

01;02;05;11

Влияние ширины зоны проводимости субстрата на электронное состояние адатома

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 25 февраля 1997 г.)

В рамках гамильтониана Андерсона с использованием простой модели плотности состояний подложки найдены положения локальных и квазилокальных уровней адсорбционной системы и их вклады в число заполнения адатома. Проанализирована зависимость заполнения адатома от ширины зоны проводимости металлической подложки.

Введение

Среди множества вариантов применения гамильтониана Андерсона [1,2], предложенного первоначально для описания магнитных примесей в металле, его использование в задаче об адсорбции со времен работ Гримли [3] и Ньюнса [4] стало весьма популярным. При этом во многих публикациях, как и в исходной работе Андерсона [1], используется так называемое приближение бесконечно широкой зоны. Предполагается, что квазиуровень примеси (или на языке задачи об адсорбции квазиуровень адатома) достаточно удален от краев зоны проводимости металла, т.е. удален настолько, что конечностью ширины зоны можно пренебречь. Во многих задачах такой подход оправдан. Представим себе, однако, следующую ситуацию. Пусть мы имеем тройную систему: массивная металлическая подложка–субмонослойная пленка (т.е. пленка, относительная концентрация адатомов, или степень, в которой $\theta < 1$)–адсорбированный на этой пленке атом. Предположим теперь, что степень покрытия θ возрастает. При этом поверхностная зона, сформированная перекрывающимися орбиталями адатомов, составляющих эту пленку, будет уширяться и видоизменять свою форму [5–9]. Аналогичная проблема может возникнуть и в двухслойной системе подложка–субмонослойное покрытие, когда изучается десорбция атома из адсорбированной пленки в зависимости от концентрации адатомов в ней; при этом вероятность электронного обмена между десорбируемым атомом и атомами покрытия, или перезарядка, будет существенно зависеть от ширины зоны последнего. Ясно, что описать подобную ситуацию в рамках приближения широкой зоны не представляется возможным. Более того, как будет показано далее, если ширина зоны конечна, то при адсорбции атома, даже если его энергетический уровень лежит в пределах этой зоны, ниже и выше ее краев возможно появление локализованных состояний, наличие которых полностью игнорируется в приближении бесконечно широкой зоны. Таким образом, учет конечности ширины зоны металлического субстрата в целом ряде адсорбционных задач представляется необходимым. Исследованию этого вопроса и посвящена настоящая работа.

Модель

Рассмотрим основное состояние адсорбированного однопериодического атома, которое описывается гамильтонианом Андерсона вида

$$H = \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k + \varepsilon_a a^\dagger a + V \sum_k (c_k^\dagger a + \text{h.c.}). \quad (1)$$

Здесь ε_k — закон дисперсии металлических электронов субстрата; $c_k^\dagger(c)$ — оператор рождения (уничтожения) электронов в состоянии k ; $a^\dagger(a)$ — оператор рождения (уничтожения) электрона на уровне ε_a ; V — матричный элемент, описывающий гибридизацию состояний атома и металла. Для простоты мы опустили спиновый индекс и пренебрегли корреляционным отталкиванием двух электронов с противоположными спинами, полагая его настолько большим, что наличие двух электронов на одной орбитали исключается.

Будем рассматривать систему адатом — металлическая подложка. Плотность состояний последней $\rho(\omega)$ зададим выражением

$$\rho(\omega) = 1/D, \quad |\omega| < D, \quad \rho(\omega) = 0, \quad |\omega| > D. \quad (2)$$

Здесь за нуль энергии принято положение центра зоны. Легко показать (см., например, [10,11]), что функция Грина адатома G_a , соответствующая гамильтониану (1), имеет вид

$$G_a^{-1} = \omega - \varepsilon_a - \Lambda(\omega) + i\Delta(\omega), \quad (3)$$

