

# Дифракция низкоэнергетических электронов как метод исследования зонной структуры: применения в фотоэлектронной спектроскопии (Обзор)

© В.Н. Строков

Институт высокопроизводительных вычислений и баз данных Министерства науки Российской Федерации,  
194291 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: F1XVS@fy.chalmers.se

(Поступил в Редакцию 11 ноября 1999 г.

В окончательной редакции 4 апреля 2000 г.)

Обзор представляет теоретические и экспериментальные основы спектроскопии дифракции низкоэнергетических электронов — наиболее прямого метода исследования зонной структуры  $E(\mathbf{k})$  незаполненных высоколежащих электронных состояний. Приведенные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что эти состояния вопреки общепринятой точке зрения могут характеризоваться значительными отклонениями от свободноэлектронной дисперсии и испытывать значительное влияние многоэлектронных эффектов. Показано, что найденные в этом эксперименте высоколежащие состояния могут быть непосредственно использованы в фотоэлектронной спектроскопии — основном методе исследования валентных состояний. Это позволяет решить принципиальную проблему разрешения электронной структуры по трехмерному квазиволновому вектору.

## 1. Введение

Электронная зонная структура твердых тел  $E(\mathbf{k})$  — зависимость энергии от квазиволнового вектора — является их фундаментальной характеристикой, определяющей, например, оптические свойства и явления переноса. При этом важны не только энергии электронных состояний, но и их расположение в  $\mathbf{k}$ -пространстве. Так, широкое применение GaAs в современной оптоэлектронике [1] обусловлено тем, что этот полупроводник является прямозонным, т.е. вершина валентной зоны и дно зоны проводимости совпадают по  $\mathbf{k}$ .

Основным экспериментальным методом исследования  $E(\mathbf{k})$  валентной зоны с разрешением по  $\mathbf{k}$  является спектроскопия фотоэлектронной эмиссии (ФЭ) с разрешением по углу (см., например, [2–5]). В этом методе образец облучается монохроматическим светом в ультрафиолетовом диапазоне. Как показано на рис. 1, под действием света происходят переходы электронов с заполненных валентных состояний на незаполненные высоколежащие состояния (ВС) (выше уровня вакуума  $E_{\text{vac}}$ ) с последующим выходом фотоэлектронов в вакуум. Регистрируемой величиной является фототок  $I^{\text{ph}}$  при определенном угле эмиссии и кинетической энергии фотоэлектрона. Для исследования  $E(\mathbf{k})$  зоны проводимости применяется обратная ФЭ [6], которая является обращенным во времени аналогом ФЭ — образец облучается электронами и регистрируется интенсивность излучения. Дальнейшее изложение ведется применительно к ФЭ с очевидным обобщением для обратной ФЭ.

Физические основы ФЭ определения  $E(\mathbf{k})$  показаны на рис. 1. Энергия начального состояния в валентной зоне  $E^i$  определяется непосредственно как энергия конечного

высоколежащего состояния  $E^f$  для пика ФЭ спектра минус энергия кванта  $h\nu$

$$E^i = E^f - h\nu.$$

Определение соответствующего  $\mathbf{k}^i$  начального состояния основано на том, что в объеме кристалла фотопереходы являются прямыми, т.е. совершаются с сохранением трехмерного  $\mathbf{k}$  в приведенной зоне Бриллюэна (ЗБ)

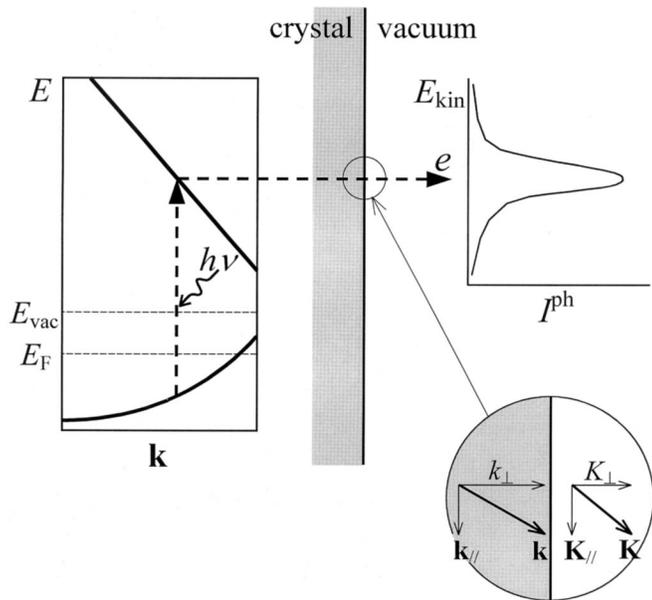
$$\mathbf{k}^i = \mathbf{k}^f.$$

При выходе фотоэлектрона в вакуум  $\mathbf{k}_{\parallel}$  — компонента  $\mathbf{k}$ , параллельная поверхности, — сохраняется в силу двумерной трансляционной симметрии поверхности. Она непосредственно определяется в эксперименте как параллельная компонента  $\mathbf{K}_{\parallel}$  волнового вектора в вакууме (с точностью до вектора поверхностной обратной решетки  $\mathbf{g}$ )

$$\mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{K}_{\parallel} + \mathbf{g}.$$

Однако перпендикулярная компонента  $k_{\perp}$  при выходе в вакуум искажается. Для ее определения необходимо вернуться к дисперсии  $E(k_{\perp})$  для ВС в объеме кристалла, для моделирования которой обычно используют эмпирическую свободноэлектронную (СЭ) аппроксимацию.

В ФЭ эксперименте  $E(\mathbf{k})$  валентной зоны находится построением энергии  $E^i$  спектральных пиков как функции  $\mathbf{k}$ . При этом  $\mathbf{k}$  варьируется либо по  $\mathbf{k}_{\parallel}$  — изменением угла эмиссии, либо по  $k_{\perp}$  — изменением  $h\nu$ . В качестве источника излучения в наши дни обычно используют синхротроны, обеспечивающие широкий диапазон  $h\nu$ , высокую интенсивность и степень поляризации излучения.



**Рис. 1.** Принципы ФЭ спектроскопии: валентные электроны совершают фотопереходы на ВС в объеме кристалла (слева) и с них выходят в вакуум, формируя ФЭ спектр (справа). Сами фотопереходы совершаются с сохранением трехмерного  $\mathbf{k}$ , однако при выходе фотоэлектрона в вакуум сохраняется лишь параллельная поверхности компонента (вставка).

Контроль над  $k_{\perp}$  (и тем самым над трехмерным  $\mathbf{k}$ ) является главной проблемой ФЭ спектроскопии. Для ее решения необходимо знание  $E(k_{\perp})$  для ВС. Применимость здесь СЭ аппроксимации может быть ограничена слишком сильным рассеянием на кристаллическом потенциале. Попытки обойти проблему в рамках ФЭ спектроскопии (например, способ триангуляции) непрактичны и ограничены отдельными точками в  $\mathbf{k}$ -пространстве. В последнее время было показано, что для ВС оптимальным методом независимого исследования их  $E(\mathbf{k})$  с разрешением по  $\mathbf{k}$  является спектроскопия дифракции низкоэнергетических электронов (ДНЭ) (в англоязычной литературе употребляется название Very-Low-Energy Electron Diffraction). Применение ДНЭ совместно с ФЭ спектроскопией основано на том, что электронные состояния дифракции являются обращенными во времени конечными состояниями ФЭ.

Спектроскопия ДНЭ представляет собой измерение коэффициента упругого отражения электронов от поверхности кристаллов в диапазоне энергий первичных электронов до  $\sim 40$  eV. Этот энергетический диапазон имеет две характерные особенности: (1) неупругое поглощение электронов, характеризуемое потенциалом абсорбции  $V_i$ , относительно невелико. При этом спектры ДНЭ формируются процессом упругого рассеяния и, поскольку длина свободного пробега увеличена, отражают  $E(\mathbf{k})$  для ВС в объеме кристалла. Чувствительность же к геометрической структуре поверхности оказывается более слабой, чем в обычной дифракции медленных

электронов (ДМЭ), использующей более высокие энергии [7,8]; (2) этот диапазон энергии актуален для ФЭ спектроскопии, поскольку он соответствует типичным энергиям конечных состояний ФЭ в режиме определения  $E(\mathbf{k})$  с разрешением по  $\mathbf{k}$ .

Настоящий обзор посвящен спектроскопии ДНЭ как методу исследования  $E(\mathbf{k})$  высоколежащих состояний, а также ее применениям совместно с ФЭ спектроскопией для исследования  $E(\mathbf{k})$  валентной зоны с разрешением по трехмерному  $\mathbf{k}$ .

## 2. Принципы спектроскопии ДНЭ

2.1. Связь ДНЭ с  $E(\mathbf{k})$ . Процесс упругого отражения электронов на поверхности кристалла может быть описан сшивкой в плоскости поверхности волновой функции в вакууме  $\Phi_{\text{vac}}$  и волновой функции  $\Phi_c$ , возбуждаемой в кристалле [7–11]. Первая является суммой плоских волн

$$\Phi_{\text{vac}} = e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{g}} R_{\mathbf{g}} e^{-i\mathbf{K}_{\mathbf{g}}\mathbf{r}},$$

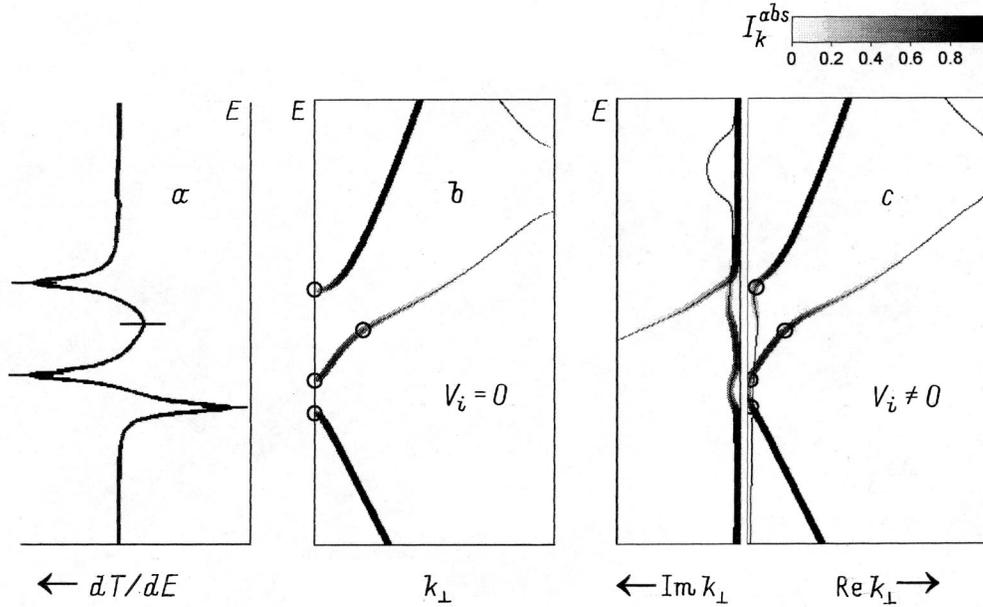
соответствующих первичному пучку и всем дифрагировавшим пучкам с векторами поверхностной обратной решетки  $\mathbf{g}$  (включая зеркально отраженный пучок при  $\mathbf{g} = 0$ ). Вторая является суммой блоховских волн

$$\Phi_c = \sum_{\mathbf{k}} T_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}}$$

с квазиволновыми векторами  $\mathbf{k}$ , причем их  $\mathbf{k}_{\parallel}$  определяется сохранением параллельной поверхности компоненты волнового вектора первичного пучка  $\mathbf{K}_{\parallel}$  как  $\mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{K}_{\parallel} + \mathbf{g}$ , а  $k_{\perp}$  определяется зонной структурой  $E(k_{\perp})$  вдоль задаваемых этим условием перпендикулярных направлений ЗБ. Следовательно, упругое отражение формируется набором  $\phi_{\mathbf{k}}$ , соответствующих  $E(k_{\perp})$  вдоль направлений в ЗБ  $\mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{K}_{\parallel} + \mathbf{g}$ . В критических точках (КТ)  $E(k_{\perp})$  типа края локальной запрещенной зоны или точки перегиба дисперсионной ветви композиция  $\phi_{\mathbf{k}}$  претерпевает резкое изменение. Соответственно резко меняется и интегральный по всем дифракционным пучкам коэффициент упругого отражения  $R$  (в дальнейшем вместо него будет использоваться коэффициент упругого прохождения  $T = 1 - R$ ). Это проявляется как экстремумы производной  $dT/dE$  его энергетической зависимости — спектра ДНЭ. Таким образом, как показано на рис. 2, *a* и *b*, экстремумы спектров ДНЭ выявляют энергетическое положение КТ  $E(k_{\perp})$  вдоль перпендикулярных поверхности направлений ЗБ  $\mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{K}_{\parallel} + \mathbf{g}$ . Эта связь и является основой применения ДНЭ для экспериментального исследования ВС [12,13].

К этой несколько упрощенной картине следует сделать ряд существенных дополнений.

