

01;11

Об адсорбции на поликристаллических подложках

© С.Ю. Давыдов,^{1,2} С.В. Трошин²¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,
197376 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Sergei.Davydov@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 27 августа 2007 г.)

В рамках модели Андерсона–Ньюнса рассмотрено влияние поликристалличности подложки на заряд адатомов и работу выхода. Поликристалличность характеризуется отклонением работы выхода i -й грани $\delta\phi_i$ от среднего значения $\langle\phi_i\rangle$. Установлено, что поликристалличность приводит к увеличению чисел заполнения адатомов по сравнению с адсорбцией на монокристаллической поверхности. Это ведет к уменьшению величины заряда в случае электроположительной адсорбции и к увеличению его значения — при электроотрицательной. Показано, что в наибольшей степени эффект поликристалличности должен проявляться в случае адсорбции газов на металлах и полупроводниках.

PACS: 73.20.Nb, 73.43.Ct, 73.61.Jc

С точки зрения адсорбции и электронной эмиссии (как термоэлектронной, так и полевой) поликристаллическая подложка представляет собой поверхность, содержащую набор различных кристаллических граней i , каждой из которых соответствуют свои площадь S_i и работа выхода ϕ_i . Иногда в связи с этим говорят о пятнистой поверхности [1–3], где под пятном понимается выход на поверхность определенной грани. Встает вопрос: можно ли (и если можно, то при каких условиях) ввести для каждого i -го пятна свое значение локальной работы выхода ϕ_i ? В работе [4] показано, что, если электрон рассматривать как волновой пакет, то неопределенность его кинетической энергии при движении в направлении x , параллельном поверхности $(x, y, 0)$, равна

$$\delta\bar{E}_x \sim \hbar^2/8m(\delta x)^2, \quad (1)$$

где δx — среднее квадратичное отклонение координаты электрона. Если считать, что $\delta\bar{E}_x$ есть величина порядка $\hbar^2 k_{Br}^2/2m$, где k_{Br} — значение волнового вектора на границе зоны Бриллюэна, равное по порядку величины π/a (a — постоянная решетки для данной грани), то

$$(\delta x)_{\min} \sim a/2\pi. \quad (2)$$

Таким образом, работу выхода пятна ϕ_i можно считать хорошей локальной характеристикой неоднородной поверхности. Оценки величины $\delta\phi_i = |\phi_i - \langle\phi_i\rangle|$ и отношения $\delta\phi_i/\langle\phi_i\rangle$ ($\langle\phi_i\rangle$ — усредненное по различным граням значение работы выхода), выполненные по данным [5,6], показывают, что $\delta\phi_i$ составляет десятки доли eV, а $\delta\phi_i/\langle\phi_i\rangle$ — одну или несколько десятых долей единицы.

Для описания адсорбции воспользуемся моделью Андерсона–Ньюнса [7–9], хорошо зарекомендовавшей себя для описания адсорбции как на металлах [10–13], так и на полупроводниках [14–16]. Рассмотрим адсорбцию одиночного атома на i -м пятне. Число заполнения n_i

такого атома, согласно модели Андерсона–Ньюнса, может быть записано в виде

$$n_{ai} = \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\Omega_i}{\Gamma}, \quad (3)$$

где $\Omega_i = \phi_i - \varepsilon_a$, ε_a — энергия квазиуровня адатома, отсчитываемая, как и ϕ_i , от вакуума. Здесь мы исключаем зависимость положения квазиуровня ε_a и его полуширины Γ от конкретной i -й грани. Такая зависимость может, в принципе, возникать из-за кристаллографических различий граней и соответствующих электронных плотностей. Отметим, что здесь и в дальнейшем мы игнорируем также наличие переходных межзеренных областей на том, в первую очередь, основании, что суммарная площадь таких областей гораздо меньше суммарной площади поверхности пятен.

