

УДК 537.311.31

©1994

СОСТОЯНИЯ ПОТЕНЦИАЛА ИЗОБРАЖЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТЯХ Al(001), Al(111) И Al(001) + c(2×2)Na

В.М.Силкин, Е.В.Чулков

Самосогласованным методом псевдопотенциала из первых принципов с использованием приближения локальной плотности (LDA) для поверхностей Al(001), Al(111) и Al(001) + c(2×2)Na вычисляется положение z_0 плоскости изображения. Для Al(001) и Al(111) найдено $z_0 = 3.27$ ат.ед. (1.73 Å) и $z_0 = 2.96$ ат.ед. (1.57 Å) соответственно относительно поверхностного слоя атомов алюминия. Для системы Al(001) + c(2×2)Na получено $z_0 = 3.43$ ат.ед. (1.82 Å) относительно адсорбированного полумонослоя натрия. Состояния изображения рассчитываются в самосогласованном LDA потенциале и в потенциале, полученном путем гладкого сшивания в точке z_0 самосогласованного LDA потенциала и потенциала изображения. В LDA расчете ниже вакуумного уровня обнаружены состояния изображения с $n = 0, 1$ для всех рассматриваемых поверхностей. Использование потенциала изображения дает состояния с $n = 0, 1, 2$, энергии которых для поверхностей Al(001) и Al(111) есть соответственно $E_0 = -1.89$ и -2.05 эВ, $E_1 = -0.58$ и -0.60 эВ, $E_2 = -0.16$ и -0.19 эВ относительно вакуумного уровня. Для поверхности Al(001) + c(2×2)Na энергии найденных состояний есть $E_0 = -1.43$, $E_1 = -0.36$, $E_2 = -0.05$ эВ.

В отличие от поверхностных состояний, локализующихся в окрестности поверхностного атомного слоя и определяемых поведением кристаллического потенциала в этой области, состояния потенциала изображения локализуются значительно дальше от поверхности — за пределами плоскости изображения. Энергетический спектр этих состояний определяется не только потенциалом изображения, являющимся потенциальным барьером со стороны вакуума, но и кристаллическим потенциалом. При анализе состояний изображения ряда переходных и благородных металлов (Cu, Ni, Ag, Au, Pt), на поверхности которых в точке $\bar{\Gamma}$ имеется запрещенная щель в окрестности вакуумного уровня, широко используется модель многократного отражения электронных волн между потенциалом поверхности, описываемым бесконечным барьером, и потенциалом изображения [1-4]. Данная модель приводит к ридберговскому закону для энергий связи состояний изображения $E \sim 1/16n$, где $n = 1, 2, \dots$ [1-4]. В случае непериодических металлов запрещенная щель вблизи вакуумного уровня отсутствует и состояния изображения могут проникать далеко в глубь металла. Поэтому представление о потенциале поверхности кристалла как бесконечном барьере неприменимо для простых металлов и необходимо использовать более реалистичную форму потенциала. В этом случае оказывается возможным появление состояния с $n = 0$ [1-3].

Из непериодических металлов экспериментальные исследования состояний изображения проводились только для поверхности Al(111) [5,6] и этой же поверхности с упорядоченными адслоями натрия [5]. В работе [5] обнаружено на поверхности Al(111) состояние изображения с энергией -0.54 эВ относительно вакуумного уровня при помощи метода обратной фотоэмиссионной спектроскопии. Однако Шейч и Ли [7,8] поставили под сомнение результаты работы [5], показав, что экспериментальные пики в плотности состояний могут быть артефактом техники обратной фотоэмиссионной спектроскопии. Для проверки существования состояний изображения на поверхности Al(111) в [6] были использованы метод обратной фотоэмиссии и техника сканирующей туннельной спектроскопии, что подтвердило существование состояния изображения при $E \simeq -0.5$ эВ.

Теоретические исследования состояний изображения на поверхности непериодических металлов во многом сдерживаются тем, что приближение локальной плотности (LDA), широко используемое в самосогласованных расчетах электронной структуры поверхности, не описывает правильно поведение потенциала изображения $V(z) \sim -1/(z - z_0)$ при больших значениях z , хотя имеются указания на то, что использование LDA позволяет выявить ридберговские состояния с $n = 1$ [9,10]. Авторы работы [11] провели расчет состояний изображения поверхностей (111) и (001) алюминия. Для описания обменно-корреляционного потенциала они использовали нелокальную схему — приближение взвешенной плотности [12], которое правильно воспроизводит поведение обменно-корреляционного потенциала при больших z . В то же время для описания ионов решетки авторы [11] применили простейшую форму потенциала [13], а зарядовую плотность и потенциал усредняли в плоскости, параллельной поверхности. Такие упрощения не влияют на качество результатов, но могут быть причиной количественных расхождений с экспериментом. Так, для состояния с $n = 1$ в [12] было получено значение $E_1 = -0.9$ эВ, что почти в два раза больше экспериментальной величины.

