

## Особенности хемосорбции на размерно-квантованной пленке во внешнем квантующем магнитном поле

© Р.П. Мейланов, Б.А. Абрамова, М.М. Гаджиалиев, В.В. Джабраилов

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра Российской академии наук, 367030 Махачкала, Россия

E-mail: lan\_rus@dgu.ru

(Поступила в Редакцию 22 ноября 2001 г.  
В окончательной редакции 18 февраля 2002 г.)

Исследуется зависимость энергии электрона адатома, хемосорбированного на размерно-квантованной пленке, от величины внешнего квантующего магнитного поля. Рассмотрены случаи, когда внешнее магнитное поле направлено параллельно и перпендикулярно поверхности пленки. Показано, что с увеличением магнитного поля энергия хемосорбции скачкообразно уменьшается.

1. Особенности хемосорбции на размерно-квантованных пленках исследованы в работах [1–3], где показано, что энергия хемосорбции является осциллирующей функцией толщины пленки и это связано с особенностями энергетического спектра и плотности состояний электронов тонкой пленки. При исследовании образования химической связи атома с поверхностью кристалла широко используется метод модельных гамильтонианов Андерсона–Ньюнса [4–6]. В рамках модели Андерсона–Ньюнса выражение для перенормированной энергии электрона адатома дается соотношением  $E_{a,s} = \varepsilon_a + U\langle n_s \rangle$ , где  $\varepsilon_a$  — энергия электрона изолированного атома,  $U$  — потенциал внутриатомного кулоновского отталкивания,  $\langle n_s \rangle$  — возмущение электронной плотности атома при взаимодействии с подложкой, определяемое выражением  $\langle n_s \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega / \pi \bar{g}_s^<(\omega)$ ,  $\bar{g}_s^<$  — корреляционная функция электрона адатома,  $s$  — спиновое квантовое число. Выражение для затухания энергетического уровня адатома имеет вид  $\Delta \approx |V|^2 \rho$ , где  $\rho(W)$  — плотность состояний электронов подложки ( $W$  — ширина зоны проводимости электронов пленки),  $V$  — потенциал гибридизации затравочных энергетических состояний электронов адатома и подложки.

Отметим, что в настоящее время продолжают широко использоваться различные модификации метода модельных гамильтонианов Андерсона–Ньюнса. Так, в работах [7–11] развивается нестационарная модель для исследования зарядового обмена в процессах взаимодействия атомных частиц с поверхностью кристалла. Исследование распределения электронной плотности в монокристаллическом адсорбированном слое проведено в [12]. Микроскопический вывод квантовых кинетических уравнений для системы «кристалл+адатом» и обобщение модели Андерсона–Ньюнса на основе формализма Каданова–Бейма дается в работах [13,14].

В настоящей работе на основе результатов [14] изучается влияние внешнего магнитного поля на энергию электрона адатома, хемосорбированного на тонкой пленке. Рассматриваются случаи, когда внешнее квантующее

магнитное поле направлено перпендикулярно и параллельно поверхности пленки.

2. Уравнения движения для функций Грина для электронной подсистемы «адатом + тонкая пленка» в стационарном случае имеют вид [14]

$$[\omega - \varepsilon_{\lambda s}(\omega)] \bar{g}_{\lambda s, \lambda' s'}^<(\omega) - \sum_{\lambda'' s''} \left\{ \bar{\sigma}_{\lambda s, \lambda'' s''}^<(\omega) g_{\lambda'' s'', \lambda' s'}^A(\omega) + \sigma_{\lambda s, \lambda'' s''}^R(\omega) \bar{g}_{\lambda'' s'', \lambda' s'}^<(\omega) \right\} = 0,$$

$$[\omega - \varepsilon_{\lambda s}(\omega)] g_{\lambda s, \lambda' s'}^{R,A}(\omega) - \sum_{\lambda'' s''} \left\{ \sigma_{\lambda s, \lambda'' s''}^{R,A}(\omega) g_{\lambda'' s'', \lambda' s'}^{R,A}(\omega) \right\} = \delta_{\lambda \lambda'} \delta_{s s'}. \quad (1)$$