где ω — энергия, а уширение квазиуровня Δ и его сдвиг Λ даются соответственно выражениями

$$\Delta = \pi V^2/D, \quad |\omega| < D, \quad \Lambda = 0, \quad |\omega| > D. \quad (4)$$

$$\Lambda = \frac{V^2}{D} \ln \left| \frac{D + \omega}{D - \omega} \right|. \quad (5)$$

Функции $\Delta(\omega)$ и $\Lambda(\omega)$ приведены на рис. 1. Переход к модели бесконечно широкой зоны ($D \rightarrow \infty$) осуществляется, вообще говоря, несколько искусственно: считают, что в этом пределе сдвигом атомного уровня Λ

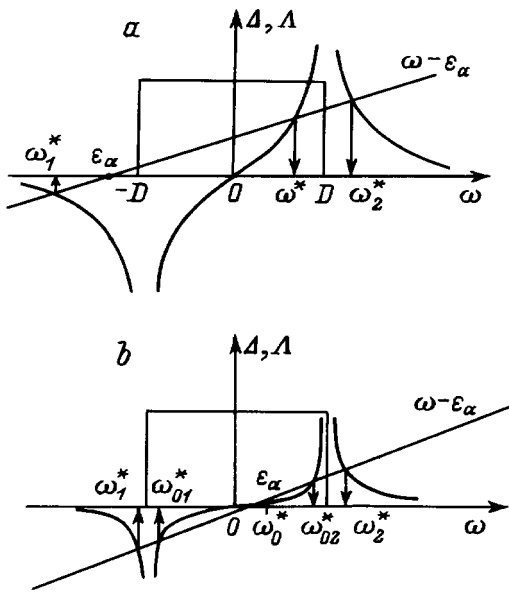


Рис. 1. Функции уширения $\Delta(\omega)$ и сдвига $\Lambda(\omega)$ атомного уровня. Зона проводимости металла расположена в интервале $|\omega| < D$. Корни уравнения (7), отвечающие локальным и квазилокальным уровням, обозначены стрелками; $a - 2V^2/D^2 > 1$, $b - 2V^2/D^2 < 1$.

можно пренебречь, тогда как уширение Δ необходимо учитывать.

Плотность состояний на адатоме ρ_a есть

$$\rho_a(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{[\omega - \varepsilon_a - \Lambda(\omega)]^2 + \Delta^2}. \quad (6)$$

Положение локальных или квазиуровней адсорбционной системы определяется уравнением

$$\omega - \varepsilon_a - \Lambda(\omega) = 0. \quad (7)$$

Графический способ решения уравнения (7) представлен на рис. 1.

Зонный вклад в число заполнения уровня адатома n_b определяется выражением

$$n_b = \frac{V^2}{D} \cdot \int_{-D}^{\varepsilon_f} \frac{d\omega}{[\omega - \varepsilon_a - \Lambda(\omega)]^2 + \Delta^2}, \quad (8)$$

где ε_f — энергия Ферми.

Вклад локального уровня, лежащего вне полосы сплошного спектра подложки, в число заполнения адатома n_l есть [11]

$$n_l = \left| 1 - \frac{\partial \Lambda}{\partial \omega} \Big|_{\hat{\omega}}^{-1}, \quad (9)$$

где $\hat{\omega}$ — корень уравнения (7), отвечающий локальному состоянию.

