

На правах рукописи



Циркин Степан Степанович

**Динамика электронных и дырочных
возбуждений на поверхностях ГЦК металлов**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск – 2010

Работа выполнена на кафедре физики металлов в ГОУ ВПО “Томский государственный университет”

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Еремеев Сергей Владимирович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник
Института химии твердого тела УрО РАН
Жуков Владлен Петрович

доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Института физики прочности и материаловедения СО РАН
Мельникова Наталия Васильевна

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Институт физики полупроводников
им. А.В. Ржанова СО РАН

Защита состоится 16 декабря 2010 г в 14³⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.267.07 при ГОУ ВПО “Томский государственный университет” по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина д. 36.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО “Томский государственный университет” по адресу 634050, Томск, пр. Ленина д. 34а.

Автореферат разослан 1 ноября 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук
старший научный сотрудник

И.В. Ивонин



Общая характеристика работы

Актуальность работы

Электронные поверхностные состояния (ПС) играют ключевую роль в электронных и атомных процессах, происходящих на поверхностях твёрдых тел. В частности, поверхностные состояния и электронные возбуждения в этих состояниях являются ключевым фактором в процессах переноса энергии в фотохимических реакциях, в частности, в процессах фотодиссоциации и фотодесорбции [1], окисления и десорбции [2], а также играют важнейшую роль в катализических реакциях [3] и эпитаксиальном росте [4].

Одной из ключевых характеристик возбуждённого электрона является его время жизни. Эта характеристика задаёт продолжительность возбуждения и, в комбинации со скоростью электрона, определяет длину свободного пробега – меру пространственного распространения возбуждения. Детальное понимание динамики электронных и дырочных возбуждений в поверхностных состояниях, а также состояниях потенциала изображения, является одним из ключевых моментов для решения выше перечисленных проблем и в этом направлении в последние времена был достигнут значительный прогресс [5]. Большинство экспериментальных исследований и сопутствующих теоретических расчётов были выполнены для электронных и дырочных возбуждений в центре поверхностной зоны Бриллюэна на плотноупакованных металлических поверхностях. Исследования зависимости от квазимпульса практически не проводились. Как показано в [6], ширина линии состояний изображения на Cu(100) и Ag(100) линейно зависит от кинетической энергии электрона. Лишь несколько экспериментальных работ касались оценки времён жизни поверхностных состояний на поверхностях благородных металлов с ориентацией (110) [7, 8]. Однако именно более открытые поверхности, такие как поверхность (110) ГЦК металлов или ступенчатые поверхности зачастую представляют больший физический интерес. В частности, такие поверхности показывают большую каталитическую активность, чем плотноупакованные грани тех же металлов [9].

Целью диссертационной работы является комплексное исследование динамики электронных и дырочных возбуждений на поверхностях благородных металлов с ориентацией (110) и (111), и в частности развитие методов расчёта времён жизни поверхностных электронных возбуждений для случая поверхности (110) ГЦК металлов. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Разработать метод построения двумерного псевдопотенциала, акку-

ратно воспроизводящего экспериментально наблюдаемые (и/или рассчитанные из первых принципов) ширину и положение запрещённой щели вместе с энергиями двух поверхностных состояний на поверхности (110) ГЦК металла, а также дисперсию этих состояний в направлениях \overline{YS} и \overline{YT} двумерной зоны Бриллюэна. Рассчитать соответствующие псевдопотенциалы для меди, серебра, золота и палладия.

2. Развить формализм расчёта вкладов электрон-электронного и электрон-фононного рассеяния в ширины линий ПС и состояний изображения для случая, когда зонная структура описывается предложенным потенциалом. На основе данного формализма разработать программные коды.

3. Рассчитать вклад неупругого рассеяния в ширины линий занятых и незанятых поверхностных состояний в точке \overline{Y} на поверхностях серебра и меди (110), и исследовать зависимость ширин линий занятых состояний от квазимпульса.

4. Исследовать зависимость времени жизни поверхностных состояний и состояний изображения на поверхностях (111) серебра и меди от квазимпульса состояния в рамках одномерной псевдопотенциальной модели зонной структуры.

5. Рассчитать константы ЭФВ, и вклады электрон-фононного рассеяния в ширины линий поверхностных электронных состояний на поверхностях (110) меди, серебра, палладия и золота, а также состояний потенциала изображения на поверхностях Pd(111) и Pd(110). Исследовать зависимость интенсивности ЭФВ в поверхностных состояниях на тонких плёнках серебра (110) от толщины плёнки.

Научная новизна работы заключается в том, что в ней впервые был разработан эффективный метод исследования динамики электронных и дырочных возбуждений на неплотно упакованных поверхностях ГЦК металлов, и проведено комплексное исследование динамики электронных и дырочных возбуждений на поверхностях благородных металлов.

Рассчитан вклад электрон-электронного рассеяния в ширины линий поверхностных состояний на Cu(110) и Ag(110), достигнуто детальное понимание процессов рассеяния на данных поверхностях.

Изучена зависимость скорости затухания электронных и дырочных возбуждений от волнового вектора k_{\parallel} на поверхностях Cu и Ag с ориентацией (111) и (110).

Проведено изучение электрон-фононного взаимодействия в поверхностных состояниях на Ag, Cu, Au и Pd (110). Показано, что в силу различной

пространственной локализации двух поверхностных состояний в их рассеянии принимают участие различные поверхностные фононныe моды, что обуславливает то, что параметр ЭФВ λ в верхнем поверхностном состоянии в 2-3 раза меньше, чем в нижнем. Исследована зависимость интенсивности ЭФВ в поверхностных состояниях на тонких пленках Ag(110) от толщины пленки.

Практическая значимость. Предложенная псевдопотенциальная модель и связанный с ней формализм расчёта электрон-электронного и электрон-фононного взаимодействия могут быть использованы для быстрых расчётов динамики одночастичных и коллективных возбуждений на поверхностях (110) многих ГЦК металлов. Эта модель может быть также распространена на случай адсорбированных монослоев. Рассчитанные времена жизни важны для интерпретации фотоэмиссионных экспериментов, и вносят вклад в понимание различных процессов, происходящих на поверхностях металлов, например, в катализических реакциях и эпитаксиальном росте.