В настоящей работе представляются результаты самосогласованного псевдопотенциального расчета электронной структуры чистых поверхностей Al(001), Al(111) и поверхности Al(001) с адсорбированным полумонослоем натрия в области энергий между уровнем Ферми и вакуумным уровнем. В отличие от [11] в данной работе в основу вычислений положено приближение локальной плотности и состояния изображения рассчитываются в двух случаях: 1) в самосогласованном LDA потенциале, 2) в потенциале, полученном путем гладкого сшивания в точке z_0 самосогласованного LDA потенциала и потенциала JJ [4]. Последнее означает, что состояния изображения вычисляются в потенциале с правильной асимптотикой. Положение z_0 плоскости изображения определяется из самосогласованного LDA расчета металла с поверхностью, помещенного в слабое электрическое поле. Таким образом, в настоящем расчете находится также важнейшая характеристика поверхности, отражающая ее электростатические свойства — положение плоскости изображения [15]. Для описания взаимодействия ионов алюминия и натрия с валентным электроном используется сохраняющий норму нелокальный псевдопотенциал, генерируемый согласно [16].

В самосогласованной псевдопотенциальной схеме металл с поверхностью моделируется системой тонких пленок, повторяющихся в направлении, перпендикулярном поверхности, и разделенных вакуумными промежутками [17]. При вычислении занятых поверхностных состояний обычно оказывается достаточным использовать вакуум шириной порядка 6 межслоевых расстояний [18,19]. Однако в расчете состояний изображения необходимо использовать существенно более широкий вакуумный промежуток. Уравнение Шредингера решалось самосогласованно с вакуумным промежутком шириной 8 межслоевых расстояний. По достижении самосогласования вакуумный промежуток увеличивался до 84 ат.ед., что соответствует 22 межслоевым расстояниям в случае поверхности (001), и проводилось вычисление состояний с энергией как выше, так и ниже уровня Ферми. В отличие от работы [11] не усреднялись зарядовая плотность и потенциал в плоскости, параллельной поверхности. Для описания обменно-корреляционного потенциала использовалось приближение локальной плотности в форме Хедина-Лундквиста [20]. Положение z_0 плоскости изображения находилось из расчета центра тяжести наведенной электронной плотности в слабом электрическом поле. Внешнее электрическое поле вводилось таким образом, чтобы не только сохранялась трансляционная симметрия в направлении z , перпендикулярном поверхности, но и для поля с напряженностью \mathcal{E} выполнялось соотношение $\mathcal{E}(z) = \mathcal{E}(-z)$ относительно плоскости, параллельной поверхности и проходящей через центр пленки. Такая модель эквивалентна введению положительно или отрицательно (в зависимости от знака приложенного поля) заряженной плоскости в центр пленки, которая компенсируется притоком (или оттоком) электронной плотности из поверхностной области. Эта плотность локализуется в узкой области центрального атомного слоя и приводит к полному экранированию внешнего электрического поля внутри пленки, не оказывая при этом влияния на характеристики поверхности. Для нахождения состояний изображения в потенциале, который правильно воспроизводит решеточные эффекты в металле и на его поверхности и затем плавно переходит в потенциал изображения, мы использовали для $z < z_0$ самосогласованный LDA потенциал, а для $z > z_0$ воспользовались потенциалом в форме JJJ [14]

$$V(z) = -\frac{1 - \exp[-\lambda(z - z_0)]}{4(z - z_0)}. \quad (1)$$

Неизвестный параметр λ модели (1) находился из условия совпадения в точке z_0 потенциала (1) с самосогласованным LDA потенциалом.

Вычисление электронной структуры чистой поверхности Al(001) проводилось в модели 11-слойной пленки, а для Al(111) использовалась 9-слойная пленка. Это обеспечивает хорошую воспроизводимость всех интересующих нас величин, связанную с увеличением толщины пленки [21]. Для моделирования поверхности Al(001) + c(2x2)Na использовалась 7-слойная пленка алюминия с добавлением полумонослоя натрия с каждой стороны пленки. Уменьшение толщины пленки по сравнению со случаем чистой поверхности алюминия связано с увеличением

количества атомов в элементарной ячейке от каждого атомного слоя алюминия.

2. Результаты расчета. Обсуждение

Положение z плоскости изображения определялось в настоящей работе по положению центра тяжести наведенной положительным внешним электрическим полем зарядовой плотности. Самосогласованный расчет электронной плотности проводился для полей $\mathcal{E} = 0.001, 0.005, 0.01$ и 0.02 ат.ед. (0.01 ат.ед. = $5.14 \cdot 10^7$ В/см). Положительное поле в данной работе рассматривается как поле, выталкивающее электроны с поверхности в глубь металла. В табл. 1 приведено вычисленное значение z_0 для Al(001) и Al(111). Здесь же для сравнения показаны величины z_0 , полученные другими авторами. Приведенные в этой таблице результаты можно разделить на три группы. К первой группе относятся значения z_0 , полученные в рамках LDA для модели полуограниченного желе [15,22]. Вторую группу составляют результаты вычислений [23,24], в которых для описания обменно-корреляционного потенциала использовались нелокальные приближения, правильно воспроизводящие при $z > z_0$ поведение потенциала изображения. Однако металл рассматривался в этих работах по-прежнему в модели желе. К третьей группе относятся величины z_0 , полученные в самосогласованных LDA расчетах ([25,26], наст. раб.), в которых учитывается кристаллическая структура металла. Учет нелокальности в обменно-корреляционном потенциале [23,24] сдвигает z_0 на 0.1 ат.ед. к поверхности. Самосогласованные LDA расчеты, точно учитывающие кристаллическую структуру, помещают z_0 еще ближе к поверхности металла. Для Al(001) наша величина z_0 хорошо согласуется с результатом [26] и отличается от значения z_0 , найденного в [25]. Величина z_0 в [25] определена с ошибкой 0.2 ат.ед. из-за использования в расчете относительно сильного поля ($\mathcal{E} = 0.01$ ат.ед.) [27]. Учет этой ошибки приведет к $z_0 = 3.21$ ат.ед., что отлично согласуется с настоящим результатом и z_0 из работы [26]. Эти результаты

