

УДК 599. 21

СВЯЗЬ КОЛЛЕКТИВНЫХ π -ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ С ПОВЕРХНОСТНЫМИ КОЛЕБАНИЯМИ РЕШЕТКИ НА Si (111)—(2×1) И (7×7)

Л. В. Иогансен

1. Развивается модель реконструкции, согласно которой на Si (111)—(2×1) возникают электронные комплексы в виде циклических таммовских вигнеровских цепочек (ТВЦ), содержащих $n=6$ π -электронов. Эти ТВЦ подобны ВЦ молекулы бензола, но имеют радиус в 1.69 раз больше. Соответственно уровни энергии ТВЦ лежат в 1.69² раз ниже ранее рассчитанных уровней молекулярных ВЦ. Все предсказываемые уровни ТВЦ $n=6$ в пределах ошибок измерений совпадают с наблюдаемыми возбуждениями на Si (111)—(2×1). Это позволяет с полной уверенностью утверждать, что развиваемая модель здесь реализуется. На Si (111)—(7×7) возникают ТВЦ $n=5, 6, 8, 18$. Уровни ТВЦ $n=5, 6, 8$ близки к наблюдаемым, но малая точность доступных экспериментальных данных не позволяет осуществить детальное отождествление. Уровни ТВЦ $n=18$ совпадают с наблюдаемыми.

2. Рассчитаны сдвиги уровней ТВЦ $n=6$ при неполюсимметричных (НПС) деформациях остова ТВЦ. Найдено, что уровни первой зоны сдвигаются вверх, т. е. они устойчивы к НПС деформациям. Уровни второй зоны сдвигаются вниз, т. е. они неустойчивы к НПС деформациям. Получено, что связь электронного движения с НПС деформациями является сильной: при достаточной деформации энергетическая щель между уровнями ТВЦ первой и второй зон, равная ~ 1 эВ, практически исчезает.

3. Объяснены закономерности, ранее установленные эмпирически по рассеянию медленных электронов. Неустойчивость уровней второй зоны к НПС деформациям объясняет наблюдаемое аномально большее сечение возбуждения НПС колебаний решетки при рассеянии электронов с энергией более 2 эВ на Si (111)—(2×1). Наоборот, ввиду устойчивости первой зоны уровней ТВЦ к НПС деформациям их возбуждение при столкновении с медленными электронами может происходить как прямо, так и с поглощением НПС фононов, но не может сопровождаться излучением НПС фононов. Это объясняет наблюдаемую аномальную температурную зависимость сечения рассеяния электронов с энергией 0.5 эВ на Si (111)—(2×1).

4. Объяснены закономерности, ранее установленные эмпирически по оптическому поглощению. Ввиду устойчивости первой зоны уровней к развитию НПС деформаций радиационные переходы между уровнями первой зоны эквидистантных ТВЦ возможны только с поглощением НПС фонона. Это объясняет тот факт, что оптическое поглощение на Si (111)—(2×1) происходит при энергии кванта 0.48 эВ, тогда как возбуждение при электронном ударе происходит при энергии электрона 0.58 эВ. Разница ~ 0.1 эВ есть энергия поглощаемых НПС фононов. Ввиду неустойчивости второй зоны уровней ТВЦ к НПС деформациям радиационные переходы между зонами происходят с рождением НПС фононов. Полученные результаты используются также для объяснения радиационных свойств молекулы бензола и третьего канала распада в бензоле.

Введение

Изучение оптоэлектронных свойств квазидвумерных полупроводников, создаваемых на основе приповерхностных слоев и гетеропереходов, по количеству работ и их значимости выдвинулось на одно из важнейших мест в современной физике. Исследование гетеропереходов на основе $Al_xGa_{1-x}As$ и МДП структур на основе Si уже привело к открытию Алферовым с сотрудниками [1] гетеролазеров и фон Клитцингом с сотрудниками [2] квантового эффекта Холла. Однако ряд важных для технического приложения фундаментальных вопросов здесь все еще не выяснен. Один из них обсуждается ниже.

Многие устройства микро- и оптоэлектроники выполняются прямо на поверхности кристалла Si, поэтому важно понимать ее электронные свойства, и здесь затрачено много усилий. Последние годы надежно установлено, что

в согласии с моделью Пенди [3] реконструкция Si (111)—(2×1) связана с образованием π -электронных цепочек в форме зигзагов (рис. 1, а). Выяснилось, что причиной открытого Ибахом [4] аномально большого сечения возбуждения колебаний решетки при рассеянии медленных электронов является очень сильное взаимодействие π -электронов с поверхностными колебаниями решетки [5]. Последнее также регистрируется и оптически [6]. Механизм этого сильного взаимодействия π -электронов с колебаниями решетки пока не выяснен. В [5] сделана попытка объяснить его флуктуациями π -электронной плотности в металлической модели, где π -электроны описываются блоховскими волнами в цепочке, а их кулоновским отталкиванием полностью пренебрегается. Реконструкция Si (111)—(7×7), которую в [3] также связывают с перестройкой π -электронных цепочек, проявляется в рассеянии медленных электронов [7], в туннельной микроскопии [8] и других экспериментах. Количество новых фактов в этой области очень быстро растет, но не приводит к ясности. Нужна единая физическая картина. Пока что таковой нет. В данной работе предпринимается попытка продвинуться в этом направлении.

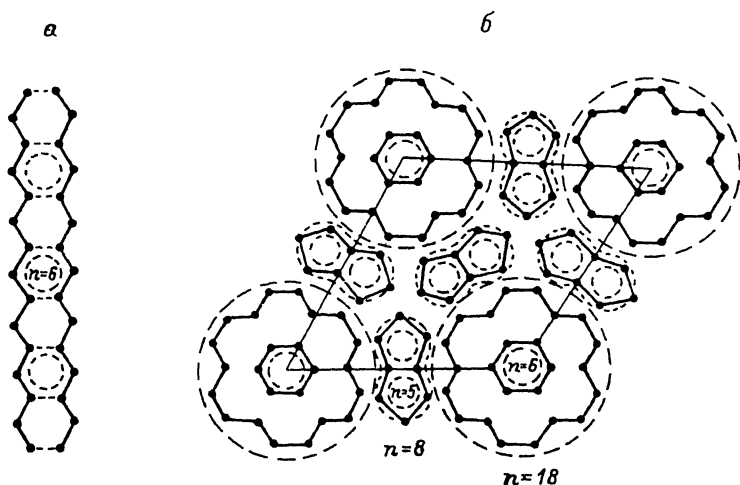


Рис. 1. Цепочки атомов на реконструированной поверхности Si (111)—(2×1) (а) и (7×7) (б). Пунктиром указаны возникающие циклические ТВЦ с различным числом π -электронов n .

