

К описанию совместной адсорбции атомов цезия и селена на поверхности кремния

© С.Ю. Давыдов

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

E-mail: sergei_davydov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 25 июля 2008 г.)

В рамках модели Андерсона–Ньюнса–Муската с учетом диполь-дипольного отталкивания рассмотрены задачи об адсорбции атомов цезия и селена на поверхности кремния. Полученные результаты применены к задаче о совместной адсорбции атомов Cs и Se. Показано, что уже малая добавка адатомов цезия к субмонослойной пленке адатомов селена на кремнии резко повышает заряд последних. Этот эффект объясняется взаимным усилением дипольных полей подрешеток адатомов Cs и Se. Все полученные результаты достаточно хорошо согласуются с данными эксперимента.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы Российской Федерации“, проект 2.1.2.1716 К.

PACS: 73.20.Nb, 73.43.Cd

1. Введение

В настоящее время адсорбцию щелочных металлов на кремнии можно считать достаточно хорошо изученной как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения (см., например, работу [1] и ссылки в ней). Надежно установлено, что переход электронов происходит от адатомов к подложке, в результате чего их заряд становится положительным, а работа выхода системы понижается. С другой стороны, адсорбция атомов VI группы (S, Se, Te) на кремнии исследована гораздо менее тщательно [2–4]. Теоретический анализ [5] показал, однако, что в данном случае передача электронов происходит от подложки к адатомам, которые приобретают отрицательный заряд, что ведет к увеличению работы выхода адсорбционной системы.

В работе [4] экспериментально исследовалась более сложная ситуация — совместная адсорбция атомов цезия и селена на поверхности Si (111)–7×7. При этом наблюдались довольно интересные эффекты (см. далее), теоретическому объяснению которых и посвящена настоящая работа. В разделах 2 и 3 рассмотрим по отдельности системы Cs/Si(111)–7×7 и Se/Si(111)–7×7, а в разделе 4 установим характер взаимовлияния адатомов Cs и Se. Во всех случаях для описания адсорбции примем модель Андерсона–Ньюнса–Муската, хорошо зарекомендовавшую себя для широкого круга адсорбционных систем (см., например, [1,5–7]).

2. Адсорбция цезия на кремнии

Начнем с характеристик кремниевой подложки. Кремний характеризуется сродством к электрону $\chi = 3.99$ eV и запрещенной зоной $E_g = 1.11$ eV [8]. Примем, согласно [9], работу выхода грани (111) равной $\phi(111) = 4.60$ eV. Отсюда следует, что уровень Ферми

(химический потенциал) лежит ниже середины запрещенной зоны кремния, что отвечает дырочному полупроводнику.¹

Адсорбция атомов цезия осуществляется путем перехода электрона из состояния $6s^1$ цезия на оборванную однократно заполненную sp^3 -орбиталь подложки. Однако это могут быть и дегибризованные s^2p^3 - или sp^2 -орбитали. В рамках модельного описания данное обстоятельство не является существенным, так как взаимодействие адсорбируемого атома и подложки описывается единственным матричным элементом V .

В рамках модели Андерсона–Ньюнса–Муската для величины заряда адатомов Z и изменения работы выхода $\Delta\phi$, вызванного адсорбцией, имеем следующие выражения [1,5–7]:

$$Z(\Theta) = \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\Omega - \xi \Theta^{3/2} Z(\Theta)}{\Gamma}, \quad (1)$$

$$\xi = 2e^2 \lambda^2 N_{ML}^{3/2} \bar{A},$$

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

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

Здесь степень покрытия $\Theta = N/N_{ML}$, где N — концентрация адатомов на поверхности, N_{ML} — концентрация адатомов в монослое ($0 \leq \Theta \leq 1$); λ — длина адсорбционной связи; положение квазиуровня изолированного адатома относительно уровня Ферми подложки

$$\Omega = \phi - I + e^2/4\lambda, \quad (3)$$

где $I = 3.89$ eV — энергия ионизации атома цезия и $e^2/4\lambda$ представляет собой кулоновский сдвиг;

¹ Отметим, что по какой-то малоизвестной традиции в экспериментальных работах по адсорбционным системам не принято указывать начальное значение работы выхода чистой подложки ϕ . Более того, не всегда даже сообщается о ее типе проводимости. Так, например, лишь во второй из работ [4,10], с которыми мы будем сопоставлять результаты наших расчетов, сообщается, что подложка легирована бором и, следовательно, является дырочным полупроводником.

