

Асимптотическое приближение теории многократного рассеяния в дифракции очень медленных электронов на поверхности металлов

© Г.В. Вольф, Ю.П. Чубурин, Д.В. Федоров, В.Н. Строков*

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

* Department of Physics, Chalmers University of Technology and Göteborg University, S-41296 Göteborg, Sweden,

*Институт высокопроизводительных вычислений и баз данных Российской академии наук, 194291 Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 4 декабря 1998 г.)

В окончательной редакции 1 апреля 1999 г.)

Асимптотическое приближение теории многократного рассеяния использовано для анализа интенсивностей дифракции электронов очень низких энергий (VLEED — very low-energy electron diffraction). Получено аналитическое соотношение между амплитудами блоховских волн, возбуждаемых в кристалле (и, таким образом, VLEED-интенсивностями), и критическими точками зон неограниченного кристалла. Возможности нового подхода сравниваются с расчетом коэффициентов парциального прохождения электронов методом шивки, обычно используемым при интерпретации VLEED. При сравнимой точности предложенный подход прост и свободен от эффектов нестабильности, свойственных расчетам методом шивки. Ясная связь получаемых этим методом величин с законом дисперсии электронов бесконечного кристалла делает его перспективным для анализа эффектов зонной структуры в экспериментах VLEED и фотоэмиссии.

Интерес к VLEED-экспериментам, соответствующим энергетическому интервалу $\sim 0-40$ eV, в значительной мере обусловлен возможностью их использования для определения электронной зонной структуры высоколежащих возбужденных состояний [1-4].

Соответствующий анализ VLEED-интенсивности тесно связан с расчетными методами, позволяющими классифицировать ее структуру и устанавливать реперные точки для экспериментального восстановления объемных зон. Для этой цели при интерпретации VLEED-экспериментов проводят декомпозицию волновой функции рассеивающего электрона по блоховским волнам объемного кристалла и таким образом определяют вклад j -й зоны $E_j(\mathbf{k})$ [2,5]. Как правило, для этой цели используется метод шивки [6,7]. Основная проблема применения этого метода состоит в том, что даже без учета поглощения, малого для рассматриваемых энергий, блоховские волны должны быть определены путем решения секулярного уравнения с учетом комплексных k_{\perp} [7,8], что гораздо сложнее, чем стандартная проблема нахождения закона дисперсии $E_j(\mathbf{k})$ с вещественными k_{\perp} . Дополнительные трудности связаны с неустойчивостью численной процедуры [9]. Поэтому в настоящее время экспериментальные данные VLEED часто интерпретируются на основе качественных полуэмпирических методов [5,9].

Другой подход к решению данной задачи, используемый в динамической теории LEED, — теория многократного рассеяния [10]. Однако для анализа эффектов объемной зонной структуры подход теории многократного рассеяния в его стандартной реализации весьма неудобен: он дает полную волновую функцию в кристалле без разложения ее по блоховским волнам, связь с $D_j(\mathbf{k})$ остается поэтому скрытой.

Мы представляем новый приближенный подход в рамках формализма теории многократного рассеяния AMS (asymptotic multiple-scattering) метод, в котором основной акцент сделан на процессе рассеяния в объеме кристалла. Он устанавливает связь VLEED-спектров с асимптотическим представлением волновой функции внутри кристалла, выраженным через характеристики блоховского электрона объемного кристалла. В частности, в пренебрежении неупругими процессами он дает непосредственную связь критических точек объемных зон со структурой VLEED, являющуюся основой экспериментального восстановления зон конечных состояний процессов фотоэмиссии.

1. Формулировка AMS-подхода

В пренебрежении неупругими процессами, малыми при VLEED энергиях [1-3], AMS-подход основан на двух физически ясных и вполне естественных приближениях.

1) Во всей элементарной ячейке полубесконечного кристалла, включая поверхностную переходную область, где потенциал заметно отличается от объемного и вакуумного пределов, волновая функция аппроксимируется ее асимптотическими объемным (со стороны кристалла) и вакуумным (со стороны свободного пространства) представлениями.

2) Пренебрегается экспоненциально затухающими при удалении от поверхности кристалла вкладками в волновую функцию рассеивающегося электрона. (Это приближение не является принципиально необходимым, а вводится только для физической ясности и упрощения формул).

