

Адсорбция редкоземельных металлов на кремнии: изменение работы выхода

© С.Ю. Давыдов*, А.В. Павлык**

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

** Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ), 197376 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sergei.davydov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 22 ноября 2002 г.)

С учетом диполь-дипольного отталкивания адатомов и эффектов металлизации рассчитано изменение работы выхода поверхности (111) Si при нанесении на нее субмонослойных пленок Sm, Eu и Yb. Результаты расчетов удовлетворительно согласуются с данными эксперимента.

1. Взаимодействие редкоземельных металлов (РЗМ) Sm, Eu и Yb с поверхностью (111) Si экспериментально исследовалось в [1–3]. В этих работах измерялась зависимость изменения работы выхода $\Delta\varphi$ адсорбционной системы от степени покрытия поверхности $\Theta = N/N_{ML}$ адатомами (N — концентрация адатомов, N_{ML} — их концентрация в монослое). Недавно нами была предложена простая модель, позволившая удовлетворительно описать $\Delta\varphi(\Theta)$ для адсорбции атомов щелочных металлов на (100) Si [4] и (110) TiO₂ [5]. В настоящей работе для описания результатов [1–3] будет использована именно эта модель.

Строго говоря, модель, предложенная в [4,5], для РЗМ неприменима. Действительно, если щелочные металлы содержат на внешней s -оболочке лишь один электрон, то у РЗМ $6s$ -оболочка заполнена. Однако, как показывают результаты экспериментов [1–3], максимальное понижение работы выхода $\Delta\varphi_{max}$ при адсорбции РЗМ составляет величину порядка 1.6–1.7 eV, тогда как в случае адсорбции щелочных металлов на кремнии $\Delta\varphi_{max} \sim -3$ eV. Следовательно, при взаимодействии с кремнием атомы РЗМ передают подложке меньшее количество электронов, чем щелочные металлы. Уже это обстоятельство формально позволяет считать, что в адсорбции принимает участие лишь один $6s$ -электрон,¹ что оправдывает использование модели [4,5]. Однако приведем дополнительное обоснование.

2. Рассмотрим изолированный адатом в рамках гамма-тонниана Андерсона (см., например, [6,7]). Числа заполнения s -оболочки $n_{0\pm}$ для спина „вверх“ и спина „вниз“ соответственно определяются самосогласован-

ной системой уравнений

$$\begin{aligned} n_{0+} &= \frac{1}{\pi} \operatorname{arccctg} \frac{\varepsilon + Un_{0-} - \varepsilon_F}{\Gamma_0}, \\ n_{0-} &= \frac{1}{\pi} \operatorname{arccctg} \frac{\varepsilon + Un_{0+} - \varepsilon_F}{\Gamma_0}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь ε — невозмущенная одночастотная энергия s -состояния, ε_F — энергия уровня Ферми подложки, U — энергия кулоновского отталкивания электронов в s -оболочке, Γ_0 — полуширина квазиуровня изолированного адатома.

Будем искать немагнитное решение задачи, положив $n_+ = n_- = n_0/2$, считая при этом, что полное число заполнения адатома равно n_0 . Тогда вместо системы (1) получим одно самосогласованное уравнение

$$n_0 = \frac{2}{\pi} \operatorname{arccctg} \frac{\varepsilon + Un_0/2 - \varepsilon_F}{\Gamma_0}. \quad (2)$$

Предположим далее, что в подложку туннелирует не более одного электрона на адатом, и введем заряд адатома $Z_0 = 1 - n_0$. Тогда выражение (2) может быть переписано в виде

$$Z_0 = \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\tilde{\varepsilon}}{\Gamma_0}, \quad \tilde{\varepsilon} = (\varepsilon - \varepsilon_F + \frac{1}{2}U) - \frac{1}{2}UZ_0. \quad (3)$$

В модели [4,5] заряд изолированного адатома определяется как

$$Z_0 = \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\Omega}{\Gamma_0}, \quad \Omega = I - \varphi + \Delta, \quad \Delta = \frac{e^2}{4\lambda}, \quad (4)$$

где I — энергия ионизации s -оболочки; φ — работа выхода подложки; e — заряд позитрона; 2λ — удвоенная длина адсорбционной связи, равная в рамках выбранной модели толщине двойного электрического слоя [8,9]; Δ — кулоновский сдвиг уровня адатома, вызванный взаимодействием его электрона с электронами подложки. Отметим, что последнее слагаемое во второй из формул (3) отвечает кулоновскому взаимодействию электрона адатома с электронами подложки,

¹ Здесь имеется в виду, что лишь один электрон может туннелировать с адатома РЗМ в подложку, что и является причиной возникновения двойного электрического слоя, приводящего к понижению работы выхода адсорбционной системы. Что же касается адсорбционной связи, то в ее образовании участвуют также и f -электроны, в силу чего энергия десорбции РЗМ в 2–3 раза выше, чем у щелочных металлов.