Параметры задачи и результаты расчета (λ — в Å; Ω , Γ , ξ и Φ — в eV, $Z_0 \equiv Z(0)$)

Система	λ	Ω	Γ	ξ	Φ	Z_0	Z_{ML}
Cs/Si(111)	1.5	2.77	1.82	27.83	29.41	0.630	0.216
Se/Si(111)	1.5	-0.63	8.98	14.10	21.30	-0.045	-0.022

Примечание. Для системы Cs/Si(111) под зарядом Z_{ML} понимается значение заряда $Z_{0.5} \equiv Z(0.5)$.

$\Gamma = \pi\rho_s V^2$ — полуширина квазиуровня (ρ_s — энергетическая плотность состояний подложки); $\bar{A} \sim 10$ — безразмерный коэффициент, являющийся аналогом постоянной Маделунга и слабо зависящий от структуры решетки адатомов. Отметим, что уравнение (1) записано с учетом диполь-дипольного взаимодействия адатомов, характеризуемого константой ξ .

Теперь перейдем к определению характеристик адсорбционной системы Cs/Si и начнем с длины адсорбционной связи λ , а точнее, величины плеча поверхностного диполя 2λ , равной толщине двойного электрического слоя, сформированного заряженными адатомами и их изображениями в подложке. Это очень важная (см. (1) и (2)), но весьма условная характеристика, справедливая только для идеальной (зеркальной) поверхности. Покрытая цезием грань Si(111)-7×7 далека от такого идеала. Поэтому приходится подбирать значения λ таким образом, чтобы расчетная кривая $\Delta\phi(\Theta)$ соответствовала экспериментальной, т.е. руководствуясь только тем, чтобы величина λ лежала в пределах 0.5–3 Å. В результате такой процедуры нами было получено значение $\lambda = 1.5$ Å.

Положим далее плотность атомов кремния на грани (111) равной $N_{ML(111)}(\text{Si}) = 7.83 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ [4]. Будем считать, что при покрытии в один монослой ($1ML \rightarrow \Theta_{\text{Si}} = 1$) атомы Cs находятся на расстоянии $d = 5.235$ Å друг от друга, что соответствует расстоянию между ближайшими соседями в объемных кристаллах цезия [11]. Отметим, что значение d практически совпадает с величиной $2r_a$, где $r_a = 2.62$ Å — атомный радиус цезия [9]. Тогда при $\Theta_{\text{Cs}} = 1$ плотность атомов цезия равна $N_{ML}(\text{Cs}) = d^{-2} = 3.65 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, т.е. значение $\Theta_{\text{Cs}} = 1$ отвечает $\Theta_{\text{Si}(111)} = N_{ML}(\text{Cs})/N_{ML(111)}(\text{Si}) = 0.47$. В дальнейшем в данном разделе под прикрытием Θ будем понимать именно $\Theta_{\text{Si}(111)}$.²

Остальные параметры задачи определяются по схеме, подробно описанной в предыдущих работах (см. работы [1,5–7] и ссылки в них). Параметры задачи и результаты расчета заряда приведены в таблице и на

² В последнее время среди экспериментаторов стало привычным приводить данные по изменению работы выхода в функции от времени экспозиции (времени осаждения адатомов на поверхность подложки) t , даже не пытаясь при этом приписывать измеренному значению $\Delta\phi$ какое-либо конкретное значение Θ . С точки зрения теории это создает определенные трудности, так как требует от теоретика принять некоторое время экспозиции t в качестве t_{ML} , соответствующее монослойному покрытию. Как правило, за монослой принимается такое значение t , при котором зависимость $\Delta\phi(\Theta)$ выходит на насыщение.

рис. 1. Из рисунка следует, что расчетные и опытные данные совпадают достаточно хорошо.

На рис. 2 изображена зависимость $Z(\Theta)$, из которой следует, что заряд с ростом Θ убывает. Это весьма общий результат: все каналы взаимодействия адатомов приводят к их деполаризации, т.е. к понижению величины их заряда [12]. Для диполь-дипольного отталкивания, которое мы здесь только и рассматриваем, понять этот эффект особенно просто.

