

01;05;11

Адсорбция щелочных металлов на поверхности (100) кремния: расчет заряда адатомов и работы выхода

© С.Ю. Давыдов,¹ А.В. Павлык²¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ),
197376 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: apavlyk@rol.ru

(Поступило в Редакцию 30 января 2004 г.)

В рамках модели, учитывающей диполь-дипольное отталкивание адатомов и металлизацию адсорбированного слоя, проведен расчет заряда адатомов и изменения работы выхода $\Delta\phi$ при нанесении на поверхности (100) кремния субмонослойных пленок щелочных металлов. Достигнуто хорошее согласие с данными эксперимента. Проанализировано изменение параметров модели в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$.

1. Основными макроскопическими характеристиками адсорбционной системы являются работа выхода ϕ и энергия десорбции E_d [1,2]. Наибольший интерес представляет исследование зависимости этих характеристик от степени покрытия $\Theta = N_a/N_{ML}$ (N_a — концентрация адатомов, N_{ML} — концентрация адатомов в монослое) поверхности адатомами, что позволяет с помощью соответствующей теории установить характер взаимодействия атомов в адсорбированном слое [3,4].

В настоящее время интенсивно изучаются субмонослойные металлические пленки на полупроводниковых подложках. При этом модельной системой является $\text{AM}/\text{Si}(100)$, где AM — щелочной металл (alkali metal), что понятно, так как AM является простейшим металлическим атомом, содержащим во внешней оболочке лишь один электрон, и поверхность (100) кремния изучена наиболее тщательно [5–7]. Многочисленные исследования показали, что в системе $\text{AM}/\text{Si}(100)$ при изменении покрытия от нулевого до монослойного происходит целый ряд структурных переходов, которые к тому же сопровождаются переходами металл–полупроводник (см. [8] и ссылки, приведенные там). Ясно поэтому, что детальное теоретическое описание такой системы — задача чрезвычайно сложная.

Однако изменение работы выхода $\Delta\phi(\Theta)$ является плавной функцией покрытия Θ и не испытывает, как правило, сколь-либо заметных изломов или скачков. Более того, характер изменения работы выхода при адсорбции металлов на полупроводниках тот же самый, что и при адсорбции металлов на металлах: резкий спад при малых покрытиях, замедляющийся с увеличением Θ и иногда даже сопровождающийся увеличением ϕ при высоких покрытиях, близких к монослойному. Следовательно, теоретические модели, разработанные ранее для адсорбции металлов на металлах могут быть в принципе использованы и для систем металл/металл, несмотря на резкое различие электронной структуры субстратов. Первая попытка подобного рода была предпринята нами в работе [9], где общепринятая для адсорб-

ции на металлических подложках модель Андерсона–Ньюнса [10] была переформулирована для адсорбции на полупроводниках. Пленка адатомов при этом считалась бесструктурной и учитывалось только увеличение ее плотности с ростом Θ . Такое упрощение реально наблюдаемой картины (т.е. игнорирование структурных переходов в пленке) возможно по той причине, что основным каналом взаимодействия адатомов является диполь-дипольное отталкивание [11], зависящее в первую очередь от расстояния до ближайших соседей, но не от деталей геометрии адсорбированного слоя (см. [12] и ссылки, приведенные там). Так как помимо диполь-дипольного взаимодействия между адатомами в пленке существуют прямой и косвенный обмен электронами [11], в модели [9] было учтено уширение квазиуровня адатома Γ

$$\Gamma(\Theta) = \Gamma_0(1 + \gamma\Theta), \quad (1)$$

где Γ_0 — полуширина квазиуровня при нулевом покрытии, γ — безразмерный коэффициент.

Необходимо подчеркнуть, что в отличие от адсорбции на металлическом субстрате, где Γ_0 описывает вероятность туннелирования электрона с изолированного адатома в зону проводимости подложки (или обратно), здесь Γ_0 отвечает всем процессам, включая оже-переходы. При этом плотность состояний на излированном адатоме по-прежнему равна

$$\rho_0 = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_0}{(\omega - \Omega)^2 + \Gamma_0^2}, \quad (2)$$

где ω — энергетическая переменная, Ω — энергия квазиуровня адатома относительно уровня Ферми подложки.

