

## Адсорбция на металлах и полупроводниках: модели Андерсона–Ньюнса и Халдейна–Андерсона

© С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин\*

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

\* Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ),  
197376 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergei.Davydov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 22 ноября 2006 г.)

Приведен сравнительный анализ моделей Андерсона–Ньюнса и Халдейна–Андерсона при описании адсорбции атомов (молекул) на металлических и полупроводниковых подложках. Выявлены общие черты моделей и их различия. Рассмотрена адсорбция как изолированного адатома, так и субмонослойной пленки. Обсуждается влияние различных каналов взаимодействия адатомов на их электронную структуру и работу выхода адсорбционной системы.

PACS: 68.43.-h, 73.20.Hb, 68.47.De, 68.47.Fg

1. Одним из наиболее популярных подходов в теории адсорбции является метод модельных гамильтонианов. Так, например, хорошо известно, какую стимулирующую роль в развитии теории сыграла работа Ньюнса [1], применившего для описания адсорбции на металлах гамильтониан Андерсона [2]

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + \varepsilon_a \sum_{\sigma} a_{\sigma}^+ a_{\sigma} + U a_{\uparrow}^+ a_{\uparrow} a_{\downarrow}^+ a_{\downarrow} + \sum_{k\sigma} (V_{ka} c_{k\sigma}^+ a_{\sigma} + h.c.). \quad (1)$$

Здесь  $\varepsilon_k$  — зонная энергия электрона субстрата, находящегося в состоянии  $|k\sigma\rangle$ ;  $\varepsilon_a$  — энергия атомного электрона, находящегося в состоянии  $|a\sigma\rangle$ ;  $U$  — внутриатомное кулоновское отталкивание электронов с противоположными спинами  $\sigma$ , т.е. находящихся в состояниях  $|a\uparrow\rangle$  и  $|a\downarrow\rangle$ ;  $V_{ka}$  — матричный элемент гибридизации состояний  $|k\sigma\rangle$  и  $|a\sigma\rangle$ ;  $c_{k\sigma}^+$  ( $c_{k\sigma}$ ) — операторы рождения (уничтожения) электрона в состоянии  $|k\sigma\rangle$ ;  $a_{\sigma}^+$  ( $a_{\sigma}$ ) — аналогичные операторы для электрона в состоянии  $|a\sigma\rangle$ ;  $h.c.$  — эрмитовосопряженные члены. В приближении Хартри–Фока гамильтониану (1) соответствует функция Грина адатома вида

$$G_{a\sigma}^{-1} = \omega - \varepsilon_{a\sigma} - \Lambda(\omega) + i\Gamma(\omega), \quad (2)$$

где

$$\varepsilon_{a\sigma} = \varepsilon_a + U n_{a-\sigma}, \quad n_{a\sigma} = \langle a_{\sigma}^+ a_{\sigma} \rangle, \quad (3)$$

$$\Gamma(\omega) = \pi \sum_k |V_{ka}|^2 \delta(\omega - \varepsilon_k), \quad (4)$$

$$\Lambda(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega'. \quad (5)$$

В выражениях (2)–(5) под  $\omega$  понимается энергетическая переменная;  $n_{a\sigma}$  — число заполнения состояния  $|a\sigma\rangle$

и  $\langle \dots \rangle$  — усреднение по основному состоянию;  $\delta(\dots)$  — дельта-функция Дирака;  $P$  — символ главного значения;  $\Gamma$  и  $\Lambda$  — отвечают соответственно полуширине и гибридационному сдвигу квазиуровня адсорбированного атома (адатома).

Будем для простоты считать, что матричный элемент  $V_{ka}$  не зависит от квазиволнового вектора  $k$  и равен  $V$ . Тогда вместо (4) получим

$$\Gamma(\omega) = \pi V^2 \rho_s(\omega), \quad \rho_s(\omega) = \sum_k \delta(\omega - \varepsilon_k), \quad (6)$$

где  $\rho_s$  — энергетическая плотность состояний субстрата.

