

Спектроскопия полного тока слоистых дихалькогенидов редких металлов при электронном возбуждении

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

Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета,
198904 Санкт-Петербург, Россия

* Донецкий физико-технический институт Академии наук Украины,
340114 Донецк, Украина

E-mail: panch@host.dipt.donetsk.ua

(Поступила в Редакцию 10 марта 1999 г.)

Дана теоретическая интерпретация тонкой структуры полученных спектров полного тока поверхности (0001) монокристаллов MoS_2 , ZrS_2 и NbSe_2 . 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 спектров.

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 структуры. К этим методам относятся и низкоэнергетическая спектроскопия полного тока, отличающаяся высокой поверхностной чувствительностью и отсутствием разрушающего воздействия на исследуемый образец [1–6]. Экспериментально измеряемым спектром служит производная по энергии первичных электронов (ПЭ) от полного (интегрального) тока в цепи образца при условии полного отбора вторичных электронов (ВЭ) [7,8]. Этот метод наряду с традиционным применением для анализа элементарных возбуждений и приповерхностных состояний твердого тела (ТТ) в настоящее время используется для контроля чистоты поверхности в процессе очистки от примесей [9], при изучении фотовольтаического эффекта в тонких пленках на поверхности полупроводников [10] и т.д. Физическая природа тонкой структуры (ТС) спектров полного тока (СПТ) определяется механизмами взаимодействия медленных электронов с поверхностью ТТ. Теоретический анализ ТС СПТ оказался затруднительным в связи с необходимостью учета многообразия физических процессов, происходящих в приповерхностной области кристалла. Согласно [5,6], основные особенности ТС СПТ в основном связаны с объемной зонной структурой (ОЗС) кристалла. Это подтверждают и теоретические расчеты, сделанные в [4] с привлечением динамической теории дифракции медленных электронов (ДМЭ).

Благодаря особенностям кристаллической и электронной структуры дихалькогениды редких металлов (ДХРМ) обладают целым рядом уникальных свойств, в результате создаваемые на их основе материалы не имеют аналогов и не могут быть эквивалентно заменены. К этим веществам относятся бинарные соединения со слоистой решеткой, обладающие сильной анизотропией межатомных взаимодействий, что определяет "аномальность" и разнообразие многих их свойств, в частно-

сти строения собственных энергетических уровней: ТС, расщепление, перекрытие и взаимное расположение в \mathbf{r} -пространстве. Многочисленные теоретические расчеты зон ДХРМ противоречивы (особенно в структуре полосы проводимости) и не позволяют детально объяснить природу экспериментально установленных особенностей оптических и фотоэмиссионных (ФЭ) спектров. Значения энергий ширины зон и расстояний между ними, взятые из разных работ, отличаются в несколько раз. В связи с этим исследование СПТ ДХРМ представляет определенный интерес, поскольку данные о пороговых характеристиках возбуждения переходов в этих элементах позволяют получать новую информацию о свойствах электронов сильно гибридных d -, p - и s -состояний.

Цель настоящей работы — изучение и интерпретация ТС СПТ слоистых ДХРМ на основе ОЗС и развитие методики обработки экспериментальных результатов для получения максимума информации о законе дисперсии электронов (ЗДЭ) выше уровня вакуума E_{vac} . Были исследованы монокристаллические образцы $2H\text{-MoS}_2$, $2H\text{-ZrS}_2$ и $2H\text{-NbSe}_2$, обладающие кристаллической гексагональной структурой с тригонально-призматической координацией. При этом ZrS_2 имеет большую ионность (ионный кристалл с электронной конфигурацией внешних оболочек атомов Zr: $4d^25s^2$), MoS_2 — ковалентный кристалл ($4d^55s$ у Mo) с малой ионностью, а NbSe_2 — полуметалл ($4d^45s$ у Nb) с металлическим типом связей.

