Влияние точечных дефектов на температурную зависимость ширины линии поверхностного электронного состояния на поверхности Au(111)

© С.В. Еремеев, Е.В. Чулков*,**

Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия * Donostia International Physics Center (DIPC), San Sebastián/Donostia, Spain ** Depto. de Física de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea, San Sebastián/Donosita, Spaín

E-mail: eremeev@ispms.tsc.ru

(Поступила в Редакцию 24 марта 2008 г. В окончательной редакции 2 сентября 2008 г.)

> Представлены результаты теоретического исследования электрон-фононного взаимодействия на поверхности Au(111). Показано, что учет температурно-активируемых точечных дефектов на поверхности позволяет согласовать измеренную температурную зависимость ширины линии поверхностного состояния с теоретическими результатами.

PACS: 73.20.-r, 63.20.kd, 61.72.J-

1. Введение

Электронные возбуждения в металлических системах играют важную роль во многих физических и химических явлениях, в частности переноса энергии в фотохимических реакциях. Они являются главным фактором в процессах десорбции и окисления молекул на поверхностях. Электронные возбуждения оказывают влияние на молекулярное движение, вызванное фемтосекундными лазерными импульсами, и играют большую роль в каталитических реакциях и в транспорте спина. Детальное понимание времени жизни (динамики) электронных и дырочных возбуждений в поверхностных состояниях является одним из ключеных моментов для решения выше перечисленных проблем [1]. Электронные поверхностные состояния являются идеальным объектом для изучения данных эффектов, и в этом направлении в последние годы был достигнут значительный прогресс [2]. В частности, были изучены электронные состояния на поверхностях (111) благородных металлов и на Mg(0001), где при низких температурах было найдено хорошее согласие между расчетными и экспериментально измеренными значениями времени жизни [1-5].

Ситуация становится менее понятной при конечных температурах, когда возрастающую роль играет электрон-фононное (ЭФ) взаимодействие, которое приводит к уменьшению времени жизни электронных (дырочных) возбуждений. В течение последнего десятилетия ЭФ-взаимодействие на чистых поверхностях и поверхностях, покрытых адслоями, было предметом интенсивных теоретических и экспериментальных исследований [5–22]. Благодаря включению ЭФ-вклада в рассмотрение времени жизни возбужденных электронных (дырочных) состояний на поверхностях Be(0001), Mg(0001), Cu(111), Ag(111) при конечных температу-

рах было достигнуто количественное согласие между расчетами и экспериментом [1,2,5,10,11] как для времен жизни возбуждений, так и для параметра ЭФ-взаимодействия. Однако недавно в фотоэмиссионном эксперименте [20] было показано, что параметр ЭФ-взаимодействия λ для поверхностного состояния в точке $\overline{\Gamma}$ на поверхности Au(111) примерно в 3 раза больше, чем предсказывалось ранее в расчете [14].

Как правило, в большинстве работ подразумевается, что только ЭФ-взаимодествие ответственно за температурную зависимость времени жизни состояний, тогда как электрон-электронное и электрон-дефектное рассеяния являются не зависящими от температуры. Аналогичное приведенному выше несоответствие рассчитанного из первых приципов параметра ЭФ-взаимодействия ($\lambda = 0.51$) найденному из линейной аппроксимации фотоэмиссионных данных в высокотемпературном пределе ($\lambda = 0.84$) было получено и для поверхностного состояния на поверхности Al(001) [21]. Для объяснения большого расхождения между расчетным и экспериментальным значениями λ было сделано предположение, что его причиной является зависимость от температуры электрон-дефектного вклада [21]. Несмотря на то что вклад от рассеяния электрона на единичном дефекте не зависит от температуры, вклад от рассеяния на всех термически активируемых дефектах может зависеть от температуры, поскольку концентрация дефектов экспоненциально увеличивается с ростом температуры. Принимая это во внимание, авторы предложили рассматривать температурно-зависимую часть электрондефектного рассеяния в виде [21]

$$\Gamma_{e-d}(T) = Ce^{-E_a/k_B T}.$$
(1)

