

01;11

## Влияние адсорбции атомов щелочных металлов на работу выхода рутила

© С.Ю. Давыдов,<sup>1</sup> И.В. Носков<sup>2</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ),  
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 14 мая 2002 г.)

В рамках модели, учитывающей диполь-дипольное отталкивание адатомов и металлизацию адсорбированного слоя, проведен расчет изменения работы выхода  $\Delta\phi$  вследствие адсорбции на поверхности  $\text{TiO}_2$  атомов Na, K и Cs. Результаты расчета хорошо согласуются с данными эксперимента.

Исследование адсорбции на поверхности оксидных металлов началось сравнительно недавно [1]. К настоящему времени лучше всего изучены свойства субмонослойных металлических пленок на поверхности рутила. Естественно поэтому начинать построение теоретической модели адсорбции на оксидах именно с системы  $M/\text{TiO}_2$ , где в качестве металлического адсорбата  $M$  логично выбрать щелочной металл как простейший в теоретическом плане адсорбат, осаждение которого на неметаллическую подложку демонстрирует, однако, все особенности формирования электронной структуры адсорбционной системы [2]. В работе [3] нами была предложена модель, позволяющая достаточно хорошо описать понижение  $\Delta\phi$  работы выхода  $\phi_0$  поверхности (110) рутила вследствие адсорбции цезия. При этом учитывалось как диполь-дипольное отталкивание адатомов, так и уширение их квазиуровней при больших покрытиях  $\Theta = N_a/N_{ML}$  ( $N_a$  — концентрация адатомов на подложке,  $N_{ML}$  — концентрация адатомов в монослое) вследствие туннелирования электронов между соседними адатомами. Применение модели [3] к описанию экспериментальных данных по адсорбции атомов K на поверхности (100) [4] и Na на поверхности (110)  $\text{TiO}_2$  [5] показало, что модель следует модифицировать. Этот модифицированный вариант и представлен в настоящей работе.

Рассмотрим атом, на внешней  $s$ -оболочке которого находится один электрон. В результате адсорбции электрон может переходить с адатома на ион  $\text{Ti}^{4+}$ . При этом число заполнения  $n$   $s$ -орбитали становится отличным от единицы и адатом приобретает заряд  $Z = 1 - n$ . Зависимость  $Z$  от покрытия  $\Theta$  может быть вычислена по формуле [6-10].

$$Z(\Theta) = \frac{2}{\pi} \arctg \frac{\Omega - \xi \theta^{3/2} Z(\Theta)}{\Gamma(\Theta)},$$

$$\xi = 2e^2 \lambda^2 N_{ML}^3 A, \quad \Gamma = \Gamma_0(1 + \gamma \Theta). \quad (1)$$

Здесь  $\Omega$  — энергия квазиуровня адатома относительно уровня Ферми подложки;  $\xi$  — константа диполь-дипольного отталкивания адатомов;  $2\lambda$  — плечо по-

верхностного диполя;  $A \sim 10$  — безразмерный коэффициент, слабо зависящий от геометрии решетки адатома;  $\Gamma_0$  — полуширина квазиуровня изолированного адатома;  $\gamma$  — безразмерный параметр, учитывающий зонное уширение [3].

Изменение работы выхода  $\Delta\phi$  определяется следующим образом [6,7]:

$$\Delta\phi(\Theta) = -\Phi\Theta Z, \quad \Phi = 4\pi e^2 N_{ML} \lambda. \quad (2)$$

Для определения параметров модели используем как теоретические оценки, так и экспериментальные данные. Значение параметра  $\lambda$  будем определять самосогласованным образом, исходя, во-первых, из величины начального наклона наблюдаемой в эксперименте зависимости работы выхода от покрытия, т.е.  $(d\Delta\phi/d\Theta)_{\Theta \rightarrow 0}$  и, во-вторых, из величины заряда адатома  $Z$ . Для нахождения последнего положим

$$\Omega = \phi - I + \Delta, \quad \Delta = e^2/4\lambda, \quad (3)$$

где  $I$  — энергия ионизации адсорбируемого атома [11];  $\phi$  — работа выхода поверхности рутила;  $\Delta$  — кулоновский сдвиг квазиуровня адатома, вызванный взаимодействием его электрона с электронами подложки [11].