Таблица 1

Положение z_0 (ат.ед.) центра тяжести наведенной электрическим полем электронной плотности для поверхностей Al(001) и Al(111) (в первом столбце приводится положение $z_0 = z_0^j$ относительно геометрической поверхности (край желе), во втором и третьем столбцах приводится положение $z_0 = z_0^s$ относительно поверхностного слоя атомов)

z_0^j	$z_0^s(001)$	$z_0^s(111)$	Литературная ссылка
1.60	3.51	3.81	[15]
1.58	3.49	3.79	[22]
1.48	3.39	3.69	[23]
1.49	3.40	3.70	[24]
-	3.01	-	[25]
-	3.2	3.3	[26]
-	3.27	2.96	Наст. раб.

позволяют заключить, что, по-видимому, наиболее реалистичная величина z_0 для поверхности Al(001) лежит в интервале 3.2–3.3 ат.ед.

В сильном электрическом поле положение плоскости изображения вследствие эффектов нелинейного экранирования зависит от величины приложенного поля [22,28,29]. Для поверхности Al(001) настоящий расчет приводит к соотношению

$$z_0 = 3.27 - 22\mathcal{E}. \quad (2)$$

Из (2) видно, что использование поля $\mathcal{E} \simeq 0.01$ ат.ед. для определения z_0 приводит к ошибке порядка 0.2 ат.ед.

Для поверхности Al(111) мы получили $z_0 = 2.96$ ат.ед., что на 0.3 ат.ед. меньше, чем в случае поверхности Al(001). Это контрастирует с данными других расчетов. Модель желе приводит к линейной зависимости z_0 от межслоевого расстояния — с увеличением последнего растет и z_0 . Самосогласованный расчет [26], учитывающий кристаллическую решетку, дал немонотонную зависимость z_0 от межслоевого расстояния. При переходе от Al(110) к Al(001) величина z_0 уменьшилась на 0.3 ат.ед. При дальнейшем увеличении межслоевого расстояния, соответствующего переходу от Al(001) к Al(111), величина z_0 увеличилась на 0.1 ат.ед. Причина расхождения настоящего результата с данными [26] остается пока неясной. Возможно, что это различие связано с упрощениями расчетной модели в [26]. Для Al(111) проведенные вычисления дают следующую зависимость z_0 от напряженности поля:

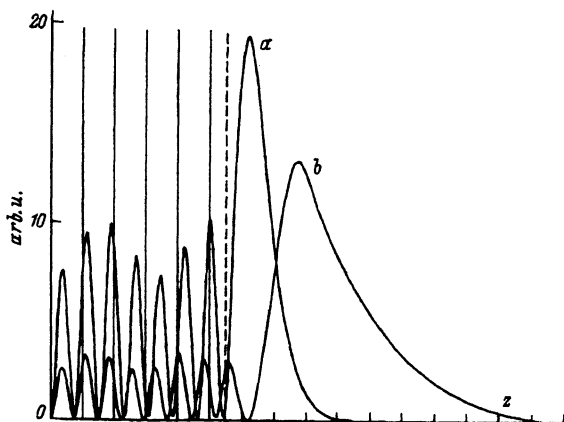
$$z_0 = 2.96 - 8\mathcal{E}. \quad (3)$$

Сравнение (2) и (3) показывает, что положение плоскости изображения на поверхностях алюминия проявляет значительную зависимость от типа грани. Поэтому расчеты, проводимые в модели желе, могут не отражать специфику конкретной поверхности, с связи с чем интересно отметить, что вычисления [29], выполненные в модели желе, дают для коэффициента при \mathcal{E} величину 6 ат.ед., что отлично согласуется с нашим результатом. В то же время перерасчет $z_0 = 1.14$ ат.ед. для поверхностей (001) и (111) приводит к тенденции, противоположной полученной в настоящей работе: $z_0(001) = 3.05$ и $z_0(111) = 3.35$ ат.ед. [29].