Экспериментальные измерения СПТ выполнены в сверхвысоковакуумных условиях (давление остаточных газов в рабочей камере составляло $\sim (0.5\text{--}1)10^{-7}$ Па). Подробное описание метода можно найти в работах [1,6]. Полуширина энергетического распределения ПЭ составляла ~ 0.5 eV, энергия электронов модулировалась с частотой ~ 400 Hz и амплитудой ~ 0.1 eV. Выделение сигнала, пропорционального производной от полного тока, осуществлялось с помощью синхронного детектирования. Перед измерениями образцы подвергались длительному высокотемпературному (до 1200 K) прогреву.

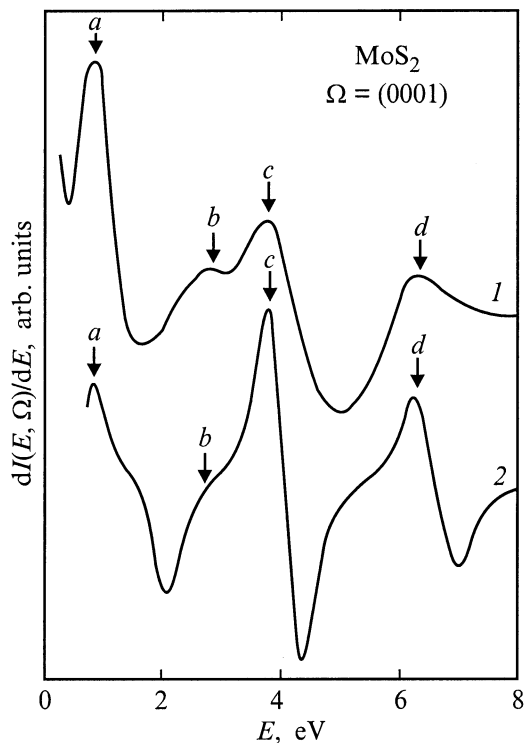


Рис. 1. СПТ по нормали к поверхности (0001) монокристалла MoS_2 : 1 — эксперимент; 2 — теория. Кривые разнесены по оси ординат произвольным образом. Энергия E отсчитывается от E_{vac} . Стрелки с буквенными индексами указывают основные особенности СПТ.

Очистка поверхности осуществлялась ионной бомбардировкой (ионы Ag^+ с энергией 0.4 keV). В процессе очистки прослеживалась эволюция СПТ, контролировалось изменение потенциала поверхности и параллельно измерялись Оже-электронные спектры. Критерием 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. Измеряемый ток в цепи образца $I = I_p - I_s$, где I_p — поток ПЭ с энергией E_p по нормали к исследуемой поверхности (0001); I_s — ток уходящих из образца электронов, как упруго-, так и неупруго-отраженных. К последним относятся неупруго-отраженные ПЭ, высоковозбужденные электроны ТТ, Оже-электроны и истинно ВЭ, появление которых существенно зависит от величины E_p . При низких энергиях ПЭ ($E_p > 10$ eV) преобладает упругое (квазиупругое) отражение (при взаимодействии электронов с атомами и ионами решетки ТТ) [6], 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 ТТ

при электронном воздействии: плазменные колебания, состояния примесных атомов, вакансий и др. Однако основной структурой спектра следует считать особенности, отражающие фундаментальные свойства рассматриваемого материала.

На рис. 1–3 (кривые 1) представлены полученные СПТ $dI(E, \Omega)/dE$ грани (0001) монокристаллов MoS_2 , ZrS_2 и NbSe_2 соответственно. Спектры имеют ТС, интенсивность которой составляет $\sim 1\%$ от величины максимума распределения ПЭ (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 Ω . При этом ток через образец имеет вид [11,12]

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

где E_{nk} — ЗДЭ; Ω_{nk} — единичный вектор вдоль направления $\nabla_{\mathbf{k}} E_{nk}$; $f_F(E_{nk})$ — равновесная функция заполнения Ферми–Дирака, которая при $E > E_{\text{vac}}$ равна 0; V — объем кристалла. Переходя от суммирования по \mathbf{r} к интегрированию по поверхности постоянной энергии