Очевидное геометрическое подобие наблюдаемых на Si (111) структур (рис. 1) и сопряженных молекулярных систем, по нашему мнению, имеет глубокие физические основания. Мы считаем, что электронные свойства реконструированной поверхности Si (111) родственны электронным свойствам таких плодородных π -электронных систем, как графит и молекулы ароматических углеводородов. Простейший представитель последних — молекула бензола. Нам представляется, что только те π -электронные модели, которые способны адекватно описывать названные молекулярные системы, могут надеяться сколько-нибудь правильно описать электронные свойства поверхности Si. Поэтому вопрос о правильном выборе π -электронной модели является решающим. При выборе π -электронной модели следует опираться и на неэмпирические расчеты, и на эксперимент. Последние и весьма важные неэмпирические расчеты молекулы бензола [9] поставили под сомнение традиционную теорию бензола и заставили утверждать, что реализуется сильная π -электронная корреляция, обусловленная их кулоновским отталкиванием. Недавние тщательные пикосекундные спектральные измерения [10], использующие наиболее современную аппаратуру, заставили утверждать, что в бензоле существуют до сих пор неизвестные «спрятанные», т. е. оптически неактивные, низколежащие синглетные π -электронные X-уровни. То и другое находится в согласии с развиваемой нами с 1963 г. моделью коллективных движений (МКД) π -электронов в бензоле и более сложных молекулах, которую мы недавно применили [11] для описания

реконструкции Si (111)—(7×7). Ниже предпринимается попытка развить эту идеологию и описать на ее основе взаимодействие поверхностных электронов с колебаниями решетки на Si (111).

1. Физическая картина

Вначале дадим описание предлагаемой нами физической картины в целом. Согласно [11], реконструкция поверхности кристалла проводника связана с образованием поверхностных электронных комплексов в виде таммовских вигнеровских цепочек (ТВЦ). По [11] на Si (111)—(7×7) возникают циклические ТВЦ, содержащие $n=6$ и $n=18$ электронов, а также ТВЦ $n=5$; 8. На рис. 1, б изображены эти ТВЦ в элементарной ячейке реконструированной поверхности.

Согласно [11], ТВЦ ковром выстилают реконструированную поверхность металлов и полупроводников. ТВЦ определяют такие свойства металлов и сплавов, как благородство и коррозия. ТВЦ ответственны за поверхностный катализ. Очевидно, роль ТВЦ следует учитывать в опто- и микроэлектронике. ТВЦ представляют лишь класс поверхностных ВЦ. Ранее нами исследовались другие классы ВЦ и их роль. Согласно МКД (см. [11-18] и ссылки там), в ароматических молекулах возникают молекулярные вигнеровские цепочки (МВЦ). МВЦ ответственны за люминесценцию молекул, за их аномальные магнитные свойства. МВЦ играют роль в кинетике химических превращений молекул и, вероятно, в элементарных процессах в молекулярно-биологических структурах. По нашим представлениям (см. [12] и ссылки там), особый класс холловских вигнеровских цепочек (ХВЦ) возникает в условиях квантового эффекта Холла в двумерном электронном слое. ХВЦ ответственны за квантование сопротивления, а также за квантовые скачки емкости и индуктивности.

Циклические ВЦ возникают тогда, когда электроны оказываются запертыми в достаточно узкую тороидальную потенциальную трубку, образованную каким-либо внешним полем. В ТВЦ — это поле реконструированной кристаллической решетки. В МВЦ — это поле молекулярного остова. В ХВЦ — это магнитное поле вместе с полем окружения. Во всех случаях возникает узкая потенциальная трубка, которая является подобием одномодового оптического волновода для волны де Бройля. В такой узкой трубке силы кулоновского отталкивания не позволяют π -электронам обгонять друг друга, т. е. реализуется случай сильной отталкивательной корреляции π -электронов, притом принцип Паули вынуждает их выстраиваться в кольцевую антиферромагнитную цепочку с чередующимся направлением спинов. В результате возникает квазичастица: ВЦ. Все электроны ВЦ совершают сфазированное коллективное движение по кольцевой трубке. Свойства ВЦ разных типов имеют много общего. Поэтому ниже, обсуждая свойства ТВЦ на Si, мы будем использовать полученные ранее результаты и методы расчета МВЦ.

МВЦ легко возбуждаются в столкновениях с медленными электронами [15, 16]. Это связано с тем, что обменное взаимодействие рассеивающегося электрона и электронов МВЦ легко обеспечивает необходимую для перехода перестройку спинового порядка в ВЦ. То же самое имеет место и при рассеянии медленных электронов на ТВЦ на поверхности Si (111).

Циклические МВЦ трудно возбуждаются оптически [17, 18] по двум причинам. Во-первых, потому, что эквидистантная циклическая МВЦ не имеет дипольного момента и подобно кольцевому току не может дипольно излучать. Во-вторых, потому, что фотону трудно обеспечить необходимую для перехода перестройку спинового порядка в МВЦ. Оптические переходы в эквидистантных циклических МВЦ возникают только одновременно с неполносимметричными (НПС) деформациями молекулярного остова, которые нарушают эквидистантность в МВЦ и создают дипольный момент [17]. Это же относится и к циклическим ТВЦ. Поэтому вопрос о взаимодействии электронных возбуждений на поверхности Si (111) с поверхностными колебаниями решетки играет решающую роль в механизме радиационных переходов, чему посвящен раздел 5. В разделе 4 будет показано, что ТВЦ сильно взаимодействуют с НПС

деформациями решетки. Но вначале, в разделах 2 и 3, мы рассчитаем положение уровней ТВЦ на недеформированной поверхности соответственно Si (111)—(2×1) и (7×7) и сопоставим их с наблюдаемыми.

2. Расчет и отождествление уровней ТВЦ -на Si (111)—(2×1)

Из рис. 1, а видно, что на Si (111)—(2×1) в первую очередь должна возбуждаться ТВЦ $n=6$, подобная бензолу. Поэтому рассчитаем ее уровни, пользуясь данными об уровнях МВЦ $n=6$ бензола. Уровни МВЦ подробно рассчитаны в [13] в разных модельных представлениях. Рис. 2 позволяет рассчитать искомые уровни ТВЦ $n=6$ на Si (правая шкала), пользуясь найденными в [13] уровнями МВЦ $n=6$ бензола (левая шкала). Обратимся сначала к левой шкале, которая отвечает радиусу МВЦ $r=1.39 \text{ \AA}$, т. е. случаю молекулы бензола. Фактически на рис. 2 показано изменение нижних уровней мягкой ВЦ из $n=6$ электронов по мере роста безразмерного параметра связи P с полем эквидистантного циклического остова поверхностной решетки (молекулярного остова). Все уровни отсчитываются от основного состояния.

