

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУКФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

530.145:548

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ СОСТОЯНИЯ В КРИСТАЛЛАХ*А. Я. Беленький*

Электронные состояния у поверхности кристаллов, существование которых было теоретически предсказано И. Е. Таммом, в настоящее время привлекают большой интерес в связи с задачами микроэлектроники, адсорбции, катализа и других областей. Рассмотрены результаты экспериментальных и теоретических исследований поверхностных состояний, проведенных за последние годы, показывающие важную роль поверхностных состояний для устойчивости атомной структуры поверхности, ее электрических, магнитных и адсорбционных свойств.

ВВЕДЕНИЕ

Почти 50 лет прошло с момента выхода работы И. Е. Тамма¹, в которой он впервые предсказал возможность существования у поверхности кристаллов особых связанных состояний электронов, названных «поверхностными», а позднее «таммовскими» состояниями. Эта работа, ставшая классической, дала начало целому направлению физики поверхностных явлений, переживающей в наше время период бурного развития. Этот «бум» вызван как потребностями микроэлектроники в достижении максимальной степени компактности устройств, так и большой практической важностью элементарных процессов, происходящих на поверхности кристаллов (металлов и полупроводников) и лежащих в основе таких явлений, как адсорбция, катализ, рост кристаллов и др. Изучение электронной и атомной структуры поверхностей служит основой понимания механизма таких процессов.

Уже во введении к своей работе И. Е. Тамм указал физические причины локализации электрона у поверхности: со стороны вакуума его движение ограничивает потенциальный барьер, связанный с работой выхода из кристалла, а со стороны кристалла — дифракция электронной волны на кристаллическом потенциале, запрещающая распространение электрона вглубь при определенных значениях его энергии.

Математически поверхностные состояния возникают в результате решения волнового уравнения для электрона в поле кристалла, ограниченного поверхностным барьером. При этом, в отличие от бесконечного кристалла или кристалла с циклическими граничными условиями, ограниченность волновой функции может быть обеспечена и для энергий внутри запрещенной зоны, если удастся найти решение, экспоненциально затухающее вглубь кристалла, с решением, экспоненциально затухающим в сторону вакуума (рис. 1).

Несколько иной подход к объяснению возникновения поверхностных состояний, основанный на рассмотрении валентных связей, предложил Шокли². Он отметил, что если валентная зона и зона проводимости образованы в результате гибридизации атомных состояний, скажем, *s*- и *p*-типа, приводящей к пересечению зон, то расщепление гибридных орбиталей поверхностных атомов, имеющих меньшее число соседей, чем объемные, может оказаться меньше ширины запрещенной зоны, и эти орбитали дадут локализованные у поверхности ненасыщенные валентности, или оборванные связи.

Вплоть до начала 60-х годов физика поверхностных состояний оставалась в основном уделом теоретиков, которые, рассматривая различные модели кристаллических потенциалов, старались сформулировать общие условия существования поверхностных состояний, вытекающие из особенностей электронной структуры самого кристалла и геометрии его поверхности. Обзор результатов этих работ, приведших к выделению нескольких

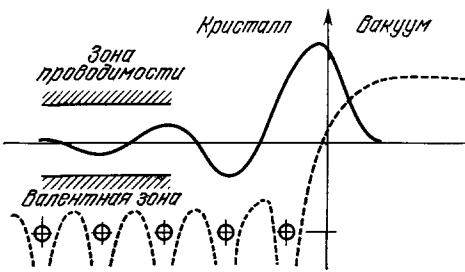


Рис. 1. Потенциальная энергия электрона у поверхности кристалла (штриховая линия) и волновая функция поверхностного состояния в запрещенной зоне (сплошная линия).

$\sim 10^4$ с при давлении газов в камере не выше 10^{-10} мм рт. ст. ($\sim 10^{-8}$ Па). К 60-м годам такие установки удалось создать, что позволило развить новые методики изучения поверхностей. Аналогом рентгенографии кристаллов здесь стал метод дифракции электронов низких энергий (LEED, или ДЭНЭ*)^{5,6}. Химический состав поверхности контролируется в основном с помощью спектроскопии Оже (AES). Для изучения электронной структуры было предложено несколько методик: спектроскопия электронной эмиссии в статическом электрическом поле (или автоэлектронная микроскопия) (FES), спектроскопия нейтрализации ионов (INS), спектроскопия энергетических потерь электронов (EELS) и др. (см. обзор⁷); однако ведущее место среди них в настоящее время занимает метод фотоэмиссии с разрешением по углам в УФ-диапазоне (ARUPS)⁸. Этот метод, обычно использующий мощные источники синхротронного излучения, как следует из названия, позволяет анализировать энергетические спектры электронов, вылетевших из кристалла под определенным углом, т. е. обладающих фиксированным значением компоненты волнового вектора вдоль поверхности $k_{||}$. Благодаря этому удается непосредственно изучать дисперсию зон поверхностных состояний $E_s(k_{||})$.

Интенсивному развитию экспериментальных методик на протяжении последних 10—15 лет сопутствовал значительный прогресс в разработке теоретического аппарата. Новые идеи в электронной теории твердого тела

*) Часто используется также сокращение ДМЭ (дифракция медленных электронов).

типов поверхностных состояний, был дан С. Дэвисоном и Дж. Левином³. Упомянем также более ранний обзор И. М. Лифшица и С. И. Пекара⁴.

Экспериментальные работы наталкивались на трудности, связанные с приготовлением атомно-гладких и достаточно чистых, т. е. лишенных дефектов и адсорбированных примесей поверхностей и их сохранением в течение достаточно долгого для опыта времени. Для характеристики этих требований отметим, что поверхность сохраняется чистой в течение

(метод псевдопотенциала, метод функционала плотности, X_α -метод и другие) наряду с огромным увеличением мощности вычислительных машин позволили в 70-х годах вплотную приступить к расчетам электронной структуры реальных кристаллов, в частности — кристаллических поверхностей. Результатам теоретических и экспериментальных работ посвящено несколько обзорных статей, вышедших за последние годы⁹⁻¹¹.

Остановимся теперь кратко на некоторых методических вопросах теории таммовских состояний.

Полубесконечный кристалл, в котором трансляционная периодичность по нормали к поверхности нарушена, обладает, строго говоря, только двумерной зонной структурой, отвечающей параллельному поверхности квазиимпульсу, k_{\parallel} , тогда как третье квантовое число k_{\perp} уже не имеет смысла квазиимпульса. Вместе с тем, спектр макроскопического кристалла в целом слабо возмущается в результате введения свободной поверхности, поэтому поверхностные эффекты удобно описывать с помощью «проектированной», двумерной зонной структуры бесконечного кристалла.

Проектирование зонной структуры можно пояснить с помощью процедуры увеличения размера выбранной элементарной ячейки в направлении, перпендикулярном к поверхности. Увеличение размера элементарной ячейки приводит к соответствующему сужению зоны Бриллюэна в этом направлении, в пределе становящейся плоской. Такое «сплющивание» зоны Бриллюэна, очевидно, не приводит к изменению спектра собственных состояний, но лишь проектирует состояния с различными k_{\perp} и фиксированным k_{\parallel} на ось энергии. В полученной таким образом проектированной зонной структуре идеального кристалла каждому значению k_{\parallel} могут отвечать несколько квазинепрерывных зон разрешенных состояний, отличающихся симметрией волновых функций.

Очевидно, что если в некотором интервале энергий собственные состояния кристалла отсутствуют, то эта щель сохранится и в проектированной зонной структуре. Если же в трехмерной схеме зон разрыв в энергетическом спектре существует только в некоторой области волновых векторов, а не во всей зоне Бриллюэна, то при проектировании эта щель сохранится или исчезнет, в зависимости от ориентации плоскости проекции. Именно, если луч проекции с данным k_{\parallel} и E не пересекает ни одного листа поверхности $E(\mathbf{k})$, то щель сохранится при проектировании. Такую щель иногда называют «абсолютной». В противном случае, в область энергий, отвечающую разрыву какой-либо ветви спектра, попадают состояния других ветвей, и такая щель называется «относительной». Примером абсолютной и относительной щелей, вызванных спин-орбитальным расщеплением зон, может служить рис. 3.

Как уже отмечалось, для возникновения поверхностных состояний необходимо наличие энергетической щели того или иного происхождения, поэтому поверхностные уровни в двумерном проектированном зонном спектре группируются вблизи абсолютных или относительных энергетических щелей, хотя последние и не видны непосредственно.

Остановимся еще кратко на общем поведении волновых функций. Поверхностное состояние, существующее внутри абсолютной щели, описывается, как отмечалось, волновой функцией, экспоненциально убывающей по обе стороны от поверхности. Если же энергия такого состояния попадает в область квазинепрерывного спектра (относительная щель), то волновая функция обычно имеет аддитивную добавку «объемных», незатухающих состояний. Такое состояние называют «поверхностным резонансом». Поверхностные резонансные состояния могут существовать даже в непрерывном спектре, выше вакуумного уровня. Эти резонансы проявляются в спектрах ДЭНЭ и других экспериментах по рассеянию электронов на

поверхности и несут ценную информацию о потенциале кристалла в поверхностной области (см. обзор ¹²).

При численных расчетах электронной структуры поверхностей, чтобы использовать хорошо разработанные «трехмерные» методы, часто применяют модель «слоистой сверхрешетки». Эта модель представляет собой периодически повторяющиеся пленки кристалла (10—20 атомных слоев), разделенные вакуумными промежутками, ширина которых практически исключает взаимодействие пленок. Чтобы в такой модели отделить поверхностные состояния от объемных, считают поверхностными состояниями те, у которых 70—80% волновой функции сосредоточено в первых атомных слоях.

После этого по необходимости очень кратко очерка истории и методов изучения поверхностных состояний перейдем к описанию некоторых конкретных результатов, полученных за последние годы. Предлагаемый обзор не претендует на полноту и составлен на основании субъективного выбора автора, желавшего показать наиболее, по его мнению, актуальные и перспективные проблемы. Этим субъективизмом объясняется и относительно малый объем, отведенный поверхностям полупроводников, по сравнению с металлами, несколько искажающий пропорцию, установившуюся в текущей литературе.

ТАММОВСКИЕ УРОВНИ У ПОВЕРХНОСТЕЙ МЕТАЛЛОВ

Рассмотрение поверхностных состояний у металлов мы начнем с переходных металлов VI группы.