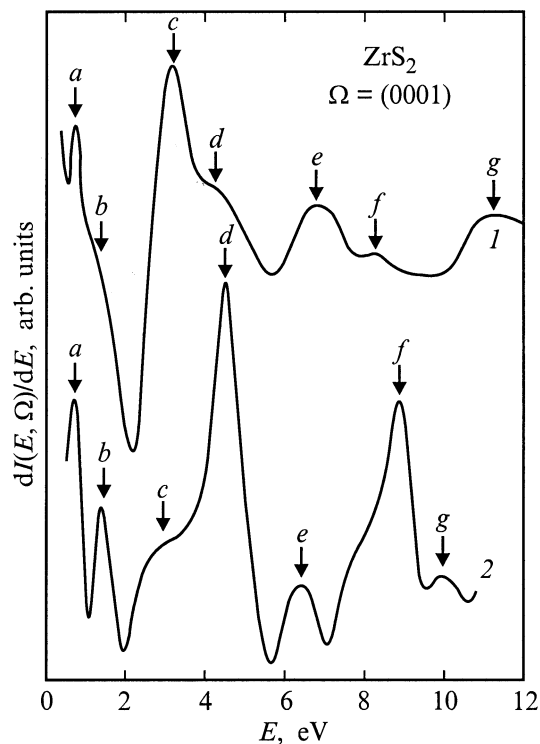


Рис. 2. То же, что и на рис. 1 для грани ZrS_2 (0001).

$E_{nk} = E$, получаем

$$T(E, \Omega) \sim \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int dE' N(E', \Omega) \times \frac{1}{2\pi} \frac{\hbar\Gamma(E')}{(E - E')^2 + (\hbar^2\Gamma^2(E')/4)}, \quad (2)$$

где $N(E, \Omega)$ — число энергетических зон вдоль направления Ω , для которых выполняется равенство $E = E_{nk}$. Здесь учтена конечная ширина $\hbar\Gamma(E) = \hbar\tau(E)$ электронных уровней путем замены δ -функции по энергии в (1) на соответствующий лоренциан. При этом время жизни возбужденного состояния $\tau(E)$ определялось из [13,14]

$$\hbar/\tau(E) \simeq 7.23 \cdot 10^{-4} \sqrt{(E - E_0)(E - E_F)^2}, \quad (3)$$

где E_F — середина запрещенной зоны; $E_0 = 0$ — положение дна валентной зоны.

Выражение (2) справедливо, когда Ω совпадает с осью симметрии кристалла (при нормальном падении потока электронов на образец). Для построения ступенчатой функции $N(E, \Omega)$ аналогично [15–17] мы воспользовались расчетами ОЗС E_{nk} MoS_2 , NbSe_2 (полученных слоевым методом в [18] и [19] соответственно, основанным на методе рассеяния слоев, развитым при изучении ДМЭ) и ZrS_2 (полученной самосоогласованным методом ортогонализированных плоских волн в [20]). Следует отметить, что данные расчетов валентных зон NbSe_2 [19] хорошо согласуются с угловыми зависимостями ФЭ спектроскопии [21], несмотря на сильное уширение линий спектра (как и СПТ на рис. 3 (кривая 1)) из-за большой концентрации свободных электронов в NbSe_2 .

Что касается учета поверхностных эффектов, которые вносят свой вклад в формирование $N(E, \Omega)$, то можно сказать следующее. Специфика электронного спектра поверхности ДХРМ 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 ФЭ исследований. Исследования методом ДМЭ показали, что геометрическая структура объема $2H\text{-NbSe}_2$ сохраняется и на поверхности с теми же размерами решетки, а у $2H\text{-MoS}_2$ наблюдалось сжатие до 5% межслоевого расстояния [22]. В работе [23] для изучения поверхностей MoS_2 , ZrS_2 , NbSe_2 , полученных скальпованием в высоком вакууме ($8 \cdot 10^{-7}$ Па) или очисткой ионами Ag^+ с энергией 3 keV, применена электронная Оже-спектроскопия. Опытные данные показали образование несовершенств в базовой поверхности (возникновение дефектов и "краевых" атомов) без существенного искажения структуры объема. Свой вклад в нарушение поверхности вносит и ионная бомбардировка; о природе этих нарушений, к сожалению, известно мало.