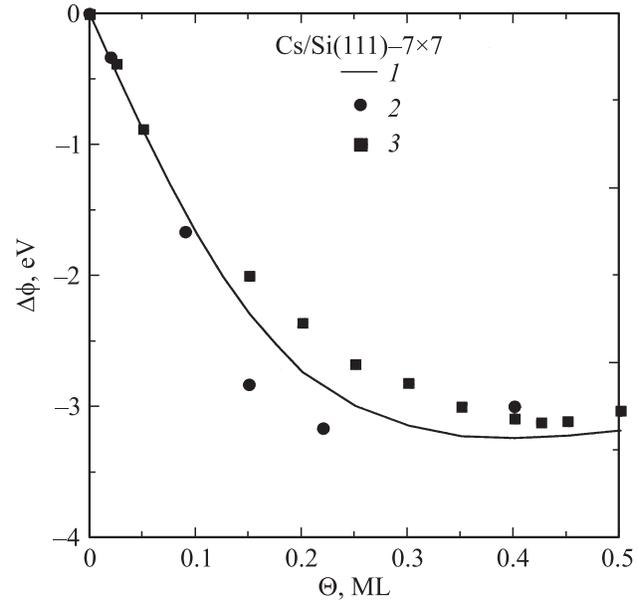


Рис. 1. Теоретические (1) и экспериментальные значения [4] (2) и [10] (3) изменения работы выхода $\Delta\phi(\Theta)$ для адсорбционной системы Cs/Si(111)-7×7.

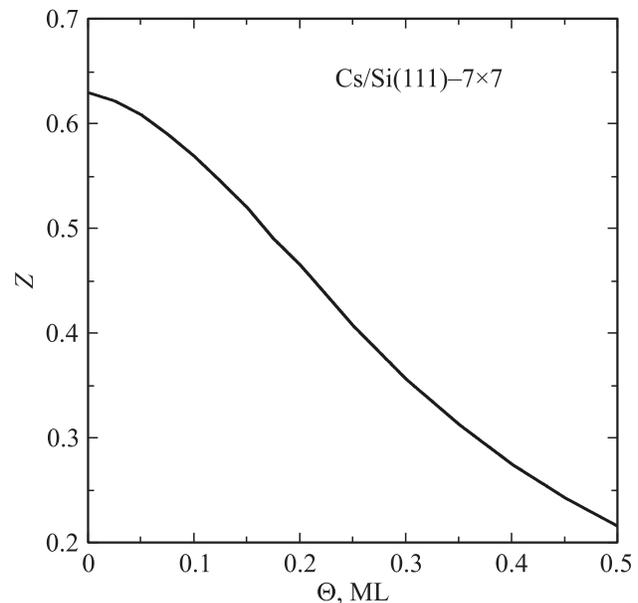


Рис. 2. Зависимость величины заряда адатомов цезия Z от степени покрытия поверхности Si(111)-7×7.

Отметим прежде всего, что мы имеем дело с наведенными (а не жесткими) диполями $p = 2e\lambda Z$. Как известно, внешнее электрическое поле изменяет величину дипольного момента p таких диполей. Представим себе решетку одинаково направленных диполей. Поля всех диполей, действующих на данный выделенный диполь, подавляют его поле, что ведет к уменьшению величины его дипольного момента. Легко понять, что с уменьшением периода решетки, отвечающего увеличению степени покрытия Θ , величина результирующего поля, подавляющего выделенный дипольный момент, нарастает. В этом и состоит механизм диполь-дипольной деполаризации. С энергетической точки зрения, увеличение Θ отвечает сдвигу квазиуровня

$$\tilde{\Omega}(\theta) = \Omega - \xi\Theta^{3/2}Z(\Theta) \quad (4)$$

вниз, т. е. по направлению к уровню Ферми. При этом изначально почти пустой квазиуровень адатома начинает заполняться электронами подложки, в результате чего его заряд Z понижается.

