

Приближение широкой зоны в задаче о перезарядке десорбируемой частицы на металлической поверхности

© С.Ю. Давыдов

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

(Поступила в Редакцию 10 июня 1997 г.
В окончательной редакции 8 августа 1997 г.)

В приближении широкой, но конечной зоны рассмотрены процессы электронного обмена между десорбируемой частицей и металлической поверхностью (перезарядка). Исследовано влияние изменения ширины поверхностной зоны, сформированной адсорбированными атомами, на вероятность выхода нейтралей и ионов.

1. При экспериментальном изучении процессов перезарядки рассеянных или распыленных атомов (ионов) обычно используются подложки, покрытые слоем щелочного металла [1,2]. Когда концентрация атомов в таком слое меняется, то в теории учитывают лишь изменение работы выхода системы (см., например, [3]), пренебрегая изменением ее зонной структуры. Обусловлено это тем, что в теории перезарядки, как правило, используется приближение бесконечно широкой зоны. Это приближение, однако, не применимо а priori для задачи с изменяющейся концентрацией адатомов, так как с ростом их концентрации поверхностная зона, формируемая перекрывающимися квазиуровнями, сдвигается, уширяется и изменяет свою форму [4–8]. В настоящей работе мы рассмотрим роль уширения поверхностной зоны в формировании зарядового состава рассеянного (распыленного) потока.

2. Для описания перезарядки атомов (ионов) в процессе их рассеяния на поверхности твердого тела (или распыления, или десорбции) широко используется гамильтониан Андерсона с зависящими от времени положением квазиуровня адатома $\varepsilon_a(t)$ и энергией его взаимодействия с металлической подложкой $V_k(t)$ [1,2]

$$H(t) = \sum_k \varepsilon_k c_k^+ c_k + \varepsilon_a(t) a^+ a + \sum_k V_k(t) (c_k^+ a + \text{h.c.}). \quad (1)$$

Здесь ε_k — закон дисперсии металлических электронов субстрата, $c_k^+(c)$ — оператор рождения (уничтожения) электрона в состоянии \mathbf{k} , $a^+(a)$ — оператор рождения (уничтожения) электрона на уровне ε_a . Для простоты мы опустили спиновый индекс.

Исходя из гейзенберговских уравнений движения и полагая $V_k(t) = u(t)V_k$, получим уравнение

$$i \frac{\partial \tilde{c}_a(t)}{\partial t} = - \frac{i}{\pi} u^*(t) \int_{t_0}^t dt' u(t') \tilde{c}_a(t') \times \exp[i\varepsilon_a(t-t')] K(t-t') + \Phi(t), \quad (2)$$

где

$$K(t-t') = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \Delta(\omega) \exp[-i\omega(t-t')],$$

$$\Delta(\omega) = \pi \sum_k |V_k|^2 \delta(\omega - \varepsilon_k),$$

$$\tilde{c}_a(t) = \exp(i\varepsilon_a t) c_a(t), \quad (3)$$

$\Phi(t)$ — неоднородный член (см. [1]). Здесь и далее используется система единиц, в которой $\hbar = 1$.

Для того чтобы превратить интегродифференциальное уравнение (2) в дифференциальное обычно прибегают к следующему приему. Во-первых, полагают, что в выражении для $\Delta(\omega)$ множитель $|V_k|^2$ можно вынести из под знака суммы, соответствующим образом усреднив его по \mathbf{k} , $|V_k|^2 \rightarrow V^2$. Тогда

$$\Delta(\omega) = \pi V^2 \rho(\omega), \quad (4)$$

где

$$\rho(\omega) = \sum_k \delta(\omega - \varepsilon_k) \quad (5)$$

есть плотность состояний подложки. В приближении бесконечно широкой зоны полагают $\rho(\omega) = \text{const}$. Тогда из формул (3) следует, что $K(t-t') \propto \delta(t-t')$, что и приводит к трансформации уравнения (2) в дифференциальное.

3. Выход за рамки приближения бесконечно широкой зоны с использованием зависящего от времени гамильтониана Андерсона был предпринят в работах [9,10], где рассматривалась модель двух зон конечной ширины, разделенных щелью. Отметим также работу [11], посвященную специальному случаю не зависящего от времени положения уровня адатома ε_a и матричного элемента взаимодействия $V(t)$, отличного от нуля только в определенном временном интервале.