При $P=0$ уровни ВЦ суть уровни незаторможенного плоского ротатора массой nm и радиусом r

$$E_M = \hbar^2 M^2 / 2(nm)r^2, \quad M = 0, 1, 2 \dots$$

При $P \rightarrow \infty$ уровни первой зоны ($0 \leq M \leq n/2$) стремятся к нулю. Уровни второй зоны ($n/2 \leq M \leq n$) стремятся к $3/2 (\pi^2 \hbar^2 / ma^2)$, где $a=2\pi r/n$ — длина звена цепочки (ширина ямы). Это связано с тем, что при $P \gg 1$ уровни первой

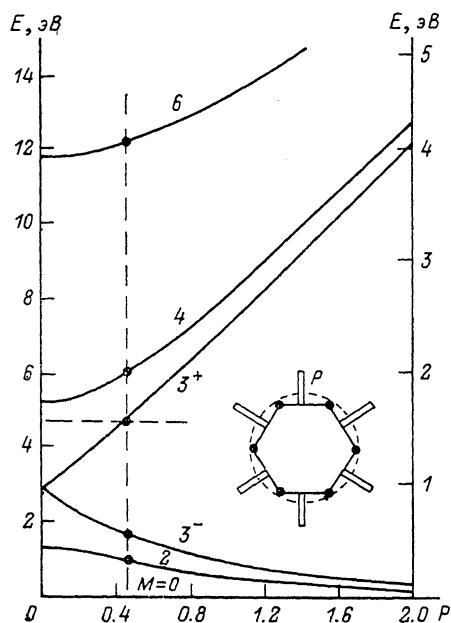


Рис. 2. Уровни энергии коллективного вращения ВЦ $n=6$ с квазимоментам $M=0, 2, 3, 4, 6$ в функции от безразмерного параметра торможения P полем эквидистантного остова, изображенного на вставке.

Точки вдоль пунктирной вертикали дают по левой шкале уровни бензола, по правой шкале — уровни ТВЦ на Si (111).

зоны образуются из линейной комбинации невозбужденных одноэлектронных состояний в квазиизолированных ямах, образованных узлами остова, тогда как уровни второй зоны образуются с обязательным включением одного возбужденного одноэлектронного состояния в яме. Это принципиальное различие в природе уровней первой и второй зон сохраняется и при $P \leq 1$ и является причиной качественного различия их физических свойств.

Из рис. 2 видно, что роль циклического остова различна для уровней с квазимоментам $M=n/2$ и $M \neq n/2$. В поле остова уровни с $M=n/2$ расщепляются, причем при $P \ll 1$ расщепление растет линейно с P . Это является следствием того, что $M=n/2$ соответствует границе зоны Бриллюэна для ВЦ, т. е. резонансному брэгговскому отражению ВЦ от остова. Уровни же с $M \neq n/2$ не расщепляются и смещаются квадратично по P вниз в первой зоне и вверх во второй зоне.

Из рис. 2 видно, что по мере роста P от 0 до ∞ лишь один возбужденный уровень $E_{M=3+}$ при $P=0.4323$ совпадает с наблюдаемым возбуждением 4.7 эВ молекулы бензола. Это определяет единственный возможный способ выбора параметра P в МКД и остальные уровни бензола: $E_{M=2}=1.0635$ эВ, $E_{M=3-}=1.7229$ эВ, $E_{M=4}=6.0038$ эВ, $E_{M=6}=12.1962$ эВ. Величина $P=0.4323$ соответствует сравнительно малой степени заторможенности движения ВЦ. В модели жесткой МВЦ в [13] соответственно получены несколько отличающиеся

возбуждения бензола: 1.0392, 1.6712, 5.9430, 10.5443 эВ. Как видно, существенно различаются лишь уровни с $M=6$.

Чтобы из рис. 2 получить численные значения уровней энергии ТВЦ $n=6$ на Si (111), воспользуемся простейшими соображениями подобия. Будем считать, что ТВЦ есть точная копия МВЦ, отличающаяся лишь масштабным коэффициентом подобия $K=(2.35/1.39)=1.69$, где 2.35 Å — длина связи в Si [3]. При этом момент инерции ТВЦ возрастает в $K^2=2.86$ раз, а масштаб энергий убывает во столько же раз по сравнению с МВЦ. Поэтому правая шкала энергий на рис. 2 отличается от левой масштабным коэффициентом 2.86.

Остается еще вопрос о выборе параметра связи с решеткой P для ТВЦ. При простом подобии $P \propto K^0$, т. е. не зависит от масштабного коэффициента. В этом приближении мы приходим к простейшему мыслимому результату, что уровни ТВЦ получаются из найденных в [13] уровней МВЦ делением на 2.86. Этим методом расчета уровней ТВЦ мы и будем пользоваться ниже. Это нулевое приближение в дальнейшем, вероятно, должно быть уточнено: истинная величина P для ТВЦ и для МВЦ должна сколько-то отличаться. Однако на настоящем начальном этапе именно нулевое приближение представляется нам наиболее подходящим, так как оно не оставляет ни малейшей возможности для подгонки расчетных данных к наблюдаемым. Действительно, уровни МВЦ опубликованы много лет назад [13], а масштабный коэффициент строго определен точными рентгеноструктурными и прочими измерениями. На этих жестких условиях мы и приступим к сравнению теоретических предсказаний предлагаемой модели с экспериментом (табл. 1).

Таблица 1

Предсказываемые возбуждения ТВЦ $n=6$ с квазимоментом M в сравнении с наблюдаемыми на Si (111) — (2×1) (в эВ)

M	Теория (наст. раб.)		Эксперимент	
	мягкая ВЦ	жесткая ВЦ	оптические измерения [6, 19, 20]	СПЭМЭ [20]
2	0.372	0.364	0.35	0.35
3-	0.603	0.585	0.46	0.58±0.2
3+	1.64	1.64	1.5	—
4	2.10	2.08	2.3	2
6	4.27	3.69	3	—

В табл. 1 приведены рассчитанные нами возбуждения ТВЦ $n=6$ в модели мягкой ВЦ и жесткой ВЦ (для простоты оставлены лишь три значащие цифры), а также наблюдаемые оптически поверхностные электронные возбуждения на Si (111)—(2×1) по данным [6, 19, 20]. В четвертой строке приведены соответствующие возбуждения, наблюдавшиеся в [20] по спектрам потери энергии медленных электронов (СПЭМЭ). Обсудим степень совпадения с экспериментом каждого из пяти предсказываемых возбуждений.

Наблюдаемый уровень 0.35 эВ [20] получен с разрешением, не лучшим 0.05 эВ, т. е. имеем совпадение в пределах ошибки измерения.