Первое экспериментальное обнаружение таммовских уровней у металлических поверхностей следует, вероятно, датировать 1966 г., когда Свансон и Кроузер ¹³ наблюдали особенности спектра эмиссии в поле у W (100). Эти особенности, однако, до 1970 г. связывали с «объемной»

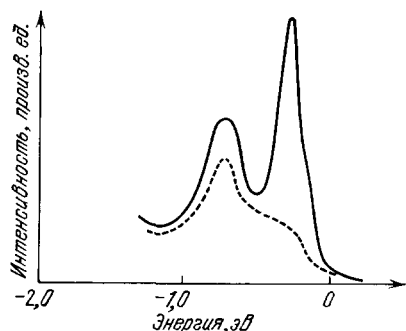


Рис. 2. Изменение спектра UPS (100) W при адсорбции монослоя кислорода ¹³.

Сплошная линия — чистая поверхность, штриховая — W(100) + O₂. Нормальная эмиссия ($h_{\parallel} = 0$), $h\omega = 21,2$ эВ.

структурой. Теоретические исследования в области поверхностных состояний металлов ведут свое начало с работ Пендри и Фортсмана ¹⁴, показавших, что поверхностные состояния могут возникать в относительных щелях, связанных, например, с гибридизацией s- и d-зон.

В 1970—1973 гг. наличие поверхностной электронной структуры у W (100) было надежно продемонстрировано с помощью нескольких методов (FES, UPS, INS и др.). Главный результат этих работ (см. обзор ¹⁵) состоял в том, что чуть ниже (на $\sim 0,4$ эВ) уровня Ферми имеется всплеск плотности состояний, очень чувствительный к поверхностному загрязнению.

На рис. 2 показано характерное изменение УФ эмиссионного спектра W (100) при адсорбции монослоя O₂. Как видно, острый пик ниже уровня Ферми, который лучше всего наблюдается при эмиссии в направлении нормали к поверхности, резко подавляется при адсорбции. При отклонении от нормали, что соответствует смещению от точки $\bar{\Gamma}^*$) к точке \bar{X} двумерной

*) Симметричные точки и линии двумерной зоны Бриллюэна обозначаются заглавными буквами с черточкой сверху.

зоны Бриллюэна, пик приближается к уровню Ферми и при $k_{\parallel} > 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ сильно уширяется.

Особенности электронного спектра, связываемые с таммовскими уровнями, наблюдались и у поверхности (100) Mo¹⁷. Для нормальной эмиссии эти особенности находятся при $-0,3 \text{ эВ}$ и $-3,3 \text{ эВ}$ (от энергии Ферми). При отклонении направления эмиссии от нормали (к точке \bar{X}) возникает еще один пик поверхностной электронной структуры вблизи уровня Ферми. Наконец недавно появились указания, что и у поверхности Cr (100) тоже есть поверхностные состояния, расположенные примерно на 1 эВ ниже уровня Ферми¹⁸.

Изучению причин, вызывающих появление этих поверхностных состояний, посвящено много теоретических работ. Этот интерес особенно подогревался наблюдениями перестройки поверхностей (100) W, Mo и Cr и ее возможной связью с поверхностными состояниями (см. ниже). Несамосогласованный расчет поверхностной электронной структуры W (100) провели на основе метода ЛКАО для d-электронов Федер и Штурм¹⁹. Они

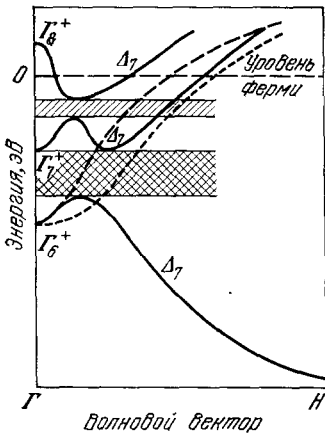


Рис. 3. Зонная структура W в направлении Δ ($\Gamma \rightarrow H$) зоны Бриллюэна при учете спин-орбитального расщепления.

Штриховая линия — без расщепления; заштрихованные области — «относительная» и «абсолютная» щели (показаны только три d-зоны).

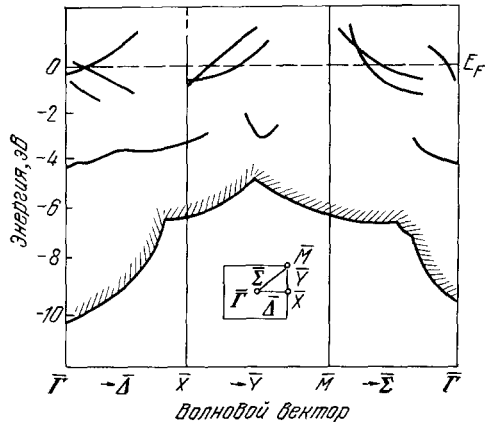


Рис. 4. Дисперсия поверхностных состояний и резонансов (100) W²⁰.

Показана (штриховкой) нижняя граница спектра «объемных» состояний и двумерная зона Бриллюэна.

отметили, что поверхностные состояния могут возникать в двух щелях, связанных со спин-орбитальным расщеплением: относительной и абсолютной, расположенными одна под другой (рис. 3). Результаты их расчета показали, что поверхностная зона при $-0,4 \text{ эВ}$ в точке $\bar{\Gamma}$, скорее всего, отвечает относительной, более высоко лежащей щели и, следовательно, эти состояния являются поверхностными резонансами, а не истинными локализованными состояниями. Расчет Федер и Штурма дал также поверхностные состояния и в абсолютной щели, но на опыте они не были обнаружены. Самосогласованные ППВ-расчеты поверхностных состояний W (100), проведенные недавно²⁰, показали, что немного ниже уровня Ферми действительно есть целый набор поверхностных состояний, основные характеристики которых хорошо согласуются с наблюдаемыми. На рис. 4 показаны дисперсионные кривые этих поверхностных состояний и резонансов. Как видно из рисунка поверхностные состояния заметно сгруппи-

рованы возле уровня Ферми. Кроме них, поверхностные ветви, связанные с sd -гибридизационными щелями, есть в глубине зоны.

Симметричный анализ данных фотоэмиссии на W и Mo (100) показал, что поверхностные состояния и вблизи уровня Ферми, вероятнее всего, обусловлены sd -щелями. Аналогичную структуру зон поверхностных состояний показывают самосогласованные расчеты для Mo (100)²¹.

В целом можно констатировать, что как эксперимент, так и теория в настоящее время убедительно свидетельствуют о существовании большого числа поверхностных состояний, расположенных на несколько десятых электрон-вольта ниже уровня Ферми. По-видимому, фактором, благоприятствующим их появлению, является известный минимум плотности объемных состояний ОЦК-металлов VI группы, вблизи которого и концентрируются поверхностные уровни, однако, точные условия их возникновения еще окончательно не установлены. Аналогичные поверхностные состояния могли бы существовать и у ОЦК-металлов V группы, но в них уровень Ферми расположен ниже минимума плотности состояний, так что таммовские уровни должны быть незаполненными и наблюдать их значительно труднее.

Группа М. Коэна провела также самосогласованный расчет дисперсии поверхностных состояний Mo (100) в присутствии монослоя адсорбированного водорода²². При этом считалось, что атомы водорода (адсорбция происходит диссоциативно) занимают положения типа «моста» между двумя ближайшими поверхностными атомами Mo . Оказалось, что поверхностные состояния чистой поверхности Mo (100) при адсорбции H лишь смещаются по энергии, но их число остается практически неизменным. Адсорбция, однако, приводит к «выпадению» ниже дна зоны объемных состояний двух зон, связанных с $1s$ -состояниями водорода. Эти «водородные» поверхностные состояния существуют вдоль всей двумерной зоны Бриллюэна и могут быть сравнены с водородными зонами, характерными для гидридов переходных металлов.

При температурах значительно выше комнатной поверхности (100) W и Mo , как об этом свидетельствуют данные ДЭНЭ, обладают «объемной» периодичностью, отвечающей простому обрыву кристалла плоскостью поверхности. (Эту структуру принято обозначать (1×1) , в знак того, что на поверхности сохранены оба элементарных периода трансляции.) Считается лишь, что последний атомный слой слегка смещен (релаксирован) в сторону кристалла (на $\sim 5\%$ у W и $\sim 12\%$ межплоскостного расстояния у Mo). Однако в 1971 г. было обнаружено²³, что поверхность W (100) при понижении температуры испытывает «реконструкцию» или «перестройку», т. е. происходит изменение симметрии поверхностной элементарной ячейки, сопровождающееся (в данном случае) увеличением обоих векторов трансляции в 2 раза, причем учетверенная поверхностная элементарная ячейка оказывается центрированным квадратом. Эту поверхностную структуру принято обозначать как $c(2 \times 2)$ или $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$. Перестройку наблюдали как переход II рода: при понижении температуры поверхности до 370 К на ДЭНЭ-грамме появлялись рефлексy с полудельными индексами. При этом интенсивность структурных рефлексов понижается, что указывает на перестройку типа смещения, а не типа упорядочения. Поверхность Mo (100) претерпевает похожее превращение при температуре 300 К, но оно идет как переход I рода²⁴. Наконец недавно было сообщено о существовании такой перестройки и у поверхности Cr (100)¹⁸.

То, что перестройка $c(2 \times 2)$ есть свойство чистой поверхности W , было проверено тщательными исследованиями с применением целого комплекса методик²⁵. Более того, уже самые малые количества адсорбированного азота (до 10^{-3} монослоя) полностью подавляют перестройку W (100)—

$c(2 \times 2)$ ²⁶, однако адсорбция водорода делает сверхструктурные рефлексy у W (100) при 300 К более резкими.

Восстановление атомной структуры поверхностей по данным ДЭНЭ (аналогично рентгеноструктурному анализу) представляет собой сложную и в настоящее время окончательно не решенную задачу. Основным источником затруднений является многократное рассеяние медленных электронов в поверхностных слоях. Наиболее широко используемый метод структурного ДЭНЭ-анализа состоит в подборе атомной модели поверхности на основе сопоставления расчетных и наблюдаемых зависимостей интенсивности рефлексов от энергии электронов.

Дебе и Кинг²⁷ предложили модель перестройки W и Mo, которая изображена на рис. 5. Атомные смещения поверхностного слоя сводятся к продольным смещениям атомных рядов [110], происходящих поочередно в противоположных направлениях. Это смещение можно описать поверхностной волной статической деформации с волновым вектором $k_{||} = \pi/a(1\bar{1}0)$ (точка \bar{M}) и поляризацией $e = (1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}, 0)$. Пространственная группа возникающей структуры — $p2mg$ — единственная, не обладающая осью 4-го порядка, допустимая, если предположить, что перестройка затрагивает только верхний атомный слой. Величину вектора смещения оценили, пользуясь описанным выше методом, равной $\approx 0,3 \text{ \AA}$ (при 100 К)²⁸.

