

Простые модели адсорбции водорода на германии

© С.Ю. Давыдов

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

(Поступило в Редакцию 22 марта 2004 г.)

В рамках простых моделей с учетом диполь-дипольного взаимодействия адатомов водорода рассчитана зависимость изменения работы выхода $\Delta\phi$ от степени покрытия Θ поверхностей (100) и (111) германия. Показано, что в случае Ge(111) для объяснения экспериментально наблюдаемой зависимости $\Delta\phi(\Theta)$ необходим учет увеличения длины адсорбционной связи с ростом Θ . Рассчитан также заряд адатомов в функции от Θ и оценено изменение поверхностной проводимости подложки.

Несмотря на то что современная теория адсорбции началась с рассмотрения модельной задачи об адсорбции водорода на металле [1], в дальнейшем основные усилия были сосредоточены на системах металл/металл и металл/полупроводник [2–4], тогда как адсорбции газов уделялось гораздо меньше внимания. Подобную ситуацию легко понять, если вспомнить, что эмиссионная электроника начиналась с проблемы максимально возможного понижения работы выхода системы одновременно с возможностью нагреть эту систему до высоких температур. Для этой цели как раз и годились металлические (или оксидно-металлические) покрытия, понижающие работу выхода ϕ на 1–3 eV. Адсорбция газов, с другой стороны, изменяет ϕ лишь на десятые доли eV, что, однако, в случае полупроводниковой подложки может заметно сказаться на ее поверхностной проводимости. Именно на этом эффекте основана работа полупроводниковых газовых сенсоров резистивного типа [5].

В настоящей работе предлагаются простые модели адсорбции атомарного водорода на поверхностях (100) и (111) германия, экспериментально исследованной в работе [6]. Измерения [6] показали, что в системе H/Ge(100) имеет место увеличение работы выхода, причем зависимость изменения работы выхода $\Delta\phi(\Theta)$, где степень покрытия $\Theta = N/N_{ML}$ ($N(N_{ML})$, концентрация частиц в слое (монослое)) имеет максимум при $\Theta \approx 0.1$. В системе H/Ge(111) при покрытиях $\Theta \leq 0.15$ величина $\Delta\phi(\Theta)$ отрицательна, причем имеет место минимум при $\Theta \approx 0.05$; при $\Theta > 0.15$ значение $\Delta\phi(\Theta) > 0$. В соответствии с общепринятыми представлениями [2,3] при адсорбции водорода на поверхности (100) электрон с подложки переходит на адатом, тогда как в случае поверхности (111) при малых покрытиях ($\Theta \leq 0.15$) адсорбированный водород отдает электроны подложке, а при $\Theta > 0.15$ забирает. Изменение знака заряда адатома не совместимо со стандартной моделью адсорбции Андерсона–Ньюнса [1,7]. В работе [8] была предложена модель адсорбции атомов натрия на поверхности цезия, где также наблюдалась смена знака заряда адатома [9]. Модель учитывала изменение длины адсорбционной свя-

зи a с ростом покрытия

$$a = a_0(1 + \alpha \cdot \Theta), \quad (1)$$

где a_0 — длина адсорбционной связи при нулевом покрытии, α — безразмерный коэффициент.

Такое удлинение адсорбционной связи обусловлено деполяризацией адатома с ростом степени покрытия: положительный заряд адатома Z уменьшается, число заполнения адатома $n = 1 - Z$ увеличивается и радиус оболочки a меняется от значения, близкого к ионному радиусу r_i , до значения, близкого к атомному радиусу r_a . В рамках этой модели и будет описана адсорбция атомов водорода на Ge(111) [6].

В соответствии со стандартной моделью адсорбции [7,10] заряд адатома Z определяется выражением

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

$$\xi = 2e^2 a^2 N_{ML}^3 / A, \quad \Omega = \phi - I + \Delta, \quad \Delta = e^2 / 4a. \quad (2)$$

Здесь Ω — энергия квазиуровня адатома относительно уровня Ферми подложки; ξ — константа диполь-дипольного отталкивания адатомов; $A \sim 10$ — безразмерный коэффициент, слабо зависящий от геометрии решетки адатомов; Γ — полуширина квазиуровня изолированного адатома; I — энергия ионизации адсорбируемого атома; ϕ — работа выхода германия; Δ — кулоновский сдвиг квазиуровня адатома, вызванный взаимодействием его электрона с электронами подложки.