Можно показать, что в случае электронного рассеяния на металлических поверхностях при энергиях характерных для VLEED-экспериментов сделанные приближения приводят к малой ошибке в интенсивности той части VLEED-структуры, которая обусловлена характером дисперсии объемных зон [6,7,9].

Смысл сделанных приближений по существу состоит в выделении вклада объемной зонной структуры $E_j(\mathbf{k})$ в процесс рассеяния.

Строго говоря, характеристики электронной структуры неограниченного кристалла могут входить в теорию многократного рассеяния на ограниченном кристалле больших размеров лишь асимптотически, через характер поведения волновой функции рассеивающегося электрона $\Psi(\mathbf{r})$ в глубине кристалла. Поэтому в соответствии со сформулированными приближениями для выделения объемного вклада в парциальные коэффициенты прохождения в модели полубесконечного кристалла мы пренебрежем структурой поверхностного потенциального барьера и положим потенциал полубесконечного кристалла $V_+(\mathbf{r})$, занимающего полупространство $x_\perp \geq 0$, равным

$$V_+(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r})\Theta(x_\perp), \quad (1)$$

где $V(\mathbf{r})$ — потенциал неограниченного кристалла, $\Theta(x)$ — функция Хевисайда.

Если электроны падающего пучка имеют энергию E и параллельную поверхности компоненту волнового вектора \mathbf{K}_\parallel , то в глубине кристалла ($x_\perp \gg 0$), согласно [11],

$$\Psi(\mathbf{K}_\parallel, E; \mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N(E, \mathbf{K}_\parallel)} T_j \Phi_j(\mathbf{k}_\parallel, k_\perp^{(j)}(E); \mathbf{r}), \quad (2)$$

где $\mathbf{k}_\parallel = \mathbf{K}_\parallel - \mathbf{g}_\nu$ — приведенный квазиимпульс, \mathbf{g}_μ — векторы обратной решетки полубесконечного кристалла; $N(E, \mathbf{K}_\parallel)$ — число энергетических зон неограниченного кристалла, удовлетворяющих сохранению энергии

$$E_j(\mathbf{k}_\parallel, k_\perp^{(j)}) = E, \quad (3)$$

и условию отсутствия источников электронов в глубине кристалла $\partial E_j(\mathbf{k}_\parallel, k_\perp^{(j)}(E))/\partial k_\perp > 0$; $E_j(\mathbf{k}_\parallel, k_\perp^{(j)})$ — закон дисперсии блоховского электрона j -й полосы неограниченного кристалла с волновой функцией $\Phi_j(\mathbf{k}_\parallel, k_\perp^{(j)}(E); \mathbf{r})$.

Коэффициенты парциального прохождения T_j , фигурирующие в (2), представляют значительный интерес и являются предметом исследования данной работы. Как показано в [2,5], вклад соответствующей зоны в VLEED (парциальный поглощенный ток) и в фотоэмиссию (парциальный фототок) пропорционален $|T_j|^2$.

Волновая функция рассеивающегося электрона удовлетворяет уравнению

$$\Psi(\mathbf{K}_\parallel, E; \mathbf{r}) = \exp \left\{ i \left(\mathbf{K}_\parallel, \sqrt{E - \mathbf{K}_\parallel^2} \right) \mathbf{r} \right\} - \int_{\Omega} G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E + i0) V_+(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{K}_\parallel, E, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (4)$$

с функцией Грина свободного электрона [12,13], определенной в ячейке полубесконечного кристалла $\Omega(-\infty < x_\perp < \infty)$.

Следуя принятой модели, заменяем функцию $\Psi(\mathbf{r}')$ в области $\Omega_+(x'_\perp \geq 0)$ ее асимптотическим выражением (2). Тогда в вакуумной области при $x_\perp \ll 0$, с точностью до экспоненциально убывающих по $|x_\perp|$ слагаемых [14], получаем

$$\Psi(\mathbf{K}_\parallel, E; \mathbf{r}) = \exp \left\{ i \left(\mathbf{K}_\parallel, \sqrt{E - \mathbf{K}_\parallel^2} \right) \mathbf{r} \right\} - \sum_{\mathbf{g}_\mu=0}^{\mathbf{g}_\mu^{\max}} \frac{i \exp \left\{ i \left(\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{g}_\mu, -\sqrt{E - (\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{g}_\mu)^2} \right) \mathbf{r} \right\}}{2S \sqrt{E - (\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{g}_\mu)^2}} \times \sum_{j=1}^{N(E, \mathbf{K}_\parallel)} T_j a_j^-(\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{g}_\mu, E), \quad (5)$$

