

# Переходы металл–полупроводник, вызванные адсорбцией щелочных металлов на поверхности (001) кремния

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 5 августа 1999 г.  
В окончательной редакции 11 октября 1999 г.)

С учетом косвенного и диполь-дипольного взаимодействий адатомов исследованы изменения электронной структуры поверхностного слоя полупроводниковой подложки. Найдены условия как возникновения, так и схлопывания щелей в зоне поверхностных состояний подложки в функции от степени покрытия поверхности адатомами. Результаты анализа использованы для объяснения переходов металл–полупроводник при адсорбции атомов цезия и натрия на поверхности (001) кремния.

Работа выполнена в рамках федеральной программы "Поверхностные атомные структуры".

Адсорбция атомов щелочных металлов (АМ — alkali metals) на поверхности полупроводников привлекает в последнее время пристальное внимание [1–5]. Наиболее изученной к настоящему времени является адсорбция АМ на поверхности (001) кремния, так как такая система является модельной для исследования металлизации поверхности полупроводников. Стало, однако, почти общепринятым начинать все публикации по этому вопросу с утверждений, что, несмотря на все усилия, не существует единой точки зрения на геометрию поверхности Si (001), наиболее выгодные места адсорбции, покрытие, соответствующее монослойному, и характер связи адсорбат–подложка. На наш взгляд, подобное утверждение излишне пессимистично. Действительно, в настоящее время большинство исследователей считает, что верхний слой Si (001) сформирован рядами асимметричных димеров Si–Si, образующих при комнатной температуре структуру  $2 \times 1$ . Местами адсорбции атомов натрия, калия и цезия являются позиции *T3* и *HH* (рис. 1, см., например, [6,7] и ссылки, приведенные там). Монослойному покрытию соответствуют два атома АМ, приходящиеся на одну поверхностную ячейку  $2 \times 1$  (модель двойных слоев Абукавы–Коно [8]), когда заполнены все позиции *T3* и *HH*. Следует, однако, отметить, что в случае адсорбции атомов лития возможна и другая геометрия адсорбционного слоя [9,10], так же как в случае низкотемпературной адсорбции Na [11] и Cs [12]. Что же касается природы связи АМ–адсорбат, то споры о том, ковалентная эта связь или ионная, не являются специфической проблемой адсорбции АМ на кремнии, а восходят к работе Ишиды по адсорбции АМ на металлах [13]. Нам представляется, что кажущаяся существенной разница в описании связи адатом–адсорбат как поляризованной ковалентной связи [7,13,14] и связи гетерополярной (ионной) [15–17], предложенной в классической работе Герни [18], возникает вследствие плохо определенного понятия эффективного заряда адатома. Поскольку адсорбция АМ на полупроводниковых поверхностях приводит к существенному понижению работы выхода ад-

сорбционной системы (см., например, [9,11,16]), логично считать связь адатом–адсорбат ионной.

Одним из наиболее интересных эффектов, вызываемых адсорбцией АМ, являются фазовые переходы металл–полупроводник ( $M \rightarrow S$ ). Так, например, в системе Na, Cs/Si (001) такие переходы имеют место при изменении концентрации адатомов на поверхности [19–21]. Аналогичные переходы наблюдаются и на других подложках: Na, Cs/Si (111) [22], GaAs (110) [23] и карбиде кремния [24–27].

Хорошо известно, что при адсорбции на кремнии основную роль играют поверхностные состояния [1–5], которые располагаются внутри объемной запрещенной зоны и образуют две полосы, разделенные щелью. Эти полосы возникают вследствие  $\pi$ -взаимодействия оборванных  $sp^3$ -орбиталей и соответствуют связывающему и антисвязывающему состояниям. При  $T = 0$  нижняя

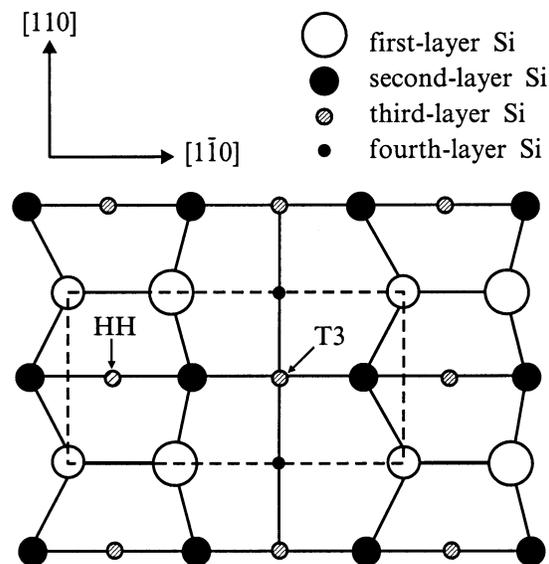


Рис. 1. Структура Si (001)–( $2 \times 1$ ) с асимметричными димерами (по [7]). Штриховой линией обозначена элементарная поверхностная ячейка.