Природа описанной неустойчивости поверхностей (100)W и Mo и ее возможная связь с поверхностными электронными состояниями стали в последнее время предметом нескольких теоретических работ, авторы которых пытались объяснить перестройку как результат неустойчивости структуры, аналогичной пайрлсовской неустойчивости, или как результат возникновения волны зарядовой плотности. В пользу этих механизмов говорит и наличие вблизи уровня Ферми зон поверхностных состояний с относительно малой дисперсией, и тот интересный факт, что у Mo (100), в отличие от W (100), перестройка $c(2 \times 2)$ характеризуется несоизмеримым периодом; волновой вектор модуляции равен $k_{||} = 0,9 \pi/a(1\bar{1}0)$, и сверхструктурные рефлексy фактически представляют собой «квартет» точек на ДЭНЭ-грамме.

Первой попыткой связать перестройку с электронной структурой была работа Тосатти²⁹, который применил свою и Андерсона теорию волн зарядовой плотности на поверхности полупроводников.

Связь перестройки с поверхностными состояниями рассмотрел Теракура³⁰, который рассматривал в приближении Хартри — Фока изменение электронной энергии системы из 884 атомов, моделирующей кристалл с поверхностью, при введении статических волн смещений двух типов: одной — согласно модели Дебе — Кинга, другой — с тем же волновым вектором $k_{||} = \bar{M}$, но поляризованной нормально поверхности. Оказалось, что первая мода сильно взаимодействует с поверхностным состоянием у поверхности Ферми, что обеспечивает энергетическую выгоду пере-

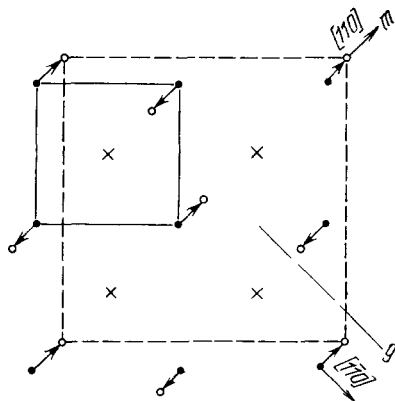


Рис. 5. Структура поверхности (100)W — $c(2 \times 2)$ ²⁷.

Точки — «объемная» структура (1×1) , кружки — перестроенная структура $c(2 \times 2)$ с пространственной группой $p2mg$ (m — зеркальная ось симметрии, g — скользящая). Крестики — атомы второго, подповерхностного слоя.

строеной структуры при надлежащем заполнении зон (чтобы поверхностное состояние оказалось вблизи уровня Ферми). «Электронный» механизм перестройки Mo (100) обсуждал также Инглсфилд³¹, показавший, что статическая волна модели Дебе — Кинга стабилизируется электронными поверхностными состояниями с волновыми векторами $\pm \pi/a$ (1/2, 1/2),

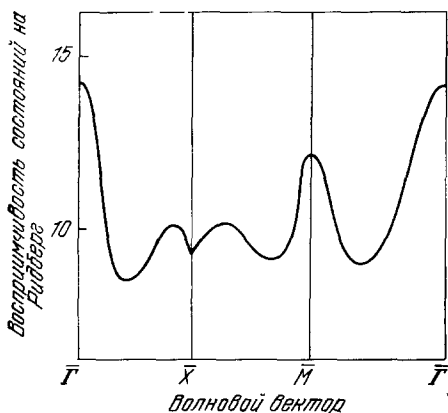


Рис. 6. Восприимчивость электронного газа как функция волнового вектора в двумерной зоне Бриллюэна (100) W³³.

которые дают основной вклад в плотность поверхностных состояний на уровне Ферми (см. рис. 4). Инглсфилд³² рассчитал также вклад этих состояний в диэлектрическую восприимчивость электронного газа, но оказалось, что он приводит лишь к незначительной аномалии, из чего был сделан вывод, что поверхность (100) неустойчива уже «сама по себе», например, за счет ангармонизма эффективного потенциала, а поверхностные состояния лишь «выбирают» ту моду деформации, которая реализуется. Более строго вклад поверхностных состояний в функцию электронной реакции рассмотрели недавно Кракауэр и др.³³, пользуясь результатами своих самосогласованных расчетов электронной структуры поверхности

(100) W (см. рис. 4). Они рассчитали восприимчивость электронного газа с поправками на локальное поле и обнаружили, что их учет приводит к резкому максимуму восприимчивости в точке \bar{M} (рис. 6). Этот результат, по мнению авторов, подтверждает трактовку перестройки как волны зарядовой плотности, предложенную Тосатти^{29,34}. Они также отмечают, что стабилизирующее действие адсорбированного водорода на структуру перестройки обусловлено пиннингом волны зарядовой плотности подвижными атомами H, легко занимающими энергетически выгодные позиции.

В связи с адсорбцией водорода отметим также, что недавно наблюдалось резкое сужение ИК-линии колебаний водорода на W (100) при насыщенном покрытии и неперестроенной структуре³⁵. Авторы объясняют этот эффект динамическим взаимодействием колебаний с поверхностными модами W (100).

Резюмируя описанные результаты, можно утверждать, что наличие поверхностных состояний и их связь с перестройкой на поверхностях (100) металлов VIA-группы в настоящее время, по-видимому, не вызывает сомнений, хотя детали этой связи остаются пока не ясными. Так, например, недавно появилось сообщение, что волна смещений поверхностных атомов поляризована все-таки перпендикулярно к поверхности, а не параллельно ей, как в модели Дебе — Кинга. К такому выводу пришли Стивенс и Рассел³⁶, наблюдавшие спектр поверхностных резонансов выше вакуумного уровня при рассеянии электронов низких энергий на поверхности (001) W. Авторы также считают, что, кроме поперечной волны смещений, поверхностный слой испытывает однородную релаксацию в сторону кристалла.

Остановимся теперь на электронной структуре поверхностей (0001) Ti и Sc. Особенностью «объемных» зонных спектров этих ГПУ-металлов является их изоморфность: при увеличении валентности на единицу (переходе от Sc к Ti) структура зонного спектра почти не меняется, т. е. происходит заполнение «жесткой» зоны до нового уровня Ферми. Важной чертой этого

зонного спектра, с точки зрения поверхностных уровней, оказалось наличие минимума плотности состояний у E_F Ti. Как показали самосогласованные расчеты, проведенные Фейбельманом с соавторами ³⁷ для 11-слойной пленки Ti, в минимуме плотности «объемных» уровней существует резкий пик поверхностных состояний шириной всего несколько десятых электронвольта (рис. 7). Эти поверхностные состояния, расположенные точно на уровне Ферми, довольно сильно распространены по двумерной зоне Бриллюэна и построены в основном из t_{2g} и $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей. К сожалению, экспериментальное обнаружение этих состо-

стояний, расположенные точно на уровне Ферми, довольно сильно распространены по двумерной зоне Бриллюэна и построены в основном из t_{2g} и $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей. К сожалению, экспериментальное обнаружение этих состо-

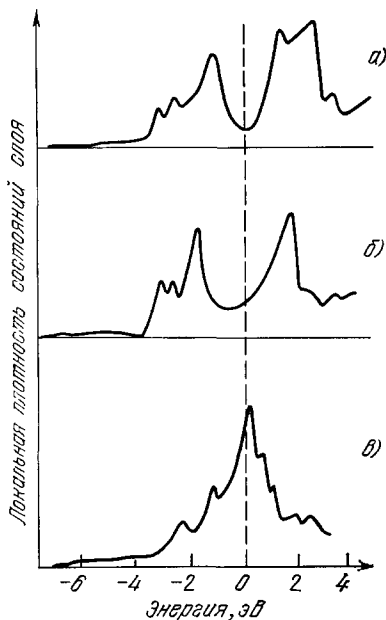


Рис. 7. Локальная плотность состояний пленки (0001) Ti ³⁷. а) «объем», 6-й слой 11-атомной пленки; б) 2-й слой; в) 1-й, поверхностный слой.

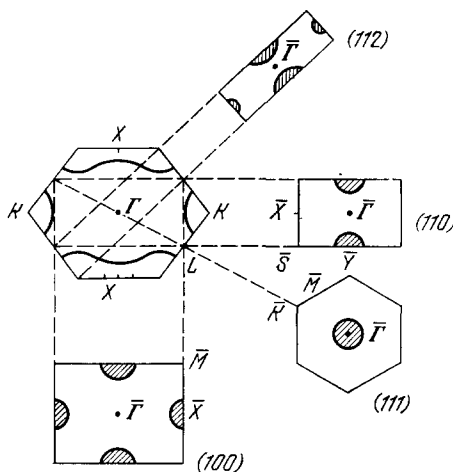


Рис. 8. Сечение зоны Бриллюэна и поверхности Ферми Cu плоскостью (110) и двумерные зоны Бриллюэна различных поверхностей ⁴⁰.

Заштрихованные области содержат волновые векторы $k_{||}$, отвечающие состояниям внутри шеек Ферми-поверхности в точках L.

яний методом ARUPS затруднено симметричными свойствами поверхности (0001), не позволяющими выделить поверхностные переходы на фоне объемных.

Недавно были сообщены опытные данные по рентгеновской и УФ-электронной спектроскопии (0001) Ti ³⁸. Сильная реакционная способность Ti затрудняет приготoвление чистой поверхности, поэтому наблюдаемый поверхностно-чувствительный пик (-1,4 эВ), вероятно, связан с адсорбированным водородом, в пользу чего говорит и его температурная зависимость.

Косвенное подтверждение теоретические результаты получили на основании данных о работе выхода с поверхностей (0001) Sc и Ti ³⁹. Работа выхода Sc оказалась, в качественном согласии с опытными данными, почти в два раза меньше работы выхода Ti (2,1 и 3,9 эВ). Это различие, как показали авторы, связано с тем, что «жесткость» объемных зон переносится и на поверхностные, которые в случае Sc оказываются незаполненными и не дают вклада в поверхностный потенциальный барьер, что уменьшает работу выхода. Такую устойчивость поверхностных зон авторы объясняют сильным взаимодействием поверхностных атомов, образующих плотно-

упакованную плоскость, с объемными. Это взаимодействие относительно слабо возмущается образованием поверхности. Отметим также, что чистая поверхность (0001) оказывается и структурно устойчивой — сведений о ее перестройке в литературе нет. Учитывая предполагаемое наличие у Ti поверхностных состояний вблизи уровня Ферми, вероятно, можно утверждать, что сами по себе поверхностные состояния у E_F еще не обеспечивают структурной неустойчивости, если поверхностная структура (в противоположность (100) W и Mo) достаточно плотная.

