

**ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

539.2:[539.184:536.424+537.311.31]

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТЕЙ  
НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ****Ю. Х. Векилов, В. Д. Вернер, М. Б. Самсонова**

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение . . . . .	341
2. Экспериментальные методы исследования . . . . .	344
3. Электронные поверхностные состояния. Методы и результаты расчетов . . . . .	348
3.1. Щелочные металлы Na, Li, K . . . . .	351
3.2. Металлы со структурой ГПУ Mg, Be, Sc, Zn . . . . .	355
3.3. Щелочноземельные металлы Ca, Sr, Ba . . . . .	360
3.4. Алюминий . . . . .	363
3.5. Свинец . . . . .	366
4. Работа выхода и поверхностная энергия . . . . .	366
5. Релаксация поверхности . . . . .	369
6. Заключение . . . . .	373
Список литературы . . . . .	373

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Достижения в области катализа, хемосорбции, контактных и других явлений во многом зависят от наших знаний электронной структуры чистых совершенных поверхностей твердых тел. Исследование этого вопроса восходит к работе И. Е. Тамма<sup>1</sup>, показавшего, что граница кристаллической решетки является источником новых электронных состояний, локализованных у поверхности. Работы по электронной структуре поверхности стали особенно интенсивными в связи с развитием техники спектральных измерений, постановкой экспериментов на хорошо приготовленных монокристаллических поверхностях, прогрессом в разработке теоретического аппарата, повышением эффективности ЭВМ. Историю вопроса можно проследить по ряду обзоров<sup>2-6</sup>. В них наряду с общими вопросами существенное внимание уделялось кристаллическим поверхностям полупроводников и переходных металлов. Свойства поверхностей переходных металлов, более простых в теоретическом плане объектов, рассматривались в основном в модели «желе», в которой кристаллический потенциал заменен однородным положительным фоном и не учитываются эффекты зонной структуры. В последние несколько лет были получены новые результаты по электронной структуре кристаллических поверхностей переходных металлов, что позволило подойти к анализу их физических свойств на более реалистической основе, чем широко применяемая модель «желе». Уже накоплен довольно большой экспериментальный и теоретический материал по кристаллическим поверхностям переходных металлов, обобщение которого представляет интерес не только для данного класса объектов. Простые металлы являются

хорошим «тестовым» материалом, на котором в более простых моделях и с меньшим объемом вычислений можно проследить ряд тенденций и свойств, сохраняющихся и для других объектов.

Цель настоящего обзора — рассмотреть современные достижения в исследовании электронной структуры кристаллических поверхностей непереходных металлов. Наряду с экспериментальными исследованиями, существенное внимание в обзоре уделяется расчетам электронных спектров, работы выхода, поверхностной энергии щелочных металлов — натрия, лития, калия, щелочноземельных — кальция, бария, стронция, а также алюминия, свинца и металлов со структурой ГПУ — бериллия, магния, скандия, цинка. Обсуждаются эффекты релаксации атомной структуры поверхности — изменение позиций поверхностных атомов без нарушения симметрии решетки (поверхности простых металлов не испытывают реконструкции) и ее взаимосвязь с электронной структурой. Такие важные для физики поверхности вопросы теории, как анализ возможности описывать межэлектронное взаимодействие в рамках одноэлектронного формализма, метод функционала плотности и другие, а также подробный анализ основных методов расчета электронных спектров поверхности, не входят в задачу обзора. Вне рамок обзора остаются и методические вопросы теории электронных поверхностных (таммовских) состояний (они подробно освещены в обзоре А. Я. Беленького в УФН<sup>4</sup>) и рассмотрение многочисленных работ<sup>7–20</sup> в модели «желе». Однако в целях последовательности и ясности изложения материала обзора во введении следует еще раз напомнить основные методические понятия теории, а также кратко остановиться на основных результатах, полученных в модели «желе».

Наличие поверхности нарушает периодичность кристалла в направлении, перпендикулярном поверхности, и вводит новые решения волнового уравнения, не удовлетворяющие вещественности волнового вектора электронов  $k_{\perp}$  (компонента, перпендикулярная поверхности). Эти решения, существующие при энергиях в запрещенной зоне, будучи сшиты на границе кристалла с экспоненциально затухающими волновыми функциями в вакууме, дают локализованные на поверхности состояния. Волновые функции этих состояний монотонно затухают в вакууме по мере удаления от кристалла и затухают, осциллируя, поскольку  $k_{\perp}$  комплексно — в объеме кристалла. Периодичность в направлениях, параллельных поверхности, сохраняется, поэтому электронные состояния вдоль поверхности образуют зоны и характеризуются двумерным блоховским волновым вектором  $k_{\parallel}$  ( $k_{\parallel}$ , естественно, веществен), однозначно определенным в двумерной поверхностной зоне Бриллюэна (ДПЗБ). Возникновение и число поверхностных состояний, их дисперсия  $E(k_{\parallel})$ , степень локализации зависят от природы потенциала в поверхностной области. Для работ раннего периода характерно рассмотрение свободной поверхности как четкой границы между объемом кристалла и вакуумом. При таком рассмотрении поверхность практически образует независимую подсистему. На самом деле эффективный потенциал, испытываемый электроном, меняется непрерывно, от своего значения в объеме до вакуумного нуля, а поверхностная область может охватывать несколько атомных слоев.

Поверхностные состояния возникают в щелях объемной зонной структуры, поэтому ее удобно спроектировать на ДПЗБ. Процедура проектирования подробно описана в литературе (см., например,<sup>4</sup>) и состоит в выборе новой элементарной ячейки обратной решетки, отвечающей плоскости поверхности, и соответствующем расчете зонной структуры. Тогда для каждого  $k_{\parallel}$  появятся непрерывная область разрешенных энергий, для которых существуют объемные состояния, и щели, в которых их нет. В зависимости от разрывов в энергетическом спектре в трехмерной схеме зон, в спроектированной зонной структуре щель может сохраниться по всей ДПЗБ. Если же в объемной зонной структуре разрыв в энергетическом спектре существует только в некоторой области волновых векторов, а не по всей зоне Бриллюэна, то при проектировании эта щель может сохраниться («абсолютная щель») или исчез-

нуть. В последнем случае в область энергий, отвечающую разрыву какой-либо ветви спектра, попадают состояния других ветвей и щель называется относительной. Собственно поверхностные состояния появляются в области запрещенных энергий для данного  $k_{\parallel}$  и представляют собой чисто затухающие волны, локализованные у поверхности. Наряду с хорошо локализованными состояниями возможен другой тип поверхностных состояний — поверхностные резонансы, возникающие, когда энергия поверхностного состояния попадает в область квазинепрерывного спектра. Это, например, возможно, когда поверхностное состояние, лежащее ниже экстремума одной зоны, входит в другую. Гибридизация сильно локализованного в данной точке симметрии ДПЗБ состояния при перекрытии с зоной другой симметрии также приводит к появлению резонанса. Из-за примеси объемной составляющей волновые функции поверхностных резонансов менее локализованы и медленнее затухают в объеме кристалла. Поверхностные резонансы могут существовать даже в непрерывном спектре выше вакуумного нуля. Более подробно эти основные понятия теории электронных поверхностных состояний будут проиллюстрированы на конкретных примерах в разделе 2, а сейчас кратко остановимся на основных достижениях модели «желе», в которой поверхностные состояния, в принципе, не могут быть получены.

В 1970 г. Ланг и Кон<sup>7</sup> полностью самосогласованно рассчитали работу выхода и поверхностную энергию простых металлов в модели «желе» методом функционала плотности. Их основные допущения — локальное по плотности электронов приближение, учет псевдопотенциальных поправок к потенциалу «желе» по теории возмущений как малых величин и одномерный характер задачи. В последующем результаты Ланга и Кона уточнялись в основном в трех аспектах. Прежде всего учитывались нелокальные эффекты в системе невзаимодействующих электронов в различных моделях: на основе анализа длинноволновых и коротковолновых вкладов в обменно-корреляционное взаимодействие<sup>8</sup>; учитывались члены высших порядков в градиентном разложении обменно-корреляционного члена энергетического функционала<sup>9</sup>; вводилась модельная коррелированная плотность заряда системы взаимодействующих частиц<sup>10</sup>; проводились хартри-фоковские расчеты для неоднородного электронного газа<sup>11</sup>. Во-вторых, возмущающее действие решетки, введенное Лангом и Коном как поправка первого порядка по псевдопотенциалу, учитывалось в рамках вариационного подхода в первом<sup>12</sup> и втором<sup>13</sup> порядках. И, в-третьих, в расчет вводились трехмерные изменения электронной плотности методом матрицы плотности<sup>14</sup> и с учетом псевдопотенциальных поправок во втором порядке теории возмущений<sup>15</sup>. Модель «желе», как простой метод описания интегральных характеристик поверхности простых металлов, продолжает применяться<sup>16–18</sup>. В частности, большинство известных к настоящему времени результатов по релаксации поверхности получено в модели «желе» с поправками первого и второго порядков на дискретный потенциал кристаллической решетки. Тем не менее модель неэффективна при параметре плотности электронного газа  $r_s \leq 2$  ( $4\pi r_s^3/3 = 1/\rho_0$ , где  $\rho_0$  — средняя плотность электронов в кристалле)<sup>17,16</sup>. Объясняется это тем, что и для простых металлов поправка на возмущающее действие решетки велика даже во втором порядке<sup>9</sup>. Среднее значение возмущения в объеме не изменяет  $\rho_0$ , но его изменение до нуля в приповерхностной области оказывает существенное влияние на величину кинетической энергии и соответственно плотности заряда вблизи поверхности. Неверный учет вклада кинетической энергии в модели «желе» приводит к отрицательным значениям поверхностной энергии<sup>11</sup>. Разного рода поправки на нелокальность обменно-корреляционного взаимодействия вблизи поверхности и возмущающее влияние кристаллической структуры решетки позволяют получить близкие к эксперименту значения работы выхода и поверхностной энергии простых металлов, но при этом модель «желе» теряет простоту и удобство в смысле вычислительных процедур. Таким образом, не только поверхностные состояния, но также и работу выхода,

и поверхностную энергию реального металла можно корректно рассчитать, только учитывая реальную трехмерную структуру.

Обзор строится по следующему плану. Раздел 1 посвящен экспериментальному исследованию электронных поверхностных состояний, причем основное внимание уделяется возможностям выделения поверхностных состояний и резонансов из наблюдаемого энергетического спектра. В разделе 3 анализируются результаты теоретических расчетов электронных спектров поверхностей переходных металлов. В разделе 4 обсуждаются работа выхода и поверхностная энергия. В разделе 5 рассмотрены некоторые вопросы релаксации поверхностей.

В обзоре используются атомные единицы. Все энергии поверхностных состояний в таблицах приводятся в электрон-вольтах относительно энергии Ферми.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для экспериментального исследования электронной структуры поверхностей переходных металлов наиболее широко и успешно применяется метод ультрафиолетовой спектроскопии с разрешением по углам (УФСУ). Поверхностные состояния металлов существуют лишь в некоторой области ДПЗБ, и проследить их дисперсию может только метод УФСУ. Это, однако, не единственная из ряда сложностей, возникающих при работе с поверхностями простых металлов, из-за которых, видимо, их исследование интенсивно начало развиваться лишь в последние три года.

Прежде всего в фотоэмиссионный выход значительный вклад дает затухание поверхностных плазмонов, не являющееся пренебрежимо малым даже во вторичной электронной эмиссии и усиливающееся на неровностях поверхности. Есть и другие источники фотоэмиссии, кроме поверхностных состояний и резонансов. При исследовании поверхности (111) Al методом УФСУ их было названо четыре<sup>21</sup>: прямые объемные переходы; увеличение плотности состояний у краев щелей проекции объемной зонной структуры на ДПЗБ; увеличение плотности состояний у дна зоны (приводящее к появлению широких пиков с низкой энергией, интерпретированных как непрямые переходы с участием поверхностного потенциала); увеличение плотности состояний вблизи  $E_F$ . Отмечалась взаимообусловленность и взаимное влияние пиков, выразившееся, например, в том, что вблизи края зоны невозможно было выделить дисперсию поверхностного состояния<sup>74</sup>. Пока нет способа, позволяющего прямо разделить объемный и поверхностный вклады в фотоэмиссию<sup>22</sup> и выявить поверхностные состояния в структуре спектра можно по ряду косвенных признаков, каждый из которых является необходимым, но недостаточным.

Прежде всего исходная энергия пика эмиссии с поверхностного состояния должна быть постоянной при изменении энергии падающих фотонов  $\hbar\omega$  (рис. 1, *a*) — это позволяет отделить поверхностные состояния от прямых переходов в приведенной объемной зоне Бриллюэна. Энергия прямых переходов при уменьшении  $\hbar\omega$  смещается к энергии Ферми и, перейдя через минимум в точке симметрии, снова возрастает<sup>23</sup>. Постоянную энергию при изменении  $\hbar\omega$  имеют также пики плазменных колебаний, однако, во-первых, их амплитуда зависит от  $\hbar\omega$  гораздо сильнее, чем амплитуда пика поверхностного состояния, а во-вторых, образование поверхностных плазмонов нечувствительно к поляризации и углу падения света<sup>24</sup>. Зависимость же от поляризации выхода фотоэмиссии с поверхностного состояния связана как с симметрией поверхностного состояния, так и с механизмом возбуждения электронов<sup>22</sup>. Например, с помощью исследования волновых функций состояния поверхности (111) Al в точке  $\bar{K}$ <sup>21</sup> было показано, что оно зеркально-симметрично по отношению к плоскости, параллельной (11 $\bar{2}$ ). Следовательно, в соответствии с правилом отбора при облучении s-поляризованным светом (лучом,

лежащим в той же плоскости; рис. 1,б), фотоэмиссия с этого состояния должна подавляться, что и было обнаружено экспериментально.

Самым существенным признаком принадлежности пика фотоэмиссии поверхностному состоянию является расположение энергии пика в пределах щели проекции объемной зонной структуры. Однако даже этот признак недостаточен, так как энергетическая щель может пересекаться дисперсионной зависимостью прямых оптических переходов в объеме<sup>25</sup>. Разделить эти два вклада можно, используя свойство инверсионной симметрии поверхности

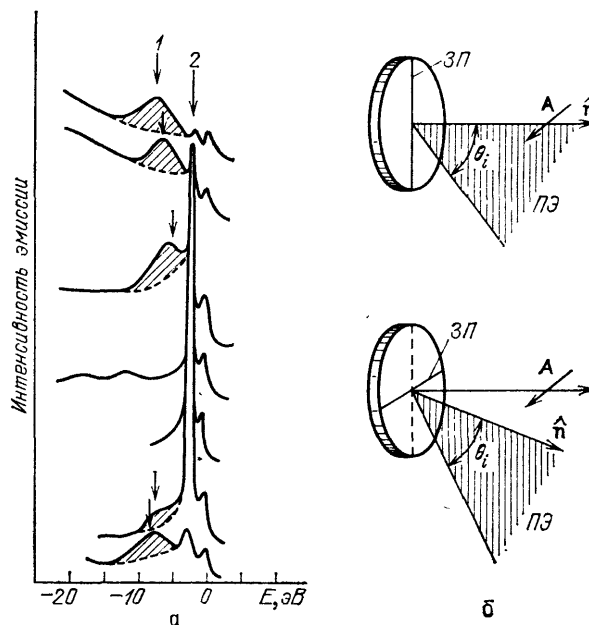


Рис. 1. а—Спектры нормальной эмиссии электронов с поверхности (001) Al при различной энергии фотонов; 1 — прямой переход, 2 — поверхностное состояние. Заштрихованы пики прямых переходов. б — Схема облучения образца поляризованным светом; s-поляризация,  $\mathbf{A} \perp \text{ЗП}$  (вверху), p-поляризация,  $\mathbf{A} \parallel \text{ЗП}$  (слева); ЗП — зеркальная плоскость образца,  $\mathbf{A}$  — векторный потенциал,  $\hat{n}$  — нормаль к поверхности,  $\theta_i$  — угол падения света; заштрихована плоскость эмиссии (ПЭ)

относительно центра ДПЗБ (в тех структурах, где в объеме такая симметрия отсутствует): для поверхностного состояния функций  $E(k_{\parallel})$  должна быть симметрична относительно точки  $\bar{\Gamma}$ , дисперсия прямых оптических переходов в объеме такой симметрией не обладает<sup>25</sup>.

Другой признак поверхностного состояния — зависимость выхода фотоэмиссии от загрязнения и разупорядочения поверхности — может быть использован для разделения фотоэмиссии с поверхностных состояний и с краев зон<sup>21,22</sup>. Несколько слоев кислорода на поверхности или бомбардировка ее ионами аргона полностью подавляют эмиссионные пики поверхностных состояний<sup>24,26</sup>, но не влияют на выход фотоэлектронов с краев объемных зон.