*Вклады отдельных блоховских волн.* Влияние отдельных  $\phi_{\mathbf{k}}$ , составляющих полную волновую функцию в



**Рис. 2.** Связь ДНЭ с зонной структурой (модельные расчеты): *a* — производная коэффициента упругого прохождения,  $dT/dE$ ; *b* и *c* — соответствующая  $E(k_{\perp})$  без учета абсорбции  $V_i$  и с ее учетом. Экстремумы  $dT/dE$  обнаруживают критические точки в дисперсионных ветвях, блоховские волны которых эффективно сшиваются с первичной плоской волной и захватывают существенные поглощенные токи  $I_k^{abs}$  ( $I_k^{abs}$  показаны в оттенках серого).

кристалле, на формирование спектра ДНЭ зависит, прежде всего, от (1) эффективности их сшивки с первичной плоской волной, т.е. амплитуды возбуждения  $T_k$ , и (2) эффективности их распространения в глубь кристалла, т.е. перпендикулярной поверхности групповой скорости  $v_{g\perp}$ . Эти два фактора объединяются в парциальных поглощенных токах [14,15]

$$I_k^{abs} = |T_k|^2 v_{g\perp},$$

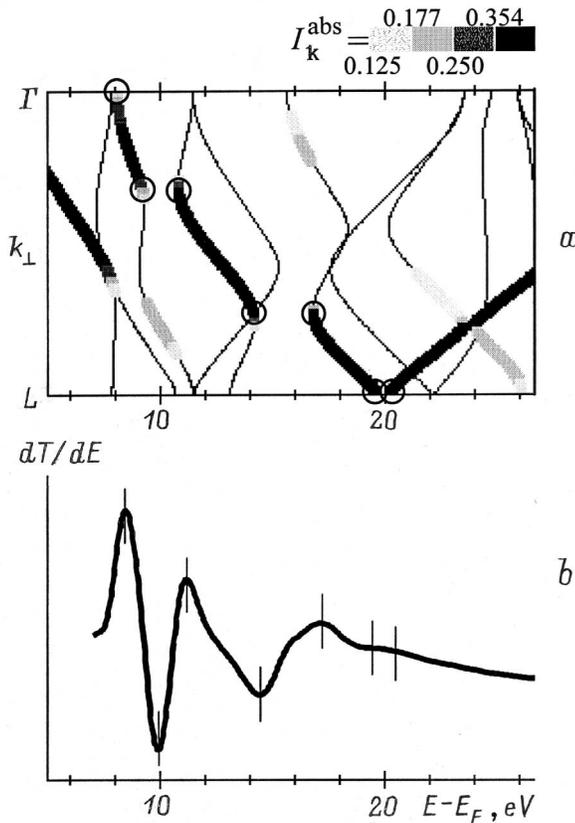
составляющих интегральный ток в кристалле  $I^{abs}$ . Тогда доминирующее влияние на спектр ДНЭ будут оказывать те  $\phi_k$ , с которыми связаны существенные  $I_k^{abs}$ . Соответствующие им дисперсионные ветви  $E(k_{\perp})$  называются проводящими ветвями. При этом, как видно из рис. 2, *a* и *b*, только КТ проводящих ветвей проявляются как экстремумы  $dT/dE$ , остальные же КТ остаются невидимыми. (Те же проводящие ветви доминируют и в ФЭ, см. 5.1). На качественном уровне проводящие ветви могут быть идентифицированы исходя из Фурье-разложения  $\phi_k$  по векторам объемной обратной решетки  $\phi_k = \sum_G C_G e^{i(k+G)r}$  — Фурье-компонента, подобная первичной плоской волне, должна быть велика [11–13] (подробнее см. в 4.2.2).

**Влияние неупругого поглощения.** Неупругое поглощение, описываемое абсорбцией  $V_i$ , пока что не учитывалось. На самом деле оно эффективно ”вымывает” электроны из канала упругого рассеяния. Это приводит к экспоненциальному затуханию всех  $\phi_k$  при удалении от поверхности кристалла, однако при отсутствии незатухания вдоль поверхности в силу трансляционной

инвариантности ДНЭ процесса в этом направлении. Такое поведение  $\phi_k$  описывается комплексным  $k_{\perp}$  и вещественным  $k_{\parallel}$ . При этом по сравнению с  $E(k_{\perp})$  при  $V_i = 0$  (рис. 2, *b*) все дисперсионные ветви  $E(\text{Re } k_{\perp})$  (рис. 2, *c*) сглаживаются и закрывают локальные запрещенные зоны, становясь ближе к СЭ дисперсии. С учетом этих изменений необходимо обобщить понятия КТ и парциальных токов [15]. КТ теперь становятся точками экстремальной кривизны дисперсионных ветвей, которые удобно идентифицировать как экстремумы в  $d^2 \text{Re } k_{\perp} / dE^2$ . Токи  $I_k^{abs}$  теперь не могут являться токами в обычном понимании (связанными с распространяющейся волной), поскольку все  $\phi_k$  затухают. Однако токи создаются за счет абсорбции электронов из когерентных  $\phi_k$  с последующими каскадными переходами до уровня Ферми, где в силу  $V_i = 0$  электроны могут нести ток внутрь кристалла за счет обычного механизма. При этом  $I_k^{abs}$  становятся пропорциональными электронным плотностям, проинтегрированным по всему кристаллу,

$$I_k^{abs} \propto V_i \int (T_k \phi_k)^* (T_k \phi_k) dr_{\perp}$$

(полный ток  $I^{abs}$  также включает интерференционные члены  $V_i \int (T_{k'} \phi_{k'})^* (T_k \phi_k) dr_{\perp}$ , исчезающие при  $V_i \rightarrow 0$ ). Эти два обобщения позволяют распространить указанную выше связь ДНЭ с  $E(k)$  на реальную ситуацию с учетом неупругих взаимодействий. Следует отметить, что под влиянием  $V_i$  КТ несколько сдвигаются по энергии и  $k$  относительно своего положения при  $V_i = 0$ , однако при умеренных значениях  $V_i$  такие сдвиги невелики.



**Рис. 3.** Привязка спектра ДНЭ к конкретным КТ с использованием модельных расчетов для поверхности Н-Si (111)  $1 \times 1$ : *a* — модельная  $E(\mathbf{k})$  ( $V_i = 0$ ) вдоль ГЛ,  $I_{\mathbf{k}}^{\text{abs}}$  показаны оттенками серого; *b* — соответствующий экспериментальный спектр ДНЭ при нормальном падении. Показано соответствие КТ проводящих ветвей и экстремумов  $dT/dE$ , что позволяет определить экспериментальное положение этих КТ.

Поэтому структура спектра ДНЭ может быть соотнесена с КТ в  $E(k_{\perp})$  при  $V_i = 0$ . Такой упрощенный подход называется аппроксимацией  $V_i = 0$ . В энергетическом диапазоне ДНЭ он обычно вполне применим.

**Влияние поверхности.** Поверхностный потенциальный барьер влияет главным образом на форму спектра ДНЭ при достаточно малом изменении энергии его доминирующих особенностей, связанных с объемной  $E(\mathbf{k})$  [15,16]. В спектрах может появиться и более слабая структура, связанная с поверхностными резонансами [17]. Она легко различима по малому энергетическому уширению (на поверхности концентрация электронов и соответственно  $V_i$  уменьшаются) и энергетическому положению непосредственно под дифракционными порогом.

**2.2. Методы определения  $E(\mathbf{k})$ .** Основой анализа данных ДНЭ является определение КТ в  $E(k_{\perp})$ . Энергия КТ определяется непосредственно как энергия экстремумов  $dT/dE$ . Однако проблематичной является привязка этих экстремумов к конкретным КТ — обычно  $E(\mathbf{k})$  в диапазоне ВС характеризуется множеством

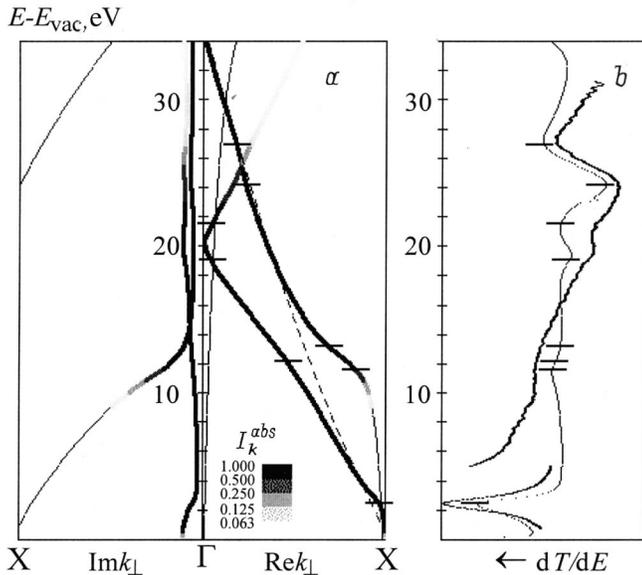
дисперсионных ветвей и соответственно КТ. Разрешить ситуацию позволяет идентификация в этом множестве немногих (обычно одной–двух) ветвей, которые являются проводящими и реально формируют спектр ДНЭ [12,13]. На практике для такого анализа проводятся модельные расчеты  $E(\mathbf{k})$  и  $I_{\mathbf{k}}^{\text{abs}}$  отдельных дисперсионных ветвей, часто с использованием упрощенных методов (см. 4.2). Применение таких расчетов для привязки спектров ДНЭ к КТ показано на рис. 3 для поверхности Si (111)  $1 \times 1$  (нереконструированная поверхность, приготовленная насыщением свободных валентностей поверхностных атомов Si атомами Н и дающая доступ к практически неискаженной  $E(\mathbf{k})$  объема) [18]. Спектр ДНЭ при нормальном падении первичного пучка соответствует здесь  $E(k_{\perp})$  вдоль направления ГЛ. Как видно из рисунка, все экстремумы  $dT/dE$  соответствуют КТ проводящих ветвей. При таком множестве дисперсионных ветвей без идентификации проводящих привязка экспериментального спектра к конкретным КТ вряд ли возможна.

Следует отметить, что спектроскопия ДНЭ, как и любая другая спектроскопия, имеет собственную внутреннюю точность — из-за монотонных изменений  $T(E)$ , влияния поверхностного барьера и главным образом перекрытия эффектов соседних КТ экстремумы  $dT/dE$  могут быть незначительно сдвинуты (обычно 0.1–0.3 eV). Величина таких сдвигов по сравнению с шириной зон достаточно мала и меньше аналогичных сдвигов в ФЭ спектроскопии. Для их компенсации можно скорректировать экспериментальные энергии экстремумов на величину сдвигов, найденную из модельных расчетов [12,18].

Непрерывные дисперсионные зависимости в  $E(\mathbf{k})$  могут быть получены из экспериментальных КТ с помощью следующих методов.

**2.2.1. Определение  $E(\mathbf{k})$  как  $E(k_{\perp})$  — метод подгонки.** Этот метод [15] применяется для определения  $E(\mathbf{k})$  как функции  $k_{\perp}$  при фиксированном  $\mathbf{k}_{\parallel}$ . Он использует модельное вычисление  $E(k_{\perp})$  (например, методом эмпирического псевдопотенциала) и соответствующего спектра ДНЭ. Путем оптимизации параметров кристаллического потенциала энергии экстремумов модельной  $dT/dE$  подгоняются под экспериментальные значения — минимизируется среднеквадратичное отклонение энергий  $N$  экстремумов  $\frac{1}{N} \sum_N (E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}})^2$ . Получаемая при этом модельная  $e(k_{\perp})$  оптимальным образом соответствует эксперименту: ее КТ занимают свои экспериментальные положения и соединены оптимальными гладкими (любые особенности дисперсии проявились бы в спектре) дисперсионными ветвями. Следует отметить, что такая процедура не гарантирует точного положения ветвей с  $I_{\mathbf{k}}^{\text{abs}} \sim 0$ , которые не проявляются в спектре ДНЭ. Однако это не важно для дальнейших применений в ФЭ спектроскопии, где такие ветви также не проявляются (см. 5.1).

Метод подгонки может быть проиллюстрирован на примере определения  $E(\mathbf{k})$  меди вдоль направления ГХ



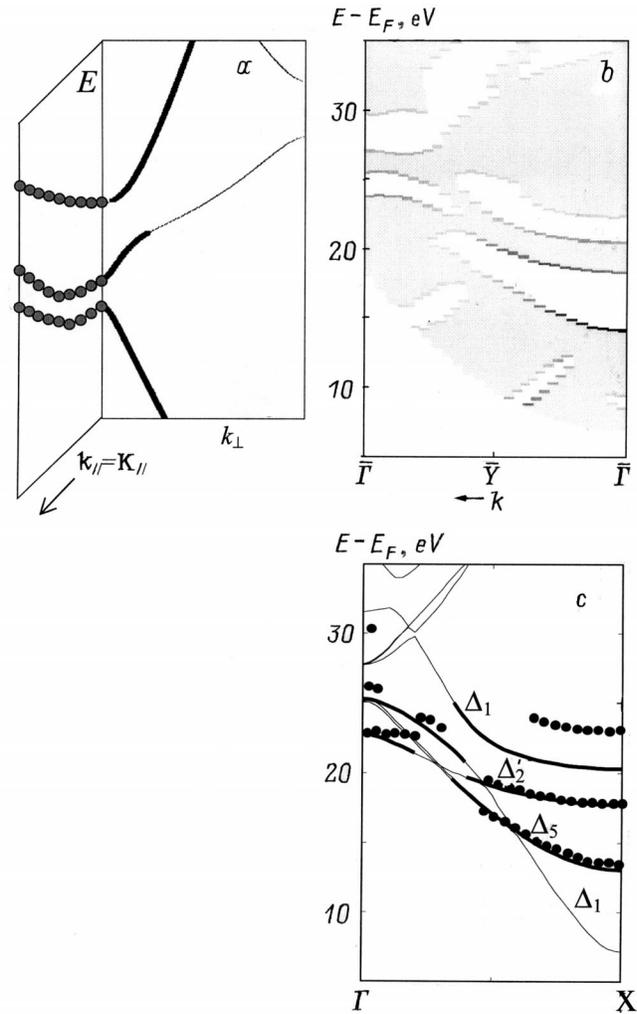
**Рис. 4.** Определение  $E(\mathbf{k})$  как  $E(k_{\perp})$  (метод подгонки) из спектра ДНЭ нормального падения на поверхность Cu (100).  $a$  — полученная  $E(\mathbf{k})$  вдоль направления ГХ (включен  $V_i$ ). Показаны ветви разрешенной симметрии  $\Delta_1$ .  $b$  — экспериментальный спектр (выделен) и расчетный с подогнанными под эксперимент энергиями экстремумов. Показано соответствие КТ и экстремумов  $dT/dE$ . Дублет проводящих ветвей радикально отличает экспериментальную  $E(\mathbf{k})$  от СЭ дисперсии (штриховая линия).