Как в исходной работе Андерсона [2], так и в теории адсорбции на металлах [3–5] часто применяется так называемое „приближение широкой зоны“, когда можно положить  $\rho_s(\omega) = \text{const}$ . При этом полуширина квазиуровня  $\Gamma$  также становится константой, а сдвиг  $\Lambda$  обращается в нуль. В этом случае плотность состояний адатома  $\rho_{a\sigma}(\omega) = -\pi^{-1} \text{Im} G_{a\sigma}$  и число заполнения  $n_{a\sigma}$  при нулевой температуре принимают простой вид:

$$\rho_{a\sigma} = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(\omega - \varepsilon_{a\sigma})^2 + \Gamma^2}, \quad (7)$$

$$n_{a\sigma} = \frac{1}{\pi} \text{arccctg} \frac{\varepsilon_{a\sigma} - E_F}{\Gamma}, \quad (8)$$

где  $E_F$  — уровень Ферми.

Приближение широкой зоны работает достаточно хорошо, когда уровень адатома  $\varepsilon_{a\sigma}$  находится вдали от особенностей плотности состояний субстрата  $\rho_s$ . Таковы, например, случаи адсорбции на простых металлах, характеризующихся достаточно широкой  $s$ -зоной. Для переходных металлов это приближение применимо только в том случае, если уровень  $\varepsilon_{a\sigma}$  перекрывается с  $s$ -зоной и находится вдали (на расстоянии, значительно превосходящем  $\Gamma$ ) от встроенной узкой  $d$ -зоны.

В работах [6–8] было показано, что приближение  $\rho_s(\omega) = \text{const}$  может быть применено и к полупроводниковым субстратам. В тех случаях, когда уровень  $\varepsilon_{a\sigma}$  перекрывается с зоной проводимости или валентной зоной (т. е. со сплошным спектром) и находится вдали от краев этих зон, имеет место „металлическая ситуация“. Если же уровень  $\varepsilon_{a\sigma}$  попадает в запрещенную зону и не находится в резонансе с состояниями примеси, то в соответствии с (6) функция  $\Gamma(\omega)$  обращается в нуль. Можно, однако, вновь пользоваться выражениями (7) и (8), если переформулировать физический смысл  $\Gamma$ , а именно считать, что вклад в уширение уровня  $\varepsilon_{a\sigma}$  вносят не только процессы туннелирования, но и всевозможные оже-переходы электронов между субстратом и адатомом [6]. Именно таким образом постулируется модельная плотность состояний (7) для атома, адсорбированного на полупроводниковой подложке. При этом, однако, практически исчезает информация о запрещенной зоне субстрата: в формулу (8) входит лишь уровень Ферми системы.

2. Модель, позволяющая непосредственно учесть наличие запрещенной зоны, была предложена Халдейном и Андерсоном [9] для описания многозарядных примесей в полупроводнике и применена к проблеме адсорбции в работе [10]. В этой модели энергетическая плотность состояний собственного полупроводника  $\rho_s(\omega)$  задавалась в виде

$$\rho_s(\omega) = \begin{cases} \rho_s, & |\omega| \geq \Delta/2, \\ 0, & |\omega| < \Delta/2, \end{cases} \quad (9)$$

где  $\Delta$  — ширина запрещенной зоны, центр которой принят за начало отсчета энергии,  $\rho_s = \text{const}$ . Тогда в соответствии с (4) и (5) полуширина  $\Gamma(\omega)$  и гибридный сдвиг  $\Lambda(\omega)$  квазиуровня адатома имеют вид

$$\Gamma(\omega) = \begin{cases} \pi V^2 \rho_s \equiv \Gamma, & |\omega| \geq \Delta/2, \\ 0, & |\omega| < \Delta/2, \end{cases} \quad (10)$$

$$\Lambda(\omega) = \frac{\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{\Delta/2 - \omega}{\Delta/2 + \omega} \right|.$$

Отметим, что при  $\Delta = 0$  мы имеем „металлическую ситуацию“:  $\Gamma(\omega) = \text{const}$ ,  $\Lambda(\omega) = 0$ .

Возникающие в системе адсорбционные уровни находятся из уравнения

$$\omega - \varepsilon_{a\sigma} - \Lambda(\omega) = 0, \quad (11)$$

графическое решение которого представлено на рис. 1. Из рис. 1 следует, что в адсорбционной системе возникает один локальный уровень  $\omega_{l\sigma}$ , лежащий в запрещенной зоне, и, возможно, два резонансных  $\omega_{r\sigma 1,2}$ , перекрывающихся с валентной зоной или зоной проводимости. Если уровень  $\varepsilon_{a\sigma}$  перекрывается с валентной или проводящей зонами, но находится вдали от их краев, резонансных и локальных уровней в действительности может и не существовать, так как в более реалистичной модели расходимости при  $\omega = \pm\Delta/2$  отсутствуют, поскольку