Подставляя сюда выражение (5), получим

$$n_e = \left[1 + \frac{2V^2}{(\hat{\omega})^2} - D^2 \right]. \quad (10)$$

Локализованные и квазилокализованные уровни в адсорбционной системе

Исследуем решения уравнения (7). Анализ показывает, что при

$$\frac{2V^2}{D^2} > 1 \quad (11)$$

имеются два решения $\omega_{1,2}^*$, отвечающие локальным уровням, первый из которых (1) лежит ниже, а второй (2) выше зоны проводимости подложки, и одно решение ω^* , отвечающее квазилокальному уровню (рис. 1, а). Реализация неравенства (11), отвечающего так называемому случаю "поверхностной молекулы" (когда величина взаимодействия адатом — атом подложки превосходит величину взаимодействия атомов субстрата), в модели бесконечно широкой зоны попросту исключена. Здесь необходимо отметить следующее обстоятельство. Использование выражения (2) для плотности состояний подложки дает функцию сдвига $\Lambda(\omega)$, испытывающую разрывы в точках $\omega = \pm D$ (см. формулу (5) и рис. 1). При этом уравнение (1) всегда имеет локальные решения $\omega_{1,2}^*$. Если, однако, использовать более реалистичную модель плотности состояний подложки, не имеющую ступенчатого характера, то функция $\Lambda(\omega)$ будет иметь в точках $\omega = \pm D$ экстремумы конечной величины, вследствие чего решения вида $\omega_{1,2}^*$ могут отсутствовать (см., например, [4,12]). Если $\varepsilon_a < 0$, $|\varepsilon_a| \gg D$, то

$$\omega_1^* \cong \frac{\varepsilon_a + \sqrt{\varepsilon_a^2 + 8V^2}}{2},$$

$$\omega_2^* \cong D \{ 1 + 2 \exp[-D(D - \varepsilon_a)/V^2] \},$$

$$\omega^* \cong D \{ 1 - 2 \exp[-D(D - \varepsilon_a)/V^2] \}. \quad (12)$$

При $\varepsilon_a \gg D$ решение ω_2^* имеет такой же вид, что и ω_1^* из (12), но со знаком плюс перед радикалом, ω_1^* и ω^* определяются второй и третьей формулами (12), но со знаком "минус" перед правой частью и с заменой $(D - \varepsilon_a)$ на $(D + \varepsilon_a)$ в числителе экспоненты.

При $|\varepsilon_a| \ll D$ имеем

$$\omega_1^* \cong -D [1 + 2 \exp(-D^2/V^2)],$$

$$\omega_2^* \cong D [1 + 2 \exp(-D^2/V^2)],$$

$$\omega^* \cong -\varepsilon_a / [(2V^2/D^2) - 1]. \quad (13)$$

В общем случае зависимость корней уравнения (7) от энергии атомного уровня ε_a для случая (11) показана на рис. 2, а. Если выполняется неравенство

$$\frac{2V^2}{D^2} < 1, \quad (14)$$

т.е. имеет место режим "слабой связи", уравнение (7) имеет либо три корня, аналогичные описанным выше, либо пять: два (ω_1^* и ω_2^*), отвечающих локализованным ниже и выше зоны проводимости уровням, и три (ω_{01}^* , ω_{02}^*

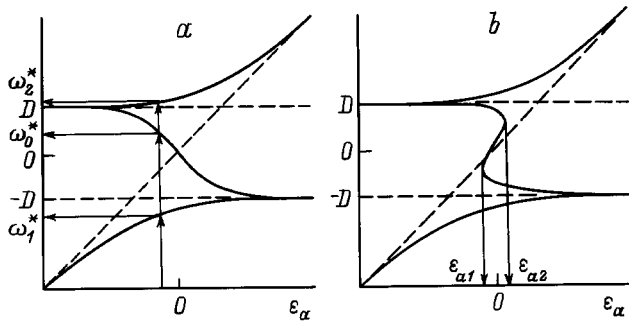


Рис. 2. Зависимость положения локальных и квазилокальных уровней ω_i^* от энергии атомного уровня ε_a . $\omega_{01,2}^* = \mp DR$; $a - 2V^2/D^2 > 1$, $b - 2V^2/D^2 < 1$.