где S — площадь сечения ячейки Ω плоскостью поверхности, а

$$a_j^-(\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{g}_\mu, E) = \int_{\Omega^+} \exp \left\{ i \left(\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{g}_\mu, -\sqrt{E - (\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{g}_\mu)^2} \right) \mathbf{r} \right\} \times V(\mathbf{r}) \Phi_j(\mathbf{k}_\parallel, k_\perp^{(j)}(E); \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (6)$$

В сумме по \mathbf{g}_μ (5) сохранены все неубывающие слагаемые, для которых $(\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{g}_\mu)^2 \leq E$.

Рассмотрим теперь полубесконечный кристалл с гамильтонианом $\hat{H}^+ = -\Delta + V_+(\mathbf{r})$ как бесконечный кристалл, у которого удалены слои, лежащие при $x_\perp < 0$, т.е. положим

$$\hat{H}^+ = \hat{H}^\infty - V(\mathbf{r})\Theta(-x_\perp). \quad (7)$$

Если $G_{\mathbf{k}}^{(\infty)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ — функция Грина оператора \hat{H}^∞ , определенная в ячейке Ω , то можно показать, что

$$\Psi(\mathbf{K}_\parallel, E; \mathbf{r}) = \int_{\Omega_-} G_{\mathbf{k}}^{(\infty)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) V(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{K}_\parallel, E; \mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (8)$$

где Ω_- — область ячейки Ω , расположенная при $x_\perp < 0$.

В случае $x_\perp > x'_\perp$, с точностью до экспоненциально убывающих при $|x_\perp - x'_\perp| \rightarrow \infty$ слагаемых, [15]

$$G_{\mathbf{k}}^{(\infty)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = id \sum_{j=1}^{N(E, \mathbf{K}_\parallel)} \frac{\Phi_j(\mathbf{r}; \mathbf{k}_\parallel, k_\perp^{(j)}) \Phi_j^*(\mathbf{r}'; \mathbf{k}_\parallel, k_\perp^{(j)})}{\partial E_j(\mathbf{k}_\parallel, k_\perp^{(j)})/\partial k_\perp}, \quad (9)$$

где d — межплоскостное расстояние.

Как и ранее, полагая $\Psi(\mathbf{r}')$ в Ω_- равной ее асимптотическому выражению (5), при $x_\perp \gg 0$ с учетом (8), (9) и (2) имеем

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^{N(E, \mathbf{K}_\parallel)} T_j \Phi_j(\mathbf{r}; \mathbf{k}_\parallel, k_\perp^{(j)}(E)) \\ &= id \sum_{j=1}^{N(E, \mathbf{K}_\parallel)} \frac{\Phi_j(\mathbf{r}; \mathbf{k}_\parallel, k_\perp^{(j)})}{\partial E_j(\mathbf{k}_\parallel, k_\perp^{(j)}) / \partial k_\perp} \\ & \times \left[b_j^+(\mathbf{K}_\parallel, E) - \sum_{g_\mu=0}^{g_\mu^{\max}} \frac{ib_j^-(\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{g}_\mu, E)}{2S\sqrt{E - (\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{g}_\mu)^2}} \right. \\ & \left. \times \sum_{i=1}^{N(E, \mathbf{K}_\parallel)} T_i a_i^-(\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{g}_\mu, E) \right], \end{aligned} \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned} b_j^\pm(\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{g}_\mu, E) &= \int_{\Omega_-} \Phi_j^*(\mathbf{r}; \mathbf{k}_\parallel, k_\perp^{(j)}(E)) V(\mathbf{r}) \\ & \times \exp \left\{ i \left(\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{g}_\mu, \pm \sqrt{E - (\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{g}_\mu)^2} \right) \right\} d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (11)$$

Усредняя (11) по сколь угодно малому, конечному интервалу энергий первичного пучка нетрудно получить

$$\begin{aligned} b_j^\pm(\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{g}_\mu, E) &= \int_S \exp \{ i(\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{g}_\mu) \mathbf{r}_\parallel \} \\ & \times \left[\frac{\partial}{\partial x_\perp} \Phi_j^*(\mathbf{r}_\parallel, 0; \mathbf{k}_\parallel, k_\perp^{(j)}(E)) \right. \\ & \left. \mp i \sqrt{E - (\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{g}_\mu)^2} \Phi_j^*(\mathbf{r}_\parallel, 0; \mathbf{k}_\parallel, k_\perp^{(j)}(E)) \right] d\mathbf{r}_\parallel \end{aligned} \quad (12)$$