В случае поверхности Al(001) + c(2×2)Na вычисление электронной плотности проводилось для полей с напряженностью $\mathcal{E} = 0.001$ и 0.005 ат.ед. Положение центра тяжести наведенной полем электронной плотности получилось равным $z_0 = 3.43$ ат.ед. относительно адсорбированного полумонослоя атомов натрия, что на 0.16 ат.ед. дальше в вакуум, чем в случае чистой поверхности Al(001). Увеличение z_0 находится в противоречии с результатами расчетов положения плоскости изображения для поверхности (001) чистого натрия. Самосогласованные расчеты [15,22–24], проведенные в модели желе с электронной плотностью $\tau_s = 4$ ат.ед., соответствующей натрию, с использованием локального и нелокального приближений для обменно-корреляционного потенциала, показали, что для чистой поверхности Na(001) значения z_0 , пересчитанные относительно верхнего слоя атомов, изменяются в пределах 3.1–3.3 ат.ед. В то же время величины z_0 , пересчитанные для поверхности Na(110), располагаются значительно дальше в вакуум и лежат в интервале 3.9–4.1 ат.ед. Авторы [26] нашли, что мо-

Рис. 1. Квадрат модуля волновой функции состояний изображения с $n = 0$ (а) и $n = 1$ (б), найденных в LDA расчете для поверхности Al(001).

Вертикальные сплошные линии — положение атомных слоев алюминия, штриховая линия — положение геометрической поверхности металла.



дель желе дает завышенные значения z_0 для плотноупакованных граней. Для Li(110) и Al(111) модель желе завышает значение z_0 более чем на 0.4 ат.ед. [26]. Учет этого фактора приводит к уменьшению z_0 для Na(110) до $z_0 = 3.5 \div 3.7$ ат.ед. Полученное значение z_0 коррелирует с плотностью упаковки σ атомов натрия в поверхностном слое: а) Na(001), $\sigma = 0.016$ ат.ед.; б) Al(001) + $c(2 \times 2)$ Na, $\sigma = 0.017$ ат.ед.; в) Na(110), $\sigma = 0.022$ ат.ед. Подобная корреляция получена в рамках решеточной модели для поверхностей другого щелочного металла — лития [26].

В отличие от ряда переходных металлов (Cu, Ni, Ag, Pd, Au, Pt), на поверхностях которых в точке $\bar{\Gamma}$ имеется широкая запрещенная щель в окрестности вакуумного уровня [23,30–32], на поверхностях алюминия такая щель отсутствует. Поэтому появляющееся в LDA расчете состояние изображения с $n = 1$ имеет хорошо выраженную резонансную часть внутри пленки. Это ясно видно на рис. 1, где показано пространственное распределение квадрата модуля волновой функции состояния с $n = 1$, нечетного относительно плоскости отражения, для поверхности Al(001). Максимум волновой функции располагается в вакууме на расстоянии около 10.5 ат.ед. от верхнего слоя атомов. Ноль функции наблюдается при $z - z_s = 5$ ат.ед. (z_s — положение поверхностного слоя атомов). Энергия состояния равна -0.26 эВ относительно вакуумного уровня. Для поверхности Al(111) энергия такого состояния составляет -0.34 эВ (табл. 2). Приведенные характеристики состояния указывают на то, что оно является типичным состоянием изображения, но найденным не в потенциале изображения, а в самосогласованном LDA потенциале. Возникновение ридберговской серии состояний и правильные энергии связи этих состояний определяются правильной асимптотической формой потенциала — изображения [1–4]. Авторы [33] нашли для поверхности Cu(001), что только при замене самосогласованного LDA потенциала на потенциал изображения при $z > z_0$ удается обнаружить состояния с $n = 1, 2, 3$. В то же время в [10] показано для поверхности Ag(001), что использование LDA потенциала приводит к появлению состояния изображения с $n = 1$ с энергией, близкой к вакуумному уровню. Экспериментально найденная величина E_1 для Al(001) лежит ниже рассчитанной и составляет -0.5 эВ [34]. Результаты ра-

Энергии состояний изображения (эВ) в точке $\bar{\Gamma}$ для $n = 0, 1, 2$, полученные в расчете с LDA потенциалом и с потенциалом JJJ [14], относительно вакуумного уровня

E_n	LDA			JJJ		
	Al(001)	Al(111)	Al(001)+c(2×2)Na	Al(001)	Al(111)	Al(001)+c(2×2)Na
E_0	-1.78	-2.02	-1.42	-1.89	-2.05	-1.42
E_1	-0.26	-0.34	-0.08	-0.58	-0.60	-0.36
E_2	+0.12	+0.09	+0.31	-0.16	-0.19	-0.05

боты [10] находятся в отличном качественном согласии с настоящими результатами для поверхностей алюминия. Это позволяет предположить, что для некоторых металлических поверхностей в рамках LDA подхода возможно получить состояние изображения с $n = 1$, энергия которого лежит вблизи вакуумного нуля.

Сравнение найденных величин E (табл. 2) с экспериментом для поверхности Al(111) [5,6] показывает, что LDA состояние с $n = 1$ располагается на 0.2–0.3 эВ ближе к уровню вакуумного нуля, чем экспериментально найденное состояние. Причиной такого несоответствия является неточное описание потенциала в рамках LDA для $z > z_0$. На рис. 2 для $z > z_0$ показано поведение самосогласованного LDA потенциала и потенциала изображения в форме JJJ. Из этого рисунка видно, что кривая JJJ располагается ниже LDA кривой. Поэтому следует ожидать, что использование JJJ потенциала приведет к понижению энергии состояния с $n = 1$ и лучшему согласию с экспериментом для Al(111) [5,6].