В настоящей работе в рамках модели [9] мы рассчитаем изменения заряда и работы выхода в системах Li , Na , K , Rb , $\text{Cs}/\text{Si}(100)$ и обсудим результаты расчета.

2. Приведем расчетные формулы модели [9]. Заряд адатома $Z = 1 - n$ (n — число заполнения s -орбитали)

может быть определен из самосогласованного уравнения

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

$$\xi = 2e^2 \lambda^2 N_{ML}^{3/2} A, \quad \Omega = \phi - I + \Delta,$$

$$\Delta = e^2 / 4\lambda. \quad (3)$$

Здесь I — потенциал ионизации; Δ — кулоновский сдвиг за счет взаимодействия электрона адатома с электронами подложки, при вычислении которого пренебрегаем диэлектрической поправкой $(\epsilon_0 - 1)/(\epsilon_0 + 1)$, где ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость; ξ — константа диполь-дипольного отталкивания адатомов; 2λ — плечо поверхностного диполя, образованного адсорбированным атомом и его изображением в подложке; $A \approx 10$ — безразмерный коэффициент, слабо зависящий от геометрии адслоя и аналогичный постоянной Маделунга для объемного кристалла. Изменение работы выхода $\Delta\phi$ определяется следующим образом:

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

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

Схема выбора параметров модели описана в [9] и состоит в следующем. Принимаем для всех случаев монослойную концентрацию адатомов равной $1 ML = 6.78 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (это плотность атомов кремния на нереконструированной поверхности (100)) и положим работу выхода ϕ чистой поверхности равной 4.9 eV [13] (по непонятным для нас причинам экспериментаторы практически никогда не приводят в статьях значение работы выхода чистой поверхности). Величину λ полагаем равной полусумме ионного r_i и атомного r_a радиусов (их значения берутся из [13], так же как и значения потенциалов ионизации I), так как с ростом Θ имеет место деполяризация адатома, вследствие чего радиус оболочки адатома должен увеличиваться [4]. Величину заряда $Z_0 \equiv Z(\Theta \rightarrow 0)$ определяем из подгонки теоретического значения $(d\phi/d\Theta)_{\Theta \rightarrow 0}$ к экспериментально наблюдаемому наклону $\Delta\phi(\Theta)$ в пределе нулевых покрытий. Отсюда находим

$$\Gamma_0 = \frac{\Omega}{\operatorname{tg}(\frac{\pi}{2} Z_0)}. \quad (5)$$

Затем, используя из эксперимента значение $\Delta\phi_{ML} \equiv \Delta\phi(\Theta = 1)$ или (см. ниже) $\Delta\phi_{ML}^* \equiv \Delta\phi(\Theta = \Theta^*)$, определяем параметр γ . В последнее время среди экспериментаторов стало привычным приводить данные по изменению работы выхода как функции от времени экспозиции (времени осаждения адатомов на поверхность подложки) τ , даже не пытаясь при этом приписывать измеренному значению $\Delta\phi$ конкретное значение Θ . С точки зрения теории это создает определенные трудности, так как требует от теоретика принять некоторое значение τ в качестве τ_{ML} , соответствующего монослойному покрытию.

3. Результаты расчетов $\Delta\phi(\Theta)$ в сопоставлении с экспериментальными данными представлены на рис. 1–5, а $Z(\Theta)$ — на рис. 6. Значения рассчитанных и определенных из подгонки к эксперименту параметров приведены в таблице.

Перейдем к обсуждению полученных результатов.

Литий. Работа выхода системы Li/Si(100) в интервале субмонослойных покрытий измерялась в работе [14] (см. также [15], где исследовалась область малых Θ). В расчете мы полагали $\tau_{ML} = 10 \text{ min}$. Согласие с экспериментом следует признать вполне удовлетворительным. Скачки $\Delta\phi$ при $\Theta \approx 0.3$ и 0.45 связаны соответственно со структурными переходами $(2 \times 2) \rightarrow (2 \times 1)$ и с $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$. Естественно, что наша бесструктурная модель не могла отразить эти особенности зависимости $\Delta\phi(\Theta)$.

