

Об адсорбции бария и редкоземельных металлов на кремнии

© С.Ю. Давыдов

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

E-mail: sergei.davydov@ioffe.mail.ru

(Поступила в Редакцию 8 сентября 2003 г.)

С учетом диполь-дипольного отталкивания адатомов и эффектов металлизации рассчитано изменение работы выхода поверхности (111)Si при нанесении на нее субмонослойной пленки бария. Результаты расчетов удовлетворительно согласуются с данными эксперимента. Обсуждается характер изменения параметров модели в ряду Ba–Sm–Eu–Yb. Сделаны оценки вероятности туннелирования электрона с квазиуровня адатома в зону проводимости подложки и энергетического барьера для межатомных переходов электронов в адслое.

1. Субмонослойные пленки щелочных (AM) и щелочноземельных (АЕМ) атомов давно используются в эмиссионной электронике для понижения работы выхода тугоплавких термокатодов, так что взаимодействие AM и АЕМ с металлическими подложками изучено достаточно хорошо [1,2]. В меньшей степени исследованы пленки AM на полупроводниковых подложках, так как при этом в адсорбционной системе имеют место структурные перестройки и электронные переходы металл-полупроводник (см., например, [3] и ссылки, приведенные там). Что же касается пленок АЕМ на полупроводниках, то их исследование только начинается.

В работе [4] методом сканирующей туннельной микроскопии исследовалось влияние пленки атомов бария, нанесенной на поверхность Si(111) — (7×7) , на изменение работы выхода $\Delta\phi(\Theta)$ адсорбционной системы, где степень покрытия $\Theta = N/N_{ML}$ (N — концентрация адатомов, N_{ML} — концентрация адатомов в монослое). Было установлено, что с ростом Θ работа выхода системы понижается и происходит перестройка поверхности (111) кремния от структуры (7×7) к $(3 \times 1) \rightarrow (5 \times 1) \rightarrow (2 \times 8)$. В настоящей работе в рамках модели, развитой для описания адсорбции редкоземельных металлов (REM) на полупроводниках [5], представлены результаты расчета $\Delta\phi(\Theta)$ в системе Ba/Si(111)– (7×7) .

2. Для описания адсорбции AM на полупроводниковых подложках в работах [6,7] была предложена модель, основанная на использовании гамильтониана Андерсона–Ньюнса [2]. В этой модели учитывались диполь-дипольное отталкивание адатомов и эффекты металлизации, связанные с электронным обменом атомов в адсорбированном слое. Модель игнорировала конкретную структуру адслоя, что позволило довольно просто (и успешно) описать зависимость $\Delta\phi(\Theta)$ для адсорбции AM на кремнии [6] и рутиле [7]. В [5] данная модель была обобщена на адсорбцию REM на Si(111). В рамках гамильтониана Андерсона–Ньюнса различие между адсорбцией AM и REM состоит в том, что в первом случае адсорбируемый атом содержит на внешней s -оболочке один электрон, во втором —

два. Поскольку $6s$ -оболочка бария также содержит два электрона, естественно использовать здесь результаты работы [5].

В соответствии с [5], заряд адатома Z имеет вид

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

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

Здесь ξ — константа диполь-дипольного отталкивания адатомов; e — заряд позитрона; 2λ — длина адсорбционной связи, равная толщине двойного электрического слоя; $A = 10$ — безразмерный коэффициент, слабо зависящий от геометрии решетки адатомов; $\Omega = (I - \phi + \Delta)$ — положение квазиуровня адатома относительно уровня Ферми подложки; I — энергия ионизации s -оболочки; ϕ — работа выхода подложки; $\Delta = e^2/4\lambda$ — кулоновский сдвиг уровня адатома, вызванный взаимодействием его электрона с электронами подложки; Γ_0 — полуширина квазиуровня изолированного адатома; γ — безразмерный параметр, учитывающий уширение квазиуровня адатома в двумерную зону, т.е. эффекты металлизации.