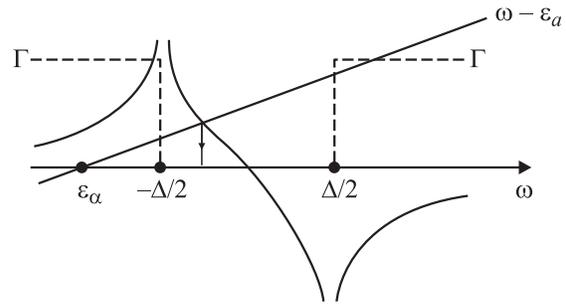


Рис. 1. Графическое решение уравнения (11).

функция  $\Lambda(\omega)$  на границах запрещенной зоны имеет конечный максимум. Для локальных состояний  $\omega_l$  число заполнения  $n_l$  определяется выражением

$$n_{l\sigma} = \left| 1 - \frac{\partial \Lambda}{\partial \omega} \right|_{\omega_l}^{-1} f(\omega_{l\sigma}), \quad (12)$$

где мы учли отличную от нуля температуру, введя функцию распределения Ферми–Дирака

$$f(\omega) = \{1 + \exp[(\omega - \mu)/k_B T]\}^{-1}, \quad (13)$$

$\mu$  — химический потенциал (при  $T = 0$  химический потенциал совпадает с уровнем Ферми),  $k_B$  — постоянная Больцмана. Воспользовавшись выражениями (10) и (12), получим

$$n_{l\sigma} = \left[ 1 + \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma \Delta}{(\Delta/2)^2 - \omega_{l\sigma}^2} \right]^{-1} f(\omega_{l\sigma}), \quad (14)$$

откуда сразу же следует, что  $n_{l\sigma} \rightarrow 0$  при  $\omega_{l\sigma} \rightarrow \pm\Delta/2$ .

Вклады в числа заполнения адатома  $n_{v\sigma}$  и  $n_{c\sigma}$ , возникающие из-за взаимодействия состояния адатома  $|a\sigma\rangle$  с континуумом состояний валентной зоны и зоны проводимости  $|k\sigma\rangle$ , равны соответственно

$$n_{v\sigma} = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{-\Delta/2} \frac{\Gamma}{[\omega - \varepsilon_{a\sigma} - \Lambda(\omega)]^2 + \Gamma^2} f(\omega) d\omega, \quad (15)$$

$$n_{c\sigma} = \frac{1}{\pi} \int_{\Delta/2}^{\infty} \frac{\Gamma}{[\omega - \varepsilon_{a\sigma} - \Lambda(\omega)]^2 + \Gamma^2} f(\omega) d\omega. \quad (16)$$

Суммарное число заполнения адатома

$$n_a = \sum_{\sigma} (n_{v\sigma} + n_{c\sigma} + n_{l\sigma}). \quad (17)$$

В дальнейшем будем для простоты считать, что уровень адатома может содержать лишь один электрон. В рамках приближения Хартри–Фока такому случаю отвечает условие  $U \rightarrow \infty$ . Поэтому далее спиновый индекс опущен.

3. Обратимся к расчетам чисел заполнения в модели Халдейна–Андерсона. Для начала сделаем некоторые аппроксимации, положив  $T = 0$ , что сразу же дает  $n_c = 0$ . На рис. 2 продемонстрировано очень слабое влияние температуры на числа заполнения  $n_v$  и  $n_l$ , откуда следует, что аппроксимация  $T = 0$  практически не меняет результаты расчета.

