 eV) спектроскопия полного тока, отличающаяся высокой поверхностной чувствительностью и отсутствием разрушающего воздействия на исследуемый образец [1–8]. Экспериментально измеряемым спектром служит производная по энергии первичных электронов от полного тока в цепи образца при условии полного отбора вторичных электронов [7–9]. Физическая природа тонкой структуры спектров полного тока (СПТ) определяется механизмами взаимодействия электронов с поверхностью твердого тела и в низкоэнергетическом диапазоне в основном обусловлена энергетической зависимостью упругого отражения. В ряде работ [9–11] изменение упругого отражения связывалось с пороговыми изменениями вероятности неупругого рассеяния электронов в твердом теле. Другая возможность энергетической зависимости упругого отражения от монокристаллических поверхностей за счет влияния зонной структуры кристалла при учете условий сшивки падающей электронной волны с блоховскими функциями в кристалле обсуждалась в работах [12,13]. Цель данной работы — выяснение закономерностей формирования СПТ, их связи с энергетической структурой твердого тела и

развитие методики обработки экспериментальных результатов для получения максимума информации о законе дисперсии электронов выше уровня вакуума  $E_{\text{vac}}$ . В расчетах СПТ учитывается влияние энергетических зависимостей: уширения зонных уровней энергии и плотности незаполненных электронных состояний, в которые попадают электроны при входе в твердое тело.

Среди металлов наиболее богатая структура плотности состояний в окрестности уровня Ферми  $E_F$  наблюдается в переходных  $d$ -металлах, что определяется гибридизацией  $s$ - и  $d$ -орбиталей. В ряду переходных металлов при изменении положения  $E_F$  относительно  $d$ -зоны происходит изменение ее заселенности электронами. Например, у никеля  $E_F$  пересекает верхнюю часть  $d$ -полосы, так что незаполненные состояния расположены в виде узкой полосы над  $E_F$ , а заполненные состояния имеют характерную тонкую структуру, определяемую структурой  $d$ -полосы. У благородных металлов (Au, Cu)  $d$ -полоса расположена на несколько электронвольт ниже  $E_F$ , а плотность состояний на  $E_F$  определяется  $s$ -зоной и значительно ниже. В связи с этим исследование СПТ переходных элементов представляет определенный интерес, поскольку данные о пороговых характеристиках возбуждения переходов в этих элементах позволяют получать новую информацию о свойствах электронов гибридизированных  $s$ -,  $d$ -состояний.

Экспериментальные измерения СПТ выполнены в сверхвысоковакуумных условиях (давление остаточных газов  $\sim (0.5-1) \cdot 10^{-7}$  Па). Подробное описание метода можно найти в работах [9,10]. Полуширина энергетического распределения первичных электронов составляла  $\sim 0.5$  eV, энергия электронов модулировалась с частотой  $\sim 400$  Hz и амплитудой  $\sim 0.1$  eV. Выделение сигнала, пропорционального производной от полного тока, осуществлялось с помощью синхронного детектирования. Перед измерениями образцы подвергались длительному высокотемпературному (для Au  $T \simeq 950^\circ\text{C}$ , для Cu  $T \simeq 1000^\circ\text{C}$ , для Ni  $T \simeq 1400^\circ\text{C}$ ) прогреву. Очистка поверхности осуществлялась ионной бомбардировкой (ионы  $\text{Ar}^+$  с энергией 400 eV). В процессе очистки прослеживалась эволюция СПТ, контролировалось изменение потенциала поверхности и параллельно измерялись оже-электронные спектры. Критериями очистки поверхности служили воспроизводимость формы СПТ, величины потенциала поверхности в серии последовательных высокотемпературных прогревов и отсутствие в оже-спектре сигналов кислорода, углерода и других загрязнений. Были исследованы монокристаллические образцы Au (111), Cu (111) и Ni (100), Ni (110). Измеряемый ток в цепи образца равен  $I = I_p - I_s$ , где  $I_p$  — поток первичных электронов с энергией  $E_p$  по нормали к исследуемой поверхности,  $I_s$  — ток уходящих из образца электронов, как упруго-, так и неупругоотраженных. К последним относятся неупругоотраженные первичные электроны, высоковозбужденные электроны твердого тела, оже-электроны и истинно вторичные электроны, появление которых существенно зависит от величины  $E_p$ . При низких энергиях первичных электронов ( $E_p < 5-8$  eV) преобладает упругое отражение [9], которое становится сравнимым с неупругой компонентой при  $E_p \leq 40$  eV. В области энергий до 100 eV доля упругого отражения составляет несколько процентов и преобладает электрон-электронное рассеяние с возбуждением межзонных переходов. Наряду с механизмом возбуждения межзонных переходов в спектрах могут проявляться пороговые