В последнее время стал использоваться еще один «тест»: измерение зависимости интенсивности фотоэмиссии пика от  $k_{\perp}$  конечного состояния (или от  $\hbar\omega$ ). Поверхностное состояние имеет осциллирующую интенсивность с максимумом вблизи точки высокой симметрии объемной зоны Бриллюэна<sup>74</sup>. Объясняется это тем, что (в модели прямых переходов) существенная часть фотоэмиссии приходится на некоторое значение  $k_{\perp}$ , определенное соотношением  $E(k_{\perp}) - E_s = \hbar\omega$ , где  $E_s$  — энергия поверхностного состояния. Если разложить волновую функцию поверхностного состояния  $\varphi_s$  по объемным волновым функциям  $\psi_n$  при том же  $k_{\parallel}$ :  $\varphi_s = \sum k_{\perp, n} a_n(k_{\perp}) \psi_n$ , то интенсивность эмиссии с поверхностного состояния  $I_s$  при данной энергии  $\hbar\omega$  будет пропорциональна  $|\sum_{k_{\perp, n}} a_n(k_{\perp}) M_b(n)|^2$ , где  $n$  — номер зоны,  $M_b$  — матричный элемент перехода для объемных зон,  $a_n(k_{\perp})$  — коэффициент разложения. Следовательно,  $I_s$  осциллирует, так как  $|a_n(k_{\perp})|^2$  — узкий пик при том

значении  $k_{\perp}$ , где объемная зона наиболее близка по энергии к поверхностному состоянию, а частотная зависимость объемной интенсивности — гладкая функция<sup>74</sup>.

Метод УФСУ использовался для получения еще одного вида информации — зависимости ширины фотоэмиссионных пиков от  $k_{\parallel}$ . При изучении этой зависимости было найдено<sup>74</sup>, что уширение пиков поверхностных состояний поверхностей (001) и (111) Al не может быть объяснено наличием только двух известных механизмов: конечным временем жизни фотодырки и дисперсией  $k_{\parallel}$ , вызванной дефектностью поверхности. Было показано, что в уширение дает вклад взаимодействие пиков поверхностных состояний с объемным континуумом (действие этого механизма было выявлено также и в расчете электронной структуры поверхностей Ca; см. раздел 3).

В отличие от метода УФСУ, дающего максимальное количество информации о заполненных состояниях, интегральная эмиссионная спектроскопия позволяет определить только энергию пика фотоэмиссии, полученной из

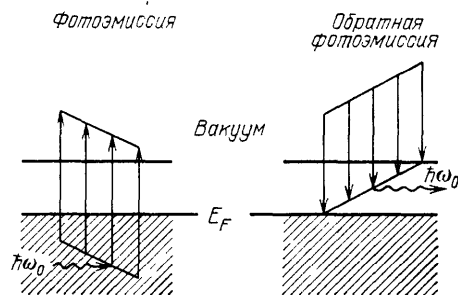


Рис. 2. Схематическое представление процессов фотоэмиссии и обратной фотоэмиссии

области щели ДПЗБ<sup>27</sup>. Поверхностный вклад в фотоэмиссию отделяется от объемного с помощью изменения угла анализа фотоэмиссионного выхода  $\theta$  относительно поверхности (угол  $\theta$  отличается на  $90^\circ$  от полярного угла эмиссии электронов  $\theta_e$ ). Подходящими объектами для такого исследования оказались щелочноземельные металлы, так как щель спроектированной зонной структуры в них попадает в минимум плотности состояний, образованный гибридизацией s-, p-зон и d-зоной, и поверхностные состояния в щели не смешиваются с состояниями объемного спектра (см. раздел 3).

Описанные методы используются для получения информации о занятых поверхностных состояниях. Не меньший интерес представляют незаполненные состояния поверхности, особенно в щелочных металлах, где заполненных поверхностных состояний вообще нет. В последние несколько лет широкое распространение получил метод исследования состояний с энергией больше  $E_f$  — спектроскопия тормозного излучения (обратная фотоэмиссия)<sup>28</sup>. От ранее доступных аналогичных методов (оптической спектроскопии, спектроскопии потерь энергии электронов, спектроскопии потенциала изображения) он отличается тем, что не образует дырку при возбуждении электрона и не вносит тем самым искажений в спектр. Физика метода может быть легко понята, если сравнить его с методом ультрафиолетовой спектроскопии (УФС)<sup>28</sup>. В процессе фотоэффекта квант  $\hbar\omega$  монохроматического излучения поглощается валентными электронами с начальной энергией  $E_i$ , переходя в конечное состояние  $E_f = E_i + \hbar\omega$ . Затем измеряется зависимость скорости испущенных электронов от  $E_f$  и из нее находится вероятность населенности начального состояния  $E_i$ . Тормозное излучение — обратный процесс (рис. 2). Начально свободный электрон с энергией  $E_i$  претерпевает радиационный переход с испусканием кванта света  $\hbar\omega$  в другое незанятое состояние  $E_f$ . Аналогично фотоэмиссии можно измерить интенсивность световых квантов  $\hbar\omega$  как функцию энергии конечного состояния  $E_f = E_i - \hbar\omega$ . Таким образом, разница в этих двух процессах заключается в обмене местами начального и конечного состояний.

Известно, что фотоэмиссию можно описать трехступенчатым процессом<sup>29</sup>: оптическое возбуждение электрона из занятой валентной зоны в пустую зону проводимости; перенос горячего электрона к поверхности; вылет электрона. Тормозное излучение можно рассмотреть аналогичным образом: оптическое затухание электрона (как с сохранением, так и с изменением импульса) в пустое конечное состояние  $E_f - \hbar\omega$ ; перенос образовавшегося фотона в твердом теле, что включает вероятность рассеяния и поглощения; удаление фотона в вакуум.

Пусть  $J_e$  — число электронов на единицу энергии в единице телесного угла, приходящееся на один фотон,  $J_p$  — число квантов тормозного излучения, испускаемых поверхностью в единицу телесного угла на один электрон. Число состояний электронов в единице телесного угла

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3} |\mathbf{k}^2| \cos \theta_e = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \cdot 2E \cos \theta_e, \quad (1.1)$$

где  $\Omega$  — объем системы,  $E$  — энергия электронов. Число состояний фотонов в единице телесного угла

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3} |\mathbf{Q}|^2 \cos \varphi = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{\omega^2}{c^3} \cos \varphi, \quad (1.2)$$

где  $\mathbf{Q}$  — момент фотона,  $c$  — скорость света,  $\varphi$  — полярный угол фотонной эмиссии. Из (1.1) и (1.2) находим

$$\frac{J_p}{J_e} = \frac{\omega^2}{2Ec^2} \frac{\cos \varphi}{\cos \theta_e}, \quad (1.3)$$

т. е. эмиссия фотонов в  $c^2$  раз слабее эмиссии электронов. Было оценено, что для поверхности поток фотонов составляет  $3 \cdot 10^6$  1/с для ширины зоны 0,1 эВ при падающем токе электронов 100 мА, оценка подтверждена экспериментально<sup>30</sup>.

Спектры тормозного излучения можно наблюдать как в области рентгеновских энергий, так и в ультрафиолетовой области двумя способами (в области рентгеновских лучей они дают одинаковый результат<sup>31</sup>): прямое дисперсионное наблюдение спектра при фиксированной энергии падающих электронов и «изохроматическое» наблюдение, когда интенсивность излучения с фиксированной длиной волны измеряется при разной энергии падающих электронов (изохромат-тормозное излучение). Метод обратной фотоэмиссии применялся пока только к поверхностям переходных металлов, полупроводников, адсорбатам<sup>28,32–34</sup>.

Атомная кристаллическая структура поверхностей непереходных металлов исследовалась менее широко, чем электронная структура. Атомная реконструкция на поверхностях простых металлов экспериментально пока не наблюдалась, но известно, что их релаксация может быть значительной<sup>35</sup>. Для изучения геометрии поверхности наиболее широко используемым методом остается метод дифракции электронов низких энергий (ДЭНЭ). В задачу метода входит теоретический расчет спектров дифракции электронов на нескольких ближайших к поверхности атомных слоях и сравнение их с экспериментально измеренными спектрами<sup>36</sup>. Расчет выполняется послойным методом ККР, объединяющим метод ККР зонной структуры, применяемый к определению рассеивающих свойств одного атомного слоя, с матричным подходом к учету многократного рассеяния между слоями. Основные трудности, возникающие при интерпретации результатов экспериментальных исследований, связаны с тем, что она опирается на анализ моделей, включающих, помимо структурных переменных, еще и неструктурные — собственный кристаллический потенциал, зависящую от энергии длину свободного пробега, сдвиги фаз при рассеянии, функции динамического отклика и др. Наилучшее совпадение вычисленных и измеренных величин в методе ДЭНЭ требует вариации как структурных, так и неструктурных параметров, которые могут

быть взаимозависимы. Анализ получается довольно сложным и не лишенным неопределенностей относительно единственности структурного определения<sup>37</sup>. До сих пор не получено точных экспериментальных данных о релаксации поверхности (111) Al. Методом ДЭНЭ установлено<sup>38</sup>, что релаксация положительна (последнее межплоскостное расстояние больше объемного) и величина ее равна 2,2 %. Тем же методом в другой работе<sup>35</sup> найдено, что эта поверхность не релаксирует, в то время как исследование тонкой структуры электронных переходов при поглощении рентгеновских лучей<sup>39</sup> показало, что релаксация ее отрицательна и равна примерно 8 %. Другой метод — расчет атомной структуры поверхности на основе экспериментально полученных интенсивностей дифракции<sup>37</sup> — также дает отрицательное значение релаксации, равное 3 %. В этом методе разложением в ряд Фурье интенсивностей дифракции получается свертка функции требуемых структурных параметров с фурье-преобразованием атомных форм-факторов и затем путем обратного преобразования выделяются структурные и неструктурные вклады. Метод позволяет провести полную вариацию параметров, но более приближенно подходит к процессу дифракции, ограничиваясь рассмотрением однократного рассеяния.

Также нет полной ясности в вопросе о релаксации поверхности (011) Al: метод ДЭНЭ в ряде случаев показал, что этой поверхности присуща отрицательная релаксация величиной 10—15 %<sup>35–40</sup>. Однако в недавней работе<sup>41</sup> тем же методом получена осциллирующая релаксация: первый слой —8,6 %, второй +5,0 %, третий —1,6 %. Лишь при изучении поверхности (001) Al все экспериментальные методы дают одинаковый результат — отсутствие релаксации.

Сравнительно низкая чувствительность метода ДЭНЭ 0,1 Å<sup>42</sup>, видимо, не позволяет измерить небольшую по величине релаксацию легких щелочных и щелочноземельных металлов. Метод применяется в основном для определения атомной структуры тонких пленок этих металлов<sup>43</sup> и для точного ориентирования образцов в экспериментах УФСУ<sup>22,44</sup>.

### 3. ЭЛЕКТРОННЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ СОСТОЯНИЯ. МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Для кристалла с поверхностью, как и для неограниченного кристалла, электронный спектр определяется решением волнового уравнения с соответствующими граничными условиями. В адиабатическом одноэлектронном приближении задача сводится к решению самосогласованной системы уравнений

$$\left. \begin{aligned} & \left\{ -\nabla^2 + V_{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})] - E \right\} \psi_E(\mathbf{r}) = 0, \quad \rho(\mathbf{r}) = \sum_{E < E_F} |\psi_E(\mathbf{r})|^2, \\ & V_{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})] = V_{\text{el}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})], \\ & \nabla^2 V_{\text{el}}(\mathbf{r}) = 4\pi \left[ \sum_i \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) - \rho_e(\mathbf{r}) \right], \\ & \int \left[ \rho_e(\mathbf{r}) - \sum_i \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \right] d^3\mathbf{r} = 0; \end{aligned} \right\} \quad (3.1)$$

здесь  $\rho_e(\mathbf{r})$  и  $\rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$  — соответственно электронная и ионная плотности,  $V_{\text{el}}(\mathbf{r})$  — потенциал электрон-ионного взаимодействия в приближении Хартри,  $V_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$  — обменно-корреляционный потенциал. Если потенциал условно разделить на объемную (b) и поверхностную (s) части:

$$V_{\text{el}}(\mathbf{r}) = V_{\text{el}}^b(\mathbf{r}) + V_{\text{el}}^s(\mathbf{r}), \quad V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = V_{\text{xc}}^b(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}^s(\mathbf{r}),$$

то ясно, что классическим аналогом  $V_{\text{el}}(\mathbf{r})$  является дипольный потенциал двойного слоя, а аналогом  $V_{\text{xc}}^s(\mathbf{r})$  — потенциал изображения, который дол-



жен убывать на больших расстояниях от поверхности по закону  $1/4z$ . Последовательный микроскопический расчет (11.1) с самосогласованным эффективным потенциалом должен учитывать оба классических вклада.

Методы расчетов электронного спектра поверхности различаются выбором эффективного потенциала, представления для волновой функции и заданием граничных условий. Применяются практически все методы расчета зонной структуры объемного кристалла: сильной связи<sup>44,45</sup>, ортогонализированных плоских волн<sup>46</sup>, линеаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ)<sup>47,48</sup>, псевдопотенциала<sup>49–55</sup> с поверхностными граничными условиями, различными для разных моделей расчета. Выбор метода обусловливается характером объекта и целью исследования. Для непереходных металлов наиболее эффективным является метод псевдопотенциала.

Формулирование граничных условий, учитывающих поверхность, нетривиально, поэтому появился целый ряд моделей, в которых их авторы стремились свести эти условия к известным схемам: полубесконечного кристалла<sup>49,50</sup>, пленки<sup>51,53</sup>, «искусственного» кристалла (ИК)<sup>52,54</sup>, решения численными методами интегрального уравнения Шрёдингера<sup>55</sup>. Для определения электронных поверхностных состояний в модели полубесконечного кристалла волновое уравнение решается в трех областях: объеме, приповерхностной области и вакууме, а затем решения сшиваются на соответствующей границе<sup>49,50</sup>. Модель неудобна прежде всего из-за трудностей, обусловленных комплексностью волнового вектора, — необходимо учитывать затухающие волны в объеме кристалла. Аппельбаум и Хаманн<sup>49</sup> провели самосогласованный расчет методом псевдопотенциала поверхности (001) Na без учета затухающих решений в объеме и не обнаружили поверхностных состояний. Харди и Аллен<sup>50</sup>, учтя затухающие волны, нашли локализованные на поверхности (001) состояния в Na и Li (табл. I). Кроме того, в этой модели возникают проблемы,

Таблица I  
Энергии электронных состояний поверхностей (001)  
и (111) щелочных металлов

Металл	Поверхность	Точка симметрии в ДПЗВ	Рассчитанные значения
Натрий	(001)	$\bar{X}$	2,24 <sup>55</sup> , 1,97 <sup>50</sup>
Литий	(001)	$\bar{X}$	3,8 <sup>55</sup> , 2,95 <sup>51</sup> , 3,0 <sup>50</sup>
	(111)	$\bar{K}$	2,72 <sup>55</sup> , 3,34 <sup>55</sup>

связанные с произволом в выборе плоскости сшивки решений и с невозможностью применить стандартную технику решений секулярного уравнения. К моделям, позволяющим использовать твердотельный формализм, относятся модели пленки и пленки, периодически повторяющейся в пространстве через равные вакуумные промежутки, — «искусственный» кристалл. В модели пленки рассматривается пакет атомных плоскостей, расположенных перпендикулярно оси  $z$ , симметричный относительно  $z = 0$ . Толщина пленки должна быть достаточной для того, чтобы воспроизвести объемные состояния, тогда граничные плоскости пленки можно считать поверхностями кристалла<sup>51</sup>. В модели ИК повторяющиеся пленки дают возможность провести расчет в суперячейке, вытянутой по оси  $z$ . Волновые функции в этой модели характеризуются трехмерным блоховским волновым вектором и могут быть разложены по плоским волнам. Расчет, таким образом, сводится к обычной зонной задаче с циклическими граничными условиями для кристалла, элементарная ячейка которого содержит несколько атомов. Матрица гамильтониана при этом имеет размерность более чем  $200 \times 200$ . Сходимость ухудшается при

увеличении вакуумного промежутка, необходимого для предотвращения взаимодействия между соседними пленками.

К моделям пленки и ИК сводится также и метод, основанный на численном решении интегрального уравнения Шрёдингера<sup>55</sup>; в этом случае размер суперячейки не задается изначально, а получается как результат требования точности и размерности матрицы гамильтониана.

Собственные значения, получаемые в результате диагонализации матрицы, представляют собой электронные уровни кристаллической пленки. Однако дискретные спектры еще не дают полного представления об энергетической структуре поверхности. При увеличении числа слоев пленки до образования бесконечного кристалла уровни ведут себя неодинаково: большинство сильно смещается по энергии, уширяется и образует непрерывный спектр. Но энергия некоторых уровней, попадающих в запрещенные энергетические области, меняется очень незначительно. Поскольку в расчете невозможно намного увеличить число слоев пленки, наличие таких уровней определяется совмещением зонной структуры пленки с проекцией зонной структуры идеального кристалла на ДПЗБ в тех же точках и направлениях высокой симметрии, что при расчете уровней энергии пленки. Для построения проекции нужно рассчитать значения энергии электронов в идеальном кристалле с трехмерным волновым вектором, две координаты которого меняются вдоль выбранного направления в ДПЗБ, а третья — вдоль направления проектирования.

Электронные уровни пленки, попавшие в щель при совмещении энергетической структуры пленки и проекции, отличаются от попавших в область проекции непрерывного спектра, во-первых, тем, что энергия их с точностью расчета не зависит от числа слоев пленки и величины вакуумного промежутка, и, во-вторых, плотность их заряда имеет увеличенную у поверхности амплитуду осцилляции. Именно эти локализованные состояния являются собственно поверхностными. Поверхностные резонансы тоже могут попадать в щель, но амплитуда осцилляции их плотности возрастает у поверхности гораздо слабее, чем у поверхностного состояния, и медленнее затухает в глубь пленки.

Несмотря на большую размерность матриц гамильтониана, процедура расчета в модели пленки более проста, чем в модели поубесконечного кристалла, поэтому большинство последующих вычислений проводилось в модели пленки или ИК методом псевдопотенциала<sup>51–55</sup>.