В настоящей работе мы используем приближение широкой, но конечной зоны проводимости субстрата, определив плотность ее состояний $\rho(\omega)$ выражением

$$\rho(\omega) = \begin{cases} \frac{1}{D}, & |\omega| < D, \\ 0, & |\omega| > D. \end{cases} \quad (6)$$

Здесь за нуль энергии принято положение центра s -зоны шириной $2D$, вмещающей два электрона. Подставляя выражения (6) и (4) в (3), получим

$$K(t-t') = \pi V^2 \frac{\sin[D(t-t')]}{D(t-t')}. \quad (7)$$

Когда D достаточно велико, функция K имеет резкий максимум при $t = t'$ шириной порядка $1/D$. Если в этом временном интервале функции $u(t)$ и $\tilde{c}_a(t)$, фигурирующие в уравнении (2), допустимо считать постоянными, то, вынося их из-под знака интеграла, можно существенно упростить вычисления. Так, например, при $D = 1$ eV характерный временной интервал $\tau_1 = 1/D = 3.3 \cdot 10^{-16}$ s. Если десорбируемый ион движется со скоростью $v = 10^6$ cm/s, а характерная длина, на которой меняется потенциал взаимодействия V , составляет величину порядка 3 \AA , то временной интервал, в течение которого десорбируемый атом взаимодействует с поверхностью, $\tau_2 \approx 3 \cdot 10^{-14}$ s. Следовательно, уравнение (2) допускает вышеописанное упрощение. Тогда, повторяя все выкладки работы [1], получим для вероятности заполнения уровня $\langle n_a(\infty) \rangle$ слетающей (удаляющейся в бесконечность) со скоростью $v = \text{const}$ частицы следующие выражения

1) $\varepsilon_a > 0$,

$$a) \quad \varepsilon_a > \varepsilon_f, \quad n_a = \frac{\Delta}{(\Delta^2 + \Lambda^2)^{1/2}} [\pi - \arctg(\Delta/\Lambda)]^{-1} \times \exp\left\{ \frac{(\varepsilon_f - \varepsilon_a)}{\gamma v} [\pi - \arctg(\Delta/\Lambda)] \right\}, \quad (8)$$

$$b) \quad \varepsilon_a < \varepsilon_f, \quad n_a = 1 - \frac{\Delta}{(\Delta^2 + \Lambda^2)^{1/2}} [\arctg(\Delta/\Lambda)]^{-1} \times \exp\left[-\frac{(\varepsilon_f - \varepsilon_a)}{\gamma v} \arctg(\Delta/\Lambda) \right], \quad (9)$$

2) $\varepsilon_a < 0$,

$$a) \quad \varepsilon_a > \varepsilon_f, \quad n_a = -\frac{\Delta}{(\Delta^2 + \Lambda^2)^{1/2}} [\arctg(\Delta/\Lambda)]^{-1} \times \exp\left[-\frac{(\varepsilon_f - \varepsilon_a)}{\gamma v} \arctg(\Delta/\Lambda) \right], \quad (10)$$

$$b) \quad \varepsilon_a < \varepsilon_f, \quad n_a = 1 - \frac{\Delta}{(\Delta^2 + \Lambda^2)^{1/2}} [\pi + \arctg(\Delta/\Lambda)]^{-1} \times \exp\left\{ -\frac{(\varepsilon_f - \varepsilon_a)}{\gamma v} [\pi + \arctg(\Delta/\Lambda)] \right\}. \quad (11)$$

Здесь

$$\Delta = \begin{cases} \frac{\pi V^2}{D}, & |\varepsilon_a| < D, \\ 0, & |\varepsilon_a| > D, \end{cases} \quad (12)$$

$$\Lambda = \frac{V^2}{D} \ln \left| \frac{D + \varepsilon_a}{D - \varepsilon_a} \right| \quad (13)$$

и γ есть характерная обратная длина спада потенциала гибридизации: $V \propto \exp(-\gamma z)$, где z — расстояние от

поверхности субстрата до десорбируемой частицы. В формулах (8)–(13) мы ввели обозначения $n_a \equiv \langle n_a(\infty) \rangle$, $\varepsilon_a \equiv \varepsilon_a(\infty)$.

Подчеркнем еще раз, что при выводе выражений (8)–(13) мы рассматривали конечную, но широкую зону. Поэтому мы имели право пренебречь всеми осцилляционными эффектами, реализующимися в двухуровневых системах [1–3], при условии, что квазиуровень адатома, во-первых, лежит внутри зоны и, во-вторых, достаточно удален от ее краев (т.е. отстоит от них по энергии на расстояние, превышающее его полуширину).

4. Для иллюстрации рассмотрим простой частный случай: $|\varepsilon_a| \ll D$. При $\varepsilon_a > 0$ и $\varepsilon_a > \varepsilon_f$ получим

$$n_a = \frac{2}{\pi} \exp\left[-\frac{\pi(\varepsilon_a - \varepsilon_f)}{2\gamma v} \right] Q_1,$$

$$Q_1 = \left(1 - \frac{4\varepsilon_a}{\pi^2 D} \right) \exp\left[-\frac{2\varepsilon_a(\varepsilon_a - \varepsilon_f)}{D\gamma v} \right]. \quad (14)$$

С ростом D величина Q_1 возрастает, n_a увеличивается, а заряд частицы $Z_a \equiv (1 - n_a)$ уменьшается. При $\varepsilon_a > 0$ и $\varepsilon_a < \varepsilon_f$ имеем

$$n_a = 1 - \frac{2}{\pi} \exp\left[-\frac{\pi(\varepsilon_f - \varepsilon_a)}{2\gamma v} \right] Q_2,$$

$$Q_2 = \left(1 + \frac{4\varepsilon_a}{\pi^2 D} \right) \exp\left[\frac{2\varepsilon_a(\varepsilon_f - \varepsilon_a)}{D\gamma v} \right]. \quad (15)$$

Если D растет, то Q_2 уменьшается, n_a увеличивается и Z_a убывает. Таким образом, для уровня ε_a , лежащего выше центра зоны, с увеличением ее ширины вероятность выхода ионов $P^+ \propto Z_a$ снижается.

