

Влияние адсорбции атомов VI группы на работу выхода кремния

© С.Ю. Давыдов

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

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

(Поступила в Редакцию 25 октября 2004 г.)

Предложена модель адсорбции атомов S, Se и Te на кремнии, с помощью которой удалось вполне адекватно описать изменение работы выхода систем S/Si(100) и Se/Si(111) в диапазоне покрытий от нулевого до монослойного. Методом связывающих орбиталей оценены энергии адсорбционной связи S–Si, Se–Si и Te–Si.

1. Экспериментальные исследования адсорбционных систем S/Si(100) [1] и Se/Si(100) [2] показали, что субмонослойные пленки атомов VI группы на кремнии вызывают увеличение работы выхода систем $\Delta\phi$ на 0.3 и 0.5 eV соответственно. При этом оказалось, что присутствовавшая на чистой грани Si(100) структура 2×1 переходит при монослойном покрытии поверхности кремния адсорбатом в структуру 1×1 , так что на один поверхностный атом кремния приходится один адатом [1,2]. Такое явление было названо дереконструкцией и вызвало появление ряда теоретических работ (см., например, [3–7] и ссылки в них). Расчеты из первых принципов показали, что в субмонослойных пленках адатомы VI группы всегда занимают мостиковые позиции между двумя поверхностными атомами кремния. При малых покрытиях $\Theta = N/N_{ML}$ (N — концентрация адатомов, N_{ML} — концентрация адатомов в монослое — 1 ML) адатомы располагаются непосредственно над асимметричными димерами и взаимодействуют с двумя образующими димер атомами кремния. С увеличением степени покрытия $\Theta > 0.5 ML$ связь в димере Si–Si разрывается, тогда как связи с двумя атомами кремния сохраняются. При $\Theta = 1 ML$ имеет место структура 1×1 , чрезвычайно близкая по своей геометрии к идеальной (нереконструированной) структуре грани (100) кремния.

Адсорбция селена на грани Si(100)– 7×7 изучалась в работе [8]. Вновь оказалось, что с увеличением Θ от нуля до 1 ML работа выхода системы увеличивается на 0.5 eV. Явной дереконструкции грани, однако, не наблюдалось.

В теоретических работах [3–7] изменение работы выхода адсорбционной системы $\Delta\phi$ в зависимости от Θ не рассматривалось. Это действительно довольно сложная задача в рамках использованных в [3–7] подходов, основанных на локальном варианте формализма функционала плотности: для каждого значения Θ следует задавать геометрическую структуру адсорбированного слоя и проводить соответствующий самосогласованный расчет. Поэтому в рамках такого подхода обычно рассчитывают $\Delta\phi$ лишь для нескольких конкретных значений Θ (чаще всего для 0.5 и 1 ML). Цель настоящей работы состоит в том, чтобы адекватно описать

зависимости $\Delta\phi(\Theta)$, измеренные в работах [1,2,8]. Ясно, что достичь подобной цели можно, только построив достаточно простую (и, следовательно, грубую) модель адсорбции атомов VI группы на кремнии.

2. Для начала проведем некоторые оценки. Атомы S, Se и Te в свободном состоянии содержат четыре электрона во внешних $3p$ -, $4p$ - и $5p$ -оболочках соответственно. То обстоятельство, что, согласно данным эксперимента для серы и селена [1,2,8], $\Delta\phi(\Theta) > 0$, свидетельствует о переходе электронов с подложки на адатом, а именно: электрон с оборванной sp^3 -орбитали кремния перескакивает на свободную p -орбиталь адатома VI группы. Энергия сродства к электрону $A = 2.08$, 2.02 и 1.97 eV для S, Se и Te соответственно [9]. С учетом кулоновского сдвига квазиуровня адатома [10] его положение относительно вакуума принимает значение

$$A' = A + \frac{e^2}{4\lambda}, \quad (1)$$

где e — заряд позитрона, λ — расстояние между адатомом и подложкой. Положение квазиуровня относительно уровня Ферми (химического потенциала) подложки Ω имеет вид

$$\Omega = A' - \phi_s, \quad (2)$$

где ϕ_s — работа выхода субстрата.