и ω_0^*), соответствующих квазилокализованным уровням, расположенным соответственно в нижней половине зоны проводимости (ω_{01}^*), в ее центральной области (ω_0^*) и в верхней половине (ω_{02}^*). Пять решений реализуются, когда энергия атомного уровня ε_a удовлетворяет соотношению

$$\varepsilon_{a1} < \varepsilon_a < \varepsilon_{a2}, \quad (15)$$

где

$$\varepsilon_{a1,2} = \mp DR \pm \frac{V^2}{D} \ln \frac{1+R}{1-R},$$

$$R = \sqrt{1 - \frac{2V^2}{D^2}}. \quad (16)$$

Зависимость корней уравнения (7) от энергии атомного уровня ε_a для случая (14) приведена на рис. 2, b. Отметим, что в частном случае, когда уровень атома ε_a совпадает с ε_{a1} или ε_{a2} , имеются лишь четыре различающихся решения, так как в этих случаях или $\omega_{01}^* = \omega_0^* = \bar{\omega}_{01}$, или $\omega_{02}^* = \omega_0^* = \bar{\omega}_{02}$.

Электронное заполнение адатома

Перейдем теперь к исследованию заполнения адатома. Рассмотрим сперва вклад локальных состояний n_l , лежащих ниже зоны и имеющих энергию ω_1^* . При $\varepsilon_a \rightarrow -\infty$ локальный уровень $\omega_1^* \rightarrow \varepsilon_a$ и

$$n_l \rightarrow (1 + 2V^2/\varepsilon_a^2)^{-1} \quad (17)$$

при выполнении неравенства (11) и $n_l \rightarrow 1$ в случае (14). При $\varepsilon_a \rightarrow 0$ имеем ω_1^* определяемое выражением (13), следовательно,

$$n_l \cong \{1 + (2V^2/D^2)[(1 + \exp(-D^2/V^2))^2 - 1]\}^{-1}. \quad (18)$$

При $\varepsilon_a \rightarrow \infty$ уровень $\omega_1^* \rightarrow -D$ и $n_l \rightarrow 0$.

Рассмотрим теперь вклад зонных состояний n_b в заполнение адатома.

Приближенно получим

$$n_b \cong \frac{1}{\pi} \left[\arctg \frac{D(\omega' + D)}{\pi V^2} - \arctg \frac{D(\omega' - \varepsilon_f)}{\pi V^2} \right]. \quad (19)$$

Здесь $\omega' = \omega^*$ в случае выполнения условия (11) и $\omega' = \omega_0^*$, если выполняется условие (14), но ε_a лежит вне интервала $(\varepsilon_{a1}, \varepsilon_{a2})$ (см. (15)). Если справедливо неравенство (14) и ε_a лежит в интервале $(\varepsilon_{a1}, \varepsilon_{a2})$, причем $\varepsilon_f \leq \omega_0^*$, то n_b можно оценить с помощью следующего выражения:

$$n_b = I_1(\varepsilon_f \leq \omega_0^*), \quad (20)$$

где

$$I_1(\varepsilon_f \leq \omega_0^*) \cong \frac{1}{4\pi\sqrt{F_1}} \left[\sin(\alpha/2) \times \ln \frac{\zeta^2 + 2\zeta\sqrt{F_1} \cos(\alpha/2) + F_1}{\zeta^2 - 2\zeta\sqrt{F_1} \cos(\alpha/2) + F_1} + 2 \cos(\alpha/2) \arctg \frac{\zeta^2 - F_1}{2\zeta\sqrt{F_1} \sin(\alpha/2)} \right]_{\zeta=-\infty}^{\zeta=E_f-x_{01}}. \quad (21)$$

Здесь

$$E_a = D\varepsilon_a/\pi V^2, \quad E_f = D\varepsilon_f/\pi V^2,$$

$$d = D^2/\pi V^2, \quad x_{01} = -dR,$$

$$F_1^2 = f_{01}^2 + 1, \quad f_{01} = -dR - E_a + \frac{1}{\pi} \ln \frac{1+R}{1-R},$$

$$\sin(\alpha/2) = [(1 + f_{01}/F_1)/2]^{1/2}. \quad (22)$$

В выражении (21) нижний предел интегрирования принят равным $(-\infty)$, а не точному значению $\zeta = -d - x_{01}$. Это сделано для учета того обстоятельства, что подынтегральная функция в выражении (8), т.е. плотность состояний на адатоме, обращается в нуль при $\omega \rightarrow -D$ за счет обращения в бесконечность функции сдвига Λ .