Наблюдаемый в СПЭМЭ уровень 0.58 ± 0.02 эВ [20] в пределах ошибки совпадает с рассчитанным $E_{M=3-}$. Положение соответствующего пика в оптическом поглощении 0.46—0.48 эВ. Это на 0.1—0.12 эВ ниже, чем в СПЭМЭ, что значительно больше ошибки измерений и до сих пор являлось необъяснимой задачей [20]. В нашей модели этот факт представляется естественным. Как отмечалось в [17, 18] и будет обосновано в разделе 5, оптический переход на уровень $E_{M=3-}$ идет только с возбужденных колебательных НПС подуровней основного состояния и сопровождается поглощением НПС фононов, а не их излучением, как предполагается в [6]. Разница ~ 0.1 эВ есть энергия поглощаемых фононов. Отсюда следует предсказание, что при температуре 4.2 К, когда НПС фононы вымерзнут, поглощение в области 0.5 эВ экспоненциально уменьшится:

останется лишь та его часть, которая связана с возможной неэквидистантностью ТВЦ $n=6$, обусловленной, например, дефектами реконструкции.

В области 1.5–4 эВ точность экспериментальных данных [19, 20] мала. На приведенных в [19] кривых спектров оптического поглощения отчетливо видны три максимума: 1.5, 2.2, 3 эВ, однако их положение нельзя зафиксировать точнее чем ± 0.1 эВ. Данные по СПЭМЭ [20] дают один широкий максимум вблизи 2 эВ. Таким образом, в пределах ошибки измерений все предсказанные уровни, кроме уровня $E_{M=6}$, наблюдаются. Сравнивая уровень $E_{M=6}$ с наблюдаемым вблизи 3 эВ, можно высказать предварительное мнение, что модель жесткой ВЦ больше отвечает реальности. Однако этот вопрос требует дополнительной проверки.

Т а б л и ц а 2

**Предсказываемые возбуждения
иона ТВЦ $n=5$, $\nu'=6$
с квазимоментом M в сравнении
с наблюдаемыми (в эВ)**

M	Мягкая ВЦ теория, наст. раб.	ФЭС эксперимент [21, 22]
1	0.168	—
2	0.566	0.5
3	1.22	—
4	2.10	2
5	2.95	

Обратимся теперь к данным фотоэмиссионной спектроскопии (ФЭС) для Si (111)—(2×1) [21] и родственным измерениям в Ge (111)—(2×1) [22]. По представлениям МКД, первый пик в ФЭС, принимаемый в [21] за нуль, отвечает тому, что оставшийся после вылета электрона ион ТВЦ, содержащий $n-1=5$ электронов на остоле из $\nu'=6$ узлов, не возбужден. Положения остальных максимумов дают с обратным знаком энергию возбуждения иона ТВЦ.

Поскольку при вылете электрона решетка не успевает сдвинуться, коэффициент подобия для иона ТВЦ тот же, что и для ТВЦ. Поэтому уровни ионов ТВЦ получим из найденных в [14] уровней ионов МВЦ делением на 2.86. В табл. 2 сравниваются эти уровни с наблюдаемыми в [21]. Обсудим меру совпадения.

Возбуждение 0.168 эВ не зарегистрировано в [21]. Однако если детально рассмотреть многочисленные кривые в [21, 22], то видно, что на большинстве кривых вблизи 0.2 эВ проявился маленький пик. Очевидно, нужно детальнее исследовать эту область.

Возбуждение 0.566 эВ совпадает с наблюдаемым в пределах ошибки измерений ~ 0.1 эВ.

Возбуждение 1.22 эВ не зарегистрировано в [21], но на половине приведенных кривых в области 1.1 эВ отчетливо виден размытый пик. Подобный же пик еще лучше наблюдается в Ge [22].

Возбуждение 2.10 эВ в пределах ошибки измерений совпадает с зарегистрированным в [21] широким пиком вблизи 2 эВ.

Возбуждение 2.95 эВ лежит за пределами области измерений [21]. Таким образом, мы можем констатировать, что все предсказанные нашей моделью возбуждения на Si (111)—(2×1) в пределах ошибок измерений совпадают с наблюдаемыми. Это позволяет нам с полной уверенностью утверждать, что наша модель здесь реализуется.

3. Положение уровней ТВЦ на Si (111)—(7×7) и проблема методов их измерения

Согласно рис. 1, б, в нашей модели на Si (111)—(7×7) возникают ТВЦ $n=5, 6, 8, 18$. Оценим положение их уровней. В нулевом приближении можно считать, что коэффициент подобия для Si (111)—(7×7) тот же, что и для Si (111)—(2×1). В этом предположении нетрудно по аналогии с разделом 2, пользуясь [13], получить всю систему электронных возбуждений на Si (111)—(7×7). При этом получаем, что уровни первой зоны ТВЦ $n=5, 6, 8$ перекрываются и образуют систему из восьми возбуждений в области энергий от 60 до 600 мэВ. Уровни второй зоны ТВЦ $n=5, 6, 8$ также перекрываются и лежат в области энергий > 1.4 эВ. Не перекрывается с другими лишь система уровней ТВЦ $n=18$, которая приведена в табл. 3 для модели жесткой ВЦ. Мы видим, что система уровней ТВЦ на Si (111)—(7×7) гораздо сложнее, чем на Si (111)—(2×1).

Таблица 3

Первая и вторая зоны уровней энергии с квазиимпульсом M для жесткой ТВЦ $n=18$ на Si (111) — (7×7) (в мэВ)

n	M								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
18	0	1.12	4.3	9.3	15.6	22.5	29	35	38.5

Таблица 3 (продолжение)

n	M									
	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
18	40 916	921	934	954	978	1006	1032	1054	1069	1075

В экспериментах [7] на Si (111)—(7×7) методом СПЭМЭ при низких температурах удалось обнаружить сложную систему перекрывающихся уровней, сильно взаимодействующих с решеткой. Положение нижних уровней в [7] 63, 95, 210, 340 мэВ фиксируется не очень точно. Еще хуже разрешение в области энергий >1.5 эВ, где на приведенных в [7] кривых отчетливо заметны плечи. Можно ожидать, что при увеличении разрешения и дальнейшем уменьшении температуры число регистрируемых уровней возрастет. Поэтому для системы накладывающихся уровней ТВЦ $n=5, 6, 8$ детальное отождествление с наблюдаемыми представляется преждевременным. Нужны более точные экспериментальные данные как в отношении положения и числа наблюдаемых уровней, так и в отношении радиусов ТВЦ. Последнее позволит нам уточнить коэффициенты подобия и выдать более надежные предсказания. Ниже мы будем сравнивать с наблюдаемыми лишь уровни ТВЦ $n=18$, которые не накладываются на остальные и к тому же попадают в область энергий, где другие модели не дают электронных возбуждений. Мы также обсудим проблему адекватных экспериментальных методов измерения положения электронных уровней на Si (111)—(7×7).