Отметим следующее обстоятельство. На рис. 2 видны три характерные области изменения заряда: область малых покрытий ($0 \leq \Theta \leq 0.1$), область промежуточных покрытий ($0.1 \leq \Theta \leq 0.3$) и область высоких покрытий ($0.3 \leq \Theta \leq 0.5$). Такое поведение функции $Z(\Theta)$ объясняется смещением плотности состояний адатома (лоренцева контура) вида

$$\rho_a(\omega) = \frac{2}{\pi} \frac{\Gamma}{(\omega - \tilde{\Omega}) + \Gamma^2}. \quad (5)$$

При малых покрытиях „работает“ только перекрывающийся с уровнем Ферми нижний „хвост“ лоренцева распределения, вследствие чего смещение квазиуровня слабо отражается на его заполнении. При промежуточных покрытиях, когда центр квазиуровня $\tilde{\Omega}$ начинает приближаться к уровню Ферми, в дело вступает наиболее близкая к максимуму часть контура, в результате чего заряд с увеличением Θ спадает быстрее. И наконец, при высоких покрытиях в окрестность уровня Ферми попадает только верхний „хвост“ контура, в результате чего изменение заряда вновь замедляется.

3. Адсорбция селена на кремнии

Для исследования адсорбции селена воспользуемся моделью, предложенной в работе [5]. То обстоятельство, что, согласно эксперименту [4], при адсорбции селена на поверхности Si(111)- 7×7 работа выхода увеличивается ($\Delta\phi > 0$), свидетельствует о переходе электрона с подложки на адатом: электрон с оборванной sp^3 -орбитали кремния перескакивает на свободную p -орбиталь селена.³ Для атома селена сродство к электрону $A = 2.02 \text{ eV}$ [9] (энергия A отсчитывается вниз

³ Мы, как всегда, считаем, что в переходе заряда участвует только один электрон.

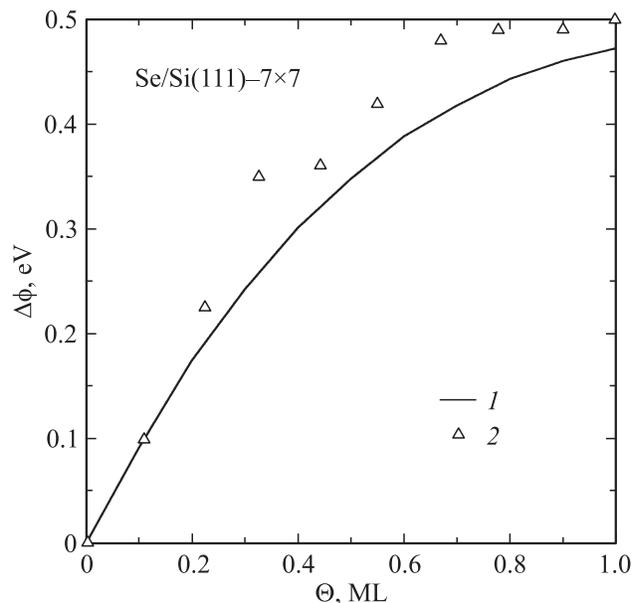


Рис. 3. Теоретические (1) и экспериментальные значения [4] (2) изменения работы выхода $\Delta\phi(\Theta)$ для адсорбционной системы Se/Si(111)- 7×7 .

от уровня вакуума). Тогда для энергии квазиуровня изолированного адатома относительно уровня Ферми получим выражение

$$\Omega = A - \phi + \frac{e^2}{4\lambda}. \quad (6)$$

Это выражение является аналогом формулы (3). В случае выражения (3), описывающего электроположительную адсорбцию, электрон переходит в подложку со сдвинутого вверх уровня $I' = I - e^2/4\lambda$, тогда как в случае (6) электрон подложки перемещается на сдвинутый вниз свободный уровень $A' = A + e^2/4\lambda$. В работе [5] в качестве параметра λ бралось значение атомного радиуса $r_a = 1.6 \text{ \AA}$ атома селена [9]. В настоящей работе мы принимаем $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$, т. е. ту же величину, что и для адатома цезия, что позволяет нам снизить на единицу количество параметров задачи. Все исходные параметры и результаты расчета для заряда адатомов селена представлены в таблице. При анализе экспериментальных данных за монослой селена принималось значение, равное 10 дозам (см. сноску 2).