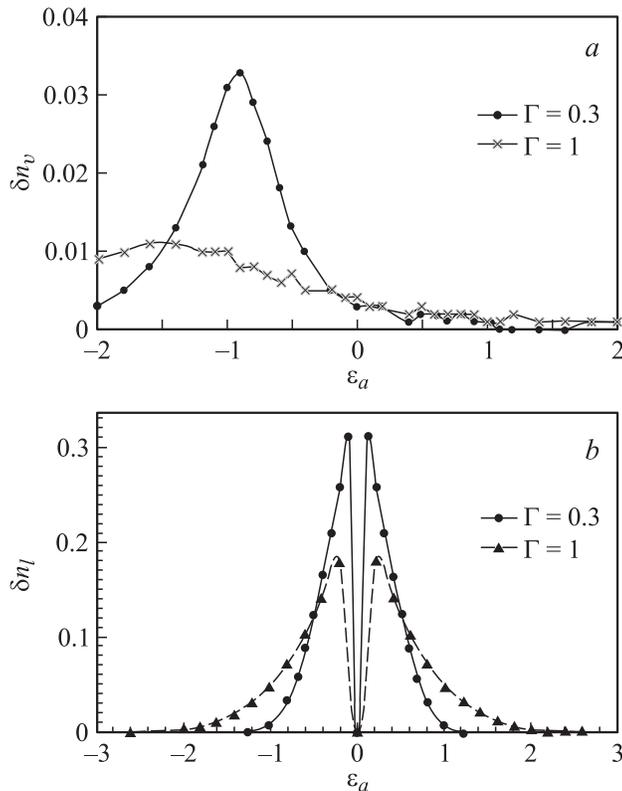
Для вычисления  $n_v$  заметим, что величина гибридационного сдвига  $\Lambda(\omega)$  достигает больших значений только в окрестности  $\omega = -\Delta/2$ . Эту окрестность можно определить, приравняв в точке  $\omega_v$  как саму функцию  $\omega - \varepsilon_a$  и  $\Lambda(\omega)$ , так и ее производную. Это дает

$$\omega_v = -R, \quad R = \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \frac{\Gamma\Delta}{\pi}}. \quad (18)$$

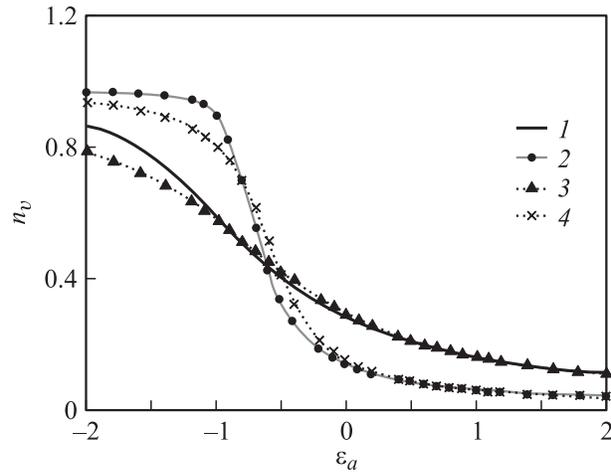
Если пренебречь вкладом области  $(\omega_v, -\Delta/2)$  в интеграл (15), то приближенно можно положить

$$n_v \approx \frac{1}{\pi} \operatorname{arccctg} \frac{R + \varepsilon_a}{\Gamma}. \quad (19)$$

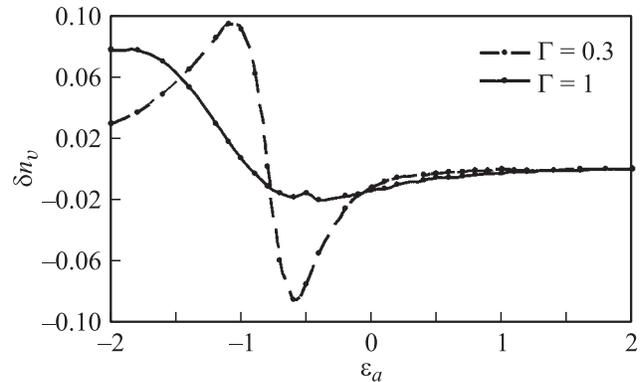
На рис. 3 и 4 сопоставлены результаты точных расчетов числа заполнения  $n_v$  с результатами, полученными с помощью аппроксимации (19). Соответствие следует признать вполне удовлетворительным. Отметим, что значения чисел заполнения  $n_c$  крайне малы (не превосходят  $10^{-5}$ ) и вкладом зоны проводимости в число



**Рис. 2.** Зависимости температурных поправок  $\delta n_v(T) = (n_v(kT = 0.001) - n_v(kT = 0.26))$  (a) и  $\delta n_l(T) = (n_l(kT = 0.001) - n_l(kT = 0.26))$  (b) для случаев  $\Gamma = 0.3$  и 1 от энергии квазиуровня  $\varepsilon_a$ ;  $\Delta = 1$ .



**Рис. 3.** Зависимость чисел заполнения  $n_v$ , вычисленных по формулам (15) (1,2) и (19) (3,4) для случаев  $\Gamma = 1$  (1,3) и 0.3 (2,4), от энергии квазиуровня  $\varepsilon_a$ ;  $\Delta = 1$ .