На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:

1. Псевдопотенциальная модель, с хорошей точностью воспроизводящая энергию и зарядовые распределения одноэлектронных состояний на поверхностях (110) ГЦК металлов, позволяющая рассчитывать скорости затухания поверхностных электронных и дырочных возбуждений.
2. Метод расчёта электрон-электронного взаимодействия на поверхностях (110) ГЦК металлов, на основе которого показано, что вклад электрон-электронного рассеяния в скорость затухания электронных возбуждений в незанятых поверхностных состояниях на Cu(110) и Ag(110) значительно больше, чем для дырочных возбуждений в занятых поверхностных состояниях; с уменьшением энергии связи (увеличением квазимпульса) дырочного состояния на поверхности (110) серебра и меди электрон-электронный вклад в ширину линии уменьшается по квадратичному закону, равно как и на поверхности (111).
3. Метод расчёта электрон-фононного взаимодействия, адаптированный к предложенному псевдопотенциальному, позволивший показать, что константы электрон-фононной связи в занятых поверхностных состояниях в 3-4 раза больше, чем в незанятых, что связано с различной пространственной локализацией этих состояний и участием разных фононных мод в их рассеянии.
4. Электрон-электронное рассеяние даёт основной вклад в затухание электронных возбуждений в незанятых состояниях вплоть до комнатной температуры, тогда как для дырочных возбуждений на Cu(110) при этой температуре

ключевым механизмом является электрон-фононное рассеяние, а для Ag(110) электрон-фононный вклад является определяющим даже при нулевой температуре.

Апробация работы. Результаты диссертации доложены и обсуждены на следующих конференциях “Наука и образование”, 21-25 апреля 2008 г., Томск, Россия; “Физика и химия высокоэнергетических систем”, 22-25 апреля 2009 г., Томск, Россия; 10th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-10) September 21 - 25, 2009, Granada, Spain; Summer School on Computentioanl Materials Sciences, June 28th – July 3rd, 2010, San Sebastian, Spain.

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 7 статьях в рецензируемых научных журналах [A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7], и 5 тезисах конференций [A8, A9, A10, A11, A12].

Достоверность полученных результатов достигается корректной постановкой задачи, выбором обоснованных физических приближений, высокой точностью численных расчётов, непротиворечивостью результатам других теоретических исследований, хорошим согласием с имеющимися экспериментальными данными.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения. Содержание изложено на 149 страницах, включая 29 рисунков, 6 таблиц и список из 147 библиографических ссылок.

Содержание работы

Во Введении Приведён обзор основных работ по тематике диссертации, обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, представлены выносимые на защиту научные положения.

В первой главе дано описание метода расчёта зонной структуры поверхностей металлов, основанный на одномерном и двумерном псевдопотенциалах. В начале излагается метод построения объёмной части псевдопотенциала для поверхностей (110), (111) и (100) ГЦК-металлов, а также описывается одномерная псевдопотенциал для плотноупакованных поверхностей [10]. Далее в диссертации вводится двумерный потенциал для поверхности (110), который имеет вид:

$$V(y, z)^{2D} = V^{(0)}(z) + V^{(1)}(z) \cos\left(\frac{2\pi}{a}y\right), \quad (1)$$

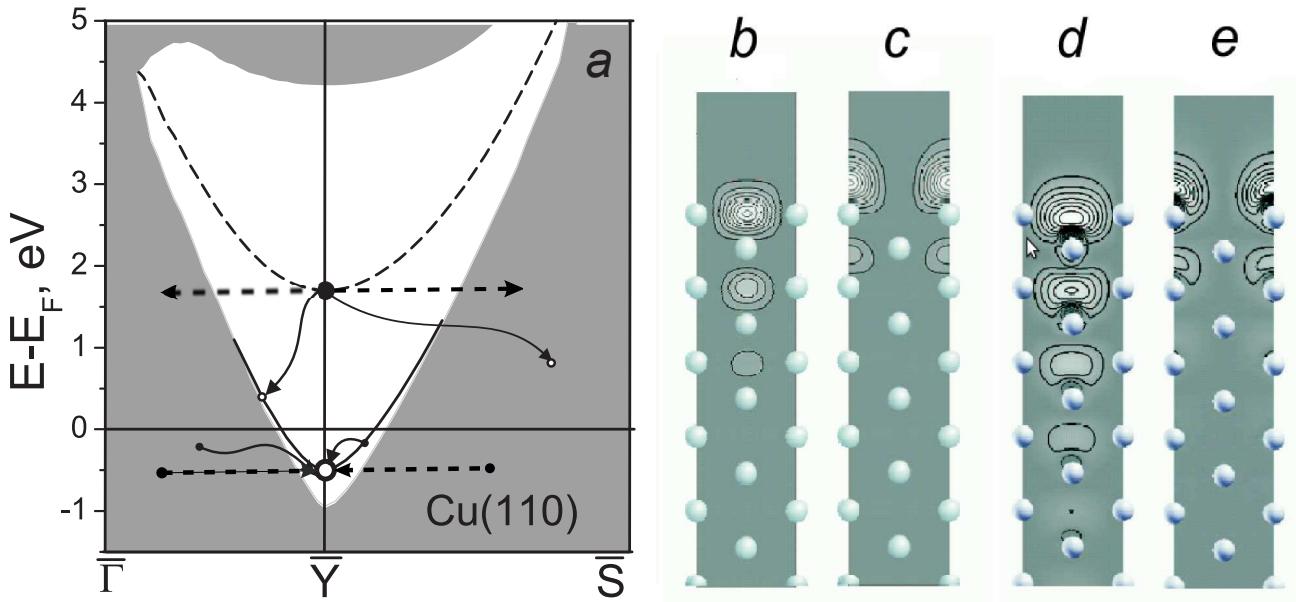


Рис. 1. (а) Зонная структура поверхности Cu(110) : сплошная (штриховая) линия – занятное(незанятое) поверхностное состояние, серая область соответствует проекции объёмных состояний на двумерную ЗБ. Сплошными (пунктирными) стрелками показаны переходы электронов при электрон-электронном (электрон-фононном) рассеянии. Распределение зарядовой плотности в плоскости (110) (b) занятого и (c) незанятого поверхностных состояний в точке \bar{Y} , рассчитанное в рамках псевдопотенциальной модели, в сравнении с результатами первопринципных расчётов (d,e). Более светлые области соответствуют большей зарядовой плотности. Шариками показаны проекции положений атомов реальной кристаллической структуры меди на плоскость (110).