Параметр λ для серы примем равным полусумме атомного радиуса $r_a = 1.04 \text{ \AA}$ [11,12] и ионного радиуса $r_i = 1.74 \text{ \AA}$ (по Гольдшмидту) или 1.84 \AA (по Полингу) [12], что дает $\lambda \approx 1.4 \text{ \AA}$ (если принять $\lambda = r_a$, получим положительное значение Ω , что противоречит эксперименту, так как соответствует уменьшению работы выхода, см. далее). Для селена вслед за авторами работы [2] положим $\lambda = 1.6 \text{ \AA}$, что совпадает с атомным радиусом Se [11]. Для Te также можно положить $\lambda \approx r_a \approx 1.7 \text{ \AA}$ [8]. Вообще говоря, при определении параметра λ нужно учитывать, что при модельном описании зависимости $\Delta\phi(\Theta)$ (см., например, [13,14] и далее) величина 2λ соответствует толщине двойного электрического слоя, образованного адсорбированными ионами и их изображениями в подложке. Ясно, что это довольно плохо определенный параметр, связанный с произволом в расположении соответствующей зеркальной плоскости. Поэтому под λ обычно понимают

некоторый эффективный радиус адатома (адиона). Отметим, однако, что принятое нами и авторами работы [2] значение $\lambda = 1.6 \text{ \AA}$ для селена практически совпадает со средним расстоянием между плоскостью димеров и первым слоем атомов Se при малых (1.96 \AA) и больших (1.41 \AA) покрытиях [6]. То же относится и к теллуру: по расчетным [8] и экспериментальным [15] данным расстояние между плоскостями атомов Te и Si равно 1.65 \AA . С другой стороны, принятое нами значение λ для серы является средним расстояний S–Si, принятых в работе [4] (1.04 \AA) и работе [6] (1.84 \AA).

Зная λ , получим для адсорбции на грани (100) кремния, имеющей работу выхода $\phi_s = 4.9 \text{ eV}$ [8], значения $\Omega = -0.25$, -0.63 и -0.81 eV для S, Se и Te соответственно. Для адсорбции Se на грани (111) кремния $\phi_s = 4.6 \text{ eV}$ [11], и получаем $\Omega = -0.33 \text{ eV}$.¹ Таким образом, квазиуровень адатома во всех рассмотренных случаях действительно находится под уровнем Ферми, что отвечает переходу электрона с подложки на адатом.

Для расчета зависимости $\Delta\phi(\Theta)$ воспользуемся ранее предложенной нами моделью адсорбции [13,14]. В рамках этой модели рассматривалась бесструктурная пленка и учитывались диполь-дипольное и обменное взаимодействия адатомов. Здесь мы не будем учитывать последнее, игнорируя тем самым уширение квазиуровня адатома с ростом степени покрытия, так как атомные радиусы элементов VI группы заметно меньше расстояния между ближайшими адатомами на поверхности кремния: так, например, при монослойном покрытии атомами серы поверхности (100) кремния расстояние между адатомами, равное расстоянию между поверхностными атомами Si, равно 3.83 \AA [6]. Напомним, что в объемных образцах кремния расстояние между соседними атомами равно 2.35 \AA [16], тогда как длины связей S–Si, Se–Si и Te–Si на грани (100) равны соответственно 2.23 , 2.37 [4] и 2.52 \AA [7].

Изменение работы выхода определяется выражением

$$\Delta\phi(\Theta) = -\Phi\Theta Z(\Theta), \quad (3)$$

где

$$\Phi = 4\pi e^2 N_{\text{ML}} \lambda,$$

Z — заряд адатома, связанный с числом заполнения изначально пустой p -орбитали адатома n_a соотношением $Z = -n_a$. Заряд адатома вычисляется по формуле

$$Z(\Theta) = \frac{2}{\pi} \arctg \frac{\Omega - \xi \Theta^{3/2} Z(\Theta)}{\Gamma_0}, \quad (4)$$

где

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

константа диполь-дипольного взаимодействия; Γ_0 — полуширина квазиуровня изолированного адатома, включающая по определению все возможные процессы перехода электрона между адатомом и подложкой [17],

¹ К сожалению, авторы [1,2,8] не приводят значений работы выхода чистых граней кремниевой подложки и не сообщают тип ее проводимости.