**Рис. 4.** Зависимости  $\delta n_v = |n_{v1} - n_{v2}|$  (величина  $n_{v1}$  вычислена по формуле (15),  $n_{v2}$  — (19)) от энергии квазиуровня  $\varepsilon_a$  для случаев  $\Gamma = 0.3$  и 1;  $\Delta = 1$ .

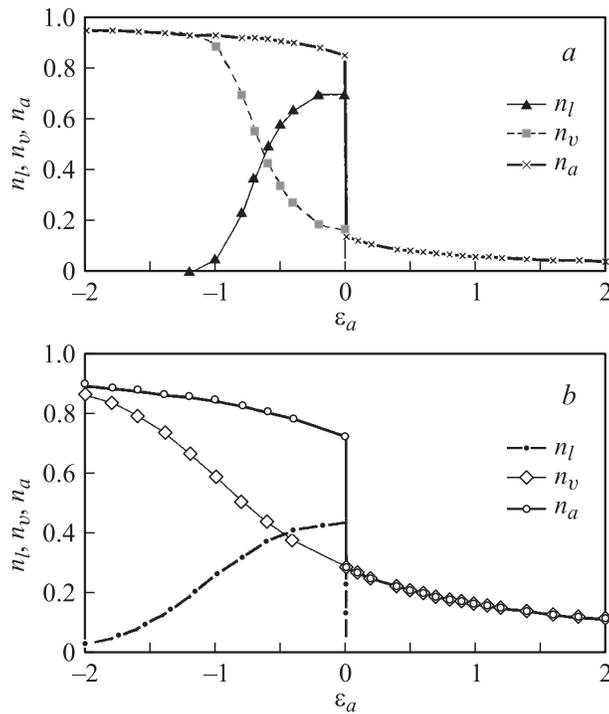
заполнения адатома  $n_a$  можно пренебречь. Рис. 5 демонстрирует результаты расчетов  $n_v$  (по формуле (19)),  $n_l$  и их суммы  $n_a$ . При расчете  $n_a$  учтено, что  $\mu = 0$  (собственный полупроводник) и локальные состояния  $\omega_l$ , лежащие выше середины щели, не заполнены.

Из рис. 5 следует, что при  $\varepsilon_a < -1$  и  $\varepsilon_a > E_F = 0$  вклад локальных состояний можно не учитывать, так как  $n_v \gg n_l$ . Следовательно, для таких областей

$$n_a \approx \frac{1}{\pi} \operatorname{arccctg} \frac{R + \varepsilon_a}{\Gamma}. \quad (20)$$

что с точностью до обозначений совпадает с выражением (8).

4. Рассмотрим теперь оценки энергии квазиуровня  $\varepsilon_a$ . Если атом до адсорбции содержал на внешнем уровне  $\varepsilon_{a0}$  один электрон, то относительно вакуума его энергия равна взятой с отрицательным знаком энергии ионизации  $I$ . При приближении к поверхности электрон адатома испытывает отталкивание со стороны электронов подложки. При этом уровень адатома



**Рис. 5.** Зависимость  $n_v$  (по формуле (19)),  $n_l$  и их суммы  $n_a$  для случаев  $\Gamma = 0.3$  (a) и 1 (b) от энергии квазиуровня  $\varepsilon_a$ ;  $\Delta = 1$ .

смещается вверх (кулоновский сдвиг), так что уровень  $\varepsilon_{a0}$  трансформируется в квазиуровень с энергией  $\varepsilon_a = -I + e^2/4l$  [11], где  $l$  — расстояние от центра адатома до плоскости его изображения в подложке, составляющее величину порядка атомного или ионного радиусов адатома (длина адсорбционной связи);  $e$  — величина заряда электрона. В этом случае заряд адатома  $Z_a = 1 - n_a$  положителен. Это так называемая электроположительная адсорбция. Адатомы при этом отдают электроны, т. е. являются донорами.

Если до адсорбции атомный уровень  $\varepsilon_{a0}$  был пуст, то относительно вакуума его энергия равна взятому с обратным знаком сродству к электрону  $A$ . С учетом кулоновского притяжения дырки на уровне  $\varepsilon_{a0}$  к электронам подложки получаем  $\varepsilon_a = -A - e^2/4l$ . При этом заряд адатома  $Z_a = -n_a$  отрицателен, и мы, следовательно, имеем электроотрицательную адсорбцию. В этом случае адатомы выступают как акцепторы.