$\pi$ -полоса заполнена, верхняя  $\pi^*$ -полоса пуста. В задаче об адсорбции можно ограничиться рассмотрением лишь незаполненной  $\pi^*$ -полосы, считая, что заселенность  $\pi$ -полосы в процессе адсорбции не изменяется сколько-нибудь существенно [16]. В такой постановке задача об адсорбции на полупроводниковой подложке ничем в принципе не отличается от задачи об адсорбции на узкозонном металле, что и будет использовано в дальнейшем.

Как правило, переходы  $M \rightarrow S$  объясняются в рамках модели Хаббарда [6–10,12], где образование щели в полосе непрерывного спектра связывается с внутриатомным кулоновским отталкиванием  $U$  электронов на поверхностных атомах подложки. В настоящей работе мы, не прибегая к многочастичным эффектам, покажем, что щель возникает вследствие косвенного (через подложку) обмена электронами между адатомами [28]. Более того, учтя также диполь-дипольное отталкивание адатомов, мы найдем условия исчезновения ("схлопывания") щели.

## 1. Косвенный обмен и диполь–дипольное отталкивание в адсорбированном слое

Косвенное взаимодействие между одноэлектронными атомами, адсорбированными на металлической поверхности, рассматривалось нами в работах [29,30]. В [29] показано, что интегральная плотность состояний (т.е. плотность состояний бесструктурного слоя адатомов) в поверхностном слое субстрата  $\rho_s$  определяется выражением

$$\rho_s(\omega) = (1/\pi D)F(\omega),$$

$$F(\omega) = \arctg \{ [\omega + D - \theta V^2 / (\omega - \varepsilon_a)] / \gamma \} - \arctg \{ [\omega - D - \theta V^2 / (\omega - \varepsilon_a)] / \gamma \}. \quad (1)$$

Здесь  $\omega$  — энергия,  $D$  и  $\gamma$  — параметры плотности состояний невозмущенного субстрата  $\rho_s^0$  [31], которую можно представить в виде комбинации параллельной  $\rho_{s\parallel}^0$  и перпендикулярной  $\rho_{s\perp}^0$  составляющих

$$\rho_{s\parallel}^0 = \begin{cases} 1/2D, & |\omega| \leq D, \\ 0, & |\omega| > D, \end{cases} \quad \rho_{s\perp}^0 = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad (2)$$

$V$  — матричный элемент взаимодействия адатом–подложка,  $\varepsilon_a$  — энергия уровня адатома,  $\theta$  — степень покрытия ( $0 \leq \theta \leq 1$ ). Энергия отсчитывается от середины невозмущенной зоны подложки. При выводе выражений (2) предполагалось, что  $\theta \neq 0$ .

Теперь учтем диполь-дипольное отталкивание адатомов и будем считать, что оно приводит к неоднородному распределению электронной плотности в адсорбированном слое, т.е. к чередованию зарядов соседних адатомов  $Z_{\pm} = Z(1 \pm c)$ , где параметр порядка  $c$  — число, определяемое самосогласованным образом [32]. При

этом возникают (+)- и (-)-подрешетки адатомов. Можно показать, что энергия уровня адатома  $\varepsilon_a$  при этом расщепляется и переходит в

$$\varepsilon_a^{\pm} = \varepsilon'_a \pm \delta, \quad \delta = c\nu\xi\theta^{3/2}Z,$$

$$\varepsilon'_a = \varepsilon_a - \xi\theta^{3/2}Z, \quad \xi = 2e^2l^2N_{ML}^{3/2}A_0, \quad (3)$$

где безразмерные параметры  $A_0$  и  $\nu$  определяются геометрией решетки адатомов [32],  $e$  — заряд электрона,  $l$  — половина плеча поверхностного диполя, образованного адсорбированным ионом и его отражением в подложке,  $N_{ML}$  — концентрация адатомов в монослое. Заменяя  $\varepsilon_a$  в формулах (1) на  $\varepsilon_a^{\pm}$ , получим плотность состояний  $\rho_s^{\pm}$ . Такое состояние адсорбированного слоя и поверхностного слоя подложки будем называть неоднородным зарядовым распределением (NCD). В случае однородного зарядового распределения (UCD), т.е. при  $c = 0$ , энергии уровней  $\varepsilon_a^{\pm}$  переходят в  $\varepsilon'_a$ .