из спектра ДНЭ при нормальном падении на поверхность (001) [15]. Модельные расчеты проводились с включением реального  $V_i$  [19] и использовался метод эмпирического псевдопотенциала с последующим нахождением  $dT/dE$  методом сшивки (см. 4.2.1). Подгонка проводилась с применением глобальной оптимизации при варьировании главных Фурье-компонент псевдопотенциала. Полученная экспериментальная  $E(\mathbf{k})$  представлена на рис. 4. Как обсуждается далее, она содержит радикальные отличия от СЭ дисперсии.

**2.2.2. Определение  $E(\mathbf{k})$  как  $E(k_{\parallel})$  — метод прямого отображения.** Этот метод [13,20,21] применяется для построения  $E(\mathbf{k})$  как функции  $k_{\parallel}$  при фиксированном  $k_{\perp}$ . Он является прямым в отличие от предыдущего метода, опирающегося на моделирование  $E(\mathbf{k})$ . Идея метода показана на рис. 5,  $a$ . Проводятся измерения спектров ДНЭ при изменении угла падения первичного пучка. Далее энергии КТ, формирующихся на каком-либо параллельном поверхности направлении симметрии ЗБ, строятся как функции  $k_{\parallel}$ . Такое построение непосредственно отображает  $E(\mathbf{k})$  вдоль этого направления. При этом достигается полная локализация в  $\mathbf{k}$ -пространстве:  $k_{\parallel}$  фиксируется компонентой  $\mathbf{K}_{\parallel}$  первичного пучка, а  $k_{\perp}$  — положением на направлении симметрии (влияние  $V_i$  приводит на самом деле к некоторому смещению КТ (рис. 2,  $c$ ), но этот эффект незначителен).

Метод прямого отображения может быть проиллюстрирован на примере  $E(\mathbf{k})$  меди вдоль направления ГХ [21]. Для ее построения использовалась поверхность (110) и угол падения изменялся в азимуте  $\bar{\Gamma}\bar{Y}$  поверхностной ЗБ.

Прообразом  $E(\mathbf{k})$  является  $\mathbf{K}_{\parallel}$ -дисперсия спектров ДНЭ, представленная на рис. 5,  $b$ . Здесь экстремумы  $dT/dE$  показаны точками, а промежутки от максимумов



**Рис. 5.** Определение  $E(\mathbf{k})$  как  $E(k_{\parallel})$  из угловых зависимостей ДНЭ (метод прямого отображения). Идея метода ( $a$ ) и применение для поверхности Cu (110); экспериментальная  $\mathbf{K}_{\parallel}$ -дисперсия спектров  $dT/dE$  ( $b$ ). Точки представляют экстремумы  $dT/dE$  (проекции КТ проводящих ветвей  $E(k_{\perp})$  вдоль направлений  $\mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{K}_{\parallel} + \mathbf{g}$ ), а затенение — промежутки максимум-минимум  $dT/dE$  (внутренние части этих ветвей). Экстремумы показаны оттенками серого, представляющими их амплитуду и остроту как  $\left| \frac{d^2}{dE^2} (dT/dE) \right|$ ;  $c$  — экспериментальная  $E(\mathbf{k})$  вдоль направления ГХ (точки). Она получена из ( $b$ ) с помощью идентификации КТ на этом направлении симметрии. Показана теоретическая  $E(\mathbf{k})$ , рассчитанная в рамках DFT. Сдвиги экспериментальных точек отражают многоэлектронные эффекты возбужденного состояния ДНЭ, зависящие от пространственной локализации  $\phi_k$  (см. 3.2).

до следующих по энергии минимумов — затенением. Следует отметить, что такое представление имеет непосредственный физический смысл. Действительно, точки являются проекциями КТ проводящих ветвей с направлений ЗБ, определяемых условием  $\mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{K}_{\parallel} + \mathbf{g}$ , а затенение соответствует внутренней части этих ветвей. Тогда  $\mathbf{K}_{\parallel}$ -дисперсия спектров ДНЭ в сущности отображает (в пределах внутренней точности) проекцию  $E(\mathbf{k})$  проводящих ветвей на поверхность.

Отображение  $E(\mathbf{k})$  с разрешением по трехмерному  $\mathbf{k}$  сводится теперь к выделению из этой проекции КТ, лежащих на параллельном поверхности направлении симметрии — в нашем случае ГХ. Для идентификации таких КТ были применены простые модельные расчеты  $E(\mathbf{k})$  и  $I_{\mathbf{k}}^{\text{abs}}$  (см. 4.2), позволившие быстро проанализировать весь объем экспериментальных данных и, кроме того, учесть незначительные смещения КТ за счет влияния  $V_i$ . Полученная таким образом экспериментальная  $E(\mathbf{k})$  представлена на рис. 5, с. Она сдвинута относительно теоретической, рассчитанной в рамках формализма функционала плотности, что отражает многоэлектронные эффекты в возбужденном состоянии (подробнее см. в 3.2).

Экспериментальная  $E(\mathbf{k})$  иллюстрирует два интересных аспекта ДНЭ спектроскопии. Во-первых, проявляющиеся в этой  $E(\mathbf{k})$  дисперсионные ветви отличны от ветвей, полученных вдоль того же направления ГХ из спектра для нормального падения на поверхность (100) (рис. 4). Это обусловлено различной геометрией эксперимента и, следовательно, различными проводящими свойствами дисперсионных ветвей. Во-вторых, полученная  $E(\mathbf{k})$  сохраняет запрещенные зоны (в точках Г и X), хотя из-за действия  $V_i$  можно было ожидать их исчезновения. Это является следствием того, что данная  $E(\mathbf{k})$  была измерена как функция  $\mathbf{k}_{\parallel}$ , который в отличие от  $k_{\perp}$  остается вещественным из-за трансляционной инвариантности процесса ДНЭ в параллельном поверхности направлении.

2.3. Определение потенциала абсорбции  $V_i$ . Кроме определения  $E(\mathbf{k})$ , спектроскопия ДНЭ позволяет получить информацию о  $V_i$ . Это актуально для дальнейших применений в ФЭ, поскольку  $V_i$  фактически определяет  $k_{\perp}$ -разрешение ФЭ эксперимента (см. 5.2). В спектрах ДНЭ влияние  $V_i$  проявляется как уширение спектральных особенностей и подавление их амплитуд. Значения  $V_i$  могут быть определены из этих уширений непосредственно, однако лучшую точность дает их моделирование расчетами при варьировании  $V_i$  [18,22], это позволяет скомпенсировать влияние внутризонных изменений  $T(E)$ . Типичная энергетическая зависимость  $V_i$  представляет собой плавно возрастающую функцию, соответствующую электрон-электронному рассеянию, плюс выраженный порог при энергии возбуждения объемного плазмона  $\hbar\omega_p$  (если последний хорошо определен как квазичастица).

2.4. Сравнение с другими методами. Традиционными методами исследования ВС [6,23] являются спектроскопия поглощения рентгеновских лучей (XAS — X-ray Absorption Spectroscopy) и спектроскопия рентгеновских излучательных переходов (BIS — Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy). Однако эти методы обеспечивают лишь интегрированную по  $\mathbf{k}$ -пространству характеристику (типа плотности состояний) и, принципиально включая два электронных состояния, зависят от матричного элемента фотоперехода. Обратная ФЭ — вариант BIS в ультрафиолетовом диапазоне — обеспечивает разрешение по  $\mathbf{k}_{\parallel}$ , но определение  $k_{\perp}$  опять требует знания  $E(k_{\perp})$  одного из двух состояний. Еще одним традиционным методом является спектроскопия вторично-электронной эмиссии. Однако здесь информация о  $E(\mathbf{k})$  сильно искажена из-за совместного действия одномерной плотности состояний (которая увеличивается на краях зон), коэффициента прохождения поверхности при выходе вторичных электронов в вакуум (который, наоборот, уменьшается на краях зон) и сложной динамики многоэлектронной релаксации.

Преимущества спектроскопии ДНЭ по сравнению с традиционными методами очевидны — разрешение по трехмерному  $\mathbf{k}$  и независимое исследование одного электронного состояния. Практическим преимуществом является ее исключительно простая экспериментальная техника (см. 4.1). Однако самым важным моментом является прямая связь с ФЭ спектроскопией — основным инструментом исследования валентной зоны.

### 3. Свойства высоколежащих состояний

Применение ДНЭ спектроскопии к широкому классу материалов позволило детально исследовать особенности их ВС — отклонения от СЭ дисперсии и многоэлектронные эффекты возбужденного состояния.

3.1. Отличия от свободноэлектронных состояний. Под влиянием  $V_i$  дисперсионные ветви ВС сглаживаются, приближаясь к СЭ дисперсии. Однако вопреки общепринятой точке зрения, при достаточно сильном рассеянии на кристаллическом потенциале отклонения могут оставаться значительными. СЭ дисперсия обычно понимается как оптимальная аппроксимация реальной  $E(\mathbf{k})$  с помощью соотношения

$$E_{FE}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m^*} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 + V_{000},$$

где эффективная масса  $m^*$  и внутренний потенциал  $V_{000}$  — эмпирические параметры, до какой-то степени учитывающие влияние кристаллического потенциала и многоэлектронные эффекты. В ней существует лишь единственная проводящая ветвь,  $\mathbf{k} + \mathbf{G}$  которой соответствует первичной плоской волне.

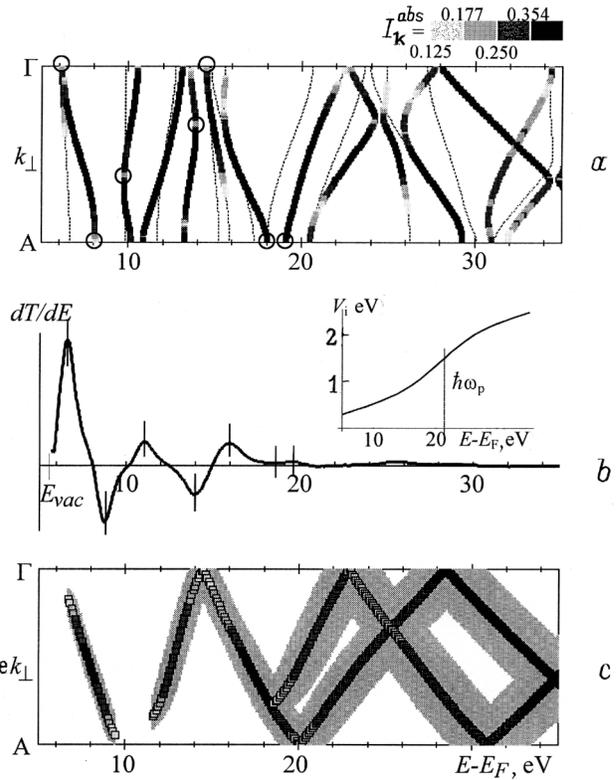
*Металлы.* Для металлов отклонения от СЭ дисперсии обычно малы, что обусловлено достаточно малой

модуляцией кристаллического потенциала в силу сильной экранировки ионного потенциала валентными электронами. Однако в некоторых областях  $k$ -пространства отклонения могут быть значительными. Так, экспериментальная  $E(\mathbf{k})$  меди вдоль направления ГХ (рис. 4) характеризуется многоветвевой композицией: между 15 и 25 eV в ней существуют две проводящие ветви с практически одинаковыми  $I_k^{abs}$  [15]. В ФЭ такая особенность ВС формирует мультиплетные спектральные пики в соответствии с  $k_{\perp}$  различных проводящих ветвей (см. 5.3). Кроме того, хотя дисперсия каждой из ветвей и сглажена из-за действия  $V_i$ , она значительно отличается от параболической. Следует отметить, что многоветвевая композиция  $E(\mathbf{k})$  формируется низшими и, следовательно, наиболее значительными по величине Фурье-компонентами потенциала (в данном случае  $V_{111}$ ). При высоких энергиях она является главным фактором отличия ВС от СЭ дисперсии. Для других направлений симметрии ЗБ отклонения  $E(\mathbf{k})$  меди от СЭ дисперсии не такие значительные [15,21].