В несамосогласованных расчетах всегда возникает вопрос о поведении потенциала на поверхности. Суперпозиция атомных (псевдо)потенциалов, приводящая при вычислении объемных свойств к хорошим результатам, не годится на поверхности: во-первых, в этой области играют большую роль фурье-компоненты с малыми  $\mathbf{k}$ , компенсирующиеся в объеме, а во-вторых, при малых плотностях заряда увеличивается значение обмена и корреляции, вследствие чего кристаллический потенциал изменяется до своего вакуумного значения очень медленно<sup>53</sup>. В работе<sup>53</sup> этот вопрос решался заменой в приповерхностной области кристаллического потенциала, полученного суперпозицией атомных псевдопотенциалов, на потенциал алюминия, вычисленный Лангом и Коном в модели «желе»<sup>7</sup>.

В самосогласованных расчетах такого вопроса не возникает, но появляется трудность, связанная с плохой сходимостью длинноволновых компонент потенциала и плотности заряда, что ведет к неверным значениям потенциала ионизации и работы выхода, но не сильно влияет на относительное расположение зон и поверхностных состояний. Первый самосогласованный расчет поверхности (111) Al был выполнен Целиковским и др.<sup>54</sup> методом псевдопотенциала в модели ИК.

Применение псевдопотенциалов упрощает расчет, но ставит, в свою очередь, некоторые проблемы — переноса заряда, нелокальности, ортодырки, точности. Достоинства и недостатки псевдопотенциальных методов расчета

обсуждались М. Шлютером<sup>56</sup>. Простые способы проверки точности некоторых псевдопотенциалов, применяемых при вычислении электронной структуры поверхности, рассматривались А. Цунгером<sup>57</sup> в формализме функционала плотности.

Из других методов расчета электронной структуры поверхности непереходных металлов наиболее часто используются методы ЛППВ<sup>47,48</sup> и линейной комбинации гауссовых орбиталей (ЛКГО)<sup>44,45</sup>. В работах<sup>47,48</sup> рассчитывались свойства поверхностей (001) и (111) Al в модели пленки. Найденные на поверхности (001) состояния и резонансы имели одинаковую степень локализации вблизи поверхности, хотя резонанс должен быть более размытым из-за взаимодействия с состояниями свободного спектра.

Наиболее редко к вычислению поверхностных свойств непереходных металлов применяются методы сильной связи. В работе<sup>44</sup> методом ЛКГО рассчитывалась электронная структура поверхности (111) Al в модели пленки. Граничные условия вводились добавлением дополнительных s- и p-орбиталей и плоских волн для поверхностных атомов. В работе<sup>45</sup> к расчету поверхности (001) Al в сочетании с методом ЛКГО был применен формализм функций Грина. Свободная поверхность образовывалась удалением одного или более слоев атомов. Формально это выражалось в том, что из матрицы взаимодействия исключались диагональные элементы взаимодействия удаляемых атомных слоев с остальными слоями.

Методы сильной связи эффективны при вычислении значений энергии электронов и плотности состояний, но не позволяют получить плотность заряда электронных уровней и привлечь ее к идентификации поверхностных состояний и резонансов. Кроме того, потенциалы, построенные из атомных орбиталей, видимо, должны учитывать основные сдвиги уровней вблизи поверхностей, которые, как известно, могут быть существенны не только для d-электронов переходных металлов<sup>58</sup>, но и для валентных уровней простых металлов. В частности, измерение фотоэмиссионных спектров<sup>59</sup> показало, что электронные состояния 2p поверхности (001) Al смещены в сторону меньших энергий на 0,057 эВ\*, а в расчете методом ЛППВ с точностью до 10<sup>-3</sup> ридберга (Ry)<sup>60</sup> обнаружено смещение этих состояний на той же грани Al в поверхностном слое на 0,12 эВ, а в соседнем с поверхностью слое — на 0,05 эВ. В расчетах электронной структуры поверхностей такие сдвиги пока не учитывались.

Ниже более подробно обсуждаются результаты расчетов электронной структуры поверхностей простых металлов.

### 3.1. Щелочные металлы Na, Li, K'

Свойства поверхностей щелочных металлов изучены довольно широко. Расчеты проводились методом псевдопотенциала в моделях полубесконечного кристалла<sup>49,50,61,62</sup> и пленки<sup>51,55</sup>. Из расчетов следует, что в проекциях объемной зонной структуры на плоскость поверхностей (001) и (111) имеются щели, расположенные выше уровня Ферми, параметры щелей (Ry) в точке  $\bar{X}$  (001): 0,281—0,316 (Na), 0,186—0,201 (K), 0,364—0,486 (Li). Примерно на 2/3 расстояния от точки  $\bar{X}$  до точки  $\bar{M}$  (рис. 3,4) щели проекции (001) щелочных металлов перекрываются, так как дно верхней зоны на этом участке расположено по энергии выше, чем потолок нижней зоны. На участке  $\bar{\Gamma} - \bar{X}$  в щели проекции частично попадают электронные уровни зонной структуры кристаллической пленки (см. рис. 3,4), однако ни один из них нельзя назвать поверхностным состоянием, поскольку плотность их заряда не имеет вблизи поверхности увеличенной амплитуды осцилляции. На участке  $\bar{X} - \bar{M}$  в щель проекции Na и Li попадает состояние (см. табл. I), которое прослеживается

\* Подобное измерение было выполнено для уровня 1s Be<sup>126</sup>.

до перекрытия щели, и на всем протяжении амплитуда осцилляции плотности заряда и волновой функции этого состояния<sup>51,55</sup> увеличена у поверхности (рис. 5, а, б). В узкую щель проекции К не попадают поверхностные состояния. Ближайший к щели уровень с точностью расчета (0,01 Ry) совпадает с ее дном, плотность его заряда имеет резонансный вид рис. 5, в.

В проекции объемной зонной структуры на плоскость поверхности (111) щелочных металлов имеются щели в области точки  $\bar{K}$  двумерной поверхностной зоны Бриллюэна<sup>55</sup>. Наибольшая щель в проекции Li (Ry): 0,414—0,522, распространяется она примерно на 3/4 расстояния до точки  $\bar{\Gamma}$  и на половину расстояния до точки  $\bar{M}$ . Щели в проекции Na и K более узкие: 0,315—0,348 и 0,207—0,222 соответственно. Распространяются они примерно на 5/8 расстояния до  $\bar{M}$  и на 1/6 до  $\bar{\Gamma}$ . На всех остальных участках щели перекрываются. В щель проекции Na частично попадает электронный уровень пленки (рис. 6).

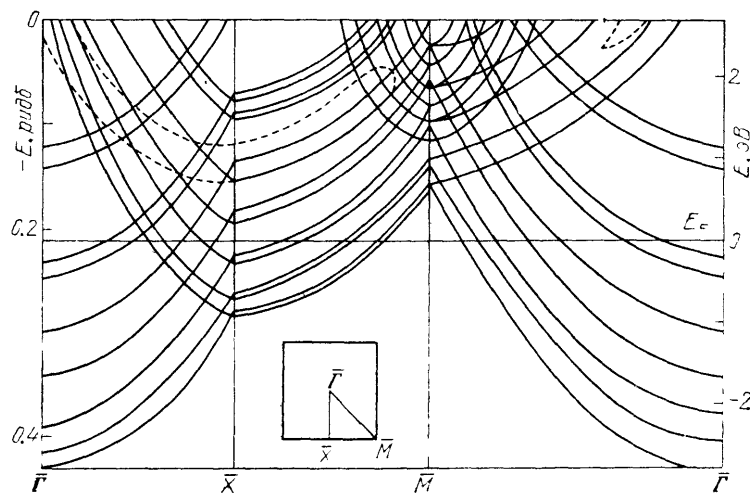


Рис. 3. Электронная структура девятислойной пленки Na с поверхностью (001). Штриховая линия — щели проекции объемной зонной структуры

Плотность его заряда более локализована у поверхности, чем плотность заряда состояния на поверхности (001) К. Однако поверхностным состоянием этот уровень назвать нельзя, поскольку при варьировании числа слоев пленки в щель попадают разные электронные уровни, т. е. не наблюдается стабильность относительно геометрических параметров расчета. Поэтому в работе<sup>55</sup> этот уровень отнесен к поверхностным резонансам. Поверхность (111) К имеет подобный же резонанс. В щель проекции (111) Li попадают два состояния (рис. 7), довольно сильно локализованных у поверхности (рис. 5, з): амплитуда осцилляций плотности их заряда у последнего слоя атомов возрастает примерно в два раза по сравнению с амплитудой в центре пленки. Кроме того, эти состояния имеют постоянную энергию в щели при изменении числа слоев в пленке, поэтому они отнесены к поверхностным состояниям.

Таким образом, расчет и идентифицирование электронных уровней поверхностей (001) и (111) щелочных металлов, проведенное в работах<sup>51,55</sup>, показали, что Na имеет поверхностное состояние в точке  $\bar{X}$  поверхности (001), Li — как в точке  $\bar{X}$  той же поверхности, так и два поверхностных состояния в точке  $\bar{K}$  поверхности (111). Поверхности (001), (111) К и (111) Na имеют поверхностные резонансы (см. табл. I). С этими выводами расходятся результаты недавно появившихся работ<sup>61,62</sup>, в которых методом псевдопотенциала в модели полубесконечного кристалла уровни поверхности Na найдены не в щелях проекции, а ниже дна зоны, что трудно объяснить физически.

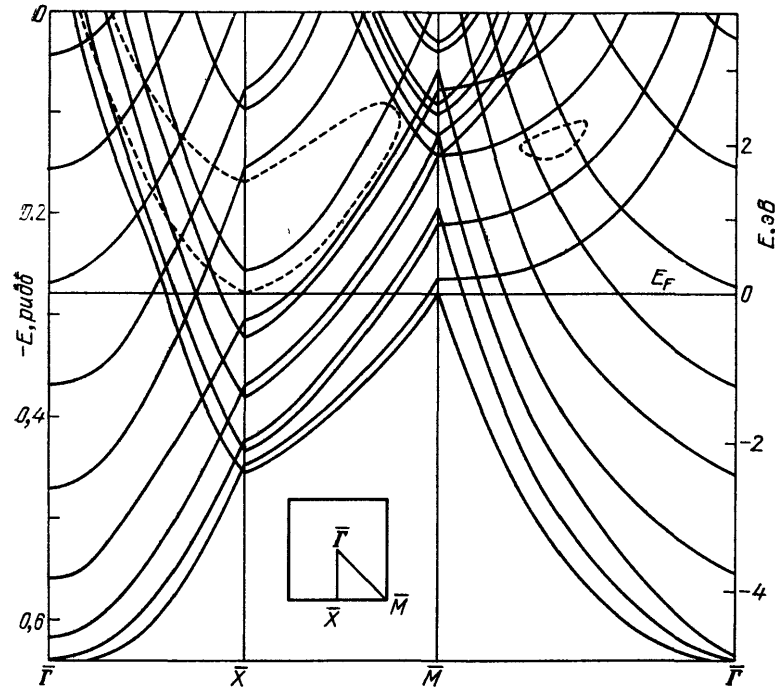


Рис. 4. Электронная структура девятислойной пленки Li с поверхностью (001). Штриховая линия — щели проекции объемной зонной структуры

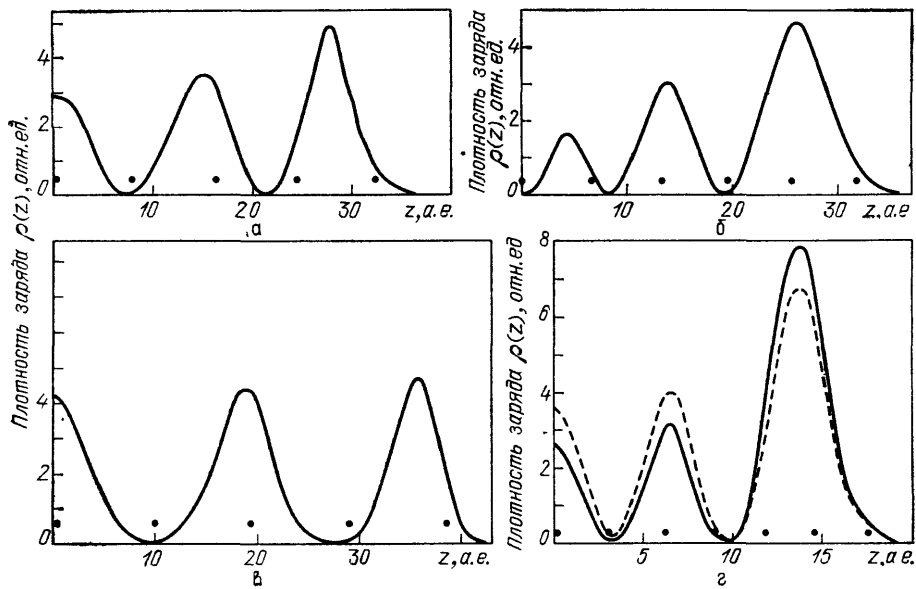


Рис. 5. Плотность заряда поверхностных состояний:  
*a* — Na; точка  $\bar{X}$  поверхности (001). *б* — Li; точка  $\bar{X}$  поверхности (001).  $\bullet$  —  $\bar{K}$ ; поверхностный резонанс, точка  $\bar{X}$  поверхности (001). *г* — Li; точка  $\bar{K}$  поверхности (111). Темные кружки — атомы в плоскостях, параллельных поверхности

В литературе нет сведений о расчете кристаллической поверхности (110) щелочных металлов. Объяснить это можно тем, что низкая симметрия этой поверхности требует для вычисления ее свойств больших затрат машинного времени.

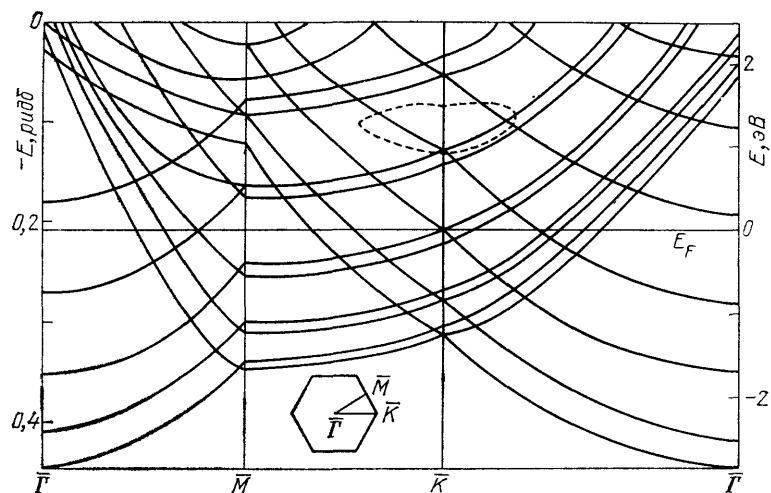


Рис. 6. Электронная структура девятислойной пленки Na с поверхностью (111). Штриховая линия — щели проекции объемной зонной структуры

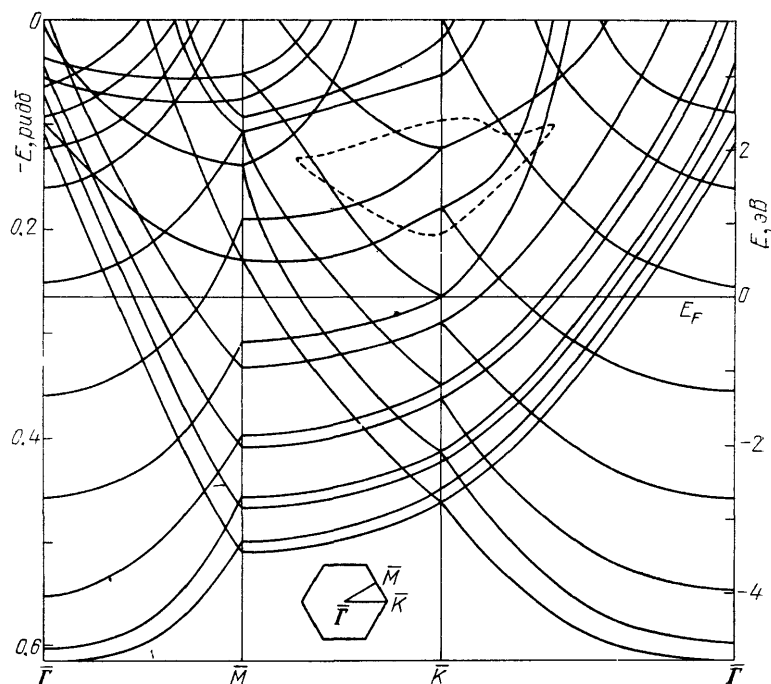


Рис. 7. Электронная структура девятислойной пленки Li с поверхностью (111). Штриховая линия — щели проекции объемной зонной структуры

Экспериментальные исследования поверхностей щелочных металлов состоят главным образом в измерении оптического поглощения пленками этих металлов, нанесенными на подложку из кварца<sup>63-65</sup>, в измерении зависимости величины фотоэлектрической работы выхода от толщины пленки щелочного металла, нанесенной на подложку из тугоплавкого металла<sup>66-69</sup> и в из-

мерении спектров фотоэмиссии и потерь энергии электронов на границе раздела щелочной металл — переходный металл<sup>70,71,75</sup>

При измерении оптического поглощения в Na<sup>63</sup> было установлено, что зависимость поглощения света от его энергии имеет два максимума (рис. 8). Этот факт позволил предположить<sup>61</sup>, что второй максимум поглощения при высоких энергиях обусловлен наличием поверхностного состояния таммовского типа. Для определения энергии этого состояния была измерена зависимость выхода фотоэлектронов  $I$  от  $\hbar\omega$ , по ней построена теоретическая кривая Фаулера и найдена работа выхода тонкой пленки  $\Phi$ , напыленной на подложку из кварца,  $\Phi = 2,3 \pm 0,04$  эВ. Затем на зависимости  $I(\hbar\omega)$  измерено отклонение ряда экспериментальных точек при высоких энергиях от теоретической кривой, по отклонениям построена вторая кривая Фаулера и по ней определена еще одна работа выхода  $\Phi = 3,45 \pm 0,04$  эВ. Это значение позволило расположить поверхностное состояние ниже уровня Ферми в схеме объемной зонной структуры Na<sup>72</sup>.