Для того чтобы проиллюстрировать, как под действием косвенного обмена и диполь-дипольного отталкивания адатомов видоизменяется плотность состояний адсорбционной системы, рассмотрим простой пример. Как следует из выражения (2), в пределе  $\gamma \rightarrow 0$  зона невозмущенной (свободной от адатомов) подложки становится двумерной: плотность ее состояний представляет собой прямоугольник с высотой  $(2D)^{-1}$ , расположенный в энергетическом интервале  $-D \leq \omega \leq D$ . Такая модель соответствует простейшему описанию  $\pi^*$ -полосы поверхностных состояний Si (001).

Как следует из выражения (1), в состоянии UCD на шкале энергий существуют четыре характерные точки вида  $(\varepsilon'_a - D \pm R'_{\pm})/2$ ,  $(\varepsilon'_a + D \pm R'_{\pm})/2$ , где  $R'_{\pm} = \sqrt{(\varepsilon'_a \pm D)^2 + 4\theta V^2}$ , определяющие границы подзон (см. далее). В состоянии NCD, когда каждый уровень  $\varepsilon'_a$  расщепляется на два уровня  $\varepsilon_a^{\pm}$  [32], число таких точек удваивается. В зависимости от соотношения входящих в эти выражения энергетических параметров характерные точки на шкале энергий могут располагаться в разной последовательности.

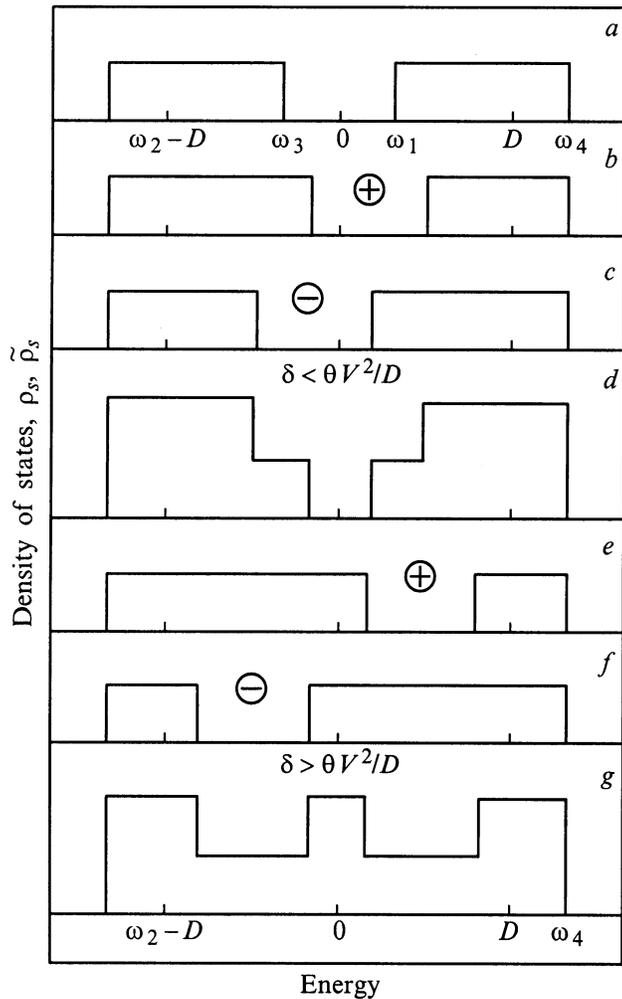
Рассмотрим предел

$$4\theta(V/D)^2 \ll (1 \pm \varepsilon'_a/D)^2 \quad (4)$$

и предположим, что  $\varepsilon'_a = 0$ . Тогда в соответствии с (3) можно записать  $\varepsilon_a^{\pm} = \pm\delta$ .

При UCD плотность состояний подложки  $\rho_s$  расщепляется на две подзоны (рис. 2, *a*, где  $\omega_{1,3} = \pm\theta V^2/D$ ,  $\omega_{2,4} = \mp D \mp \theta V^2/D$ ). Щель в спектре  $\Delta = \omega_1 - \omega_2 = 2\theta V^2/D$ . Ширина обеих подзон ( $W_{41} = \omega_4 - \omega_1$ ,  $W_{32} = \omega_3 - \omega_2$ ) равна  $D$ .