Параметры модели

	Ω	Γ_0	Φ	ξ	γ	N_{ML}	λ	Z_0	Z_{ML}
Sm	1.725	2.55	17.6	10.0	1.87	7.5	1.3	0.38	0.08
Eu	1.50	1.87	15.5	8.6	0.45	6.0	1.4	0.43	0.12
Yb	1.12	1.37	15.3	8.1	0.10	6.5	1.3	0.44	0.11

Примечание. Значения параметров Ω , Γ_0 , Φ и ξ даны в eV, λ — в Å, N_{ML} — в единицах 10^{14} atoms/cm².

что в стандартной модели Андерсона [6] не учитывается. Сравнение формул (3) и (4) показывает, что двухэлектронная модель [6] отличается от одноэлектронной лишь перенормировкой положения квазиуровня.²

3. В соответствии с моделью [4,5], число заполнения адатома $Z(\Theta)$ при конечной степени покрытия имеет вид

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

$$\xi = 2e^2 \lambda^2 N_{ML}^{3/2} A, \quad \Gamma = \Gamma_0(1 + \gamma \Theta). \quad (5)$$

Здесь ξ — константа диполь-дипольного отталкивания адатомов; $A = 10$ — безразмерный коэффициент, слабо зависящий от геометрии решетки адатомов; γ — безразмерный параметр, учитывающий зонное уширение, т.е. эффекты металлизации [4,5]. Изменение работы выхода $\Delta\phi$ вследствие адсорбции дается выражением

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

$$\Phi = 4\pi e^2 N_{ML} \lambda. \quad (6)$$

Для определения параметров модели воспользуемся схемой, предложенной в работах [4,5]. Значения монослойной концентрации адатомов будем оценивать, исходя из расстояния между ближайшими соседями в объемных образцах РЗМ [10] (значения N_{ML} , приведенные в [1–3], представляются нам завышенными). Длину адсорбционной связи будем определять, исходя из значений атомных радиусов r_a РЗМ [11], полагая $\lambda \sim 0.7r_a$.³ Учитывая, что для поверхности (111) кремния $\phi = 4.6$ eV [1–3,11], получаем значения энергетических параметров задачи, приведенные в Таблице.

Результаты численных расчетов $\Delta\phi(\Theta)$ в сопоставлении с данными эксперимента приведены на рис. 1–3.

² Нужно подчеркнуть, что при переходе от уравнения (3) к формуле (4) самосогласование теряется. Более того, при конечных покрытиях в соответствии с (3) происходит дополнительный к диполь-дипольному (см.далее) сдвиг центра тяжести квазиуровня, вызванный внутриатомным кулоновским отталкиванием U . Следует, однако, отметить, что вследствие экранировки электронами подложки значение параметра U , составляющее для атома РЗМ величину ~ 10 eV, существенно понижается, и им, по-видимому, можно пренебречь по сравнению с константой диполь-дипольного взаимодействия.

³ Вообще говоря, выбор параметров модели не однозначен. Эта неопределенность, однако, вызвана объективными обстоятельствами. Так, например, плохо определенным параметром является даже монослойная концентрация адатомов, в силу чего во многих экспериментальных работах указывается лишь время экспозиции.

Для европия и иттербия (рис. 2 и 3) согласие следует признать вполне удовлетворительным. Для самария (рис. 1) на эксперименте наблюдается ярко выраженный минимум работы выхода при $\Theta \approx 0.7$, что не отражается теорией. Поскольку расчетное значение $\Delta\phi(\Theta)$ по модулю меньше наблюдаемого, это означает, что теория переоценивает процессы деполяризации. Тот же вывод можно сделать и исходя из Таблицы: значения параметров Γ_0 и γ для Sm значительно выше, чем для Eu и Yb. Здесь следует подчеркнуть еще раз (см. также [4,5]), что модель адсорбционного слоя бесструктурна и от покрытия зависит лишь плотность адатомов в слое. На эксперименте же наблюдаются структурные фазовые переходы.