Такой подход к задаче вызывает следующие возражения. Во-первых, поверхностные состояния можно соотносить только с двумерной проекцией объемной зонной структуры, так как его возникновение обусловлено потерей трансляционной симметрии в одном направлении. Во-вторых, в проекционной зоне Na ниже энергии Ферми расположена только область непрерывных состояний, поверхностное же состояние должно попадать в щель. В третьих независимо от того, ниже или выше  $E_F$  расположено поверхностное состояние, в металлах оно не изменяет работу выхода. Вид зависимости  $I(\hbar\omega)$  объяснен в работе<sup>73</sup>. При энергиях  $\hbar\omega$  меньше 1,2 эВ поглощение описывается в приближении свободного электронного газа, при  $\hbar\omega > 2,5$  эВ — прямыми переходами электронов из зоны проводимости в верхние незаполненные состояния. Средний минимум, который авторы<sup>61</sup> связывают с поверхностным состоянием, М. Коэн<sup>73</sup> объясняет образованием в Na экситонных пар.

Таким образом, в известных к настоящему времени экспериментах поверхностные состояния щелочных металлов не выявляются, хотя существуют методы, способные их обнаружить. В работе<sup>76</sup> было отмечено, что «поверхностные состояния в щелях Na и Li должны быть выше  $E_F$ , незаполнены, наблюдаемы методом просвечивания пленок электронным пучком с высоким разрешением, неупругой дифракции электронов низких энергий и резонансной дифракции электронов низких энергий». К названным методам необходимо добавить метод обратной фотоэмиссии.

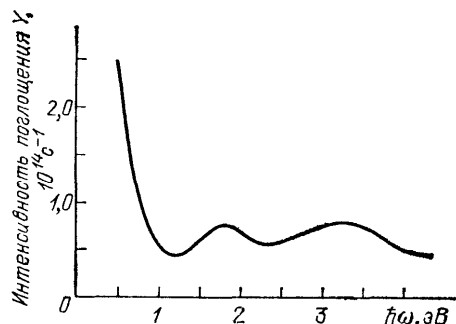


Рис. 8. Спектр оптического поглощения в Na при 20 °С

### 3.2. Металлы со структурой ГПУ Mg, Be, Sc, Zn

Поверхности легких щелочноземельных металлов Mg и Be исследовались в недавних работах У. О. Карлссона и др.<sup>22,44</sup> методом УФСУ. Сравнительно небольшая величина объемного потенциала Mg позволила измерить фотоэмиссионные спектры возбуждения поверхности с энергиями фотонов ниже энергии плазменных колебаний. Исследовались поверхностные состояния вдоль линий  $\bar{\Gamma M}$  и  $\bar{\Gamma K}$  (рис. 9) двумерной проекции на плоскости поверхности (0001). На поверхности наблюдались два пика фотоэмиссии  $A$  и  $B$  с углом падения  $\theta_1 = 45^\circ$  и углом эмиссии  $0^\circ$ , имеющие постоянную энергию при изменении энергии фотонов  $\hbar\omega$  (рис. 10, а). Изучение зависимости фотоэмиссии от полярного угла  $\theta_e$  показало, что эти пики имеют симметричную дисперсию

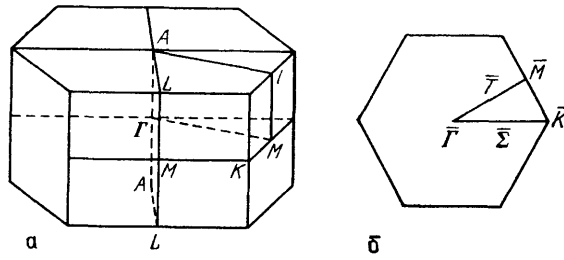


Рис. 9. Объемная (а) и поверхностная (б) зоны Бриллюэна для структуры ГПУ

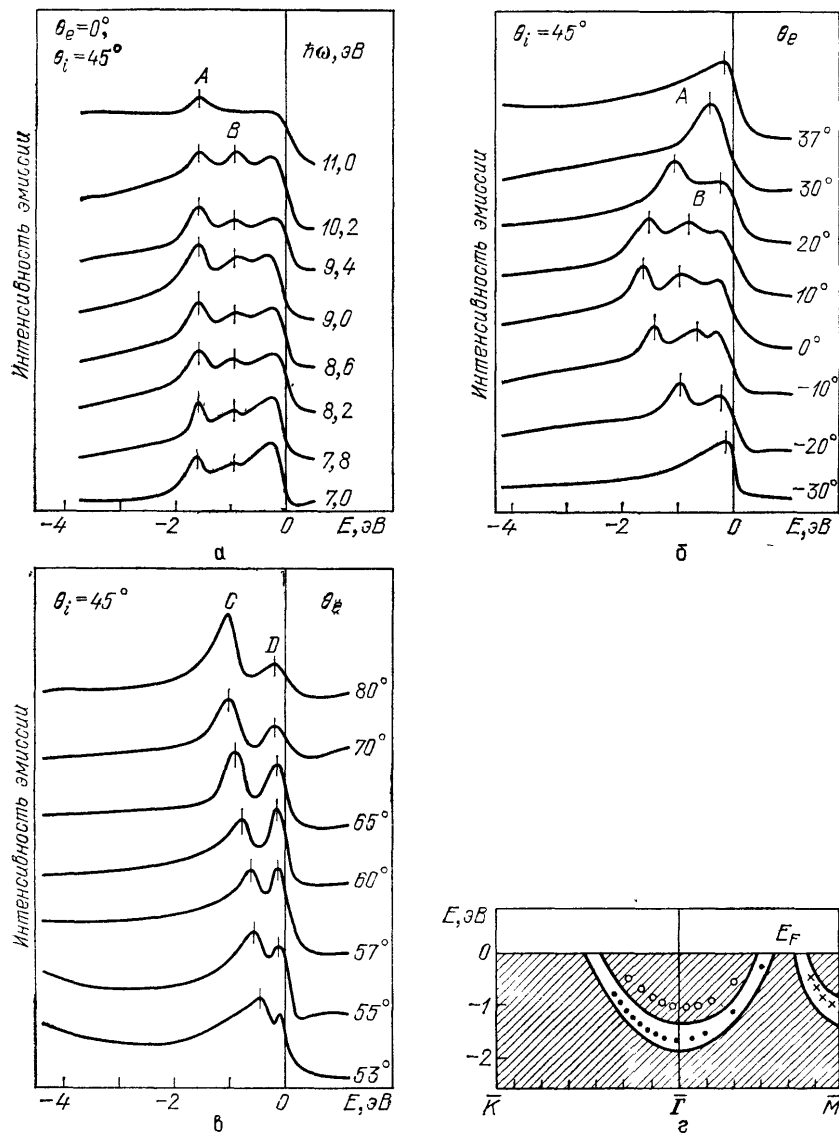


Рис 10. Экспериментальные кривые распределения эмиссии электронов с поверхности (0001) Mg.

а — При постоянной энергии  $\hbar\omega$ . б — При разных полярных углах, изменяющихся в плоскости  $\Gamma AL$  с  $\hbar\omega = 10,2$  эВ. в — При больших полярных углах в плоскости  $\Gamma AL$  с  $\hbar\omega = 10,2$  эВ. г — Дисперсия пика А (точки), В (кружки) и С (крестики); не заштрихованы щели проекции объемной зонной структуры



относительно  $\Gamma A$  и проходят через  $E_F$  соответственно при  $\theta_e = 33^\circ$  и  $25^\circ$  (рис. 10, б). Для больших полярных углов  $53^\circ < \theta_e < 80^\circ$  наблюдаются две другие структуры  $C$  и  $D$  (рис. 10, в). Пик  $C$  с увеличением  $\theta_e$  движется к низким энергиям исходного состояния, пик  $D$  постоянен в пределах 0,1 эВ. Если изобразить энергии исходных состояний пиков  $A$ ,  $B$  и  $C$  как функции вектора  $k_{||}$  (рис. 10, г), то видно, что  $A$  и  $C$  попадают в щели двумерной проекции и распространяются на всем их протяжении. Эмиссия пика  $B$  происходит из области непрерывных состояний вблизи верхнего края щели, пика  $D$  — из подобной же области в точке  $\bar{M}$  вблизи  $E_F$ . В соответствии с признаками поверхностных состояний два фотоэмиссионных пика  $A$  и  $C$  были интерпретированы как эмиссия с поверхностных состояний: первое в точке  $\bar{\Gamma}$  имеет энергию  $-1,7$  эВ относительно  $E_F$ , второе в точке  $\bar{M}$  имеет энергию  $-1,1$  эВ. Пик  $B$  интерпретирован как поверхностная фотоэмиссия с верхней из двух зон  $\Delta_2$ , охватывающих щель, в которой расположен пик  $A$ . Эмиссия  $B$  отражает исходную объемную плотность состояний, что подтверждается стабильностью его начальной энергии при всех значениях  $\hbar\omega$ . Более того, когда энергия исходного состояния пика  $B$  изображается как функция  $E(k_{||})$ , то дисперсия имеет форму, подобную форме края зоны. Возникает вопрос: если пик  $B$  отражает состояния вблизи верхнего края, почему не наблюдается высокая плотность состояний вблизи нижнего края зоны? Одно из возможных объяснений состоит в том, что нижний край зоны слишком сглажен при данных временах жизни электронов. Это критически зависит от перераспределения заряда между нижним краем и поверхностным состоянием, т. е. от того, как много заряда в приповерхностном слое приходится на долю пика  $A$ .

Пик  $D$  обусловлен эмиссией с электронного состояния вблизи точки  $\bar{M}$  двумерной поверхностной зоны Бриллюэна (см. рис. 9). В окрестности этой точки перекрывающиеся третья и четвертая зоны лежат много ниже  $E_F$ , имеют плоские края и образуют область с высокой плотностью занятых состояний. Пик  $D$  может способствовать появлению большого фототока еще и потому, что его позиция находится вблизи прямых переходов.

Таким образом, на поверхности (0001) Mg обнаружены два поверхностных состояния: в точке  $\bar{\Gamma}$  с энергией  $-1,7$  эВ и в точке  $\bar{M}$  с энергией  $-1,1$  эВ. Оба локализованы в узких щелях, что означает слабую чувствительность волновых функций этих состояний к поверхностным потенциалам (табл. II).

Таблица II  
Энергии электронных состояний поверхности (0001) простых металлов со структурой ГПУ

Металл	Точна симметрии	Рассчитанные значения	Экспериментальные значения
Магний	$\bar{\Gamma}$	—	$-1,7^{22}$
	$\bar{M}$	—	$-1,1^{22}$
Бериллий	$\bar{\Gamma}$	—	$-2,8^{44,84}$
	$\bar{M}$	$2; 2,8^{78}$	—
Цинк	$\bar{K}$	$2,8^{78}$	—
	$\bar{\Gamma}$	$-3,2^{79}$	$-3,6^{77}$
	$\bar{M}$	$-8 \div -9^{79}$ $-1,9^{79}$	—

Бериллий среди простых металлов самый «непростой»<sup>44</sup>: связи между плотноупакованными плоскостями Ве почти ковалентны, и в структуре ожи-

даются большие щели. Самая большая щель объемной структуры находится в окрестности точки  $\bar{\Gamma}$ , ее энергия близка  $E_F$  Ве. Интенсивность фотоэмиссионного выхода при облучении нормально к поверхности имеет пик с энергией исходного состояния  $E_1 = -2,8$  эВ (рис. 11), постоянный при изменении энергии фотонов  $\hbar\omega$ . Кроме пика виден только край  $E_F$ , гораздо слабее проявляющийся по сравнению с Mg. Дисперсия этого пика изучалась в плоскости  $\Gamma A L M$  вдоль  $\bar{\Gamma M}$  (см. рис. 9) при изменении выхода фотоэмиссии на разных полярных углах (рис. 11, б): при увеличении угла пик приближается к  $E_F$

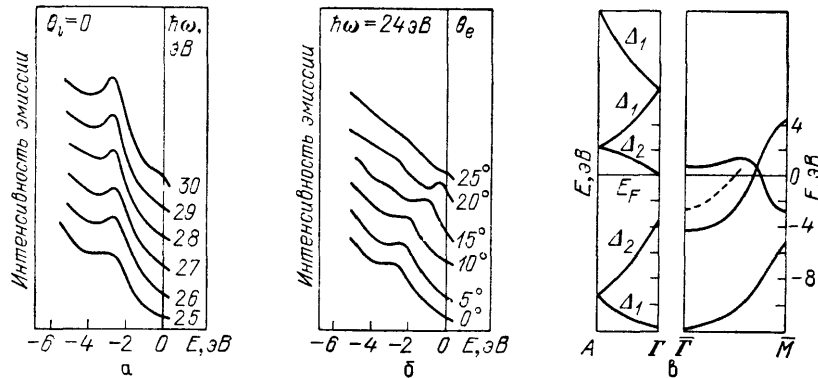


Рис. 11. Экспериментальные кривые распределения электронной эмиссии с поверхности (0001) Ве.

*a* — При постоянной энергии  $\hbar\omega$  *б* — При разных полярных углах. *в* — Электронная структура идеального кристалла Ве в направлении  $\Gamma A$  (слева) и электронная структура поверхности (0001) Ве в направлении  $\bar{\Gamma M}$  (справа). Штриховая линия — дисперсия поверхностного состояния

и пересекает ее при  $\theta_e = 23^\circ$ , становясь все более резким. По экспериментальным данным было найдено, что пик  $-2,8$  эВ попадает в щель двумерной проекции зонной структуры на ДПЗБ, образованную двумя первыми зонами  $\Delta_2$  вдоль линии  $\Gamma A$ ; дисперсия пика почти параллельна нижнему краю зоны. Упомянутые два признака (постоянство энергии пика и расположение его в щели), а также тот факт, что интенсивность его резко падает при загрязнении поверхности, позволяют объяснить пик эмиссией с поверхностного состояния (см. рис. 11).

Симметрия поверхностного состояния сравнима с симметрией волновых функций как  $\Delta_1$ , так и  $\Delta_2$ <sup>44</sup>, и соответственно возможны переходы в зону конечных состояний как  $\Delta_1$ , так и  $\Delta_2$ . Объясняется это тем, что волновая функция поверхностного состояния может быть построена суперпозицией объемных волновых функций при одном и том же  $k_{\parallel}$ , но целым набором значений перпендикулярной составляющей  $k_{\perp}$ : именно существование всех возможных  $k_{\perp}$  в волновой функции объясняет стабильность энергии начального состояния для различных энергий фотонов  $\hbar\omega$ , для данной  $E_i$  переход на поверхностный уровень будет возможен при любом фиксированном  $k_{\parallel}$ .

Прямых переходов при нормальной эмиссии не наблюдалось. Низкая интенсивность у края  $E_F$  также объясняется электронной структурой Ве вдоль  $\Gamma A$ : вблизи  $E_F$  нет состояний, доступных нормальной эмиссии, и все наблюдаемые при  $E_F$  переходы должны быть обусловлены непрямыми процессами возбуждения при рассеянии конечным состоянием.

Таким образом, на поверхности (0001) Ве экспериментально обнаружено поверхностное состояние с энергией  $-2,8$  эВ в точке  $\bar{\Gamma}$  (см. табл. II).

Теоретических расчетов электронных свойств поверхности Mg и Ве, насколько известно из литературы, не проводилось. Проводилось, однако, вычисление электронной структуры поверхности (0001) двух d-металлов со структурой ГПУ Sc и Zn<sup>78,79</sup>, которые исследователи поверхностных свойств от-

восят к простым, металлам, поскольку их d-оболочки расположены много ниже  $E_F$  и считается, что они не сильно влияют на s — p-характер поверхностных состояний<sup>78</sup>. В обеих работах использовался параметризованный метод сильной связи в модели ИК. При расчете поверхностной электронной структуры Sc<sup>78</sup> в объемный потенциал вводились поправки, связанные с наличием поверхности. Однако они мало повлияли на результат, поэтому в работе<sup>79</sup> поправки не учитывались. Параллельно поверхности (0001) располагаются плоскости с гексагональной симметрией атомов, поэтому двумерная зона Бриллюэна, такая же, как для поверхности (111) структуры ГЦК. В шелях проекции (0001) Sc заполненное поверхностное состояние существует только в окрестности точки  $\bar{M}$ , энергия его примерно  $-1$  эВ (рис. 12). Выше  $E_F$  расположены две зоны поверхностных состояний с энергиями вблизи  $\bar{M}$  примерно 3 и 3,5 эВ. Верхняя в точке  $\bar{\Gamma}$  вырождается с непрерывным спектром. Поверхностная структура ниже  $E_F$  развита слабо, поэтому, как и в случае щелочных металлов, экспериментально было бы более интересно исследовать незаполненные зоны выше  $E_F$ , применив соответствующие методы измерения.