Изменение работы выхода $\Delta\phi$ вследствие адсорбции есть

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

$$\Phi = 4\pi e^2 N_{ML} a. \quad (3)$$

Пусть $\bar{\Phi}$ — покрытие, отвечающее условию $\Delta\phi(\bar{\Theta}) = 0$, т.е. в случае адсорбции H на поверхности (111) германия $\bar{\Theta} = 0.15$. Введем переменную $x = \Theta/\bar{\Theta}$ и положим $\bar{\xi} = \xi \cdot \bar{\Theta}^{-3/2}$, $\bar{\Phi} = \Phi \cdot \bar{\Theta}$, $\bar{a} = a \cdot \bar{\Theta} = \Omega/(I - \phi)$. Тогда с учетом (1) получим вместо выражений (2) и (3)

$$Z = \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \left[\frac{\Omega_0(1-x)/(1+\bar{a} \cdot x) - x^{3/2} \bar{\xi} Z(1+\bar{a} \cdot x)^2}{\Gamma} \right],$$

$$\Delta\phi = -\bar{\Phi}_0 x(1 + \bar{a} \cdot x) Z. \quad (4)$$

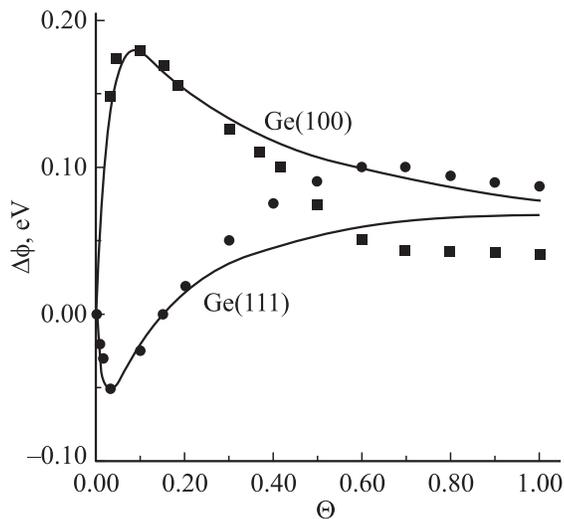


Рис. 1. Зависимость изменения работы выхода $\Delta\phi$ от степени покрытия Θ поверхности германия атомами водорода.

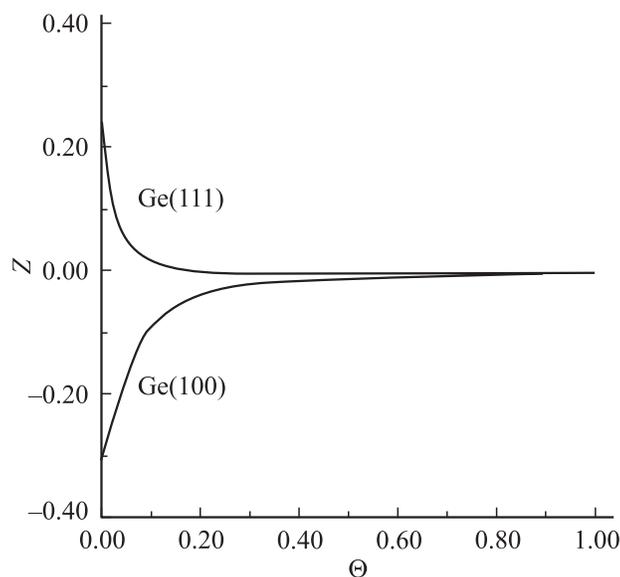


Рис. 2. Зависимость заряда адатома водорода Z от степени покрытия Θ поверхности германия.

Здесь нижний индекс 0 указывает на то, что соответствующий энергетический параметр вычисляется для значений $a = a_0$. Если заряд мал, то первое из выражений (4) может быть представлено в виде

$$Z \approx \frac{2\Omega_0(1-x)}{(1+\bar{\alpha}\cdot x)[\pi\Gamma + 2x^{3/2}\xi_0(1+\bar{\alpha}\cdot x)^2]} \quad (5)$$

Для численного расчета адсорбции H на Ge(111) были выбраны следующие параметры: $a_0 = 1.7 \text{ \AA}$, $N_{ML} = 5.55 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^{-2}$, $\bar{\Theta} = 0.15$, $\xi_0 = 10.89 \text{ eV}$, $\Phi_0 = 17.08 \text{ eV}$, $\Omega_0 = 0.04 \text{ eV}$, $\Gamma = 0.1 \text{ eV}$, $\alpha = 0.43$. Результаты расчета $\Delta\phi(\Theta)$ представлены на рис. 1, а $Z(\Theta)$ — на рис. 2. Отметим, что масштаб рис. 2 не позво-

ляет показать тонкие особенности зависимости $Z(\Theta)$, а именно после обращения в нуль при $\bar{\Theta}$ заряд Z принимает отрицательное значение и растет по модулю вплоть до $\Theta = 0.3$ ($Z(0.3) \approx -0.006$), а затем спадает до $Z \approx -0.003$ при монослойном покрытии.

В системе H/Ge(100) зависимость $\Delta\phi(\bar{\Theta})$ знака не меняет, всегда оставаясь положительной. Поэтому в данном случае можно положить $\alpha = 0$ и вести расчет по формулам (2), принимая $N_{ML} = 6.25 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^{-2}$, $\xi = 10.89 \text{ eV}$, $\Phi = 19.23 \text{ eV}$, $\Omega = -0.053 \text{ eV}$, $\Gamma = 0.1 \text{ eV}$. Результаты расчета $\Delta\phi(\Theta)$ и $Z(\Theta)$ представлены соответственно на рис. 1 и 2.

