

УДК 621.315.592

## Об адсорбции атомов натрия на грани (111) германия

© С.Ю. Давыдов<sup>¶</sup>

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

(Получена 25 ноября 2008 г. Принята к печати 25 ноября 2008 г.)

В рамках модели Андерсона–Ньюнса с учетом диполь-дипольного отталкивания и обменного взаимодействия проведен расчет изменения работы выхода поверхности (111) германия, вызванного адсорбцией атомов натрия. Полученные результаты хорошо согласуются с данными эксперимента. Предложенная модель не может, однако, адекватно описать адсорбционную систему Na/Si(111).

PACS: 73.20.Nb, 73.43.Cd.

В настоящее время адсорбцию щелочных металлов на кремнии можно считать достаточно хорошо изученной как с экспериментальной, так и с теоретической точек зрения, что в особенности относится к грани (001) (см., например, [1,2] и ссылки, приведенные там). Надежно установлено, что переход электронов происходит от адсорбируемых атомов к подложке, в результате чего их заряд становится положительным, а работа выхода системы понижается. Что же касается адсорбции щелочных металлов на германии, то здесь имеется лишь крайне ограниченное число работ (см., например, [3–5]). Более того, довольно слабо изучена даже геометрическая и электронная структуры чистых поверхностей германия [6,7]. В настоящей работе мы рассчитаем изменение работы выхода грани (111) германия при адсорбции натрия, опираясь на данные эксперимента [3].

Начнем с характеристик подложки. Германий характеризуется сродством к электрону  $\chi = 4.14$  эВ и запрещенной зоной  $E_g = 0.66$  эВ [8]. Примем, согласно [9], работу выхода грани (111) равной  $\phi(111) = 4.80$  эВ. Отсюда следует, что уровень Ферми (химический потенциал) перекрывается с потолком валентной зоны, что отвечает дырочному полупроводнику, как и указывается в работе [2].<sup>1</sup>

Адсорбция атомов натрия осуществляется путем перехода электрона из состояния  $3s^1$  натрия на оборванную однократно заполненную  $sp^3$ -орбиталь подложки. Вообще говоря, это могут быть и дегибридизованные  $s^2p^3$ - или  $sp^2$ -орбитали. В рамках модельного описания это не важно, так как взаимодействие адсорбируемого атома и подложки описывается единственным матричным элементом  $V$ .<sup>2</sup>

В рамках модифицированной модели Андерсона–Ньюнса (или, с учетом диполь-дипольного взаимо-

действия, Андерсона–Ньюнса–Муската) для величины заряда адатомов  $Z$  и изменения работы выхода  $\Delta\phi$ , вызванного адсорбцией, имеем следующие выражения [1,2]:

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

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

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

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

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

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

где  $I = 5.14$  эВ — энергия ионизации атома натрия и  $e^2/4\lambda$  — кулоновский сдвиг квазиуровня;  $\Gamma_0 = \pi\rho_s V^2$  — полуширина квазиуровня ( $\rho_s$  — энергетическая плотность состояний подложки);  $\gamma$  — константа обменного взаимодействия;  $\xi$  — константа диполь-дипольного отталкивания, возникающего вследствие суперпозиции электростатических полей адсорбированных ионов;  $\bar{A} \approx 10$  — безразмерный коэффициент, являющийся аналогом постоянной Маделунга и слабо зависящий от структуры решетки адатомов. Отметим, что уравнение (1) записано с учетом диполь-дипольного сдвига квазиуровня адатома ( $\tilde{\Omega}(\Theta) = \Omega - \xi\Theta^{3/2}Z(\Theta)$ ) и его уширения за счет обменного взаимодействия ( $\Gamma = \Gamma_0(1 + \gamma\Theta)$ ) (см. [1] и ссылки, приведенные там, а также [10]).

Плотность поверхностных атомов для грани (111) германия  $N_{\text{ML}}[\text{Ge}(111)] = 7.20 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , где учтено, что расстояния между ближайшими соседями (БС) для Ge равны  $2.45 \text{ \AA}$  [11]. Будем считать, что в монослое (1 ML) натрия расстояния  $d$  между БС такие же, как и в объеме:  $d = 3.66 \text{ \AA}$  [11]. Тогда монослою атомов натрия отвечает плотность  $N_{\text{ML}}[\text{Na}] = d^{-2} = 7.47 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Пренебрегая различиями между  $N_{\text{ML}}[\text{Ge}(111)]$  и  $N_{\text{ML}}[\text{Na}]$ ,

<sup>¶</sup> E-mail: sergei\_davydov@mail.ru

<sup>1</sup> Отметим, что по какой-то малоизвестной традиции в экспериментальных работах по адсорбционным системам не принято указывать начальное значение работы выхода чистой подложки  $\chi$ . Более того, не всегда даже сообщается о типе ее проводимости.