Рассмотрим первую зону уровней ТВЦ $n=18$ в табл. 3. Эти девять возбуждений лежат в области энергий меньше 40 мэВ. Мы думаем, что именно эти возбуждения были обнаружены методом СПЭМЭ [23] в области потери энергий меньше 50 мэВ. Разрешение в СПЭМЭ ~ 10 мэВ не позволяло определить положение отдельных уровней. В [23] было высказано мнение, что наличие этой полосы указывает на металлические свойства поверхности. Эта же система электронных уровней в области энергий от 10 до 40 мэВ особенно отчетливо наблюдалась в [7] при 15 К. Оказалось, что это полоса весьма чувствительна к температуре, что поставило под сомнение интерпретацию [23].

Обсудим ожидаемую в нашей модели температурную зависимость квазиупругого рассеяния медленных электронов на Si (111)—(7×7), обусловленную возбуждениями первой зоны ТВЦ $n=18$. Согласно [15], рассеяние медленных электронов на МВЦ идет с малой передачей момента $|\Delta M| \leq 2$. То же применимо и к ТВЦ. При низкой температуре 15 К, когда ТВЦ $n=18$ вначале находится в состоянии $E_{M=1}=1.12$ мэВ, после удара она перейдет в состояние $E_{M=0}$ или $E_{M=3}=9.3$ мэВ. При этом передача налетающим электроном энергии $\Delta E \sim (-1 \div +8)$ мэВ. При 300 К, когда ТВЦ $n=18$ вначале находится в состоянии $E_{M=5}=22.5$ мэВ, после удара она перейдет в состояние $E_{M=3}=9.3$ мэВ или $E_{M=7}=35$ мэВ. При этом передача энергии $\Delta E \sim (-13 \div +12)$ мэВ. Следовательно, полуширина пика квазиупругого рассеяния электронов должна увеличиться от ~ 5 мэВ при 15 К до ~ 13 мэВ при 300 К. В [7] от 15 до 300 К полуширина этого пика возрастала от 8 до 14 мэВ, что согласуется с нашими оценками.

Рассмотрим теперь вторую зону уровней ТВЦ $n=18$. Согласно табл. 3, десять ее уровней лежит в области 916—1075 мэВ. Это совпадает с полосой $T_4 \sim 900$ мэВ в [7]. Представляет интерес, увеличив разрешение и уменьшив температуру, проверить, распадается ли наблюдаемая полоса в области энергий ≤ 40 мэВ на предсказываемые девять подуровней, а наблюдаемая полоса 900 мэВ на предсказываемые десять.

Весьма ценные данные сканирующей туннельной микроскопии на Si (111)—(7×7) (см. [8] и ссылки там) претендуют на то, что дают и энергию электронных уровней и их локализацию. Однако в нашей модели туннельные данные нельзя прямо отождествлять с уровнями ТВЦ. В нашей модели разности энергий туннельных резонансов подобно данным ФЭС, рассмотренным в разделе 1, дают уровни ионов ТВЦ, содержащих $n-1$ электрон при одной полярности и $n+1$ электрон при обратной полярности острия. Система уровней ионов ТВЦ на Si (111)—(7×7), которую, пользуясь [14], не составляет труда выписать, содержит очень много уровней. Разрешение же в [8] невелико. Поэтому детальное отождествление данных [8], а также данных ФЭС на Si (111)—(7×7) [7] представляется нам преждевременным. Требуется экспериментальные данные с более высоким разрешением.

Подведем краткий итог. Предсказываемая нашей моделью система уровней ТВЦ и их ионов на Si (111)—(7×7) весьма богата и достаточно сложна. Реальная картина качественно близка к модельной, но, вероятно, еще богаче. Это естественно, так как обсуждаемая модель невзаимодействующих ТВЦ представляет лишь первое приближение. Учет взаимодействия одинаковых ТВЦ приведет к расщеплению их уровней в зоны. Модель дает многочисленные предсказания, ряд которых пока что лежит за пределами точности эксперимента. Отсюда следует, что в настоящее время первостепенное значение имеет развитие новых экспериментальных методов. Выскажем некоторые соображения по этому поводу.

Данные СПЭМЭ весьма ценны, но недостаточны. Нижние возбуждения ТВЦ $n=18$ имеют энергию около 1 мэВ, что на порядок меньше величины разрешения в СПЭМЭ [23]. Поэтому следует искать какие-то иные методы. Обычная отражательная оптическая спектроскопия поверхности, как отмечено в [23], непригодна из-за малой чувствительности в далекой ИК области. Мы считаем, что важную роль может и должна сыграть призмная спектроскопия ПЭВ [24]. Она, как и обычная оптическая спектроскопия, позволяет увеличить аппаратное разрешение по сравнению со СПЭМЭ не на один порядок. Вместе с тем ПЭВ, распространяясь вдоль поверхности на большие расстояния, может регистрировать слабые линии поглощения, незаметные при однократном отражении от поверхности.

Однако, как отмечено в разделе 1, радиационные переходы в эквидистантных ТВЦ возможны лишь с учетом взаимодействия с НПС колебаниями решетки, обсуждаемым ниже.

4. Расчет взаимодействия ТВЦ с НПС деформациями поверхности

Предположим, что возникают НПС деформации остова ВЦ, нарушающие его эквидистантность, но не изменяющие периметра. На примере ВЦ $n=6$ выясним, как сдвигаются при этом электронные уровни. Сначала поясним ожидаемые эффекты качественно. Электроны циклической ВЦ $n=6$, вращаясь по эквидистантному остову, преодолевают все 6 барьеров одновременно. Это эквивалентно туннельному проникновению частицы массой $6m$ через барьер шестикратной высоты. Если остов испытал НПС деформацию, то электроны ВЦ преодолевают барьеры не одновременно, а последовательно один за другим, что гораздо легче. Отсюда ясно, что при НПС деформации остова уровни на рис. 2 смещаются так же, как они смещаются при уменьшении параметра R . Следовательно, при НПС деформации уровни первой зоны смещаются вверх, а уровни второй — вниз. При этом уровни с $M=n/2$ должны сильнее других чувствовать деформацию остова, так как они резонансно взаимодействуют с остовом. Т. е. НПС деформация должна приводить к уменьшению щели между

где суммирование ведется по указанному в (4) набору k_{jM} , а $x(k_{jM})$ находим из дисперсионного уравнения, которое мы выводим ниже.