Здесь  $\lambda$  — совокупность квантовых чисел, описывающих движение электронов адатома,  $\varepsilon_{\lambda s}(\omega)$  — энергия адатома,  $\bar{g}_s^<$ ,  $g^{R,A}$  — корреляционная функция, запаздывающая и опережающая функции Грина электрона адатома,  $\sigma^{R,A}$  — соответствующие массовые операторы,  $\bar{\sigma}$  — обобщенный интеграл столкновений. Массовый оператор  $\sigma^{R,A}$  состоит из двух частей:  $\sigma^{R,A} = \sigma_0^{R,A} + \sigma_a^{R,A}$ , где  $\sigma_0$  — массовый оператор изолированного атома,  $\sigma_a$  — вклад в массовый оператор электрона адатома, обусловленный взаимодействием с тонкой пленкой. Этот вклад имеет вид

$$\bar{\sigma}_{a, \lambda s, \lambda' s'}^{(R,A)}(\omega) = \sum_{\substack{i \mathbf{k} s'' \\ i' \mathbf{k}' s'''}} V_{\lambda s, i \mathbf{k} s''}(\omega) \bar{G}_{i \mathbf{k} s'', i' \mathbf{k}' s'''}^{(R,A)}(\omega) V_{i' \mathbf{k}' s''', \lambda' s'}(\omega), \quad (2)$$

где  $G$  — функция Грина электрона пленки;  $i, \mathbf{k}$  — совокупность квантовых чисел, описывающих движение электрона в пленке.

Уравнения движения для функций Грина электрона пленки имеют вид, аналогичный уравнениям (1), (2) с соответствующей заменой совокупности квантовых чисел, описывающих движение электрона.

Система уравнений (1), (2) совместно с уравнениями движения для функций Грина электронов пленки описывает общий случай с учетом всех возможных взаимодействий адатомов с подложкой и между собой. Мы рассмотрим случай отсутствия взаимодействия между адатомами. Кроме того, будем считать, что адатом имеет один энергетический уровень (индекс  $\lambda$  в дальнейшем опускаем). В этом случае выражение для корреляционной функции электрона адатома, согласно (1), принимает вид ( $\sigma_0$  считаем учтенным при определении энергии электрона атома в отсутствие взаимодействия с пленкой)

$$\tilde{g}_s(\omega) = g_s^R(\omega) \tilde{\sigma}_{a,s}(\omega) g_s^A(\omega). \quad (3)$$

Полагая, что потенциал гибридизации — постоянная величина, можно показать, что для  $\tilde{\sigma}(\omega)$  имеет место выражение

$$\tilde{\sigma}_{a,s}(\omega) = |V|^2 \sum_{ik} \tilde{G}_{iks}(\omega). \quad (4)$$

Для корреляционной функции электрона пленки получаем

$$\tilde{G}_{iks}(\omega) = f(\omega) A_{iks}(\omega), \quad (5)$$

где  $f(\omega)$  — функция распределения Ферми–Дирака,  $A_{iks}$  — спектральная функция,

$$A_{iks}(\omega) = \frac{\Gamma_{iks}(\omega)}{(\omega - \varepsilon_{iks}(\omega) - \text{Re} \Sigma_{iks}(\omega))^2 + \Gamma_{iks}^2(\omega)}.$$

Здесь  $\Gamma$  — затухание одночастичных состояний,  $\text{Re} \Sigma$  — перенормировка одночастичных состояний за счет взаимодействия (кулоновского и кристаллического потенциалов). Определяя самосогласованную энергию электронов подложки согласно соотношению

$$E_{iks} = \varepsilon_{iks}(\omega = E_{iks}) + \text{Re} \Sigma_{iks}(\omega = E_{iks}),$$

получим выражение для спектральной функции

$$A_{iks}(\omega) = z_{iks} \frac{\Gamma_{iks}(\omega)}{(\omega - E_{iks})^2 + z_{iks}^2 \Gamma_{iks}^2(\omega)}, \quad (6)$$

где

$$z_{iks}^{-1} = 1 - \frac{\partial}{\partial \omega} (\varepsilon_{iks}(\omega) + \text{Re} \Sigma_{iks}(\omega))_{\omega=E_{iks}} -$$