Здесь $\Gamma_{e-d}(T)$ — температурно-зависимая часть электрон-дефектного вклада в ширину линии поверхностного

состояния (ширина линии Γ обратна времени жизни состояния $\tau: \Gamma = \hbar/\tau$), C — константа взаимодействия, E_a — энергия активации поверхностных дефектов. Константа C является мерой рассеяния электронов на дефекте, и ее сложно оценить из расчета, тогда как энергия активации дефектов является хорошо определенной величиной. Полная ширина линии может быть записана как

$$\Gamma(T) = \Gamma_{e\text{-ph}}(T) + \Gamma_{e\text{-}d}(T) + \Gamma_0, \qquad (2)$$

где Γ_0 — сумма не зависящих от температуры электронэлектронного, Γ_{e-e} , и электрон-дефектного, Γ_{e-d}^0 , вкладов. Последний определяется дефектами, которые создаются в процессе приготовления поверхности, т.е. нетермически активируемыми дефектами. С учетом (1) температурно-зависимая часть ширины линии $\Gamma(T)$ при повышенных температурах может быть записана как

$$\Gamma(T) = 2\pi\lambda k_B T + C e^{-E_a/k_B T},\tag{3}$$

где первое слагаемое представляет вклад от ЭФ-взаимодействия.

Наряду с успешной подгонкой параметров С и Еа и согласованной интерпретацией фотоэмиссионных данных для поверхности Al(001) в работе [21] была также предпринята попытка подгонки данных для Au(111), полученных в [20], с учетом выражения (3) и линейной аппроксимации Г_{е-ph} с использованием величины λ = 0.11, найденной в [14]. Данная подгонка дала значения параметров C = 0.238 eV и $E_a = 0.081 \text{ eV}$. Последняя величина существенно меньше полученных значений энергий образования вакансии на ступенчатой поверхности Au(110) (0.15 eV) [23] и на вицинальных поверхностях золота с террасой (111) (0.16-0.19 eV) [24,25]. Это несоответствие требует более детального рассмотрения как ЭФ-вклада для этой системы, так и процесса образования дефектов на данной поверхности, которая испытывает шевронную реконструкцию и имеет структуру $(22 \times \sqrt{3})$ [26,27], характеризующуюся чередованием ГЦК- и ГПУ-упаковок в поверхностном слое.

В настоящей работе мы рассчитываем ЭФ-взаимодействие на поверхности Au(111) и энергию образования вакансии как в области дефекта упаковки на реконструированной поверхности Au(111), так и на идеальной поверхности. Мы показываем, что вклад в экспоненциальное увеличение ширины линии поверхностного состояния с температурой определяется образованием вакансий в области дефекта упаковки на реконструированной поверхности.

2. Результаты

Для описания ЭФ-взаимодействия на поверхности используется следующий подход: определяем невозмущенную электронную систему из решения одночастичного



Рис. 1. Схематическая электронная структура поверхности Au(111). Закрашенная область показывает континуум объемных электронных состояний золота. Сплошная параболическая линия соответствует поверхностному состоянию.

уравнения Шредингера

$$\frac{1}{2}\frac{d^2}{dz^2}\varphi_{\mu}(z) + V(z)\varphi_{\mu}(z) = \varepsilon^{0}_{\mu}\varphi_{\mu}(z)$$
(4)

с модельным потенциалом V(z) [28]. Этот модельный потенциал является постоянным в плоскости, параллельной поверхности, и изменяется только в направлении z, перпендикулярном поверхности. Потенциал корректно воспроизводит величину и положение запрещенной щели, а также значение энергии поверхностного состояния и первого состояния изображения для изучаемой системы в точке $\overline{\Gamma}$ [28].

Невозмущенные волновые функции имеют вид

$$\psi_{\mu,\mathbf{k}}(r_{\parallel,z}) = \varphi_{\mu,\mathbf{k}}(z)e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\parallel}},\tag{5}$$

и одноэлектронные энергии записываются как

$$\varepsilon_{\mu,\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mu} + \frac{k^2}{2m^*}.\tag{6}$$

Здесь электронные координаты разделены на параллельную и перпендикулярную компоненты; \mathbf{k} и m^* — параллельный волновой вектор и эффективная масса электрона.