где ось z выбрана в направлении [110], ось y – в направлении [001], а ось x – в направлении [110], a – постоянная решётки. $V^{(0)}(z)$ и $V^{(1)}(z)$ – гладкие функции координаты z , которые выбираются следующим образом:

$$V_1^{(0)}(z) = A_{10}, \quad z < 0; \quad (2)$$

$$V_2^{(0)}(z) = A_{20} + A_2 \cos\left(\frac{\pi}{4z_1}z\right), \quad 0 < z < z_1; \quad (3)$$

$$V_3^{(0)}(z) = A_3 \exp(-\alpha(z - z_1)), \quad z_1 < z < z_{im}; \quad (4)$$

$$V_4^{(0)}(z) = \frac{\exp[-\lambda(z - z_{im})] - 1}{4(z - z_{im})}, \quad z_{im} < z; \quad (5)$$

$$V_1^{(1)}(z) = A_1 \cos\left(\frac{2\pi\sqrt{2}}{a}z\right), \quad z < 0; \quad (6)$$

$$V_2^{(1)}(z) = A_4 \exp(-\xi z) \cos(\zeta z - \phi), \quad 0 < z < z_1; \quad (7)$$

$$V_3^{(1)}(z) = A_5 \exp\left(-\frac{2\pi}{a}(z - z_1)\right), \quad z_1 < z. \quad (8)$$

Здесь плоскость $z = 0$ соответствует положению внешнего атомного слоя, и,

таким образом, уравнения (2) и (6) описывают потенциал внутри металла. Уравнение (5) соответствует потенциалу изображения, а уравнение (8) – затуханию периодической зависимости потенциала от y в вакууме. Переходная область между металлом и вакуумом описывается уравнениями (3), (4) и (7). Всего потенциал имеет 14 параметров: $A_{10}, A_1, A_{20}, A_2, A_3, \alpha, z_1, \lambda, z_{im}, \zeta, \xi, \phi, A_4$ и A_5 , но только 5 из них являются независимыми. Выберем A_1, A_{10}, ζ, ξ и α в качестве подгоночных параметров. Эти параметры подбираются таким образом, чтобы полученный псевдопотенциал воспроизводил положение и ширину щели в точке \bar{Y} , а также два поверхностных состояния и первое состояние потенциала изображения в этой точке. Остальные параметры получаются из требования непрерывности потенциала и его первых частных производных во всем пространстве. Одноэлектронные волновые функции и энергии, рассчитанные в рамках данной модели имеют вид:

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{L} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{||}} \sum_{g_y} \phi_{n,k_y}^{g_y}(z) e^{ig_y y}; \quad (9)$$

$$E_{n\mathbf{k}} = E_{nk_y} + \frac{k_x^2}{2m_n^*} \quad (10)$$

Здесь L – нормализационная длина, $g_y = \frac{2\pi}{a} n_y$, (n_y – целое число), а

Для более точного воспроизведения дисперсии поверхностных состояний и краёв щели в направлениях $\bar{Y}\bar{S}$ и $\bar{Y}\bar{\Gamma}$ модель модифицирована введением зависимости параметров потенциала от точки k_y и эффективных масс m_n^* в (10), отличных от масс свободных электронов.

Проведённый анализ зонной структуры, полученной в разработанной модели, показывает адекватность этой модели. Она позволяет получить два поверхностных состояния в \bar{Y} -щели нижнее состояние $s - p_z$ симметрии (SS_1) и верхнее состояние p_y симметрии (SS_2) (Рис. 1a). Как можно видеть из Рис. 1b-e, зарядовое распределение поверхностных состояний, рассчитанное в данной модели качественно схоже с распределением, рассчитанным из первых принципов.

Для более точного описания электронных волновых функций в точках двумерной зоны Бриллюэна поверхности (111), отличных от точки $\bar{\Gamma}$, одномерная псевдопотенциальная модель для этой поверхности, предложенная в [10], была модифицирована введением зависимости параметров потенциала от точки $k_{||}$ и эффективных масс m_n^* в (10), отличных от масс свободных электронов.

Вторая глава посвящена изучению вклада неупругого электрон-элек-

тронного рассеяния в скорость затухания поверхностных состояний. Описан метод расчёта в рамках приближения GW. Используя симметрию модельного псевдопотенциала развит формализм расчёта ширины линии для случая, когда зонная структура описывается двумерной псевдопотенциальной моделью, разработанной в первой главе. Расчёты проводятся в модели повторяющихся плёнок. С помощью разложения рассматриваемых функций в плосковолновом базисе получено следующее выражение для ширины линии состояния в зоне i с волновым вектором k_0 и энергией E_0 :

$$\Gamma_{ik_0}^{e-e} = -\frac{2}{a^2} \int \frac{d^2\mathbf{k}}{(2\pi)^2} \sum_{n,p=\pm}^{E_{nk} \in [E_0, E_F]} \sum_{g_y, g'_y} \sum_{g_z, g'_z} \left\{ (\Phi V)_{ik_{y0}, nk_{y0}, p}^{\{g_y, g_z\}}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \times \text{Im} \tilde{\chi}_{\mathbf{k}-\mathbf{k}_0, p}^{\{g_y, g_z\}, \{g'_y, g'_z\}}(|E_0 - E_{nk}|) \times (\Phi V)_{ik_{y0}, nk_{y0}, p}^{\{g'_y, g'_z\}}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \right\} \quad (11)$$