Для несимметричных направлений ЗБ отклонения обычно возрастают, что связано со снятием вырождения дисперсионных ветвей. Так, в экспериментальной  $\mathbf{K}_{\parallel}$ -дисперсии спектров ДНЭ на поверхности Cu(110) (рис. 5, b) отклонения проявляются как непараболическая и разрывы дисперсионных ветвей в некоторых областях  $\mathbf{k}_{\parallel}$ .

**Неметаллы.** Для неметаллов экранировка ионного потенциала обычно слабее, и отклонения от СЭ дисперсии возрастают. Так,  $E(\mathbf{k})$  кремния вдоль направления ГЛ [18] имеет выраженную многоветвевую композицию в значительно более широком диапазоне энергий. Подобная композиция ВС является неотъемлемой особенностью и разрывы дисперсионных ветвей в некоторых областях  $\mathbf{k}_{\parallel}$ .

**Слоистые материалы.** Наиболее сильные отклонения от СЭ дисперсии встречаются в слоистых материалах типа графита и халькогенидов переходных металлов [22,24,25], где слабая связь между слоями приводит к сильной модуляции потенциала в перпендикулярном к слоям направлении. Так, на рис. 6 показано определение  $E(\mathbf{k})$  для  $VSe_2$  вдоль направления ГА, соответствующего спектру ДНЭ при нормальном падении на поверхность (0001). Был использован метод подгонки, однако в связи со сложностью расчетов  $E(\mathbf{k})$  для  $VSe_2$ , обусловленной большой элементарной ячейкой и наличием  $d$ -зон, реализация метода имела некоторые особенности. Во-первых, сама подгонка была проведена в рамках  $V_i = 0$ -аппроксимации. Был использован модельный расчет  $E(\mathbf{k})$ , в котором  $I_k^{abs}$  были найдены в рамках CFC- $v_g$  аппроксимации (см. 4.2.2). КТ проводящих ветвей модельной  $E(\mathbf{k})$  (рис. 6, a) были привязаны к экстремумам экспериментального спектра (рис. 6, b), что определило энергии этих КТ. Далее  $E(\mathbf{k})$  между ними была получена интерполяцией между экспериментальными КТ. Во-вторых, из уширения экстремумов была определена энергетическая зависимость  $V_i$  (вставка на



**Рис. 6.** Определение ВС для  $VSe_2$ : *a* — модельная  $E(\mathbf{k})$  ( $V_i = 0$ ).  $I_k^{abs}$  показаны оттенками серого; *b* — экспериментальный спектр ДНЭ. Показана привязка его экстремумов к КТ проводящих ветвей. На вставке — экспериментальная зависимость  $V_i(E)$ ; *c* — экспериментальная  $E(\mathbf{k})$  (основные проводящие ветви) с учетом  $V_i$ . Она резко отличается от СЭ дисперсии.  $Im k_{\perp}$  показана затенением. Эта  $E(\mathbf{k})$  представляет КС фотоэмиссии, а  $Im k_{\perp}$  — их  $k_{\perp}$ -уширение.

рис. 6, b). Отчетливый порог связан с возбуждением объемного плазмона при  $\hbar\omega_p \sim 21.5$  eV. Выше него  $V_i$  значительно превышает расстояние между отдельными КТ, и из-за усреднения их эффекта спектральная структура подавлена. В-третьих, было моделировано влияние  $V_i$  путем сглаживания основных проводящих ветвей лоренцианом с полушириной  $V_i$ . Полученная  $E(\mathbf{k})$  совместно с  $Im k_{\perp} \sim V_i/v_{g\perp}$  представлены на рис. 6, c.

Экспериментальная  $E(\mathbf{k})$  очень сильно отличается от СЭ дисперсии: (1) выше 20 eV она носит выраженный двухветвевой характер; (2) для каждой из ветвей СЭ аппроксимация лишь локальна:  $V_{000}$  меняется до 10 eV в показанном энергетическом интервале и до 20 eV в пределах ЗБ. Эти особенности ВС радикально влияют на результаты ФЭ эксперимента (см. 5.3.1).

**3.2. Многоэлектронные эффекты.** Экспериментальная  $E(\mathbf{k})$  обычно обнаруживает существенные и регулярные сдвиги относительно теоретической, найденной в рамках стандартного формализма функционала плотности (DFT — Density Functional Theory) [26]. Действительно, эксперимент отражает возбужденное состоя-

ние системы взаимодействующих электронов в кристалле, которое создается внешним воздействием (в ДНЭ, например, внешним электроном). Однако используемый в DFT статический потенциал обмена-корреляции  $V_{XC}$  отражает многоэлектронные эффекты лишь в невозбужденном состоянии. Для описания возбужденного состояния используется динамический потенциал обмена-корреляции — комплексный нелокальный оператор собственной энергии  $\Sigma$  [2,6,23,27]

$$\Sigma\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \int \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'.$$

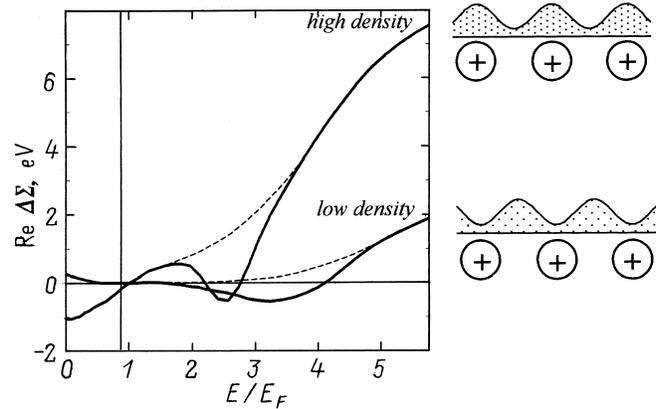
Отклонение квазичастичных энергетических уровней  $E(\mathbf{k})$  от энергетических уровней DFT определяется матричным элементом  $\text{Re}\langle\phi_{\mathbf{k}}|\Sigma - V_{XC}|\phi_{\mathbf{k}}\rangle$ , где  $\phi_{\mathbf{k}}$  — одноэлектронная волновая функция, и называется коррекцией собственной энергии  $\text{Re}\Delta\Sigma$  (для наивысшего занятого состояния  $\text{Re}\Delta\Sigma = 0$  в силу аналога теоремы Купмэнса [28]). Уширение энергетических уровней определяется  $\text{Im}\Sigma = V_i$ . Следует отметить, что строгого теоретического описания динамических многоэлектронных эффектов до сих пор не существует, предложены лишь различные плохо контролируемые аппроксимации типа *GW* [27,29].

Для ВС  $\text{Re}\Delta\Sigma$  может значительно отличаться от монотонного сдвига по энергии, обнаруживая зависимость от  $\mathbf{k}$  и конкретной зоны. Так, сравнение экспериментальной  $E(\mathbf{k})$  меди с расчетом в рамках DFT (рис. 5, *c*) обнаруживает на фоне среднего сдвига около +1eV явную аномалию  $\text{Re}\Delta\Sigma$  в верхней  $\Delta_1$  ветви. Следует отметить, что данный расчет отражает практически "идеальную"  $E(\mathbf{k})$  — он был проведен наиболее совершенным методом линеаризованных присоединенных плоских волн с полным потенциалом (ЛППВ) [30] и, кроме того, практически не зависел от вида аппроксимации статического  $V_{XC}$ . Аналогичные аномалии  $\text{Re}\Delta\Sigma$  были обнаружены для Ni [20].

Особенности  $\text{Re}\Delta\Sigma$  для ВС в значительной мере связаны с эффектом пространственной локализации [31,32] — зависимости  $\text{Re}\Delta\Sigma$  от распределения  $|\phi_{\mathbf{k}}|^2$  в пределах элементарной ячейки. Для выяснения механизма этого эффекта рассмотрим модель однородного электронного газа. Соответствующие зависимости  $\text{Re}\Delta\Sigma$ , полученные на основании расчетных данных [33], показаны на рис. 7. Их характерная черта — увеличение  $\text{Re}\Delta\Sigma$  при увеличении электронной плотности  $n$ . Обобщение на случай реального кристалла с модулированной электронной плотностью  $n(\mathbf{r})$  может быть достигнуто введением эффективной  $\phi_{\mathbf{k}}$ -взвешенной электронной плотности

$$\langle n \rangle_{\mathbf{k}} = \int \phi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})n(\mathbf{r})\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

с интегрированием по элементарной ячейке. В области ионных остовов  $n(\mathbf{r})$  увеличена за счет остовных электронов. Тогда  $\phi_{\mathbf{k}}$  с основным весом в этой области

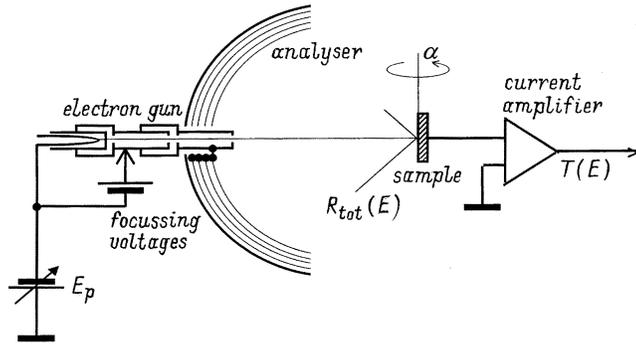


**Рис. 7.**  $\text{Re}\Delta\Sigma$  для однородного электронного газа. В реальных кристаллах локальная электронная плотность  $n(\mathbf{r})$  модулирована. При этом плазменный минимум подавлен (штриховая линия), а эффективная плотность и, следовательно,  $\text{Re}\Delta\Sigma$  зависит от пространственной локализации  $\phi_{\mathbf{k}}$  (справа).

(справа на рис. 7) характеризуются большей  $\langle n \rangle_{\mathbf{k}}$  и, следовательно, испытывают большую  $\text{Re}\Delta\Sigma$  по сравнению с  $\phi_{\mathbf{k}}$ , имеющими значительный вес между остовами —  $\text{Re}\Delta\Sigma$  зависит от пространственной локализации  $\phi_{\mathbf{k}}$ . Именно этот эффект определяет, например, аномалии  $\text{Re}\Delta\Sigma$  для  $E(\mathbf{k})$  меди на рис. 5, *c* [31] (на монотонную часть  $\text{Re}\Delta\Sigma$  также влияют межзонные переходы и возбуждение плазмона). Интересно отметить, что в соответствии с  $\langle n \rangle_{\mathbf{k}}$  увеличивается и эффективный  $V_i$ , что проявляется в большем уширении соответствующих особенностей спектра ДНЭ [34]. Эффект пространственной локализации проявляется также в валентной зоне (см. 5.3.2).

## 4. Техника спектроскопии ДНЭ

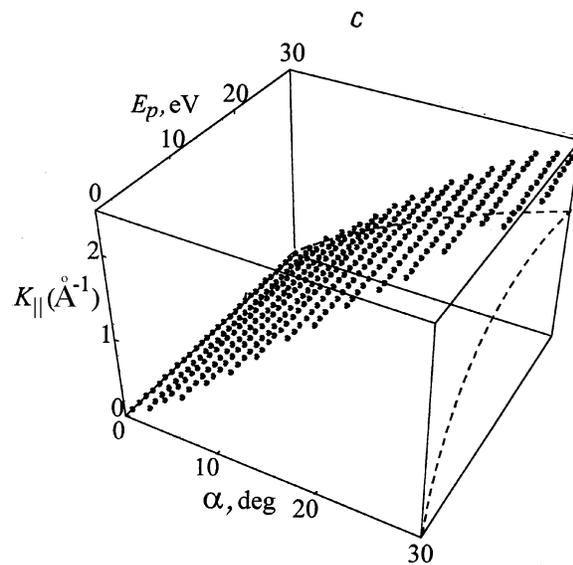
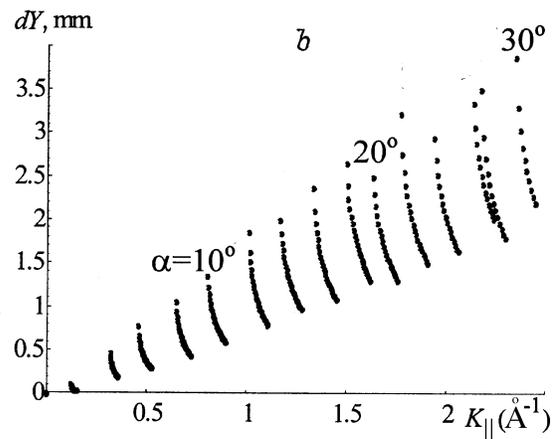
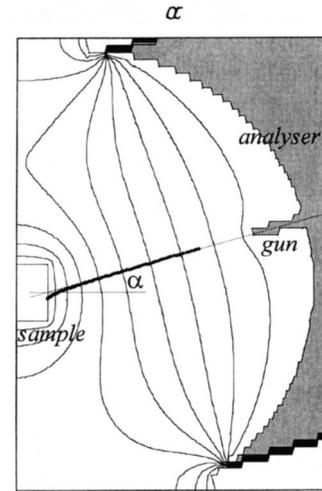
4.1. Экспериментальная техника. В спектроскопии ДНЭ измеряется зависимость интегрального коэффициента упругого отражения электронов от энергии первичного пучка  $R(E)$  (при интерпретации данных обычно используется  $T(E) = 1 - R(E)$ ). Такой эксперимент отличается простотой. Для него может быть использована практически любая экспериментальная установка, содержащая низкоэнергетическую электронную пушку. На рис. 8 представлена схема эксперимента с использованием стандартного модуля ДМЭ. Вместо измерения  $R(E)$  обычно достаточно измерять полный коэффициент отражения  $R_{\text{tot}}(E)$ , включающий упругое и неупругое отражение, поскольку неупругая компонента имеет довольно гладкую энергетическую зависимость. Такие измерения наиболее удобно осуществлять путем измерения тока на образец, который при условии постоянного тока пушки комплементарен току отраженных электронов [35,36] (техника спектроскопии полного тока).