Плотности состояний  $\rho_s^{\pm}$  при NCD представлены на рис. 2, *b–g*. Знак "плюс" (рис. 2, *b, e*) относится к плотности состояний  $\rho_s^+$  поверхностных атомов подрешетки адатомов с зарядами  $Z_+ = Z(1 + c)$ , знак



**Рис. 2.** Изменение плотности состояний поверхности подложки при переходе из состояния UCD (с плотностью состояний  $\rho_s$  (a)) в состояние NCD (с плотностью состояний  $\rho_s^+$  (b,e),  $\rho_s^-$  (c,f),  $\tilde{\rho}_s = \rho_s^+ + \rho_s^-$  (d,g)) в пределе  $4\theta(V/D)^2 \ll 1$ . Случаи b, c, d относятся к  $\delta < \theta V^2/D$ ; e, f, g — к  $\delta > \theta V^2/D$ . Плотность состояний  $\rho_s$  соответствует одноатомной поверхностной ячейке,  $\tilde{\rho}_s$  — двухатомной поверхностной ячейке. Обозначения  $(\pm)$  отвечают  $(\pm)$ -подрешеткам адатомов.

”минус” (рис. 2, c, f) — к  $\rho_s^-$  для подрешетки с зарядами  $Z_- = Z(1 - c)$ . При этом параметры  $\omega_k$  переходят в  $\omega_k^\pm$ , где  $k = 1, \dots, 4$

$$\begin{aligned} \omega_1^\pm &= \pm\delta + \theta V^2/D, & \omega_2^\pm &= -D - \theta V^2/D, \\ \omega_3^\pm &= \pm\delta - \theta V^2/D, & \omega_4^\pm &= D + \theta V^2/D, \\ \tilde{\omega}_{41}^\pm &= |D \mp \delta|, & \tilde{\omega}_{32}^\pm &= |D \pm \delta|, & \Delta &= 2(\theta V^2/D - \delta). \end{aligned} \quad (5)$$

Из (5) следует, что щель  $\Delta$  существует лишь при

$$\delta < \theta V^2/D, \quad (6)$$

что соответствует рис. 2, d, изображающему суммарную плотность состояний  $\tilde{\rho}_s = \rho_s^+ + \rho_s^-$  элементарной ячейки,

состоящей в случае NCD из двух атомов. При

$$\delta \geq \theta V^2/D \quad (7)$$

щель отсутствует (рис. 2, g). Подставляя в (7) значение параметра  $\delta$  из (3), получим условие схлопывания щели

$$\theta \geq \theta_C = (V^2/Dcv\xi Z)^2. \quad (8)$$

Здесь нужно отметить следующее обстоятельство. Как показано в работе [32], состояние NCD возникает только при определенных условиях, в частности при превышении степени покрытия  $\theta$  некоторого критического значения  $\theta_b$ . Таким образом, достаточным условием схлопывания щели является выполнение неравенства

$$\theta_b \leq \theta_C \leq \theta, \quad (9)$$

тогда как соотношение (8) дает лишь необходимое условие. Ясно, что схлопывание щели возможно и для более общего случая  $|\varepsilon'_a| \ll D$ .

Рассмотрим теперь трехмерный случай, считая  $\gamma \neq 0$ . Исходя из выражения (1) и заменив  $\varepsilon_a$  на  $\varepsilon_a^\pm$ , легко показать, что при  $\omega \rightarrow \varepsilon_a^\pm$  плотность состояний

$$\rho_s^\pm \rightarrow \frac{2\gamma}{\pi\theta^2 V^4} (\omega - \varepsilon_a^\pm)^2, \quad (10)$$

т.е. минимумы плотности состояний  $\rho_s$  соответствуют энергиям  $\varepsilon_a^\pm$ . Максимумы  $\rho_s$  имеют место при значениях энергии

$$\begin{aligned} \Omega_{1,2}^\pm &= (\varepsilon_a^\pm \mp R^\pm)/2, \\ R^\pm &= \sqrt{(\varepsilon_a^\pm)^2 + 4\theta V^2}, \end{aligned} \quad (11)$$

где нижние индексы 1, 2 соответствуют знакам  $\mp$  перед радикалом  $R^\pm$ . Таким образом, полоса разбивается на две подзоны для каждой подрешетки: верхнюю (антисвязывающую) с максимумами при  $\omega = \Omega_2^\pm$  и нижнюю (связывающую) с максимумами при  $\omega = \Omega_1^\pm$ . Расстояние между максимумами плотностей состояний  $\rho_s^\pm$  для  $Z_\pm$ -подрешеток равно  $R^\pm$ . Таким образом, учет трехмерности просто приводит к размытию (сглаживанию) плотностей состояний  $\rho_s, \rho_s^\pm, \tilde{\rho}_s$ .