причем время жизни электрона на адатоме $\tau \approx \hbar/\Gamma_0$, где \hbar — постоянная Планка, $\bar{A} \approx 10$ — безразмерный коэффициент, практически не зависящий от геометрии адсорбированного слоя.

Под монослойным покрытием в соответствии с экспериментом понимаем поверхностную плотность атомов кремния (при $\Theta = 1 \text{ ML}$ реализуется структура 1×1): $N_{\text{ML}} = 6.78 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ для грани (100) и $7.83 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ для грани (111). Тогда $\Phi = 17.2 \text{ eV}$ и $\xi = 10 \text{ eV}$ для S/Si(100), $\Phi = 19.6 \text{ eV}$ и $\xi = 13 \text{ eV}$ для Se/Si(100), $\Phi = 22.7 \text{ eV}$ и $\xi = 16 \text{ eV}$ для Se/Si(111).

Если $|Z| \ll 1$, выражение (4) можно упростить, записав

$$Z(\Theta) \approx \frac{(2\Omega/\pi\Gamma_0)}{1 + (2\xi/\pi\Gamma_0)\Theta^{3/2}}. \quad (5)$$

Особенностью зависимости изменения работы выхода $\Delta\phi$ от покрытия Θ для адсорбции S и Se на кремнии является ее линейный характер, сохраняющийся до $\Theta \geq 0.5 \text{ ML}$ в системах S/Si(100) и Se/Si(100) и до $\Theta \approx 1 \text{ ML}$ в системе Se/Si(111). Поэтому положим для простоты² $2\xi/\pi\Gamma_0 = 1$. При нулевом покрытии заряд адатома $Z_0 \approx 2\Omega/\pi\Gamma_0$. Его величину можно найти из эксперимента, так как, согласно (1), имеем

$$Z_0 = \Phi^{-1} \left(\frac{\partial \Delta\phi}{\partial \Theta} \right)_{\Theta \rightarrow 0}. \quad (6)$$

Обработка экспериментальных данных [1,2,8] с использованием полученных выше значений Φ дает для S/Si(100) и Se/Si(100) значение $Z_0 \approx -0.035$, для Se/Si(111) $Z_0 \approx -0.044$. Следовательно, сделанное нами предположение о малости заряда справедливо.

Используя определенные выше значения ξ , из соотношения $2\xi/\pi\Gamma_0 = 1$ найдем Γ_0 и τ . Для систем S/Si(100), Se/Si(100) и Se/Si(111) получим соответственно $\Gamma_0 = 6.37$, 8.28 и 10.2 eV ; $\tau \approx (1, 0.8, 0.6) \cdot 10^{-16} \text{ s}$. Теперь, зная величины Γ_0 и экспериментальные значения Z_0 , можно по соотношению $Z_0 = 2\Omega/\pi\Gamma_0$ вычислить значения энергии квазиуровня: $\Omega = -0.35$, -0.46 и -0.70 eV для S/Si(100), Se/Si(100) и Se/Si(111) соответственно, что достаточно хорошо согласуется с вычисленными по формулам (1) и (2) значениями.

Результаты расчета работы выхода представлены на рис. 1 в предположении, что во всех случаях монослойному покрытию соответствует экспозиция, равная девяти дозам (см. подробнее [1,2,8]). Для случаев адсорбции S/Si(100) и Se/Si(111) согласие теории и эксперимента вполне удовлетворительное, тогда как для адсорбционной системы Se/Si(100) при покрытиях $\Theta > 0.4 \text{ ML}$ расхождение весьма значительное. Причина этого — аномальная линейность экспериментальной зависимости $\Delta\phi(\Theta)$ вплоть до 1 ML . Природа подобной

² Здесь учтено, что заметное отклонение от линейности зависимости $\Delta\phi(\Theta)$ связано с деполаризационным уменьшением величины заряда. В соответствии с выражением (5) заметное понижение $|Z|$ будет наблюдаться при покрытиях Θ^* , отвечающих условию $(2\xi/\pi\Gamma_0)(\Theta^*)^{3/2} \approx 1$. Положив $\Theta^* = 1$, получим соотношение, приведенное в тексте.

