

«НЕПРЯМОЕ» ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ ВОДОРОДА, АДСОРБИРОВАННЫХ НА ГРАНИ (110) ВОЛЬФРАМА

О. М. Браун

В приближении сильной связи рассчитана энергия «непрямого» (т. е. через электроны подложки) взаимодействия атомов, адсорбированных на грани (110) металла с ОЦК решеткой. Параметры расчета соответствуют системе H/W . Показана важность правильного учета формы Ферми-поверхности подложки. Различные части ее вносят противоположный вклад в энергию взаимодействия. Оценена также величина «непарности» взаимодействия адатомов. Результаты расчета удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

1. Современные экспериментальные методы позволяют получать важную информацию о взаимодействии атомов, адсорбированных на поверхности монокристаллов металлов [1, 2]. Теоретические же исследования в данной области [3-6], к сожалению, отстают от экспериментальных.

В данной работе рассматривается адсорбция водорода на грани (110) вольфрама. Система H/W (110) подробно исследована экспериментально [7, 8], что позволяет обоснованно выбрать параметры расчета. Малость радиуса атома водорода приводит к малости энергии «прямого» взаимодействия адатомов (оценки потенциала Морзе дают для атомов, занимающих соседние адсорбционные центры, энергию ~ -0.041 эВ). Мал также и дипольный момент p адатома водорода; из начального наклона кривой зависимости работы выхода от покрытия [7] находим $p \approx 0.05 D$, что приводит к энергии «диполь-дипольного» взаимодействия для соседних адсорбционных центров, равной $\sim +0.0017$ эВ. Поэтому основным для системы H/W (110) является, по-видимому, «непрямое» взаимодействие адатомов. Механизм «непрямого» взаимодействия подробно исследован в работе [5] на модельном примере адсорбции атомов на грани (100) простой кубической решетки. Однако результаты [5] подсказывают, что энергия взаимодействия будет существенно зависеть от формы Ферми-поверхности подложки. Поэтому интересно провести аналогичные расчеты для более реалистичной модели: адсорбции атомов на грани (110) кристалла с ОЦК решеткой.

2. Для упрощения расчетов предположим, что атомы водорода адсорбируются непосредственно на вершинах поверхности атомов подложки. Такая модель подтверждается некоторыми экспериментальными данными [9], хотя есть и другие точки зрения [10]. Рассмотрим сразу одноатомную адсорбцию трех атомов; тогда несложно получить и частные случаи адсорбции одного и двух атомов. Обозначим «одноэлектронный» гамильтониан системы, состоящей из подложки и трех атомов вдали от поверхности, через $\hat{H}_0$, а системы из подложки и трех адсорбированных атомов через $\hat{H}$. Тогда «одноэлектронное» возмущение $\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0$, возникающее при адсорбции, можно описать симметричной квадратной матрицей (6×6). Пусть индексы $i=1, 2, 3$ соответствуют орбиталям адсорбционных центров, индексы $i=4, 5, 6$ — орбиталям трех адатомов. Тогда матрица $\hat{V}$ имеет следующие ненулевые элементы: $V_{44} = V_{55} = V_{66} = \Delta E_a$ — сдвиг положения электронного уровня адатома в поле ионного остова

металла; $V_{11}=V_{22}=V_{33}=\Delta E_t$ — аналогичный сдвиг уровня электрона металла в поле ионного остова адатома; $V_{14}=V_{25}=V_{36}=V=\langle \Phi_a | \hat{H} - \hat{H}_0 | \Phi_t \rangle$ (Φ_a и Φ_t — орбитали адатома и адсорбционного центра).

При учете взаимодействия электронов «одноэлектронные» возмущения $\hat{V}$ экранируются; матрица самосогласованного возмущения $\hat{v}$ имеет вид, аналогичный $\hat{V}$, но с заменой ΔE_a на $\Delta \epsilon_a$ (сдвиг положения электронного уровня адатома в приповерхностном поле металла), ΔE_t на $\Delta \epsilon_t$ (аналогичный сдвиг уровня электрона металла в суммарном поле электрона и ионного остова адатома) и V на v . Зная матрицу $\hat{v}$, можно с помощью уравнения Дайсона связать функцию Грина $\hat{G}$ системы, состоящей из подложки и трех адатомов, с функцией Грина $\hat{G}^0$ системы, состоящей из подложки и трех изолированных атомов