Полученное поверхностное состояние в точке Γ на поверхности Au(111) локализовано на 0.5 eV ниже уровня Ферми в щели проекции объемных состояний (рис. 1), что обеспечивает сильную локализацию волновой функции данного состояния на поверхности (рис. 2). Это означает, что ЭФ-взаимодействие на поверхности Au(111) будет во многом определяться поверхностными фононными состояниями.

Фононный вклад во время жизни состояний может быть выражен в терминах спектральной функции Элиашберга $\alpha^2 F(\omega)$ [29]. ЭФ-вклад $\Gamma_{e-\text{ph}}$ в уширение спектральной линии поверхностного состояния с волновым



Рис. 2. Пространственная локализация волновой функции поверхностного состояния.

вектором \mathbf{k}_i и энергией $\varepsilon_{\mathbf{k}_i,\mu_i}$, а также параметр ЭФвзаимодействия λ определяются в виде

$$\Gamma_{e\text{-ph}}(\varepsilon_{k_{i},\mu_{i}}) = 2\pi \int_{0}^{\omega_{\max}} \left\{ \alpha^{2} F_{\mathbf{k}_{i},\mu_{i}}^{E}(\omega) \left[1 + n(\omega) - f(\varepsilon_{\mathbf{k}_{i},\mu_{i}} - \omega) \right] \right\}$$

$$+ \alpha^{2} F^{A}_{\mathbf{k}_{i},\mu_{i}}(\omega) \left[n(\omega) + f(\varepsilon_{\mathbf{k}_{i},\mu_{i}} + \omega) \right] \Big\} d\omega, \qquad (7)$$

$$\lambda(\varepsilon_{\mathbf{k}_{i},\mu_{i}}) = \int_{0}^{\omega_{\max}} \frac{\alpha^{2} F^{E}_{\mathbf{k}_{i},\mu_{i}}(\omega) + \alpha^{2} F^{A}_{\mathbf{k}_{i},\mu_{i}}(\omega)}{\omega} \, d\omega, \qquad (8)$$

где $n(\omega)$ и $f(\omega)$ — функции распределений Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака.

Функция Элиашберга для электронного (дырочного) состояния с энергией $\varepsilon_{\mathbf{k}_i}$ в приближении квазиупругого рассеяния, когда $\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}_i,\mu_i} - \varepsilon_{k_f,\mu_f} \pm \omega_{qv}) \approx \delta(\varepsilon_{k_i,\mu_i} - \varepsilon_{k_f,\mu_f})$, может быть записана в виде

$$\begin{aligned} \alpha^2 F_{k_i}(\omega) &= \frac{1}{(2\pi)^2} \\ &\times \int d\bar{q} \sum_{\nu,\mu} \left| g_{\mu}^{\bar{q},\nu} \right|^2 \delta(\varepsilon_{k_i} - \varepsilon_{k_f}) \delta(\omega - \omega_{q\nu}). \end{aligned} \tag{9}$$

В данном приближении Γ_{*e*-ph} и λ вычисляются с единой функцией Элиашберга для эмиссионных и абсорбционных процессов. Матричный элемент ЭФ-взаимодействия имеет вид

$$g_{if}^{\nu}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{2M\omega_{\nu}(\mathbf{q})\Omega_{0}}}$$
$$\times \left\langle \varphi_{\mu_{i}}(\mathbf{r}) \middle| \sum_{\alpha} \mathbf{u}_{\mathbf{q}\nu}(\mathbf{R}_{\alpha}) \cdot \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{R}_{\alpha}} V_{s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) \middle| \varphi_{\mu_{f}}(\mathbf{r}) \right\rangle, \quad (10)$$

где $\mathbf{u}_{q,\nu}(\mathbf{R}_{\alpha})$ и $\omega_{\nu}(\mathbf{q})$ — фононные векторы поляризации и энергии; $\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}V_{s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\alpha})$ — градиент экранированного электрон-ионного потенциала. Индексы *i* и *f* обозначают начальное и конечное состояния. В выражении для функции Элиашберга интегрирование проводится по всей зоне Бриллюэна. Детальное описание используемой модели можно найти в работе [22].