Кроме состояния с $n = 1$ мы получили в LDA расчете в точке $\bar{\Gamma}$ состояние с энергией -1.78 эВ для Al(001) и -2.02 эВ для Al(111) (табл. 2) относительно вакуумного уровня. Как видно из рис. 1, максимум нечетной волновой функции этого состояния для Al(001) располагается значительно ближе к поверхности, чем максимум соответствующего состояния с $n = 1$, и наблюдается при $z - z_s = 4.7$ ат.ед. (максимум

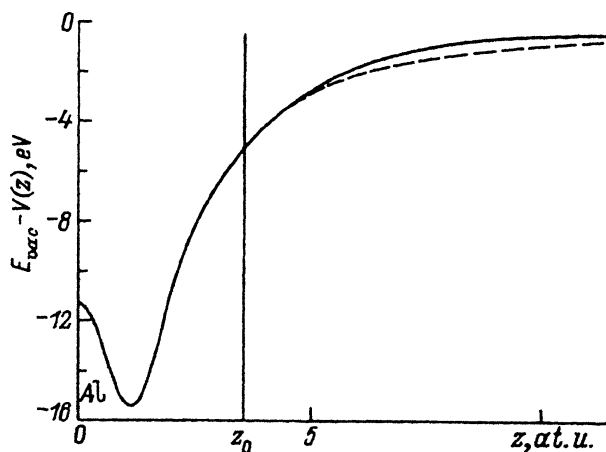


Рис. 2. Самосогласованный усредненный в плоскости xz LDA потенциал (сплошная линия) за пределами поверхности Al(001). JJJ потенциал показан штриховой линией для $z > z_0$.

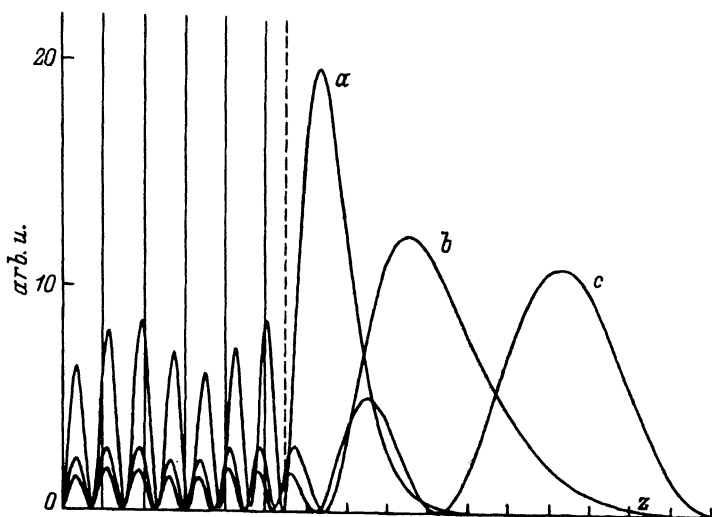


Рис. 3. Квадрат модуля волновой функции состояний изображения с $n = 0$ (a), $n = 1$ (b) и $n = 2$ (c), найденных в расчете с JJJ потенциалом для Al(001).

четного состояния соответствует $z - z_s = 3.4$ ат.ед.). Для сравнения отметим, что соответствующий максимум занятого поверхностного состояния в $\bar{\Gamma}$ [18] лежит на расстоянии ≈ 1.5 ат.ед. от поверхностного атомного слоя. Поскольку максимум рассматриваемого состояния располагается лишь немного правее положения z_0 , то очевидно, что это состояние определяется как потенциалом кристалла с поверхностью для $z < z_0$, так и асимптотическим поведением потенциала для $z > z_0$. Если же учесть, что на поверхностях алюминия выше уровня ферми в $\bar{\Gamma}$ отсутствует запрещенная щель и все состояния изображения имеют значительную долю волновой функции в объеме металла, то состояния с энергиями -1.78 и -2.02 эВ можно рассматривать как состояния изображения с $n = 0$. Подобного типа состояние наблюдалось на поверхности Cu(001) ниже запрещенной щели [31,33]. Самосогласованный FLAPW расчет дал для E_0 величину -4.1 эВ [33], что на 0.3 эВ ниже экспериментального значения [33]. Состояние с $n = 2$ также обнаруживается в LDA расчете, но лежит выше вакуумного нуля (табл. 2) для обеих рассматриваемых поверхностей.