Введем степень покрытия i -го пятна адатомами, определив ее как

$$\Theta_i = N_{ai}/N_i, \quad (4)$$

где N_{ai} — плотность адсорбированных на i -й грани атомов, N_i — плотность адсорбционных центров на i -й грани. Тогда, учитывая диполь-дипольное отталкивание адатомов в соответствии с теорией адсорбции, получим для заряда $Z_{ai} = 1 - n_{ai}$ атома, адсорбированного на i -м пятне, и изменения работы выхода $\Delta\phi_i$, вызванного адсорбцией, следующие выражения:

$$Z_{ai}(\Theta_i) = \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\Omega_i - \xi_i \Theta_i^{3/2} Z_{ai}(\Theta_i)}{\Gamma}, \quad (5)$$

$$\xi_i = 2e^2 \lambda^2 N_i^{3/2} A, \quad (5)$$

$$\Delta\phi_i(\Theta_i) = -\Phi_i \Theta_i Z_{ai}(\Theta_i),$$

$$\Phi_i = 4\pi e^2 N_i \lambda, \quad (6)$$

где ξ — константа диполь-дипольного отталкивания адатомов, 2λ — плечо поверхностного диполя, $A \sim 10$ —

безразмерный коэффициент, слабо зависящей от геометрии решетки адатомов. Введя относительную площадь $x_i = S_i/S$, занимаемую i -м пятном на поверхности субстрата с площадью S , получим интегральное снижение работы выхода $\Delta\phi$ в виде

$$\Delta\phi = \sum_{i=1}^M x_i \Delta\phi_i, \quad (7)$$

где M — число пятен на поверхности, причем по определению

$$\sum_{i=1}^M x_i = 1. \quad (8)$$

Определим теперь усредненное значение изменения работы выхода пятен $\langle\Delta\phi_1\rangle$, так, чтобы имело место тождество

$$\Delta\phi = \langle\Delta\phi_1\rangle, \quad (9)$$

где

$$\langle\Delta\phi_1\rangle = M^{-1} \sum_{i=1}^M x_i \Delta\phi_i. \quad (10)$$

С другой стороны, из выражения (6) следует, что

$$\langle\Delta\phi_1\rangle = -\langle\Phi_i \Theta_i Z_{ai}\rangle. \quad (11)$$

Введем теперь полное число адсорбционных центров на поверхности, которое равно числу адатомов в монослое N_{ML} на поликристаллической поверхности:

$$N_{ML} = \sum_{i=1}^M x_i N_i. \quad (12)$$

Полное число занятых адатомами узлов N_a равно

$$N_a = \sum_i^M x_i N_{ai}, \quad (13)$$

причем степень заполнения всей поверхности $\Theta = N_a/N_{ML}$. Таким образом, введя энергию Φ и заряд адатомов Z_a , характеризующие состояние данной поверхности в целом, имеем соотношение

$$\Phi \Theta Z_a = \langle\Phi_i \Theta_i Z_{ai}\rangle. \quad (14)$$

Будем считать, что адсорбированные атомы распределяются по поверхности случайным образом. Это действительно имеет место при низких температурах, когда барьеры для поверхностной диффузии значительно выше $k_B T$, и адатом постоянно находится на том же адсорбционном центре, куда попал при напылении пленки, тогда

$$N_{ai} \approx x_i N_a. \quad (15)$$

Поделив обе части равенства (15) на N_i и учитывая (12), получим

$$\Theta \sum_{i=1}^M (x_i / \Theta_i) = 1. \quad (16)$$

Положив в этом выражении $N_i \approx N_{ML}$ и $\Theta_i \approx \Theta$, что (в дополнение к предположению о случайном характере заполнения поверхности адатомами) базируется на гипотезе о приблизительно одинаковой плотности адсорбционных центров в различных пятнах (т.е. игнорирование различия геометрии граней), получим тождество (8) и $\Phi \approx \Phi_i$. Тогда равенство (14) принимает вид

$$Z_a = \langle Z_{ai} \rangle, \quad (17)$$

где

$$\langle Z_{ai}(\Theta) \rangle = \frac{2}{\pi} \left\langle \arctg \frac{\Omega_i - \xi \Theta^{3/2} Z_{ai}(\Theta)}{\Gamma} \right\rangle, \quad (18)$$

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

Здесь случайной величиной является энергия $\Omega_i = \varepsilon_a - \phi_i$, операция $\langle \dots \rangle$ подразумевает усреднение по ансамблю пятен. Предположим, что распределение значений локальных работ выхода ϕ_i подчиняется закону равномерного распределения с плотностью вероятности

$$f(\phi_i) = \frac{1}{2\delta\phi} \quad \text{при} \quad \phi_0 - \delta\phi \leq \phi_i \leq \phi_0 + \delta\phi \quad (19)$$