Для расчета атомной структуры, фононного спектра и энергии образования вакансий был использован многоступанчатый потенциал межатомного взаимодействия, построенный в рамках метода сильной связи [30]. В данном приближении потенциальная энергия системы представляется суммой двух вкладов E_R^i и E_B^i , описывающих парные (отталкивательные) и многочастичные (связывающие) взаимодействия соответственно,

$$U = \sum_{i} (E_R^i + E_B^i). \tag{11}$$

Парный потенциал используется в форме

$$E_R^i = \sum_j A \exp\left[-p\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right].$$
 (12)

Потенциал для описания многочастичных взаимодействий атомов имеет вид

$$E_B^i = -\left\{\sum_j \xi^2 \exp\left[-2q\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right]\right\}^{1/2}, \qquad (13)$$

где r_{ij} — расстояние между атомом *i* и *j*, r_0 — расстояние до первых соседей в кристаллической структуре металла; *A*, ξ , *p* и *q* — подгоночные параметры. Параметры подгоняются под равновесный параметр решетки, экспериментальные значения энергии связи, упругих постоянных и энергии образования вакансий.

Равновесное положение поверхностных слоев находилось методом молекулярной динамики при нулевой температуре. Энергия образования вакансии на кинке ступени определялись как разница полных энергий системы с вакансией и исходной системы без вакансии.

Несмотря на то что поверхность Au(111) испытывает шевронную реконструкцию, возмущение атомной структуры по отношению к идеальной поверхности невелико, и в качестве первого приближения при вычислении поверхностных фононов реконструкцией можно пренебречь. Расчет фононного спектра проводился путем нахождения собственных значений динамической матрицы. Для построения последней использовалась пленочная модель, в которой в плоскости поверхности налагаются периодические граничные условия, а в направлении нормали к поверхности задается конечное число атомных слоев. Инверсионно-симметричная пленка содержала 31 слой Au(111). Данное количество слоев является достаточным для исключения взаимодействия противоположных поверхностей пленки.

Рассчитанные фононные дисперсионные кривые вдоль направлений высокой симметрии в неприводимой части двумерной зоны Бриллюэна показаны на рис. 3. Полученные в расчете колебательные энергии для рэлеевской поверхностной моды в точках \bar{K} (8.2 meV) и \bar{M} (7.6 meV)



Рис. 3. Фононные дисперсионные кривые для поверхности Au(111). *1* — поверхностные фононные состояния, нижнее из которых представляет рэлеевскую моду.



Рис. 4. Функция Элиашберга для поверхностного состояния в точке $\overline{\Gamma}(I)$ и вклад от рэлеевской поверхностной моды (2).

хорошо согласуются как с экспериментальными данными (7.5 и 7.5 meV соответственно [31]), так и результатами расчетов из первых принципов (8.1 и 7.6 meV [32]). Высокочастотные поверхностные состояния также находятся в хорошем согласии с результатами, полученными в работе [32].

Функция Элиашберга, полученная согласно (9), показана на рис. 4. Как можно видеть из рисунка, наиболее значительный пик при 8.14 meV в основном определяется рэлеевским вкладом, который дает порядка 70% его интенсивности. Полученное значение $\lambda = 0.15$ несколько больше найденной ранее величины 0.11 [14]. Рассчитанное значение $\Gamma_{e-ph} = 4.5$ meV при T = 0 также слегка превышает величину, полученную в работе [14] (3.6 meV). Эти различия могут быть объяснены более точным численным интегрированием по \bar{q} (см. уравнение (9)) и более точным описанием фононного спектра поверхности Au(111) в настоящей работе. В [14] для описания межатомных взаимодействий использовалась модель силовых постоянных, которая включала только взаимодействие ближайших соседей.

На рис. 5 показана температурная зависимость рассчитанного ЭФ-вклада в уширение линии поверхностного состояния в сравнении с экспериментальными данными из работы [20]. Линейная аппроксимация, проведенная авторами данной работы, дала $\lambda = 0.33$, что значительно превышает как значение, полученное в работе [14], так и рассчитанное нами.