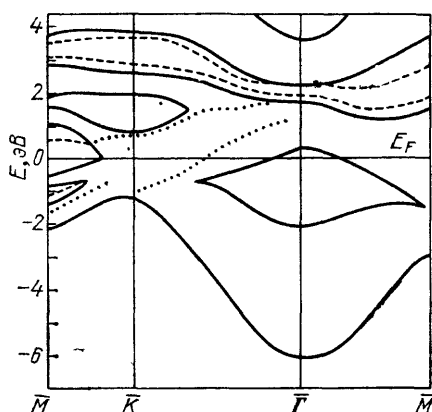


Рис. 12. Электронная структура поверхности (0001) Sc.

Штриховая линия — поверхностные состояния в шелях проекции объемной зонной структуры, пунктирная — поверхностные резонансы

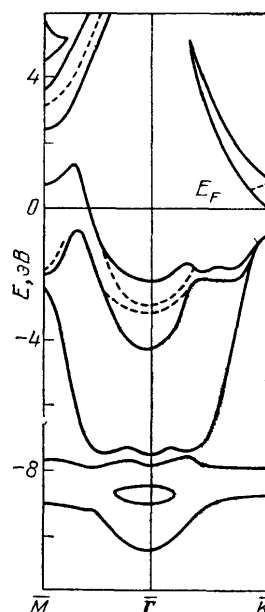


Рис. 13. Рассчитанная зонная структура 23-слойной пленки Zn с поверхностью (0001).

Штриховая линия — поверхностные состояния в шелях проекции объемной зонной структуры

Заполненное, далеко затухающее поверхностное состояние определено на поверхности (0001) Zn в точке  $\bar{\Gamma}$  методом УФСУ, причем показано, что оно имеет s — p-характер<sup>77</sup>. Энергия состояния  $-3,6$  эВ. Проведенный расчет<sup>79</sup> в модели повторяющихся пленок из 23 атомных слоев показал хорошее совпадение с экспериментом (рис. 13), обнаружив поверхностное состояние в точке  $\bar{\Gamma}$  с энергией  $-3,2$  эВ (см. табл. II). Кроме того, в рассчитанной зонной структуре в точке  $\bar{M}$  присутствует состояние с энергией  $-1,9$  эВ, малопротяженное и быстро вырождающееся с объемным спектром. Уровень в  $\bar{\Gamma}$  в первом (поверхностном) слое атомов имеет 25 % плотности своего заряда, волновые функции затухают на седьмом слое. Поверхностный характер состояния исчезает при вырождении его с объемным спектром при удалении от  $\bar{\Gamma}$ , что также согласуется с экспериментом. Все расхождения в рассчитанных и измеренных величинах отнесены на счет приближения, состоящего в расчете поверхности с помощью объемного потенциала и в ограничениях, входящих в объемный расчет.

## 3.3. Щелочноземельные металлы Ca, Sr, Ba

Наиболее полное исследование электронной структуры поверхностей щелочноземельных металлов проведено в работе <sup>52</sup>: методом интегральной рентгеновской спектроскопии обнаружены пики эмиссии электронов из

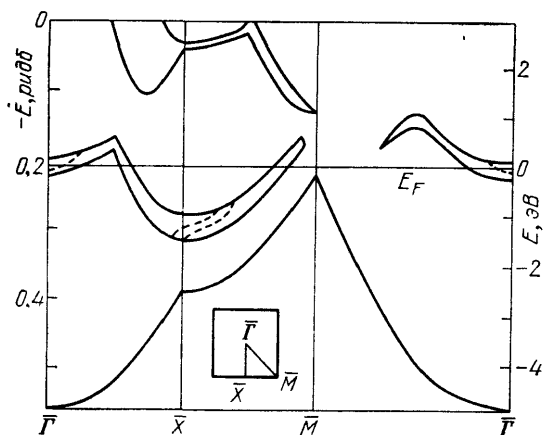


Рис. 14. Электронная структура поверхности (001) Ca.

Штриховая линия — поверхностные состояния в щелях проекции объемной зонной структуры

области преимущественно поверхностного вклада (см. раздел 2) и проведен теоретический самосогласованный расчет методом псевдопотенциала в модели ИК. Подобные же результаты были получены в расчетах <sup>55</sup> тем же методом в модели пленки.

Таблица III

Энергии электронных состояний поверхностей (001) и (111) щелочноземельных металлов и алюминия (экспериментальные данные для поликристаллов щелочноземельных металлов взяты из работы <sup>52</sup>)

Металл	Поверхность	Точка симметрии	Рассчитанные значения	Экспериментальные значения
Кальций	(001)	$\bar{\Gamma}$	-0,1 <sup>55</sup> -0,1, -2,5 <sup>52</sup>	-1,6
		$\bar{X}$	-1,42, -1,28 <sup>55</sup> -1,4 <sup>52</sup>	
	(111)	$\bar{\Gamma}$	-0,9 <sup>55</sup> -0,5, -2,5 <sup>52</sup>	-0,6
		$\bar{K}$	-0,3 <sup>52</sup>	-2,5
Барий	(001)	$\bar{X}$	-0,73, -0,79 -1,06, -0,99	-0,35
		$\bar{\Gamma}$	-0,67, -2,16	-1,8
	(111)	$\bar{M}$	-0,94, -1,51	-0,65
		$\bar{K}$	-1,3, -1,63	-
Алюминий	(001)	$\bar{\Gamma}$	-2,83 <sup>55</sup> -2,97 <sup>47</sup> -2,92 <sup>45</sup>	-2,80 <sup>26</sup> -2,75 <sup>23</sup>
		$\bar{\Gamma}$	-4,68 <sup>44</sup> -4,49 <sup>54</sup>	-4,6 ± 0,04 <sup>74</sup>
			$\bar{K}$	-2,4, -0,58 <sup>48</sup> -2,0, -0,95 <sup>54</sup>
	(111)	$\bar{\Gamma}$	-	-0,5 -1,4 -2,3
		$\bar{\Gamma}$	-	-
		$\bar{K}$	-	-

Щель проекции объемной зонной структуры на поверхность (001) Ca (рис. 14), которая может содержать заполненные поверхностные состояния, распространяется от  $\bar{\Gamma}$  до  $\bar{X}$ , далее, примерно на 7/8 расстояния от  $\bar{X}$  до  $\bar{M}$ , она перекрывается и появляется снова на половине расстояния от  $\bar{M}$  до  $\bar{\Gamma}$ . Параметры щели (Ry): 0,338—0,353 ( $\bar{\Gamma}$ ), 0,241—0,278 ( $\bar{X}$ ). В щель попадают электронные состояния, стабильные относительно изменений геометрических параметров расчета, распространяющиеся на значительное расстояние в ней, энергия их соответствует энергии максимума выхода электронов, полученного

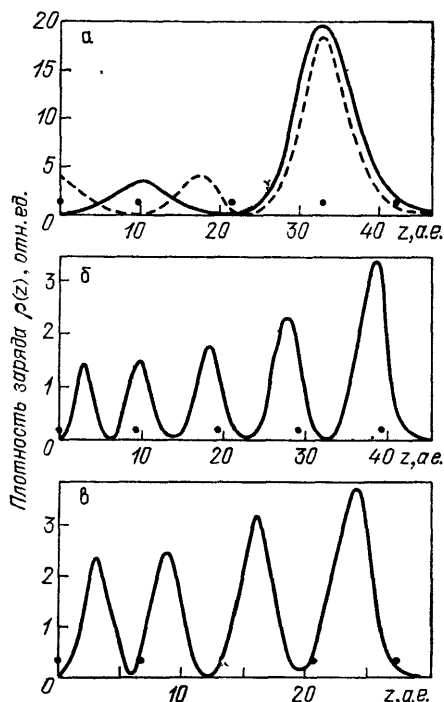


Рис. 15. Плотность заряда поверхностных уровней Ca.

*a* — В точке  $\bar{X}$  поверхности (001). *б* — В точке  $\bar{\Gamma}$  поверхности (001). *в* — В точке  $\bar{\Gamma}$  поверхности (111). Темные кружки — атомы в плоскостях, параллельных поверхности

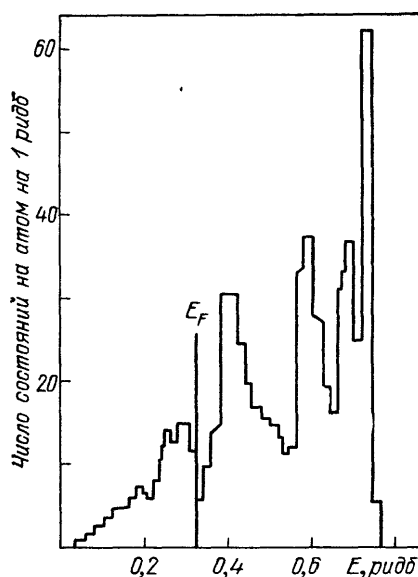


Рис. 16. Зависимость плотности состояний от энергии идеального кристалла Ca

в эксперименте (табл. III). В расчете<sup>52</sup> в точке  $\bar{X}$  получено одно поверхностное состояние, в расчете<sup>55</sup> — два, близкие по энергии: в эксперименте, точность которого составляла  $\pm 0,1$  эВ, они неразличимы. Степень локализации плотности электронного заряда этих состояний вблизи поверхности весьма велика<sup>55</sup>, выше, чем подобная характеристика поверхностных уровней вблизи  $E_F$  (рис. 15, *a*). Объяснить это можно, если учесть, что плотность состояний идеального кристалла Ca не только имеет минимум вблизи  $E_F$  ( $E_F = 0,347$  Ry), как уже отмечалось (см. раздел 2), но и точно такой же минимум (5—6 сост./ат.) в области энергии 0,2—0,25 Ry<sup>80</sup> (рис. 16). Между ними расположен первый максимум плотности состояний, равный 15 сост./ат. Нижняя часть щели проекционной зоны в точке  $\bar{X}$  поверхности (001) совпадает с минимумом плотности состояний в области 0,2—0,25 Ry, и поверхностные состояния, находящиеся в этой части щели на 0,105 и 0,09 Ry (1,42 и 1,28 эВ) ниже  $E_F$ , могут быть выявлены «в чистом виде» без примеси состояний свободного спектра, которая снижает степень локализации поверхностных уровней. Именно этот факт, вероятно, позволил авторам<sup>52</sup> экспериментально ме-

тодом интегральной спектроскопии обнаружить зону поверхностных состояний в области 1,6 эВ ниже  $E_F$ .

В точке  $\bar{\Gamma}$  поверхности (001) Са также имеется поверхностный уровень, локализованный вблизи поверхности слабее (рис. 15, б), несмотря на то, что он также расположен в минимуме плотности состояний объема. Происходит это потому, что на вид плотности его заряда сильно влияют состояния свободного спектра электронов.

Щели проекционной зоны поверхности (111) Са распространяются от  $\bar{\Gamma}$  0,241—0,278 Ry на  $3/4$  расстояния от  $\bar{M}$  до  $\bar{K}$  и от  $\bar{K}$  0,320—0,345 Ry на  $1/8$  расстояния до  $\bar{M}$  и  $\bar{\Gamma}$  (рис. 17). В<sup>52</sup> получено, что эта вторая небольшая

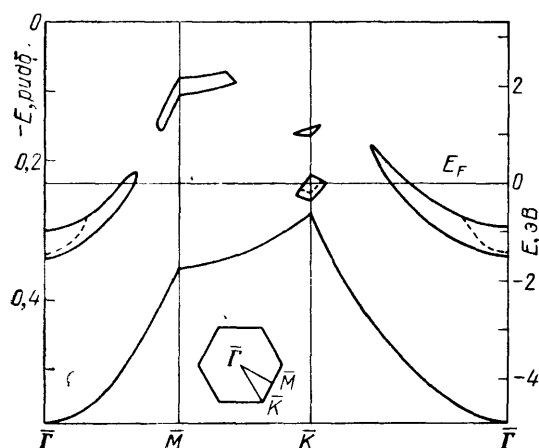


Рис. 17. Электронная структура поверхности (111) Са.

Штриховая линия — поверхностные состояния в щелях проекции объемной зонной структуры

щель своей большей частью лежит выше  $E_F$  и попавший в нее поверхностный уровень не заполнен. В<sup>55</sup> — большая часть щели ниже  $E_F$  и соответствующий уровень заполнен (см. табл. III). Щель проекции в точке  $\bar{\Gamma}$  поверхности (111) имеет такое же расположение относительно оси энергий, как щель проекции (001) в точке  $\bar{X}$ , т. е. нижняя половина обеих щелей попадает в один и тот же минимум плотности состояний идеального кристалла 0,2—0,25 Ry. Однако состояния в точке  $\bar{X}$  находятся в нижней половине щели, а в точке  $\bar{\Gamma}$  (111) — в верхней и в минимум не попадают. Этим можно объяснить различный вид плотности заряда поверхностных уровней: состояния в  $\bar{\Gamma}$  (111) локализованы у поверхности слабее, чем в  $\bar{X}$  (001) (см. рис. 15, в), амплитуда осцилляций плотности его заряда у поверхности возрастает на треть, в то время как в  $\bar{X}$  — почти в пять раз. Причем максимальное значение амплитуды в  $\bar{\Gamma}$  (001) в шесть раз меньше, чем в  $\bar{X}$  (001).

Таким образом, из изложенного ясно, насколько сильно влияет на вид плотности заряда поверхностных уровней и степень их локализации расположение щелей и самих уровней в них относительно минимумов и максимумов плотности состояний идеального кристалла, а также величина этих максимумов.

Экспериментальное исследование фотоэлектрических свойств поверхности Са проводилось в работах<sup>82,83</sup> тем же методом, который использовался в<sup>61</sup> при измерении свойств поверхности Na, т. е. измерялся фотоэлектрический выход электронов, работа выхода, и по отклонению ее поведения от рассчитанного теоретически делали вывод о влиянии на работу выхода поверхностных состояний. Работа выхода пленки Са, напыленной на кварц, равна  $2,87 \pm 0,06$  эВ и постоянна при уменьшении толщины пленки до 10 мкм. При меньших толщинах работа выхода имеет два минимума (при 2,5 и 5,5 мкм) и максимум между ними, равный  $3,72 \pm 0,06$  эВ; при дальнейшем умень-

шении толщины она увеличивается. Максимум связывается с наличием поверхностного состояния, расположенного, по расчету авторов, на 0,85 эВ ниже  $E_F$ . Такой подход опять основан на неверном предположении о влиянии поверхностных состояний на работу выхода в металлах. Кроме того, неясно, почему поверхностное состояние начинает влиять на фотоэлектрические свойства при толщине пленки, меньшей именно 10 мкм. Расчет поверхностных свойств в любой модели показывает, что 50 Å достаточно для того, чтобы в центре пленки сформировалась структура идеального кристалла — при дальнейшем утолщении относительная величина приповерхностной области, где было бы заметно влияние поверхностных состояний, уменьшается, и при измерении любой интегральной характеристики (без выделения чисто поверхностного вклада в эмиссию электронов), в частности работы выхода, будут получены не поверхностные, а объемные свойства.

Была предпринята попытка рассчитать поверхностную электронную структуру Ва методом псевдопотенциала. Полученные энергии поверхностных состояний, расположенных в широких щелях проекций, значительно отличаются от экспериментальных значений (см. табл. III), что объясняется некорректностью расчета электронной структуры тяжелых металлов методом псевдопотенциала без релятивистских поправок.

Теоретических исследований поверхностей Sr, насколько известно из литературы, не проводилось.

### 3.4. А л ю м и н и й

Это наиболее широко теоретически и экспериментально исследованный металл. Первый расчет электронной структуры поверхностей (001), (111) и (011) Al был проведен в работах Карузерса и др.<sup>53</sup> несамосогласованно методом псевдопотенциала в модели пленки. Первым самосогласованным расчетом поверхности (111) Al был расчет Целиковского и др.<sup>54</sup> методом псевдопотенциала в модели ИК. В 1978 г. были опубликованы результаты экспериментальных исследований поверхностей Al, в которых, пожалуй, впервые был применен метод УФСУ<sup>24,26</sup>. После этого Al стал «тестовым» металлом для проверки различных методов расчета электронной структуры поверхности: Кракауэр и др. применили несамосогласованный метод ЛППВ для исследования поверхности (001)<sup>47</sup>; в работе<sup>38</sup> энергии состояний поверхности (001) вычислялись методом матрицы рассеяния (последовательным методом ККР с учетом многократного рассеяния), использующимся преимущественно в методе ДЭНЭ (см. раздел 2); поверхность (111) исследовалась самосогласованным методом ЛППВ<sup>48</sup>, самосогласованным методом ЛКГО<sup>44,45</sup>. Результаты этих расчетов неоднозначны: неодинаковы не только значения энергии электронных состояний, попавших в щели, но различается и их количество — от пяти (заполненных) состояний в точке  $\bar{K}$  и двух в  $\bar{\Gamma}$  поверхности (111)<sup>44</sup> до полного отсутствия поверхностных состояний (названы только резонансы) на этой поверхности<sup>55</sup>. Различие это связано с тем, что проекции объемной зонной структуры на поверхность (111) Al имеют очень узкие щели (рис. 18). В работе<sup>55</sup> отмечено, что расположение электронных уровней пленки относительно щелей проекции существенно зависит от количества атомных слоев пленки: при изменении их числа в щель попадают разные уровни электронов. Плотность их заряда при этом имеет резонансный вид, поэтому они были отнесены к поверхностным резонансам. В работе Целиковского и др.<sup>54</sup> число слоев пленки не варьировалось, энергии электронных уровней сравнивались с энергиями щелей, взятых из расчетов других авторов, и не рассматривалась дисперсия уровней относительно щели. Тем не менее в расчете обнаружены два попавших в щель состояния в точке  $\bar{K}$  и одно в  $\bar{\Gamma}$  (111) (см. табл. III). Очень большое число поверхностных состояний получается при расчете методом ЛКГО<sup>44</sup>, но это не соответствует эксперименту.

