

11

К расчету изменения работы выхода при адсорбции атомов цезия на поверхности (110) TiO_2

© С.Ю. Давыдов, И.В. Носков

С.-Петербургский государственный электротехнический университет
(ЛЭТИ)

Поступило в Редакцию 14 мая 2001 г.

Для расчета изменения работы выхода $\Delta\phi$, вызванного адсорбцией атомов Cs на поверхности (110) рутила, предложена простая модель, учитывающая как диполь-дипольное отталкивание адатомов, так и металлизацию адсорбированного слоя при больших покрытиях. Результаты расчета хорошо согласуются с данными эксперимента. Работа выполнена в рамках федеральной программы "Поверхностные атомные структуры" (грант № 4.5.99).

Работа выхода является одной из важнейших характеристик адсорбционной системы [1,2]. С теоретической точки зрения наибольший интерес представляет расчет изменения работы выхода $\Delta\phi$ при увеличении степени покрытия поверхности $\Theta = N_a/N_{ML}$ адсорбированными атомами (N_a — концентрация адатомов, N_{ML} — концентрация адатомов в монослое (ML)), позволяющий установить характер взаимодействия атомов в адсорбированном слое [3,4].

По сравнению со случаем адсорбции металлов на металлических [2,5] и полупроводниковых кристаллах четвертой группы и A_3B_5 (см., например, [6] и ссылки, приведенные там) изучение адсорбции металлов на металлических окислах началось сравнительно недавно [7,8]. В настоящей работе мы проанализируем результаты эксперимента [9]

по измерению работы выхода при адсорбции атомов Cs на поверхности рутила (110).

В первую очередь обращает на себя внимание то обстоятельство, что зависимости $\Delta\phi(\Theta)$, полученные в [9,10], несмотря на существенное различие, имеют, в принципе, тот же характер, что и при адсорбции щелочных металлов на металлических тугоплавких подложках (сравни, например, результаты работы [9,10] с экспериментальными данными, приведенными в [2,5]). Поэтому в качестве первого приближения логично использовать подход, развитый для расчета зависимости $\Delta\phi(\Theta)$ при адсорбции металлов на металлических [11–13] и полупроводниковых подложках [14,15]. Целью настоящей работы, таким образом, является построение феноменологической модели для описания зависимости $\Delta\phi(\Theta)$ при адсорбции металлов на металлических оксидах, а именно для системы Cs/TiO₂ (110).

На данном этапе мы будем игнорировать детали геометрической структуры адсорбированного слоя и учитывать лишь изменение поверхностной концентрации адатомов, т.е. плотности адслоя. Одновременно мы примем во внимание, что с увеличением Θ квазиуровень адатома, уширенный за счет взаимодействия с подложкой, начинает размываться в зону за счет как косвенного [16], так и прямого взаимодействия адатомов [17]. Это размытие можно учесть путем введения зависящей от степени покрытия Θ полуширины квазиуровня Γ :

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

где Γ_0 — полуширина квазиуровня изолированного адатома [3,4], γ — безразмерный коэффициент. Такой подход к учету уширения квазиуровня в зону уже был опробован нами [18]¹.

Рассмотрим атом, на внешней s -оболочке которого находится один электрон. В результате адсорбции вследствие возможности перехода электрона с адатома на подложку (или в нашем случае с Cs на ион Ti⁴⁺) число заполнения n s -орбитали становится отличным от единицы и адатом приобретает заряд $Z = 1 - n$. Зависимость Z от покрытия Θ

¹ Приняв бесструктурную модель адсорбированного слоя, мы считаем, что местоположение адатома — величина случайная, и поэтому полагаем уширение квазиуровня пропорциональным первой степени покрытия (см. подробнее [16]).

может быть вычислена по формуле [11–13,15]

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

$$\xi = 2e^2 \lambda^2 N_{ML}^{3/2} A. \quad (2)$$

Здесь Ω — энергия квазиуровня адатома относительно уровня Ферми подложки, ξ — константа диполь-дипольного отталкивания адатомов, 2λ — плечо поверхностного диполя, $A \sim 10$ — безразмерный коэффициент, слабо зависящий от геометрии решетки адатомов.