где $g_y = \frac{2\pi}{a} n_y$, $g_z = \frac{2\pi}{T} n_z$ (n_y, n_z – целые числа), T – период плёночной модели в направлении z . Суммирование проводится по конечным электронным состояниям (n, \mathbf{k}) . Разрешённые состояния (n, \mathbf{k}) проиллюстрированы на Рис. 1a. Если рассматривается затухание возбуждённого электрона с энергией $E_0 > E_F$, то оно может распадаться переходами в нижележащие незанятые состояния, т.е. энергии конечных состояний E_{nk} находятся в интервале $E_F < E_{nk} < E_0$. Дырочное возбуждение ($E_0 < E_F$) может затухать посредством перехода вышележащих электронов из занятых состояний в эту дырку, и, следовательно, в этом случае энергии конечных состояний E_{nk} находятся в интервале $E_F > E_{nk} > E_0$. В этом состоит единственное отличие описания процессов затухания электронов и дырок в используемом приближении, поэтому в (11) для краткости писать просто $E_{nk} \in (E_F, E_0)$. Вектор (ΦV) равен

$$(\Phi V)_{ik_{y0}, nk_{y0}, p}^{\{g_y, g_z\}}(\mathbf{q}) = \sum_{g_{z1}} \Phi_{ik_{y0}, nk_{y0}, p}^{\{g_y, g_z\}} \times V^{\{g_z, g_{z1}\}}(q_x, q_y + g_y) \quad (12)$$

Здесь $V^{\{g_z, g_{z1}\}}(\mathbf{q})$ – матрица коэффициентов разложения двумерного Фурье-преобразования голого кулоновского потенциала по базисным функциям в направлении z , которые являются либо чётными $f_{g_z}^+(z) = \cos(g_z z) \sqrt{T}$ либо нечётными $f_{g_z}^-(z) = \sin(g_z z) \sqrt{T}$, а $\Phi_{n_1, k_{y1}; n_2, k_{y2}}^{\{g_y, g_z\}}$ определено:

$$\Phi_{n_1, k_{y1}; n_2, k_{y2}}^{\{g_y, g_z\}, \pm} = \sqrt{a} \sum_{g_{y1}, g_{y2}} \delta_{g_y + g_{y1}, g_{y2}} \int_{-T/2}^{T/2} dz \phi_{n_1, k_{y1}}^{g_{y1}}(z) \phi_{n_2, k_{y2}}^{g_{y2}}(z) f_{g_z}^\pm(z), \quad (13)$$

где, $\phi_{n_2, k_{y2}}^{g_{y2}}(z)$ определены в (9). Матрица $\tilde{\chi}_{\mathbf{q}, \pm}(\omega)$ функции отклика системы взаимодействующих электронов вычисляется из следующего матричного уравнения:

$$\begin{aligned} & \tilde{\chi}_{\mathbf{q}, \pm}^{\{g_{y1}, g_{z1}\}, \{g_{y2}, g_{z2}\}}(\omega) = \tilde{\chi}_{\mathbf{q}, \pm}^{0\{g_{y1}, g_{z1}\}, \{g_{y2}, g_{z2}\}}(\omega) + \\ & + \sum_{g_{y3}, g_{z3}, g_{z4}} \tilde{\chi}_{\mathbf{q}, \pm}^{0\{g_{y1}, g_{z1}\}, \{g_{y3}, g_{z3}\}}(\omega) \times V_{\pm}^{g_{z3}g_{z4}}(q_x, q_y + g_{y3}) \times \tilde{\chi}_{\mathbf{q}, \pm}^{\{g_{y3}, g_{z4}\}, \{g_{y2}, g_{z2}\}}(\omega), \quad (14) \end{aligned}$$

Для матрицы $\tilde{\chi}_{\mathbf{q}, \pm}^0(\omega)$ функции отклика системы невзаимодействующих электронов получено выражение:

$$\begin{aligned} & \tilde{\chi}_{\mathbf{q}, \pm}^{0\{g_{y1}, g_{z1}\}, \{g_{y2}, g_{z2}\}}(\omega) = 2 \sum_{n_1}^{E_{n_1} < E_F} \sum_{n_2}^{\infty} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{dk_y}{2\pi} \left(h_{n_1, k_y; n_2, k_y + q_y}^+(\mathbf{q}, \omega) + \right. \\ & \left. + h_{n_1, k_y; n_2, k_y + q_y}^-(\mathbf{q}, \omega) \right) \times \Phi_{n_1, k_y; n_2, k_y + q_y; \pm}^{\{g_{y1}, g_{z1}\}} \Phi_{n_1, k_y; n_2, k_y + q_y; \pm}^{*\{g_{y2}, g_{z2}\}}, \quad (15) \end{aligned}$$

где

$$h_{n_1, k_y; n_2, k_y + q_y}^{\pm}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{m_{n_2}}{2\pi} \times I \left(-\frac{m_{n_2} - m_{n_1}}{m_{n_1}} Q_{n_1 k_y}^F + q_x, \frac{m_{n_2} - m_{n_1}}{m_{n_1}} Q_{n_1 k_y}^F + q_x, \right. \\ \left. -\frac{m_{n_2}}{m_{n_1}} q_x^2 + 2 \frac{m_{n_2} - m_{n_1}}{m_{n_1}} m_{n_2} (E_{n_1, k_y} - E_{n_2, k_y + q_y} \pm \omega), \pm \text{sign}(m_{n_2} - m_{n_1}) \right) \quad (16)$$

Здесь $Q_{n_1 k_y}^F = \sqrt{2m_{n_1}(E_F - E_{n_1, k_y})}$ и

$$I(\alpha, \beta, B, \pm) = \begin{cases} \left[\arctan \left(\frac{\beta}{\sqrt{B}} \right) - \arctan \left(\frac{\alpha}{\sqrt{B}} \right) \right] / \sqrt{B}, & \text{при } B > 0 \\ \frac{1}{2\sqrt{|B|}} \left[\ln \left| \frac{(\beta - \sqrt{|B|})(\alpha + \sqrt{|B|})}{(\beta + \sqrt{|B|})(\alpha - \sqrt{|B|})} \right| \mp i\pi \times \right. \\ \left. \times \left(\Theta(\alpha, \beta, \sqrt{|B|}) + \Theta(\alpha, \beta, -\sqrt{|B|}) \right) \right], & \text{при } B < 0 \end{cases} \quad (17)$$