Замена самосогласованного LDA потенциала для $z > z_0$ потенциалом JJJ приводит к понижению энергии состояний изображения и смещению в сторону вакуума максимумов волновой функции для $n = 0, 1$, а также к появлению состояния изображения с $n = 2$ ниже вакуумного уровня. Для состояния с $n = 0$ настоящий расчет дал $E_0 = -1.89$ эВ для Al(001) и $E_0 = -2.05$ эВ для Al(111), что на 0.11 и 0.03 эВ соответственно ниже величин, полученных с LDA потенциалом. Максимум волновой функции сдвигается в вакуум и для Al(001) располагается в точке $z - z_s = 5.2$ ат.ед. (рис. 3). С увеличением n влияние произведенной замены потенциала возрастает. Энергия состояния изображения с $n = 1$ получилась равной -0.58 эВ для Al(001) и -0.60 эВ для Al(111), что на -0.3 эВ ниже величин, найденных в LDA расчете. Эти значения отлично согласуются с экспериментальными данными [5,6] для по-

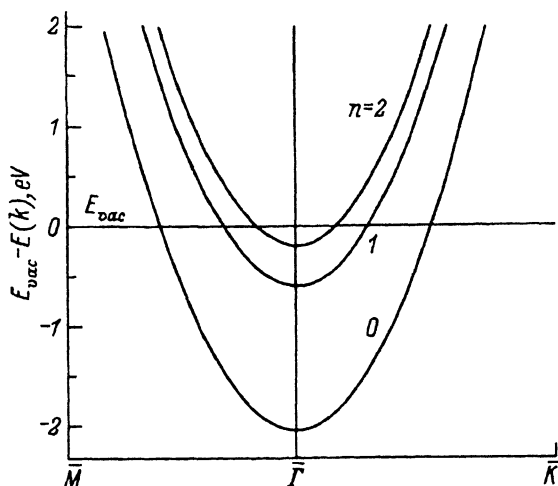


Рис. 4. Дисперсионные кривые состояний изображения с $n = 0, 1, 2$ для поверхности Al(111).

верхности Al(111) и представляются более реалистичными, чем LDA результат и данные работы [11]. Как следует из рис. 1, 3, максимум квадрата модуля волновой функции этого состояния смещается в вакуум примерно на 3 ат.ед. по сравнению с LDA расчетом. Состояние изображения с $n = 2$ характеризуется энергией $E_2 = -0.16$ и -0.19 эВ для Al(001) и Al(111) соответственно. Максимум волновой функции состояния располагается при $z - z_0 > 20$ ат.ед. Полученные значения E_2 согласуются с величиной, найденной в [11]. Интересно, что найденные ранее величины E_2 для благородных металлов находятся в хорошем согласии с настоящими результатами: Cu(001), $E_2 = -0.19$ [33], $E_2 = -0.18$ эВ [35]; Ag(001), $E_2 = 0.16$ эВ [35]; Ag(111), $E_2 = -0.23$ эВ [35]; Pd(111), $E_2 = -0.17$ эВ [36].

На рис. 4 приведены дисперсионные кривые состояний с $n = 0, 1, 2$ вдоль направлений $\Gamma\bar{K}$ и $\Gamma\bar{M}$ для поверхности Al(111). Аналогичный вид состояния изображения имеют и для поверхности Al(001). Дисперсия этих состояний описывается моделью свободных электронов с эффективной массой m^* , близкой к массе m свободного электрона. Величина m^* слабо изменяется от состояния к состоянию и для обеих поверхностей лежит в интервале $1.0 < m^*/m < 1.1$. Так, например, для состояний с $n = 0, 1, 2$ на поверхности Al(001) значения m^*/m есть 1.07, 1.03 и 1.01 соответственно, причем величины эффективной массы практически не зависят от того, какая асимптотика потенциала использовалась в расчете. Различие в m^* , найденных с LDA асимптотикой и с потенциалом изображения, не превышает $0.02m$. Вычисленные значения m^*/m отлично согласуются с величиной $m^*/m = 1.08 \pm 0.1$, подогнанной под экспериментальные данные $E(k)$ [6]. Хорошее согласие полученных нами результатов для $n = 1, 2$ наблюдается для состояний изображения на поверхностях Cu(001), Ag(111) и Ni(111) [33,35,37]. Эффективные массы состояний ряда других поверхностей значительно выше [34]. Следует, однако, отметить, что более поздние эксперименты приводят, как правило, к меньшей величине эффективной массы [34,37,38].

Таблица 3

Энергии состояний изображения E_n (эВ), $n = 0, 1, 2$
в зависимости от положения плоскости изображения z_0 (ат.ед.)

z_0	E_0	E_1	E_2
2.96	-2.05	-0.60	-0.19
3.3	-2.10	-0.65	-0.20
3.5	-2.12	-0.67	-0.21

Исследование зависимости энергии состояний изображения от положения z_0 точки сшивания LDA и JJJ потенциалов показывает относительно небольшие изменения E_n , происходящие с увеличением z_0 . В табл. 3 показаны результаты расчета E_n для $z_0 = 2.96, 3.3$ и 3.5 ат.ед. в случае поверхности Al(111). Из этой таблицы видно, что неточность в определении z_0 порядка 0.1 ат.ед. практически не влияет на величины E_n . Это может свидетельствовать о том, что использование экспериментальных данных по энергии состояний изображения, определяемой обычно с ошибкой 0.1–0.2 эВ [31,34], для нахождения положения z_0 может привести к неточности ~ 0.2 ат.ед.