Интересно проанализировать, почему настоящая модель пригодна для описания адсорбции на полупровод-

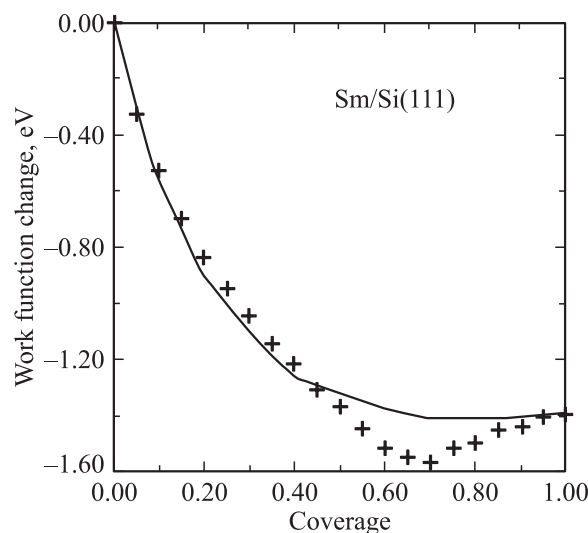


Рис. 1. Зависимость работы выхода при адсорбции самария на кремнии. Точки — эксперимент.

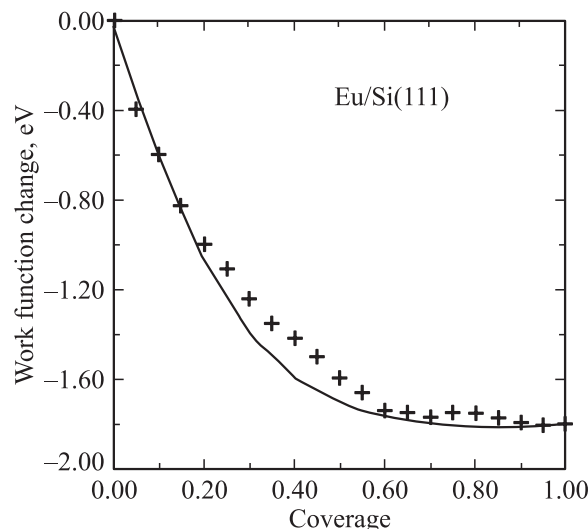


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для европия на кремнии.

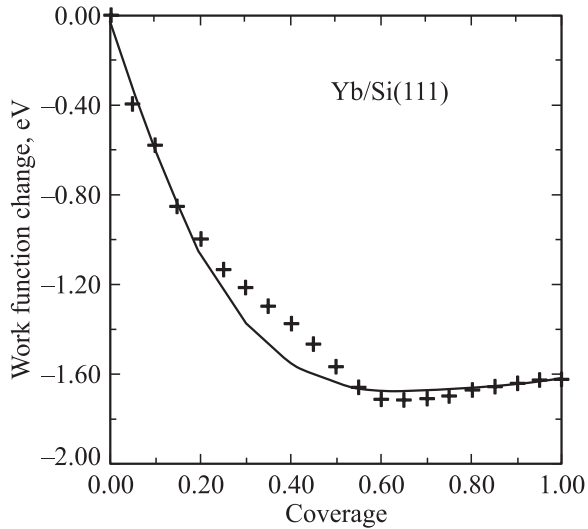


Рис. 3. То же, что на рис. 1, для иттербия на кремнии.

никах, хотя и основана на работах [8,9], посвященных адсорбции на металлах. Ответить на этот вопрос не так уж сложно. Поскольку положение центра тяжести квазиуровня адатома Ω (отсчитываемого от уровня Ферми) превышает значение ширины запрещенной зоны кремния $E_g = 1.11$ eV, при нулевых покрытиях квазиуровень, заведомо перекрывается с зоной проводимости, что отвечает типично „металлической“ ситуации. Положение квазиуровня при монослойном покрытии $\tilde{\Omega} = \Omega - \xi Z_{ML}$ для Sm, Em и Yb равно соответственно 0.95, 0.47 и 0.23 eV. Поскольку в [1–3] использовались образцы кремния n -типа, в данном случае центр квазиуровня располагается выше дна зоны проводимости.

4. Модель влияния температуры T на работу выхода металлических подложек с нанесенными на них субмонослойными металлическими пленками предложена в работе [12]. Предполагалось, что температурный коэффициент работы выхода адсорбционной системы κ может быть представлен в виде суммы

$$\kappa = \kappa_s + \kappa_a, \quad \kappa_s = d\varphi/dT, \quad \kappa_a = d\Delta\varphi/dT, \quad (7)$$

где κ_s — температурный коэффициент работы выхода субстрата, κ_a — температурный коэффициент изменения работы выхода, вызванного адсорбцией. В рамках модели [12] удалось объяснить влияние температуры на работу выхода адсорбционной системы Eu/W (100), исследованной в [13], где также изучалась и адсорбция Eu на Si (111). К сожалению, подход, развитый в [12] для металлических подложек, нельзя перенести непосредственно на подложки полупроводниковые. Воспользуемся однако тем обстоятельством, что работа выхода чистой поверхности (111) кремния φ практически не зависит от температуры [13]. Тогда остается оценить лишь значения температурного коэффициента κ_a , определяемого, как показано в [12], следующими