Благородные металлы особенно привлекательны для изучения поверхностных состояний, поскольку их зонная структура довольно проста — d-зона полностью заполнена, на поверхности Ферми имеются лишь «шейки» в окрестности точек L , обусловленные sp-щелью, в которой можно ожидать появления поверхностных состояний. На рис. 8 показан срез зоны Бриллюэна Cu по плоскости (110) и двумерные зоны Бриллюэна для различных ориентировок поверхности: (001), (111), (110) и (112). Из этого рисунка видно, как проектирование L -шейки поверхности Ферми на различные плоскости предсказывает углы (или продольные волновые векторы $k_{||}$), под которыми должны наблюдаться поверхностные состояния. Например, на поверхности (111) шейка отвечает центру $\bar{\Gamma}$ двумерной зоны Бриллюэна и эмиссия из поверхностных состояний должна наблюдаться перпендикулярно к поверхности, тогда как у поверхностей (110) и (112) шейка проектируется на грань двумерной зоны, и $k_{||} = 0,77 \text{ \AA}^{-1}$ и $0,445 \text{ \AA}^{-1}$ соответственно. Заметим, что состояния с $k_{||} = 0,77 \text{ \AA}^{-1}$ у поверхности (110) (вблизи точки \bar{Y}) могут быть только истинными поверхностными состояниями, поскольку в проектированной зонной структуре таким $k_{||}$ отвечает абсолютная щель. С другой стороны, щель у $k_{||} = 0,445 \text{ \AA}^{-1}$ поверхности (112) — относительная, так как луч проекции пересекает лист поверхности $E(\mathbf{k})$, и поверхностные состояния суть резонансы.

Поверхностные состояния, отвечающие sp-щели в точке L , наблюдались неоднократно у всех благородных металлов и на разных поверхностях: (111), (110) Cu, (100), (111) и (112) Au и (111) Ag (см., например, ⁴⁰). Важным аргументом в пользу того, что наблюдаемая с помощью ARUPS структура связана с поверхностными состояниями, послужило отличное согласие наблюдаемых и предсказанных с помощью проектированной схемы рис. 8 углов, под которыми должны наблюдаться электроны, вылетевшие из поверхностных состояний ⁴⁰. Эти углы легко рассчитать, зная продольный волновой вектор, энергию возбуждающего излучения и работу выхода.

В настоящее время можно считать надежно установленным существование поверхностных состояний у вершины d-зоны в sp-щели благородных металлов. Эти поверхностные состояния подтверждаются и самосогласованными расчетами поверхностной электронной структуры. Так, дисперсия зоны поверхностных состояний вдоль линии $\bar{\Delta}$ ($\bar{\Gamma} - \bar{Y}$) двумерной зоны поверхности (110) Cu, рассчитанная Демпси и Клейнманом ⁴¹, неплохо качественно согласуется с опытными результатами. Наличие большого количества поверхностных состояний, отщепленных у вершины d-зоны и дающих существенный вклад в поверхностную плотность заряда, показали самосогласованные расчеты ⁴².

Интуитивно кажется ясным, что уменьшение координационного числа поверхностных атомов должно приводить к сужению d-зон в поверхностном слое. В свою очередь это сужение должно вызывать повышение центра тяжести зоны, если она почти заполнена, или его понижение, если зона почти пустая. Этот эффект вытекает из условия сохранения электронейтральности слоя при изменении степени заполнения его состояний.

Хотя d-состояния благородных металлов заполнены, они все же благодаря sd-гибридизации, частично подмешаны к состояниям у поверхности Ферми. В этой связи был поставлен вопрос: не может ли это подмешивание привести к эффективному сужению и, как указано выше, повышению d-зон благородных металлов, в результате чего у поверхности появятся d-дырки? Ответ на этот вопрос оказался отрицательным. В одноатомной пленке (001) Cu, как показали самосогласованные расчеты Аппельбаума и Хаманна ⁴³, край d-зоны расположен всего на 0,1 эВ ниже уровня Ферми, но при увеличении ее толщины d-зона опускается, достигая своего «объемного» положения в 9-атомном слое. Этот результат существенно связан с самосогласованием, поскольку более ранние, несамосогласованные расчеты показывали наличие d-дырок у поверхности.

Поверхностная структура (атомная и электронная) переходных металлов VIII группы привлекает особенно большое внимание. Тому есть две веские причины: магнетизм и катализ. Мы рассмотрим сначала тяжелые металлы Pd и Pt, известные своими каталитическими свойствами, а затем — ферромагнитный Ni.

Спектры ARUPS для поверхностей (100), (110) и (111) Pd были сняты Ллойдом с соавторами ⁴⁴, которые нашли существенное изменение основных структурных черт спектров в зависимости от угла эмиссии и их чувствительность к загрязнению. При этом поверхностные пики плоскости (111) сосредоточены в области энергий на 1–2 эВ ниже уровня Ферми. Один из этих пиков (–2,4 эВ для нормальной эмиссии) связан, по мнению Биси и Каландры ⁴⁵, с поверхностными состояниями симметрии $d_{x^2-y^2}$.

Большой практический интерес вызывает адсорбция водорода на Pd. Электронный спектр до и после адсорбции монослоя водорода на (111) Pd был снят Демусом ⁴⁶. Оказалось, что адсорбированный водород довольно сильно возмущает спектр. Особенно сильно падает интенсивность эмиссии вблизи уровня Ферми.

Самосогласованные расчеты электронной структуры для монослоя H на Pd (111) были впервые проведены Луи ⁴⁷ на основе метода псевдопотенциалов. Были рассчитаны спектры поверхностных состояний как для чистой поверхности, так и для адсорбированной при трех различных положениях атома водорода относительно атомов поверхностной плоскости. Оказалось (рис. 9), что H-монослой сильно возмущает спектр поверхностных состояний. Основной вклад в перераспределение плотности состояний дает исчезновение двух близко расположенных плоских поверхностных зон вблизи точки $k_{||} = 2\pi/a (0, -2/3, 2/3)$, (см. рис. 9) с энергией ≈ -2 эВ и резонансной зоны у $\bar{\Gamma}$ вблизи E_F , и появление двух, связующей и анти-

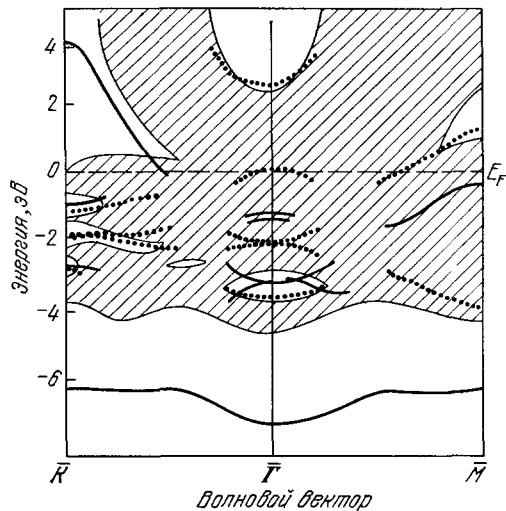


Рис. 9. Двумерная зонная структура поверхности (111) Pd ⁴⁷.

Точки — поверхностные состояния чистой поверхности, сплошные линии — локализованные состояния для H-монослоя на Pd (111). Заптрихованная область — проектированные объемные зоны.

связующей, зон H- Pd-типа. Первая опускается ниже d-зоны, а вторая, почти полностью пустая, находится вблизи точки \bar{K} и обладает большой дисперсией (~ 4 эВ). Сравнение наблюдаемого и расчетного спектров позволило отбросить одну из структурных моделей адсорбированного слоя — атомы H, скорее всего, размещаются в углублениях между тремя атомами Pd, а не на вершине одного атома. Полученная структура адсорбционной связи подтверждает модель Андерсона — Ньюнса, согласно которой сильное взаимодействие 1s (H) и 4d (Pd)-орбиталей приводит к образованию связующих и антисвязующих зон, наподобие молекулярных, ширина которых определяется плотностью состояний в области энергий, где расположены эти подзоны.

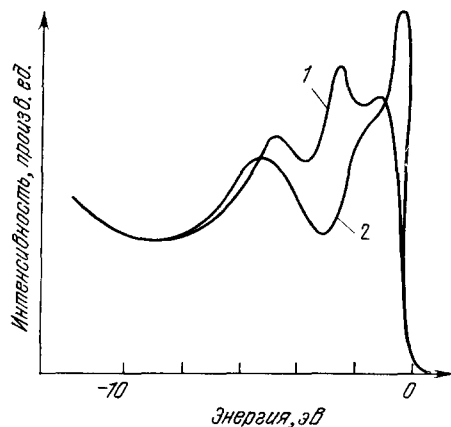


Рис. 10. Фотоэмиссионные спектры поверхности (100) Pt в стабильном (5×20) (1) и метастабильном (1×1) (2) состояниях ⁴⁹ ($h\nu = 40,8$ эВ).

сорбированных примесей, но присуща самой чистой поверхности. Перестроенная поверхность всегда получается после ионной бомбардировки и отжига и сохраняется вплоть до температур плавления. В 1975 г. Бузель, Хелмс и Келеман ⁴⁹ сумели получить метастабильную неперестроенную структуру Pt (100) — (1×1) и изучить ее электронный спектр. Для этого они сначала покрывали поверхность Pt адсорбированным слоем CO, что приводило к структуре (1×1), а затем удаляли этот слой ионами кислорода O₂. Оже-спектроскопия и ДЭНЭ показывали в результате чистую, неперестроенную поверхность, которая при нагреве выше 125 С необратимо переходила в стабильную структуру (5×20).

Электронные спектры, снятые для обеих структур, приведены на рис. 10. Как видно, переход в равновесную структуру сопровождается драматическим изменением спектра вблизи уровня Ферми: резкий пик при энергии $-0,25$ эВ пропадает полностью. Эти авторы исследовали также адсорбционную способность поверхности в обоих состояниях и нашли, что если водород и кислород плохо адсорбируются на перестроенной поверхности, то на метастабильной поверхности (1×1) их коэффициент прилипания приближается к единице. Тепловая стабильность (1×1)-фазы быстро растет с добавлением уже очень малых, не чувствительных для Оже-спектроскопии, количеств углерода. Из этого следует, что, по-видимому, адсорбированные атомы все же играют роль в стабилизации (1×1)-структуры.

Обсуждая происхождение электронных поверхностных состояний, авторы приходят к заключению, что оно, вероятно, связано со спин-орбитальной щелью в направлении $\langle 100 \rangle$ ($\Gamma - X$). В пользу «спин-орбитального генезиса» поверхностных состояний косвенно говорит и тот факт,

Поверхности (100) Pt и Au долгое время служили единственными примерами перестроенных металлических поверхностей ⁴⁸. До начала 70-х годов считалось, что структура перестройки, обозначаемая (5×1), представляет собой размещение 6 рядов поверхностных атомов на месте 5 «объемных», приводя к плотной гексагональной структуре поверхностного слоя. В дальнейшем, однако, выяснилось, что структура перестройки сложнее: кроме 5-кратного периода по одной оси, имеется 20-кратный период по другой — (5×20). Эта перестройка не связана с действием ад-

что перестройка поверхностей (100) и (110) (если она управляется поверхностным состоянием) имеет место у тяжелых 5d-металлов (Ir, Pt, Au), тогда как их 4d-аналоги (Rh, Pd и Ag) ее не обнаруживают *).