и

$$a_j^-(\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{g}_\mu, E) = -b_j^{*-}(\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{g}_\mu, E). \quad (13)$$

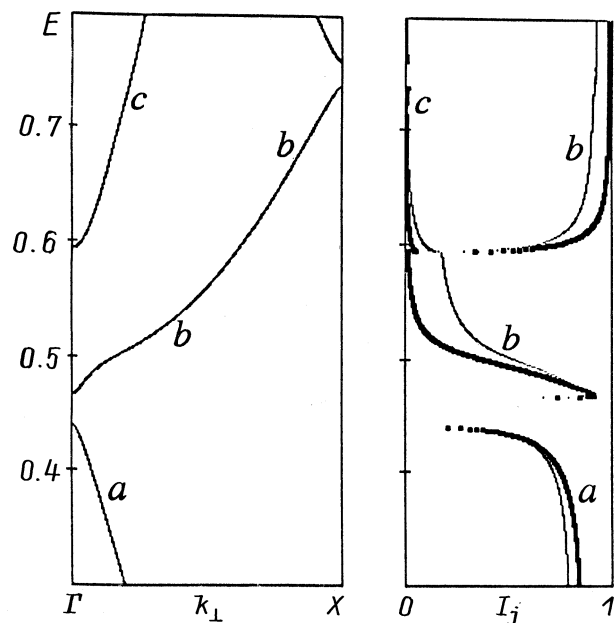
Тогда вследствие (10) парциальные коэффициенты прохождения T_j удовлетворяют системе уравнений

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^{N(E, \mathbf{K}_\parallel)} \left[\delta_{ij} \frac{\partial E_j(\mathbf{k}_\parallel, k_\perp^{(j)})}{\partial k_\perp} \right. \\ & \left. + \frac{d}{2S} \sum_{g_\mu=0}^{g_\mu^{\max}} \frac{b_j^-(\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{g}_\mu, E) b_i^{*-}(\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{g}_\mu, E)}{\sqrt{E - (\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{g}_\mu)^2}} \right] T_i \\ &= id b_j^+(\mathbf{K}_\parallel, E). \end{aligned} \quad (14)$$

2. Эффективность AMS-подхода: точность и практическое осуществление

Возможности AMS-подхода тестировались путем сравнения с расчетами по методу шивки на модельном кубическом (100) кристалле [2,5]. Эта модель очень близка к случаю Cu (111). Мы использовали ее для апробации предложенного подхода, так как, варьируя модельный кристаллический потенциал $V(\mathbf{r})$, могли получать различные конфигурации зон $E_j(\mathbf{k})$, подобные реальным, и детально исследовать свойства AMS-подхода. Типичная ситуация показана на рисунке. Результаты представлены в виде парциальных поглощенных токов $I_j = |T_j|^2 v_{g\perp}$ (где $v_{g\perp}$ — перпендикулярная поверхности компонента групповой скорости электрона).

Во всем диапазоне разумных вариаций $V(\mathbf{r})$ мы обнаружили хорошую точность AMS-подхода: положение особенностей в энергетической зависимости T_j в обоих расчетах практически совпадает. Этот аспект является ключевым для анализа экспериментальных VLEED-данных. Полнота согласия явно лучше, чем в полуэмпирических методах [5]. Согласие улучшается, если в блоховских состояниях увеличивается доля фурье-компонент вида падающих плоских волн (см. рисунок), хотя в AMS-подходе приближения свободных электронов не используются. По-видимому, несколько более откло-



Типичный расчет спектра VLEED на кубическом (100) кристалле при нормальном падении электронов. Слева — $E_j(k_\perp)$; справа — парциальные поглощенные токи $I_j = |T_j|^2 v_{g\perp}$ блоховских волн: шивка (тонкие линии) и AMS-подход (жирные линии). Энергия в единицах $4|GX|^2$. В демонстрируемом расчете фурье-компоненты $V(\mathbf{r})$ составляли: $V_0 = -0.5$, $V_4 = 0.01$, $V_8 = 0.02$, $V_{16} = 0.06$, остальные равнялись нулю.

