

## Адсорбция ванадия на рутиле: изменение работы выхода

© С.Ю. Давыдов, А.В. Павлык

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
С.-Петербургский государственный электротехнический университет  
(ЛЭТИ)

Поступило в Редакцию 30 декабря 2002 г.

С учетом диполь-дипольного отталкивания адатомов и параметрически учитываемой металлизации адсорбированного слоя проведен расчет изменения работы выхода  $\Delta\phi$ , вызванного адсорбцией атомов ванадия на поверхности (110)  $\text{TiO}_2$ . Результаты расчета хорошо согласуются с данными эксперимента.

Исследование взаимодействия атомов металла с металлическими оксидами имеет сравнительно недолгую историю, но представляет несомненный интерес [1]. Среди разнообразных оксидов поверхностные свойства рутила ( $\text{TiO}_2$ ) изучены, по-видимому, наиболее тщательно, так как это соединение является катализатором для фотоэлектролиза. В работах [2,3] была предложена модель адсорбции щелочных металлов на рутиле, позволившая вполне успешно описать изменение работы выхода системы  $\Delta\phi$  в функции от степени покрытия поверхности адатомами  $\Theta = N_a/N_{ML}$  ( $N_a$  — концентрация адатомов на подложке,  $N_{ML}$  — концентрация адатомов в монослое). В настоящей работе эта модель будет применена для описания адсорбции ванадия на (110)  $\text{TiO}_2$ , экспериментально исследованной в работе [4].

Строго говоря, для описания взаимодействия ванадия с подложкой предложенная в работах [2,3] модель не применима. Действительно, если щелочные металлы содержат на внешней  $s$ -оболочке лишь один электрон, то у ванадия  $4s$ -оболочка полностью заполнена. В рамках гамильтониана Андерсона (см., например, [5]), на котором и основана модель [2,3], следовало бы, во-первых, вводить операторы рождения — уничтожения для каждого из двух подуровней  $s$ -оболочки, во-вторых, решать соответствующую самосогласованную задачу для изолированного адатома и лишь затем переходить к конечным покрытиям. Оценки

экспериментальных данных [4] по изменению работы выхода показывают, однако, что на адсорбцию „работает“ лишь один электрон (и, следовательно, одна одноэлектронная орбиталь), так как заряд адатома  $Z$  меньше единицы. Можно предположить, что вследствие взаимодействия с подложкой один из  $4s$ -электронов переходит в  $3d$ -оболочку (т.е. вместо присущей атому ванадия электронной структуры  $3d^34s^2$  в адатоме реализуется конфигурация  $3d^44s^1$ ), а другой электрон, оставшийся в  $4s$ -состоянии, туннелирует в подложку, точнее, переходит на ион  $Ti^{4+}$ . В качестве дополнительного доказательства подобной возможности отметим, что атом ниобия, находящийся в той же V группе, что и ванадий, имеет структуру внешней оболочки  $4d^45s^1$ . Все вышесказанное позволяет нам применить модель [2,3], развитую для одноэлектронных адатомов, к двухэлектронному ванадию.

В соответствии с моделью [2,3] зависимость заряда адатома от степени покрытия определяется следующими выражениями:

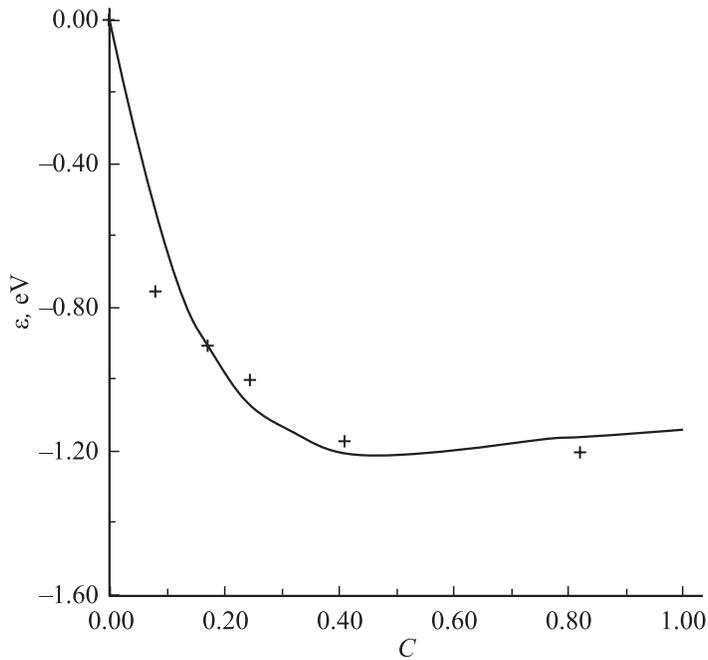
$$\begin{aligned} Z(\Theta) &= \frac{2}{\pi} \cdot \arctg \frac{\Omega - \xi \Theta^{3/2} Z(\Theta)}{\Gamma(\Theta)}, \\ \xi &= 2e^2 \lambda^2 N_{ML}^{3/2} A, \quad \Gamma = \Gamma_0(I + \gamma \Theta), \\ \Omega &= \phi - I + \Delta, \quad \Delta = e^2/4\lambda. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $\Omega$  — энергия квазиуровня адатома относительно уровня Ферми подложки;  $\xi$  — константа диполь-дипольного отталкивания адатомов;  $2\lambda$  — плечо поверхностного диполя;  $A \sim 10$  — безразмерный коэффициент, слабо зависящий от геометрии решетки адатомов;  $\Gamma_0$  — полуширина квазиуровня изолированного адатома;  $\gamma$  — безразмерный параметр, учитывающий зонное уширение, т.е. эффекты металлизации;  $I$  — энергия ионизации адсорбируемого атома;  $\phi$  — работа выхода поверхности рутила;  $\Delta$  — кулоновский сдвиг квазиуровня адатома, вызванный взаимодействием его электрона с электронами подложки.

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

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

Для определения параметров модели используется та же схема, что и в работе [2]. В результате имеем:  $N_{ML} = 0.6 \cdot 10^{15}$  atoms/cm<sup>2</sup>,  $\lambda = 1.31$  Å,  $\Omega = 1$  eV,  $\Gamma_0 = 2.04$  eV,  $\gamma = 0.745$ ,  $\Phi = 27.4$  eV,  $\xi = 19.4$  eV,  $Z_0 = 0.29$ ,  $Z_{ML} = 0.04$ .



Зависимость работы выхода от покрытия ванадием поверхности рутила. Сплошной линией представлены результаты численного расчета, крестиками — экспериментальные данные работы [4].

Отметим, что энергетические и геометрические параметры системы  $V/TiO_2$  (110) практически те же, что и для субмонослойных пленок щелочных металлов. Однако заряды адатомов ванадия как при нулевом ( $Z_0$ ), так и при монослойном ( $Z_{ML}$ ) покрытиях значительно меньше зарядов адатомов щелочных металлов. То же наблюдается и на эксперименте: максимальное снижение работы выхода в случае адсорбции ванадия составляет величину порядка 1 eV, тогда как в случае адсорбции щелочных металлов  $\Delta\phi_{\max} \sim -3$  eV. Результаты расчета  $\Delta\phi(\Theta)$  представлены на рисунке. Согласие результатов расчета с данными эксперимента [4] следует признать вполне удовлетворительным.

Таким образом, мы показали, что простая модель, предложенная для адсорбции щелочных металлов, имеет более широкую область применения.

## Список литературы

- [1] *Henrich V.E., Cox P.A.* The Surface Science of Metal Oxides. Cambridge: Cambridge University Press, 1994. 464 p.
- [2] *Давыдов С.Ю., Носков И.В.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 20. С. 1–6.
- [3] *Давыдов С.Ю., Носков И.В.* // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 11. С. 137–140.
- [4] *Zhang Z., Heinrich V.E.* // Surf. Sci. 1992. V. 277. P. 263–272.
- [5] *Киттель Ч.* Квантовая теория твердых тел. М.: Наука, 1967. 492 с. Гл. 18.