Экстраполяция разности экспериментальных данных и рассчитанной величины Γ_{e-ph} к нулевой температуре дает 54.29 meV, что является суммой температурно-независимых вкладов Γ_0 . Если принять $\Gamma_{e-e} = 21 \text{ meV} [3,4]$, то постоянная (не зависящая от температуры) часть Γ_{e-d} для данного эксперимента может быть оценена как $\approx 33 \text{ meV}$. Дальнейшая двухпараметрическая подгонка позволяет найти *C* и E_a для $\Gamma_{e-ph}(T)$. Полученные значения C = 323.8 meV и $E_a = 109.6 \text{ meV}$ отличаются от полученных ранее в работе [21] для



Рис. 5. Рассчитанная температурная зависимость ЭФ-вклада в ширину линии поверхностного состояния (1) и экспериментальные данные из работы [20] (2). 3 — подгоночная кривая с учетом электрон-дефектного вклада согласно (1), (2).



Рис. 6. Атомная структура идеальной (*a*) и реконструированной (*b*) поверхностей Au(111) со ступенью. На части *b* рельеф поверхности увеличен в 10 раз. Выделенные области показывают места образования вакансий.

данной системы как из-за различия в λ , так и из-за того, что в [21] не была учтена нелинейность $\Gamma_{e-ph}(T)$ в низкотемпературном пределе.

Второй составляющей решения данной задачи является более детальное рассмотрение дефектообразования на поверхности Au(111) с учетом ее реконструкции. Полученная равновесная реконструированная структура $(22 \times \sqrt{3})$ хорошо согласуется с экспериментальными данными. Так, гофр в области перехода ГЦК → ГПУ составил 0.24 Å, что находится в пределе экспериментальных значений 0.20 ± 0.05 Å. В работе [33] было экспериментально показано, что дефекты упаковки могут пересекать ступени {111} и не пересекают ступени типа {100}. В этой связи мы рассмотрели образование вакансии на ступени (111). Как показывает расчет на ступени, вдали от дефекта упаковки энергия образования вакансии, как и на ступени нереконструированной поверхности (рис. 6, a), составляет 0.15 eV, т.е. соответствует ранее полученным данным для вицинальных поверхностей золота. В то же время рассчитанное значение энергии образования вакансии на ступени в области дефекта упаковки (рис. 6, b) равно 0.12 eV. Данная величина близка к полученному из подгонки фотоэмиссионных данных $E_a = 0.11$ eV.

3. Заключение

Таким образом, для Au(111) мы показали, что температурно-индуцированные поверхностные точечные дефекты играют значительную роль в температурной зависимости времени жизни поверхностного состояния: вклад в экспоненциальное увеличение ширины состояния с температурой определяется образованием вакансий в области дефекта упаковки на реконструированной поверхности. Учет температурно-зависимового дефектного вклада, дополнительно к электрон-фононному, снимает несоответствие между фотоэмиссионными данными и теоретическими результатами при конечных температурах.

Авторы выражают благодарность Ф. Хофманну за плодотворные обсуждения затронутых в работе проблем.

Список литературы

- E.V. Chulkov, A.G. Borisov, J.P. Gauyacq, D. Sanchez-Portal, V.M. Silkin, V.P. Zhukov, P.M. Echenique. Chem. Rev. 106, 4160 (2006).
- [2] M. Echenique, R. Berndt, E.V. Chulkov, T. Fauster, A. Goldmann, U. Höfer. Surf. Sci. Rep. 52, 219 (2004).
- [3] J. Kliewer, R. Berndt, E.V. Chulkov, V.M. Silkin, P.M. Echenique, S. Crampin. Science 288, 1399 (2000).
- [4] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, S. Hüfner. Phys. Rev. B 63, 115415 (2001).
- [5] T.K. Kim, T.S. Sørensen, E. Wolfring, H. Li, E.V. Chulkov, Ph. Hofmann. Phys. Rev. B 72, 075 422 (2005).
- [6] B.A.McDougall, T. Balasubramanian, E. Jensen. Phys. Rev. B 51, 138 891 (1995).