нение результатов вдали от свободноэлектронных участков зон связано с ограниченностью базисного набора в методе шивки. Замечательно, что согласие остается хорошим даже при очень сильном рассеянии, т.е. для потенциалов $V(\mathbf{r})$, дающих закон дисперсии $E_j(\mathbf{k})$, значительно отличающийся от свободноэлектронного.

Следует заметить, что в случае $V(\mathbf{r}) = -V_0\Theta(x_\perp)$ (модель "желе" со ступенчатым поверхностным барьером) AMS-подход не содержит приближений, так как волновая функция в кристалле совпадает с ее асимптотической формой даже в поверхностной области. В этом случае задача определения T_j легко решается аналитически, и получаемые результаты полностью совпадают с результатами AMS.

Практическое осуществление AMS-подхода достаточно просто. Для получения необходимых величин можно использовать стандартные программы расчета объемной зонной структуры (практические аспекты см. в [5]). Из-за низкого порядка возникающей системы уравнений и отсутствия эффектов неустойчивости метод позволяет работать с кристаллами, имеющими много атомов в элементарной ячейке, для которых расчеты по точной шивке пока численно не осуществимы. Следует заметить, что простейший и наиболее наглядный вид формулы (14) получается при выборе элементарной ячейки полубесконечного кристалла перпендикулярной его поверхности. Для реальных кристаллов это может привести к введению расширенной объемной элементарной ячейки [16], содержащей больше атомов, чем стандартная. В расчетах зонной структуры это эквивалентно простому увеличению базисного набора.

Таким образом, изложенный выше AMS-подход для анализа данных VLEED основан главным образом на том, что вследствие слабого поглощения структура VLEED-спектров характеризуется в основном поведением волновой функции в глубине кристалла. Это проявляется в прямой связи VLEED-интенсивности с объемным законом дисперсии $E_j(\mathbf{k})$, которая впервые выражена в виде аналитического соотношения между амплитудами блоховских волн и критическими точками ($\partial E_j / \partial k_\perp = 0$) зависимости $E_j(\mathbf{k})$. Наблюдается удивительно хорошее согласие подходов в широком диапазоне $E_j(\mathbf{k})$ конфигураций, в том числе и для зон, сильно отличающихся от зон свободных электронов. Подход прост и численно эффективен. Он является перспективным для анализа зонных аспектов VLEED, в частности в экспериментальном определении зонной структуры методом VLEED.

Список литературы

- [1] V.N. Strocov. *Int. J. Mod. Phys.* **B9**, 1755 (1995).
- [2] V.N. Strocov, H. Starnberg, P.O. Nilsson. *J. Phys.: Cond. Matter* **8**, 7539 (1996); *Phys. Rev.* **B56**, 1717 (1997).
- [3] V.N. Strocov, H. Starnberg, P.O. Nilsson, H.E. Brauer, L.J. Holleboom. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 467 (1997).

- [4] V.N. Strocov, R. Claessen, G. Nicolay, S. Hüfner, A. Kimura, A. Harasawa, S. Shin, A. Kakizaki, H.J. Starnberg, P.O. Nilsson, P. Blaha. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4943 (1998).
- [5] V.N. Strocov. *Solid State Commun.* **106**, 101 (1998).
- [6] G. Capart. *Surf. Sci.* **13**, 361 (1969).
- [7] J.B. Pendry. *J. Phys.* **C2**, 2273 (1969).
- [8] D.L. Smith, C. Mailhot. *Rev. Mod. Phys.* **62**, 173 (1990).
- [9] E.E. Krasovskii, W. Schattke. *Phys. Rev.* **B56**, 12 874 (1997).
- [10] J.B. Pendry. *Low-Energy Electron Diffraction*. Academic, London (1974); M.A. Van Hove, S.Y. Tong. *Surface Crystallography by LEED*. Springer-Verlag, Berlin (1979).
- [11] Ю.П. Чубурин. *ТМФ* **77**, 3, 472 (1988).
- [12] N. Kar, P. Soven. *Phys. Rev.* **B11**, 3761 (1975).
- [13] W. Kohn. *Phys. Rev.* **B11**, 3756 (1975).
- [14] Ю.П. Чубурин. *ТМФ* **72**, 1, 120 (1987).
- [15] Ю.П. Чубурин. *ТМФ* **98**, 1, 38 (1994).
- [16] R.A. Evarestov, M.I. Petrashen, E.M. Ledovskaya. *Phys. Stat. Sol. (b)* **68**, 453 (1975).