Изменение работы выхода $\Delta\phi(\Theta)$ вследствие адсорбции дается выражением

$$\Delta\phi(\Theta) = -\Phi\Theta Z(\Theta),$$

$$\Phi = 4\pi e^2 N_{ML} \lambda. \quad (2)$$

3. Для дальнейших расчетов необходимо определить параметры модели. Значение N_{ML} определим, исходя из расстояния между ближайшими соседями в объемных образцах бария $d = 4.35 \text{ \AA}$ [8]. Как и в [5], положим $\lambda = 0.7r_a$, где $r_a = 2.24 \text{ \AA}$ — атомный радиус бария [9]. Работу выхода кремния ϕ , как и в [4], принимаем равной 4.8 eV, энергия ионизации бария $I = 5.21 \text{ eV}$. Для нахождения Γ_0 и γ используем схему, предложенную в работах [6,7] и основанную на подгонке к эксперименту значений $(d\Delta\phi/d\Theta)_{\Theta \rightarrow 0}$ и $\Delta\phi_{ML} \equiv \Delta\phi(\Theta = 1)$. Отметим, что за работу выхода, соответствующую монослойному

Таблица 1. Параметры модели

Пленка	Ω , eV	Γ_0 , eV	Φ , eV	ξ , eV	γ	N_{ML} , 10^{14} atoms/cm ²	λ , Å	Z_0	Z_{ML}
Ba	1.88	1.88	15.1	8.7	0.575	5.3	1.6	0.50	0.14
Sm	1.725	2.55	17.6	10.0	1.87	7.5	1.3	0.38	0.08
Eu	1.50	1.87	15.5	8.6	0.45	6.0	1.4	0.43	0.12
Yb	1.12	1.37	15.3	8.1	0.10	6.5	1.3	0.44	0.11

покрытию, принималось значение, отвечающее интенсивности Оже-сигнала, равной единице (рис. 2 работы [4]). Найденные для Ba параметры модели представлены в табл. 1, где для сравнения приведены также параметры для REM.

Результаты расчета $\Delta\phi(\Theta)$ в сопоставлении с экспериментальными данными представлены на рисунке. Согласие результатов расчета с данными эксперимента вполне удовлетворительно. Отметим, что на рисунке приведены не все экспериментальные точки. Дело в том, что в [4] значения $\Delta\phi$ в области покрытий $\Theta \approx 0.15$ имеют большой разброс: $\Delta\phi$ меняется от 0.2 до 0.8 eV (рис. 2 работы [4]). На рисунке приведено значение $\Delta\phi(0.15) = 0.8$ eV, наиболее близкое к расчетному. (Отметим, что и при более высоких покрытиях значительный разброс экспериментальных точек также имеет место).

Достигнутое согласие результатов расчета с данными эксперимента позволяет трактовать изменение работы выхода отнюдь не так, как это делают авторы работы [4], которые полагают, что понижение работы выхода является следствием перестройки поверхности кремния, вызванной адсорбцией бария. В рамках нашей модели, игнорирующей реконструкцию и подложки, и адсорбционного слоя, зависимость $\Delta\phi(\Theta)$ объясняется

деполяризацией адатомов за счет диполь-дипольного и обменного взаимодействий, т.е. теми же эффектами, что и при адсорбции на металлах [2]. Последнее не вызывает удивления. Поскольку сродство к электрону для кремния составляет $\chi = 3.99$ eV и ширина запрещенной зоны равна $E_g = 1.11$ eV [10], ясно, что квазиуровень адатома, обладающий при нулевых покрытиях энергией $\Omega = 1.88$ eV, перекрывается с зоной проводимости кремния, т.е. имеет место типично „металлическая“ ситуация.¹ При монослойном покрытии, когда $\Omega_{ML} = \Omega - \xi Z_{ML} = 0.66$ eV, для кремниевой подложки, обладающей собственной или электронной проводимостью (в [4] используется *n*-Si), картина не меняется. Таким образом, с нашей точки зрения, структурные перестройки поверхности кремния не являются *первопричиной* понижения работы выхода: и уменьшение ϕ , и реконструкция поверхности кремния определяются изменением электронной структуры адсорбированного слоя (см., например, [11] и ссылки там).