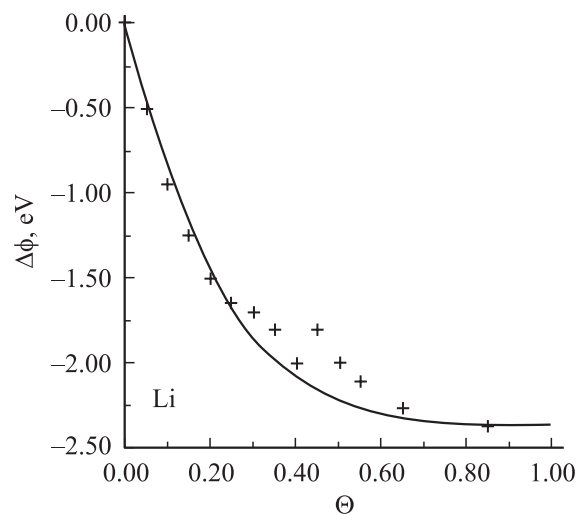


Рис. 1. Зависимость изменения работы выхода $\Delta\phi$ от степени покрытия Θ поверхности (100) кремния адатомами лития. Сплошная кривая — теория, + — эксперимент [14].

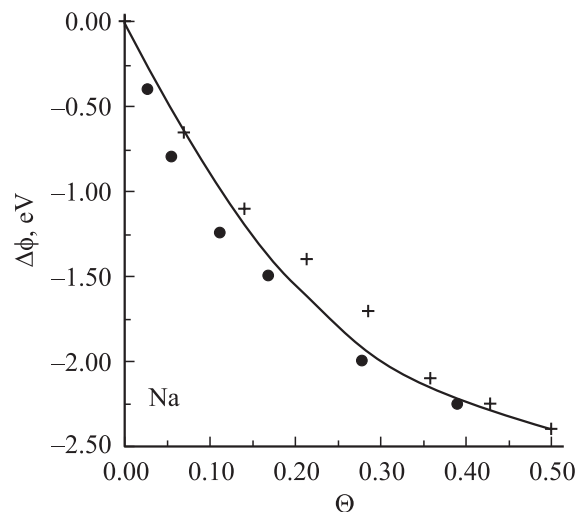


Рис. 2. То же, что на рис. 1, но для адатомов натрия. Сплошная кривая — теория; эксперимент: + — [18], • — [19].

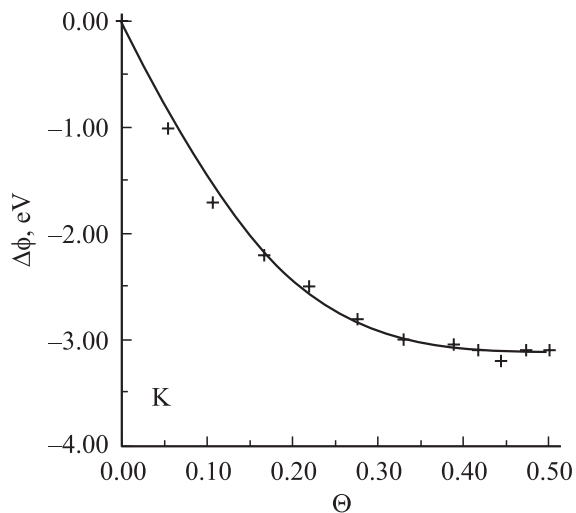


Рис. 3. То же, что на рис. 1, но для адатомов калия. Сплошная кривая — теория, + — эксперимент [19].

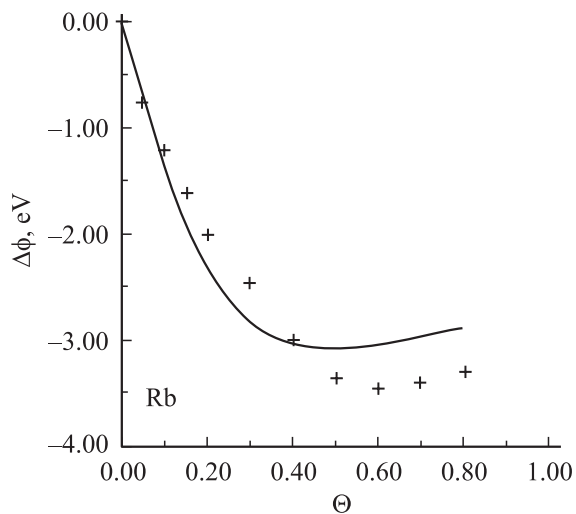


Рис. 4. То же, что на рис. 1, но для адатомов рубидия. Сплошная кривая — теория, + — эксперимент [22].