При $\varepsilon_f > \omega_0^*$

$$n_b = [I_1(\varepsilon_f = \omega_0^*) + I_2(\varepsilon_f > \omega_0^*)]. \quad (23)$$

Здесь $I_2(\varepsilon_f > \omega_0^*)$ дается выражением (21), но с заменой F_1 на F_2 , f_{01} на f_{02} и x_{01} на x_{02} , где

$$F_2^2 = f_{02}^2 + 1, \quad f_{02} = dR - E_a - \frac{1}{\pi} \ln \frac{1+R}{1-R}, \quad x_{02} = -x_{01},$$

$$\sin(\alpha/2) = [(1 - f_{02}/F_2)]^{1/2}, \quad (24)$$

верхний предел интегрирования $\zeta = E_f - x_{02}$, нижний — $\zeta = \omega_0^* - x_{02}$. Если $E_f \rightarrow D$, то верхний предел следует заменить на бесконечность. Отметим, что выражения (19), (21) и (23) дают завышенные оценки n_b .

Зависимость заполнения адатома от ширины зоны

Результаты расчетов вкладов локального состояния n_l и зоны n_b представлены соответственно на рис. 3–5. Из рис. 3 следует, что n_l с ростом D убывает. Крутизна кривой $n_l(D)$ пропорциональна близости энергии локального состояния ω_1^* к нижнему краю зоны проводимости

($-D$) (на рис. 3, *a* при $D = 1$ для кривой 1 величина $\omega_1^* = -3.16$ для кривой 2 — $\omega_1^* = -1.81$, для кривой 3 — $\omega_1^* = -1.03$ и кривых 4 и 5 — $\omega_1^* \cong -D$ и n_l обращается в нуль; см. формулу (13)). Когда уровень ω_1^* отстоит от нижнего края зоны на расстояние, превышающее величину D , энергия ω_1^* определяется выражением (12) и, следовательно, очень слабо зависит от D (кривая 1 на рис. 3, *a* и *b*).

Зависимости зонного вклада n_b в заполнение адатома в функции от D представлены на рис. 4, 5 для различных

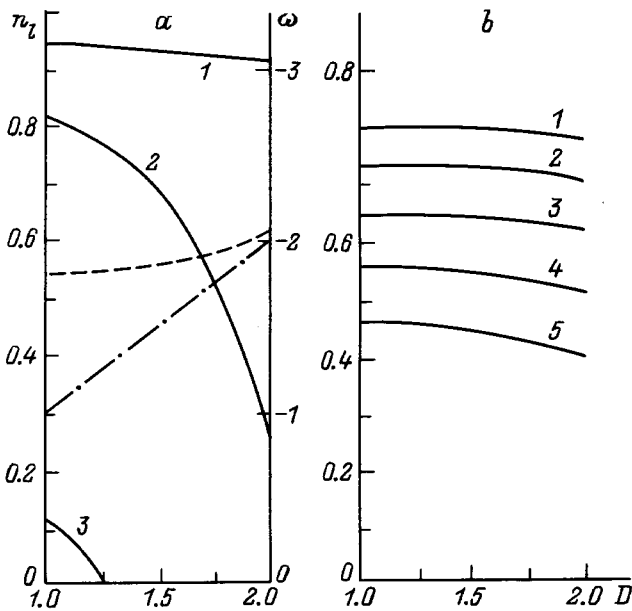


Рис. 3. Зависимость вклада n_l локального уровня, лежащего ниже зоны проводимости, в число заполнения адатома от ширины зоны D (сплошные линии), а также изменение положения локального уровня (штриховая) и положения нижнего края зоны (штрихпунктир). $\epsilon_a = -3$ (1), -1.5 (2), 0 (3), 1.5 (4), 3 (5); $V = 0.5$ (a), 2 (b); в случае a при $\epsilon_a = 1.5$ и 3 значения n_l очень малы и не представлены на рисунке.