<sup>2</sup> Строго говоря, матричный элемент  $V$  является усредненным по состояниям подложки  $|> k$  двухцентровым (перескоковым) матричным элементом  $\langle a|V|k \rangle$ , где  $|a \rangle$  отвечает атомной орбитали.

Параметры задачи и результаты расчета

Подложка	$\lambda, \text{\AA}$	$\Omega, \text{эВ}$	$\Gamma_0, \text{эВ}$	$\xi, \text{эВ}$	$\Phi, \text{эВ}$	$\gamma$	$Z_0$	$Z_{ML}$	$\gamma\Gamma_0, \text{эВ}$
Ge(111) (3 × 1)	1.39	1.64	0.78	13.38	20.95	4.28	0.72	0.29	3.34
Ge(111) c(2 × 8)	1.39	2.25	1.40	13.38	20.95	1.56	0.64	0.36	2.18
Si(111) (7 × 7)	1.39	2.05	2.00	12.19	19.70	0.68	0.51	0.12	1.36

Примечание.  $Z_0 \equiv Z(0)$ ; за  $Z_{ML}$  в системе Na/Ge(111) принималось значение  $Z(\Theta = 1/3)$  [3], для системы Na/Si(111) — заряд  $Z(\Theta = 1/3) = 0.33$  [12].

для атомов адсорбционной системы Na/Ge(111) будем принимать за 1 ML значение  $7.20 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ .

Так как в процессе адсорбции имеет место деполяризация, т.е., по предположению, адсорбированная частица переходит от почти ионного состояния к почти атомному, за длину связи принимаем значение

$$\lambda = \frac{r_i + r_a}{2}, \quad (4)$$

где  $r_i = 0.92 \text{\AA}$  и  $r_a = 1.86 \text{\AA}$  — ионный и атомный радиусы Na соответственно [9]. Это дает  $\lambda = 1.39 \text{\AA}$ .

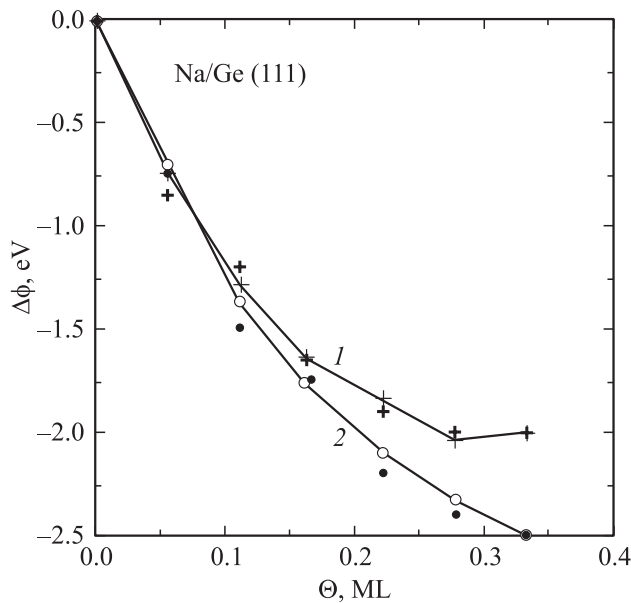


Рис. 1. Теоретические (линия, помеченная светлыми крестиками и кружками) и экспериментальные значения (жирные крестики и кружки [3]) изменения работы выхода  $\Delta\phi(\Theta)$  для адсорбционной системы Na/Ge(111). 1 — структура адсорбированного слоя (3 × 1), 2 — структура c(2 × 8).

Процедура определения параметров задачи описана в работах [1,2]. Найденные по такому сценарию величины сведены в таблицу. Результаты расчетов изменения работы выхода  $\Delta\phi(\Theta)$  для двух поверхностных структур адсорбированных пленок представлены на рис. 1, а на

рис. 2 — соответствующие изменения заряда адатомов  $Z(\Theta)$ . Сопоставление расчетных и экспериментальных данных по  $\Delta\phi(\Theta)$  показывает очень хорошее согласие. Спад заряда адатомов с ростом степени покрытия, вызываемый процессами деполяризации [1,2], близок к линейному.