При $\varepsilon_a < 0$, $\varepsilon_a > \varepsilon_f$ имеем n_a , определяемое формулами (14), а для $\varepsilon_a < 0$, $\varepsilon_a < \varepsilon_f$ — формулами (15), т.е. в данном случае с ростом D выход ионов нарастает. Причиной такого эффекта является то обстоятельство, что сдвиг квазиуровня адатома $\Lambda \propto \varepsilon_a/D$. При увеличении ширины зоны величина сдвига уменьшается, квазиуровень адатома смещается к центру зоны, и заполнение адатома увеличивается для уровня, лежащего выше середины зоны, и уменьшается в противоположном случае. Этот вывод справедлив и для произвольного соотношения ε_a и D . Влияние изменения ширины зоны на вероятность выхода ионов пропорционально величине $|\varepsilon_a(\varepsilon_a - \varepsilon_f)|$.

Отметим, что как в рамках модели сильной связи [12,13], так и в приближении свободных электронов [14], ширина поверхностной зоны пропорциональна a^{-2} , где $a = a(\theta)$ — расстояние между ближайшими соседями, зависящее от относительной концентрации адатомов $\theta = N_m/N_m(\text{ML})$. Так как $N_m = a^{-2}$, $N_m(\text{ML}) = d^{-2}$, где d — расстояние между ближайшими соседями в монослое (ML), то

$$D(\theta) \propto D(\text{ML}) \cdot \theta.$$

При диполь-дипольном взаимодействии адатомов концентрационный сдвиг уровня Ферми адсорбционной системы $\delta\varepsilon_f$ равен

$$\Delta\varphi = \Phi\theta(1 - n_m), \quad \Phi = 4\pi e^2 \lambda N_{ML}, \quad (16)$$

где λ — половина плеча диполя, образованного адсорбированным ионом и его изображением в металлическом субстрате, n_m — число заполнения адатома [14,15]. Для атомов щелочных металлов, если принять λ равным полусумме их ионных и атомных радиусов, а в качестве d взять расстояние между ближайшими соседями в кристалле щелочного металла, то получим $\Phi \cong (15-20)$ eV. Таким образом, $\Phi(1 - n_m)$ и $D(ML)$ имеют один и тот же порядок величины, и, следовательно, оба эффекта должны учитываться на равных основаниях.

Отметим также, что эффект изменения ширины поверхностной зоны должен учитываться при описании концентрационных зависимостей выхода атомов (ионов) при электронно-стимулированной десорбции (см., например, [16]).

Работа выполнена в рамках программы "Поверхностные атомные структуры".

Список литературы

- [1] R. Brako, D.M. Newns. Rep. Prog. Phys. **52**, 3, 655 (1989).
- [2] J. Los. J.J.C. Geerlings. Phys. Rep. **190**, 3, 133 (1990).
- [3] H. Nakanishi, H. Kasai, A. Okiji. Surf. Sci. **197**, 3, 515 (1988).
- [4] С.Ю. Давыдов. ФТТ **19**, 11, 3376 (1977).
- [5] С.Ю. Давыдов. ФТТ **20**, 6, 1752 (1978).
- [6] С.Ю. Давыдов. ФТТ **20**, 7, 1998 (1978).
- [7] С.Ю. Давыдов. ФММ **47**, 3, 481 (1979).
- [8] С.Ю. Давыдов. Поверхность, **8**, 17 (1991).
- [9] С.Ю. Давыдов, А.В. Радюшин, А.А. Шапоренко. Тез. X Всесоюз. конф. "Взаимодействие ионов с поверхностью". М. (1991). Т. 2. С. 53.
- [10] S.Yu. Davydov, A.V. Radyushin, A.A. Shaporenko. Vacuum **44**, 9, 923 (1993).
- [11] М.Ю. Гусев, Д.В. Клушин, И.Ф. Уразгильдин, С.В. Шаров. ЖЭТФ **103**, 6, 2102 (1993).
- [12] Н. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М. (1983). Т. 1. 382 с.
- [13] W.A. Harrison. Phys. Rev. **B27**, 6, 3592 (1983).
- [14] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 792 с.
- [15] J.P. Muscat, D.M. Newns. J. Phys. **C7**, 15, 2630 (1983).
- [16] V.N. Ageev, O.P. Burmistrova, B.V. Yakshinskii. Surf. Sci. **194**, 1, 101 (1988).