характеристики возбуждения твердого тела при электронном воздействии: плазменные колебания, состояния примесных атомов, вакансий и др. Однако основной структурой спектра следует считать особенности, отражающие фундаментальные свойства рассматриваемого материала. Эффекты, связанные с поверхностными нарушениями, загрязнениями, адсорбцией, с наличием объемных примесей и дефектов, можно исключить или свести до минимума условиями постановки эксперимента.

На рис. 1–4 (части *b*) представлены полученные СПТ  $dI(E, \Omega)/dE$  для граней Au(111), Cu(111), Ni(100) и Ni(110) соответственно. Спектры имеют тонкую структуру, существенно зависящую от ориентации монокристаллов. Интенсивность тонкой структуры составляет величину  $\sim 1\%$  от величины максимума распределения первичных электронов (на рисунках не показан), появляющегося при энергии, при которой электроны начинают попадать на образец.

Для теоретической интерпретации полученных СПТ рассматривалось рассеяние электронов с заданным импульсом на кристалле в приближении, когда вероятность рассеяния пропорциональна числу конечных состояний на данном уровне энергии  $E$  с заданным направлением квазиимпульса  $\Omega$ . При этом ток через образец имеет вид [14]

$$I(E, \Omega) \sim \frac{1}{V} \sum_{nk} [1 - f_F(E_{nk})] \left| \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_{nk} \right| \delta(E - E_{nk}) \delta(\Omega - \Omega_{nk}), \quad (1)$$

где  $E_{nk}$  — закон дисперсии электронов,  $\Omega_{nk}$  — единичный вектор вдоль направления  $\nabla_{\mathbf{k}} E_{nk}$ ,  $f_F(E_{nk})$  — равновесная функция заполнения Ферми–Дирака, которая при  $E > E_F + e\varphi$  равна нулю ( $e\varphi$  — работа выхода, которая предполагалась равной 5.2, 4.2 и 5.1 eV для Au, Cu и Ni соответственно),  $V$  — объем кристалла. Переходя от суммирования по  $\mathbf{k}$  к интегрированию по поверхности постоянной энергии  $E_{nk} = E$ , получаем (в пренебрежении эффектами дифракции на поверхности кристалла)

$$I(E, \Omega) \sim \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int dE' N(E', \Omega) \frac{1}{\pi} \frac{\hbar\Gamma(E')/2}{(E - E')^2 + \hbar^2\Gamma^2(E')/4}, \quad (2)$$

где  $N(E, \Omega)$  — число энергетических зон вдоль направления  $\Omega$ , для которых выполняется равенство  $E = E_{nk}$ . Здесь учтена конечная ширина  $\hbar\Gamma(E) = \hbar/\tau(E)$  электронных уровней путем замены  $\delta$ -функции от энергии в (1) на соответствующий лоренциан. При этом время жизни возбужденного состояния  $\tau(E)$  вблизи ферми-поверхности определялось из выражения [15,16]

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

где  $E_F$  равна 7.2, 9.2 и 8.6 eV для Au, Cu и Ni соответственно,  $E_{pl}$  — параметр экранирования, зависящий от концентрации  $s$ - и  $d$ -электронов в электронной оболочке атома. Расчет из общей теории металлов дает  $E_{pl} \approx 3.3, 4$  и  $5.6$  eV для Au, Cu и Ni соответственно.

Выражение (2) справедливо, когда  $\Omega$  совпадает с осью симметрии кристалла (при нормальном падении потока электронов на образец).