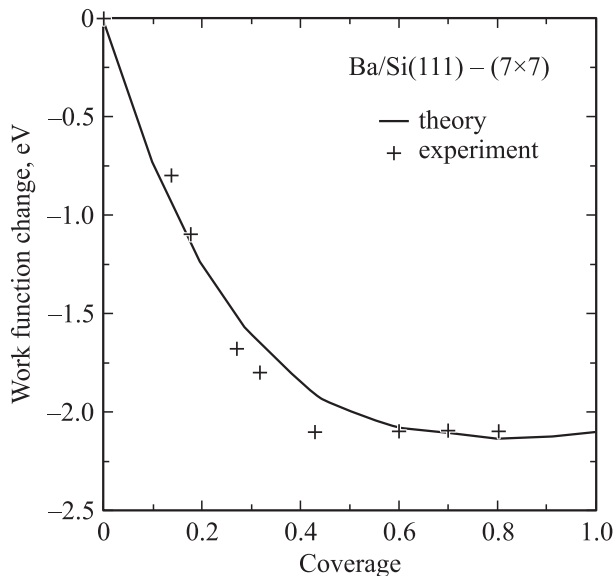
4. Исследуем изменение подгоночных параметров модели Γ_0 и γ в ряду адсорбатов Ba–Sm–Eu–Yb (табл. 1). Рассмотрение подобного ряда уместно по двум причинам. Во-первых, все эти атомы имеют заполненную внешнюю *bs*-оболочку, и, во-вторых, атом бария является „модельным“ для расчета энергии когезии REM [12] и энергии адсорбции REM на *d*-металлах [13].

В модели Андерсона–Ньюнса полуширина квазиуровня $\Gamma_0 = \pi\rho_s V^2$, где ρ_s — плотность состояний подложки (в нашем случае плотность состояний зоны проводимости), которую для простоты полагают константой, V — матричный элемент взаимодействия адатом–подложка, представляющий собой двухцентровый интеграл туннелирования между состояниями адатома $|a\rangle$ и субстрата $|s\rangle$ [14]. Согласно [15], квадрат матричного элемента V может быть представлен в виде

$$V^2 \sim \rho_s^{-1} \rho_a^{-1} D_s, \quad (3)$$

где $\rho_{s(a)}$ — плотность состояний подложки (адатома), D_s — вероятность туннелирования электрона сквозь энергетический барьер, разделяющий адатом и подложку. Вероятность электрону, обладающему энергией $E = \chi - I + \Delta$ (отсчет энергии ведется от дна зоны проводимости), пройти сквозь барьер высотой χ и ши-

¹ „Металлическая“ ситуация в данном случае отвечает возможности непосредственного туннелирования электрона с квазиуровня адатома на свободные состояния подложки.



Зависимость изменения работы выхода от степени покрытия поверхности (111) кремния атомами бария.

Таблица 2. Вероятность туннелирования D_s электрона адатома в подложку

Параметр	Ba	Sm	Eu	Yb
D_s	0.13	0.22	0.145	0.09
$D_s/\rho_a, \text{eV}$	1.52	2.57	1.40	0.65
U_a, eV	3.78	1.69	4.33	6.41

Примечание. Отношение D_s/ρ_a пропорционально полуширине квазиуровня изолированного адатома Γ_0 , высота барьера U_a для туннелирования электрона с квазиуровня адатома в адслои.

риной b равна [16]

$$D_s = \frac{4k_1^2 k_2^2}{(k_1^2 + k_2^2)^2 \text{sh}^2(\kappa_2 b) + 4k_1^2 k_2^2}, \quad (4)$$

где $\hbar k_1 = \sqrt{2mE}$, $\hbar k_2 = \sqrt{2m(\chi - E)}$.

Ширину барьера b положим равной полусумме атомных радиусов кремния и адсорбированного атома. Поскольку $\Gamma_0 = \pi\rho_s V^2$, то в соответствии с выражением (3)

$$\Gamma_0 \sim D_s/\rho_a, \quad (5)$$

где плотность состояний на адатоме $\rho_a = \Gamma_0/\pi(\Omega^2 + \Gamma_0^2)$. Результаты расчета вероятности туннелирования D_s и отношения D_s/ρ_a представлены в табл. 2, откуда следует, что величина отношения D_s/ρ_a очень хорошо согласуется со значением Γ_0 для Ba, Sm и Eu, тогда как для Yb согласие хуже.