Результаты расчета зависимости $\Delta\phi(\Theta)$ представлены на рис. 3. Согласно вычисленных и экспериментальных значений следует признать вполне удовлетворительным, хотя следует отметить, что в работе [5], где в качестве длины адсорбированной связи бралось значение атомного радиуса $r_a = 1.6 \text{ \AA}$, было достигнуто несколько лучшее соответствие.

На рис. 4 представлена зависимость модуля отрицательного заряда адатомов селена от их концентрации. Вновь явно продемонстрирована деполаризация адатомов. Отметим, что в данном случае зависимость $Z(\Theta)$

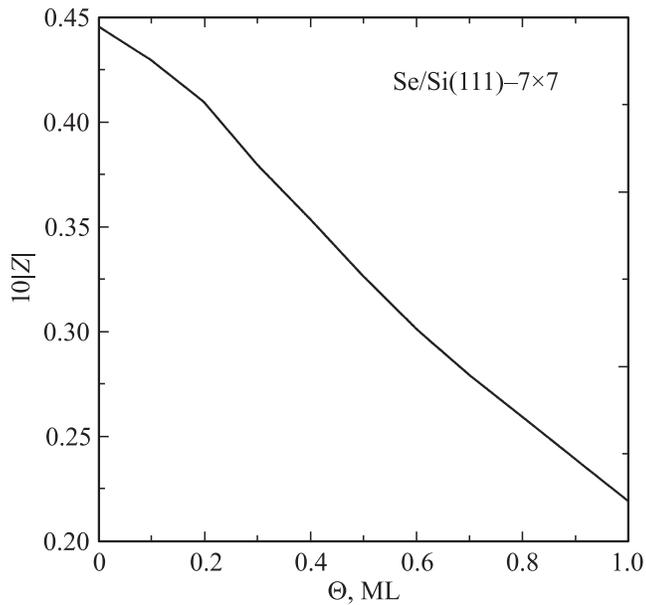


Рис. 4. Зависимость величины заряда адатомов селена $|Z|$ от степени покрытия поверхности $\text{Si}(111)-7 \times 7$.

в области промежуточных и высоких покрытий близка к линейной. При малых покрытиях проявляется только нижний „хвост“ лоренцева контура. Обращает на себя внимание также крайне малая величина заряда селена по сравнению с зарядом цезия.

В данном случае деполяризация адатомов имеет ту же природу, что и при адсорбции цезия. Различие лишь в том, что в данном случае дипольные моменты p имеют противоположное (по сравнению с цезиевыми) направление.

4. Влияние малых доз цезия на заряд адатомов селена в структуре $\text{Cs-Se/Si}(111)7 \times 7$

В работе [4] показано, что уже небольшие добавки цезия резко снижают работу выхода системы $\text{Se/Si}(111)-7 \times 7$. Проявляется этот эффект в увеличении начального (в пределе нулевых покрытий) значения заряда адатомов селена $Z_0(\text{Se})$ при введении малых добавок цезия (см. рис. 2.7 в [4]). Для объяснения такого эффекта, строго говоря, следовало бы решать систему двух самосогласованных уравнений вида (1), где, однако, в числителе вместо одного дипольного члена должно стоять три с тремя различными константами дипольного взаимодействия $\xi_{\text{Cs-Cs}}$, $\xi_{\text{Se-Se}}$ и $\xi_{\text{Cs-Se}}$, отвечающими соответственно отталкиванию цезий–цезий, селен–селен и притяжению цезий–селен. Мы здесь поступим проще и рассчитаем начальные значения заряда селена $Z_0(\text{Se})$ по формуле

$$Z_0(\text{Se}) = \frac{2}{\pi} \arctg \frac{\Omega - \xi_{\text{Cs-Cs}} \Theta_{\text{Cs}}^{3/2} Z_{\text{Cs}}(\Theta_{\text{Cs}})}{\Gamma}, \quad (7)$$

где параметры Ω и Γ относятся к адатомам селена. На рис. 5 представлена зависимость отношения

$$\alpha = \frac{Z_0(\text{Se})}{Z_0^0(\text{Se})}, \quad (8)$$

где $Z_0^0(\text{Se})$ — значение заряда селена в отсутствие цезия, от степени покрытия поверхности $\text{Si}(111)-7 \times 7$ цезием. Согласие расчетных и экспериментальных значений достаточно хорошее.