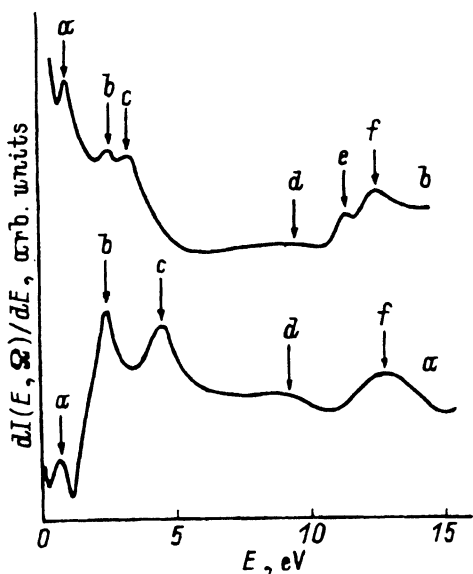


Рис. 1. СПТ по нормали к поверхности (111) монокристалла Au.

*a* — теория, *b* — эксперимент. Кривые разнесены по оси ординат произвольным образом. Энергия  $E$  отсчитывается от  $E_{vac}$ .

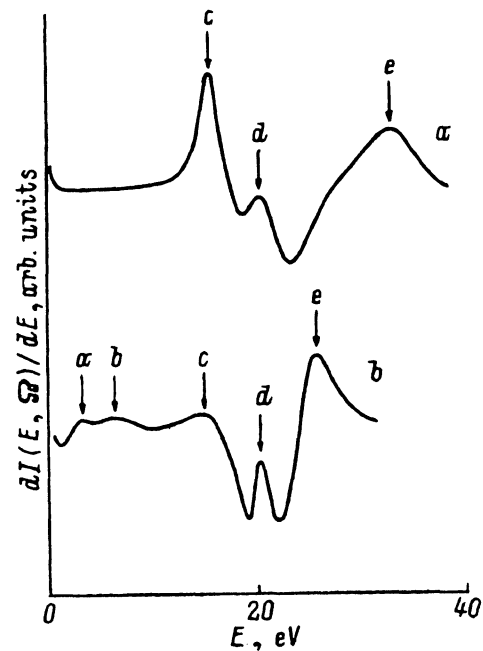


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, для грани Cu(111).

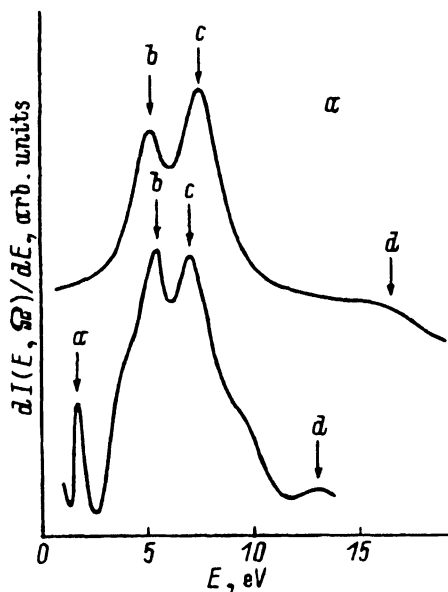


Рис. 3. То же, что и на рис. 1, для грани Ni(100).

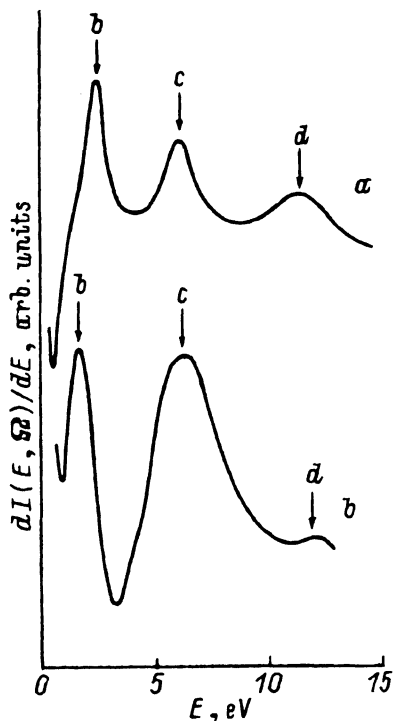


Рис. 4. То же, что и на рис. 1, для грани Ni(110).