Ханссон и др.<sup>24</sup> экспериментально получили пик фотоэмиссии электронов из области щели в точке  $\bar{M}$  (при энергии  $\hbar\omega = 10,2$  эВ и  $\theta_i = 45^\circ$ ) и интерпретировали его как поверхностный резонанс. В работе<sup>25</sup> эта интерпретация названа неверной на том основании, что как для поверхностного состояния,

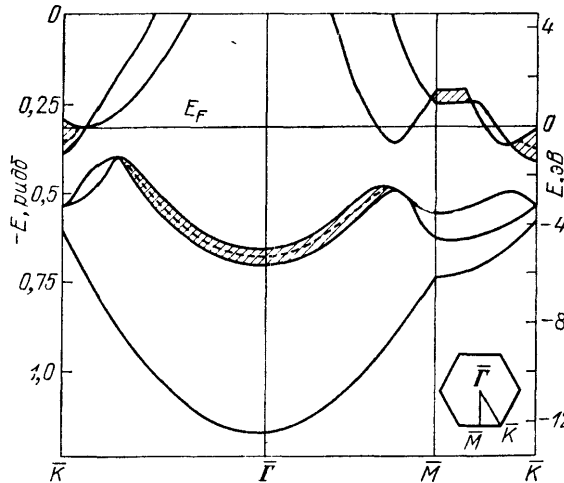


Рис. 18. Электронная структура поверхности (111) Al.

Заштрихованы щели проекции объемной зонной структуры. Штриховая линия — поверхностные состояния в щелях проекции объемной зонной структуры

так и для поверхностного резонанса нет квантового числа  $k_\perp$ , поэтому они должны существовать в спектре в виде неподвижной структуры, когда направление падения света и испускания электронов меняется так, что  $\bar{k}_\parallel$  остается неизменным (см. раздел 2). Для наблюдаемого пика эмиссии это условие не выполняется. Кроме того, зона поверхностного резонанса должна

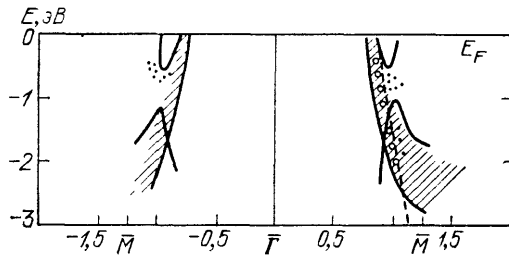


Рис. 19. Экспериментальная дисперсия поверхностного состояния на поверхности (111) Al в точке  $\bar{M}$  в зеркальной плоскости (110).

Точки — работа<sup>25</sup>, энергия  $\hbar\omega = 11,7$  эВ,  $45^\circ < \theta_i < 52,5^\circ$ ; светлые кружки<sup>24</sup>,  $\hbar\omega = 10,2$  эВ,  $\theta_i = 45^\circ$ . Штриховая линия — вычисленная дисперсия прямых переходов. Заштрихованы проекции щели на направление  $\bar{GM}$  двумерной поверхностной зоны Бриллюэна

обладать инверсионной симметрией относительно  $\bar{\Gamma}$  в двумерной зоне Бриллюэна (рис. 19), но дисперсия, полученная по обе стороны от нормали к поверхности, не имеет такой симметрии. Авторы утверждают, что данный пик эмиссии можно с большей точностью описать дисперсией, вычисленной в предположении простых оптических переходов в объеме, включая векторы обратной решетки  $\mathbf{G}_{002}$  и  $\mathbf{G}_{220}$  с занятых начальных состояний в конечное состояние свободного спектра с векторами  $\mathbf{k} + \mathbf{G}_{111}$ . Таким образом, в точке  $\bar{M}$  отсутствуют зоны поверхностных состояний и резонансов. При больших углах,  $45^\circ < \theta_i < 52,5^\circ$ , вблизи  $E_F$  обнаружен слабо диспергирующий пик электронной эмиссии, который не может быть объяснен  $\mathbf{k}$ -сохраняющими объемными переходами. Энергия пика  $\sim 0,4 - 0,7$  эВ ниже  $E_F$ <sup>25</sup> и его  $\bar{k}_\parallel \approx 0,75 \bar{\Gamma} - \bar{M}$  близки к значениям  $-1,05$  эВ и  $0,75$  эВ, полученным в расчете Ванга и др.<sup>48</sup>, т. е. в<sup>25</sup> сделан вывод о том, что на  $3/4$  расстояния от точки  $\bar{\Gamma}$  до точки  $\bar{M}$  локализуется зона поверхностных состояний. Однако тщательная классификация фотоэмиссионных пиков, полученных с поверхности (111) Al, проведенная в работе<sup>21</sup>, привела к выводу о том, что данная зона поверхностных состояний — не что иное, как эмиссия с края относительной щели



проекция объемной зонной структуры на ДПЗБ. С другой стороны, в этой работе получен пик, удовлетворяющий всем признакам фотоэмиссии с поверхностного состояния (см. раздел 1), расположенный в точке  $\bar{K}$  на 0,5—1,0 эВ ниже  $E_F$ . Исследование методом УФСУ с высоким разрешением подтвердило

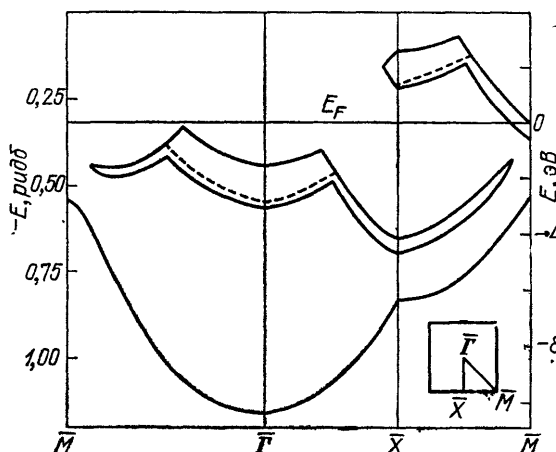


Рис. 20. Электронная структура поверхности (001) Al.  
Штриховая линия — поверхностные состояния в щелях проекции объемной зонной структуры

наличие этого состояния<sup>74</sup>, была уточнена его энергия (−0,7 эВ, что соответствует рассчитанной в работах<sup>48,54</sup>) и показано, что оно довольно сильно локализовано. В точке  $\bar{\Gamma}$  в этой же работе экспериментально в очень узком интервале энергий было обнаружено медленно затухающее в прямом пространстве поверхностное состояние с энергией −4,6 эВ (что близко к расчетным данным<sup>44,54</sup>), причем отмечается, что оно очень близко к резонансу.

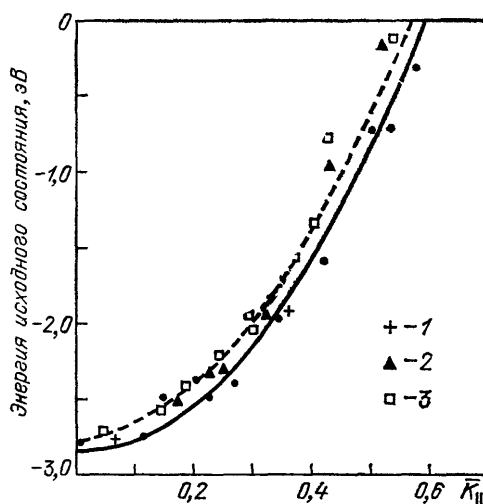


Рис. 21. Экспериментальная дисперсия состояния на поверхности (001) Al.  
1 — работа<sup>22</sup>, направление  $\bar{\Gamma}\bar{X}$ ; 2 —<sup>24</sup>, направление  $\bar{\Gamma}\bar{X}$ ; 3 —<sup>24</sup>, направление  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ ;  
Штриховая кривая — вычисленная дисперсия свободных электронов

Тем не менее авторы отнесли его к поверхностному состоянию и показали, что большая ширина пика является следствием слабого отщепления данного состояния поверхности (111) кристаллическим потенциалом, что приводит к сильному взаимодействию его с состояниями континуума. Таким образом, согласие теории и эксперимента относительно поверхности (111) Al достигнуто в следующем: в точке  $\bar{\Gamma}$  существует поверхностное состояние с энергией −4,6 эВ, в точке  $\bar{K}$  — с энергией −0,7 эВ.

Что касается поверхности (001), то здесь теория и эксперимент дают одинаковый результат: в широкой щели (шириной 0,1 Ry), распространяю-

щейся примерно на  $1/2$  расстояния от  $\bar{\Gamma}$  до  $\bar{M}$  и от  $\bar{\Gamma}$  до  $\bar{X}$ , расположено поверхностное состояние, имеющее в точке  $\bar{\Gamma}$  энергию  $-2,75$  эВ<sup>23</sup> (по данным другой работы  $-2,8$  эВ<sup>45</sup>) (рис. 20). Экспериментальная дисперсия его приведена на рис. 21. В теоретических расчетах получаются близкие значения энергии (см. табл. III). При перекрытии щели это поверхностное состояние переходит в поверхностный резонанс.

### 3.5. С в и н е ц

Насколько известно из литературы, исследовалась только поверхность (111) этого металла. В работе<sup>85</sup> методом УФСУ обнаружено, что при нормальной эмиссии из области s—p-щели отсутствуют пики поверхностных состояний, по крайней мере в области энергий  $18 < \hbar\omega < 55$  эВ. Поскольку расчеты электронной структуры этой поверхности пока не проводились, такое отсутствие поверхностных состояний никак не объясняется.

## 4. РАБОТА ВЫХОДА И ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ

*Работа выхода* — минимальная энергия, необходимая для перехода электрона с уровня Ферми в вакуум. Работа выхода определяется двумя вкладками: объемным, который равен энергии Ферми, отсчитанной от вакуумного нуля для идеального кристалла, и поверхностным (дипольным барьером), возникающим из-за перераспределения плотности заряда электронов на поверхности; в расчетах эти вклады, как правило, не разделяются. Работа выхода слабо меняется при переходе от металла к металлу<sup>6</sup>, но довольно чувствительна к перераспределению электронной плотности у поверхности, что объясняет ее зависимость от кристаллографической ориентации поверхности.

В модели полубесконечного кристалла работа выхода вычисляется как разность между самосогласованным потенциалом на бесконечности и энергией Ферми. В моделях пленки и ИК, имеющими дело с пакетами атомных плоскостей, работа выхода кристаллических поверхностей определяется энергией верхнего заполненного электронного состояния, отсчитанной от вакуумного нуля.

При сравнении результатов расчета работы выхода кристаллических поверхностей разными методами в разных моделях обнаруживается, что хуже совпадающие с экспериментом значения получаются при использовании самосогласования. Видимо, объяснить это можно плохой сходимостью длинноволновых компонент кристаллического потенциала (табл. IV). Имеются некоторые расхождения в тенденции анизотропии работы выхода, вычисленной в модели «желе» и методом псевдопотенциала. В соответствии с простым правилом Р. Смолуховского работа выхода должна возрастать при уменьшении плотности упаковки ионов на поверхности. Авторы<sup>89</sup>, проведя самосогласованный расчет в модели «желе» с учетом поправок на возмущающее действие решетки и на изменение самосогласованного поля, получили работу выхода (в эВ) для поверхностей (001) и (111): 2,84 и 2,76 (натрий) и 4,25 и 4,27 (алюминий). При исследовании анизотропии работы выхода в модели псевдоатома<sup>90</sup> также получаются значения, согласующиеся с правилом Смолуховского: 2,72 и 2,44 (натрий) и 4,05 и 4,57 (алюминий) для поверхностей (001) и (111) соответственно. Рассчитанные методом псевдопотенциала значения работы выхода кристаллических поверхностей, а также в ряде работ в модели «желе»<sup>7,91</sup> подчиняются этому правилу только в случае ОЦК металлов, а в случае ГЦК наблюдается обратная тенденция. Причем в двух экспериментальных исследованиях монокристаллических поверхностей алюминия получена как прямая, так и обратная тенденции анизотропии<sup>87,88</sup>. Отсутствие

Таблица IV

Значения работы выхода (эВ) для поверхностей (001) и (111) ряда простых металлов.  
Значения в третьей колонке взяты из работы<sup>37</sup>

Металл	Поверхность	Рассчитанные значения		Эксперимент (фотоэмиссия)	
				поликристаллы	монокристалл
Натрий	(001)	2,8	2,71 <sup>49</sup>	2,7 <sup>7</sup>	—
	(111)	2,6	—		—
Литий	(001)	3,6	3,71 <sup>51</sup>	2,32; 3,1 <sup>7</sup>	—
	(111)	3,58	—		—
Калий	(001)	2,5	—	—	—
	(111)	2,47	—	—	—
Кальций	(001)	3,2	2,9 <sup>52</sup>	2,87 <sup>52</sup>	—
	(111)	2,3	3,4 <sup>52</sup>		—
Барий	(001)	3,37	—	2,7 <sup>86</sup>	—
	(111)	3,13	—		—
Алюминий	(001)	4,42	4,49 <sup>43</sup>	4,19 <sup>7</sup>	4,20±0,03 <sup>87</sup>
	(111)	4,36	5,2 <sup>54</sup> , 4,27 <sup>44</sup> , 4,73 <sup>48</sup>		4,41±0,03 <sup>88</sup>
Свинец	(111)	—	—	—	4,26±0,03 <sup>87</sup>
	(111)	—	—	—	4,24±0,02 <sup>88</sup>
					3,8 <sup>85</sup>

экспериментальных данных по измерению работы выхода монокристаллических поверхностей других металлов не позволяет сделать, точных выводов относительно верности как правила Смолуховского, так и теоретических вычислений.

Необходимо отметить некоторые расхождения с экспериментом, возникающие при исследовании зависимости вычисленной работы выхода от толщины пленки или размера кристаллических частиц. Во-первых, уменьшение числа атомных слоев, составляющих пленку (в модели пленки или ИК) возможно до толщины примерно 40–50 а. е.<sup>55</sup>. При меньшей толщине уже нельзя пренебрегать взаимным влиянием поверхностей, приводящим к интерференционным эффектам, смещающим электронные уровни в сторону больших энергий, к увеличению плотности электронов в центре пленки и соответственно к уменьшению работы выхода. Несколько больший минимальный размер кристаллической частицы 100–120 а. е., до которого работа выхода не зависит от ее величины, получен в<sup>124</sup>. Экспериментальные исследования зависимости работы выхода от размеров частиц показывают, что постоянное ее значение, равное работе выхода «бесконечного» кристалла, сохраняется при уменьшении частицы до 0,5–2,5 мкм<sup>125</sup>, т. е. на порядок больше. Во-вторых, при дальнейшем уменьшении размера в эксперименте работа выхода растет и в пределе стремится к значению потенциала ионизации. В расчете же, как уже говорилось, она резко уменьшается. Расхождение это является следствием принятых моделей расчета. В них не только невозможно перейти от работы выхода бесконечного кристалла к потенциалу ионизации, но и не учитываются изменения, происходящие в приповерхностной области, относительная величина которой возрастает при уменьшении числа слоев (релаксация, реконструкция поверхности). Это занижает размер частицы, сохраняющей объемные свойства.

*Поверхностная энергия  $\sigma$*  может быть рассчитана как работа, затраченная на образование единицы площади новой поверхности при расщеплении пленки на две половины вдоль плоскости, параллельной поверхности. Эта работа определяется изменением энергии электрон-ионной системы кристалла при раскалывании пленки. Таким образом,  $\sigma$  включает два вклада: ионный  $\sigma_1$  и электронный  $\sigma_2$ . Первый обусловлен изменением электростатической энергии взаимодействия ионов решетки между собой — энергии Маделунга —

при образовании границы раздела металл — вакуум. Электростатический вклад рассчитывался в работах<sup>7,91,92</sup>:

$$\sigma_1 = \alpha z_0 \rho_{01} \quad (4.1)$$

где  $z_0$  — валентность,  $\alpha$  — коэффициент, зависящий от геометрии поверхности.

Второй вклад представляет собой изменение энергии электронной подсистемы при возникновении поверхности. В модели пленки он равен

$$\sigma_2 = \frac{\gamma}{2H} \left( \sum_i^{2p} \varepsilon_i - 2 \sum_i^p \varepsilon_i \right), \quad (4.2)$$

где  $H$  — площадь элементарной ячейки на проекции структуры на плоскость поверхности,  $p = Nz_0$ ,  $N$  — число атомных слоев в пленке,  $\gamma$  — коэффициент, определяемый количеством представительных точек при суммировании по ДПЗБ,  $\varepsilon_i$  — одноэлектронные собственные значения, определенные из решения системы (4.1). Удвоенная сумма одноэлектронных энергий пленки с числом слоев  $N$  в (4.2) больше аналогичной суммы вдвое более толстой пленки, так как в первой учтены две «лишние» поверхности. Поправки на двойной учет электрон-электронного взаимодействия в каждом слагаемом компенсируются.