константа перенормировки. Используя выражение (1)–(6), окончательно можно получить следующее выражение для корреляционной функции электрона адатома:

$$\tilde{g}_s(\omega) = |V|^2 f(\omega) a_s(\omega), \quad (7)$$

где спектральная функция электрона адатома имеет вид

$$a_s(\omega)$$

$$= \frac{\sum_{ik} A_{iks}(\omega)}{[\omega - \varepsilon_{as}(\omega) - \Lambda_{as}(\omega)]^2 + |V|^4 \left( \sum_{ik} A_{iks}(\omega) \right)^2}. \quad (8)$$

Здесь

$$\Lambda_{as}(\omega) = |V|^2 \sum_{ik} \frac{\omega - \varepsilon_{iks}(\omega) - \text{Re} \Sigma_{iks}(\omega)}{(\omega - \varepsilon_{iks}(\omega) - \text{Re} \Sigma_{iks}(\omega))^2 + \Gamma_{iks}^2(\omega)}.$$

При анализе выражения для энергии электрона адатома вводят самосогласованную энергию согласно определению  $E_{as} = (\varepsilon_{as}(\omega) + \Lambda_{as}(\omega))|_{\omega=E_{as}}$ , которая в свою очередь параметризуется обычным образом:  $E_{as} = \varepsilon_a + U \langle n_{-s} \rangle$ .

Дальнейшее рассмотрение зависит от конкретного выражения электронного спектра электронов тонкой пленки. Задача в отсутствие внешнего магнитного поля рассмотрена в работах [1–3]. Здесь анализируется случай наличия внешнего магнитного поля.

3. Рассмотрим случай, когда внешнее магнитное поле направлено параллельно поверхности пленки. Ось  $OZ$  перпендикулярна поверхности пленки. Считаем, что величина магнитного поля такая, что магнитная длина  $l_B = (h/eB)^{-1/2}$  ( $h$  — постоянная Планка;  $e$  — заряд электрона,  $B$  — индукция магнитного поля) одного порядка с толщиной  $L$  пленки. Полагая, что пленочный потенциал аппроксимируется выражением  $V(z) = m\omega_0^2 z^2/2$ , можно точно решить уравнение Шредингера и получить следующее выражение для энергии электрона:

$$E_{p_x, p_y, n, \sigma} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{\omega_0^2}{\tilde{\omega}^2} \frac{p_y^2}{2m} + \tilde{\omega} \left( n + \frac{1}{2} \right),$$

где  $\tilde{\omega} = (\omega_c^2 + \omega_0^2)^{1/2}$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$ ;  $\omega_c = eB/m$  — циклотронная частота.

Выражение для спектральной функции при этом принимает вид

$$A_\sigma(\omega) = \frac{z_\Pi m L_x L_y}{\pi h} \frac{\tilde{\omega}}{\omega_0} \sum_{n=1}^{n_F} \left\{ \arctg \left( \frac{\omega - \tilde{\omega} \left( n + \frac{1}{2} \right)}{z_\Pi \Gamma_s} \right) + \frac{\pi}{2} \right\},$$

$$z_\Pi \equiv z_{iks}.$$

В приближении  $\Gamma_s \rightarrow 0$  окончательно получим для  $\langle n_s \rangle$  следующее выражение:

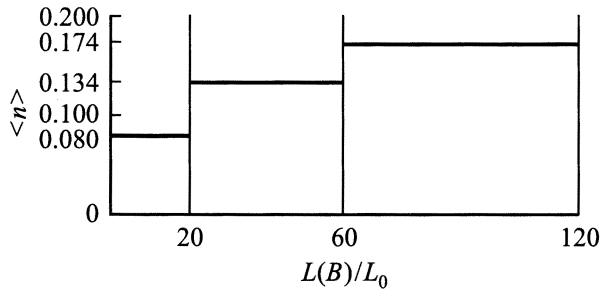
$$\langle n_s \rangle = \frac{z_a}{\pi} \sum_{n=1}^{n_F} \left[ \arctg \left( \frac{\tilde{\omega} \left( n + \frac{3}{2} \right) - \varepsilon_a - U \langle n_{-s} \rangle}{n \rho_{\parallel}} \right) - \arctg \left( \frac{\tilde{\omega} \left( n + \frac{1}{2} \right) - \varepsilon_a - U \langle n_{-s} \rangle}{n \rho_{\parallel}} \right) \right], \quad (9)$$