Кристалл	Направление	Результаты	Энергетическое положение максимумов, eV					
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
Au	(111)	Эксп.	$0.8 \pm 0.2$	$2.6 \pm 0.2$	$3.4 \pm 0.2$	$9.4 \pm 0.2$	$11.4 \pm 0.2$	$12.4 \pm 0.2$
		Теор.	0.6	2.5	4.5	9.1	—	12.6
Cu	(111)	Эксп.	$2.7 \pm 0.2$	$6.1 \pm 0.2$	$14.4 \pm 0.2$	$20.4 \pm 0.2$	$26.0 \pm 0.2$	—
		Теор.	—	—	15.6	20.4	32.8	—
Ni	(100)	Эксп.	$1.8 \pm 0.2$	$5.5 \pm 0.2$	$7.0 \pm 0.2$	$13.0 \pm 0.2$	—	—
		Теор.	—	5.0	7.4	16.0	—	—
	(110)	Эксп.	—	$1.7 \pm 0.2$	$6.4 \pm 0.2$	$11.8 \pm 0.2$	—	—
		Теор.	—	2.4	6.1	11.3	—	—

Для построения ступенчатой функции  $N(E, \Omega)$  аналогично [17,18] мы воспользовались расчетами объемной зонной структуры (ОЗС)  $E_{nk}$  Au (полученной в [19] методом релятивистских присоединений плоских волн (RAPW)), Ni и Cu (полученных в [20] методом релятивистских линейных muffin-tin-орбиталей). Что касается учета поверхностных эффектов, которые вносят свой вклад в формирование  $N(E, \Omega)$ , то можно сказать следующее.

Специфика электронного спектра поверхности металлов связана с тем, что электронный спектр, характерный для объема, практически не нарушается в приповерхностной области, и только на его фоне проявляются локальные поверхностные состояния. Это подтверждается данными многочисленных фотоэмиссионных (ФЭ) исследований [21,22]. Так, в ФЭ-спектрах Cu(111) [21] имеется особенность, не получившая объяснения в приближении ОЗС. Она соответствовала возбуждению фотонами электронов из состояний, расположенных примерно на 0.4 eV ниже  $E_F$ , в окрестности точки  $L$  объемной зоны Бриллюэна. В этой области не существует электронных состояний, свойственных ОЗС Cu. Была отмечена также высокая чувствительность указанной особенности к адсорбционным процессам, что позволило предполагать фотоэмиссию из поверхностных состояний.

Геометрическая структура поверхностных решеток атомно-чистых поверхностей металлов также, как правило, не отличается от структуры объема [23]. Так, грани (100) металлов с ГЦК-решетками Cu и Ni имеют идеальную структуру, только межплоскостное расстояние поверхностного слоя отличается от объемного на 2.5–5%. На грани Ni(110) оно уменьшено на ~5–10%. Грани (111) этих металлов сохраняют идеальность поверхностной структуры в пределах 2% по величине межплоскостного расстояния.

Результаты расчета СПТ представлены на рис. 1–4 (части *a*) (для граней A(111), Cu(111), Ni(100) и Ni(110) соответственно). В таблице приведены положения характерных максимумов экспериментальных и теоретических СПТ Au, Cu и Ni. Эти особенности на рис. 1–4 обозначены буквами *a, b, c, ...* в порядке возрастания их энергии. Различия в положении особенностей на теоретических и экспериментальных кри-

вых связаны прежде всего с приближенным характером зонных расчетов для высоколежащих уровней. Кроме того, имеются экспериментальные погрешности, связанные с формированием коллимированного пучка электронов в области низких энергий, осуществлением полного сбора вторичных электронов и др. Так, энергетическое положение и интенсивность максимумов в СПТ Cu(111), Ni(111) и Ni(100) сильно зависят от угла падения первичного пучка [13,24]. Особенность  $d$  в СПТ Cu(111) (рис. 2,  $b$ ) и Ni(111) [13] резко уменьшается при отклонении электронного пучка от нормали к поверхности. Этот факт был использован в эксперименте как критерий условий нормального падения первичного пучка [25]. Особенности  $a$ ,  $b$  в СПТ Cu(111) (рис. 2,  $b$ ) и пик  $a$  в СПТ Ni(100) (рис. 3,  $b$ ) можно объяснить как отклонением электронного пучка от нормали при некоторой погрешности в ориентации граней, так и высокой поверхностной чувствительностью СПТ, определяемой не только малой глубиной анализируемой области, но и сильной зависимостью от физико-химических поверхностных процессов [26,27]. Так, низкоэнергетический максимум с  $E \approx 1.3$  eV в СПТ Si(111) объясняется в [28] наличием полосы поверхностных состояний вблизи края валентной зоны. При этом интенсивность максимума ослабляется при адсорбции кислорода, и он исчезает при температурах  $T > 200$  °C, что указывает на его связь с поверхностными состояниями. Наличие на поверхности адсорбата или чужеродных атомов и дефектов приводит к упругому рассеянию на большие углы, что в свою очередь приводит к открытию новых каналов проникновения электронов в кристалл.