Для удобства введена функция Θ :

$$\Theta(\alpha, \beta, \gamma) = \begin{cases} 1, & \text{при } \alpha < \gamma < \beta; \\ -1, & \text{при } \alpha > \gamma > \beta; \\ 0, & \text{в остальных случаях} \end{cases} \quad (18)$$

На основании описанного выше метода были рассчитаны времена жизни поверхностных состояний в точке \bar{Y} поверхности Cu(110) и Ag(110), результаты приведены в таблице 1. Основной вклад (90%) в ширину линии незанятых

Таблица 1. Рассчитанные ширины линий (в мэВ) и вклады переходов в объёмные состояния (*объёмный вклад*) и в зону SS_1 (*поверхностный вклад*) и время жизни ПС на Cu(110) и Ag(110).

процесс	вклад	Cu(110)		Ag(110)	
		занятое	незанятое	занятое	незанятое
Γ_{e-e}	поверхностный	11	4	1.1	6
	объёмный	10	35	0.8	52
	суммарный	21	39	1.9	58
$\Gamma_{e-ph}(T=0)$	суммарный	9.6	4.2	6.4	2.4
$\tau_{calc}(T=0)$, фс		22	15	79	11

состояний обусловлен переходами в объёмные состояния. Вклад переходов в зону SS_{occ} мал по причине слабого перекрытия волновых функций этих состояний и малости объёма фазового пространства, где нижнее поверхностное состояние лежит в щели выше уровня Ферми. Вклады внутризонных и межзонных переходов в рассеяние занятых ПС примерно равны. Рассчитанная ширина линии занятого поверхностного состояния на Cu(110) согласуется с доступными фотоэмиссионными данными $\Gamma_{exp}^{e-e} \leq 31 \pm 6$ мэВ [7].

Исследованы зависимости ширин линий занятых ПС на поверхностях (110) и (111) серебра и меди, а также состояний изображения на поверхности (111), от волнового вектора k_{\parallel} . Показано, что с ростом k_{\parallel} при приближении дырочного состояния к уровню Ферми E_F его ширина линии уменьшается в силу уменьшения числа конечных состояний пропорционально $(E - E_F)^2$. При этом соотношение внутризонного и межзонного вкладов сохраняются примерно постоянными.

Ширина линии состояния изображения растёт линейно с ростом k_{\parallel} за счёт увеличения числа конечных состояний и увеличения перекрытия с объёмными состояниями.

В рамках одномерной псевдопотенциальной модели изучена зависимость скорости затухания электронных и дырочных возбуждений от волнового вектора k_{\parallel} на поверхностях Cu(111) и Ag(111). Как и на поверхности (110), с увеличением k_{\parallel} скорость затухания уменьшается и соотношение вкладов внутризонного и межзонного рассеяния также сохраняется постоянным. Однако в данном случае основной вклад даёт внутризонное рассеяние. Для релаксации электронов в состояниях изображения с ростом k_{\parallel} возникает дополнительный внутризонный канал, однако он обеспечивает не более 10% от скорости зату-

хания. Линейный рост ширины линии от $E_{\parallel} = k_{\parallel}^2/(2m^*)$ обеспечивается в основном увеличением перекрывания состояний изображения с объёмными состояниями. При пересечении кривой дисперсии состояния изображения с краем щели, зависимость ширины линии состояния изображения от энергии имеет скачок и слегка меняет наклон.

Третья глава посвящена изучению электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ) на поверхностях (110) меди, серебра, палладия и золота. В отличие от электрон-электронного рассеяния, рассеяние на фононах происходит с малым изменением энергии электрона. Это квазиупругое рассеяние обозначено на Рис. 1а горизонтальными пунктирными стрелками.

Фононный вклад в ширину линии Γ^{e-ph} состояния (i, \mathbf{k}_i) может быть выражен в терминах спектральной функции Элиашберга $\alpha^2 F(\omega)$:

$$\begin{aligned} \Gamma_{i,\mathbf{k}_i}^{e-ph} = 2\pi \int_0^{\omega_{\max}} & \left\{ \alpha^2 F_{i,\mathbf{k}_i}^E(\omega) [1 + n(\omega) - f(E_{i,\mathbf{k}_i} - \omega)] + \right. \\ & \left. + \alpha^2 F_{i,\mathbf{k}_i}^A(\omega) [n(\omega) + f(E_{i,\mathbf{k}_i} + \omega)] \right\} d\omega, \quad (19) \end{aligned}$$

где $n(\omega)$ и $f(E)$ – функции распределений Бозе и Ферми соответственно. В высокотемпературном пределе эта зависимость становится линейной: $\Gamma_{i,\mathbf{k}_i}^{e-ph} = 2\pi \lambda_{i,\mathbf{k}_i} k_B T$, где $\lambda_{i,\mathbf{k}_i} = \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\alpha^2 F_{i,\mathbf{k}_i}^E(\omega) + \alpha^2 F_{i,\mathbf{k}_i}^A(\omega)}{\omega} d\omega$ – параметр ЭФВ. Спектральная функция Элиашберга определена:

$$\alpha^2 F_{i,\mathbf{k}_i}^{E(A)}(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int d^2 \mathbf{q} \sum_{\nu,f} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q},\nu}) \left| g_{\mathbf{q},\mathbf{G},\nu}^{i,f} \right|^2 \delta(E_{f,\mathbf{k}_f} - E_{i,\mathbf{k}_i} \pm \omega_{\mathbf{q},\nu}), \quad (20)$$