При описании адсорбции в приближении Хартри–Фока, когда учитываются оба спиновых состояния электрона на адатоме  $\varepsilon_{a\sigma} = \varepsilon_{a0} + U n_{a-\sigma}$ , под энергией  $U = I - A - e^2/2l$  понимают энергию экранированного электронами подложки внутриаомного кулоновского отталкивания [11]. При этом  $n_a = n_{a\uparrow} + n_{a\downarrow}$ .

Для примера рассмотрим два типичных, но резко отличающихся случая: 1) адсорбция атомов щелочных металлов и 2) молекул (атомов) газа [3,6–8]. В первом случае заряд адатома близок к единице. Поэтому длину адсорбционной связи  $l$  можно приравнять к ионному

радиусу адатома  $r_i$ . Так как в ряду  $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$  энергия ионизации  $I$  меняется от 5.39 до 3.89 eV, а  $r_i$  — от 0.68 до 1.86 Å [12], значения  $\varepsilon_a = -I + e^2/4l$  относительно вакуума равны — 0.10, —1.23, —1.63, —1.76 и —1.95 eV для адатомов Li, Na, K, Rb и Cs соответственно. Работы выхода  $d$ -металлов лежат в пределах от 4.5 до 5.5 eV. Таким образом, при адсорбции щелочных металлов на  $d$ -подложках уровни адатомов находятся значительно выше уровня Ферми, и в соответствии с выражением (8) при  $\Gamma \sim 1$  eV получаем  $n_a \ll 1$ .

Так как в модели Халдейна–Андерсона энергия отсчитывается от середины запрещенной зоны, то  $\varepsilon_a = -I + e^2/4l + \chi + \Delta/2$ , где  $\chi$  — сродство полупроводника к электрону. Тогда, например, для кремния ( $\chi = 3.99$ ,  $\Delta = 1.11$  eV [13]) имеем  $\varepsilon_a = 4.44, 3.31, 2.91, 2.78$  и  $2.59$  eV для Li, Na, K, Rb и Cs соответственно. Следовательно, в единицах ширины запрещенной энергии  $\varepsilon_a$  меняется от 4.00 до 2.33, т. е. попадает в область, где можно не учитывать вклад локальных состояний. Вновь, теперь уже в соответствии с формулой (20) (см. также рис. 5), получаем  $n_a \ll 1$  ( $\Gamma \sim 1$  eV). Аналогичная ситуация имеет место и при адсорбции на широкозонных полупроводниках. Так, например, для ZnO имеем  $\chi = 4.60$  и  $\Delta = 3.20$  eV [13] и  $\varepsilon_a$  в ряду  $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$  меняется от 6.10 до 4.25 eV, или, в единицах  $\Delta$ , от 1.91 до 1.33. Таким образом, адсорбция щелочных металлов на металлических и полупроводниковых подложках может быть описана с помощью модели Андерсона–Ньюнса.

Теперь перейдем ко второму случаю — адсорбции газов. В рамках гамильтониана Андерсона–Ньюнса адсорбция газов на кремнии, германии и оксидных полупроводниках рассматривалась в работах [14–17]. Как правило, заряд адатомов (адмолекул) в этих случаях сравнительно мал (исключение составляет адсорбция водорода на поверхности (100) кремния, где  $Z_a = -n_a \approx -0.5$  [14]). Поэтому для оценки кулоновского сдвига в качестве  $l$  можно брать атомный радиус  $r_a$  или считать  $l$  подгоночным параметром.

Рассмотрим адсорбцию молекул кислорода на поверхности (10 $\bar{1}$ 0) ZnO [16]. Известно, что в этом случае имеет место электроотрицательная адсорбция, т. е. молекула  $\text{O}_2$  приобретает отрицательный заряд [18]. Так как сродство молекулы  $\text{O}_2$  к электрону  $A = 0.44$  eV [12], положив  $l = 2$  Å, получим  $\varepsilon_a = -A - e^2/4l + \chi + \Delta/2 = 3.96$  eV, или, в единицах  $\Delta$ ,  $\varepsilon_a = 1.24$ . Следовательно, и в данном случае допустимо использовать выражение (20) (рис. 5). Аналогичным образом молекулярный кислород адсорбируется на  $\text{TiO}_2$  [16] и  $\text{SnO}_2$  [17]. С другой стороны, молекулы CO, адсорбированные на поверхности  $\text{SnO}_2$ , приобретают положительный заряд.