и равняется 0 в остальных случаях, тогда

$$\begin{aligned} \langle Z_{ai}(\Theta, \phi_i) \rangle &= \frac{1}{\pi\delta\phi} \\ &\times \int_{\phi_0 - \delta\phi}^{\phi_0 + \delta\phi} \arctg \frac{\Omega_i - \xi \Theta^{3/2} Z_{ai}(\Theta, \phi_i)}{\Gamma} d\phi_i. \end{aligned} \quad (20)$$

При этом мы игнорируем особенности, связанные с выходами границ зерен на поверхности подложки.

При нулевых покрытиях, т.е. при адсорбции одиночного (изолированного) атома, его усредненный заряд $\langle Z_{ai}^0 \rangle$ имеет вид

$$\begin{aligned} \langle Z_{ai}^0 \rangle &= \frac{1}{\pi\delta\phi} \int_{\phi_0 - \delta\phi}^{\phi_0 + \delta\phi} \arctg \frac{\Omega_i}{\Gamma} d\phi_i = \frac{\Gamma}{\pi\delta\phi} \left[\frac{\omega_+}{\Gamma} \arctg \left(\frac{\omega_+}{\Gamma} \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{\omega_-}{\Gamma} \arctg \left(\frac{\omega_-}{\Gamma} \right) - \frac{1}{2} \ln \frac{\omega_+^2 + \Gamma^2}{\omega_-^2 + \Gamma^2} \right], \end{aligned} \quad (21)$$

где $\omega_{\pm} = \Omega_0 \pm \delta\phi$, $\Omega_0 = \phi_0 - \varepsilon_a$.

Рассмотрим некоторые частные случаи. Из формулы (21) следует, что при $\Omega_0 = 0$ усредненный заряд изолированного адатома $\langle Z_{ai}^0 \rangle = 0$. Объясняется этот результат просто: при $\Omega_0 = 0$ центр тяжести квазиуровня адатома совпадает с уровнем Ферми субстрата, в результате чего какого-либо обмена электронами между адатомом и подложкой не происходит.

Если $\Omega_0 \neq 0$ и удовлетворяет неравенству $\delta\phi \ll |\Omega_0| \ll \Gamma$, то с точностью до $(\delta\phi)^2$ получим

$$\langle Z_{ai}^0 \rangle \approx (\omega_+^2 - \omega_-^2)/2\pi\Gamma\delta\phi = 2\Omega_0/\pi\Gamma.$$

Этот результат не зависит от поликристалличности, т.е. заряд адатома такой же, как и на монокристаллической подложке. Если же $|\Omega_0| \gg \Gamma \gg \delta\phi$, то

$$\langle Z_{ai}^0 \rangle \approx \left(\pm 1 - \frac{4\Gamma}{\pi\Omega_0} \right) - \frac{4}{3\pi} \frac{\Gamma}{\Omega_0} \frac{\delta\phi}{\Omega_0}, \quad (22)$$

где знаки (\pm) относятся к случаям $\Omega_0 > 0$ и $\Omega_0 < 0$ соответственно. Здесь первая неисчезающая поправка по $\delta\phi$ имеет на самом деле второй порядок малости. Таким образом, в пределах $|\Omega_0| \ll \Gamma$ и $|\Omega_0| \gg \Gamma$ поправки малы. Из выражения (22) также следует, что в случае положительного заряда адатома поликристалличность этот заряд понижает, тогда как при отрицательном заряде адатома поликристалличность увеличивает значение его модуля.