где $g_{\mathbf{q},\mathbf{G},\nu}^{i,f}$ – матричный элемент ЭФВ. Для расчёта матричного элемента ЭФВ разработан метод, который заключается в трёх приближениях: 1) электрон-ионный потенциал имеет вид псевдопотенциала Ашкрофта, экранированного в приближении Томаса-Ферми; 2) фононный спектр рассчитывается на основе межатомных потенциалов, построенных в рамках метода погруженного атома (МПА) [11]; 3) для расчёта электронного спектра используется двумерный модельный псевдопотенциал, разработанный в первой главе диссертации. В рамках этой модели получено выражение для матричного элемента ЭФВ:

$$g_{\mathbf{q},\mathbf{G},\nu}^{i,f} = \sqrt{\frac{1}{2M\omega_{\mathbf{q},\nu}\Omega_0}} \sum_{g_y^i, g_y^f} \int dz \phi_{i,k_y^i}^{g_y^i}(z) G_\nu(\mathbf{q}, \mathbf{G}, g_y^f - g_y^i, z) \phi_{f,k_y^f}^{g_y^f}(z), \quad (21)$$

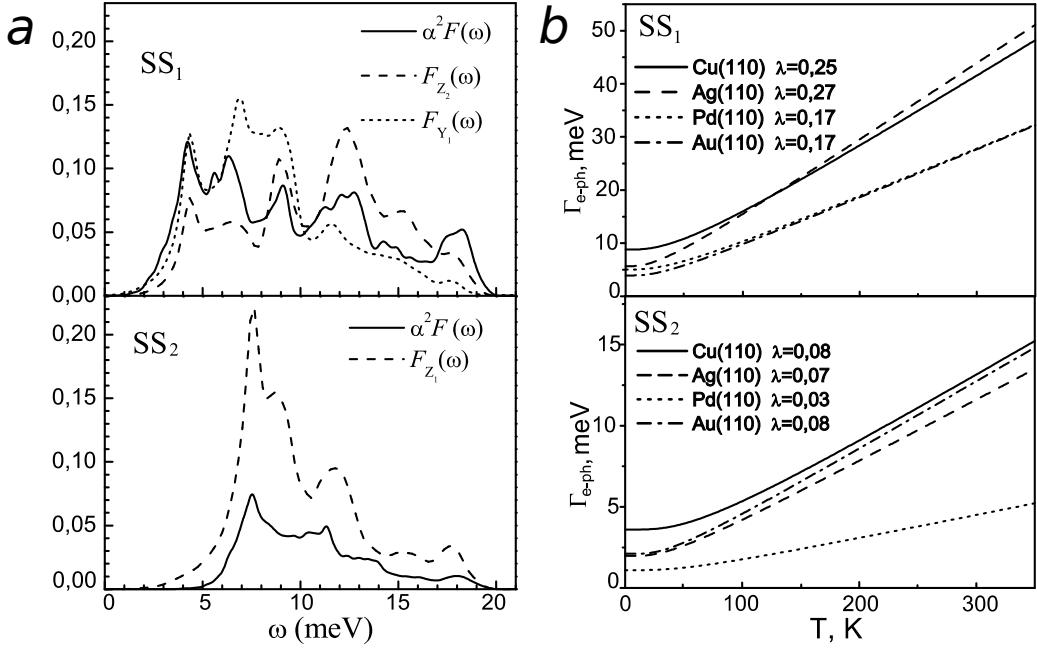


Рис. 2. а) Функция Элиашберга $\alpha^2 F(\omega)$ для занятого (SS_1) и незанятого (SS_2) поверхностных состояний на $Ag(110)$ и локальные плотности фононных состояний $F(\omega)$ с Y и Z поляризацией, локализованных на атомах первого и второго слоя. б) Рассчитанные зависимости вклада ЭФВ в ширины линий поверхностных состояний Γ_{e-ph} от температуры.

где функции $\phi^{g_y}(z)$ определены в (9), и

$$G_\nu(\mathbf{q}, \mathbf{G}, g_y^f - g_y^i, z) \sum_{R_{\alpha,z}} \epsilon_{\mathbf{q}\nu}(R_{\alpha,z}) \times \\ \times \mathbf{F}_A(q_x + G_x, q_y + G_y + g_y^f - g_y^i, z - R_{\alpha,z}) e^{-iG_x R_{\alpha,x}^0} e^{-i(G_y + g_y^f - g_y^i) R_{\alpha,y}^0} \quad (22)$$

$$\mathbf{F}_A(\mathbf{q}, z - R_{\alpha,z}) = -i\mathbf{q} V_{sc}(\mathbf{q}, z - R_{\alpha,z}) + \hat{z} \frac{\partial}{\partial z} V_{sc}(\mathbf{q}, z - R_{\alpha,z}) \quad (23)$$

Здесь $V_{sc}(\mathbf{q}, z)$ – двумерный Фурье-образ экранированного псевдопотенциала Ашкрофта, $\omega_{\mathbf{q}\nu}$, $\epsilon_{\mathbf{q}\nu}$ – частоты и вектора поляризации фононов, M и \mathbf{R}_α – масса и координаты ионов, Ω_0 – площадь элементарной ячейки поверхности.

Как можно видеть из Рис. 2a, функция Элиашберга незанятого (SS_2) состояния на $Ag(110)$ в основном определяется вкладами от рассеяния на Z-поляризованных модах, локализованных на первом атомном слое. В частности, наибольший пик при 7.5 мэВ соответствует рассеянию на Рэлеевской поверхностной mode. Функция $\alpha^2 F(\omega)$ для занятого (SS_1) состояния определяется процессами рассеяния на Y-поляризованных колебаниях атомов первого слоя и Z-поляризованных фононных модах, локализованных на втором атомном слое поверхности. В целом, в отличие от предыдущего случая, спектральная функция занятого состояния более широкая и имеет несколько интенсивных пиков в низкочастотной области, что определяет существенно большее

значение λ для данного состояния. Аналогичная картина наблюдается на поверхностях других металлов. Вычисленные параметры λ и вклады ЭФВ в ширины линий приведены на Рис. 2b. Отметим, что рассчитанный параметр ЭФВ для занятого состояния на Cu(110) хорошо согласуется с фотоэмиссионным результатом $\lambda = 0.23 \pm 0.02$ [7]. Вклад ЭФВ в ширину линии и времена жизни ПС на Cu и Ag (110) при нулевой температуре приведены в Таб. 1. Зависимость электрон-фононного вклада в ширину линии ПС на Cu, Ag, Pd и Au (110) от температуры показана на Рис. 2.