Интересно ведет себя атомарный кислород, адсорбированный на кремниевой и германиевой подложках (см. работы [14,15] и ссылки в них). В адсорбированной системе H/Si(100) изолированный атом водорода приобретает отрицательный заряд  $Z_a \approx -0.5$ . Также обстоит дело и в системе H/Ge(100), где  $Z_a \approx -0.3$ . Однако

при адсорбции  $H$  на поверхности Ge(111) адатом приобретает положительный заряд  $Z_a \approx 0.25$ , а изменение работы выхода системы  $\Delta\phi$  с ростом относительной концентрации адатомов (или степени покрытия)  $\Theta$  носит немонотонный характер. В работах [14,15], где использовалась модель Андерсона–Ньюнса, такая немонотонность  $\Delta\phi(\Theta)$  объяснялась зависимостью  $l$  от  $\Theta$ .

5. При конечных концентрациях адчастицы начинают взаимодействовать друг с другом. Существует три основных канала взаимодействия адатомов: 1) диполь-дипольное отталкивание заряженных адатомов; 2) косвенное взаимодействие (обмен) адатомов через электроны субстрата; 3) прямой обмен, возникающий при непосредственном перекрытии орбиталей соседних адатомов [5]. Подчеркнем, что в отличие от каналов 1 и 3 косвенный обмен существует в любой адсорбционной системе при  $\Theta > 0$ .

Если заряд адчастиц достаточно велик, что, например, имеет место при адсорбции атомов щелочных металлов на  $d$ -металлах и полупроводниках, диполь-дипольное отталкивание доминирует. В случае адсорбции газов дипольное взаимодействие также необходимо учитывать [19], но при очень малых зарядах косвенный обмен может доминировать [20].

Как показано в работе [21] (см. также [22–24]), энергия квазиуровня  $\tilde{\epsilon}_a$  при наличии диполь-дипольного взаимодействия имеет вид

$$\tilde{\epsilon}_a(\Theta) = \epsilon_a - \xi\Theta^{3/2}Z_a(\Theta), \quad (21)$$

где константа дипольного взаимодействия

$$\xi = 2e^2l^2N_{ML}^3\bar{A}. \quad (22)$$

Здесь степень покрытия  $\Theta = N_a/N_{ML}$ , где  $N_a$  — число адатомов на поверхности полупроводника,  $N_{ML}$  — число адатомов в монослое (в субмонослойных пленках  $0 \leq \Theta \leq 1$ ),  $\bar{A} \approx 10$  — коэффициент, слабо зависящий от геометрии адсорбированного слоя. Изменение работы выхода адсорбционной системы  $\Delta\phi$  при этом равно

$$\begin{aligned} \Delta\phi(\Theta) &= -\Phi\Theta Z_a(\Theta), \\ \Theta &= 4\pi e^2 N_{ML} l. \end{aligned} \quad (23)$$

Из выражения (21) следует, что при  $Z_a > 0$ , когда  $\epsilon_a > F_F$ , уровень  $\tilde{\epsilon}_a$  с ростом  $\Theta$  смещается вниз; если же  $Z_a < 0$ , то имеет место обратный процесс. В случае адсорбции на металлах из формулы (8) следует, что с ростом  $\Theta$  величина заряда  $|Z_a|$  всегда уменьшается, т.е. имеем место деполаризация адатома. Отсюда следует (см. (23)), что скорость изменения работы выхода адсорбционной системы  $|d\Delta\phi/d\Theta|$  с ростом  $\Theta$  замедляется и даже при некотором значении  $\Theta^*$  ( $0 \leq \Theta^* < 1$ ), удовлетворяющим условию

$$Z_a(\Theta^*) + \Theta^*(dZ_a/d\Theta)_{\Theta^*} = 0, \quad (24)$$

может изменить знак. Именно такая зависимость  $\Delta\phi(\Theta)$ , как правило, и наблюдается в эксперименте [3].

При адсорбции на полупроводниках в области значений  $\epsilon_a$ , отвечающих условию  $n_v \gg n_l$  (рис. 5), имеют место те же зависимости  $\tilde{\epsilon}_a(\Theta)$  и  $\Delta\phi(\Theta)$ , что и при адсорбции на металлах. Однако в области значений  $-\Delta/2 < \epsilon_a < \Delta/2$  наблюдается некоторая „аномалия“. В интервале  $-\Delta/2 < \epsilon_a < 0$  уменьшение числа заполнения  $n_a$  с ростом  $\epsilon_a$  замедляется, но при  $\epsilon_a \geq 0$  вклад числа заполнения  $n_l$  в  $n_a$  обращается в нуль, вследствие чего происходит скачкообразное изменение  $n_a$ . Отметим, что скачок чисел заполнения имеет место лишь при температуре  $T = 0$ .