аномалии в работе [2] не обсуждается. С точки зрения теории подобного рода зависимость $\Delta\phi$ от Θ также трудно объяснить. Исходя из выражения (3) следует сделать вывод, что во всем диапазоне субмонослойных покрытий заряд адатомов селена одинаков, т. е. процессы деполяризации отсутствуют, что явно противоречит современной картине адсорбции [18]. Здесь, по-видимому, требуются дополнительные экспериментальные исследования.

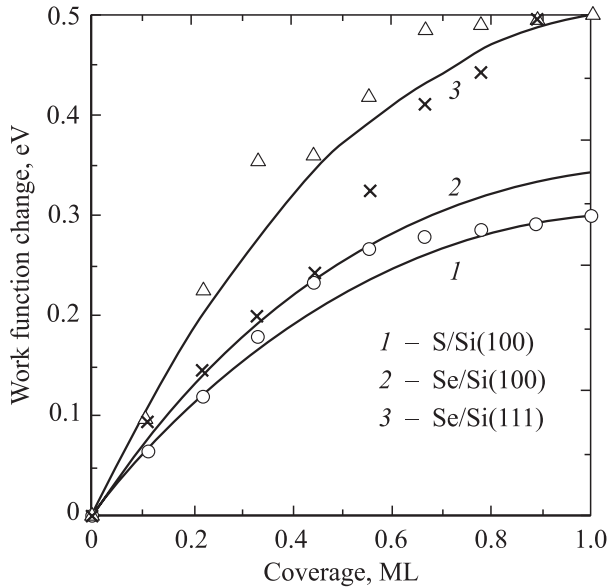


Рис. 1. Зависимость изменения работы выхода от степени покрытия поверхности кремния атомами VI группы. Кружки — экспериментальные данные работы [1] для системы S/Si(100), крестики — данные [2] для Se/Si(100), треугольники — данные [8] для Se/Si(111).

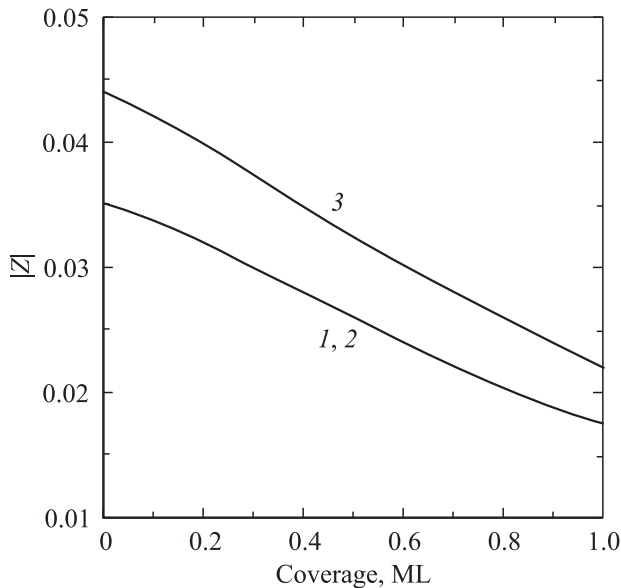


Рис. 2. Зависимость величины заряда адатомов $|Z|$ от степени покрытия. Нумерация кривых соответствует приведенной на рис. 1.

На рис. 2 представлена зависимость заряда адатомов от степени покрытия. С ростом Θ величина заряда убывает в 2 раза (деполяризация) практически линейно. Таким образом, предположение о постоянстве заряда, сделанное в работе [2], вызывает сомнение.

3. В работе [8] изучалась совместная адсорбция Se и Cs на Si(111). Было показано, что с ростом концентрации цезия при постоянной концентрации селена работа выхода системы Se/Cs/Si(111) понижается, так что при цезиевых покрытиях, равных 0.09 ML, величина $\Delta\phi(\Theta)$ становится отрицательной во всем диапазоне $0 \leq \Theta \leq 1$ ML. Объясняется этот эффект достаточно просто. При нанесении субмонослойных пленок металлов на кремний работа выхода системы понижается (см., например, [13,14,17] и ссылки в этих статьях). Исходя из соотношений (3) и (4), получим

$$\frac{\partial \Delta\phi}{\partial \phi_s} = -\Phi\Theta \frac{\partial Z}{\partial \phi_s},$$

$$\frac{\partial Z}{\partial \phi_s} = \frac{2\rho_a}{1 + 2\rho_a\xi\Theta^{3/2}} \frac{\partial \Omega}{\partial \phi_s}, \quad (7)$$