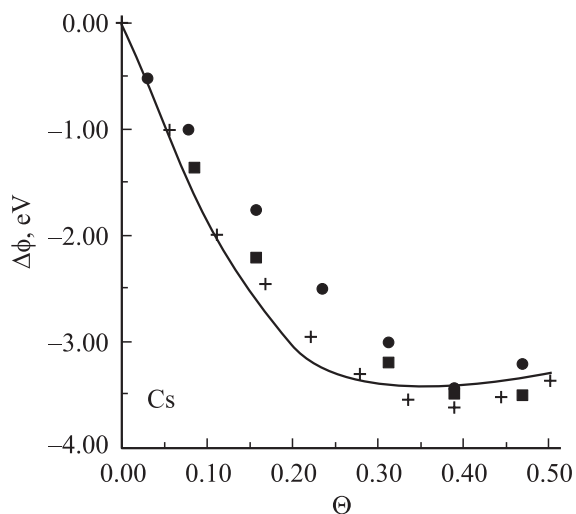


Рис. 5. То же, что на рис. 1, но для адатомов цезия. Сплошная кривая — теория, эксперимент: + — [19], • — [23], ■ — [24].

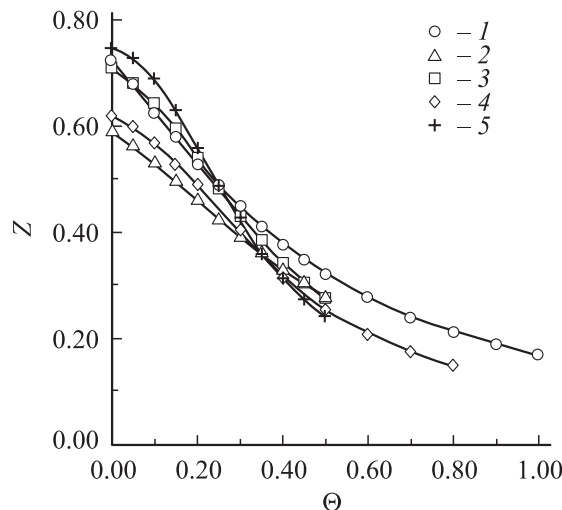


Рис. 6. Зависимость изменения заряда адатомов Z от степени покрытия Θ поверхности (100) кремния атомами лития (1), натрия (2), калия (3), рубидия (4) и цезия (5).

Натрий. Результаты измерения $\Delta\Phi(\Theta)$ приведены в [16–19] также в функции от значения τ , а не от Θ . Мы устанавливали соответствие $\tau \leftrightarrow \Theta$, исходя из работы [16], где характерному спаду работы выхода сопоставлена степень покрытия $\Theta = 0.5$. Подгонка проводилась по данным работы [18], где значению $\Theta = 0.5$ приписывалось время экспозиции $\tau_{0.5} = 7 \text{ min}$. Результаты представлены на рис. 2. Согласие расчетных данных с экспериментальными вполне удовлетворительно.

Калий. Адсорбция калия на Si(100) исследовалась в [19]. Так как в этой же статье приведены данные по адсорбции Na (и Cs), то, вновь сопоставляя спад работы выхода в системе Na/Si(100) покрытие $\Theta = 0.5$ [16], найдем, что половинному заполнению поверхности калием соответствует принятая в [19] относительная степень покрытия $\theta^* = 0.9$. Рис. 3 демонстрирует отличное согласие теории с экспериментом. Отметим, что практически та же зависимость $\Delta\phi(\Theta)$ наблюдается и при адсорбции на поверхности (111) кремния [20,21].

Рубидий. На рис. 4 представлены результаты расчета $\Delta\phi(\Theta)$ в сопоставлении с данными эксперимента [22], где $\tau_{ML} = 10 \text{ min}$. Здесь расхождение расчета и эксперимента при больших покрытиях довольно значительное. Можно было бы, изменив сценарий подгонки параметров, добиться лучшего согласия. Мы, однако, этого не делали, полагая, что для окончательных выводов нужны дополнительные экспериментальные данные.