Аналогичная особенность электронной структуры (при $-1,0$ эВ) наблюдалась годом позже на Ir (100)⁵¹. Расчет электронных поверхностных состояний, проведенный в рамках полусамосогласованного метода ЛКАО⁵², показал наличие поверхностных состояний у неперестроенных поверхностей (100) Ir и Pt вблизи энергии Ферми даже без учета спин-орбитального расщепления.

В последующие годы интерес к электронной структуре этих поверхностей и ее связи с перестройкой был несколько «заглушен» работами по W и Mo (100).

Уменьшение координационного числа поверхностных атомов должно приводить к возмущению магнитной структуры магнетиков в поверхностных слоях. Уже давно высказывалось предположение⁵³, что поверхность ферромагнетика может представлять собой «мертвый слой», т. е. область разрушенного магнитного порядка. Для проверки этого были проведены несколько измерений спин-поляризованной эмиссии из Ni, показавших ряд удивительных результатов (см. обзор⁵⁴). Сначала оказалось, что поляризация электронов, возбуждаемых светом с энергией квантов чуть выше работы выхода, положительная, т. е. испускаются преимущественно электроны полностью заполненной подзоны большинства. Этот факт противоречил представлениям зонного магнетизма Стонера, согласно которым при малых частотах следовало ожидать эмиссии из подзоны меньшинства, пересекающей уровень Ферми. С увеличением энергии квантов (примерно до $\hbar\omega - \Phi = 0,3$ эВ — обменное расщепление в Ni), должна вступить в игру заполненная подзона, и поляризация эмиттированных электронов изменит знак.

В 1976 г. Эйб и Альварардо⁵⁵ сообщили, что им удалось наблюдать изменение знака поляризации при эмиссии, однако, это изменение происходило при энергии всего на 0,05 эВ выше порога, что гораздо меньше обменного расщепления. Для объяснения этого противоречия Демпси с соавторами⁵⁶ предположили, что от зоны большинства отщепляется поверхностная подзона, которая и уменьшает кажущееся обменное расщепление. Отмечалось также, что в центре зоны Бриллюэна вершина \uparrow -подзоны находится всего на 0,4 эВ ниже уровня Ферми.

Для проверки этих предположений Мур и Пендри⁵⁷ провели расчет спин-поляризованной эмиссии и показали, что хорошее согласие с наблюдаемой кривой интенсивности $P(\hbar\omega - \Phi)$ можно получить для «обычного» значения расщепления 0,33 эВ, принимаемого в зонных расчетах, причем поверхностные состояния только ухудшают это согласие.

Для анализа структуры поверхностных состояний у (100) Ni Плуммер и Эберхардт⁵⁸ провели подробные измерения фотоэмиссии с угловым разрешением при различных геометриях опыта, что позволило отдельно анализировать спектры состояний с различной спиновой поляризацией и четностью. Основным выводом этих авторов состоял в том, что чуть ниже уровня Ферми существуют две подзоны магнитных поверхностных состояний: вблизи точки \bar{M} — с поляризацией спин вверх и вблизи точки \bar{X} — с поляризацией спин вниз. Эти результаты качественно подтверждаются самосогласованными расчетами поверхностных состояний у 9-атомной пленки (100) Ni, проведенными Вонгом и Фриманом^{59, 60}. В этих расчетах было найдено, что от подзоны спинового большинства отщепляется зона повер-

*) Другое объяснение склонности 5d-металлов к перестройке поверхности предложил в 1972 г. Филлипс⁶⁰, указав на большую поляризуемость их ионных остовов.

хностных состояний, попадающая выше уровня Ферми; при этом образуются $d\uparrow$ -дырки и момент поверхностных атомов уменьшается примерно на 20%, однако настоящего «мертвого слоя», по-видимому, все же не образуется.

Плуммер и Эберхардт отметили, что наблюдаемые ими поверхностные состояния хорошо согласуются с рассчитанными Демпси и др. ⁵⁶ по положению их в зоне и по энергии, однако, кроме этих состояний, расчеты предсказывают существование ряда других поверхностных зон, экспериментально не обнаруженных. Малое число поверхностных состояний у Ni (100) подтвердили недавние самосогласованные расчеты мичиганской группы ⁶¹, проведенные для 9-атомной пленки парамагнитного Ni. Авторы отмечают, что близкое согласие «объемных» электронных структур Cu и Ni (подобно Sc и Ti; см. выше) резко нарушается на поверхности. Поверхностных состояний у Ni гораздо меньше и они сильнее рассредоточены по проектированной зонной структуре. (Напомним, что у Cu поверхностные состояния сконцентрированы в основном у вершины d -зоны.) С чем связано это «исчезновение» поверхностных электронов при переходе от Cu к Ni и понижении E_F , остается не ясным; во всяком случае, у поверхностей Pd (100) и Ag (100) их, по-видимому, так же много, как и у Cu (100).

Недавно Аллан ⁶² рассмотрел в приближении сильной связи условия неустойчивости поверхностных слоев парамагнетика относительно образования магнитного порядка и показал, что критерий Стонера легко может быть удовлетворен у поверхности (100) V. Эта неустойчивость вызвана высокой локальной плотностью состояний вблизи уровня Ферми, которую автор связывает с большим числом оборванных связей. Большого изменения момента в поверхностных слоях можно ожидать и у Cr. Сообщалось даже, что поверхности Cr ферромагнитны ⁶³.

Поверхности редкоземельных металлов обладают интересными электронными свойствами. Вертхайм и Креселиус ⁶⁴ с помощью рентгеновской фотоэмиссии наблюдали присутствие ионов Sm^{2+} на поверхности трехвалентного Sm. Броуэрс и др. ⁶⁵ предложили модель, объясняющую это изменение валентности как результат сужения d -зоны в поверхностном слое, которое приводит к опустошению d -состояний. Электронейтральность восстанавливается тогда путем заполнения $4f$ -состояний до конфигурации $4f^6$, вместо $4f^5d^1$ — в объеме. Возможность уменьшения эффективной валентности редкоземельных металлов при уменьшении координационного числа (поверхность, ребро, вершина кристаллита) обсуждал Йоханссон ⁶⁶ на основе эмпирического соотношения между поверхностным натяжением и энергией сцепления. Он нашел, что изменение валентности на поверхности выгодно энергетически только у Sm, на ребре — у Sm и Tm, а на вершине — у ряда редкоземельных металлов. К сожалению, подробных расчетов зонных спектров не только поверхности, но и объема Sm со сложной гексагональной решеткой еще не проводилось.

Заканчивая часть обзора, посвященную поверхностным состояниям в металлах, упомянем кратко еще несколько систем. Среди непреходных металлов ряд работ был посвящен Al. Состояния, локализованные у поверхностей (100), (110) и (111), рассчитывались Карузерсом и др. ⁶⁷, которые нашли их во всех трех случаях. Эксперимент по ARUPS ⁶⁸ подтвердил наличие этих поверхностных состояний, которые связываются с различными проекциями sp -щели у точки X. При этом поверхностные состояния у (100) и (110) оказываются «истинными», а у (111) — резонансными, из-за подмешивания второй зоны при проекции.

Много работ посвящено в последнее время изучению поверхностных свойств гексаборидов редкоземельных элементов, в особенности LaB_6 . Это соединение обладает очень низкой работой выхода (2,3 эВ для (100)

и 2,5 эВ для (110)-поверхности), сочетающейся с высокими механическими свойствами и металлической проводимостью. Интересно, что поверхность (110) LaV_8 перестроена по типу c (2×2), причем атомы La, заключенные в «оболочку» атомов V, смещаются ближе к поверхности и сдвигаются вдоль нее, образуя сверхрешетку⁶⁹. Поверхностные состояния наблюдались на плоскости (100) LaV_8 с помощью ARUPS⁷⁰. Авторы решили, что эти состояния типа «оборванных связей» (Шокли), но Томашек и Пик⁷¹ считают, что эти поверхностные состояния не связаны с обрывом ковалентных связей на поверхности, но характерны для гетероатомных решеток.

Приведенные результаты изучения электронной структуры поверхностей металлов свидетельствуют, по нашему мнению, что эта отрасль физики твердого тела всего за 10 лет своего существования, благодаря развитию мощных экспериментальных средств и вычислительной техники, сразу шагнула в период зрелости. Интенсивные работы ведутся во многих направлениях, главные из которых: выяснение природы перестройки атомной структуры поверхностей, изучение особых магнитных свойств поверхности, анализ механизма каталитической активности металлов, в частности, электронной структуры хемосорбционной связи.

ТАММОВСКИЕ УРОВНИ У ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Изучение электронной структуры поверхностей полупроводников имеет более «древнюю» историю, чем поверхностей металлов. Поверхностные состояния внутри энергетической щели (если они есть) должны приводить к серьезным изменениям свойств. Так, если поверхностная зона пересекает уровень Ферми и частично заполнена, то возникает изгиб зон у поверхности, обеспечивающий постоянство электрохимического потенциала электронов по всему образцу. С другой стороны, поскольку поверхностная зона может содержать достаточно большое число состояний (порядка одного на поверхностный атом или $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$), то, как показал Бардин в 1947 г.⁷², ее заполнение будет определять положение уровня Ферми на поверхности, тогда как его положение в объеме легко может быть изменено соответствующим легированием на величину порядка ширины щели. Происходит, как говорят, «закрепление» уровня Ферми на поверхности.

Экспериментальное изучение поверхностных свойств полупроводников началось еще в 60-х годах с применением методов фото-э. д. с., фотопроводимости, работы выхода и др. В 1962 г. Аллен и Гобели⁷³ с помощью измерений фотоэффекта показали, что на поверхности (111) Si, по-видимому, существуют поверхностные состояния внутри щели. Подробное обсуждение этих и других ранних результатов, а также результаты восстановления структуры поверхностных зон можно найти в обзоре Дэвисона и Левина³. С начала 70-х годов, когда были подключены и более усовершенствованные методики, оказалось, что, кроме состояний в основной щели, существуют и более глубоко расположенные поверхностные уровни.