Исследована зависимость интенсивности электрон-фононного взаимодействия в поверхностных состояниях на тонких плёнках Ag(110) от толщины плёнки. Обнаружено, что с ростом толщины параметр ЭФВ λ незанятого состояния осциллирует с периодом 12 монослоёв (ML), а амплитуда уменьшается от 15% при толщине $\sim 20\text{ML}$ до нуля в пределе толстых плёнок. Этот эффект обусловлен изменением положения пиков в плотности электронных состояний квантовой ямы. Для занятого поверхностного состояния не обнаружено существенной зависимости параметра ЭФВ от толщины плёнки.

Рассчитанные параметры ЭФВ первых двух состояний изображения на Pd(110) приблизительно равны и составляют $\lambda \approx 0.002$, а следовательно вклад ЭФВ в ширины линий этих состояний не превышает 1 мэВ. ЭФВ в состояниях изображения с более высокими номерами на порядок слабее. Такое же малое значение λ получено для первого состояния изображения на поверхности Pd(111).

Основные результаты и выводы

1. Разработанная в диссертации двумерная псевдопотенциальная модель с параметрами, зависящими от волнового вектора и эффективными массами, рассчитанными из первых принципов, позволяет с хорошей точностью воспроизвести энергии краёв щели, двух поверхностных состояний и первого состояния изображения в точке \bar{Y} и дисперсию этих состояний в направлениях \bar{YS} и $\bar{Y\Gamma}$. Зарядовое распределение поверхностных состояний, рассчитанное в данной модели качественно схоже с распределением, рассчитанным из первых принципов. Зонная структура, полученная таким образом, может быть использована для быстрых и достаточно точных расчётов электронных и дырочных возбуждений и затухания таких возбуждений на поверхностях (110) ГЦК металлов с учетом электрон-электронного и электрон-фононного взаимодействий.

2. Анализ электрон-электронного рассеяния в поверхностных состояниях в точке \bar{Y} на Cu(110) и Ag(110) показывает, что его вклад в ширины линий незанятых состояний значительно больше чем для занятых. При этом затухание дырочных возбуждений одинаково обусловлено межзонными и внутризонными переходами, тогда как электроны в основном затухают посредством межзонных переходов в объёмные состояния, а переходы в нижнюю поверхностную зону дают малый вклад. Рассчитанная ширина линии Γ_{e-e} для занятого состояния на Cu(110) находится в согласии с имеющимися фотэмиссионными данными.

3. Изучена зависимость от волнового вектора ширин линий занятых состояний на Cu(110) и Ag(110), а также поверхностных состояний и состояний потенциала изображения на Cu(111) и Ag(111). Поскольку дырочные возбуждения затухают посредством перехода вышележащих электронов из занятых состояний, с увеличением k_{\parallel} при приближении энергии состояния к уровню Ферми как внутризонный, так и межзонный вклады в скорость затухания уменьшаются в силу уменьшения числа конечных состояний. При этом соотношение вкладов внутризонного и межзонного рассеяния сохраняется постоянным. Для релаксации электронов в состояниях потенциала изображения с ростом k_{\parallel} возникает дополнительный внутризонный канал, однако он обеспечивает не более 10% от скорости затухания. Линейный рост ширины линии от $E_{\parallel} = k_{\parallel}^2/(2m^*)$ обеспечивается в основном увеличением перекрывания состояний изображения с объёмными состояниями. Для резонансных состояний изображения наблюдается линейная зависимость ширины линии от E_{\parallel} , при чём при переходе состояния изображения из щели в область проекции объёмных состояний данная зависимость терпит разрыв и меняет наклон.

4. В силу различной пространственной локализации двух поверхностных состояний на поверхностях (110) благородных металлов в их рассеянии принимают участие различные поверхностные фононные моды, в результате чего параметр ЭФВ λ в верхнем поверхностном состоянии в 3-4 раза меньше, чем в нижнем. Рассчитанное значение параметра электрон-фононного взаимодействия λ в занятом поверхностном состоянии на Cu(110) хорошо согласуется с экспериментальными данными. Электрон-фононное взаимодействие в состояниях потенциала изображения очень слабое, а следовательно, рассеяние данных состояний обусловлено неупругим электрон-электронным рассеянием.

5. С ростом толщины плёнки Ag(110) параметр ЭФВ λ незанятого состояния осциллирует с периодом 12 монослоёв (ML), а амплитуда уменьшается

от 15% при толщине $\sim 20\text{ML}$ до нуля в пределе толстых плёнок. Этот эффект обусловлен смещением пиков плотности электронных состояний квантовой ямы. Однако эти осцилляции определяют изменения в ширине линии состояния, не превышающие 5 мэВ даже при комнатной температуре, что на порядок меньше вклада электрон-электронного рассеяния. Для занятого поверхностного состояния не обнаружено существенной зависимости параметра ЭФВ от толщины плёнки.

6. Электрон-электронное взаимодействие даёт основной вклад в затухание электронных возбуждений в незанятых состояниях вплоть до температуры 350К. Затухание дырочного возбуждения в занятом поверхностном состоянии на Cu(110) при нулевой температуре определяется электрон-электронным рассеянием, однако при комнатной температуре электрон-фононный вклад становится доминирующим. Время жизни занятого состояния на Ag(110) в основном определяется рассеянием на фонах даже при низких температурах. Поэтому времена жизни электронных возбуждений практически не зависят от температуры, а времена жизни дырочных возбуждений при нулевой и комнатной температурах отличаются в несколько раз.