- [7] E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 88–91, 577 (1998).
- [8] Ph. Hofmann, Y.Q. Cai, Ch. Grütter, J.H. Bilgram. Phys. Rev. Lett. 81, 1670 (1998).
- [9] S. LaShell, E. Jensen, T. Balasubramanian. Phys. Rev. B 61, 2371 (2000).
- [10] V.M. Silkin, T. Balasubramanian, E.V. Chulkov, A. Rubio, P.M. Echenique. Phys. Rev. B 64, 085 334 (2001).
- [11] A. Eiguren, B. Hellsing, F. Reinert, G. Nicolay, E.V. Chulkov, V.M. Silkin, S. Hüfner, P.M. Echenique. Phys. Rev. Lett. 88, 066 805 (2002).
- [12] S.J. Tang, Ismail, P.T. Sprunger, E.W. Plummer. Phys. Rev. B 65, 235 428 (2002).
- [13] J.E. Gayone, S.V. Hoffmann, Z. Li, Ph. Hofmann. Phys. Rev. Lett. 91, 127 601 (2003).
- [14] A. Eiguren, B. Hellsing, E.V. Chulkov, P.M. Echenique. Phys. Rev. B 67, 235423 (2003).
- [15] J. Shi, S.J. Tang, B. Wu, P.T. Sprunger, W.L. Yang, V. Brouet, X.J. Zhou, Z. Hussain, Z.X. Shen, Z. Zhang, E.W. Plummer. Phys. Rev. Lett. 92, 186 401 (2004).
- [16] R. Matzdorf. Surf. Sci. Rep. 30, 153 (1998).
- [17] J. Kröger. Rep. Prog. Phys. 69, 899 (2006).
- [18] Ph. Hofmann. Prog. Surf. Sci. 81, 191 (2006).
- [19] E.V. Chulkov, J. Kliewer, R. Berndt, V.M. Silkin, B. Hellsing, S. Crampin, P.M. Echenique. Phys. Rev. B 68, 195 422 (2003).
- [20] S. LaShell, B.A. McDougall, E. Jensen. Phys. Rev. B 74, 033 410 (2006).
- [21] M. Fuglsang Jensen, T. Kim, S. Bengió, I.Yu. Sklyadneva, A. Leonardo, S.V. Eremeev, E.V. Chulkov, Ph. Hofmann. Phys. Rev. B 75, 153 404 (2007).
- [22] С.В. Еремеев, Г.Г. Русина, С.Д. Борисова, Е.В. Чулков. ФТТ 50, 311 (2008).
- [23] С.В. Еремеев, А.Г. Липницкий, А.И. Потекаев, Е.В. Чулков. ФММ 84, 77 (1997).
- [24] С.В. Еремеев, А.Г. Липницкий, А.И. Потекаев, Е.В. Чулков. Изв. вузов. Физика 3, 62 (1997).
- [25] С.В. Еремеев, А.Г. Липницкий, А.И. Потекаев, Е.В. Чулков. ФТТ 39, 1386 (1997).
- [26] Ch. Wöll, S. Chiang, R.J. Wilson, P.H. Lippel. Phys. Rev. B 39, 7988 (1989).
- [27] J.V. Barth, H. Brune, G. Ertl, R.J. Behm. Phys. Rev. B 42, 9307 (1990).
- [28] E.V. Chulkov, V.M. Silkin, P.M. Echenique. Surf. Sci. 437, 330 (1999).
- [29] Г.М. Элиашберг. ЖЭТФ 38, 966 (1960).
- [30] M.A. Karolewski. Rad. Effects Defects Solids 153, 239 (2001).
- [31] U. Harten, J.P. Toennies, Ch. Wöll. Faraday Discuss. Chem. Soc. 80, 137 (1985).
- [32] K.P. Bohnen, K.M. Ho. Surf. Sci. Rep. 19, 99 (1993).
- [33] V. Repain, J.M. Berroir, S. Rousset, J. Lecoeur. Appl. Surf. Sci. 162–163, 30 (2000).