Достаточным условием исчезновения щелей в трехмерном спектре является перекрытие минимума плотности состояний одной подрешетки с максимумом плотности состояний другой

$$\varepsilon_a^+ = \Omega_2^-, \quad \varepsilon_a^- = \Omega_1^+. \quad (12)$$

Легко показать, что система уравнений (12) имеет решение только при условии  $\varepsilon_a^+ + \varepsilon_a^- = 0$ , что дает  $\varepsilon'_a = 0$  и  $\varepsilon_a^\pm = \pm\delta$ . Подставляя значение параметра  $\delta$  из (3), найдем

$$\theta_C = V\sqrt{2}/cv\xi Z. \quad (13)$$

Интересно отметить, что в отличие от чисто двумерного случая (см. (8)) критерий (13) не содержит параметра  $D$ , что является следствием размытия плотности состояний.

## 2. Переходы металл–полупроводник в системе AM/Si (001)

Применим полученные результаты к описанию экспериментальных данных по адсорбции атомов Cs и Na на поверхности (001) кремния [19]. В [19] обнаружено, что при малых покрытиях поверхность Si (001)–(2 × 1) становится металлической, т.е. имеет место переход  $S \rightarrow M$ . С ростом  $\theta$  происходит переход  $M \rightarrow S$ , сопровождаемый структурной перестройкой адслоя: при адсорбции Na возникает структура (4 × 1), для Cs — (2 × 3). При дальнейшем увеличении концентрации атомов натрия поверхность Si (001) сохраняет полупроводниковые свойства, тогда как с ростом концентрации цезия вновь имеет место переход  $S \rightarrow M$ .

Для того чтобы применить полученные выше теоретические результаты к объяснению экспериментальных данных, необходимо оценить параметры модели для систем Na, Cs/Si (001). Как известно, для кремния величина сродства к электрону  $\chi = 3.99$  eV [33]. Исходя из результатов работ [7,34], найдем положение центра  $\pi^*$ -полосы —  $E_s \cong -4.4$  eV относительно вакуума — и примем  $D = 0.17$  eV [16]. Поскольку потенциалы ионизации  $I$  цезия и натрия равны соответственно 3.89 и 5.14 eV [35], получим положение атомных уровней цезия ( $\varepsilon_a^0 = 0.51$  eV) и натрия ( $\varepsilon_a^0 = -0.74$  eV) относительно центра  $\pi^*$ -полосы. Учтем кулоновский сдвиг атомного уровня ( $e^2/4l$ ) [36], домножив его на диэлектрическую поправку  $(\varepsilon_0 - 1)/(\varepsilon_0 + 1)$  [37], где диэлектрическая постоянная кремния  $\varepsilon_0 = 11.7$  [25]. Результаты расчетов из первых принципов для систем Na, K/Si (001) [20] показали, что расстояние между адатомом и центром димера Si–Si при покрытиях  $\theta < 0.5$  весьма близко к значению ионных радиусов  $r_i$  натрия и калия, тогда как для больших покрытий это расстояние близко к значению их атомных радиусов  $r_a$ . Поэтому для простоты примем величину половины плеча диполя  $l$  равной полусумме  $r_i$  и  $r_a$ , т.е.  $l = (r_a + r_i)/2$ , что дает  $l = 2.24$  и  $1.39$  Å для Cs и Na соответственно [35]. Тогда получим  $\varepsilon_a = 1.86$  и  $1.44$  eV соответственно для Cs и Na. Отсюда сразу же следует, что при покрытиях, близких к нулевым, когда взаимодействием адатомов можно пренебречь, электроны с высоколежащих уровней адатомов переходят в незаполненную  $\pi^*$ -полосу. Таким образом, имеет место  $S \rightarrow M$  переход, действительно наблюдаемый в экспериментах [19–21]. При увеличении концентрации адатомов косвенный обмен формирует две подзоны, а диполь-дипольное взаимодействие сдвигает центры тяжести этих подзон в соответствии с выражением (3). Для дальнейших оценок необходимо знать параметр дипольного сдвига  $\xi$  и заряд адатома  $Z$  в состоянии UCD.