Перейдем теперь к анализу выражения (20) с рассмотрения зависимости заряда Z_{ai} от работы выхода ϕ_i . Разложим Z_{ai} по степеням отношения $\delta\phi$, сохранив члены до второго порядка включительно:

$$\langle Z_{ai}(\Theta, \phi_i) \rangle \approx Z_a(\Theta, \phi_0) - \bar{A}(\delta\phi) + 2\bar{B}(\delta\phi)^2. \quad (23)$$

Здесь

$$\bar{A} = \frac{\rho_a(\Theta, \phi_0)}{1 + \rho_a(\Theta, \phi_0)\xi\Theta^{3/2}}, \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \bar{B} &\equiv \left(\frac{d^2 Z_{ai}(\Theta, \phi_i)}{d\phi_i^2} \right)_{\phi_i=\phi_0} \\ &= \rho_a^2(\Theta, \phi_0) \frac{\Omega_0 - \xi\Theta^{3/2}Z_a(\Theta, \phi_0)}{\Gamma[1 + \rho_a(\Theta, \phi_0)\xi\Theta^{3/2}]^3}, \end{aligned} \quad (25)$$

$$\rho_a(\Theta, \phi_0) = \frac{2}{\pi} \frac{\Gamma}{[\Omega_0 - \xi\Theta^{3/2}Z_a(\Theta, \phi_0)]^2 + \Gamma^2}, \quad (26)$$

где

$$Z_a(\Theta, \phi_0) = \frac{2}{\pi} \arctg \frac{\Omega_0 - \xi\Theta^{3/2}Z_a(\Theta, \phi_0)}{\Gamma}. \quad (27)$$

Для определения усредненной по поликристаллической поверхности величины заряда $\langle Z_{ai}(\Theta, \phi_i) \rangle$ рассмотрим некоторые характерные области покрытий: малые покрытия ($\Theta \ll [|\Omega_0/\xi Z_a(\Theta, \phi_0)|]^{2/3}$), промежуточные покрытия ($\Theta \sim [|\Omega_0/\xi Z_a(\Theta, \phi_0)|]^{2/3}$) и большие покрытия ($\Theta \gg [|\Omega_0/\xi Z_a(\Theta, \phi_0)|]^{2/3}$). При этом для двух последних случаев предполагается, что $[|\Omega_0/\xi Z_a(\Theta, \phi_0)|]^{2/3} < 1$. Из уравнения (27) найдем

$$\frac{dZ_a(\Theta, \phi_0)}{d\Theta} = -\frac{3}{2} \frac{\rho_a(\Theta, \phi_0)\xi\sqrt{\Theta}Z_a(\Theta, \phi_0)}{1 + \rho_a(\Theta, \phi_0)\xi\Theta^{3/2}}. \quad (28)$$

В области малых покрытий имеем

$$Z_a(\Theta, \phi_0) \approx [1 - (3\rho_a^0\xi/2)\Theta^{3/2}]Z_a^0, \quad (29)$$

где $\rho_a^0 = 2\Gamma/\pi(\Omega_0^2 + \Gamma^2)$ и $Z_a^0 = (2/\pi) \arctg(\Omega_0/\Gamma)$. Коэффициенты \bar{A} и \bar{B} принимают следующий вид:

$$\begin{aligned} \bar{A} &\approx \rho_a^0(1 - \rho_a^0\xi\Theta^{3/2}), \\ \bar{B} &\approx (\rho_a^0/\Gamma)^2[\Omega_0 - \xi\Theta^{3/2}(3\rho_a^0\Omega_0 + Z_a^0)]. \end{aligned} \quad (30)$$

Тогда из (23) находим

$$\begin{aligned} \langle Z_{ai}(\Theta, \phi_i) \rangle &\approx Z_a^0 \left(1 - \frac{3}{2} \rho_a^0\xi\Theta^{3/2} \right) \\ &\quad - \delta\phi\rho_a^0(1 - \rho_a^0\xi\Theta^{3/2}). \end{aligned} \quad (31)$$

Предположим, что $\delta\phi\rho_a^0 \ll |Z_a^0|$. При $\Theta_1 < (2/3\rho_a^0\xi)^{2/3}$ с ростом Θ от 0 до Θ_1 происходит уменьшение заряда и его зависимости от $\delta\phi$. В интервале $\Theta_1 \leq \Theta \leq \Theta_2$, где $\Theta_2 = (\rho_a^0\xi)^{-2/3}$, заряд меняет знак, но зависимость его от $\delta\phi$ по-прежнему уменьшается. Отметим, что для $Z_a^0 > 0$ разброс работ выхода $\delta\phi$, т.е. поликристалличность, ведет к снижению величины заряда, для $Z_a^0 < 0$ — к росту. При $\Theta > \Theta_2$ величина заряда растет с покрытием, причем в этот рост дает вклад и разброс работ выхода $\delta\phi$.