выражениями:

$$\kappa_a = \kappa_a^{st} + \kappa_a^{dyn}, \quad (8)$$

где статический вклад в температурный коэффициент есть

$$\kappa_a^{st} = -\Theta\Phi\alpha_a(Z_0 + 2\rho_0\Omega\tilde{\gamma}\lambda), \quad (9)$$

а динамический —

$$\kappa_a^{dyn} = -\Theta\Phi\alpha_a\rho_0\Omega(2\tilde{\gamma}\lambda)^2 \frac{\Gamma_0^2 - \Omega^2}{\Gamma_0^2 + \Omega^2}. \quad (10)$$

Здесь $\alpha_a = \frac{3}{4}(k_B/E_{ads})$ и $\rho_0 = \Gamma_0/\lambda(\Omega^2 + \Gamma_0^2)$, где k_B — постоянная Больцмана, E_{ads} — энергия адсорбции и $\tilde{\gamma} = 1 \text{ \AA}^{-1}$ — характерная обратная длина спада межатомного матричного элемента взаимодействия адатом–атом подложки. Несмотря на то, что в [12] кулоновский сдвиг Δ и эффекты металлизации γ не учитывались, воспользуемся выражениями (8)–(10) для грубой оценки κ_a . Подставляя в (8)–(10) значения параметров из таблицы и учитывая, что $E_{ads} = 4.8$ eV [3], получим $\kappa_a^{st} \approx -2.72 \cdot \Theta \cdot 10^{-4}$, $\kappa_a^{dyn} \approx -1.10 \cdot \Theta \cdot 10^{-4}$ и $\kappa_a \approx -3.82 \cdot \Theta \cdot 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$. Таким образом, при $\Theta = 0.1$ температурный коэффициент $\kappa_a \approx -0.4 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$. В области температур $T = 300\text{--}1000$ K при $\Theta = 0.1$ (кривая 2 на рис. 2 работы [13]) экспериментальное значение коэффициента $\kappa_a \approx -1.4 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$, что в 3.5 раза больше (по модулю) теоретического значения. Вообще говоря, такое расхождение неудивительно, и то обстоятельство, что знаки экспериментального и теоретического значений κ_a совпадают и коэффициенты имеют один и тот же порядок величины уже свидетельствует о возможности применения нашей модели к анализу (пусть и полуколичественному) температурных эффектов. Вместе с тем, следует отметить, что полупроводниковая подложка (по сравнению с тугоплавкой d -подложкой, где, кстати, величина коэффициента κ на порядок меньше [13]) гораздо более чувствительна к адсорбции металлов, что проявляется, например, в сложных структурных перестройках как поверхности субстрата, так и адслоя. Не исключено поэтому, что представление работы выхода φ в виде $\tilde{\varphi} = \varphi + \Delta\varphi$ вполне адекватно для вычисления зависимости работы выхода от степени покрытия (т. е., по существу первой производной $\partial\varphi/\partial\Theta$), но является чрезмерно упрощенным для анализа температурных эффектов. Действительно, для вычисления коэффициента κ в пределе нулевых покрытий требуется определить уже вторую производную вида $\partial^2\varphi/\partial T\partial\Theta$, а из теории хорошо известно, что вычисление каждой последующей производной приводит к увеличению ошибки расчета [14].

Список литературы

- [1] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **39**, 9, 1672 (1997).
- [2] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **40**, 10, 1937 (1998).

- [3] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **42**, 3, 553 (2002).
- [4] С.Ю. Давыдов, А.В. Павлык. ФТП **35**, 7, 796 (2001).
- [5] С.Ю. Давыдов, И.В. Носков. Письма в ЖТФ **27**, 20, 1 (2001).
- [6] Ч. Киттель. Квантовая теория твердых тел. Наука, М. (1967). Гл. 18. 492 с.
- [7] О.М. Браун, В.К. Медведев. УФН **157**, 4, 631 (1989).
- [8] J.P. Muscat, D.M. Newns. J. Phys. C: Solid State **7**, 15, 2630 (1974).
- [9] С.Ю. Давыдов. ФТТ **19**, 11, 3376 (1977).
- [10] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 792 с.
- [11] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [12] С.Ю. Давыдов. ФТТ **45**, 5, 925 (2003).
- [13] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. Письма в ЖТФ **27**, 10, 86 (2001).
- [14] А.Б. Мигдал. Качественные методы в квантовой теории. Наука, М. (1975). 336 с.