Структура пленок AM на поверхности Si (001) сложна: предполагается, что при малых покрытиях  $\theta \leq 0.5$  адатомы, находящиеся в позициях T3, выстраиваются в цепочки, тогда как при  $\theta > 0.5$  начинают заполняться позиции NH (рис. 1). Для расчета параметра  $\xi$ , определяемого выражением (3), примем  $A_0 = 9$ ,

что соответствует квадратной решетке [38]. Используя значение постоянной решетки кремния из [39], найдем  $N_{ML} = 6.78 \cdot 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>. Тогда, воспользовавшись (3), получим для Cs и Na значения  $\xi = 22.97$  и  $8.85$  eV соответственно. Параметр  $\nu$ , необходимый для оценок расщепления полосы в состоянии NCD (см. (3)), может быть найден прямым расчетом:  $\nu = 0.5$ .

Для того чтобы определить величину заряда адатомов  $Z$  и положение их квазиуровней  $\varepsilon'_a$ , воспользуемся данными по изменению работы выхода  $\Delta\phi$  поверхности Si (001) при адсорбции Cs и Na [16,19,40]. Как известно (см., например, [41,42]),  $\Delta\phi$  можно рассчитать по формуле

$$\Delta\phi = -\theta Z\Phi, \quad \Phi = 4\pi e^2 l N_{ML}, \quad (14)$$

что дает  $\Phi = 27.48$  и  $17.06$  eV для цезия и натрия соответственно. К сожалению, в большинстве современных публикаций (исключение — работа [16]), данные по  $\Delta\phi$  приводятся в функции не от степени покрытия  $\theta$ , а от времени (или дозы) напыления адсорбционной пленки. Это, естественно, снижает точность оценок заряда  $Z$  по формуле (14). Воспользовавшись результатами [16,19] и полагая, что при  $\theta = 0.1$  понижение работы выхода  $\Delta\phi \sim -2$  eV для Cs и  $-1$  eV для Na, получим соответственно  $Z \approx 0.7$  и  $0.59$ . При этом  $\varepsilon'_a(\text{Cs}) \approx 1.3$  eV,  $\varepsilon'_a(\text{Na}) \approx 1.2$  eV. Принимая  $\Delta\phi \sim -3$  и  $-2$  eV для цезия и натрия при  $\theta = 0.25$ , получим соответственно  $Z \approx 0.4$  и  $0.5$ . Тогда  $\varepsilon'_a(\text{Cs}) \approx 0.6$  eV,  $\varepsilon'_a(\text{Na}) \approx 0.9$  eV. Таким образом, при промежуточных покрытиях квазиуровни натрия и цезия по-прежнему лежат гораздо выше центра полосы. Следовательно, в соответствии с выражением (13) переход в бесщелевое состояние невозможен (это же легко показать и для двумерного случая). Таким образом, обретя щель в спектре вследствие косвенного обмена, системы Na/Si (001) и Cs/Si (001) сохраняют при промежуточных покрытиях полупроводниковое состояние. Очень грубо можно оценить величину щели  $\Delta$  как разность между максимумами плотности состояний  $\rho_s$ , т.е.  $R$  (см. (11)), что дает, естественно, завышенное значение  $\Delta$ . Принимая  $V = D$ , получим  $R \approx 0.6$  и  $1.0$  eV для цезия и натрия соответственно ( $\theta = 0.5$ ). Величина щели, наблюдаемой на эксперименте, равна  $0.2$  eV для Cs и  $0.6$  eV для Na [19]. Учитывая, что  $\Delta < R$ , результат следует признать удовлетворительным.

Рассмотрим теперь  $\theta \sim 0.5$ . Принимая  $\Delta\phi \sim -3$  и  $-2$  eV, найдем  $Z \approx 0.2$  для Cs и Na и соответственно  $\varepsilon'_a(\text{Cs}) \approx 0$ ,  $\varepsilon'_a(\text{Na}) \approx 0.68$  eV. Отметим, что квазиуровень цезия  $\varepsilon'_a$ , лежавший при нулевых покрытиях выше квазиуровня натрия, при больших покрытиях оказывается ниже его. Это является следствием большего значения параметра диполь-дипольного сдвига  $\xi$  для Cs, чем для Na. Поскольку квазиуровень натрия по-прежнему находится значительно выше центра  $\pi^*$ -полосы, щель в спектре Na/Si (001) сохраняется. При этом  $\Delta < R \approx 1$  eV. С другой стороны, квазиуровень цезия теперь перекрывается с центром  $\pi^*$ -полосы, т.е. удовлетворяет критерию (13). Следовательно, если в системе Cs/Si (001) при больших покрытиях возможен переход UCD  $\rightarrow$  NCD, то он будет сопровождаться переходом  $S \rightarrow M$ .