где плотность состояний на адатоме ρ_a

$$\rho_a(\Theta) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_0}{(\Omega - \xi\Theta^{3/2}Z)^2 + \Gamma_0^2}. \quad (8)$$

Для электроотрицательных (приобретающих электроны) адсорбатов, к которым относятся атомы VI группы, в соответствии с (2) имеем $\partial\Omega/\partial\phi_s = -1$, для электроположительных (отдающих электроны) адсорбатов, к которым относятся металлы, $\partial\Omega/\partial\phi_s = 1$, так как $\Omega = \phi_s + (e^2/4\lambda) - I$, где I — потенциал ионизации атома металла. Таким образом, в нашем случае получим

$$\frac{\partial \Delta\phi}{\partial \phi_s} = \Theta\Phi \frac{2\rho_a}{1 + 2\rho_a\xi\Theta^{3/2}}. \quad (9)$$

Отсюда следует, что с увеличением работы выхода подложки ϕ_s , т. е. с уменьшением концентрации атомов цезия на кремнии, работа выхода системы возрастает, что и наблюдается в эксперименте [8].

4. Для проверки полученных результатов рассмотрим адсорбцию изолированного атома в так называемом режиме поверхностной молекулы, когда учитывается взаимодействие адатома только с одним атомом подложки. Для расчета энергии связей S—Si, Se—Si и Te—Si и эффективных зарядов атомов S, Se и Te воспользуемся методом связывающих орбиталей Харрисона [19,20], рассматривая взаимодействие пустых p -состояний адсорбируемого атома с однократно заполненными sp^3 -состояниями кремния (четыре электрона, находящиеся в p -состояниях, образуют две уединенные электронные пары [21]). Как показано в [22], матричный элемент взаимодействия этих орбиталей (или ковалентная энергия связи V_2 по определению [15,16]) равен

$$V_2 = \frac{1}{2} (V_{sp\sigma} + \sqrt{3}V_{pp\sigma}), \quad (10)$$

где входящие в сумму матричные элементы $V_{ij\sigma}$ отвечают σ -взаимодействию $s-p$ - и $p-p$ -орбиталей. Длина

Характеристики связей поверхностного атома кремния с атомами VI группы

Параметр	S	Se	Te
$d, \text{Å}$	2.23	2.37	2.52
$ V_2 , \text{eV}$	4.03	3.57	3.16
$ V_3 , \text{eV}$	1.00	0.63	0.16
α_p	0.24	0.17	0.05
Z^*	-0.11	-0.06 (100) -0.03 (111)	-0.005
E_b, eV	4.15	3.63	3.16

связи d атомов S, Se и Te с атомом Si ($V_{ij\sigma} \sim d^{-2}$) принималась равной 2.23, 2.37 [4] и 2.52 Å [7] для адсорбции на грани Si(100). Какие-либо данные о длине связи Se–Si при адсорбции селена на Si(111) в [8] не приводятся. Однако, поскольку сумма ковалентных радиусов селена и кремния равна 2.34 Å, что очень близко к длине адсорбционной связи Se–Si на грани (100), мы принимаем и в данном случае $d = 2.37 \text{ Å}$.

Значения атомных термов ϵ_s и ϵ_p брались из таблиц Хермана–Скиллмана, приведенных в [19]. Энергия связи E_b (на одну связь) вычисляется по формуле

$$E_b = \sqrt{V_2^2 + V_3^2}. \quad (11)$$

Здесь полярная энергия $V_3 = \frac{1}{2}(\epsilon_h - \epsilon'_p)$, где $\epsilon_h = \frac{1}{4}(\epsilon_s + 3\epsilon_p)$ — энергия sp^3 -орбитали кремния, а ϵ'_p — энергия p -орбитали атома VI группы. Полярность связи $\alpha_p = |V_3|/\sqrt{V_2^2 + V_3^2}$, а эффективный заряд атома VI группы $Z^* = -2\alpha_p^2$ для адсорбции на грани (100), где адатом связан с двумя атомами Si; $Z^* = -\alpha_p^2$ для адсорбции на грани (111), где адатом связан с одним атомом Si. Результаты расчетов для адсорбции S, Se и Te на поверхности кремния представлены в таблице.