Из условия непрерывности ψ при $z = a_1 + a_2 + \dots + a_j$ и скачка производной, равного $2m\delta_{0j}/\hbar^2 = 2Q_j$, получаем следующую связь между амплитудами A_{j+1} , B_{j+1} и A_j , B_j

$$\begin{vmatrix} A_{j+1} \\ B_{j+1} \end{vmatrix} = \|\alpha_{j+1, j}\| \cdot \begin{vmatrix} A_j \\ B_j \end{vmatrix}, \quad (7)$$

где матрица преобразования

$$\|\alpha_{j+1, j}\| = \begin{vmatrix} \left(1 - i \frac{Q_j}{x}\right) & -i \frac{Q_j}{x} e^{-2ix} \sum_{l=1}^j a_l \\ i \frac{Q_j}{x} e^{2ix} \sum_{l=1}^j a_l & \left(1 + i \frac{Q_j}{x}\right) \end{vmatrix}. \quad (8)$$

С помощью (7) любую пару амплитуд A_j , B_j можно выразить через A_1 , B_1

$$\begin{vmatrix} A_j \\ B_j \end{vmatrix} = \|\beta_{j, 1}\| \cdot \begin{vmatrix} A_1 \\ B_1 \end{vmatrix}, \quad (9)$$

где

$$\|\beta_{j, 1}\| = \|\alpha_{j, j-1}\| \times \|\alpha_{j-1, j-2}\| \times \dots \times \|\alpha_{2, 1}\|. \quad (10)$$

Определитель матриц $\|\alpha\|$ и $\|\beta\|$ равен 1, а элементы по обе стороны от диагоналей комплексно сопряжены.

Еще одно условие связи получим, воспользовавшись периодичностью потенциала (2) с периодом νa ($1 \leq \nu \leq n$), в силу чего решение (5) должно удовлетворять теореме Блоха

$$A_{\nu+1} e^{ik\nu a} + B_{\nu+1} e^{-ik\nu a} = [A_1 e^{ik(x-\nu a)} + B_1 e^{-ik(x-\nu a)}] e^{ik\nu a}, \quad (11)$$

откуда

$$A_{\nu+1} = A_1 e^{i(k-x)\nu a}, \quad B_{\nu+1} = B_1 e^{i(k+x)\nu a}. \quad (12)$$

Подставляя (12) в (9), получаем систему линейных однородных уравнений для A_1 , B_1 . Приравняв нулю определитель из коэффициентов этой системы и взяв k_{jM} из (4), получаем искомое дисперсионное уравнение для определения $x(k_{jM})$ в следующем простом свернутом виде:

$$\|\beta_{\nu+1, 1}\|_1 e^{i\nu x a} + \text{к. с.} = 2 \cos(\nu k_{jM} a), \quad (13)$$

к. с. — комплексно сопряженное.

Целое число $1 \leq \nu \leq n$ зависит от симметрии остова ВЦ. При отсутствии симметрии $\nu = n$ в силу цикличности. С ростом симметрии ν уменьшается. В [13] мы рассматривали эквидистантный остов с одинаковыми $Q_i = Q$, т. е. область периодичности была равна a ; при этом $\nu = 1$ и из (13) имеем

$$\left(1 - i \frac{Q}{x}\right) e^{ix a} + \text{к. с.} = 2 \cos k_{jM} a \quad (14)$$

или в явном виде, обозначая $P = Qa = m\delta_0 a / \hbar^2$, $x = \kappa a$,

$$\cos x + \frac{P}{x} \sin x = \cos k_{jM} a, \quad (15)$$

т. е. использованное в [13] дисперсионное уравнение.

Ниже мы будем считать все барьеры одинаковыми: $Q_i = Q$, причем в численных расчетах будем полагать $P = Qa = 0.4323$. Варьируемыми величинами будем считать Δ_j .

Рассмотрим случай $\nu = 2$, т. е. область периодичности $a_1 + a_2 = 2a$. Такие деформации бензольного кольца отвечают нормальным колебаниям ν_{14} , ν_{15} сим-

метрии b_{2u} (классификация Вильсона). Обозначим $a_1 - a_2 = 2\Delta$, $\Delta/a = \epsilon$. При этом уравнение (13) примет следующий вид:

$$\left[\left(1 - i \frac{P}{x}\right)^2 e^{2ix} + \frac{P^2}{x^2} e^{2i\epsilon x} \right] + \text{к. с.} = 2 \cos 2k_j m a, \quad (16)$$

который можно привести к виду

$$\left(\cos x + \frac{P}{x} \sin x\right)^2 - \frac{P^2}{x^2} \sin^2 \epsilon x = \cos^2 k_j m a. \quad (17)$$

Полученные на основе численного решения (17) положения уровней энергии ВЦ $n=6$ в зависимости от параметра НПС деформации $\epsilon = \Delta/a$ приведены на рис. 3. Левая шкала отвечает молекуле бензола, правая — ТВЦ $n=6$ на Si (111). Из этого рисунка видно, что все уровни первой зоны с ростом ϵ сдвигаются вверх, а второй зоны — вниз. Это соответствует вышеописанной качественной картине.

Рассмотрим подробнее на рис. 3 сдвиги двух уровней с $M=3$, лежащих на границе зоны Бриллюэна. В бензоле это радиационно-неактивный короткоживущий верхний уровень первой зоны $E_{M=3-} = 1.7229$ эВ $^1B_{1u}$ и ответственный за флуоресценцию бензола долгоживущий нижний уровень второй зоны $E_{M=3+} = 4.7000$ эВ $^1B_{2u}$. Энергетическая щель между ними 2.98 эВ достаточно велика.

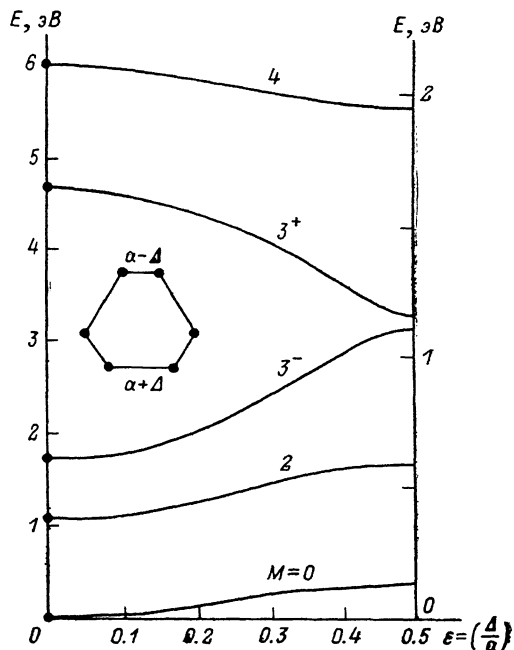


Рис. 3. Нижние уровни энергии бензола (левая шкала) и ТВЦ $n=6$ на Si (111) (правая шкала) по мере увеличения изображенной на вставке НПС деформации остова с периодом $\nu=2$.

Как видно из рис. 3, по мере роста ϵ щель уменьшается и при $\epsilon=0.5$ становится близкой к нулю. При этом практически получаем один двукратно вырожденный уровень с энергией ~ 3 эВ, как и в случае $P=0$ на рис. 2.