Для определения возможности перехода  $UCD \rightarrow NCD$  необходимо показать, что имеет место состояние, в котором параметр порядка  $c$ , определяющий различие зарядов адатомов в  $(\pm)$ -подрешетках, не равен нулю (можно показать, что если  $NCD$  состояние возможно, то оно выгодно [32]). Воспользовавшись выражением для плотности состояний на адатоме  $\rho_s$  при  $\theta = 1$  из [29] (с соответствующей заменой  $\varepsilon_a$  на  $\varepsilon_a^\pm$ ), получим плотности состояний адатомов в подрешетках  $\rho_a^\pm$

$$\rho_a^\pm(\omega) = [V^2/\pi D(\omega - \varepsilon_a^\pm)^2]F(\omega), \quad (15)$$

где  $F$  определяется выражением (1). При заполнении только нижних  $(\pm)$ -подзон получим (в пределе  $\gamma \rightarrow 0$ )

$$n_a^\pm = \frac{V^2}{\pi D} \frac{\varepsilon_F - \omega_2^\pm}{(\varepsilon_F - \varepsilon_a^\pm)(\omega_2^\pm - \varepsilon_a^\pm)}, \quad (16)$$

где  $\varepsilon_F$  — энергия уровня Ферми. Поскольку  $\pi^*$ -полоса первоначально не заполнена, положение уровня Ферми нужно искать самосогласованным образом, исходя из сохранения числа электронов в системе, что может быть записано в виде

$$n_s + n_a = 1, \quad n_{s,a} = (n_{s,a}^+ + n_{s,a}^-)/2, \quad (17)$$

где  $n_{s(a)}$  — среднее число заполнения поверхностной зоны (адатома) в расчете на один поверхностный атом. С другой стороны, исходя из вида плотности состояний двумерного субстрата (рис. 2), легко показать, что

$$n_s = (\varepsilon_F - \omega_2^+)/\tilde{W}_{32}^+ + (\varepsilon_F - \omega_2^-)/\tilde{W}_{32}^-. \quad (18)$$

Находя  $\varepsilon_F$  из (17), (18) и подставляя его значение в (16), получим самосогласованные уравнения для определения чисел заполнения адатомов. Параметр зарядового упорядочения  $c \neq 0$  определяется из уравнения

$$2cZ = (V^2/\pi D)[(\varepsilon_F - \omega_2^-)/(\varepsilon_F - \varepsilon_a^-)(\omega_2^- - \varepsilon_a^-) - (\varepsilon_F - \omega_2^+)/(\varepsilon_F - \varepsilon_a^+)(\omega_2^+ - \varepsilon_a^+)]. \quad (19)$$

Поскольку  $n_a = 0.77$ ,  $n_s = 0.23$ ,  $\varepsilon_a^\pm = \pm\delta$ , получим, полагая  $V = D$ ,  $\delta = 0.30$  ( $c = 0.32$ ), что соответствует выполнению неравенства (7). Следовательно, переход  $UCD \rightarrow NCD$  имеет место и ведет в двумерном случае к схлопыванию щели в  $\pi^*$ -полосе. В трехмерном случае в соответствии с (13) получаем  $\theta_c \approx 0.4$ , что хорошо согласуется с исходным предположением  $\theta \sim 0.5$ . Это означает, что при больших покрытиях в адсорбированной системе  $Cs/Si(001)$  осуществляются переходы  $UCD \rightarrow NCD$  и  $S \rightarrow M$ , что и наблюдается в эксперименте [19–21].

Сделанные (довольно грубые) оценки показывают, что в принципе переходы металл–полупроводник в системах  $Na, Cs/Si(001)$  могут быть объяснены не внутриатомным кулоновским отталкиванием  $U$  электронов на адатоме (модель Хаббарда), а косвенным и дипольным взаимодействиями атомов в адсорбированном слое. С другой стороны, довольно большое число физически ”прозрачных”, но трудноопределимых параметров, входящих в нашу модель, не позволяет однозначно утверждать, что именно данный механизм взаимодействия между адато-

мами ответствен за наблюдаемые переходы. Требуются дополнительные исследования, как экспериментальные, так и теоретические.