Характерным признаком электронной структуры поверхности Al(001) + c(2×2)Na является наличие незапятнанных поверхностных состояний [18,39]. Только малая часть нижнего незапятанного состояния лежит непосредственно под уровнем Ферми в окрестности точки $\bar{\Gamma}$. LDA расчет 7-слойной пленки алюминия с полумонослоем натрия дает для энергии незапятанного состояния в $\bar{\Gamma}$ значение 1.7 эВ относительно E_F , что согласуется с величиной энергии аналогичного состояния, обнаруженного в эксперименте по обратной фотоэмиссии [5] для поверхностей Al(111) + ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Na ($E = 1.1$ эВ) и Al(111) + (2×2)Na ($E = 1.8$ эВ). По характеру пространственной локализации этого состояния и отсутствию нуля волновой функции за пределами геометрической поверхности можно заключить, что данное состояние является состоянием изображения с $n = 0$ и энергией -1.4 эВ относительно вакуумного уровня. Кроме состояния с $n = 0$, LDA расчет дает состояние с $n = 1$, энергия которого равна -0.08 эВ относительно вакуумного нуля (табл. 2). Состояние с $n = 2$ лежит выше уровня вакуума. При замене LDA потенциала для $z > z_0$ потенциалом JJJ энергия состояния с $n = 0$ изменилась очень слабо (≈ -0.02 эВ). Энергия состояния с $n = 1$ получилась $E_1 = -0.36$ эВ. Эта величина качественно согласуется с энергией состояния изображения, найденного для упорядоченных слоев Na на поверхности Al(111) [5]. Для степени покрытия $\theta = 1/3$ в [5] получено ≈ -0.5 эВ, в то время как в случае покрытия с $\theta = 1/2$ величина E лежит в пределах -0.1 эВ $< E < -0.01$ эВ. Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что с увеличением плотности покрытия энергия состояния изображения смещается в сторону вакуумного уровня. Полученная нами величина E_1 согласуется с такой корреляцией — теоретическое значение энергии состояния изображения располагается между найденными в эксперименте величинами, так же как поверхностная плотность σ_s атомов натрия в адслое на поверхности Al(001) $\sigma_{\theta=1/3} < \sigma_s < \sigma_{\theta=1/2}$. Состояние изображения с $n = 2$ получает-

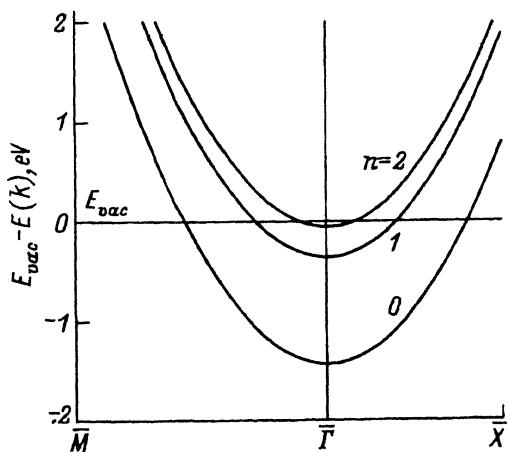


Рис. 5. Дисперсионные кривые состояний изображения с $n = 0, 1, 2$ для поверхности $\text{Al}(001) + c(2 \times 2)\text{Na}$.

ся в расчете с JJJ потенциалом ниже вакуумного нуля. Но в отличие от поверхностей алюминия энергия этого состояния располагается в непосредственной близости к вакуумному уровню $E_2 = -0.05$ эВ. Как и в случае поверхности $\text{Al}(001)$, проверка влияния выбора величины z_0 на значения E_n показала, что небольшие вариации z_0 (~ 0.2 ат.ед.) практически не изменяют полученные величины E_n .

Максимум волновой функции состояния с $n = 0$ находится на расстоянии 6.1 ат.ед. от слоя атомов натрия, что почти на 1 ат.ед. дальше, чем в случае чистой поверхности $\text{Al}(001)$. Это объясняется тем, что на поверхности $\text{Al}(001) + c(2 \times 2)\text{Na}$ состояние с $n = 0$ имеет меньшую энергию связи, чем на поверхности алюминия, и поэтому проявляет более диффузный характер. Максимум волновой функции состояния с $n = 1$ располагается на 2.7 ат.ед. дальше в вакуум, чем у соответствующего состояния на поверхности $\text{Al}(001)$.

На рис. 5 приведены вычисленные дисперсионные кривые состояний изображения с $n = 0, 1, 2$ вдоль направлений $\Gamma\bar{X}$ и $\Gamma\bar{M}$. Эффективная масса, соответствующая этим состояниям, близка к массе свободного электрона и равна $1.03 \pm 0.04m$, что практически совпадает с эффективной массой состояний изображения на свободных поверхностях $\text{Al}(001)$ и $\text{Al}(111)$.

Итак, в настоящей работе показано, что величина z_0 положения центра тяжести наведенной слабым электрическим полем зарядовой плотности располагается ближе к поверхности, чем дают расчеты в модели желе. С увеличением плотности атомов в поверхностном слое уменьшается z_0 . Полувазнослойное покрытие поверхности алюминия натрием приводит к сдвигу z_0 в сторону вакуума. Расчет электронной структуры с самосогласованным LDA потенциалом позволил обнаружить ниже вакуумного уровня состояния с $n = 0, 1$. При учете потенциала изображения ниже вакуумного нуля найдены состояния с $n = 0, 1, 2$. Замена LDA потенциала на потенциал изображения при $z > z_0$ приводит к понижению энергии состояний изображения и более диффузному характеру волновых функций этих состояний. Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными для поверхности $\text{Al}(111)$ [5,6] и этой же поверхности с адслоями натрия [6] и подтверждают возможность существования состояний изображения на поверхностях переходных металлов.