Физические причины увеличения заряда адатомов селена при внесении зарядов цезия были впервые выявлены в работе [13] и состоят в следующем. Представим себе решетку чередующихся противоположно направленных диполей. В данном случае поле, создаваемое подрешеткой одинаковых диполей, скажем, цезиевых, стремится увеличить дипольные моменты адатомов подрешетки селена. И наоборот, поле подрешетки селена усиливает поле подрешетки цезия. При уменьшении постоянной решетки, отвечающем увеличению Θ , эффект взаимовлияния подрешеток диполей усиливается. Таким образом, здесь имеем добавочную поляризацию, а не деполяризацию адатомов как в двух предыдущих случаях.

Итак, в рамках простейшей, по-видимому, модели адсорбции Андерсона–Ньюнса–Муската с учетом только диполь-дипольного взаимодействия нам удалось вполне адекватно описать изменение работы выхода поверхности $\text{Si}(111)-7 \times 7$, вызванное как отдельным, так и совместным нанесением на нее слоев электроположительного цезия и электроотрицательного селена. Таким образом, эта модель в очередной раз продемонстрировала свою работоспособность.

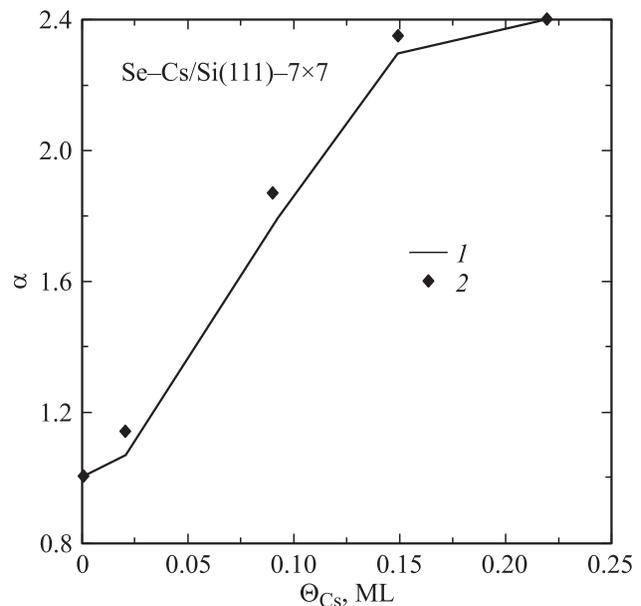


Рис. 5. Значения отношения α , определяемого формулой (8), от степени покрытия поверхности $\text{Si}(111)-7 \times 7$ цезием (1). 2 — экспериментальные значения отношения, взятые из работы [4].

Список литературы

- [1] С.Ю. Давыдов, А.В. Павлык. ЖТФ **74**, 8, 96 (2004).
- [2] A.C. Parageorgopoulos, M. Kamaratos. Surf. Sci. **352–354**, 364 (1996).
- [3] A.C. Parageorgopoulos, M. Kamaratos. Surf. Sci. **466**, 173 (2000).
- [4] A.C. Parageorgopoulos, M. Kamaratos. J. Phys.: Cond. Matter **14**, 22, 5255 (2002).
- [5] С.Ю. Давыдов. ФТТ **47**, 9, 1711 (2005).
- [6] С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин. ФТТ **50**, 7, 1206 (2008).
- [7] Д.Г. Аньчков, С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин. Письма в ЖТФ **34**, 18, 54 (2008).
- [8] Ф. Бехштедт, Р. Эндерлейн. Поверхности и границы раздела полупроводников. Мир, М. (1990). 484 с.
- [9] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [10] T. Kan, K. Mitsukawa, T. Ueyama, M. Takada, T. Yasue, T. Koshikawa. Surf. Sci. **460**, 314 (2000).
- [11] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 792 с.
- [12] О.М. Браун, В.К. Медведев. УФН **157**, 4, 631 (1989).
- [13] S.Yu. Davydov. Appl. Surf. Sci. **140**, 1, 58 (1999).