Отметим, что зависимость  $\Delta\phi(\Theta)$  для системы Na/Si(001) практически такая же, что и кривая 2 на рис. 1 (см. рис. 3, взятый из работы [2]; экспериментальные данные брались из работ [12,13]). Однако при адсорбции натрия на грани (111) кремния ситуация существенно иная (рис. 4): в области промежуточных покрытий наблюдается значительный изгиб экспериментальной зависимости  $\Delta\phi(\Theta)$  вверх. Там же приведены результаты расчета  $\Delta\phi(\Theta)$  с использованием данных, представленных в таблице, и  $\chi = 3.99 \text{ эВ}$ ,  $E_g = 1.11 \text{ эВ}$ ,  $\phi = 4.60 \text{ эВ}$  (подложка p-типа),  $N_{ML} = 7.20 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ .

Из рис. 4 следует, что хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных наблюдается только для ма-

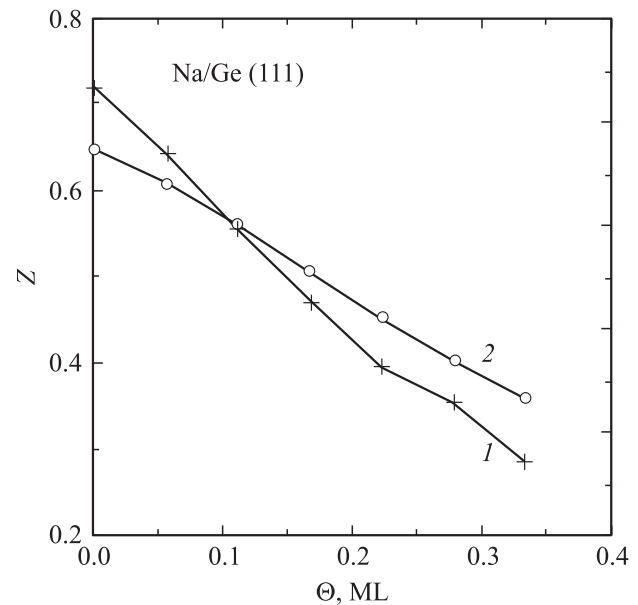
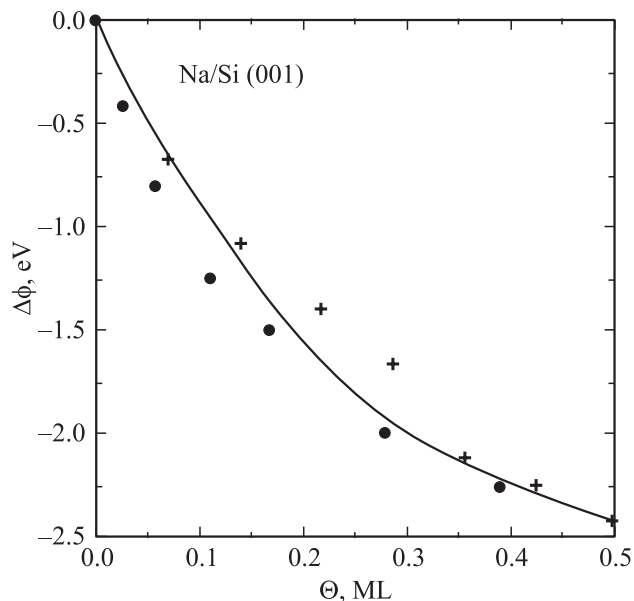
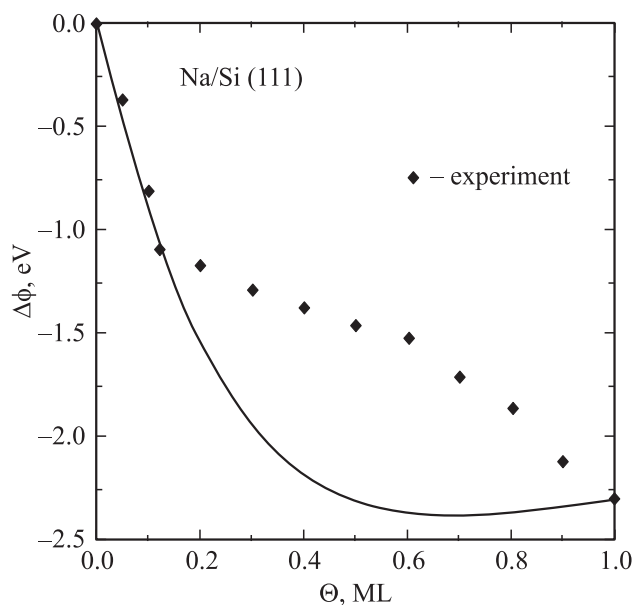


Рис. 2. Зависимости величины заряда адатомов натрия  $Z$  от степени покрытия ими поверхности Ge(111). Кривая 1 соответствует структуре адсорбированного слоя (3 × 1), кривая 2 — структуре c(2 × 8).