Во-первых, из таблицы следует, что при адсорбции на Si(100) эффективные заряды Z^* серы и селена малы, но заметно больше (в 2–3 раза), чем определенные нами выше заряды Z_0 . Это не слишком удивительно, так как определение эффективного заряда Z^* достаточно неоднозначно и следует говорить о распределении заряда. Обычно теории сильной связи, к которым относится и метод связывающих орбиталей Харрисона, переоценивают значения заряда, чрезмерно локализуя его на ионе.

Во-вторых, из таблицы видно, что в ряду $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ энергия связи E_b убывает. То же отмечается при переходе от серы ($E_b = 5.20 \text{ eV}$) к селену ($E_b = 4.73 \text{ eV}$) в [4]. Оценки энергии связи Si–Se по данным термодесорбционной спектроскопии дают $E_b = 2.97 \text{ eV}$ для Si(100) [2] и 2.8 eV для Si(111) [8]. В системе Te/Si(100) для различных адсорбционных позиций приводятся значения E_b , лежащие в интервале от 4.5 до 3.2 eV. Следовательно, можно говорить о полуколичественном соответствии наших значений E_b экспериментальным оценкам и результатам расчетов других авторов. Мы также рассчи-

тали заряды и энергии связи в предположении, что с sp^3 -состоянием кремния взаимодействует sp^3 - или sp^2 -состояние атома VI группы. Это приводит, однако, к слишком высоким значениям $|Z^*|$ и E_b .

Таким образом, в рамках простой модели нам удалось вполне удовлетворительно описать повышение работы выхода $\Delta\phi$ систем S/Si(100) и Se/Si(111) при увеличении Θ , а также объяснить характер изменения $\Delta\phi$ при совместной адсорбции цезия и селена на грани Si(111).

Список литературы

- [1] A. Papageorgopoulos, M. Kamaratos. Surf. Sci. **352–354**, 364 (1996).
- [2] A. Papageorgopoulos, M. Kamaratos. Surf. Sci. **466**, 1, 173 (2000).
- [3] E. Kaxiras. Phys. Rev. B **43**, 12, 6824 (1991).
- [4] P. Krüger, J. Pollmann. Phys. Rev. B **47**, 4, 1898 (1993).
- [5] M. Cakmak, G.P. Srivastava. J. Appl. Phys. **84**, 11, 6070 (1998).
- [6] M. Cakmak, G.P. Srivastava, S. Ellialtioglu, K. Colakoglu. Surf. Sci. **507–510**, 29 (2002).
- [7] P. Sen, S. Ciraci, I.P. Batra, C.H. Grein, S. Sivananthan. Surf. Sci. **519**, 1, 79 (2002).
- [8] A. Papageorgopoulos, M. Kamaratos. J. Phys.: Cond. Matter **14**, 22, 5255 (2002).
- [9] А.А. Радциг, Б.М. Смирнов. Параметры атомов и атомных ионов. Справочник. Энергоатомиздат, М. (1986).
- [10] Теория хемосорбции / Под ред. Дж. Смита. Наука, М. (1983).
- [11] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991).
- [12] Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. Химия, Л. (1974).
- [13] С.Ю. Давыдов, А.В. Павлык. ФТТ **45**, 7, 1325 (2003).
- [14] С.Ю. Давыдов. ФТТ **46**, 6, 1108 (2004).
- [15] S.R. Burgess, B.C.C. Cowie, S.P. Wilks, P.R. Dunstan, C.J. Duncombe, R.H. Williams. Appl. Surf. Sci. **104–105**, 1, 152 (1996).
- [16] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978).
- [17] С.Ю. Давыдов, А.В. Павлык. ЖТФ **74**, 8, 96 (2004).
- [18] О.М. Браун, В.К. Медведев. УФН **157**, 4, 631 (1989).
- [19] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. М. Мир, (1983). Т. 1.
- [20] W.A. Harrison. Phys. Rev. B **27**, 6, 3592 (1983).
- [21] P. Krüger, J. Pollmann. Phys. Rev. Lett. **64**, 15, 1808 (1990).
- [22] С.Ю. Давыдов, С.К. Тихонов. ФТТ **37**, 9, 2749 (1995).