Результаты расчета СПТ представлены на рис. 1–3 (кривые 2). Положения характерных максимумов кривых обозначены буквами a, b, c, \dots по возрастанию

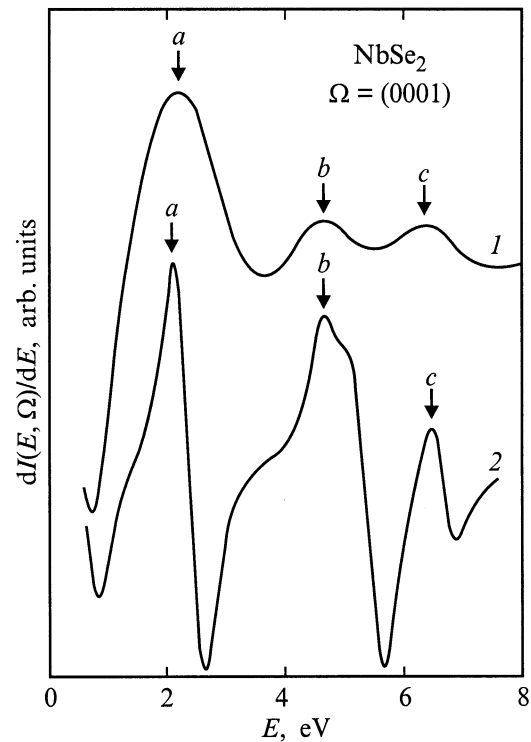


Рис. 3. То же, что и на рис. 1 для грани NbSe_2 (0001).

энергии. Различия в положении особенностей на экспериментальных и теоретических кривых связаны, с одной стороны, с приближенным характером зонных расчетов для высоколежащих уровней. Необходима самосоогласованная теория зон, корректно учитывающая сильную анизотропию решеток ДХРМ, межзонную гибридизацию состояний ($d-p$ и $p-s$ -взаимодействие), спин-орбитальные и межслоевые эффекты, необычные особенности d -состояний Mo , Zr и Nb . С другой стороны, имеются экспериментальные погрешности, связанные с формированием коллимированного пучка электронов в области низких энергий, осуществление полного сбора ВЭ, отклонением электронного пучка от нормали при некоторой погрешности в ориентации граней, высокой поверхностной чувствительностью СПТ, определяемой не только малой глубиной анализируемой области, но и сильной зависимостью от физико-химических поверхностных процессов [6,9]. Так, низкоэнергетический максимум с $E \simeq 1.3$ eV в СПТ Si (111) объясняется в [24] наличием полосы поверхностных состояний вблизи края валентной зоны. При этом интенсивность максимума (как и максимума a на рис. 1 (кривая 1)) ослабляется при абсорбции кислорода. Максимум b (MoS_2) при адсорбции смещается в низкоэнергетическую область приблизительно на 0.8 eV. Наличие на поверхности адсорбента или чужеродных атомов, примесей со сравнительно большими концентрациями в области между слоями, а также легкость образования дефектов укладки слоев в процессе кристаллизации ДХРМ приводит к упругому рассеянию

на большие углы, тем самым открываются новые каналы проникновения электронов в кристалл.

Полученное соответствие между основными особенностями экспериментальных и теоретических СПТ свидетельствует о преобладающей роли эффектов ОЗС в формировании спектра. При этом появляется возможность экспериментального изучения ЗДЭ 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 ПЭ может дать прямую информацию об особенностях ОЗС во всей зоне Бриллюэна. Она может быть использована при анализе данных ФЭ и обратной ФЭ спектроскопии. Подтверждена зависимость ТС СПТ от геометрической структуры и степени упорядоченности исследуемых кристаллов. Развиваемый метод позволяет отделить объемные эффекты в СПТ от поверхностных, а также описать особенности ТС экспериментальных зависимостей коэффициента вторичной электронной эмиссии $\sigma(E_p) = I_s/I_p$, как это, например, было проделано в работах [25,26], не прибегая к громоздкому формализму динамической теории ДМЭ.