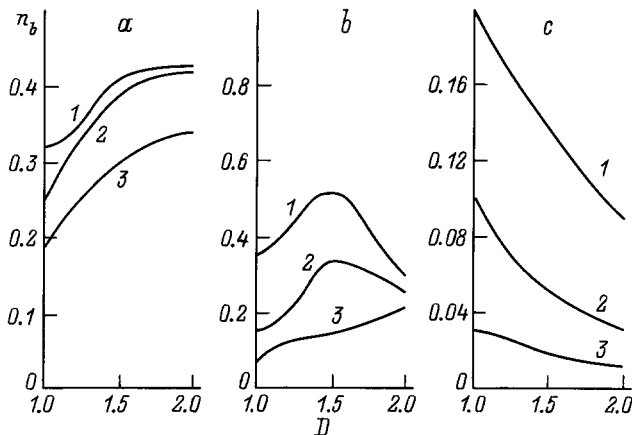


Рис. 4. Зависимость зонного вклада n_b в число заполнения адатома от ширины зоны D ($V = 0.5$). $\epsilon_a = 3$ (a), 0 (b), -3 (c); $\epsilon_f = 0.5D$ (1), 0 (2), $0.5D$ (3).

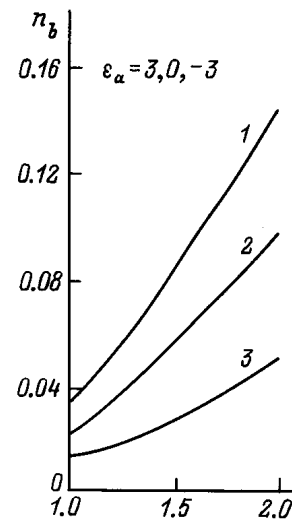


Рис. 5. То же, что на рис. 4, но для $V = 2$. Результаты расчета для $\epsilon_a = 3, 0$ и -3 в масштабах рисунка совпадают.

значений заполнения зоны ϵ_f . Рассмотрим сперва режим слабой связи (рис. 4). При $\epsilon_a \gg D$ энергия квазиуровня $\omega^* \cong -D$ (рис. 2), и из выражения (19) получим

$$n_b \cong \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{D(D + \epsilon_f)}{\pi V^2}. \quad (25)$$

Ясно, что с увеличением D и ϵ_f величина n_b возрастает, что и наблюдается на рис. 4, *a*. При $\epsilon_a < 0$ и $|\epsilon_a| \gg D$, когда $\omega^* \cong D$, падающая зависимость $n_b(D)$, представленная на рис. 4, *c*, определяется выражением

$$n_0 \cong \frac{1}{\pi} \left[\operatorname{arctg} \frac{2D^2}{\pi V^2} - \operatorname{arctg} \frac{D(D - \epsilon_f)}{\pi V^2} \right]. \quad (26)$$

При $D \rightarrow \infty$ величина $n_b \rightarrow 0$, причем $\partial n_b / \partial \epsilon_f \rightarrow V^2 / [D(D - \epsilon_f)^2]$, т. е. с ростом ϵ_f крутизна зависимости $n_b(D)$ увеличивается (рис. 4, *c*). Смена характера зависимости $n_b(D)$ с возрастающего на падающий при изменении ϵ_a от $-\infty$ до $+\infty$ имеет место, когда энергия атомного терма перекрывается с зоной проводимости металлической подложки.

Зависимость $n_b(D)$ для режима поверхностной молекулы представлена на рис. 5. Для трех значений энергии атомного уровня $\epsilon_a = 3, 0$ и -3 значения n_b в масштабах рисунка неразличимы. Действительно, при $\pi V^2 \gg D^2$ вместо (19) получим

$$n_b \cong \frac{D(D + \epsilon_f)}{\pi^2 V^2}, \quad (27)$$

т. е. величина заполнения не зависит от положения квазиуровня.