Список литературы

- [1] Echenique P.M., Pendry J.B. // *Progr. Surf. Sci.* 1989. V. 32. P. 111-189.
- [2] Smith N.V. // *Rept. Progr. Phys.* 1988. V. 51. P. 1227-1294.
- [3] Himpfel F.J. // *Comments Cond. Mat. Phys.* 1986. V. 12. N 4. P. 199-223.
- [4] Echenique P.M., Pendry J.B. // *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* 1978. V. 11. P. 2065-2071.
- [5] Heskett D., Frank K.H., Koch E.E., Freund H.J. // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 36. N 2. P. 1276-1279.
- [6] Yang S., Bartynski R.A., Kochanski G.P., Papadia S., Fonden T., Persson M. // *Phys. Rev. Lett.* 1993. V. 70. N 6. P. 849-852.
- [7] Schaich W.L., Lee J.T. // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 44. N 11. P. 5973-5976.
- [8] Schaich W.L. // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 45. N 6. P. 3744-3748.
- [9] Papadia S., Persson M., Salmi L.A. // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 41. N 14. P. 10237-10239.
- [10] Konig U., Weinberger P., Redinger J., Erschbaumer H., Freeman A.J. // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 39. N 11. P. 7492-7499.
- [11] Finocchi F., Bertoni C.M., Ossicini S. // *Vacuum.* 1990. V. 41. N 1-3. P. 535-537.
- [12] Gunnarson O., Jones R.O. // *Phys. Scripta.* 1980. V. 21. P. 394-398.
- [13] Ashcroft N.W. // *Phys. Lett.* 1966. V. 23. N 1. P. 48-50.
- [14] Jones R.O., Jennings P.J., Jepsen O. // *Phys. Rev. B.* 1984. V. 29. N 12. P. 6474-6480.
- [15] Lang N.D., Kohn W. // *Phys. Rev. B.* 1973. V. 7. N 8. P. 3541-3550.
- [16] Чулков Е.В., Силкин В.М., Ширыкалов Е.Н. // *ФММ.* 1987. Т. 64. № 2. С. 213-236.
- [17] Kerker G.P., Ho K.M., Cohen M.L. // *Phys. Rev. B.* 1978. V. 18. N 10. P. 5473-5483.
- [18] Chulkov E.V., Silkin V.M. // *Surface Sci.* 1989. V. 215. P. 385-393.
- [19] Chulkov E.V., Silkin V.M., Sklyadneva I.Yu. // *Surface Sci.* 1990. V. 231. P. 9-17.
- [20] Hedin L., Lundqvist B.J. // *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* 1971. V. 4. N 14. P. 2064-2083.
- [21] Силкин В.М., Заргарьянц М.Н., Чулков Е.В. // *Поверхность.* 1987. № 9. С. 59-64.
- [22] Schreier F., Rebentrost F. // *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* 1987. V. 20. P. 2609-2623.
- [23] Ossichini S., Finocchi F., Bertoni C.M. // *Surface Sci.* 1987. V. 189/190. P. 776-781.
- [24] Serena P.A., Soler J.M., Garcia N. // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 34. N 10. P. 6767-6769.
- [25] Inglesfield J.E. // *Surface Sci.* 1987. V. 188. P. L701-L707.
- [26] Serena P.A., Soler J.M., Garcia N. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. N 15. P. 8701-8706.
- [27] Inglesfield J.E. // *Vacuum.* 1990. V. 41. N 1-3. P. 543-546.
- [28] Liebsch A. // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 32. N 10. P. 6255-6260.
- [29] Gies P., Gerhardt R.R. // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 33. N 2. P. 982-989.
- [30] Louie S.G. // *Phys. Rev. Lett.* 1978. V. 40. N 23. P. 1525-1528.
- [31] Goldmann A., Dose V., Borstel G. // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 32. N 4. P. 1971-1980.
- [32] Drube R., Dose V., Goldmann A. // *Surface Sci.* 1988. V. 197. P. 317-326.
- [33] Hulbert S.L., Johnson P.D., Weinert M., Garrett R.F. // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 33. N 2. P. 760-764.
- [34] Straub D., Himpfel F.J. // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 33. N 4. P. 2256-2262.
- [35] Giesen K., Hage F., Himpfel F.J., Riess H.J., Steinmann W. // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 35. N 3. P. 971-974.
- [36] Hulbert S.L., Johnson P.D., Weinert M. // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 34. N 6. P. 3670-3673.
- [37] Yang S., Garrison K., Bertynski R.A. // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 43. N 3. P. 2025-2031.
- [38] Hamza A.V., Kubiak G.D. // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1990. V. 8. P. 2687-2689.
- [39] Benesh G.A., Hester J.R. // *Surface Sci.* 1988. V. 194. P. 567-578.

Институт физики прочности
и материаловедения СО РАН
Томск

Поступило в Редакцию
13 октября 1993 г.