Перейдем к анализу параметра γ . Как показано в [17], если учитывать только прямой обмен электронами между соседними адатомами, то γ имеет вид

$$\gamma = T^2/(\Omega^2 + \Gamma_0^2), \quad T^2 \equiv z_{n.n.} t_{\text{ML}}^2, \quad (6)$$

где $z_{n.n.}$ — число ближайших соседей в монослое, t_{ML} — интеграл перехода электрона между соседними адатомами в монослое. Выражение (6) можно переписать как

$$\gamma = \Gamma_a/\Gamma_0, \quad \Gamma_a = \pi\rho_a T^2. \quad (7)$$

Здесь мы ввели полуширину квазиуровня адатома Γ_a , связанную с возможностью туннелирования электронов в адслои. Таким образом, можно положить

$$\gamma = D_a/D_s, \quad (8)$$

где D_a — вероятность электрона туннелировать в адслои, преодолевая барьер высотой U_a и шириной $d/2$. Следовательно, параметр γ определяет отношение вероятности туннелирования электрона адатома в адслои к вероятности его туннелирования в подложку.

Вероятность D_a вычисляется по формуле (4) с заменой электронного сродства χ на U_a и a на $d/2$. Приравняв D_a к произведению γD_s , полученному по данным табл. 1 и 2, найдем значения U_a , представленные в табл. 2. Величины U_a для Ba, Sm и Eu представляются вполне разумными, тогда как барьер для иттербия явно

сильно завышен, что является следствием крайней малости соответствующего параметра $\gamma = 0.1$. (В связи с этим необходимо отметить, что величина подгоночного параметра γ , определяемая из соотношения (6) работы [6] или (4) из [7], крайне чувствительна к вариации заряда адатома в монослое Z_{ML} при малой величине последнего. Так, например, уменьшение Z_{ML} для Yb на одну сотую приводит к увеличению параметра γ вдвое²).

Итак, в настоящей работе показано, во-первых, что модель, предложенная изначально для описания адсорбции атомов щелочных металлов на полупроводниках, имеет более широкую область применения. Во-вторых, продемонстрировано, что подгоночные параметры предлагаемой модели вполне разумны. Отсюда следует, что определяющим фактором структурных переходов в подложке, отмеченных в работе [4], являются эффекты деполаризации адатомов, нарастающие с ростом их концентрации.

Список литературы

- [1] Л.А. Большов, А.П. Напартович, А.Г. Наумовец, А.Г. Федорус. УФН **122**, 1, 125 (1977).
- [2] О.М. Браун, В.К. Медведев. УФН **157**, 4, 631 (1989).
- [3] С.Ю. Давыдов. ФТГ **42**, 6, 1129 (2000).
- [4] M. Komani, M. Sasaki, R. Ozawa, S. Yamamoto. Appl. Surf. Sci. **146**, 1, 158 (1999).
- [5] С.Ю. Давыдов, А.В. Павлык. ФТГ **45**, 7, 1325 (2003).
- [6] С.Ю. Давыдов, А.В. Павлык. ФТП **35**, 7, 796 (2001).
- [7] С.Ю. Давыдов, И.В. Носков. Письма в ЖТФ **27**, 20, 1 (2001).
- [8] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 792 с.
- [9] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [10] Ф. Бехштедт, Р. Эндерлайн. Поверхности и границы раздела полупроводников. Мир, М. (1990). 488 с.
- [11] С.Ю. Давыдов. ФТГ **21**, 8, 2283 (1979).
- [12] J.M. Wills, W.A. Harrison. Phys. Rev. B **29**, 10, 5486 (1984).
- [13] S.Yu. Davydov, S.K. Tikhonov. Surf. Sci. **371**, 1–3, 157 (1997).
- [14] Ч. Киттель. Квантовая теория твердых тел. Наука, М. (1967). 492 с. Гл. 18.
- [15] Дж. Шриффер. Теория сверхпроводимости. Наука, М. (1970). 312 с. Гл. 3.
- [16] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика. Наука, М. (1974). 752 с.
- [17] S.Yu. Davydov. Surf. Sci. **411**, 1–3, L878 (1998).

² При столь малой вариации параметра γ функция $\Delta\phi(\Theta)$ практически не меняется.