**Рис. 8.** Схема ДНЭ эксперимента с использованием стандартного четырехсеточного модуля ДМЭ. Спектры измеряются в проходящем токе. Оптимальная работа электронной пушки обеспечивается подачей фокусирующих напряжений относительно катода (рис. 8), а энергия первичного пучка при заземленном образце регулируется напряжением на катоде (практические детали, включая юстировку, обсуждены в [22,36,37]). При этом между пушкой и образцом возникает задерживающее поле.

Для обеспечения оптимальной работы электронной пушки вплоть до нулевой энергии применяется режим задерживающего поля. Для этого на все электроды пушки подаются необходимые ускоряющие напряжения (обычно 100–300 V на последнем электроде) относительно катода (рис. 8), а энергия первичного пучка при заземленном образце регулируется напряжением на катоде (практические детали, включая юстировку, обсуждены в [22,36,37]). При этом между пушкой и образцом возникает задерживающее поле, снижающее энергию электронов до необходимой величины. Поскольку в основной части пути к образцу электроны имеют достаточно большую энергию, влияние паразитных магнитных полей минимизируется, и даже при использовании обычной оптики ДМЭ удается достичь размера пучка < 1.5 mm. Кроме того, такой режим обеспечивает независимость тока пучка от энергии, что особенно важно для измерений в проходящем токе.

Измерение угловых зависимостей в режиме задерживающего поля имеет некоторые особенности [37]. Поворот образца на угол  $\alpha$  сопровождается искажением поля в его окрестности, где первичные электроны, попадая под наклоном к эквипотенциальным линиям, отклоняются от прямолинейного движения (рис. 9, a). Это приводит к зависящему от  $\alpha$  и энергии первичных электронов смещению пучка по поверхности и, главное, к искажению  $K_{||}$ , определяющего зондируемое направление ЗБ. Для учета этих эффектов необходим явный расчет траекторий, включающий расчет электростатического поля  $U(x, y, z)$  путем решения трехмерного уравнения Лапласа  $\sum_i \frac{\partial^2 U}{\partial x_i^2} = 0$  ( $x_i = x, y, z$ ) и последующее интегрирование уравнений движения  $\frac{\partial^2 x_i}{\partial t^2} = -\frac{e}{m} \frac{\partial U}{\partial x_i}$  (детали и программная реализация имеются в [37]). Типичные результаты таких расчетов приведены на рис. 9. Смещение пучка  $b$  довольно велико, но компенсирующее отведение оси вращения на 1–3 mm в глубину образца



**Рис. 9.** Типичные результаты расчета траекторий в задерживающем поле при изменении угла поворота образца  $\alpha$  и энергии первичных электронов (стандартный модуль ДМЭ, ускоряющее напряжение пушки 300 V): a — картина эквипотенциальных линий и отклонение первичного пучка; b — смещение пучка. Каждая ветвь соответствует изменению энергии при  $\alpha = \text{const}$ ; c — зависимость  $K_{||}$ . Штриховые линии над осями показывают зависимость для бесполевого режима.

позволяет сделать его менее  $\pm 1$  nm.  $K_{\parallel}(c)$  по сравнению с беспольным режимом увеличивается и слабее зависит от энергии. При этом зависимость  $K_{\parallel}(\alpha, E)$  очень точно параметризуется биквадратной функцией  $K_{\parallel}(\alpha, E) = A_1\alpha + A_2\alpha^2 + A_3\alpha E + A_4\alpha^2 E$ . Применение этой формулы позволяет избежать громоздких траекторных расчетов,  $K_{\parallel}(\alpha, E)$  может быть легко найдена подгонкой коэффициентов  $A_1$ – $A_4$  под некоторые экспериментальные точки, для которых  $K_{\parallel}$  определяется по характерным спектральным особенностям и дифракционными картинам [37].

4.2. Теоретические подходы. Модельные расчеты, в ходе которых вычисляются  $E(\mathbf{k})$  и  $I_{\mathbf{k}}^{\text{abs}}$ , являются важной частью анализа данных в спектроскопии ДНЭ — они используются для привязки особенностей в экспериментальных спектрах к конкретным КТ в  $E(\mathbf{k})$ . Для таких расчетов могут использоваться как строгие подходы в рамках модели полубесконечного кристалла, так и аппроксимации объемного кристалла, пригодные для качественного описания.

4.2.1. Модель полубесконечного кристалла. Модель полубесконечного кристалла учитывает его ограничение поверхностью. Волновая функция в таком кристалле включает как объемные  $\phi_{\mathbf{k}}$ , распространяющиеся в глубь кристалла и имеющие вещественные  $k_{\perp}$ , так и поверхностные, затухающие при удалении от поверхности и имеющие комплексные  $k_{\perp}$ . При учете  $V_i$  объемные  $\phi_{\mathbf{k}}$  также становятся затухающими, но они затухают слабее поверхностных. В ходе модельных вычислений сначала вычисляется  $E(\mathbf{k})$ , зависящая от комплексного  $k_{\perp}$ , а затем методом сшивки (см. 2.1) находятся амплитуды возбуждения  $\phi_{\mathbf{k}}$  и, следовательно, их  $I_{\mathbf{k}}^{\text{abs}}$ . Следует отметить, что методы теории многократного рассеяния [7,8] численно эффективнее метода сшивки, но не приспособлены для анализа  $E(\mathbf{k})$  — они дают полное волновое поле в кристалле без разложения по  $\phi_{\mathbf{k}}$ .

Для вычисления  $E(\mathbf{k})$  необходимо решить уравнение Шредингера [7,15]

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \mathbf{V} - iV_i - E\right)\phi_{\mathbf{k}} = 0.$$

Обычно для этого используется метод псевдопотенциала, который приводит к секулярному уравнению вида

$$\det\{(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 + iV_i - E)\delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}\} = 0,$$

связывающему  $E$  и  $\mathbf{k}$ . При обычном расчете  $E(\mathbf{k})$  неограниченного кристалла с вещественными  $\mathbf{k}$  это уравнение решается относительно  $E$  при фиксированном  $\mathbf{k}$ , что сводится к простой задаче на спектр матрицы гамильтониана. Однако для  $E(\mathbf{k})$  полубесконечного кристалла с комплексными  $\mathbf{k}$  даже при  $V_i = 0$  энергия остается вещественной лишь вдоль определенных линий в комплексном  $\mathbf{k}$ -пространстве. Поэтому секулярное уравнение необходимо решать относительно  $\mathbf{k}$  при фиксированном  $E$ , что вычислительно намного тяжелее [9,10,38,39].

На практике с разумными вычислительными затратами это возможно лишь для локального псевдопотенциала, тогда задача сводится к нахождению  $k_{\perp}$  как спектра комплексной матрицы удвоенной размерности [10,39]. Обещающим методом решения секулярного уравнения является  $\mathbf{k}$ - $\mathbf{p}$ -разложение [39,40], которое позволяет использовать любой стандартный метод расчета  $E(\mathbf{k})$  (например, ЛППВ).

Сама сшивка при известных  $E(\mathbf{k})$  и  $\phi_{\mathbf{k}}$  достаточно тривиальна. С помощью разложения волновых функций в вакууме и в кристалле по параллельным поверхности плоским волнам  $e^{i(\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{g})\mathbf{r}_{\parallel}}$  она сводится к решению системы линейных уравнений, размерность которой равна удвоенному числу включенных  $\mathbf{g}$ . Критерием точности вычислений является сохранение тока, который в кристалле включает парциальные  $I_{\mathbf{k}}^{\text{abs}}$  и при  $V_i \neq 0$  — интерференционные члены (см. 2.1).

Модель полубесконечного кристалла, естественно включающая  $V_i \neq 0$ , обеспечивает наиболее точное описание процесса ДНЭ. Однако соответствующие расчеты сопряжены со значительными вычислительными трудностями [40].

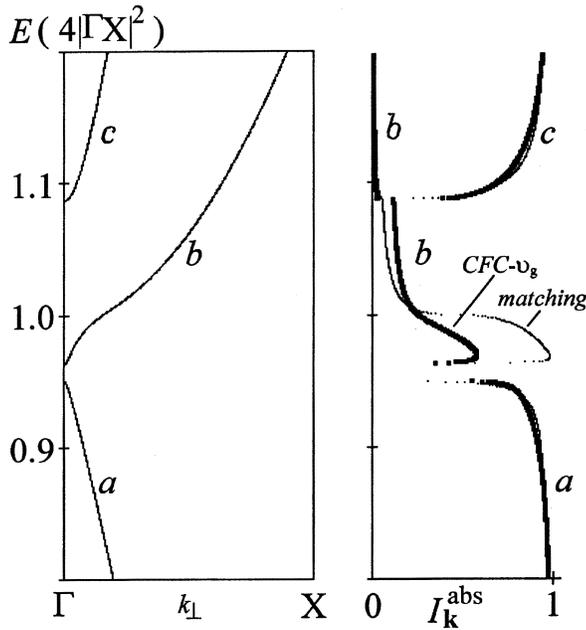
4.2.2. Аппроксимации объемного кристалла. Аппроксимации объемного кристалла подразумевают  $V_i = 0$  и включают в рассмотрение лишь объемные  $\phi_{\mathbf{k}}$ . При этом модельные расчеты намного упрощаются — они фактически сводятся к стандартному расчету  $E(\mathbf{k})$  на сетке из вещественных  $\mathbf{k}$ .

Эффективным методом такого типа является аппроксимация проводящей Фурье-компоненты — групповой скорости (CFC- $v_g$ , Coupling Fourier Component —  $v_g$ ) [14]. Она основана на анализе Фурье-разложения  $\phi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}}$ . Токи  $I_{\mathbf{k}}^{\text{abs}}$  рассматриваются как монотонные функции двух факторов: (1) парциального содержания, так называемых проводящих Фурье-компонент, которые подобны первичной плоской волне  $e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}}$  в смысле эквивалентности параллельных волновых векторов и сонаправленности перпендикулярных

$$\begin{cases} \mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel} = \mathbf{K}_{\parallel} \\ (k_{\perp} + G_{\perp})/K_{\perp} > 0 \end{cases},$$

и (2) перпендикулярной групповой скорости  $v_{g\perp}$ . Зависимость  $I_{\mathbf{k}}^{\text{abs}}$  от этих факторов выражается в виде эмпирической формулы, параметры которой были определены подгонкой под шивочные вычисления на модельном полубесконечном кристалле. Как показано на рис. 10, при определенных амплитудных погрешностях CFC- $v_g$  аппроксимация исключительно точно воспроизводит энергетическое положение перепадов  $I_{\mathbf{k}}^{\text{abs}}$ , которые соответствуют определяемым в эксперименте КТ. Это позволяет успешно применять ее для анализа данных спектроскопии ДНЭ.

Обещающим методом является асимптотическая аппроксимация в рамках теории многократного рассеяния [41]. В ней волновые функции в вакууме и кристалле заменяются на их асимптотические представления,



**Рис. 10.** Сравнение CFC- $v_g$  аппроксимации с точным методом шивки на примере модельного кристалла с кубической элементарной ячейкой ( $V_i = 0$ ):  $E(\mathbf{k})$  и соответствующие  $I_{\mathbf{k}}^{\text{abs}}$  для дисперсионных ветвей  $a$ – $c$ .

что позволяет получить аналитическую формулу для  $I_{\mathbf{k}}^{\text{abs}}$ . Точность этой аппроксимации превосходит точность CFC- $v_g$ , однако она в ряде случаев требует расширения элементарной ячейки, несколько увеличивающего вычислительные затраты.

Программная реализация аппроксимаций объемного кристалла может использовать любые стандартные программы вычисления  $E(\mathbf{k})$ , например использующие метод псевдопотенциала [18] или ЛППВ [21,22]. При этом  $\phi_{\mathbf{k}}$  генерируются как побочный продукт вычислений. По сравнению с подходом полубесконечного кристалла время вычислений сокращается на несколько порядков (особенно при использовании CFC- $v_g$ ). Это позволяет легко проводить анализ данных ДНЭ даже для материалов с большим числом атомов в элементарной ячейке, вплоть до ВТСП. Существенным недостатком подхода объемного кристалла является невозможность учета влияния  $V_i$  на  $E(\mathbf{k})$ , хотя влияние на спектр ДНЭ может быть моделировано сверткой с лоренцианом полуширины  $V_i$  и соответствующим подавлением спектральной структуры.

### 5. Применения в ФЭ спектроскопии

С точки зрения физико-химических свойств, наибольший интерес представляет  $E(\mathbf{k})$  валентной зоны в окрестности уровня Ферми. Для ее исследования применяется ФЭ спектроскопия, но для разрешения по трехмерному  $\mathbf{k}$  необходимо знание  $E(\mathbf{k})$  для ВС (см. Введение). Именно здесь и находит свое основное

применение спектроскопия ДНЭ. Ее применения при исследовании зоны проводимости с помощью обратной ФЭ аналогичны.