Рассмотрим еще случай $\nu=3$. Положим в (13) $a_1 = a + \Delta_1$, $a_2 = a + \Delta_2$, $a_3 = a - \Delta_1 - \Delta_2$, $\Delta_1/a = \epsilon_1$, $\Delta_2/a = \epsilon_2$. Такие деформации в бензольном кольце отвечают нормальным колебаниям $\nu_6, \nu_7, \nu_8, \nu_9$ симметрии e_{2g} (классификация Вильсона). При этом (13) принимает вид

$$\left\{ \left(1 - i \frac{P}{x}\right)^3 e^{3ix} + \frac{P^2}{x^2} \left(1 - i \frac{P}{x}\right) [e^{-2i\epsilon_1 x} + e^{-2i\epsilon_2 x} + e^{2i(\epsilon_1 + \epsilon_2)x}] e^{ix} \right\} + \text{к. с.} = 2 \cos 3k_j m a. \quad (18)$$

На рис. 4 изображены абсолютные сдвиги уровней энергии ВЦ, найденные путем численного решения (18) для случая $\Delta_2 = -2\Delta_1$. Как видно, при этом щель между зонами исчезает уже при $\epsilon=1/3$, а далее вновь растет.

Обобщим полученные результаты.

Во-первых, мы нашли, что НПС деформации решетки сильно взаимодействуют с уровнями ВЦ. Количественно это выражается в почти полном исчезновении щели при достаточной деформации.

Во-вторых, мы получили, что уровни первой зоны сдвигаются вверх, т. е. они устойчивы к НПС деформации. Уровни второй зоны смещаются вниз, т. е. они неустойчивы к НПС деформации.

Обсудим некоторые процессы, к которым полученные свойства ВЦ должны приводить, как в бензоле, так и на Si (111).

При поглощении молекулой бензола УФ кванта с энергией $\hbar\omega > 4.7$ эВ обязательно возбуждается НПС колебание с энергией $\Delta E = \hbar\omega - 4.7$ эВ. По мере роста ΔE растет амплитуда НПС колебаний, что эквивалентно росту ϵ на рис. 3. Следовательно, увеличение ΔE должно вести к сближению и смешиванию радиационного долгоживущего уровня $E_{M=3+} = 4.7$ эВ с нерадиационным короткоживущим $E_{M=3-} = 1.72$ эВ. Это, во-первых, должно сказаться на

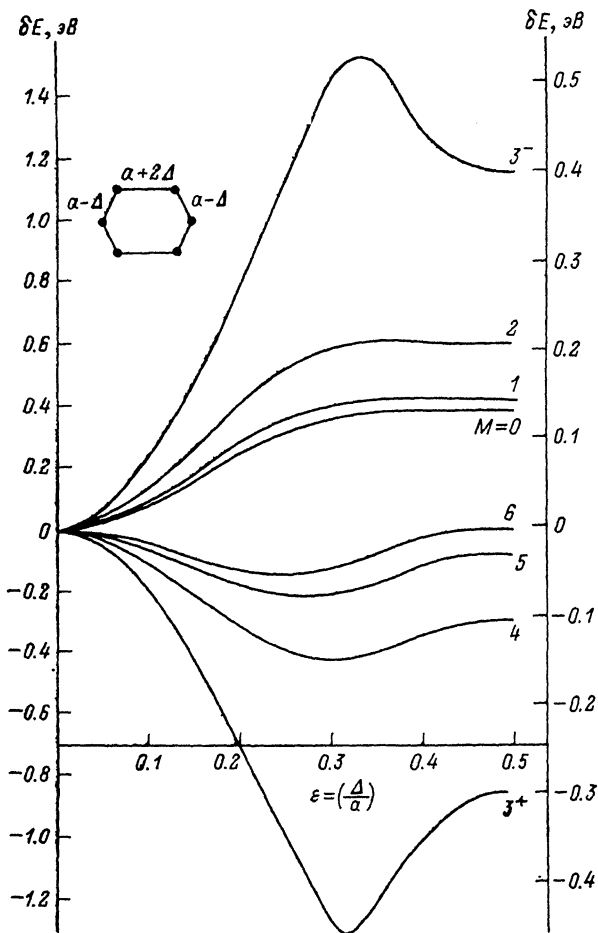


Рис. 4. Абсолютные сдвиги уровней энергии бензола (левая шкала) и ТВЦ $n=6$ на Si (111) (правая шкала) по мере увеличения изображенной на вставке НПС деформации остова с периодом $\nu=3$.

интенсивности УФ поглощения. Во-вторых, должно привести к возрастанию вероятности нерадиационного распада верхнего возбуждения. Обсудим в связи с этим два экспериментальных факта.

1. Тщательный анализ интенсивностей в спектрах УФ поглощения паров бензола и дейтеробензола по мере увеличения колебательной энергии ΔE вынудил сделать вызвавшее сенсацию заключение (см. [25] и ссылки там), что наблюдаемые закономерности нельзя объяснить иначе, как примесью ранее неизвестного радиационно-неактивного синглетного уровня.

2. По мере роста колебательной энергии ΔE вероятность нерадиационного распада электронного уровня ${}^1B_{2u}$ бензола круто возрастает: при $\Delta E \approx 2800$ см^{-1} увеличивается более чем в 10^3 раз. Это пока таинственный «третий канал распада». Тщательный анализ последнего [10] вынудил сделать решительный вывод, что за эффект не может быть ответственно ничто другое, кроме примеси

ранее неизвестного «спрятанного» X-уровня бензола. То и другое согласуется с нашим результатом.

Обратимся к Si (111). Мы получили, что заметно выше дна второй зоны ТВЦ $n=6$, т. е. при $E \geq 2$ эВ, электронные и НПС фононные возбуждения по отдельности не существуют, а образуют единое электронно-фононное возбуждение, которое вдобавок содержит большую примесь короткоживущих уровней первой зоны ТВЦ. Эти возбуждения возникают виртуально при ударе медленного электрона с энергией $E > 3$ эВ в [4]. Поэтому логично предположить, что эффект Ибаха [4] является аналогом «третьего канала распада» бензола в СПЭМЭ. Обсудим вопрос о взаимодействии с НПС колебаниями решетки электронов, падающих с энергией $E \leq 0.58$ эВ, т. е. отвечающих первой зоне уровней ТВЦ $n=6$.

Легко видеть, что наша модель предсказывает здесь не возбуждение НПС фононов, а их поглощение. Этот вывод сразу следует из полученного выше свойства устойчивости уровней первой зоны к развитию НПС колебаний, если воспользоваться еще и принципом Франка—Кондона. Т. е. мы приходим к следующему важному правилу: возбуждение уровней первой зоны ТВЦ при электронном ударе может происходить как прямо, так и с одновременным поглощением НПС фононов, но не может происходить с возбуждением НПС фононов. Это правило должно проявиться в температурной зависимости СПЭМЭ. И действительно, оно отчетливо наблюдается в [20]: резонанс 0.58 ± 0.02 эВ при увеличении температуры уширяется не симметрично, а лишь со стороны низких энергий. Это означает, что поглощение поверхностных НПС фононов интенсивно происходит, а их возбуждение запрещено. Т. е. совпадение предсказаний нашей модели с экспериментом в этой области энергий 0.5 эВ очевидно. Это позволяет думать, что и предлагаемое нами объяснение эффекта [Ибаха [4] правильно.