Изменение работы выхода $\Delta\phi$ определяется следующим образом [2,11,12]:

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

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

Встает вопрос определения параметров модели. Для этого используем экспериментальные данные работы [9]. Величину λ будем определять из значения дипольного момента $p = Z_0 e \lambda^2$ ($Z_0 \equiv Z(\Theta = 0)$) при $\Theta \rightarrow 0$ [2], величина которого для $\Theta = 0.1$ равна $6D$. Отсюда находим $Z_0 \lambda = 1.25 \text{ \AA}$.

Далее полагаем

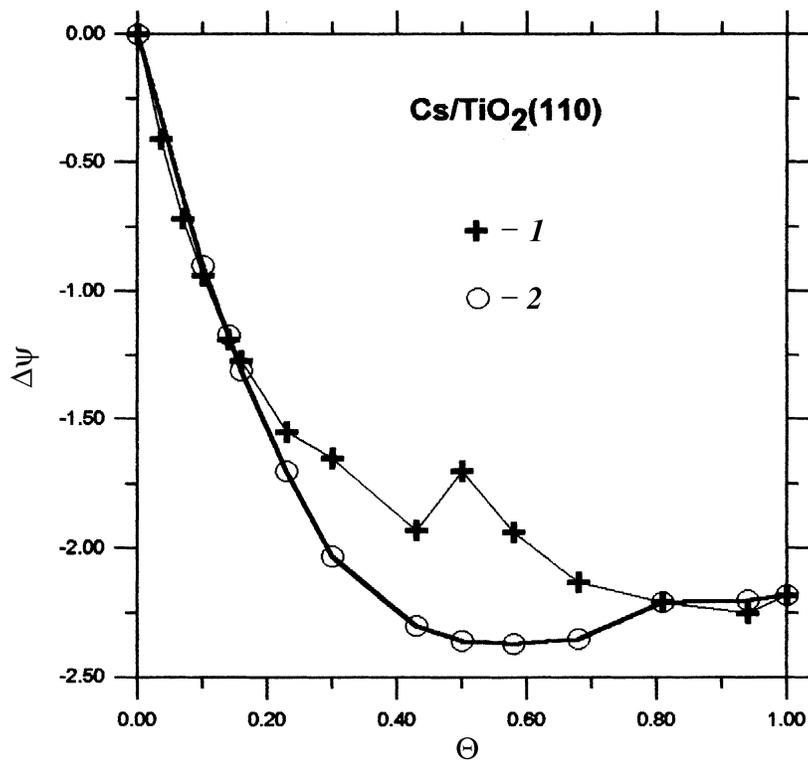
$$\Omega = \phi - I. \quad (4)$$

Здесь $I = 3.89 \text{ eV}$ — энергия ионизации Cs, $\phi = 5.30 \text{ eV}$ — работа выхода поверхности (110) рутила [20]: $\Omega = 1.41 \text{ eV}$. Подставляя (4) в (2) при $\Theta = 0$ и полагая $\Gamma_0 = 0.5 \text{ eV}$, получим $Z_0 = 0.78$ и $\lambda = 1.60 \text{ \AA}$. Отметим, что найденная нами величина λ не слишком сильно превышает полусумму ионных радиусов r_i (см. [20]) Cs^+ и Ti^{3+} (1.28 \AA) и практически совпадает с полусуммой ионных радиусов Cs^+ и O^{2-} (1.61 \AA).

Полагая, что $1 ML = 4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ [9], получим для параметров ξ и Φ соответственно 5.87 и 11.58 eV . Так как $\Delta\phi_{ML} \equiv \Delta\phi(\Theta = 1) = -2.20 \text{ eV}$ [9], найдем из выражения (3) заряд адатома при монослойном покрытии $Z_{ML} \equiv Z(\Theta = 1) = 0.19$. Тогда из (2) получим

$$\gamma = \frac{\Omega - \xi Z_{ML}}{\Gamma_0 \operatorname{tg}(\frac{\pi}{2} Z_{ML})} - 1, \quad (5)$$

что дает $\gamma = 1$.



Зависимость изменения работы выхода $\Delta\phi$ от степени покрытия Θ . Сплошной линией представлены результаты расчета: 1 — эксперимент, 2 — теория.

Результаты расчета $\Delta\phi(\Theta)$ представлены на рисунке, там же приведены экспериментальные значения по данным работы [9]. Отметим, во-первых, что авторы [9] проводят через экспериментальные точки, обозначенные на рисунке "крестиками", плавную кривую, полагая излом при $\Theta \sim 0.5$ артефактом. Во-вторых, по данным работы [9] на кривой $\Delta\phi(\Theta)$ наблюдается явно выраженный минимум. С учетом этого согласие расчета с экспериментальными данными следует признать вполне удовлетворительным.