Именно в учете сдвига  $\Delta$  и состоит модификация модели. Далее, используя из эксперимента величину понижения работы выхода при монослойном покрытии  $\Delta\phi_{ML}$ , определяем из (2) значение  $Z_{ML}$  и, таким образом,

Параметры модели

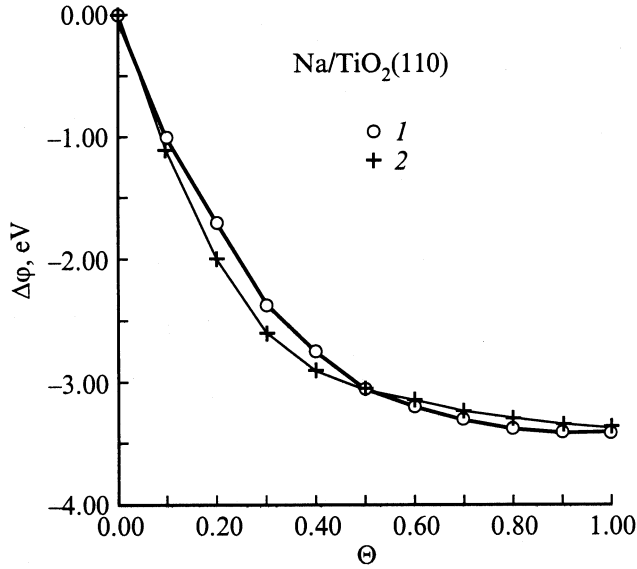
Параметр	Na	K	Cs
$N_{ML}, 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	7.0	5.5	6.0
$\Gamma_0, \text{ eV}$	1	1	1
$\Omega, \text{ eV}$	4.16	4.13	3.58
$\lambda, \text{ \AA}$	1.0	1.4	1.7
$\Phi, \text{ eV}$	12.7	15.25	18.0
$\xi, \text{ eV}$	5.3	8.3	11.7
$Z_0$	0.85	0.92	0.83
$Z_{ML}$	0.16	0.24	0.18
$\gamma$	5.0	4.6	3.9

параметр  $\gamma$

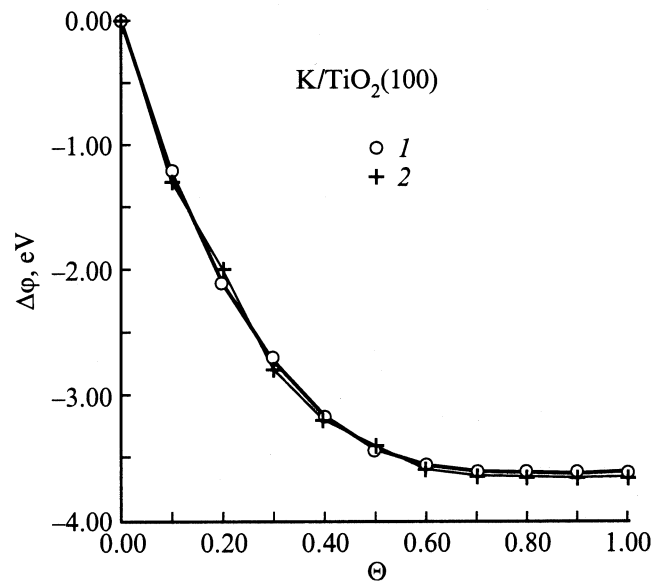
$$\gamma = \frac{\Omega - \xi Z_{ML}}{\Gamma_0 \operatorname{tg}(\frac{\pi}{2} Z_{ML})} - 1. \quad (4)$$

Таким образом, подгонка осуществляется по начальному наклону зависимости  $\Delta\phi(\Theta)$  и конечному ее значению  $\Delta\phi_{ML}$ .

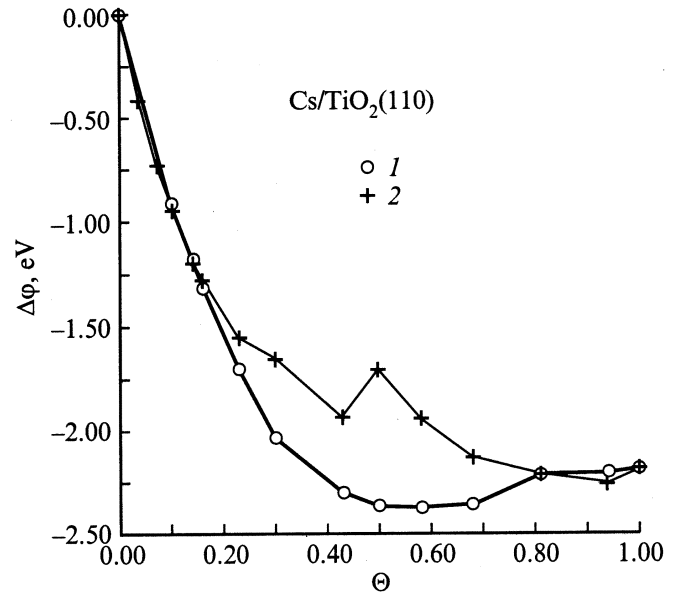
Вычисленные в результате такой процедуры значения параметров представлены в таблице. Помимо натрия и калия, приведены также параметры для цезия, рассчитанные по экспериментальным данным [12], которые заметно отличаются от данных работы [13], использованных нами в [3]. Результаты расчета  $\Delta\phi(\Theta)$ ,



**Рис. 1.** Зависимость изменения работы выхода  $\Delta\phi$  системы Na/TiO<sub>2</sub> (110) от степени покрытия  $\Theta$ . 1 — результаты расчета, 2 — экспериментальные данные, взятые из работы [5].