Примерно в это же время начали появляться и первые реалистические расчеты электронной структуры поверхностей полупроводников, и в первую очередь (111) кремния — основного материала микроэлектроники^{74, 75}. Интерес к этой поверхности обусловлен также и ее «особым» поведением: уже давно известно, что эта поверхность испытывает перестройку. Свежесколотая в высоком вакууме поверхность (111) Si показывает (2×1) -структуру ДЭНЭ-рефлексов, после отжига она необратимо релаксирует в структуру (7×7) , получающуюся также после ионной бомбардировки и отжига. Сверхструктура (7×7) при температуре $\sim 1175 \text{ K}$ «плавится», возвращаясь к «объемной» периодичности (1×1) . Похожая систе-

матика структур наблюдается и у (111) Ge: (2×1) переходит в (2×8) , которая «плавится» при ~ 600 К.

Для выяснения причин поверхностной неустойчивости и возможного влияния на нее электронной структуры в 1975 г. двумя калифорнийскими

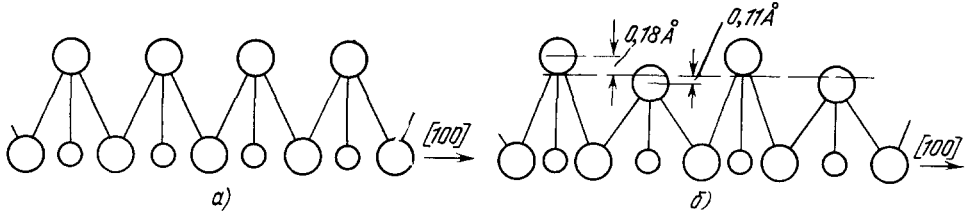


Рис. 11. Структура поверхности (111) решетки алмаза в идеальном (1×1) (а) и перестроенном (2×1) (б) состоянии⁸⁰.

группами одновременно были выполнены самосогласованные расчеты поверхностного электронного спектра (111) Si со структурой (2×1) ⁷⁶⁻⁷⁹. Атомная структура перестроенной поверхности описывалась в рамках модели Хейнемана⁸⁰, согласно которой удвоение периода в одном из направлений $\langle 100 \rangle$ на поверхности обеспечивается чередующимися смещениями

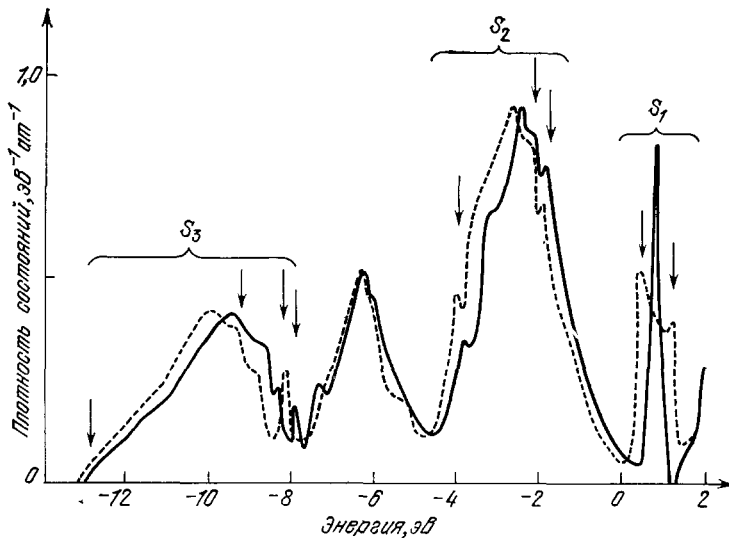


Рис. 12. Рассчитанные плотности состояний для 12-атомной пленки (111) Si в релаксированном (штриховая линия) и нерелаксированном (сплошная линия) состояниях.⁷⁸ Стрелками указаны положения поверхностных уровней различной симметрии.

соседних атомных рядов $\langle 010 \rangle$ вне и внутрь кристалла, кроме того, атомы второго слоя получают небольшие продольные смещения, сохраняющие длины ковалентных связей (рис. 11). Такая структура неплохо аппроксимирует данные ДЭНЭ и ЭПР.

Результаты, полученные обеими группами теоретиков, в значительной мере совпадают, хотя группа Беркли пользуется методом псевдопотенциала, а группа, работающая в Сан Хосе, — методом орбиталей связи. В спектре поверхностных состояний можно выделить 3 зоны: S_1 , S_2 и S_3 , положение которых относительно «объемной» плотности состояний Si показано на рис. 12. У идеальной поверхности внутри щели имеется очень узкая,

заполненная точно наполовину, зона поверхностных состояний, образованных преимущественно оборванными связями с выраженным p_z -типом орбиталей, центрированных на поверхностных атомах. При введении релаксации поверхностного слоя (без перестройки) на $0,33 \text{ \AA}$ внутрь кристалла, эта зона начинает взаимодействовать с упирающейся зоной «связей назад» (S_2) и приобретает асимметричное уширение. При этом нижняя ее часть, образованная в основном состояниями вблизи точки \bar{K} , сохраняет выраженный характер оборванных связей. Дальнейшая эволюция зоны оборванных связей происходит при введении перестройки (2×1) — зона расщепляется на две, разделенные довольно глубокой псевдощелью. Интересно распределение электронной плотности этих подзон. Нижней, заполненной, отвечают волновые функции типа оборванных связей, сосредоточенные на атомах, выдвинутых наружу (рис. 11, б). Волновые функции незаполненной, верхней подзоны локализованы по преимуществу на «опущенных» атомах и сильно гибридизованы. Таким образом, можно представить себе, что при перестройке ненасыщенные валентные электроны с «опускающихся» атомов переходят на «поднимающиеся», образуя спаренные связи. Наличие двух близко расположенных поверхностных подзон подтверждается измерениями спектров инфракрасного поглощения, а их положение согласуется с оптическими данными, показывающими, что зона поверхностных состояний находится на $0,5 \text{ эВ}$ ниже края валентной зоны.

Другой интересной чертой рассчитанных поверхностных спектров является наличие состояний, волновые функции которых локализованы между вторым и третьим атомными слоями. Эти состояния отвечают точке \bar{K} зоны Бриллюэна и расположены при энергиях $-2,0$ и $-9,7 \text{ эВ}$ ниже края валентной зоны.

Сходные результаты получили Батра и Чирачи^{76,77}; они тоже пришли к выводу, что зона оборванных связей расщепляется под действием перестройки (2×1), но металлический характер поверхности все же сохраняется. В подтверждение своих выводов авторы отмечают, что Тосатти и Андерсону⁸¹ не удалось объяснить перестройку (2×1) как результат перехода металл — диэлектрик в двумерной системе электронов оборванных связей.

Батра и Чирачи рассчитывали также изменение спектра при адсорбции водорода на поверхности (111) Si и нашли, что пик оборванных связей исчезает, но появляется пик в глубине зоны. Этот результат, а также наблюдаемое «восстановление» структуры (2×1) в идеальную (1×1) после адсорбции водорода⁸² косвенно подтверждает связь оборванных орбиталей с перестройкой поверхности (111) Si.

Изменения атомной структуры, происходящие при перестройке поверхности (111) Si ($2 \times 1 \rightarrow 7 \times 7$), служат предметом оживленной дискуссии. Большой размер ячейки сверхрешетки существенно осложняет все теоретические расчеты как спектров ДЭНЭ, так и электронной структуры. Известны опытные данные, которые показывают, что, в противоположность перестройке ($1 \times 1 \rightarrow 2 \times 1$), плотность состояний на уровне Ферми при переходе ($2 \times 1 \rightarrow 7 \times 7$) увеличивается⁸³. Кроме того, реакционная способность этой поверхности возрастает⁸⁴. Было предложено несколько моделей перестроенной поверхности (7×7), ни одна из которых, по-видимому, не объясняет всех экспериментальных данных. Наиболее широкой популярностью пользуется модель упорядоченных вакансий поверхностного слоя⁸⁵, которая позволяет объяснить как повышенную адсорбционную способность, так и «плавление» этой сверхструктуры при 1175 К . Однако, как указали Марк с соавторами⁸⁶, наблюдаемые по

ДЭНЭ осцилляционные перераспределения интенсивности рефлексов с изменением энергии пучка невозможно понять, считая, что искажение решетки затрагивает только один поверхностный слой. Вместе с тем, изменения электронного спектра поверхностных состояний при перестройке $(2 \times 1) \rightarrow (7 \times 7)$, по-видимому, все же не велики: наблюдаемые спектры энергетических потерь медленных электронов можно довольно хорошо описать на основе распределения поверхностных уровней, аналогично описанному выше для релаксированной поверхности (1×1) (см. рис. 12)⁸⁷.

Остановимся теперь кратко на электронной структуре поверхностей (100) C, Si и Ge, которые показывают целый ряд общих черт. Все эти поверхности показывают «простую» перестройку (2×1) , для объяснения

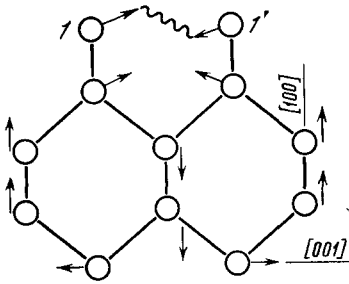


Рис. 13. Атомные смещения первых 5 слоев при образовании «димеризованной» структуры $(2 \times 1) - (100)$ Si⁸⁸.

которой были предложены по крайней мере три различные модели: 1) модель «потерянных» атомных рядов; 2) модель поверхностных «димеров» и 3) модель цепочек. Для определения, какая из этих моделей правильна, были проведены самосогласованные расчеты электронных спектров, которые затем сравнивались с данными фотоэмиссии⁸⁸. Было показано, что 1-я и 3-я модели не согласуются с ARUPS-спектрами, а модель «димеров» или «спаренных» атомов дает хорошее согласие.

К сожалению, эти выводы противоречили результатам ДЭНЭ-анализа, которые отдавали предпочтение модели цепочек. В возникшем небольшом соревновании «электронных» и «атомных» методов структурного анализа побеждают, похоже, «электронные» аргументы.

Аппельбаум и Хамани⁸⁹ показали, что модель димеризованной поверхности можно сохранить, допустив для объяснения ДЭНЭ-рефлексов глубокую релаксацию подповерхностных слоев под действием упругих сил.

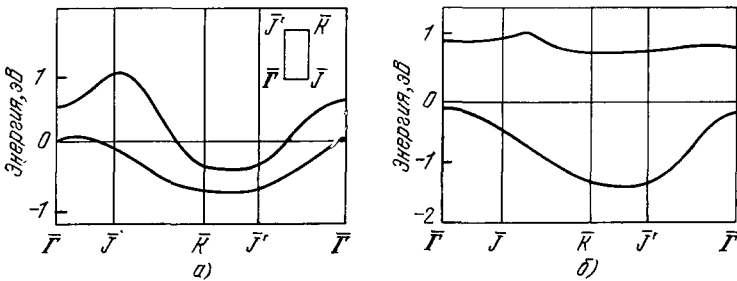


Рис. 14. Дисперсия поверхностных зон (100) Si — (2×1) для симметричных, «ковалентных» (а) и асимметричных, «ионных» димеров (б)⁹⁰.