Основные особенности СПТ Au(111) (рис. 1) находятся в соответствии с представлениями об ОЗС в приповерхностной области. На фоне структуры спектра, соответствующего объему, наблюдается максимум  $a$ , формирование которого связано с возбуждением электронов из заполненных состояний, расположенных вблизи  $E_F$  (в спектрах пленочных образцов Au на поверхности Si(111), V(100) и аморфной углеродной пленки [9,10] эта особенность отсутствует). Эти состояния являются поверхностными и проявляются только на грани Au(111), они не регистрируются в ФЭ-спектрах других граней и поликристаллических образцов [22]. Поэтому интенсивность пика  $a$  значительно превышает теоретическое значение, полученное без учета как упругого рассеяния, так и структуры поверхности и поверхностных состояний (это относится также и к особенностям  $a$ ,  $b$  в СПТ Cu(111) (рис. 2,  $b$ ) и  $a$  в СПТ Ni(100) (рис. 3,  $b$ )). Заметим, что адсорбция остаточных газов ( $\sim 10^{-2}$  Pa) на поверхности Au(111) или ее ионная бомбардировка тоже приводят к исчезновению пика  $a$ ; последующая десорбция остаточных газов сопровождается восстановлением его интенсивности. При формировании пленки Au на поверхности Au(111) [10] форма спектра не изменяется (рис. 1,  $b$ ), что можно связать с эпитаксиальным доставкой монокристаллической подложки с восстановлением роли поверхностных состояний в формировании спектра.

В диапазоне энергий 10–12 eV в спектре грани Au(111) проявляется отчетливая волнообразная структура с периодом  $\Delta E \approx 0.85$  eV (максимум  $e$  на рис. 1,  $b$ ) при температуре образца  $T = 25$  °C. С повышением  $T$  наблюдаются постепенное ослабление интенсивности и исчезновение тонкой структуры при  $T > 500$  °C. Последующее охла-

ждение сопровождается обратимым восстановлением тонкой структуры. Дифракционная природа наблюдаемой особенности, обсуждаемая в [9,29], обусловлена поверхностным резонансом, сопровождающим процесс появления дифракционного пучка электронов. Этим объясняется отсутствие особенности  $\epsilon$  на теоретической кривой (рис. 1, а), полученной без привлечения динамической теории дифракции медленных электронов (LEED) [30].

Полученное соответствие между основными особенностями экспериментальных и теоретических СПТ Au, Cu и Ni свидетельствует о преобладающей роли эффектов ОЗС в формировании спектра. При этом появляется возможность экспериментального изучения дисперсионных зависимостей и использования данных СПТ в качестве реперных точек для более совершенных зонных расчетов с указанием того, какие именно зоны производят те или иные особенности в спектре. Исследование и интерпретация экспериментальных СПТ при различных углах падения первичных электронов могут дать прямую информацию об особенностях ОЗС во всей зоне Бриллюэна. Она может быть использована при интерпретации данных ФЭ- и обратной ФЭ-спектроскопии. Подтверждена зависимость тонкой структуры СПТ от геометрической структуры и степени упорядоченности исследуемых кристаллов. Наряду с особенностями, отвечающими ОЗС, в спектрах проявляются дифракционные особенности и особенности, связанные с электронными переходами с участием поверхностных состояний. Развиваемый метод позволяет отделить объемные эффекты в СПТ от поверхностных, а также описать особенности тонкой структуры экспериментальных зависимостей коэффициента вторичной электронной эмиссии  $\sigma(E_p) = I_s/I_p$  (как это, например, было проделано в работе [31]), не прибегая к громоздкому формализму LEED-теории.