5.1. Связь ДНЭ с фотоэмиссией. Тесная связь ДНЭ с фотоэмиссией проявляется в одноступенчатой теории ФЭ, которая рассматривает фотовозбуждение, транспорт фотоэлектрона и его выход в вакуум как единый квантово-механический процесс [2–4]. Фототок пропорционален матричному элементу оператора  $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$  ( $\mathbf{A}$  — векторный потенциал электромагнитного поля) между одноэлектронным начальным состоянием (НС)  $\Phi^i$  и конечным состоянием (КС)  $\Phi^f$

$$I^{\text{ph}} \propto |\langle \Phi^{f*} | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \Phi^i \rangle|^2.$$

При этом  $\Phi^f$  есть обращенное во времени состояние ДНЭ (с точностью до электронно-дырочного взаимодействия), такое состояние возбуждалось бы в кристалле электронной пушкой, установленной на месте ФЭ анализатора. Далее в контексте ФЭ будем называть эти состояния конечными, а в контексте ДНЭ — по-прежнему высоколежащими состояниями.

Связь ДНЭ с фотоэмиссией распространяется и на вклады отдельных  $\phi_{\mathbf{k}}$ , входящих в КС. Действительно, парциальные фототоки  $I_{\mathbf{k}}^{\text{ph}}$  пропорциональны  $|M_{\mathbf{k}}^{fi}|^2 |T_{\mathbf{k}}|^2$ , где  $T_{\mathbf{k}}$  — коэффициент прохождения поверхности, равный амплитуде возбуждения  $\phi_{\mathbf{k}}$  в ДНЭ [4]. Тогда, выражая  $|T_{\mathbf{k}}|^2$  через  $I_{\mathbf{k}}^{\text{abs}}$ , получаем [15]

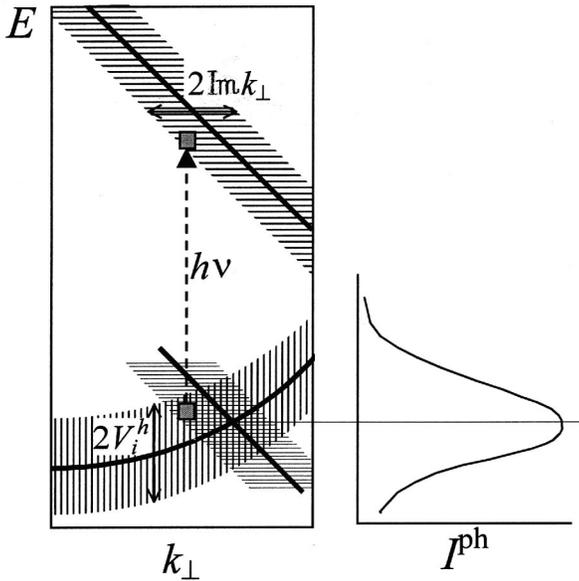
$$I_{\mathbf{k}}^{\text{ph}} \propto \left( \frac{1}{V_i} |M_{\mathbf{k}}^{fi}|^2 \right) \cdot I_{\mathbf{k}}^{\text{abs}}.$$

Следовательно,  $I_{\mathbf{k}}^{\text{ph}}$  в ФЭ пропорциональны  $I_{\mathbf{k}}^{\text{abs}}$  в ДНЭ. Это означает, что во множестве дисперсионных ветвей ВС в обоих процессах будут доминировать одни и те же проводящие ветви.

Такая детальная связь позволяет использовать экспериментальные ВС, найденные с помощью ДНЭ, в качестве КС для ФЭ спектроскопии. Этот комбинированный метод ДНЭ–ФЭ обеспечивает абсолютное при полном контроле над трехмерным  $\mathbf{k}$  определение  $E(\mathbf{k})$  валентной зоны [21,22]. В силу того, что экспериментальные ВС уже содержат истинные отклонения от СЭ дисперсии и динамические многоэлектронные эффекты, он обеспечивает принципиально более высокую точность по сравнению с традиционными подходами, использующими эмпирические или расчетные ВС.

5.2. Внутреннее  $k_{\perp}$ -разрешение ФЭ спектроскопии. Кроме знания  $E(\mathbf{k})$  для КС, точное определение  $E(\mathbf{k})$  валентной зоны требует достаточного внутреннего разрешения по  $k_{\perp}$ , ограниченного самой природой ФЭ процесса. Рассмотрим механизм уширения ФЭ пика для объемной  $E(\mathbf{k})$  [2,3,25,42].

Спектральная функция  $A(E, \mathbf{k})$  блоховской волны КС редуцирована по энергии (несмотря на  $V_i$ ) до фиксированной  $E^f$ , определяемой ФЭ анализатором. Однако из-за затухания  $\phi_{\mathbf{k}}$  она имеет лоренцевское распределение по



**Рис. 11.** Формирование профиля ФЭ пика в результате  $k_{\perp}$ -уширения  $\Delta k_{\perp}$  в КС и энергетического уширения  $\Delta E$  в НС.

вещественным  $k_{\perp}$ , центрированное на  $\text{Re } k_{\perp}^f$  и имеющее полуширину  $\text{Im } k_{\perp}^f$

$$A^f(k_{\perp} - \text{Re } k_{\perp}^f) = \frac{1}{(k_{\perp} - \text{Re } k_{\perp}^f)^2 + (\text{Im } k_{\perp}^f)^2}.$$

$A(E, \mathbf{k})$  блоховской волны НС, наоборот, редуцирована по  $k_{\perp}$  до вещественного  $k_{\perp}^i$  — в силу большой длины поглощения света  $\phi_{\mathbf{k}}$  практически не затухает. Однако из-за абсорбции дырки  $V_i^h$  она имеет лоренцевское распределение по энергии, центрированное на дисперсионной ветви  $E^i(k_{\perp})$  и имеющее полуширину  $V_i^h$

$$A^i(E - E^i(k_{\perp})) = \frac{1}{(E - E^i(k_{\perp}))^2 + (V_i^h)^2}.$$

Как показано на рис. 11, ток ФЭ формируется электронами с начальной энергией  $E^i = E^f - h\nu$  в результате интегрирования элементарных токов из интервалов  $dk_{\perp}$

$$I^{\text{ph}}(E^f, h\nu) = |M_{\mathbf{k}}^{fi}|^2 |T_{\mathbf{k}}|^2 \int A^f(k_{\perp} - \text{Re } k_{\perp}^f) \cdot A^i(E - E^i(k_{\perp})) dk_{\perp}$$

(амплитудные факторы  $M_{\mathbf{k}}^{fi}$  и  $T_{\mathbf{k}}$  считаются постоянными). При этом профиль ФЭ пика формируется  $k_{\perp}$ -уширением КС и энергетическим уширением НС. В силу того что  $A^f(k_{\perp} - \text{Re } k_{\perp}^f)$  определяет вес  $dk_{\perp}$ -состояний в  $\mathbf{k}$ -пространстве, ее полуширина  $\text{Im } k_{\perp}^f$  является внутренним  $k_{\perp}$ -разрешением ФЭ эксперимента [25]. В отличие от  $\mathbf{k}_{\parallel}$ -разрешения, ограниченного апертурой ФЭ анализатора,  $k_{\perp}$ -разрешение не может быть улучшено инструментально.

Максимумы ФЭ пиков в принципе соответствуют прямым переходам  $\text{Re } k_{\perp}^f = k_{\perp}^i$ , что и является основой

определения  $E(\mathbf{k})$  с помощью ФЭ. Однако недостаточное внутреннее разрешение может приводить к сдвигам пиков от этих положений — внутренним сдвигам [21,22,43]. Так, в случае нелинейной  $E(k_{\perp})$  интегральное число  $dk_{\perp}$ -состояний выше и ниже энергии прямого перехода различно, и пик, становясь асимметричным, сдвигается в сторону большего числа состояний. Во внутренней области зоны сдвиг направлен ко дну зоны (рис. 11), а около дна зоны — внутрь нее (состояний ниже дна зоны нет) [21]. Внутренние сдвиги могут быть также вызваны резкими изменениями  $M_{\mathbf{k}}^{fi}$  внутри ФЭ профиля [22].

Минимизация внутренних сдвигов может быть достигнута уменьшением  $\text{Im } k_{\perp}^f$  (остальные факторы являются неотъемлемыми свойствами валентных состояний) до

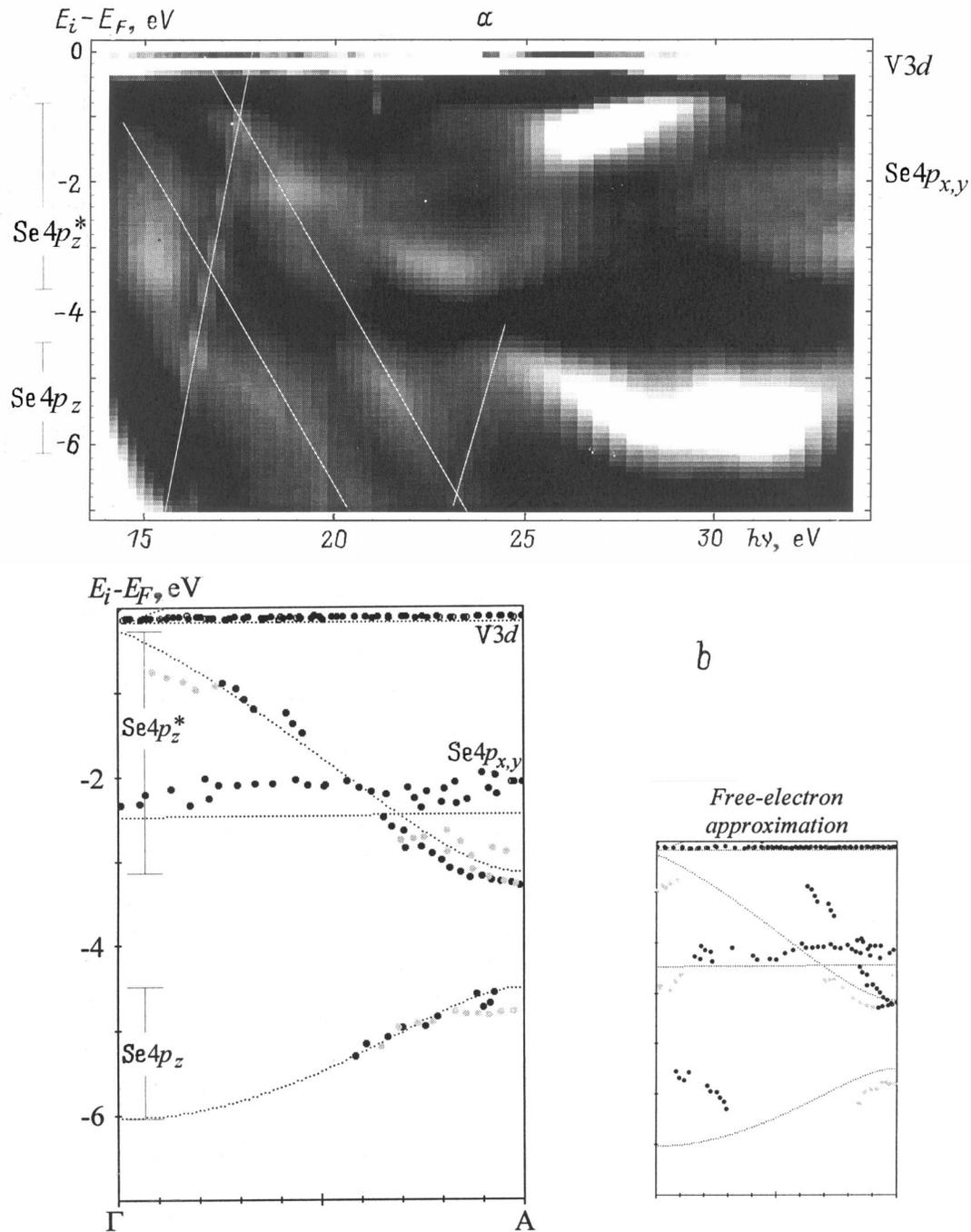
$$\text{Im } k_{\perp}^f \ll k_{\perp}^{\text{BZ}},$$

где  $k_{\perp}^{\text{BZ}}$  — размер ЗБ перпендикулярно поверхности. Именно это условие обеспечивает корректное исследование  $E(\mathbf{k})$  с разрешением по  $k_{\perp}$  (режим зонной структуры) [4,43]. При противоположном условии  $\text{Im } k_{\perp}^f \gg k_{\perp}^{\text{BZ}}$  происходит усреднение по  $k_{\perp}$ , и ФЭ спектры отражают одномерную плотность состояний (режим плотности состояний).

Настройка  $k_{\perp}$ -разрешения может быть осуществлена с помощью изменения энергии КС. Его тенденции соответствуют известной ”универсальной кривой” — зависимости длины свободного пробега  $\lambda = (2\text{Im } k_{\perp})^{-1}$  от энергии [2,4]. При  $E^f$  ниже  $\sim 30$  eV обычно имеет место режим зонной структуры ( $\lambda$  велика). Он постепенно переходит в режим плотности состояний, устанавливающийся в районе 100 eV. Начиная с  $\sim 1000$  eV, снова наступает режим зонной структуры, но здесь возникают технические сложности с  $\mathbf{k}_{\parallel}$ -разрешением. Проведение ФЭ эксперимента при минимальной  $E^f$  (до  $\sim 20$  eV) позволяет добиться наилучшего разрешения как по  $k_{\perp}$ , так и по  $\mathbf{k}_{\parallel}$ . При этом в силу большой  $\lambda$  снижается вклад приповерхностной области, где  $E(\mathbf{k})$  может быть искажена [44]. КС в этом диапазоне существенно отличаются от СЭ дисперсии, что требует применения метода ДНЭ-ФЭ.