Работа выполнена при поддержке ГФФИ Украины.

Список литературы

- [1] S.A. Komolov, L.T. Chadderton. *Surface Sci.* **90**, 2, 359 (1979).
- [2] P.J. Möller, M.H. Mohamed. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, 31, 6457 (1982).
- [3] P.J. Möller, J.W. He. *Surface Sci.* **162**, 1–3, 209 (1985).
- [4] E. Tamura, R. Feder, J. Krewer, R.E. Kirby, E. Kisker, E.L. Garwin, F.K. King. *Solid State Commun.* **55**, 6, 543 (1985).
- [5] I. Schäfer, M. Schlüter, M. Skibowski. *Phys. Rev.* **B35**, 14, 7663 (1987).
- [6] С.А. Комолов. Интегральная вторично-электронная спектроскопия поверхности. Л. (1986). 180 с.
- [7] S.A. Komolov, L.T. Chadderton. *Phil. Mag.* **B39**, 1, 13 (1979).
- [8] С.А. Комолов, О.М. Артамонов. *Вестн. ЛГУ. Физика. Химия* **10**, 2, 47 (1979).
- [9] В.И. Силантьев, Н.А. Шевченко. *Высокочистые вещества* **4**, 197 (1988).
- [10] А.С. Комолов, К. Шамбург, Н.Б. Герасимова, А.О. Морозов. *ЖТФ* **66**, 7, 185 (1996).
- [11] С.А. Комолов, О.Ф. Панченко, В.М. Шаталов. *ФТТ* **34**, 4, 1259; **34**, 11, 3489 (1992).
- [12] O.F. Panchenko, L.K. Panchenko. *Phys. Lett.* **A192**, 2, 289 (1994).
- [13] V.M. Shatalov, O.F. Panchenko. *Solid State Commun.* **69**, 9, 937 (1989).
- [14] O.F. Panchenko, L.K. Panchenko. *Solid State Commun.* **101**, 7, 483 (1997).
- [15] V.M. Shatalov, O.F. Panchenko, O.M. Artamonov, A.G. Vinogradov, A.N. Terekhov. *Solid State Commun.* **68**, 8, 719 (1988).
- [16] В.В. Кораблев, Ю.А. Кудинов, О.Ф. Панченко, Л.К. Панченко, В.М. Шаталов. *ФТТ* **36**, 8, 2373 (1994).

- [17] С.А. Комолов, О.Ф. Панченко, Л.К. Панченко, В.М. Шаталов. *Письма в ЖТФ* **19**, 3, 17 (1993).
- [18] K. Wood, J.B. Pendry. *Phys. Rev. Lett.* **31**, 23, 1400 (1973).
- [19] G. Wexler, A.M. Woolley. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **9**, 7, 1185 (1976).
- [20] H.M. Isomäki, J. von Boehm. *Phys. Lett.* **A89**, 2, 89 (1982).
- [21] F. Minami, M. Sekita, A. Aono, N. Tsuda. *Solid State Commun.* **29**, 5, 459 (1979).
- [22] B.J. Mrstik, R. Kaplan, T. Reinecke. *Nuovo Cim.* **B38**, 2, 387 (1977).
- [23] R.H. Williams, J.G. Higginbotham, M.A. Whitaker. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5**, 8, L191 (1982).
- [24] С.А. Комолов. *ЖТФ* **51**, 9, 1909 (1981).
- [25] О.Ф. Панченко, Л.К. Панченко. *ФТТ* **35**, 11, 3164 (1993).
- [26] О.Ф. Панченко. *ФТТ* **39**, 10, 1727 (1997).