Измерение поверхностной энергии твердых веществ — сложная проблема. Во-первых, потому, что на поверхности всегда присутствуют поверхностно-активные включения, понижающие значение  $\sigma$ . Во-вторых, трудно выделить собственно поверхностный вклад в энергию твердого тела. Наиболее распространенным методом измерения энергии поверхности твердого тела является метод нулевой ползучести<sup>93</sup>. При температуре, близкой к температуре рекристаллизации, тонкие листочки или проволоочки металлов сжимаются под действием силы поверхностного натяжения. Можно найти нагрузку, которая сбалансирует это действие и остановит деформацию, и, следовательно, измерить поверхностную энергию. Однако Дж. Биркеман<sup>94</sup> отмечает ряд неверных положений теории этого метода, в частности тот факт, что уравнение, лежащее в ее основе, неустойчиво. Кроме того, этот метод применим только к пластичным металлам с высокой температурой плавления. Точность метода 200 — 400 эрг/см<sup>2</sup>.

Для сравнения с экспериментом в табл. V приведены значения  $\sigma$  при абсолютном нуле, полученные по данным о поверхностном натяжении расплава металла при температуре плавления<sup>95</sup>. Сравнить с этими данными результаты расчета  $\sigma$  для определенных кристаллографических поверхностей можно лишь приблизительно, однако допускается, что наиболее плотно упакованные поверхности металла можно аппроксимировать поверхностью жидкости при абсолютном нуле температуры<sup>7,97</sup>. В табл. V приведены также результаты расчета<sup>96</sup> методом псевдопотенциала в модели пленки поверхностей (001) и (111) ряда простых металлов. Данные для  $\sigma_1$  были взяты из работы<sup>7</sup>. Точность расчета составляла 100 эрг/см<sup>2</sup>.

В работе<sup>96</sup> исследовалась зависимость поверхностной энергии от толщины пленки. При уменьшении толщины примерно до 40—50 а. е.  $\sigma$  остается постоянной до тех пор, пока можно пренебречь взаимодействием граней пленки. Интерференционные эффекты приводят к сильному увеличению кинетической энергии электронов, причем так, что разность в (4.2) возрастает. Поверхностная энергия четырехслойной пленки алюминия, например, в три раза больше, чем восьмислойной. Этот вывод качественно согласуется с расчетом<sup>98</sup>, проделанным в модели «желе».

Полученные в<sup>96</sup> значения поверхностной энергии соответствуют экспериментальным данным (табл. V), тенденция анизотропии такая же, как в расчетах в модели «желе»<sup>7,12,16</sup>, исключая Ва, что объясняется некорректностью расчета его свойств методом псевдопотенциала с локальным потенциалом

Таблица V

Значения поверхностной энергии  $\sigma$ ,  
эрг/см<sup>2</sup> для поверхностей (001)  
и (111) ряда простых металлов

Металл	Поверхность	Расчетные значения <sup>96</sup>	Экспериментальные значения <sup>95</sup>
Натрий	(001)	216	234
	(111)	250	
Литий	(001)	397	472
	(111)	435	
Калий	(001)	132	129
	(111)	180	
Кальций	(001)	569	425
	(111)	544	
Барий	(001)	682	326
	(111)	348	
Алюминий	(001)	1176	1020
	(111)	1083	
Алюминий*)	(111)	906	

\*) Расчет с учетом релаксации поверхности.

Анималу — Хейне — Абаренкова. Недостаток расчета <sup>96</sup> состоит в занижении почти в два раза вклада  $\sigma_1$  поверхности (111) ОЦК структуры. В работе <sup>99</sup> были уточнены константы Маделунга и найдено, что для этой поверхности она примерно в два раза больше, чем в <sup>7</sup>. Определение же электронного вклада  $\sigma_2$  не через плотность электронов, найденную с помощью вариационной процедуры, как это делается в модели «желе», а путем суммирования одночастичных энергий в некотором смысле точнее, поскольку величина  $\sigma$  более чувствительна к форме плотности заряда вблизи поверхности, чем к собственным значениям. В модели «желе», как уже отмечалось, неверно оценивается вклад кинетической энергии и переоцениваются корреляционные эффекты. Кроме того, в <sup>96</sup> использовался метод псевдопотенциала без ограничений, присутствующих в модели «желе» и не применялась теория возмущений, неприменимая вблизи границы раздела металл — вакуум.

## 5. РЕЛАКСАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ

В последнее время при исследовании свойств поверхностей металлов все большее внимание уделяется изучению геометрии расположения ионов вблизи поверхностного слоя, которая может значительно отличаться от объемной и изменять физические свойства поверхности. Как уже упоминалось, для экспериментального исследования релаксации поверхностей применяются в основном метод ДЭНЭ (см. раздел 2), а также методы ионного рассеяния <sup>100,101</sup> и тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей поверхностью <sup>23,102</sup>. В подавляющем большинстве случаев (как для простых, так и для переходных металлов) наблюдается уменьшение последнего межплоскостного расстояния  $\Delta_{12}$  по сравнению с объемным <sup>103-107</sup> для ОЦК и ГЦК структур (табл. VI), величина уменьшения зависит от ориентации поверхности. Увеличение  $\Delta_{12}$  наблюдалось в ряде экспериментов на поверхности (111) Al<sup>24,108</sup>, хотя полной ясности относительно этой поверхности нет, поскольку на ней обнаруживается также и уменьшение  $\Delta_{12}$  <sup>23,115</sup>, а также на поверхности (011) Al.

Задача теоретического расчета релаксации поверхности сталкивается с необходимостью самосогласованного определения минимума энергии

Таблица VI

Величины релаксации поверхностей простых металлов ( $i, j$  — номера атомных слоев, считая от поверхности) в процентах по отношению к объемному межплоскостному расстоянию. Знак минус — уменьшение, плюс — увеличение  $\Delta_{ij}$

Металл	Поверхность	$\Delta_{ij}$	Рассчитанные значения		Экспериментальные значения
			работа <sup>114</sup>	другие работы	
Na (ОЦК)	(001)	$\Delta_{12}$	-2,7	-2 <sup>115</sup>	—
		$\Delta_{23}$	0,7	—	—
	(011)	$\Delta_{12}$	-0,2	0 <sup>115</sup>	0 <sup>121</sup>
		$\Delta_{23}$	0,1	—	—
	(111)	$\Delta_{12}$	-8	—	—
		$\Delta_{23}$	-29	—	—
Li (ОЦК)	(001)	$\Delta_{34}$	23	—	—
		$\Delta_{12}$	—	15,5 <sup>99</sup> , -20 <sup>116</sup> , -16,3 <sup>110</sup>	—
		$\Delta_{12}$	0	—	0 <sup>108</sup> , 5 <sup>24</sup>
Al (ГЦК)	(011)	$\Delta_{23}$	0	—	—
		$\Delta_{12}$	-14	-1,4 <sup>99</sup> , 2 <sup>122</sup>	-5 ÷ -10 <sup>109</sup> , -10 ÷ -15 <sup>24</sup> , -10 <sup>35</sup> , -2,4 <sup>123</sup>
		$\Delta_{23}$	-10	—	-6,1 <sup>123</sup> , -8,6 <sup>104</sup>
	(111)	$\Delta_{34}$	4	—	+5,0 <sup>104</sup>
		$\Delta_{12}$	1,6	1,2 <sup>99</sup> , 0 <sup>122</sup>	-1,6 <sup>104</sup>
		$\Delta_{23}$	0,1	—	2 <sup>38</sup> , -3 <sup>37</sup> , -8 <sup>39</sup> , ±5 <sup>35</sup>
Mg (ГПУ)	(0001)	$\Delta_{34}$	0	—	—
		$\Delta_{12}$	—	—	—11 <sup>108</sup>
		$\Delta_{12}$	—	—	—

системы взаимодействующих ионов и электронов. Для реального металла с кристаллическим потенциалом задача усложняется как из-за плохой сходимости длинноволновых компонент потенциала, так и из-за слишком большого объема вычислений. С другой стороны, попытки рассчитать методами статистики решетки с парным эмпирическим потенциалом, взятых из расчетов объемных свойств, привели к противоречащим эксперименту результатам — увеличению  $\Delta_{12}$  <sup>110</sup>. Объясняется это тем, что в обычном потенциале межатомного взаимодействия не учитывается перестройка распределения электронов проводимости у поверхности, приводящая к возникновению сил, стремящихся вызвать уменьшение  $\Delta_{12}$ . Было показано также <sup>111</sup>, что все межатомные потенциалы классического типа — Морса, Леннард-Джонса и другие — в общем случае дают, по самой своей природе, увеличение межплоскостного расстояния у поверхности, что вполне понятно физически, поскольку минимум этих потенциалов расположен так, что сила, которая действует на ион со стороны вторых и третьих соседей, — притягивающая. При образовании поверхности ион в последнем слое остается под действием только притягивающей силы, действующей по нормали к поверхности в сторону кристалла. «Уравновесить» ион можно только допустив его смещение вне кристалла. Исправить недостатки модели парных потенциалов можно введением многочастичного взаимодействия: показано <sup>112</sup>, что уже при учете трехчастичного взаимодействия ионов получаются значения  $\Delta_{12}$  и зависимость релаксации от плотности упаковки ионов на поверхности, соответствующие эксперименту.

К настоящему времени наибольшее количество результатов теоретических вычислений релаксации получено минимизацией поверхностной энергии  $\sigma$  по параметру релаксации <sup>99,100</sup> и минимизацией сил, действующих на ионы в приповерхностном слое <sup>89,113-116</sup>. Решеточный вклад в  $\sigma$  (энергия Маделунга) вычисляется по формуле (4.1), электронный вклад

$$\sigma_2 = \frac{1}{2H} (2E[\rho_s(\mathbf{r})] - E[\rho_b(\mathbf{r})]) \quad (5.1)$$

рассчитывается методом функционала плотности, где  $E[\rho(\mathbf{r})]$  — функционал полной энергии системы электронов и ионов: бесконечного пространства (индекс  $b$ ) и полубесконечного пространства (индекс  $s$ ),  $H$  — площадь поверхности. Плотность заряда  $\rho_s(\mathbf{r})$  либо вычисляется самосогласованно в модели «желе», либо задается параметрически в виде модельного профиля. Отметим наиболее серьезные трудности, возникающие при таком методе расчета<sup>99</sup>. Во-первых, градиентные разложения кинетической энергии требуют возможно более простых выражений для профиля электронной плотности, что существенно ограничивает точность результатов; кроме того, существуют неопределенности, касающиеся сходимости разложения. Во-вторых, с точки зрения обмена и корреляции не ясно, что предпочтительнее — приближение локальной плотности, градиентное разложение или динамическое вычисление корреляционных вкладов (вкладов поверхностных плазмонов).

Приближения, применяемые в расчетах, различаются в основном по количеству учитываемых вкладов в энергию взаимодействия электрон-ионной системы. Наиболее полное рассмотрение проведено в работе<sup>104</sup>, в которой учтены пять составляющих полной энергии: 1) собственная энергия системы с потенциалом «желе»; 2) энергия Маделунга, найденная методом суммирования по плоскостям (метод подробно описан в<sup>92</sup>); 2) энергия дипольного слоя — она возникает, когда образуется поверхность и взаимодействие точечных ионов с однородной плотностью электронов заменяется их взаимодействием с плотностью «желе» (имеющей характерные осцилляции Фриделя); 4) вклад Хартри (с заменой точечных ионов на псевдопотенциал) — разность между энергией взаимодействия плотности электронов «желе» с точечными ионами и модельным псевдопотенциалом конечного радиуса действия; 5) энергия зонной структуры — следствие учета взаимодействия электронной плотности данного иона с псевдопотенциалами других ионов. Вклады 3) и 4) — поправки первого порядка, вклад 5) — второго. Для определения равновесной конфигурации ионов поверхностная энергия минимизируется по параметру релаксации, каждый вклад в энергию при этом стремится к нулю. Чтобы проверить, насколько большую роль играет каждый вклад, расчет проводился для плотностей заряда разного вида: 1) обрезанная ступенька на поверхности (включаются первый и второй вклады энергии); 2) плотность модели «желе» (первый, второй и третий); 3) точечные ионы заменялись псевдопотенциалом (добавлялся четвертый вклад энергии) и 4) учитывались поправки во втором порядке. В первом случае получена большая отрицательная релаксация (уменьшение  $\Delta_{12}$ ) поверхностей простых металлов с низкими индексами как для ГЦК, так и ОЦК структуры. Включение в расчет дипольного слоя и псевдопотенциала сильно уменьшало величину релаксации, приближая ее значение к экспериментальному. Добавки второго порядка в общем случае меняли величину  $\Delta_{12}$  незначительно. Тем самым было показано, что поверхностная энергия и релаксация поверхности в наибольшей степени зависят от вида плотности заряда и потенциала вблизи поверхности.

Подобный вывод сделан в работе<sup>99</sup>, в которой подробно сравниваются достоинства и недостатки известных приближений расчетов величины  $\Delta_{12}$ , основанных на использовании электронной плотности различного вида. В частности, отмечается необходимость адиабатического расчета — одновременной минимизации поверхностной энергии по параметру релаксации и оптимизации модельного профиля электронной плотности по вариационному параметру  $\beta$ . Тем самым принимается во внимание влияние изменения позиции ионов поверхности на распределение  $\rho(\mathbf{r})$ , не учитываемое при расчете даже в самом сложном случае — с самосогласованной плотностью заряда, полученной в модели «желе» для потенциала нерелаксированного распределения ионов. Наибольшая ошибка допускается при расчете с «замороженным» профилем плотности, т. е. с постоянным параметром  $\beta$ , как это было сделано при вычислении  $\Delta_{12}$  в простой электростатической модели<sup>10</sup>, в которой электростатический потенциал определялся методом суммирования

по плоскостям, а для расчета энергии и сил, действующих на данный ион со стороны всех остальных ионов, использовалась экспоненциальная плотность заряда и плотность заряда, вычисленная Лангом и Коном. Достоинство этого расчета состоит в применении очень эффективного и быстросходящегося метода суммирования по плоскостям при определении электростатического потенциала. Видимо, наиболее успешно и точно найти релаксацию поверхности можно было бы, объединив этот метод с вычислением плотности заряда поверхности реального металла с кристаллическим потенциалом.

Несмотря на недостатки методов расчета релаксации поверхности, они позволили получить важные качественные результаты<sup>116</sup>. Во-первых, появилась возможность определенно ответить на вопрос о том, какие силы и в каком направлении действуют на ионы поверхностной плоскости: в отсутствие релаксации электростатические силы Маделунга пытаются сдвинуть поверхность внутрь кристалла, а электронные силы — выдвинуть в вакуум. Если расстояние  $\Delta_{12}$  достаточно уменьшено, то эти силы действуют в противоположном направлении. Реальная величина  $\Delta_{12}$  получается при равенстве этих сил. Во-вторых, сделан важный вывод о сильном влиянии экранирования электронной плотностью на равновесное положение ионов, о необходимости учета адиабатичности процесса релаксации и о серьезных недостатках расчетов с «замороженным» профилем плотности заряда. В-третьих, установлена общая тенденция анизотропии релаксации: более плотноупакованные поверхности меньше релаксируют. В-четвертых, показано, что в релаксации могут участвовать несколько слоев решетки. Это явление наблюдалось экспериментально различными методами на поверхностях как простых, так и переходных металлов<sup>101,103,104,107,117,118</sup>. Многослойная релаксация имеет осциллирующий характер (первое межплоскостное расстояние  $\Delta_{12}$ , как правило, уменьшено, второе —  $\Delta_{23}$  — увеличено относительно объемного), период осцилляции равен периоду упаковки слоев, параллельных поверхности (табл. VI)\*). Обусловлена она трехмерной природой сил, действующих в электрон-ионной системе, сложной внутрислойной структурой и сдвигом ионных упаковок относительно друг друга<sup>114</sup>. Отсюда вытекает еще один важный вывод: необходимость учета трехмерного изменения потенциала и плотности заряда. В модели «желе» был развит подход для учета трехмерности плотности заряда<sup>115</sup>, основанный на формализме матрицы плотности. Были получены согласующиеся с экспериментом и другими расчетами результаты по вычислению  $\sigma$  и  $\Delta_{12}$ . Однако большие сложности состоят в подборе радиуса действия псевдопотенциала, который вводился как поправка первого порядка, и его трехмерность не учитывалась.

Все недостатки модели «желе» преодолеваются в расчете свойств поверхности реального металла с кристаллическим потенциалом. Однако слишком большой объем вычислений пока препятствует проведению самосогласованного адиабатического расчета геометрии расположения ионов вблизи поверхности. Была предпринята лишь одна попытка определить изменение энергии поверхности (111) Al при смещении поверхностного слоя внутрь кристалла и в вакуум (см. табл. VI<sup>96</sup>). Смещение задавалось по экспериментальным данным: +2 %<sup>38</sup> и -8 %<sup>39</sup>. Получено, что электронный вклад в  $\sigma$  уменьшается при уменьшении  $\Delta_{12}$  этой поверхности и увеличивается при увеличении. Подобное же уменьшение  $\sigma$  (в пределах 10 %) при сжатии  $\Delta_{12}$  наблюдалось в расчете<sup>120</sup>, проведенном в модели «желе», в котором отрицательная релаксация вводилась с помощью вариационного параметра. При этом, однако, оставалось неизвестным, как поведет себя электростатический вклад в  $\sigma$ , поэтому

\*) Интересно отметить, что осциллирующий характер релаксации обнаружен также при расчете зависимости полной энергии кластера атомов Li от межатомных расстояний в рамках метода Хюккеля<sup>119</sup>. При расчете использовались две базисные системы функций 1s2s и 1s2s2p. Получено, что релаксация характеризуется чередующимися изменениями периода решетки, распространяющимися довольно далеко в кристалл. Величины равновесных смещений колеблются от -10 до +23%.