где

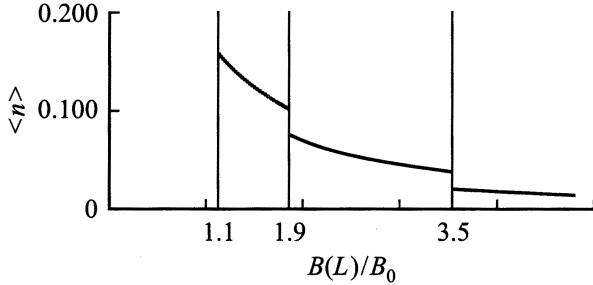
$$\rho_{\parallel} = z_a z_\Pi |V|^2 \frac{\tilde{\omega}}{\omega_0} \frac{m L_x L_y}{\hbar^2},$$

$$z_a^{-1} = 1 - [\varepsilon_{as}(\omega) + \Lambda_{as}(\omega)]_{\omega=E_{as}} -$$

константа перенормировки адатома,  $n_F$  — число дискретных энергетических состояний под уровнем Ферми.



**Рис. 1.** Зависимость  $\langle n \rangle$  от безразмерной толщины  $L(B)/L_0$  пленки при заданной величине магнитного поля.  $B = 4 \cdot 10^3$  Т,  $L_0 = 10^{-7}$  см.



**Рис. 2.** Зависимость  $\langle n \rangle$  от безразмерного магнитного поля  $B(L)/B_0$  при заданной величине толщины пленки  $L$ .  $B_0 = 4 \cdot 10^3$  Т,  $L = 25L_0$ ,  $L_0 = 10^{-7}$  см.

Для проведения численных расчетов необходимо установить связь между величиной химического потенциала, толщиной пленки и магнитным полем. В рассматриваемом приближении ( $\Gamma_s \rightarrow 0$ ) для числа электронов в пленке получим

$$N = \frac{mL_x L_y}{\pi \hbar^2} \frac{\tilde{\omega}}{\omega_0} (n_F + 1) \left[ \mu - \frac{\tilde{\omega}}{2} (n_F + 1) \right], \quad (10)$$

где  $\mu$  — химический потенциал. Условие заполнения очередного дискретного состояния  $n$  имеет вид  $\mu(n) = \tilde{\omega}(n + 1/2)$ . Определяя  $\mu$  из (10), получим следующее условие:

$$\tilde{\omega}^2 = \frac{2\pi \hbar^2 N}{mL_x L_y} \frac{\omega_0}{n(n+1)}. \quad (11)$$

С помощью (11) можно установить значение толщины пленки  $L_n$ , при котором заполняется очередной энергетический уровень  $n$  при постоянном магнитном поле  $B$ :  $L_n(B) = L_0(1 + B^2/B_0^2)n(n+1)$ , где  $L_0 = (N/V_0)^{-1/3}$ ,  $V_0$  — объем системы,  $B_0 = 2\pi \hbar / eL_0^2 = 4.12 \cdot 10^3$  Т. При этом положено  $\omega_0 = 2\pi \hbar / mL_0^2$ . В случае постоянной толщины пленки  $L$  для величины магнитного поля  $B_n$ , при котором заполняется очередной энергетический уровень  $n$ , получим следующее выражение:  $B_n^2(L)/B_0^2 + 1 = (L/L_0)/n(n+1)$ . При увеличении толщины пленки и достижении значений  $L_n$  число дискретных состояний под уровнем Ферми растет, достигая

значения  $n$ . При увеличении магнитного поля ситуация обратная: при достижении значения  $B_n$  число заполненных дискретных энергетических состояний уменьшается на одно.

На рис. 1 приведены результаты численного расчета зависимости  $\langle n_s \rangle$  от толщины пленки при заданном значении магнитного поля. Как видно, значение  $\langle n_s \rangle$  до заполнения очередного дискретного энергетического уровня остается постоянной величиной. Это связано с принятой аппроксимацией для потенциала пленки. При заполнении очередного энергетического уровня  $\langle n_s \rangle$  скачком увеличивается, проявляя осцилляционную зависимость  $\langle n_s \rangle$ , а следовательно и энергии хемосорбции адатома, от толщины пленки. На рис. 2 приведена зависимость  $\langle n_s \rangle$  от величины магнитного поля при заданном значении толщины пленки. В этом случае при увеличении магнитного поля  $\langle n_s \rangle$  непрерывно уменьшается, меняясь скачком при уменьшении числа заполненных дискретных энергетических состояний. Таким образом, энергия хемосорбции в квантующем магнитном поле с увеличением последнего уменьшается.