Цезий. Адсорбция Cs на полупроводниковых подложках изучена наиболее тщательно в связи с проблемой отрицательного электронного сродства. Подгонка параметров проводилась по работе [19], вновь в предположении, что $\theta^* = 0.9$ соответствует $\Theta = 0.5$. Результаты расчетов в сопоставлении с данными экспериментов [19,23,24] представлены на рис. 5. И здесь мы полагаем, что добились хорошего согласия с опытом.

Параметры модели

Параметры	Li	Na	K	Rb	Cs
λ	1.125	1.39	1.845	1.985	2.24
Ω	2.71	2.30	2.51	2.53	2.62
Γ_0	1.25	1.73	1.24	0.96	1.10
ξ	6.44	9.82	17.31	20.03	25.51
Φ	13.80	17.05	22.64	24.36	27.16
γ	3.72	1.26	0.93	0	0.08
Z_0	0.72	0.59	0.71	0.62	0.75
$Z_{0.5}$	0.32	0.28	0.27	0.26	0.24
Z_{ML}	0.17	—	—	0.13	—

Примечание. λ — в Å, Ω_0 , Δ , ξ , Φ , Γ_0 — в eV.

На рис. 6 представлены значения заряда адатомов $Z(\Theta)$. Это весьма важный параметр, определяющий изгиб полупроводниковых зон и тем самым высоту формирующегося барьера Шоттки на контакте металл-полупроводник [25].

4. Перейдем к обсуждению параметров модели и рассмотрим их изменения в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$. В соответствии с увеличением длины адсорбционной связи λ в этом ряду при переходе от лития к цезию линейно возрастает Φ , т.е. изменение работы выхода при $\Theta = Z = 1$, и квадратично константа диполь-дипольного взаимодействия ξ . Положение квазиуровня адатома Ω меняется незначительно (здесь и далее некоторое исключение представляет Na), несмотря на то, что энергия ионизации I в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$ убывает от значения 5.39 eV для лития до 3.89 eV для цезия (см. (3)). Объясняется это тем обстоятельством, что при этом убывает кулоновский сдвиг квазиуровня Δ вследствие увеличения λ . Таким образом, две тенденции компенсируют друг друга. Заряд изолированного адатома Z_0 также меняется незначительно, вследствие чего и полуширина квазиуровня Γ_0 , определяемая соотношением (5), остается приблизительно постоянной (вновь за исключением Na). И наконец, параметр зонного уширения γ резко убывает при переходе от лития к цезию, причем значение γ для Li представляется завышенным (отметим, что в случае Rb мы вынуждены были положить $\gamma = 0$, так как наша схема определения параметров приводила к значению $\gamma < 0$; к сожалению, кроме работы [22], других экспериментальных данных по рубидию мы не нашли).

Как показано в работах [26,27], зонное уширение квазиуровня можно описать параметром

$$\eta = \frac{T_{ML}^2 \Gamma_0 \Omega}{(\Omega^2 + \Gamma_0^2)^2}, \quad (6)$$

где T_{ML} — эффективный интеграл перехода электрона между соседними адатомами в монослое.

Так как Ω и Γ_0 в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$ меняются слабо, можно предположить, что T_{ML} убывает при переходе от лития к цезию. Если бы расстояния между адатомами щелочных металлов в монослое на поверхности (100) кремния были бы равны расстояниям d между бли-

жайшими соседями в массивных кристаллах ($d = 3.02, 3.66, 4.53, 4.84, 5.24$ Å [28] для Li, Na, K, Rb, Cs соответственно), то, предполагая, что $T_{ML} \sim d^{-2}$ [29], получим для $(d/d_{\text{Cs}})^{-4}$ следующие результаты для ряда $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$: 9:4.2:1.8:1.4:1. По данным таблицы для $(\gamma/\gamma_{\text{Cs}})$, имеем: 46.5:15.8:11.6:0:1. За исключением случая адсорбции Rb, ряды сходны. Здесь необходимо подчеркнуть, что параметр γ описывает как прямое туннелирование электронов между соседними адатомами, так и их косвенный обмен через подложку, тогда как интеграл T_{ML} отвечает только прямому обмену [30]. Поэтому приведенные оценки T_{ML} достаточно грубы.