Таким образом, расчеты показывают, что изменение ширины зоны подложки δD приводит к существенному изменению заполнения адатома δn_a . Более того, эффект уширения (или сужения) зоны может превышать эффект

изменения ее заполнения $\delta\varepsilon_f$. Если иметь в виду трехслойную систему, состоящую из массивной подложки с нанесенной на нее субмонослойной пленкой металла ($\theta \leq 1$), на поверхности которой адсорбирован атом, то можно отметить следующее. Во-первых, как в рамках модели сильной связи [13,14], так и в приближении свободных электронов [15] ширина поверхностной зоны пленки пропорциональна a^{-2} , где $a = a(\theta)$ — расстояние между ближайшими соседями, зависящее от относительной концентрации атомов в пленке $\theta = N_m/N_m(ML)$, $N_m(ML)$ — поверхностная концентрация атомов в монослое. Так как $N_m = a^{-2}$, $N_m(ML) = d^{-2}$, где d — расстояние между ближайшими соседями в монослое (ML), то

$$D(\theta) \propto D(ML) \cdot \theta. \quad (28)$$

При диполь-дипольном взаимодействии адатомов концентрационный сдвиг уровня Ферми адсорбционной системы $\delta\varepsilon_f$ равен $\Phi \cdot \theta^{3/2}(n_m - 1)$, где $\Phi = 2e^2 l^2 A/d^3$ (l — половина плеча диполя, образованного адсорбированным ионом и его изображением в металлическом субстрате; d — расстояние между ближайшими адатомами в монослойной пленке; n_m — число заполнения адатома, $A \cong 9$ [5,16]). Для атомов щелочных металлов, если принять l равным полусумме их ионных и атомных радиусов, а в качестве d взять расстояние между ближайшими соседями в кристалле щелочного металла, то получим $\Phi \cong 10$ eV. Таким образом, Φ и D имеют один и тот же порядок величины. Следовательно, линейное изменение ширины зоны может играть определяющую роль, т.е. влиять на перезарядку сильнее, нежели вариации заполнения.

Автор признателен Н.Д. Потехиной за ценные замечания. Работа выполнена в рамках программы "Поверхностные атомные структуры".

Список литературы

- [1] *Anderson P.W.* // Phys. Rev. 1961. Vol. 124. N 1. P. 41–53.
 [2] *Андерсон Ф.* // УФН. 1979. Т. 127. Вып. 1. С. 19–39.
 [3] *Grimley T.B.* // Proc. Phys. Soc. 1967. Vol. 90. N 569. P. 751–764.
 [4] *Newns D.M.* // Phys. Rev. 1969. Vol. 178. N 3. P. 1123–1135.
 [5] *Давыдов С.Ю.* // ФТТ. 1977. Т. 19. Вып. 11. С. 3376–3380.
 [6] *Давыдов С.Ю.* // ФТТ. 1978. Т. 20. Вып. 6. С. 1752–1757.
 [7] *Давыдов С.Ю.* // ФТТ. 1978. Т. 20. Вып. 7. С. 1998–2001.
 [8] *Давыдов С.Ю.* // ФММ. 1979. Т. 47. Вып. 3. С. 481–488.
 [9] *Давыдов С.Ю.* // Поверхность. 1991. № 8. С. 17–21.
 [10] *Kittel Ч.* Квантовая теория твердых тел. М.: Наука, 1967. Гл. 18. 491 с.
 [11] *Haldane F.D.M., Anderson P.W.* // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 13. N 6. P. 2553–2560.
 [12] Теория хемосорбции / Под ред. Дж. Смита. М.: Мир, 1983. 333 с.
 [13] *Харрисон У.* Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир, 1983. Т. 1. 382 с.
 [14] *Harrison W.A.* // Phys. Rev. B. 1983. Vol. 27. N 6. P. 3592–3604.
 [15] *Kittel Ч.* Введение в физику твердого тела. М., Наука, 1978. 792 с.
 [16] *Muscat J.P., Newns D.M.* // J. Phys. C. 1974. Vol. 7. N 15. P. 2630–2644.