$E = 0$ отвечает вершине валентной зоны.

Эта же модель легко объясняет, почему ДЭНЭ-сверхструктура (2×1) подавляется адсорбцией водорода, — водород разрушает димерные связи и устраняет причину релаксации внутренних слоев.

Важным дефектом всех описанных моделей было то, что они предсказывали металлический характер поверхностного слоя, тогда как опыты по ARUPS говорили, что поверхность остается диэлектриком. Это противоречие удалось разрешить Чади⁹⁰, который показал, что диэлектрическую поверхность можно получить, если связь димеров имеет частично ионный

характер. На рис. 13 показан разрез поверхности (100) Si плоскостью (010). Стрелки у атомов изображают направление смещений при перестройке. Димер образуется атомами 1 и 1', смещающимися несколько вверх и вниз соответственно. Путем минимизации полной энергии системы Чади показал, что имеет место перенос заряда $\sim 0,36e$ от «нижнего» атома димера к «верхнему». Этот перенос заряда при учете релаксации 5 внутренних, подповерхностных слоев дает энергетический эффект $\sim 0,5$ эВ/димер (~ 240 эрг/см²). На рис. 14 показано изменение дисперсии поверхностной зоны при учете ионности димеров. Как видно, верхняя зона становится существенно более плоской, и вблизи вершины валентной зоны открывается щель между заполненными и пустыми поверхностными состояниями.

Сравнение рассчитанной структуры поверхностных зон с результатами ARUPS все же остается не вполне удовлетворительным. Наблюдаемая заполненная зона значительно уже ($\sim 0,3$ эВ) и ее положение в точке $\bar{\Gamma}$ — ниже расчетных. Другой важной особенностью наблюдаемых спектров является существование двух заполненных зон в точке \bar{J}' (а не одной, как в расчете) — при 0,4 и 0,9 эВ ниже края валентной зоны. Возможно, что первое из этих состояний есть состояние, «пришедшее» из точки $\bar{\Gamma}$ в результате дополнительного дробления зоны Бриллюэна.

Как видно из этого краткого рассмотрения, результаты, полученные за два десятилетия, позволили в настоящее время вплотную подойти к количественным расчетам электронных и атомных свойств поверхностей Si. При этом расчеты электронного спектра и их сопоставление со спектроскопическими опытными данными дает по-видимому, эффективный метод анализа поверхностной структуры.

Наряду с широко распространенными экспериментами в глубоком вакууме имеются работы, в которых чистая поверхность готовится путем скола в жидком гелии. Этот метод имеет свои достоинства (практически гарантированная химическая чистота поверхности) и недостатки (сколотая в условиях гелиевых температур поверхность может содержать много трудно контролируемых дефектов). Изучению кинетических свойств (проводимости и эффекта Холла) приготовленных таким методом поверхностей (111) Ge посвящены последние работы Б. М. Вула и Э. И. Заварицкой. В работе⁹¹ было обнаружено, что начальный уровень удельной проводимости свежесколотых поверхностей сильно зависит от качества поверхности, изменяясь от $\leq 10^{-9}$ Ом⁻¹ (объемная проводимость) у зеркально-гладких поверхностей до 10^{-5} Ом⁻¹ у дефектных. Однако после промежуточного отогрева в парах He при температурах 35—45 К и выше проводимость резко и необратимо возрастает (рис. 15). Уровень проводимости, достигаемый после отогрева ($\approx 4 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹), одинаков для всех поверхностей, причем поверхностный ток на 5—6 порядков превышает объемный.

Для выяснения типа проводимости у сколотых поверхностей и числа носителей в следующей работе был измерен эффект Холла⁹². Результаты показали, что проводимость у поверхности является дырочной, с эффек-

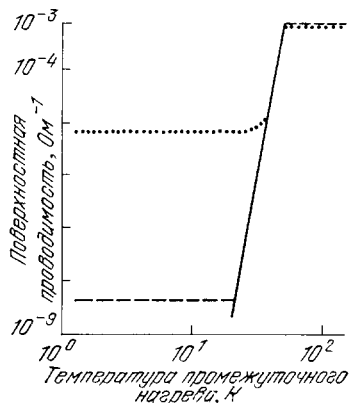


Рис. 15. Электропроводность монокристаллов Ge, сколотых в жидком He, при 4,2 К, в зависимости от температуры промежуточного нагрева⁹¹. Темные кружки — дефектная поверхность, штриховая линия — зеркально-гладкая.

тивной концентрацией дырок $(0,6-1) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ и подвижностью 400—250 $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Эта проводимость почти не зависит от типа образцов (изучались *p*- и *n*- Ge с концентрацией примесей от 10^{14} до $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$). Кинетика изменения проводимости при отогреве, а также при выдерживании образцов при температурах ниже 35—45 К показывает, что концентрация дырок остается постоянной и, следовательно, изменение поверхностной проводимости обусловлено изменением подвижности носителей.

В целом процесс возникновения низкотемпературной поверхностной проводимости можно представить себе так. При сколе в Ge электроны из валентной зоны связываются на оборванных связях, причем их число определяется балансом энергии, выделяющейся при связывании, и электростатического отталкивания. Образующиеся дырки в валентной зоне при низких температурах малоподвижны из-за сильного рассеяния на структурных дефектах. При отогреве структурные дефекты частично отжигаются, и подвижность носителей возрастает. Высокую проводимость при гелиевых температурах и связанные с ней явления (эффект Холла и осцилляции магнетосопротивления) авторы наблюдали также на поверхности контакта бикристалла⁹³.

Структура поверхностных зон на плоскости (111) Ge, полученной сколом и отжигом в высоком вакууме, изучалась недавно экспериментально с помощью спектроскопии выхода при фотоэмиссии и измерений контактной разности потенциалов⁹⁴. Для образцов с различной степенью легирования (10^{15} — 10^{18} см^{-3} , *p*- и *n*-тип) было найдено, что на сколотой поверхности со структурой (2×1) имеется зона поверхностных состояний, центрированная на 0,7 эВ ниже края валентной зоны. Измерения работы выхода в зависимости от степени легирования показывают, что выше уровня Ферми должна существовать пустая зона поверхностных состояний. После отжига при 350 С структура переходила в (2×8) , а поверхностная зона смещалась вверх, ближе, к краю валентной зоны. Это изменение поверхностного спектра аналогично наблюдаемому при перестройке $(2 \times 1) \rightarrow (7 \times 7)$ у поверхности (111) Si.

Среди поверхностей гетерополярных полупроводников более всего изучена поверхность (110) GaAs, которая легко получается путем скола в атомно-чистом, бездефектном состоянии и не испытывает перестройки. Одна из интересных проблем этой поверхности — отсутствие наблюдаемых поверхностных состояний в области запрещенной зоны, хотя ряд расчетов показывал, что такие состояния должны быть. Это противоречие удалось разрешить лишь недавно. Чади⁹⁵ с помощью метода сильной связи рассчитал электронный поверхностный спектр для трех допустимых моделей поверхностной релаксации и показал, что все они приводят к удалению из щели гаммовских уровней. Рассчитанные спектры удовлетворительно согласовались с фотоэмиссионными. Целиковский и Коэн⁹⁶ показали затем, что при введении получаемой по ДЭНЭ релаксации и только при реалистическом выборе кристаллического потенциала поверхностные состояния действительно исчезают.

Недавно удалось с помощью эпитаксии в молекулярных пучках приготовить поверхность (100) GaAs, которая, однако, очень нестабильна и испытывает многочисленные перестройки⁹⁷. Проведенные подробные измерения ARUPS этой поверхности в двух модификациях (2×4) As и (4×2) Ga показали⁹⁸, что вблизи вершины валентной зоны имеются выраженные поверхностные пики. Изменения этих пиков при адсорбции H_2 , O_2 и при отжиге свидетельствуют, что ни одна из этих структур не образована атомами одного сорта.

Полярные поверхности (111) GaAs тоже не являются плоскостями скола, но могут быть получены эпитаксией в молекулярных пучках. Разли-

чают поверхности (111), состоящие из атомов Ga, и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, состоящие из атомов As. Электронные свойства их также должны различаться. Нишида⁹⁹ рассчитал поверхностные состояния у этих поверхностей по методу Хюккеля, учитывая предложенную ранее Харрисоном релаксацию слоев (111) Ga внутрь, а (111) As — наружу. Основные результаты этих расчетов состояли в том, что зона поверхностных состояний типа оборванных связей внутри щели при релаксации (111) Ga повышается и уширяется благодаря усилению их перекрытия с нижележащими слоями. Кроме того, оказалось, что релаксация может даже вызывать появление новых поверхностных состояний типа «связей назад». Такие состояния в точке $\bar{\Gamma}$, например, оказываются сильно локализованными на атомах Ga и обладают симметрией преимущественно s-типа. Сравнение с фотоэмиссионными данными затруднительно ввиду их заметной противоречивости.

Заканчивая раздел, посвященный поверхностным состояниям у полупроводников, отметим еще работу¹⁰⁰, в которой с помощью методов UPS и ДЭНЭ исследованы поверхности (001) BaTiO₃ и SrTiO₃ и найдены поверхностные состояния, связанные с кислородными орбиталями, у вершины валентной зоны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Заканчивая этот обзор работ по электронной структуре поверхностей хочется подчеркнуть, что мы отбирали материал, который, на наш взгляд, представляет самые яркие и наиболее разработанные вопросы этой уже весьма обширной области физики твердого тела. Нам хотелось показать, как современные идеи и методы традиционной, «объемной» зонной теории применяются к проблеме электронной структуры поверхности. С другой стороны, результаты изучения поверхности могут помочь в разрешении таких фундаментальных проблем, как связь электронной структуры с устойчивостью кристаллических решеток, магнетизм переходных металлов, природа межатомной связи. Основанием для таких надежд может служить тот факт, что атом на поверхности твердого тела находится, в некотором смысле в промежуточном состоянии между состояниями изолированного атома и атома в кристалле, являя собой, быть может, то «недостающее звено», которое поможет в решении исконной задачи физики твердого тела — вывести свойства кристалла из свойств отдельных атомов.

Автор искренне благодарен В. Л. Гинзбургу за предложение написать этот обзор, а также Л. В. Келдышу и Ю. Х. Векилову, любезно согласившимся прочитать рукопись, за сделанные критические замечания.