Для контроля над  $k_{\perp}$ -разрешением могут быть использованы экспериментальные данные ДНЭ по  $E(\mathbf{k})$  и  $V_i$  ( $\text{Im } k_{\perp}^f$  определяется из них как  $\sim \frac{\partial k_{\perp}^f}{\partial E}$ ). Следует отметить, что диапазон наиболее точного определения КС в спектроскопии ДНЭ (в котором  $V_i$  остается меньше расстояния между КТ) практически совпадает с диапазоном максимального разрешения ФЭ спектроскопии.

5.3. Примеры абсолютного определения  $E(\mathbf{k})$  методом ДНЭ-ФЭ. ФЭ определение  $E(\mathbf{k})$  может проводиться либо как  $E(k_{\perp})$  —  $k_{\perp}$  изменяется с помощью варьирования  $h\nu$ , либо как  $E(\mathbf{k}_{\parallel})$  —  $\mathbf{k}_{\parallel}$  изменяется с помощью варьирования угла эмиссии. Соответственно этим двум способам определение  $E(\mathbf{k})$  для КС с помощью ДНЭ использует либо метод подгонки, либо метод прямого отображения (см. 2.2).



**Рис. 12.** Абсолютное определение  $E(\mathbf{k})$  валентной зоны  $VSe_2$  методом ДНЭ–ФЭ при варьировании  $h\nu$ :  $a$  — зависимость ФЭ интенсивности от  $h\nu$  и энергии НС, представленная оттенками серого (белый — максимальная интенсивность). Выделены пики вторичной эмиссии и остовных уровней. Остальные пики соответствуют дисперсионным ветвям валентной зоны, причем их  $h\nu$ -дисперсия отображает  $k_{\perp}$ -дисперсию этих ветвей;  $b$  — экспериментальная  $E(\mathbf{k})$  валентной зоны. Точки из области режима зонной структуры показаны черными, вне ее — серыми. Эта  $E(\mathbf{k})$  получена из КС, определенных с помощью ДНЭ (рис. 6,  $c$ ). Ее целостность контрастирует с результатами применения СЭ аппроксимации КС (при  $V_{000}$  у дна валентной зоны), показанными справа.

5.3.1. Определение  $E(\mathbf{k})$  как  $E(k_{\perp})$ -варьирование  $h\nu$ . При таком способе определения  $E(\mathbf{k})$  метод ДНЭ–ФЭ был впервые продемонстрирован [22] на примере  $VSe_2$  (направление  $\Gamma A$ ) как представителя слоистых материалов, характеризующихся сильны-

ми отклонениями ВС от СЭ дисперсии. Действительно, их определение с помощью спектроскопии ДНЭ (см. 3.1) обнаружило многоветвевую композицию  $E(\mathbf{k})$  и, кроме того, резкое увеличение  $\text{Im}k_{\perp}$  выше  $\hbar\omega_p$  (рис. 6,  $c$ ).

*Оптимизация ФЭ эксперимента.* Знание особенностей ВС позволило оптимизировать ФЭ эксперимент для корректного определения  $E(k_{\perp})$ . Для обеспечения режима зонной структуры  $\text{Im}k_{\perp}^f \ll k_{\perp}^{BZ}$  (это условие весьма критично для слоистых материалов из-за малого размера ЗБ в направлении, перпендикулярном поверхности) следовало использовать  $E^f$  ниже энергии плазмона. При более высокой  $E^f$  можно было ожидать значительных внутренних сдвигов и, кроме того, сложностей с разрешением ФЭ пиков от двух ветвей КС.

*Определение валентной зоны.* Соответствующий ФЭ эксперимент был проведен при нормальной эмиссии с использованием синхротронного излучения, перестраиваемого по  $h\nu$ . Результаты представлены на рис. 12, *a* как карта ФЭ интенсивности в зависимости от  $h\nu$  и  $E^i$ . Такое представление позволяет легко идентифицировать природу спектральных особенностей. Так, нисходящие прямые линии показывают пики вторично-электронной эмиссии при  $E^f = \text{const}$ , а восходящие линии — основные уровни, возбужденные паразитным светом кратных частот. Они не имеют отношения к валентной зоне. Остальные пики соответствуют различным дисперсионным ветвям валентной зоны, причем их  $h\nu$ -дисперсия отражает  $k_{\perp}$ -дисперсию этих ветвей. Дублетная композиция КС (рис. 6, *c*) проявляется, например, как два пика в Se  $4p_z^*$  зоне около  $h\nu = 30$  eV. В более глубокой Se  $4p_z$  зоне аналогичные пики сливаются в один широкий из-за большего уширения, связанного с ростом  $V_i^h$ .

Энергия электронно-дырочного взаимодействия  $E_{e-h}$  была оценена как разница энергий КС и энергий соответствующих ВС (в ДНЭ). Для этого были использованы точки экстремальной дисперсии ФЭ пиков, при которых  $k_{\perp}$  оказывается в точках симметрии ЗБ. В данном случае  $E_{e-h} \sim 0$ , что указывает на значительную делокализацию электронов и дырок.

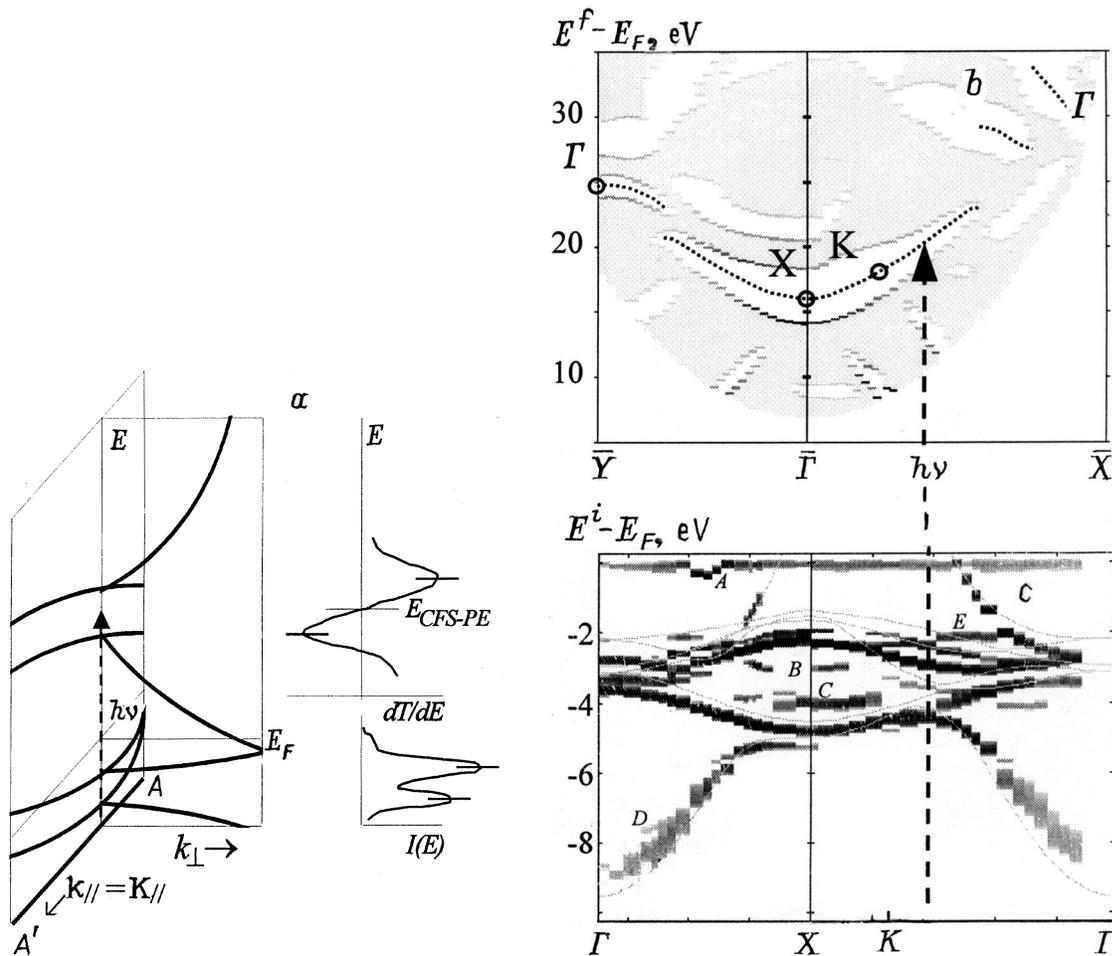
Непосредственное определение  $E(k_{\perp})$  валентной зоны состояло в стандартном построении  $E^i$  спектральных пиков как функции  $k_{\perp}$  (см. Введение). При этом  $k_{\perp}$  был определен из экспериментальных КС, показанных на рис. 6, *c*. Полученная  $E(\mathbf{k})$  представлена на рис. 12, *b*. Там же показана теоретическая  $E(\mathbf{k})$ , рассчитанная в рамках DFT методом ЛППВ. Все точки из области режима зонной структуры  $E^f < \hbar\omega_p$  (показаны черным) демонстрируют исключительную целостность дисперсии, хотя они и сдвинуты от теоретической  $E(\mathbf{k})$  (предположительно из-за многоэлектронных эффектов). Резкий контраст с результатами применения СЭ аппроксимации (вставка) демонстрирует важность использования правильных КС. Кроме того, точки вне режима зонной структуры (показаны серым) при тех же самых НС сдвинуты внутрь зоны, что демонстрирует важность достаточного  $k_{\perp}$ -разрешения (см. 5.2). Следует отметить, что метод ДНЭ–ФЭ позволил впервые достичь последовательного разрешения валентной зоны по  $k_{\perp}$  для класса слоистых материалов, характеризующихся сильными отклонениями ВС от СЭ дисперсии.

Аналогичное определение  $E(\mathbf{k})$  было проведено для  $\text{TiS}_2$  [22]. Были обнаружены значительные внутренние сдвиги из-за резких вариаций  $M_k^{fi}$ .

5.3.2. Определение  $E(\mathbf{k})$  как  $E(k_{\parallel})$ -варьирование угла эмиссии. При таком способе определения  $E(\mathbf{k})$  метод ДНЭ–ФЭ называется также методом угловых зависимостей ДНЭ–ФЭ [21]. Он наиболее эффективен при ФЭ измерениях в режиме фиксированного КС как функции  $h\nu$  при фиксированной  $E^f$ . Идея метода показана на рис. 13, *a*. Пусть  $AA'$  — некоторое параллельное поверхности направление симметрии ЗБ. Сначала из угловых зависимостей ДНЭ методом прямого отображения (см. 2.2.2) строится  $E(\mathbf{k})$  для ВС вдоль  $AA'$ . Пара ее дисперсионных ветвей (минимум-максимум в  $dT/dE$ ) соответствует локальным запрещенным зонам  $E(k_{\perp})$  на этом направлении симметрии. При значениях энергии между этих ветвей  $k_{\perp}$  локализован на  $AA'$  (при сглаживающем влиянии  $V_i$  (рис. 2, *c*)). Далее при выборе этих энергий в качестве  $E^f$  измеряются ФЭ угловые зависимости в режиме фиксированного КС. При этом  $k_{\perp}$  локализован на выбранном направлении, и  $\mathbf{K}_{\parallel}$ -дисперсия ФЭ пиков непосредственно формирует  $E(\mathbf{k})$  валентной зоны при полностью определенном трехмерном  $\mathbf{k}$ . Такое определение  $E(\mathbf{k})$  является прямым. Следует отметить, что затухание  $\phi_k$ , связанное с эмиссией из запрещенных зон, не является специфической особенностью метода —  $V_1$  приводит к затуханию  $\phi_k$  и вне запрещенных зон. Тестирование метода было проведено на Cu с использованием поверхности (110), позволяющей исследовать все направления ЗБ в плоскости симметрии ГКЛУХ [21].

Определение КС. Определение  $E(\mathbf{k})$  для ВС обсуждено ранее в связи с методом прямого отображения ДНЭ (см. 2.2.2). Экспериментальная  $\mathbf{K}_{\parallel}$ -дисперсия экстремумов  $dT/dE$  в азимутах  $\overline{\Gamma Y}$  и  $\overline{\Gamma X}$  поверхностной ЗБ приведена на рис. 13, *b*. Как и ранее, в ней были идентифицированы ветви, соответствующие направлениям симметрии объемной ЗБ (в данном случае ГХ и ГКХ). Кроме этого, среди таких ветвей были найдены пары, соответствующие экстремумам  $E(k_{\perp})$  противоположной кривизны — в противном случае влияние  $V_i$  будет приводить к некоторому смещению  $k_{\perp}$  от направлений симметрии (рис. 2, *c*). Такие пары и были использованы для определения энергий  $E^f$ , локализуемых  $k_{\perp}$  на направлениях симметрии, для ФЭ эксперимента. На рис. 13, *b* эти  $E^f$  показаны штриховыми линиями. Следует отметить разрывы их дисперсии  $E^f(\mathbf{K}_{\parallel})$  в областях сильной многоветвевой гибридизации, где  $E(k_{\perp})$  значительно отклоняется от СЭ дисперсии.