**Рис. 2.** То же, что на рис. 1, но для системы K/TiO<sub>2</sub> (100). Экспериментальные данные взяты из работы [4].



**Рис. 3.** То же, что на рис. 1, но для системы Cs/TiO<sub>2</sub> (110). Экспериментальные данные взяты из работы [12].

представленные на рис. 1–3, отлично согласуются с экспериментальными данными.

Проанализируем изменения параметров модели в ряду Na–K–Cs и их численные значения. Прежде всего следует отметить хорошую корреляцию значений параметра  $\lambda$  в ряду Na–K–Cs с величинами из ионных радиусов  $r_i$ , равных соответственно [10] 0.92, 1.33 и 1.86 Å (см. таблицу). Именно увеличение плеча диполя  $2\lambda$  в ряду Na–K–Cs ведет к соответствующему возрастанию энергетических параметров  $\Phi$  ( $\sim \lambda$ ) и  $\xi$  ( $\sim \lambda^2$ ) в том же ряду. Подчеркнем, что величина этих параметров представляется вполне разумной (см., например, [14–16]).

Параметр  $\gamma$  характеризует уширение квазиуровней в зону и, следовательно, должен коррелировать с интегралами перехода между ближайшими соседями в монослое атомов щелочных металлов. Эти интегралы можно приравнять матричным элементам  $V_{ss\sigma}$ , которые в модели связывающих орбиталей Харрисона [17] пропорциональны  $r_a^{-2}$  ( $r_a$  — атомный радиус щелочного атома). Для ряда Na–K–Cs отношение интегралов  $V_{ss\sigma}$  равно соответственно 0.40:0.18:0.14, что соответствует убыванию  $\gamma$  при переходе от натрия к цезию (см. таблицу).

Наиболее сложным (в смысле оценки величины) параметром является  $\Gamma$ . В простейшем случае атома, адсорбированного на металлической поверхности,  $\Gamma$  имеет простой физический смысл: это полуширина примесного квазиуровня, конечное время жизни которого обусловлено возможностью туннелирования электрона между орбиталями атома и состояниями зоны проводимости металла. Однако даже в этом случае разброс оценок  $\Gamma$  значителен. В нашей же модели, где подложка не является металлической и обладает сложной зонной структурой, параметр  $\Gamma$  характеризует все процессы,

определяющие конечное время жизни электрона на адатоме, т. е. как туннельные, так и оже-переходы (обсуждение подобных переходов см., например, в [12]). Ясно, что в этом случае оценить  $\Gamma$  еще труднее. Поэтому в настоящей работе значение  $\Gamma = 1 \text{ eV}$  было принято для всех адсорбатов.

Таким образом, в рамках модифицированной модели удалось вполне успешно описать изменение работы выхода рутила, вызванное адсорбцией атомов щелочных металлов.

Работа выполнена в рамках Российской федеральной программы „Поверхностные атомные структуры“ (грант № 4.5.99).

## Список литературы

- [1] *Henrich V.E., Cox P.A.* The Surface Science of Metal Oxides. Cambridge: University Press, 1994. 464 p.
- [2] *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption* / Ed. by H.P. Bonzel, A.M. Bradshaw, G. Ertl. Amsterdam: Elsevier, 1989.
- [3] *Давыдов С.Ю., Носков И.В.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 20. С. 1–6.
- [4] *Casanova R., Prabhakaran K., Thornton G.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1991. Vol. 3. N 1. P. S91–S95.
- [5] *Onishi H., Aruga T., Egawa C., Iwasawa Y.* // Surf. Sci. 1988. Vol. 199. N 1. P. 54–66.
- [6] *Muscat J.P., News D.M.* // J. Phys. C. 1974. Vol. 7. N 15. P. 2630–2644.
- [7] *Давыдов С.Ю.* // ФТТ. 1977. Т. 19. Вып. 11. С. 3376–3380.
- [8] *Давыдов С.Ю.* // ФТТ. 1999. Т. 41. Вып. 9. С. 1543–1547.
- [9] *Davydov S.Y.* // Appl. Surf. Sci. 1999. Vol. 140. N 1. P. 58–62.
- [10] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [11] *Gadzuk J.W.* // Phys. Rev. B. 1970. Vol. 1. N 5. P. 2110–2129.
- [12] *Brause M., Skordas S., Kempter V.* // Surf. Sci. 2000. Vol. 445. N 1–3. P. 224–234.
- [13] *Grant A.W., Campbell C.T.* // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 55. N 3. P. 1844–1851.
- [14] *Давыдов С.Ю.* // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 5. С. 116–120.
- [15] *Давыдов С.Ю.* // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 6. С. 1129–1133.
- [16] *Anderson P.W.* // Phys. Rev. 1961. Vol. 124. N 1. P. 41–53.
- [17] *Харрисон У.* Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир, 1983. Т. 2. 334 с.