**Рис. 3.** Теоретические (линия, см. [2]) и экспериментальные значения изменения работы выхода  $\Delta\phi(\Theta)$  для адсорбционной системы Na/Si(001). Крестиками обозначены данные, взятые из работы [12], кружками — [13].



**Рис. 4.** Теоретические (линия) и экспериментальные [14] значения изменения работы выхода  $\Delta\phi(\Theta)$  для адсорбционной системы Na/Si(111).

ных покрытий. При  $\Theta > 0.1$  согласие отсутствует (точку  $\Theta = 1$  исключаем, так как по экспериментальному значению  $\Delta\phi(\Theta = 1)$  осуществлялась подгонка параметра  $\gamma$ ). Следует отметить, что некоторый, хотя гораздо более слабый, изгиб зависимости  $\Delta\phi(\Theta)$  вверх наблюдается для адсорбции лития на грани (001) кремния [2], а также для адсорбционных систем K, Rb, Cs/GaAs (110) [14]. Отметим, что, по данным [12], слабый изгиб вверх

зависимости  $\Delta\phi(\Theta)$  наблюдается также и в системе Na/Si(001), тогда как по данным [13] подобный изгиб отсутствует (рис. 3).

Эффект изгиба кривой  $\Delta\phi(\Theta)$  вверх в рамках приведенной здесь модификации модели Андерсона–Ньюнса описан быть не может. Следовательно, необходимо так модифицировать модель, чтобы в области промежуточных покрытий деполяризация адатома усиливалась. В принципе подобное усиление деполяризации можно получить, если принять во внимание, что на поверхности имеются геометрически (а следовательно, и энергетически) различные адсорбционные центры (см., например, [15]). Тогда, если оставаться в рамках модели Андерсона–Ньюнса, нужно один набор значений параметров использовать для области покрытий  $\Theta \leq \Theta^* \approx 0.5$ , а другой — для области  $\Theta \geq \Theta^*$ . Необходимо также учесть при  $\Theta \approx \Theta^*$  статистический характер заполнения различных адсорбционных центров.

Работа выполнена в рамках программ Президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“ и „Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010)“ Минобрнауки РФ № 2.1.1/2503.

## Список литературы

- [1] С.Ю. Давыдов, А.В. Павлык. ФТП, **35** (7), 831 (2001).
- [2] С.Ю. Давыдов, А.В. Павлык. ЖТФ, **74** (8), 96 (2004).
- [3] J.W. Kim, J.M. Seo, S. Kim. Surf. Sci., **351** (1), L239 (1996).
- [4] L. Lottermoser, E. Landemark, D.-M. Smilgies, M. Nielsen, R. Feidenhans'l, R.L. Johnson, M. Gierer, A.P. Seisonen, H. Kleine, H. Bludau, H. Over, S.K. Kim, F. Jona. Phys. Rev. Lett., **80** (18), 3980 (1998).
- [5] G. Lee, E.-J. Cho, Y. Park, S. Cho, H.-G. Lee. Surf. Sci., **501** (1), L177 (2002).
- [6] H.M. Tütüncü, S.J. Jenkins, G.P. Srivastava. Phys. Rev. B, **57** (8), 4649 (1998).
- [7] A.D. Laine, M. De Seta, C. Cepek, S. Vandre, A. Goldoni, N. Franco, J. Avita, M.C. Asensio, M. Sancrotti. Phys. Rev. B, **57** (23), 14 654 (1998).
- [8] Ф. Берштедт, Р. Эндерлейн. *Поверхности и границы раздела полупроводников* (М. Мир, 1990).
- [9] *Физические величины*. Справочник, под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова (М., Энергоатомиздат, 1991).
- [10] О.М. Браун, В.К. Медведев. УФН, **157** (4), 631 (1989).
- [11] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела* (М., Наука, 1978).
- [12] Y.-C. Chao, L.S.O. Johanson, R.I.G. Uhrberg. Phys. Rev. B, **55** (11), 7198 (1997).
- [13] T. Kan, K. Mitsukawa, T. Ueyama, M. Takada, T. Yasue, T. Koshikawa. Surf. Sci., **460** (1–3), 214 (2000).
- [14] С.Ю. Давыдов, А.В. Павлык. ЖТФ, **74** (4), 98 (2004).
- [15] С.Ю. Давыдов. ФТТ, **42** (6), 1129 (2000).

Редактор Л.В. Беляков

## On the adsorption of Na atoms on the (111) germanium surface

*S.Yu. Davydov*

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Within the scope of Anderson–Newns model with the account of the dipole-dipole repulsion and the exchange interaction calculation of the germanium work function variation due to the Na adsorption has been fulfilled. The calculated results are in good agreement with the experimental data. It is shown however that the accepted model fails to describe adequately Na/Si(111) adsorption system.