4. Рассмотрим случай, когда магнитное поле направлено перпендикулярно поверхности пленки. В этом случае энергетический спектр полностью квантован и имеет вид  $E_{ni} = \omega_c (n + \frac{1}{2}) + \varepsilon_i$ . Здесь  $\varepsilon_i$  — энергия, соответствующая движению электрона поперек пленки. Выражение для спектральной функции электрона адатома имеет вид

$$a_s(\omega) = |V|^2 \rho_{\perp} \times \sum_{n,i} \frac{\delta(\omega - \omega_c (n + \frac{1}{2}) - \varepsilon_i)}{(\omega - E_a)^2 + |V^4| \rho_{\perp}^2 \left[ \sum_{n',i'} \frac{\Gamma_{n,i}}{(\omega - \omega_c (n + \frac{1}{2}) - \varepsilon_i)^2 + \Gamma_{n',i'}^2} \right]^2}.$$

Здесь  $\rho_{\perp} = z_a z_{\Pi} \frac{m\omega_c L_x L_y}{2\pi \hbar}$ .

Для  $\langle n_s \rangle$  в этом случае получается следующее выражение:

$$\langle n_s \rangle = |V|^2 z_a \rho_{\perp} \sum_{n,i}^{n_F} \left\{ \left[ \omega_c \left( n + \frac{1}{2} \right) + \varepsilon_i - \varepsilon_a - U \langle n_{-\sigma} \rangle \right]^2 + |V|^2 \rho_{\perp}^2 \frac{|V|^2}{\Gamma_{n,i}^2} \right\}^{-1}. \quad (12)$$

При выводе (12) пренебрегали величинами  $\approx (\Gamma_{n,i}/\omega_c)^2 \ll 1$ . Как показывают расчеты, качественный характер зависимости  $\langle n_s \rangle$  от толщины пленки и величины магнитного поля в этом случае не меняется.

5. Экспериментальное обнаружение рассмотренных эффектов при изменении величины внешнего магнитного поля и толщины пленки позволит определить особенности энергетических характеристик адатома и электронной подсистемы пленки. Эффект уменьшения энергии взаимодействия адатома с подложкой при включении внешнего магнитного поля представляет интерес

с точки зрения контролируемого изменения поверхностных свойств тонких пленок. В магнитном поле условие наблюдения осцилляций имеет вид  $\tilde{\omega} \gg T, h/\tau$  ( $T$  — абсолютная температура,  $\tau$  — время релаксации). Заметим, что это условие менее жесткое, чем для массивных образцов:  $\omega_c \gg T, h/\tau$ .

## Список литературы

- [1] Р.П. Мейланов. ФТТ **31**, 7, 270 (1989).
- [2] Р.П. Мейланов. ФТТ **32**, 9, 2839 (1990).
- [3] Р.П. Мейланов. Поверхность **3**, 52 (1999).
- [4] P.W. Anderson. Phys. Rev. **124**, 1, 419 (1961).
- [5] D.M. Newns. Phys. Rev. **178**, 3, 1123 (1969).
- [6] Т. Эйнштейн, Дж. Герц, Дж. Шриффер. В сб.: Теория хемосорбции. Мир, М. (1983).
- [7] Y. Muda, D.M. Newns. Phys. Rev. **B37**, 12, 7048 (1988).
- [8] D.C. Langreth, P. Nordlander. Phys. Rev. **B43**, 4, 2541 (1991).
- [9] H. Shao, D.C. Langreth, P. Nordlander. Phys. Rev. **B49**, 19, 13 929 (1994).
- [10] М.Ю. Гусев, Д.В. Клушин, С.В. Шавров, И.Ф. Уразгильдин. ЖЭТФ **109**, 2, 562 (1996).
- [11] С.Ю. Давыдов. ФТТ **42**, 7, 1331 (2000).
- [12] С.Ю. Давыдов. ФТТ **41**, 9, 1543 (1999).
- [13] Р.П. Мейланов. Поверхность **12**, 28 (1990).
- [14] Р.П. Мейланов. Поверхность **6**, 37 (1994).