Отметим, что при $Z_a^0 = 0$, это имеет место при $\Omega_0 = 0$, вклад в $\langle Z_{ai}(\Theta, \phi_i) \rangle$ дает только второе слагаемое в правой части (31). Это следует непосредственно из выражений (23) и (27). Таким образом, величина заряда в данном случае определяется исключительно поликристалличностью подложки.

В области промежуточных покрытий, когда $\Theta^* \sim [|\Omega_0/\xi Z_a(\Theta^*, \phi_0)|]^{2/3}$, заряд $Z_a(\Theta^*, \phi_0) \approx 0$ и $\bar{A} \approx \rho_a^*[1 + \rho_a^*\xi(\Theta^*)^{3/2}]^{-1}$, где $\rho_a^* \equiv \rho_a(\Theta^*, \phi_0) \approx 2/\pi\Gamma$, при этом

$$\langle Z_{ai}(\Theta^*, \phi_i) \rangle \approx -\frac{2\delta\phi}{\pi\Gamma + 2\xi(\Theta^*)^{3/2}}. \quad (32)$$

Следовательно, и в данном случае ненулевое значение усредненного заряда определяется именно поликристалличностью.

Наконец, рассмотрим случай больших покрытий, когда $\Theta \gg [|\Omega_0/\xi Z_a(\Theta, \phi_0)|]^{2/3}$. В этой области имеем $Z_a(\Theta, \phi_0) \approx 0$, $\rho_a(\Theta, \phi_0) \approx 2\Gamma/\pi\xi^2\Theta^3 Z_a^2(\Theta, \phi_0)$ и $\bar{A} \approx \xi^{-1}$, откуда

$$\langle Z_{ai}(\Theta^*, \phi_i) \rangle \approx -\frac{\delta\phi}{\xi}. \quad (33)$$

Учитывая, что константа диполь-дипольного взаимодействия ξ является самой большой энергетической величиной задачи (~ 10 eV и выше [14–20]), поправки (32) и (33) имеют порядок $\delta\phi/\xi \ll 1$. Следовательно, поликристалличность подложки максимальным образом сказывается при малых покрытиях, причем для адатомов, величина заряда которых $Z_a^0 \sim 0$, что, как известно, характеризует адсорбцию газов на металлах [10] и полупроводников [17–20].

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

Список литературы

- [1] Херринг К., Нильсон М. Термоэлектронная эмиссия. М.: ИЛ, 1950.
- [2] Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966.
- [3] Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969.
- [4] Давыдов С.Ю. // ЖТФ. 1979. Т. 49. Вып. 1. С. 211–212.
- [5] Anderson P.W. // Phys. Rev. 1961. Vol. 124. N 1. P. 41–53.
- [6] Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. 4-е изд. Киев: Наук. думка, 1981.
- [7] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991.
- [8] Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел. М.: Наука, 1967.
- [9] Newns D.M. // Phys. Rev. 1969. Vol. 178. N 3. P. 1123–1135.
- [10] Большов Л.А., Напартович А.П., Наумовец А.Г., Федорус А.Г. // УФН. 1977. Т. 122. Вып. 1. С. 125–158.
- [11] Браун О.М. // УФЖ. 1978. Т. 23. Вып. 8. С. 1233–1255.
- [12] Теория хемосорбции / Под ред. Дж. Смита. М.: Мир, 1983.
- [13] Браун О.М., Медведев В.К. // УФН. 1989. Т. 157. Вып. 4. С. 631–666.
- [14] Давыдов С.Ю., Павлык А.В. // ФТП. 2001. Т. 35. Вып. 7. С. 831–833.
- [15] Давыдов С.Ю., Носков И.В. // ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 20. С. 1–6.
- [16] Давыдов С.Ю., Павлык И.В. // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 2. С. 141–142.
- [17] Давыдов С.Ю. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 1. С. 112–114.
- [18] Давыдов С.Ю. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 1. С. 141–142.
- [19] Давыдов С.Ю., Мошников В.А., Федотов А.А. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 17. С. 39–44.
- [20] Давыдов С.Ю., Мошников В.А., Федотов А.А. // ЖТФ. 2006. Вып. 1. С. 141–142.