Обсудим численные значения параметров модели. Так как величина плеча диполя, как уже говорилось выше, представляется вполне разум-

ной, неудивительно, что значения параметров ξ и Φ также стандартны (см., например, [20,21]). Далее отметим, что в рамках общепринятой модели адсорбции на металлах, основанной на применении гамильтониана Андерсона [22,23], полуширина квазиуровня изолированного атома $\Gamma_0 = \pi V^2 \rho_S$, где в нашем случае V должно представлять собой матричный элемент взаимодействия s -орбитали атома с d -орбиталью титана, ρ_S — плотность состояний субстрата. Его можно вычислить по методу Харрисона [24], положив $V \equiv V_{sd\sigma} = -3.16 \hbar^2 r_d^{3/2} / m(2\lambda)^{7/2}$, где m — масса электрона, $r_d = 0.99 \text{ \AA}$ — ”радиус” d -состояния [25], что дает $V = 0.89 \text{ eV}$. Так как мы положим $\Gamma_0 = 0.5 \text{ eV}$, а $\rho_S \sim 1/W$, где W — ширина определенной (”работающей” на адсорбцию) зоны, то $W = 5 \text{ eV}$, что практически совпадает с шириной валентной d -зоны TiO_2 [7,8]. Значение $\gamma = 1$ также представляется вполне разумным, так как при $\Theta = 1$ имеем $\Gamma_{ML} = 2\Gamma_0 = 1 \text{ eV}$.

Таким образом, в настоящей работе мы показали, что в рамках стандартного (”металлического”) подхода можно построить простую модель с разумными значениями параметров, в рамках которой можно рассчитать изменение работы при адсорбции щелочных металлов на металлических оксидах.

Список литературы

- [1] Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969. 432 с.
- [2] Большой Л.А., Непартович 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. В. 8. С. 1234–1255.
- [4] Браун О.М., Медведев В.К. // УФН. 1989. Т. 157. В. 4. С. 631–666.
- [5] *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption.* / Ed. by H.P. Bonzel, A.M. Bradshaw, G. Ertl. Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [6] Srivastava G.P. // Rep. Prog. Phys. 1997. V. 60. N 5. P. 561–613.
- [7] Henrich V.E., Cox P.A. *The Surface Science of Metal Oxides.* Cambridge: Cambridge University Press, 1994. 464 p.
- [8] Freund H.-J., Kuhlbeck H., Staemmler V. // Rep. Prog. Phys. 1996. V. 59. N 3. P. 283–347.
- [9] Grant A.W., Campbell C.T. // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. N 3. P. 1844–1851.
- [10] Brause M., Skordas S., Kempter V. // Surf. Sci. 2000. V. 445. N 1–3. P. 224–234.
- [11] Muscat J.P., Newns D.M. // J. Phys. C. 1974. V. 7. N 15. P. 2630–2644.
- [12] Давыдов С.Ю. // ФТТ. 1977. Т. 19. В. 11. С. 3376–3380.

- [13] Давыдов С.Ю. // ФТТ. 1999. Т. 41. В. 9. С. 1543–1547.
- [14] Kato T., Ohtomi K., Nakayama M. // Surf. Sci. 1989. V. 209. N 1. P. 131–150.
- [15] Davydov S.Y. // Appl. Surf. Sci. 1999. V. 140. N 1. P. 58–62.
- [16] Давыдов С.Ю. // ФММ. 1979. Т. 47. В. 3. С. 481–488.
- [17] Давыдов С.Ю. // ФТТ. 1978. Т. 20. В. 6. С. 1752–1757.
- [18] Davydov S.Y. // Surf. Sci. 1998. V. 407. N 1–3. P. L652–L656.
- [19] Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [20] Давыдов С.Ю. // ЖТФ. 1999. Т. 69. В. 5. С. 116–120.
- [21] Давыдов С.Ю. // ФТТ. 2000. Т. 42. В. 6. С. 1129–1133.
- [22] Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел. М.: Наука, 1967. 492 с.
- [23] Теория хемосорбции / Под ред. Дж. Смита. М.: Мир, 1983. 336 с.
- [24] Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир, 1983. Т. 2. 334 с.
- [25] Straub G.K., Harrison W.A. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. N 12. P. 7668–7679.