5. Правила отбора для электронно-колебательных радиационных переходов ТВЦ на Si (111)

Найденная выше устойчивость уровней первой зоны ТВЦ к развитию НПС деформаций решетки и неустойчивость уровней второй зоны определяют радиационные свойства ТВЦ. Получим их. Поле электромагнитной волны практически взаимодействует только с электронами ТВЦ. Колебания же решетки возбуждаются за счет их сильного взаимодействия с ТВЦ. Устойчивость первой зоны уровней ТВЦ к развитию НПС колебаний вместе с принципом Франка—Кондона имеет следствием, что при переходе между уровнями первой зоны ТВЦ НПС колебания возбуждаться не могут. Но без НПС колебаний решетки нет дипольного момента у эквидистантной ТВЦ. Следовательно, эквидистантная ТВЦ в основном состоянии не может поглощать ИК излучение и переходить на возбужденные уровни первой зоны с одновременным возбуждением НПС фонона в отличие от того, как это происходит в УФ поглощении ароматической молекулы. Такой переход с возбуждением НПС фонона возможен лишь на уровни второй зоны ТВЦ. Очевидно, ТВЦ может поглощать ИК квант и переходить на верхние уровни первой зоны, но только при одновременном поглощении поверхностного НПС фонона. Точно так же излучательные переходы с уровней второй зоны ТВЦ идут с излучением НПС фонона, а с верхних уровней первой зоны — с поглощением НПС фонона. Эти правила объясняют рассмотренное в разделе 2 различие 0.12 эВ между положением оптического резонанса 0.46 эВ и резонанса в СПЭМЭ 0.58 эВ на Si (111)—(2×1). Очевидно, эти же правила справедливы и для МВЦ, что полностью согласуется с ранее найденными [17, 18] закономерностями в бензоле и объясняет их. Отметим, что для неэквидистантных ТВЦ оптические переходы могут происходить и в отсутствие НПС колебаний решетки.

Мы видим, что призмная спектроскопия ПЭВ [24] способна регистрировать нижние возбуждения эквидистантных циклических ТВЦ лишь в условиях, когда на Si изначально возбуждено НПС колебание решетки. Поэтому при высоких температурах, когда весь спектр поверхностных НПС фононов возбужден термически, полосы электронного поглощения ПЭВ должны быть ши-

роками, как в [6]. Высокоинформативная призмменная спектроскопия ПЭВ [24] возможна лишь при низких температурах, когда НПС фононы выморожены. В этих условиях при малых мощностях спектроскопия ПЭВ должна быть двухволновой. Одновременно с ПЭВ на поверхности необходимо возбуждать нужное НПС колебание реперки, без чего поглощение ПЭВ ИК диапазона эквидистантной ТВЦ невозможно.

Автор благодарит О. Б. Бутусова за помощь в численном расчете на ЭВМ.

Литература

- [1] Алфёров Ж. И., Андреев В. М., Портной Е. Л., Трухан М. К. ФТП, 1969, т. 3, № 9, с. 1328—1332.
- [2] Von Klitzing K., Dorda G., Pepper M. Phys. Rev. Lett., 1980, v. 45, N 6, p. 494—497.
- [3] Pandey K. C. Phys. Rev. Lett., 1981, v. 47, N 26, p. 1913—1917.
- [4] Ibach H. Phys. Rev. Lett., 1971, v. 27, N 5, p. 253—256.
- [5] Alerhand O. L., Allan D. C., Mele E. J. Phys. Rev. Lett., 1985, v. 55, N 24, p. 2700—2703.
- [6] Ciccacci F., Selci S., Chiarotti E. Phys. Rev. Lett., 1986, v. 56, N 22, p. 2411—2414.
- [7] Demuth J. E., Pezsson B. N. J., Schell-Sorokin A. J. Phys. Rev. Lett., 1983, v. 51, N 24, p. 2214—2217.
- [8] Hamers R. J., Tromp R. M., Demuth J. E. Phys. Rev. Lett., 1986, v. 56, N 18, p. 1972—1975.
- [9] Cooper D. L., Gerratt J., Raimondi M. Nature, 1986, v. 323, N 6090, p. 699—701.
- [10] Sumitani M., O'Connor D. V., Takagi Y., Nakashima N. et al. Chem. Phys., 1985, v. 93, N 3, p. 359—371.
- [11] Иогансен Л. В. Письма в ЖТФ, 1986, т. 12, № 11, с. 649—653.
- [12] Иогансен Л. В. Письма в ЖТФ, 1986, т. 12, № 10, с. 636—640.
- [13] Иогансен Л. В., Малов В. В., Бутусов О. Б. Опт. и спектр., 1976, т. 40, № 3, с. 442—451.
- [14] Иогансен Л. В., Малов В. В., Бутусов О. Б. ЖФХ, 1977, т. 51, № 8, с. 1925—1929.
- [15] Иогансен Л. В. ЖФХ, 1974, т. 48, № 6, с. 1345—1355.
- [16] Иогансен Л. В., Фесенко Е. П. ЖТФ, 1985, т. 55, № 11, с. 2285—2287.
- [17] Иогансен Л. В. ЖФХ, 1985, т. 59, № 8, с. 1952—1956.
- [18] Иогансен Л. В. Опт. и спектр., 1985, т. 59, № 1, с. 5—6.
- [19] Selci S., Chiaradia P., Ciccacci F. et al. Phys. Rev. B, 1985, v. 31, N 6, p. 4096—4098.
- [20] Di Nardo N. J., Demuth J. E., Thompson W. A., Avouris Ph. Phys. Rev. B, 1985, v. 31, N 6, p. 4077—4079.
- [21] Martensson P., Cricenti A., Hansson G. V. Phys. Rev. B, 1985, v. 32, N 10, p. 6959—6961.
- [22] Nicholls J. M., Martensson P., Hansson G. V. Phys. Rev. Lett., 1985, v. 54, N 21, p. 2363—2366.
- [23] Backes U., Ibach H. Solid State Comm., 1981, v. 40, N 5, p. 575—577.
- [24] Иогансен Л. В., Малов В. В., Павловский Д. А. ЖТФ, 1985, т. 55, № 7, с. 1254—1262.
- [25] Fischer G., Jakobson S. Molec. Phys., 1979, v. 38, N 1, p. 299—308.

Всесоюзный заочный институт
текстильной и легкой промышленности
Москва

Поступило в Редакцию
15 апреля 1987 г.