Сопоставление результатов эксперимента по работе выхода с расчетными данными показывает хорошее согласие при малых покрытиях ($\Theta \leq 0.2-0.3$), тогда как при больших, близких к монослойному, покрытиях расхождение значительно. Последнее неудивительно, так как исходная модель [7,10] как раз и предназначена для описания малых покрытий. При больших покрытиях помимо диполь-дипольного взаимодействия необходимо учитывать обменные эффекты [3]. Это может быть сделано, например, путем учета размытия квазиуровня [11,12]. В настоящей работе мы, однако, эти поправки не рассматриваем, так как наиболее значимые изменения электронного состояния адслоя приходятся именно на малые покрытия.

В соответствии с тем, что в случае адсорбции на Ge(111) при $\Theta \leq 0.15$ водород передает электроны подложке, а при больших покрытиях их отбирает, поверхностная проводимость σ вначале увеличивается по сравнению с проводимостью чистой поверхности, а затем уменьшается. На рис. 3 представлена зависимость произведения $|Z(\Theta)| \cdot \Theta$, пропорциональная изменению поверхностной проводимости $\Delta\sigma$. Результаты расчета

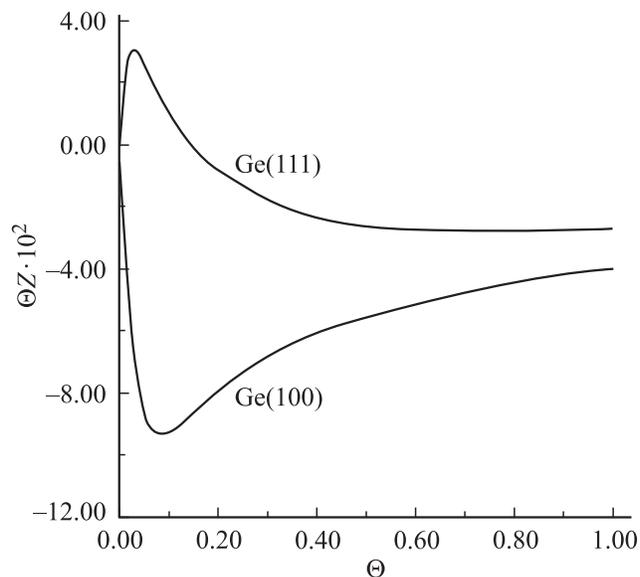


Рис. 3. Зависимость произведения $|Z(\Theta)| \cdot \Theta$, пропорционального изменению поверхностной проводимости $\Delta\sigma$.

качественно вполне адекватно отражают экспериментальную ситуацию [6].

В заключение отметим, что причины столь различного поведения поверхностей германия (111) и (100) при адсорбции водорода, по мнению авторов работы [6], до конца не ясны. Предполагается, что в первом случае водород вызывает перестройку поверхности от структуры 2×8 к структуре 1×1 , тогда как во втором водород снимает асимметрию поверхностных димеров Ge–Ge. Результаты, полученные нами в рамках простых моделей, также свидетельствуют, что геометрия поверхности германия (111) гораздо чувствительнее к адсорбции H, чем (100).

Список литературы

- [1] *Newns D.M.* // Phys. Rev. 1969. Vol. 178. N 3. P. 1123.
- [2] *Большов Л.А., Напартович А.П., Наумовец А.Г., Федорус А.Г.* // УФН. 1977. Т. 122. Вып. 1. С. 125.
- [3] *Браун О.М., Медведев В.К.* // УФН. 1989. Т. 157. Вып. 4. С. 631.
- [4] *Большов Л.А., Вещунов М.С.* // Поверхность. 1989. Вып. 7. С. 5.
- [5] *Мясников И.А., Сухарев В.Я., Курьянов Л.Ю., Завьялов С.А.* Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991. 327 с.
- [6] *Surnev L., Tikhov M.* // Surf. Sci. 1984. Vol. 138. N 1. P. 40.
- [7] *Muscat J.P., Newns D.M.* // J. Phys. C. 1974. Vol. 7. N 15. P. 2630.
- [8] *Davydov S.Y.* // Appl. Surf. Sci. 1999. Vol. 140. N 1. P. 52.
- [9] *Xu F., Manico G., Ascione F., Bonanno F., Oliva A.* // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. N. P. 10401.
- [10] *Давыдов С.Ю.* // ФТТ. 1977. Т. 19. Вып. 11. С. 3376.
- [11] *Давыдов С.Ю., Носков И.В.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 20. С. 1.
- [12] *Давыдов С.Ю., Носков И.В.* // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 11. С. 137.