## Список литературы

- [1] D. Haneman. Rep. Prog. Phys. **50**, 8, 1045 (1987).
- [2] F.J. Himpsel. Surf. Sci. Rep. **12**, 1, 1 (1990).
- [3] S. Pick. Surf. Sci. Rep. **12**, 3, 99 (1990).
- [4] Theoretical Approaches to Metal–Semiconductor Interfaces / Ed. by A. Hiraki. Ohmsha Ltd., Tokio (1995).
- [5] G.P. Srivastava. Rep. Prog. Phys. **60**, 5, 561 (1997).
- [6] H. Hamamatsu, H.W. Yeom, T. Yokoyama, T. Kayama, T. Ohta. Phys. Rev. **B57**, 11 883 (1998).
- [7] K. Kobayashi, Y. Morikawa, K. Terakura, S. Blügel. Phys. Rev. **B45**, 3469 (1992).
- [8] T. Abukawa, S. Kono. Phys. Rev. **B37**, 9097 (1988).
- [9] C.Y. Kim, K.S. Shin, K.D. Lee, J.W. Chung. Surf. Sci. **324**, 8 (1995).
- [10] K.D. Lee, C.Y. Kim, J.W. Chung. Surf. Sci. **366**, L709 (1995).
- [11] Y.-J. Ko, K.J. Chang, J.-Y. Yi. Phys. Rev. **B51**, 4329 (1995).
- [12] Y.-C. Chao, L.S.O. Johansson, R.I.G. Uhrberg. Phys. Rev. **B56**, 15 446 (1997).
- [13] H. Ishida. Phys. Rev. **B38**, 8006 (1988).
- [14] H. Ishida, K. Terakura. Phys. Rev. **B40**, 11 519 (1989).
- [15] S. Ciraci, I.P. Batra. Phys. Rev. Lett. **56**, 877 (1986).
- [16] T. Kato, K. Ohtomi, M. Nakayama. Surf. Sci. **209**, 131 (1989).
- [17] I.P. Batra. Phys. Rev. **B43**, 12 322 (1991).
- [18] R.W. Gurney. Phys. Rev. **47**, 479 (1935).
- [19] K.D. Lee, J.W. Chung. Phys. Rev. **B55**, 19, 12 906 (1997).
- [20] Y.-C. Chao, L.S.O. Johansson, R.I.G. Uhrberg. Phys. Rev. **B54**, 5901 (1996).
- [21] Y.-C. Chao, L.S.O. Johansson, R.I.G. Uhrberg. Phys. Rev. **B55**, 7198 (1997).
- [22] K.D. Lee, J.W. Chung. Phys. Rev. **B57**, 4, R2053 (1997).
- [23] N.J. DiNardo, T.M. Wong, E.W. Plummer. Phys. Rev. Lett. **65**, 17, 2177 (1990).
- [24] O. Pankratov, M. Scheffler. Phys. Rev. Lett. **70**, 3, 351 (1993).
- [25] O. Pankratov, M. Scheffler. Phys. Rev. Lett. **71**, 17, 2797 (1993).
- [26] V.Yu. Aristov, L. Douillard, O. Fauchoux, P. Soukiassian. Phys. Rev. Lett. **79**, 19, 3700 (1997).
- [27] J.E. Northrup, J. Neugebauer. Phys. Rev. **B57**, 8, R4230 (1998).
- [28] O.M. Браун, В.К. Медведев. УФН **157**, 4, 631 (1989).
- [29] С.Ю. Давыдов. ФММ **47**, 3, 481 (1979).
- [30] С.Ю. Давыдов. Поверхность **8**, 17 (1991).
- [31] M. Tsukada. J. Phys. Soc. (Japan) **41**, 3, 899 (1976).
- [32] С.Ю. Давыдов. ФТТ **41**, 9, 1543 (1999).
- [33] Ф. Бехштедт, Р. Эндерлейн. Поверхность и границы раздела полупроводников. Мир, М. (1990).
- [34] P. Krüger, J. Pollmann. Phys. Rev. Lett. **74**, 7, 1155 (1995).
- [35] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991).
- [36] J.W. Gadzuk. Phys. Rev. **B1**, 5, 2110 (1970).
- [37] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. Наука, М. (1982).
- [38] С.Е. Carrol, J.W. May. Surf. Sci. **29**, 1, 60 (1972).
- [39] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1976).
- [40] M. Tikhov, G. Boishin, L. Surnev. Surf. Sci. **241**, 1, 103 (1991).
- [41] S.Y. Davydov. Appl. Surf. Sci. **140**, 1, 52 (1999).
- [42] S.Y. Davydov. Appl. Surf. Sci. **140**, 1, 58 (1999).