*Определение  $E(\mathbf{k})$  валентной зоны.* Соответствующий ФЭ эксперимент был проведен с использованием синхротронного излучения, позволяющего сканировать  $h\nu$ . Его результаты приведены на рис. 13, *c* как дисперсия отрицательных значений второй производной ФЭ интенсивности,  $\frac{d^2 I^{\text{ph}}}{dE^2} < 0$ . Такое представление позволяет идентифицировать спектральную структуру на фоне монотонных изменений  $I^{\text{ph}}$  и фактически непосредствен-



**Рис. 13.** Абсолютное определение  $E(\mathbf{k})$  валентной зоны Cu методом угловых зависимостей ДНЭ–ФЭ на поверхности (110):  $a$  — идея метода.  $k_{\perp}$  локализован на направлении симметрии  $AA'$ , когда энергия КС находится посередине запрещенной зоны  $E(k_{\perp})$  (минимум–максимум  $dT/dE$ );  $b$  — экспериментальная дисперсия спектров ДНЭ, представленная аналогично рис. 5,  $b$ . Штриховая линия показывает  $E^f$ , локализуящие  $k_{\perp}$  на направлениях  $\bar{\Gamma}X$  и  $\bar{\Gamma}KX$  объемной ЗБ;  $c$  — экспериментальная  $E(\mathbf{k})$  валентной зоны, полученная при данных  $E^f$  и представленная как  $-\frac{d^2 I^{ph}}{dE^2} > 0$  (показана оттенками серого). Пики  $A$ – $D$  непосредственно не связаны с  $E(\mathbf{k})$ . Показана теоретическая  $E(\mathbf{k})$ , рассчитанная в рамках DFT. Знак  $\text{Re } \Delta\Sigma$  в  $d$ - и  $sp$ -зонах противоположен из-за разной пространственной локализации  $\phi_k$ .

но отображает  $E(\mathbf{k})$  валентной зоны (за исключением ветвей со слишком малым  $M_k^{fi}$ ). Действительно, пики  $-\frac{d^2 I^{ph}}{dE^2}$  обнаруживают пики и плечи энергетической зависимости  $I^{ph}$ , соответствующие ветвям  $E(\mathbf{k})$ . Экспериментальная  $E(\mathbf{k})$  отлично согласуется со всей совокупностью предшествующих экспериментальных данных (см. обзор [5]), полученных традиционными ФЭ методами. Экспериментальные данные обнаруживают исключительную внутреннюю целостность — дисперсия остается плавной даже на разрывах  $E^f$ , происходящих в областях сильной гибридизации ВС. Более того, энергия ФЭ пиков практически постоянна при изменении  $E^f$  в пределах разрывов (меняется лишь интенсивность за счет изменения  $M_k^{fi}$ ), что объясняется вертикальной  $k_{\perp}$ -дисперсией соответствующих КС.

Теоретическая  $E(\mathbf{k})$  валентной зоны, рассчитанная в рамках DFT методом ЛППВ, также показана на рис. 13,  $c$ .

Экспериментальная  $E(\mathbf{k})$  хорошо согласуется с ней (пики  $A$ – $D$  связаны с поверхностными состояниями, максимумами одномерной плотности состояний и многоветвевой композицией КС). Однако видны регулярные отклонения, составляющие около  $-0.5$  eV для  $d$ -зон и  $+0.4$  eV для дна  $sp$ -зоны. Они обусловлены многоэлектронными эффектами в возбужденном ФЭ состоянии. Как и для ВС (см. 3.2), аномалии  $\text{Re } \Delta\Sigma$  связаны с разной пространственной локализацией  $\phi_k$  в  $d$ - и  $sp$ -зонах [31,32].

**Особенности метода.** Внутренняя точность метода [21] может казаться ограниченной, поскольку в запрещенной зоне  $\text{Im } k_{\perp}$  несколько увеличивается, ухудшая  $k_{\perp}$ -разрешение (см. 5.2). На самом деле такое увеличение существенно меньше основного вклада в  $\text{Im } k_{\perp}$  за счет  $V_i$ . Более того, возможность использования низких  $E^f$ , характеризующихся малыми значениями  $V_i$ , позволяет даже улучшить  $k_{\perp}$ -разрешение по сравнению

с традиционными методами. Однако главным источником высокой точности метода угловых зависимостей ДНЭ–ФЭ является прямое отображение  $E(\mathbf{k})$ .

Практическим преимуществом метода является возможность исследовать несколько направлений ЗБ на единственной кристаллической поверхности. Так, настоящий эксперимент один покрывает практически весь предшествующий экспериментальный материал на Cu [5]. Это особенно важно для материалов, имеющих только одну стабильную поверхность (например, для слоистых материалов). Метод наиболее эффективен при сильных отклонениях КС от СЭ дисперсии.

## 6. Заключение

Основным инструментом исследования зонной структуры  $E(\mathbf{k})$  с разрешением по  $\mathbf{k}$  служит ФЭ спектроскопия. Однако для контроля над  $k_{\perp}$ , искажающимся при выходе фотоэлектрона в вакуум, и тем самым над трехмерным  $\mathbf{k}$  необходимо знание  $E(\mathbf{k})$  для незаполненных высоколежащих состояний.

Спектроскопия ДНЭ является наиболее прямым методом исследования ВС. Она основана на связи структуры спектров упругого отражения электронов с критическими точками в дисперсии  $E(k_{\perp})$  тех блоховских состояний, которые эффективно сшиваются с волновой функцией в вакууме. Это позволяет найти экспериментальные положения таких точек и из них определить саму  $E(\mathbf{k})$  с помощью подгонки модельных расчетов или прямого отображения угловых зависимостей ДНЭ.

Экспериментальные данные показывают, что ВС могут (1) характеризоваться сильными отклонениями от свободноэлектронной дисперсии, особенно для металлов; (2) испытывать заметные сдвиги относительно  $E(\mathbf{k})$  основного состояния за счет многоэлектронных эффектов возбужденного состояния. Экспериментальная техника ДНЭ спектроскопии чрезвычайно проста, однако анализ данных требует некоторого численного моделирования.

Состояния ДНЭ являются обращенными во времени состояниями ФЭ. Это позволяет использовать спектроскопию ДНЭ для определения дисперсии конечных состояний для ФЭ спектроскопии, что обеспечивает разрешение по трехмерному  $\mathbf{k}$  при определении  $E(\mathbf{k})$  валентной зоны. Такой комбинированный метод ДНЭ–ФЭ наиболее эффективен с использованием угловых зависимостей и ФЭ измерений в режиме фиксированного конечного состояния — это позволяет достичь прямого определения  $E(\mathbf{k})$ . Достоинством метода является возможность использования низких  $h\nu$  для достижения наилучшего разрешения ФЭ эксперимента по  $\mathbf{k}$ .

Основы спектроскопии ДНЭ как метода исследования  $E(\mathbf{k})$  и принципы ее применений в ФЭ спектроскопии сформировались совсем недавно. Продемонстрировав свой потенциал, в настоящее время спектроскопия ДНЭ переходит на стадию расширяющихся применений,

позволяя получать прежде недоступные знания об электронной структуре твердых тел.

Автор благодарит принимавших участие в развитии спектроскопии ДНЭ как метода исследования зонной структуры: Н.И. Starnberg и Р.-О. Nilsson (Chalmers University of Technology), Р. Claessen (Universität Augsburg), С.А. Комолова (НИИ физики СПбГУ).

## Список литературы

- [1] Ж.И. Алфёров. ФТП **32**, 1, 3 (1999).
- [2] Angle-Resolved Photoemission / Ed. by S.D. Kevan. Elsevier, Amsterdam (1992).
- [3] S. Hüfner. Photoelectron Spectroscopy. Springer, Berlin (1995).
- [4] P.J. Feibelman, D.E. Eastman. Phys. Rev. **B10**, 4932 (1974).
- [5] R. Courths, S. Hüfner. Phys. Rep. **112**, 53 (1984).
- [6] Unoccupied Electronic States / Ed. by J.C. Fuggle, J.E. Inglesfield. Springer-Verlag, Berlin (1992).
- [7] J.B. Pendry. Low Energy Electron Diffraction. London, Academic Press (1974).
- [8] M.A. Van Hove, S.Y. Tong. Surface Crystallography by LEED. Springer-Verlag, Berlin (1979).
- [9] G. Capart. Surf. Sci. **13**, 361 (1969).
- [10] J.B. Pendry. J. Phys. **C2**, 2273 (1969).
- [11] R.C. Jaklevic, L.C. Davis. Phys. Rev. **B26**, 5391 (1982).
- [12] V.N. Strocov. Solid State Commun. **78**, 545 (1991); V.N. Strocov, S.A. Komolov. Phys. Stat. Sol. (b) **167**, 605 (1991).
- [13] V.N. Strocov. Int. J. of Mod. Phys. **B9**, 1755 (1995).
- [14] V.N. Strocov. Solid State Commun. **106**, 101 (1998).
- [15] V.N. Strocov, H.I. Starnberg, P.O. Nilsson. J. Phys.: Cond. Matter **8**, 7539 (1996); Phys. Rev. **B56**, 1717 (1997).
- [16] J.-V. Peetz, W. Schattke, H. Carstensen, R. Manzke, M. Skibowski. Phys. Rev. **B46**, 10 127 (1992).
- [17] E.G. McRae. Rev. Mod. Phys. **51**, 541 (1979); R.O. Jones, P.J. Jennings. Surf. Sci. Rep. **9**, 165 (1988).
- [18] V.N. Strocov, S. Mankefors, P.O. Nilsson, J. Kanski, L. Ilver, H.I. Starnberg. Phys. Rev. **B59**, 5296 (1999).
- [19] A. Goldmann, W. Altmann, V. Dose. Solid State Commun. **79**, 511 (1991).
- [20] V.N. Strocov. Int. J. of Mod. Phys. **B7**, 2813 (1993).
- [21] V.N. Strocov, R. Claessen, C. Nicolay, S. Hüfner, A. Kimura, A. Harasawa, S. Shin, A. Kakizaki, H.I. Starnberg, P.O. Nilsson, P. Blaha. Phys. Rev. Lett. **81**, 4943 (1998); Phys. Rev. **B** (2000), в печати.
- [22] V.N. Strocov, H.I. Starnberg, P.O. Nilsson, H.E. Brauer, L.J. Holleboom. Phys. Rev. Lett. **79**, 467 (1997); J. Phys.: Condens. Matter **10**, 5749 (1998).
- [23] W.B. Jackson, J.W. Allen. Phys. Rev. **B37**, 4618 (1988).
- [24] V.N. Strocov, P. Blaha, H.I. Starnberg, M. Rohlfing, R. Claessen, J.-M. Debever, J.-M. Themlin. Phys. Rev. **B61**, 4994 (2000).
- [25] V.N. Strocov. In: Electron spectroscopies applied to low-dimensional materials / Ed. by H.I. Starnberg, H.P. Hughes. Kluwer, Netherlands (2000).
- [26] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev. **B136**, 864 (1964); W. Kohn, L.J. Sham. Phys. Rev. **A140**, 1133 (1965); W. Kohn. Rev. Mod. Phys. **71**, 1253 (1999).

- [27] L. Hedin, S. Lundquist. In: Solid State Physics. Vol. 23 / Ed. by H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull. Academic, N.Y. (1969).
- [28] M. Levy, J.P. Perdew, V. Sahni. Phys. Rev. **A30**, 2745 (1984); C.-O. Almbladh, U. von Barth. Phys. Rev. **B31**, 3231 (1985).
- [29] M.S. Hybertsen, S.G. Louie. Phys. Rev. Lett. **55**, 1418 (1985); Phys. Rev. **B34**, 5390 (1986).
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz. WIEN97, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties. Techn. Universität Wien, Austria (1999).
- [31] V.N. Strocov, P.O. Nilsson, P. Blaha, J.-M. Themlin, G. Nicolay, S. Hüfner, R. Claessen, в печати.
- [32] P.O. Nilsson, C.G. Larsson. Phys. Rev. **B27**, 6143 (1983).
- [33] L. Hedin, B.I. Lundquist. J. Phys. **C4**, 2064 (1971).
- [34] I. Bartoš, M.A. Van Hove, M.S. Altmann. Surf. Sci. **352–354**, 660 (1996).
- [35] V. Heinrich. Rev. Sci. Instr. **44**, 456 (1973).
- [36] S.A. Komolov. Total Current Spectroscopy of Surfaces. Gordon and Breach, Philadelphia (1992).
- [37] V.N. Strocov. Meas. Sci. Technol. **7**, 1636 (1996).
- [38] H. Bross. Surf. Sci. **213**, 215 (1989).
- [39] D.L. Smith, C. Mailhot. Rev. Mod. Phys. **62**, 173 (1990).
- [40] E.E. Krasovskii, W. Schattke. Phys. Rev. **B56**, 12 874 (1997); Phys. Rev. **B59**, R15 609 (1999).
- [41] Г.В. Вольф, Ю.П. Чубурин, Д.В. Федоров, В.Н. Строков. ФТТ **41**, 12, 2105 (1999).
- [42] R. Matzdorf. Appl. Phys. **A63**, 549 (1996); Surf. Sci. Rep. **30**, 153 (1998).
- [43] E. Pehlke, W. Schattke. Solid State Commun. **69**, 419 (1989).
- [44] E. Pehlke, W. Schattke. J. Phys. C: Solid State Phys. **20**, 4437 (1987).