Работа выполнена при поддержке ГКНТ Украины.

### Список литературы

- [1] S.A. Komolov, L.T. Chadderton. *Radiat. Eff.* **31**, 1, 1 (1976); **31**, 4, 193 (1977).
- [2] S.A. Komolov, L.T. Chadderton. *Surf. Sci.* **90**, 2, 359 (1979).
- [3] P.J. Möller, M.H. Mohamed. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, 31, 6457 (1982).
- [4] P.J. Möller, J.W. He. *Surf. Sci.* **162**, 1-3, 209 (1985).
- [5] С.А. Комолов, О.Ф. Панченко, Л.К. Панченко, В.М. Шаталов. *Письма в ЖТФ* **19**, 3, 17 (1993).
- [6] O.F. Panchenko, L.K. Panchenko. *Phys. Lett.* **A192**, 2, 289 (1994).
- [7] E. Tamura, R. Feder, J. Krewer, R.E. Kirby, E. Kisker, E.L. Garwin, F.K. King. *Solid State Commun.* **55**, 6, 543 (1985).
- [8] I. Schäfer, M. Schlüter, M. Skibowski. *Phys. Rev.* **B35**, 14, 7663 (1987).
- [9] С.А. Комолов. *Интегральная вторично-электронная спектроскопия поверхности*. Л. (1986). 180 с.
- [10] С.А. Комолов. *ЖТФ* **50**, 5, 1020 (1980).
- [11] С.А. Комолов. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **46**, 7, 1377 (1982).
- [12] В.Н. Строков, С.А. Комолов. *Вестн. ЛГУ. Физика. Химия* **4**, 25, 81 (1989).
- [13] В.Н. Строков, А.В. Штанько, С.А. Комолов. *Вестн. ЛГУ. Физика. Химия* **1**, 4, 7 (1990).
- [14] С.А. Комолов, О.Ф. Панченко, В.М. Шаталов. *ФТТ* **34**, 4, 1259 (1992).
- [15] Д. Пайнс, Ф. Нозьер. *Теория квантовых жидкостей*. М. (1967). 382 с.
- [16] H. Kanter. *Phys. Rev.* **B1**, 2, 522 (1970).

- [17] О.М. Артамонов, А.Г. Виноградов, О.Ф. Панченко, А.Н. Терехов, В.М. Шаталов. ФТТ **31**, 1, 57 (1989).
- [18] В.В. Кораблев, Ю.А. Кудинов, О.Ф. Панченко, Л.К. Панченко, В.М. Шаталов. ФТТ **36**, 8, 2373 (1994).
- [19] N.E. Christensen. Phys. Rev. **B13**, 6, 2698 (1976).
- [20] V.V. Nemoshkalenko, A.E. Krasovskii, V.N. Antonov, VI.N. Antonov, U. Fleck, H. Wonn, P. Ziesche. Phys. Stat. Sol. (b) **120**, 1, 283 (1983).
- [21] P.O. Gartland, B.J. Slagsvold. Phys. Rev. **B12**, 10, 4047 (1975).
- [22] P. Heimann, H. Neddermeyer. J. Phys. F.: Met. Phys. **7**, 1, L37 (1977).
- [23] J.A. Strozier, D.W. Jepsen, F. Jona. In: Surface Physics of Materials / Ed. J. Blakely. N. Y. (1975). V. 1. 278 p.
- [24] С.А. Комолов, А.В. Штанько, В.Н. Строков. Письма в ЖТФ **12**, 18, 1138 (1986).
- [25] S.A. Lindgren, L. Walden, J. Rundgren, P. Westrin. Phys. Rev. **B29**, 2, 576 (1984).
- [26] С.А. Комолов. РЭ **24**, 9, 1820 (1979).
- [27] С.А. Комолов, Э.К. Алиджанов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **46**, 12, 2328 (1982).
- [28] С.А. Комолов. ЖТФ **51**, 9, 1909 (1981).
- [29] С.А. Комолов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **43**, 6, 1314 (1979).
- [30] J.V. Pendry. Low-Energy Electron Diffraction. London (1974).
- [31] О.Ф. Панченко, Л.К. Панченко. ФТТ **35**, 11, 3164 (1993).