В работах [19,25,26] было показано, что при адсорбции на металлах как косвенный, так и прямой обмен приводят к изменению плотности состояний адатома: односторонняя плотность состояний  $\rho_a$ , описываемая выражением (7), при наличии обменного взаимодействия размывается в двугорбую зону, причем с ростом  $\Theta$  размытие возрастает („горбы“ расходятся). В дальнейшем было установлено [27,28], что такую трансформацию плотности состояний можно описать, вводя зависимость полуширины квазиуровня адатома  $\Gamma$  от  $\Theta$  вида

$$\tilde{\Gamma}(\Theta) = \Gamma(1 + a\Theta^\alpha), \quad (25)$$

где  $a$  — константа,  $\alpha = 1$  (2) для разупорядоченного (упорядоченного) слоя адатомов. Такой подход был использован в работах [6–8] для описания адсорбции металлов на полупроводниках. Тот же подход можно использовать и для адсорбции газов.

Таким образом, в настоящей работе мы проанализировали сходства и различия моделей Андерсона–Ньюнса и Халдейна–Андерсона как в случае адсорбции одиночного атома, так и при конечных степенях покрытия. Оказалось, что существует лишь сравнительно узкая область значений энергии квазиуровня, для которой эти модели дают существенно различные результаты.

## Список литературы

- [1] D.M. Newns. Phys. Rev. **178**, 1123 (1969).
- [2] P.W. Anderson. Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
- [3] Л.А. Большов, А.П. Напартович, А.Г. Наумовец, А.Г. Федорус. УФН **122**, 125 (1977).
- [4] О.М. Браун. УФЖ **23**, 1233 (1978).
- [5] О.М. Браун, В.К. Медведев. УФН **157**, 631 (1989).
- [6] С.Ю. Давыдов, А.В. Павлык. ФТП **35**, 831 (2001).
- [7] С.Ю. Давыдов, И.В. Носков. Письма в ЖТФ **27**, 1 (2001).
- [8] С.Ю. Давыдов, А.В. Павлык. ФТТ **45**, 1325 (2003).
- [9] F.D.M. Haldane, P.W. Anderson. Phys. Rev. B **13**, 2553 (1976).
- [10] С.Ю. Давыдов. ФТП **31**, 1236 (1997).
- [11] Т. Эйнштейн, Дж. Герц, Дж. Шриффер. В сб.: Теория хемосорбции / Под ред. Дж. Смита. Мир, М. (1983).
- [12] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991).
- [13] Ф. Бехштедт, Р. Эндерлайн. Поверхности и границы раздела полупроводников. Мир, М. (1990).

- [14] С.Ю. Давыдов. ЖТФ **75**, 141 (2005).
- [15] С.Ю. Давыдов. ЖТФ **75**, 112 (2005).
- [16] С.Ю. Давыдов, В.А. Мошников, А.А. Федотов. Письма в ЖТФ **30**, 39 (2004).
- [17] С.Ю. Давыдов, В.А. Мошников, А.А. Федотов. ЖТФ **76**, 139 (2006).
- [18] V.E. Henrich, P.A. Cox. The surface science of metal oxides. Cambridge University Press (1994).
- [19] С.Ю. Давыдов. ФММ **47**, 481 (1979).
- [20] T.L. Einstein, J.R. Schrieffer. Phys. Rev. B **7**, 3629 (1973).
- [21] J.P. Muscat, D.M. Newns. J. Phys. C: Solid State Phys. **7**, 2630 (1974).
- [22] С.Ю. Давыдов. ФТТ **19**, 3376 (1977).
- [23] T. Kato, K. Ohtomi, M. Nakayama. Surf. Sci. **209**, 131 (1989).
- [24] С.Ю. Давыдов. ФТТ **42**, 1129 (2000).
- [25] С.Ю. Давыдов. ФТТ **20**, 1752 (1978).
- [26] С.Ю. Давыдов. ФТТ **20**, 1998 (1978).
- [27] S.Y. Davydov. Surf. Sci. **407**, L 652 (1998).
- [28] S.Y. Davydov. Surf. Sci. **411**, L 878 (1998).