Список публикаций

- [A1] Циркин С. С., Еремеев С. В., Чулков Е. В. Модельный псевдопотенциал для поверхности Cu(110) // ФТТ. — 2010. — Т. 52, № 1. — С. 175 – 180.
- [A2] Tsirkin S., Eremeev S., Chulkov E. Model pseudopotential for the (110) surface of fcc noble metals // Surface Science. — 2010. — Vol. 604, no. 9-10. — Pp. 804 – 810.
- [A3] Еремеев С. В., Циркин С. С., Чулков Е. В. О различных механизмах электрон-фононного рассеяния электронных и дырочных возбуждений на поверхности Ag(110) // ЖЭТФ. — 2010. — Т. 137, № 5. — С. 901.
- [A4] Eremeev S. V., Tsirkin S. S., Chulkov E. V. Phonon-induced scattering of excited electrons and holes on (110) noble metal surfaces // Phys. Rev. B. — 2010. — Jul. — Vol. 82, no. 3. — P. 035424.
- [A5] Циркин С. С., Еремеев С. В. Метод расчета электрон-фононного рассеяния поверхностных электронных состояний на поверхности (110) благородных металлов // Известия вузов. Физика. — 2010. — Т. 53, № 12. — С. 70–78.

- [A6] Chulkov E. V., Zugarramurdi A., Tsirkin S. S., Zubizarreta X., Nechaev I. A., Sklyadneva I. Y., Eremeev S. V. Electronic structure and excitations on clean and nanostructured metal surfaces // Eur. Phys. J. B. — 2010. — Vol. 75, no. 1. — Pp. 37–47.
- [A7] Еремеев С. В., Циркин С. С., Чулков Е. В. Зависимость ширины линии поверхностных состояний на поверхностях Cu(111) и Ag(111) от волнового вектора // ФТТ. — 2010. — Т. 52, № 8. — С. 1644 – 1649.
- [A8] Циркин С. С., Чулков Е. В. Исследование времён жизни электронов и дырок в возбужденных поверхностных состояниях // Наука и образование. Материалы XIII Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых учёных, 21-25 апреля / ТГПУ. — Томск: 2008.
- [A9] Циркин С. С. Модель для описания электронных свойств поверхности 110 ГЦК металлов // Физика и химия высокоэнергетических систем. Сборник материалов пятой всероссийской конференции молодых учёных, 22–25 апреля / ТГУ. — Томск: 2009. — С. 399–402.
- [A10] Tsirkin S. S., Eremeev S. V., Chulkov E. V. Electron-phonon interaction in surface states on Cu(110) and Ag(110) // 10th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (AC-SIN-10), September 21 - 25. — Granada, Spain: 2009. — P. 94.
- [A11] Циркин С. С., Еремеев С. В. Электрон-фононное взаимодействие на поверхности Pd(110) // Физика и химия высокоэнергетических систем. Сборник материалов пятой всероссийской конференции молодых учёных, 14–17 апреля / ТГУ. — Томск: 2010. — С. 20–23.
- [A12] Tsirkin S. S., Eremeev S. V., Chulkov E. V. Scattering of electrons and holes in surface states on Cu(110) and Ag(110) // Summer School on Computational Materials Science. June, 28th – July, 3rd. — San Sebastian, Spain: 2010. — P. 77.

Цитированная литература

- [1] Ho W. Reactions at Metal Surfaces Induced by Femtosecond Lasers, Tunneling Electrons, and Heating // J. Phys. Chem. — 1996. — Vol. 100. — Pp. 13050 – 13060.

- [2] Bonn M., Funk S., Hess C., Denzler D. N., Stampfl C., Scheffler M., Wolf M., Ertl G. Phonon- Versus Electron-Mediated Desorption and Oxidation of CO on Ru(0001) // *Science*. — 1999. — Vol. 285, no. 5430. — Pp. 1042–1045.
- [3] Lindstrom C. D., Zhu X.-Y. Photoinduced Electron Transfer at Molecule-Metal Interfaces // *Chemical Reviews*. — 2006. — Vol. 106, no. 10. — Pp. 4281–4300.
- [4] Memmel N., Bertel E. Role of Surface States for the Epitaxial Growth on Metal Surfaces // *Phys. Rev. Lett.* — 1995. — Jul. — Vol. 75, no. 3. — Pp. 485 – 488.
- [5] Chulkov E. V., Borisov A. G., Gauyacq J. P., Sánchez-Portal D., Silkin V. M., Zhukov V. P., Echenique P. Electronic excitations in metals and at metal surfaces // *Chem. Reviews*. — 2006. — Vol. 106, no. 10. — Pp. 4160 – 4206.
- [6] Berthold W., Höfer U., Feulner P., Chulkov E. V., Silkin V. M., Echenique P. M. Momentum-Resolved Lifetimes of Image-Potential States on Cu(100) // *Phys. Rev. Lett.* — 2002. — Jan. — Vol. 88, no. 5. — P. 056805.
- [7] Straube P., Pforte F., Michalke T., Berge K., Gerlach A., Goldmann A. Photoemission study of the surface state at \bar{Y} on Cu(110): Band structure, electron dynamics, and surface optical properties // *Phys. Rev. B*. — 2000. — Vol. 61, no. 20. — Pp. 14072 – 14077.
- [8] Keyling R., Schöne W.-D., Ekardt W. Lifetime of surface states in optically excited Al, Cu, and Ag // *Chemical Physics Letters*. — 2002. — Vol. 354, no. 5-6. — Pp. 376 – 381.
- [9] Somorjai G. Surface science as a basis for understanding heterogeneous catalysis // *Elementary Reaction Step in Heterogeneous Catalysis*, Ed. by R. W. Joyner, R. A. Van Santen. — Dordrecht, Netherlands: Kluwer, 1993. — Pp. 3 – 38.
- [10] Chulkov E., Silkin V., Echenique P. Image potential states on metal surfaces: binding energies and wave functions // *Surf. Sci.* — 1999. — Vol. 437, no. 3. — Pp. 330 – 352.
- [11] Daw M. S., Baskes M. I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals // *Phys. Rev. B*. — 1984. — Jun. — Vol. 29, no. 12. — Pp. 6443 – 6453.