Таким образом, в рамках простой модели удалось адекватно описать адсорбцию АМ на поверхности (100) кремния, используя при этом всего два подгоночных параметра (Z_0 и Z_{ML}), определяемых из эксперимента. То обстоятельство, что при промежуточных покрытиях $0 < \Theta < 1$ наши результаты соответствуют экспериментальным данным, свидетельствует о работоспособности предложенной модели.

Список литературы

- [1] Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969. 432 с.
- [2] Большой Л.А., Нанартович А.П., Наумовец А.Г., Федорус А.Г. // УФН. 1977. Т. 122. Вып. 1. С. 125–158.
- [3] Браун О.М. // УФЖ. 1978. Т. 23. Вып. 8. С. 1234–1255.
- [4] Браун О.М., Медведев В.К. // УФН. 1989. Т. 157. Вып. 4. С. 631–666.
- [5] *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption* / Ed. H.P. Bonsel, A.M. Bradshaw, G. Ertl. Amsterdam: Elsevier, 1989.
- [6] Pick S. // Surf. Sci. Rep. 1990. Vol. 12. N 3. P. 99–131.
- [7] Srivastava G.P. // Rep. Prog. Phys. 1997. Vol. 60. N 5. P. 561–613.
- [8] Давыдов С.Ю. // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 6. С. 1129–1133.
- [9] Давыдов С.Ю., Павлык А.В. // ФТП. 2001. Т. 35. Вып. 7. С. 831–834.
- [10] Newns D.M. // Phys. Rev. 1969. Vol. 178. N 3. P. 1123–1135.
- [11] Браун О.М., Медведев В.К. // УФН. 1989. Т. 157. Вып. 4. С. 631–666.
- [12] Muscat J.P., Newns D.M. // J. Phys. C. 1974. Vol. 7. N 15. P. 2630–2644.
- [13] *Физические величины. Справочник* / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [14] Kim C.Y., Shin K.S., Lee K.D., Chung J.W. // Surf. Sci. 1995. Vol. 324. N 1. P. 8–16.
- [15] Klein H., Eckhardt M., Fick D. // Surf. Sci. 1995. Vol. 329. N 1. P. 71–76.
- [16] Tikhov M., Boishin G., Surnev L. // Surf. Sci. 1991. Vol. 241. N 1. P. 103–110.
- [17] Johanson L.S.O., Reil B. // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 47. N 3. P. 1401–1406.
- [18] Chao Y.-C., Johanson L.S.O., Uhrberg R.I.G. // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 55. N 11. P. 7198–7205.
- [19] Kan T., Misukawa K., Ueyama T., Takada M., Yasue T., Koshikawa T. // Surf. Sci. 2000. Vol. 460. N 2. P. 214–222.

- [20] *Sakamoto K., Okuda T., Nashimoto H., Daimon H., Suga S.* // Phys. Rev. B. Vol. 50. N 3. P. 1725–1732.
- [21] *Gorelik D., Aloni S., Eitle J., Meyler D., Haase G.* // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 108.
- [22] *Johansson L.S.O., Duteneyer T., Duda L., Reihl B.* // Phys. Rev. B. 1998. N 8. P. 5001–5006.
- [23] *Ortega J.E., Oellig E.M., Ferron J., Miranda R.* // Phys. Rev. B. Vol. 36. N 11. P. 6213–6216.
- [24] *Chao Y.-C., Johansson L.S.O., Uhrberg R.I.G.* // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 54. N 8. P. 5901–5907.
- [25] *Mönch W.* // Rep. Prog. Phys. 1990. Vol. 53. N 3. P. 221–278.
- [26] *Davydov S.Y.* // Surf. Sci. 1998. Vol. 407. N 1–3. P. L652–656.
- [27] *Davydov S.Y.* // Surf. Sci. 1998. Vol. 411. N 1–3. P. L878–881.
- [28] *Куттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 702 с.
- [29] *Харрисон У.* Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир, 1983. Т. 1. 381 с.
- [30] *Давыдов С.Ю.* // ФТТ. 1978. Т. 20. Вып. 6. С. 1752–1757.