о полном изменении  $\sigma$  при релаксации поверхности реальных металлов сказать пока ничего нельзя. Можно только предположить, что тенденции и закономерности релаксации, определенные в модели «желе», будут действовать и в случае кристаллических поверхностей.

В<sup>55</sup> исследовалось влияние релаксации кристаллической поверхности (111) Al на работу выхода. Найдено, что ее изменение находится в пределах точности расчета как при уменьшении, так и при увеличении  $\Delta_{12}$ . Подобный же результат был ранее получен в модели «желе»<sup>120</sup>.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги изложенному, еще раз отметим, что внимание в обзоре было сосредоточено на фактическом материале для конкретного класса объектов, на тех достижениях эксперимента и теории, которые придали исследованиям электронной структуры кристаллических поверхностей непереходных металлов более реалистическую количественную основу. Закономерности и тенденции, характерные для поверхностей простых металлов, являются общими и для других объектов. Однако, несмотря на существенные достижения как в экспериментальных методах исследований, так и в теоретических методах расчета физических свойств кристаллических поверхностей простых металлов, ряд вопросов еще остается нерешенным. Отсутствие данных по спектрам тормозного излучения не позволяет сравнить с экспериментом найденные в расчетах выше  $E_F$  поверхностные состояния щелочных и других металлов. Остаются неясности в вопросах тенденции анизотропии работы выхода и поверхностной энергии кристаллических поверхностей простых металлов, что требует более точного анализа перераспределения электронной плотности у поверхности и соответствующих изменений электронного взаимодействия, дающих вклады в работу выхода и поверхностную энергию. Невьясненным остается влияние релаксации поверхности на электронный спектр и физические свойства поверхности: с точки зрения эксперимента необходимо более точное измерение смещения приповерхностных слоев (причем не только алюминия, но и других металлов), а с точки зрения теории — более точное самосогласованное вычисление с учетом адиабатичности и многослойности релаксации электронного и решеточного вкладов в поверхностную энергию кристаллических поверхностей.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность Л. В. Келдышу и Р. А. Сурису за критические замечания и полезные советы.

Московский институт стали и сплавов

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ\*)

1. Тамм И. Е.// *Sov. Phys.* 1932. V. 1. С. 733; *ЖЭТФ.* 1933. Т. 3. С. 34.
2. Дэвисон С., Левин Дж. *Поверхностные (таммовские) состояния.*— М.: Мир, 1973.
3. Appelbaum J. A., Hamann D. R.// *Rev. Mod. Phys.* 1976. V. 48. P. 479.
4. Беленький А. Я.// *УФН.* 1981. Т. 134. С. 125.
5. Kiejna A., Wojciechowski K. F.// *Progr. Surf. Sci.* 1981. V. 11. P. 293.
6. Inglesfield J. E.// *Rep. Progr. Phys.* 1982. V. 45. P. 223.
7. Lang N. D., Kohn W.// *Phys. Rev. Ser. B.* 1970. V. 1. P. 4555; 1971. V. 3. P. 1215.  
Lang N. D.// *Sol. State Phys.* 1973. V. 28. P. 3.
8. Rasolt M., Malmström G., Geldart D. J. W.// *Phys. Rev. Ser. B.* 1979. V. 20. P. 3012.
9. Langreth D. C., Perdew J. P.// *Ibidem.* 1980. V. 21. P. 5469.
10. Sun X., Tiechang Li, Mani F.// *Ibidem.* 1983. V. 27. P. 3913.
11. Sahni V., Gruenebaum J.// *Ibidem.* 1982. V. 25. P. 6275.
12. Monnier R., Perdew J. P.// *Ibidem.* 1978. V. 17. P. 2595.
13. Dobson J. F., Rose J. H.// *J. Phys. Ser. C.* 1982. V. 15. P. 7429.
14. Bohnen K. P., Ying S. C.// *Phys. Rev. Ser. B.* 1980. V. 22. P. 1806.

\*) Обзор литературы доведен до мая 1985 г. включительно.

15. Rose J. H., Dobson J. F.// *Sol. State Commun.* 1981. V. 37. P. 91.
16. Кiejна А.//*J. Phys. Ser. C.* 1982. V. 15. P. 4717.
17. Кiejна А., Wojciechowski K. F.// *Ibidem.* 1983. V. 16. P. 6883.
18. Партенский М. Б.// *Поверхность.* 1982. № 10. С. 15.  
Constantino A., Diaz U., Shore H. B.// *Phys. Rev. Ser. B.* 1984. V. 53. P. 2335.  
Rao Raghavendra P., Mukhopadhyay G.//*Ibidem.* 1985. V. 31. P. 867.
19. Finnis M. W.// *J. Phys. Ser. F.* 1975. V. 5. P. 2227.
20. Ma C. Q., Sahni V.//*Phys. Rev. Ser. B.* 1979. V. 19. P. 1290.
21. Hofmann F., Kambe K.// *Ibidem.* 1984. V. 30. P. 3028.
22. Karlsson U. O., Hansson G. V., Persson P., Flodström S. A.// *Ibidem.* 1982. V. 26. P. 1852.
23. Levinson H. J., Greuter F., Plummer E. W.// *Ibidem.* 1983. V. 27. P. 727.
24. Hansson G. V., Flodström S. A.// *Ibidem.* 1978. V. 18. P. 1562.
25. Grepstad J. K., Slagsvold B. J.// *Phys. Scripta.* 1982. V. 25. P. 813.
26. Gartland P. O., Slagsvold B. J.// *Sol. State Commun.* 1978. V. 25. P. 489.
27. Ley L., Kerker G. P., Martensson N.// *Phys. Rev. Ser. B.* 1981. V. 23. P. 2710.
28. Dose V.// *Progr. Surf. Sci.* 1983. V. 13. P. 225.
29. Dose V., Fauster Th.// *Sol. State Commun.* 1984. V. 50. P. 67.
30. Pendry J. B.// *J. Phys. Ser. C.* 1981. V. 14. P. 1381.
31. Kovacs A., Nillson P. O., Kanski J.// *Phys. Scripta.* 1982. V. 25. P. 791.
32. Woodruff D. F., Smith N. V.// *Phys. Rev. Lett.* 1982. V. 48. P. 283.
33. Denninger G., Dose V., Bonzel H. P.// *Ibidem.* P. 279.
34. Reihl B., Schlitter R. R.// *Phys. Rev. Ser. B.* 1984. V. 00. P. 2267.
35. Martin R. M., Somorjai G. A.// *Ibidem.* 1973. V. 7. P. 3607.
36. Marcus P. M., Jepsen D. W., Jona F.// *Surf. Sci.* 1972. V. 31. P. 180.
37. Adams D. L., Landman U.// *Phys. Rev. Ser. B.* 1977. V. 15. P. 3607.
38. Jona F., Sondericker D., Marcus P. M.// *J. Phys. Ser. C.* 1980. V. 13. P. L155.
39. Bianconi A., Bachrach R. Z.// *Phys. Rev. Lett.* 1979. V. 42. P. 104.
40. Jepsen D. W., Marcus P. M., Jona F.// *Phys. Rev. Ser. B.* 1972. V. 6. P. 3684.
41. Andersen J. N., Nielsen H. B., Peterssen L., Adams D. L.// *J. Phys. Ser. C.* 1984. V. 17. P. 173.
42. Duke C. B.// *Appl. Surf. Sci.* 1982. V. 11/12. P. 1.
43. Lindgren S. A., Paul J., Walldén L., Westrin P.// *J. Phys. Ser. C.* 1982. V. 13. P. 6285.
44. Mednik K., Kleinman L.// *Phys. Rev. Ser. B.* 1980. V. 22. P. 5768.
45. Seel M.// *Ibidem.* 1983. V. 28. P. 778.
46. Louie S. G.// *Phys. Rev. Lett.* 1978. V. 40. P. 1525.
47. Krakauer H., Posternak M., Freeman A. J.// *Ibidem.* V. 41. P. 1072.
48. Wang D., Freeman A. J., Krakauer H., Posternak M.// *Phys. Rev. Ser. B.* 1981. V. 23. P. 1685.
49. Appelbaum J. A., Hamman D. R.// *Ibidem.* 1972. V. 6. P. 2166.
50. Hardy R. W., Allen R. E.// *Surf. Sci.* 1976. V. 61. P. 177.
51. Alldredge G. P., Kleinman L.// *Phys. Rev. Ser. B.* 1974. V. 10. P. 559.
52. Caruthers E., Kleinman L., Alldredge G. P.// *Ibidem.* 1973. V. 8. P. 4570.
53. Caruthers E., Kleinman L., Alldredge G. P.// *Ibidem.* 1974. V. 9. P. 3325, 3330.
54. Chelikowsky J. R., Schluter M., Louie S. G., Cohen M. L.// *Sol. State Commun.* 1975. V. 17. P. 1103.
55. Альтшулер А. М., Безрядин С. Н., Векитов Ю. Х., Вернер В. Д., Самсонова М. Б.// *ДАН СССР.* 1980. Т. 254. С. 336.  
Безрядин С. Н., Векитов Ю. Х., Вернер В. Д., Самсонова М. Б.// *Поверхность.* 1983. № 6. С. 24.
56. Schlüter M.// *J. Vac. Sci. and Techn.* 1979. V. 16. P. 1331.
57. Zunger A.// *Ibidem.* P. 1337.
58. Tejedor C.// *J. Phys. Ser. F.* 1977. V. 7. P. 991.
59. Chiang T. C., Eastman D. E.// *Phys. Rev. Ser. B.* 1981. V. 23. P. 6836.
60. Wimmer, Weinert M., Freeman A. J., Krakauer H.// *Ibidem.* V. 24. P. 2292.
61. Garron R.// *Surf. Sci.* 1979. V. 79. P. 489.
62. Garron R.// *Ibidem.* 1980. V. 91. P. 358.
63. Mayer H., Hietel B.// *Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys: Proceedings of the International Colloquium held at Paris 13—16 September 1965.* — New York: J. Wiley, 1966. — P. 47.

64. Smith N. V., Spicer W. E.// *Phys. Rev.* 1969. V. 188. P.1593.
65. Fäldt A., Waldén L.// *J. Phys. Ser. C.* 1980. V. 13. P. 6429.
66. Schmidt L., Gomer R.// *J. Chem. Phys.* 1965. V. 42. P. 3573.
67. Waldén L.// *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 54. P. 943.
68. Овчинников А. П., Царев Б. М.// *ФТТ.* 1927. Т. 9. С. 1927.
69. Овчинников А. П., Царев Б. М.// *Ibidem.* С. 3512.
70. Lindgren S. A., Waldén L.// *Sol. State Commun.* 1980. V. 34. P. 671.
71. Lindgren S. A., Waldén L.// *Phys. Rev. Ser. B.* 1980. V. 22. P. 5967.
72. Ham S. F.// *Ibidem.* 1962. V. 128. P. 82.
73. Cohen M. H.// <sup>63</sup>— P. 66.
74. Kevan S. D., Stoffel N. G., Smith N. V.// *Phys. Rev. Ser. B.* 1985. V. 31. P. 1788.
75. Surnev L., Bliskanov G., Kishinova G.// *Sol. State Commun.* 1981. V. 37. P. 87.
76. Kleinman L.// *Phys. Rev. Ser. B.* 1972. V. 6. P. 1442.
77. Himpfel F. J., Eastman D. E., Koch E. E.// *Ibidem.* 1981. V. 24. P. 1687.
78. Bertoni C. M., Bisi O., Mangl F.// *Ibidem.* 1978. V. 17. P. 3750.
79. Manghl F., Bertoni C. M.// *Sol. State Commun.* 1983. V. 47. P. 341.
80. McCaffray J. W., Anderson J. R., Papaconstantopoulos D. A.// *Phys. Rev. Ser. B.* 1973. V. 7. P. 674.
81. Hoffmann P.// *Vacuum.* 1983. V. 33. P. 819.
82. Gaudart L., Rivoira R.// *C. R. Ac. Sci., Paris. Ser. B.* 1971. T. 272. P. 855.
83. Gaudart L., Rivoira R.// *Appl. Opt.* 1971. V. 10. P. 2336.
84. Jensen E., Bartynski R. A., Gustaffson T., Plummer E. W., Chow M. L., Hoflund G. B.// *Phys. Rev. Ser. B.* 1984. V. 30. P. 5500.
85. Horn K., Reihl B., Zartner A., Eastman D. E., Hermann K., Noffke J.// *Phys. Rev. Ser. B.* 1984. V. 30. P. 1711.
86. Kijena A.// *J. Phys. Ser. C.* 1982. V. 15.— P. 4717.
87. Eastment R. M., Mee C. H. B.// *Ibidem. Ser. F.* 1973. V. 3. P. 1738.
88. Greptstadt J. K., Gartland P. O., Slagsvold B. J., // *Surf. Sci.* 1976. V. 57. P. 348.
89. Monnier R., Perdew J. P., Langreth D. C., Wilkins J. W.// *Phys. Rev. Ser. B.* 1978. V. 18. P. 656.
90. Streitenberger P.// *Wiss. Zs. Techn. Hochsch. Otto von Guericke, Magdeburg.* 1980. Bd 24. S. 109.
91. Paasch G., Hietschold M.// *Phys. Stat. Sol. Ser. b.* 1977. V. 83. P. 209.
92. Sholl C. A.//*Proc. Phys. Soc.* 1967. Pt. 2. No. 576. P. 434.
93. Jones H.// *Met. Sci. J.* 1971. V. 5. P. 15.
94. Birkeman J. J.// *Phys. Stat. Sol.* 1965. V. 10. P. 3.
95. Tyson W. R., Miller W. A.// *Surf. Sci.* 1977. V. 62. P. 267.
96. Безрядин С. Н., Веклюв Ю. Х., Вернер В. Д., Самсонова М. Б.// *Поверхность.* 1983. № 4. С. 21.
97. Lang N. G.// *Solid State Physics.*—New York: Academic Press, 1973.—V. 23. P. 225.
98. Задумкин С. Н., Хоконов Х. Б.// *ФММ.* 1967. Т. 23. С. 565.
99. Hietschold M., Paasch G., Bartos I.// *Phys. Stat. Sol. Ser. b.* 1980. V. 101. P. 239.
100. Unertl W. N.// *Appl. Surf. Sci.* 1982. V. 11—12. P. 64.
101. Stensgaard I., Freidenhaus R., Sovereign J. E.// *Surf. Sci.* 1983. V. 128. P. 281.
102. Einstein T. L.// *Appl. Surf. Sci.* 1982. V. 11/12. P. 42.
103. Adams D. L., Nielsen H. B., Anderssen J. N., Stensgaard I., Freidenhaus R., Sorensen J. E.// *Phys. Rev. Lett.* 1982. V. 49. P. 669.
104. Andersen J. N., Nielsen H. B., Peterssen L., Adams D. L.// *J. Phys. Ser. C.* 1984. V. 17. P. 173.
105. Noonan J. R., Davis H. L.// *Phys. Rev. Ser. B.* 1984. V. 29. P. 4349.
106. Davis H. L., Noonan J. R.// *Surf. Sci.* 1983. V. 126. P. 245.
107. Jensen V., Andersen J. N., Nielsen H. B., Adams D. L.// *Ibidem.* 1982. V. 116. P. 66.
108. Jona F.// *J. Phys. Ser. C.*, 1978. V. 11. P. 4271.
109. Adams D. L., Landman U.// *Phys. Rev. Ser. B.* 1977. V. 15. P. 3775.
110. Landman U., Hill R. N., Mostoller M.// *Ibidem.* 1980. V. 21. P. 448.
111. Gupta R. P.// *Ibidem.* 1981. V. 21. P. 6265.
112. Halicioğlu T., Pamuk H. A., Erkos S.// *Surf. Sci.* 1984. V. 143. P. 601.
113. Barnett R. N., Landman U., Cleveland C. L.// *Phys. Rev. Ser. B.* 1983. V. 27. P. 6534.
114. Barnett R. N., Landman U., Cleveland C. L.// *Ibidem.* V. 28. P. 1685.
115. Bohnen K.-P.// *Surf. Sci.* 1982. V. 115. P. L96.
116. Perdew J. P.// *Phys. Rev. Ser. B.* 1982. V. 25. P. 6291.

117. Nielsen H. B., Andersen J. N., Peterssen L., Adams D. L., Litvin D. B.// J. Phys. Ser. C. 1982. V. 32. P. L1113.
118. Adams D. L., Nielsen H. B., Andersen J. N., Andersen J. N.// Surf. Sci. 1983. V. 128. P. 294.
119. Müller H., Opitz C.// J. Phys. Chem. 1981. V. 262. P. 465.
120. Paasch G., Hietschold M.// Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1975. V. 67. P. 743.
121. Andersson S., Pendry J. B.// J. Phys. Ser. C. 1972. V. 5. P. L41.
122. Tejedor S., Flores F.// Ibidem. Ser. F. 1976. V. 6. P. 1647.
123. Aberdam D., Baudoing R., Gaubert C., Gauthier Y.// Surf. Sci. 1975. V. 47. P. 181.
124. Арсеньева-Гейль А. Н., Прудникова Г. В.// Уч. зап. Ленингр. ун-та. 1970. Сб. 3, вып. 16, № 354. С. 27.
125. Хоконов Х. Б., Задумкин С. Н.// Рост и несовершенства кристаллов.— Киев: Наукова думка, 1966.— С. 304.
126. Nyholm R., Flodström A. S., Johansson L. I., Hörnström S. E., Schmidt-May J. N.// Surf. Sci. 1985. V. 149. P. 449.