Институт металловедения и физики металлов
ЦНИИчермет им. И. П. Бардина

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА *)

1. Тамм И. Е., Собрание научных трудов.— М.: Наука, 1975.— Т. 1, гл. 2, с. 216.
2. Shockley W.— Phys. Rev., 1939, v. 56, p. 317.
3. Дэвисон С., Левин Дж. Поверхностные (гаммовские) состояния.— М., Мир, 1973.
4. Лифшиц И. М., Пекар С. И.— УФН, 1955, т. 56, с. 531.
5. Pendry J. V. Low Energy Electron Diffraction.— Lnd.: Academic Press, 1974.
6. Jona F.— J. Phys. Ser. C, 1978, v. 11, p. 4271.
7. Gadzuk J. W.— Japan J. Appl. Phys. Suppl., 1974, v. 2, pt. 2, p. 851.
8. Photoemission and the Electron Properties of Surfaces/Ed. B. Fauerbacher, B. Fitton, R. F. Willis. N.Y.: Willey, 1978.
9. Appelbaum J. A., Hamann D. R.— Rev. Mod. Phys., 1976, v. 43, p. 3.

*) В статье учтена литература до сентября 1980 г.

10. Schlüter M. In: Festkörperprobleme (Adv. Sol. State Phys.), 1978, v. 18, p. 155.
11. Feibelman P. J.— J. Vac. Sci. and Techn., 1980, v. 17, p. 176.
12. McRay E. G.— Rev. Mod. Phys., 1979, v. 51, p. 541.
13. Swanson L. W., Crouser L. C.— Phys. Rev. Lett., 1966, v. 16, p. 389.
14. Pendry J. B., Fortsman F., J. Phys. Ser. C, 1970, v. 3, p. 59.
15. Plummer E. W., Gudzuk J. W.— Rev. Mod. Phys., 1973, v. 45, p. 487.
16. Feuerbacher B., Willis R. F.— Phys. Rev. Lett., 1976, v. 37, p. 446.
17. Weng S.-L., Plummer E. W., Gustafsson T.— Phys. Rev. Ser. B, 1978, v. 18, p. 1718.
18. Gewinner G., Peruchetti J. C., Jaegle A., Riedinger R.— Phys. Rev. Lett., 1979, v. 43, p. 935.
19. Feder R., Sturm K.— Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 12, p. 537.
20. Krakauer H., Posternak M., Freeman A. J.— Ibid., 1979, v. 19, p. 1706.
21. Kerker G. P., Ho K. M., Cohen M. L.— Phys. Rev. Lett., 1978, v. 40, p. 1593.
22. Kerker G. P., Yin M. T., Cohen M. L.— Sol. State Comm., 1979, v. 32, p. 433.
23. Yonehara K., Schmidt L. D.— Surface Sci., 1971, v. 25, p. 238.
24. Felter T. E., Barker R. A., Estrup P. J.— Phys. Rev. Lett., 1977, v. 38, p. 1138.
25. Debe M. K.— Surf. Sci., 1979, v. 81, p. 193.
26. Griffiths K., King D. A.— J. Phys. Ser. C, 1979, v. 12, p. L755.
27. Debe M. K., King D. A., Phys. Rev. Lett., 1977, v. 39, p. 708.
28. Barker J. M., Estrup P. J., Jona F., Marcus P. M.— Sol. State Comm., 1977, v. 25, p. 375.
29. Tosatti E.— Ibid., 1978, v. 25, p. 637.
30. Terakura K.— Surf. Sci., 1979, v. 86, p. 535.
31. Inglisfield J. E.— J. Phys. Ser. C, 1978, v. 11, p. L69.
32. Inglisfield J. E.— Ibid., 1979, v. 12, p. 149.
33. Krakauer H., Posternak M., Freeman A. J.— Phys. Rev. Lett., 1979, v. 43, p. 1185.
34. Fasolino A., Santoro G., Tosatti E.— Ibid., 1980, v. 44, p. 1685.
35. Chabal Y. J., Sievers A. J.— Ibid., 1980, v. 44, p. 944.
36. Stevens M. A., Russell G. J.— Sol. State Comm., 1980, v. 34, p. 785.
37. Feibelman P. J., Appelbaum J. A., Hamann D. R.— Phys. Rev. Ser. B, 1979, v. 20, p. 1433.
38. Fukuda Y., Honda F., Rabalais J. W.— Surf. Sci., 1980, v. 91, p. 165.
39. Feibelman P. J., Hamann D. R.— Sol. State Comm., 1979, v. 31, p. 413.
40. Heimann P., Miosga M., Neddermeyer H.— Phys. Rev. Lett., 1979, v. 42, p. 801.
41. Dempsey D. G., Kleinmann L.— Phys. Rev. Ser. B, 1977, v. 16, p. 5356.
42. Arlinghaus F. J., Gray J. G., Smith J. R.— Ibid., 1980, v. 21, p. 2201.
43. Appelbaum J. A., Hamann D. R.— Sol. State Comm., 1978, v. 27, p. 881.
44. Lloyd D. R., Quinn C. M., Richardson N. V.— Surf. Sci., 1977, v. 63, p. 174.
45. Bisi O., Calandra C.— Ibid., 1979, v. 83, p. 83.
46. Demuth J. E.— Ibid., 1977, v. 65, p. 369.
47. Louie S. G.— Phys. Rev. Lett., 1979, v. 42, p. 476.
48. Margan A. E., Somorjai G. A.— Surf. Sci., 1968, v. 12, p. 405.
49. Bouzel H. P., Helms C. R., Kelemøn S.— Phys. Rev. Lett., 1975, v. 35, p. 1237.
50. Phillips J. C.— Surf. Sci., 1973, v. 40, p. 459.
51. Rhodin T. N., Broden G.— Ibid., 1976, v. 60, p. 466.
52. Bisi O., Calandra C., Manghi F.— Sol. State Comm., 1977, v. 23, p. 249.
53. Farago P. S.— In: Advances in Electronics and Electron Physics, — N.Y.; Lnd.: Academic Press, 1965.— V. 2, p. 1.
54. Feuchtwang J. E., Cutler D. H., Schmit J.— Surf. Sci., 1978, v. 75, p. 401.
55. Eib W., Alvarado S. F.— Phys. Rev. Lett., 1976, v. 37, p. 444.
56. Dempsey D. G., Girise W. R., Kleinman L.— Phys. Rev. Ser. B, 1978, v. 18, p. 1270.

57. Moore I. D., Pendry J. B.— J. Phys. Ser. C, 1978, v. 11, p. 4615.
58. Plummer E. W., Eberhardt W.— Phys. Rev. Ser. B, 1979, v. 20, p. 1444.
59. Wang C. S., Freeman A. J.— J. Appl. Phys., 1979, v. 50, p. 1940.
60. Wang C. S., Freeman A. J.— Phys. Rev. Ser. B, 1980, v. 21, p. 4585.
61. Arlighous F. J., Gay J. G., Smith J. R.— Ibid., p. 2055.
62. Allan G.— Ibid., 1979, v. 19, p. 4774.
63. Ferguson P.— In: Magnetic Conference.— Minneapolis, 1977.
64. Wertheim G. K., Creceliuos G.— Phys. Rev. Lett., 1978, v. 40, p. 813.
65. Brouers F., de Menezes O. L. T., Bennemann K. H.— Phys. Lett. Ser. A, 1979, v. 70, p. 359.
66. Johansson B.— Phys. Rev. Ser. B, 1979, v. 19, p. 6615.
67. Caruthers E. B., Kleinman L., Aldredge G. P.— Ibid., 1974, v. 9, p. 3325, 3330.
68. Hansson G. V., Flodström S. A.— Ibid., 1978, v. 18, p. 1562.
69. Nishitani R. et al.— Surf. Sci., 1980, v. 93, p. 535.
70. Aono M., Tanaka T. et al.— Phys. Rev. Ser. B, 1977, v. 16, p. 3489.
71. Tomašek M., Pick S.— Czech. J. Phys. Ser. B, 1979, v. 29, p. 557.
72. Bardeen J.— Phys. Rev., 1947, v. 71, p. 717.
73. Allen F. G., Gobel G. W.— Ibid., 1962, v. 127, p. 141, 150.
74. Appelbaum J. A., Hamann D. R.— Phys. Rev. Lett., 1973, v. 31, p. 106.
75. Pandey K. C., Phillips J. C.— Ibid., 1974, v. 32, p. 1433.
76. Batra I. P., Ciraci S.— Ibid., 1975, v. 34, p. 1337.
77. Ciraci S., Batra I. P., Tiller W. A.— Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 12, p. 5811.
78. Schlüter M., Chelikowski J. R., Louie S. G., Cohen M. L.— Phys. Rev. Lett., 1975, v. 34, p. 1385.
79. Schlüter M., Chelikowski J. R., Louie S. G., Cohen M. L.— Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 12, p. 4200.
80. Haneman D.— Ibid., 1968, v. 170, p. 705.
81. Tosatti E., Anderson P. W.— Sol. State Comm., 1974, v. 14, p. 773.
82. Ibach H., Rowe J. E.— Surf. Sci., 1974, v. 43, p. 481.
83. Rowe J. E., Ibach H., Froitzheim H.— Ibid., 1975, v. 48, p. 44.
84. Guichar G. M. et al.— Ibid., 1976, v. 58, p. 374.
85. Lander J. J., Morrison J.— J. Appl. Phys., 1963, v. 34, p. 1403.
86. Mark P., Levine J. D., McFarlane S. H.— Phys. Rev. Lett., 1977, v. 38, p. 1408.
87. Lieske N., Hezel R.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1979, v. 92, p. 159.
88. Rowe J. E.— Phys. Lett. Ser. A, 1974, v. 46, p. 400.
89. Appelbaum J. A., Hamann D. R.— Surf. Sci., 1978, v. 74, p. 21.
90. Chadi D. J.— Phys. Rev. Lett., 1979, v. 43, p. 43.
91. Вул Б. М., Заварицкая Э. И., Сокол Е. Г.— Письма ЖЭТФ, 1979, т. 30, с. 517.
92. Вул Б. М., Заварицкая Э. И.— Ibid., 1980, т. 31, с. 177.
93. Вул Б. М., Заварицкая Э. И.— ЖЭТФ, 1979, т. 76, с. 1089.
94. Guichar G. M., Garry G. A., Sebenne C. A.— Surf. Sci., 1979, v. 85, p. 326.
95. Chadi D. J.— Phys. Rev. Ser. B, 1978, v. 18, p. 1800.
96. Chelikowski J. R., Cohen M. L.— Ibid., 1979, v. 20, p. 4150.
97. Cho A. Y., Arthur J. R.— Progr. Sol. State Chem., 1975, v. 10, p. 157.
98. Larsen P. K., Neave J. H., Joyce B. A.— J. Phys. Ser. C, 1979, v. 12, p. L869.
99. Nishida M.— Sol. State Comm., 1979, v. 31, p. 513.
100. Courths R.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1980, v. 100, p. 135.