$$\hat{G} = \hat{G}^0 + \hat{G}^0 \hat{v} \hat{G}. \quad (1)$$

Матрица функции Грина $\hat{G}^0$ имеет ненулевые элементы при $i, j \leq 3$, а также $G_{44}^0 = G_{55}^0 = G_{66}^0 = (\omega - \epsilon_{a0})^{-1}$, где $\epsilon_{a0} = -1$, $I = 13.6$ эВ — потенциал ионизации атома водорода; уровень вакуума принят за нуль. Для вычисления функции Грина подложки G_{ij}^0 ($i, j \leq 3$) используем модель кристалла с ОЦК решеткой в приближении сильной связи с учетом взаимодействия только ближайших соседей, беря только одну орбиталь Φ_t (s -типа) на каждый центр решетки; тогда энергия электрона с волновым вектором $\mathbf{k} = \{k_x, k_y, k_z\}$ равна

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_0 - 8\gamma \cos(ak_x/2) \cos(ak_y/2) \cos(ak_z/2), \quad (2)$$

где ϵ_0 — центр зоны проводимости, $16\gamma = W$ — ширина зоны, a — постоянная решетки. В этом случае можно получить в аналитическом виде выражение для функции Грина, описывающей кристалл с поверхностью; для грани (110) «поверхностная» функция Грина вычислена в работе [11]. Взяв от нее численно двумерный интеграл по поверхностной зоне Бриллюэна (см. [5]), получим искомую функцию G_{ij}^0 .

После несложных алгебраических выкладок можно получить решение уравнения (1), которое ввиду его громоздкости выписывать здесь не будем. Если использовать опережающие функции Грина, то изменение энергии системы при адсорбции трех атомов можно вычислить по формуле

$$\Delta E = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\omega \operatorname{Im} \operatorname{Sp} \{ (\hat{H} + \omega \hat{1}) \hat{G}_i(\omega) - (\hat{H}_0 + \omega \hat{1}) \hat{G}^0(\omega) - 2\epsilon_F^{\frac{1}{2}} [\hat{G}(\omega) - \hat{G}^0(\omega)] \}, \quad (3)$$

где $\epsilon_F = -5.35$ эВ — положение уровня Ферми подложки. Применение данной формулы по сравнению с примененной в [5] имеет то преимущество, что в (3) косвенно учитывается взаимодействие электронов, так как при вычислении функции Грина $\hat{G}$ используется матрица самосогласованного возмущения $\hat{v}$. Появление последнего члена в (3) связано с изменением суммарного числа электронов в системе адатомы плюс адсорбционные центры; избыточные электроны переходят на уровень Ферми металла.

3. Результаты расчета зависят от большого числа параметров, которые, однако, можно разумно определить,¹ подгоняя под экспериментальные данные результаты расчета адсорбции одного атома. Определенные таким способом параметры используем дальше для расчета энергии взаимодействия адатомов.

Сдвиги «одноэлектронных» энергий в поле ионных остовов определим как

$$\Delta E_t = -e^2/(r_a + r_w) = -7.58 \text{ эВ},$$

$$\Delta E_a = -Q_{t0}e^2/(r_a + r_w),$$

¹ За исключением параметра v , при вариации этого параметра в разумных пределах (0.25—2.00 эВ) результаты расчета качественно не меняются.

где $r_a=0.529 \text{ \AA}$ и $r_w=1.37 \text{ \AA}$ — радиусы атомов водорода и вольфрама, e — заряд электрона,

$$Q_{i0} = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\omega \operatorname{Im} G_{11}^0(\omega) \quad (4)$$

— заряд ионного остова атома подложки.

С помощью определенного экспериментально дипольного момента адатома оценим заряд адатома: $Q_A \approx p/(r_a + r_w) \approx +0.003$. В теории ему соответствует величина

$$Q_A = 1 - \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\omega \operatorname{Im} G_{aa}(\omega);$$

это условие используем для определения параметра $\Delta\epsilon_a$. Параметр $\Delta\epsilon_i$ определим из условия электронейтральности системы, состоящей из ад-

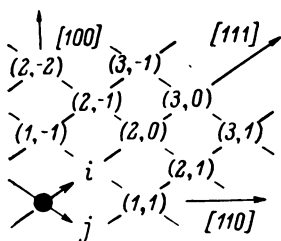


Рис. 1. Поверхность $W(110)$. Показаны используемая нумерация адсорбционных центров и основные кристаллографические направления.

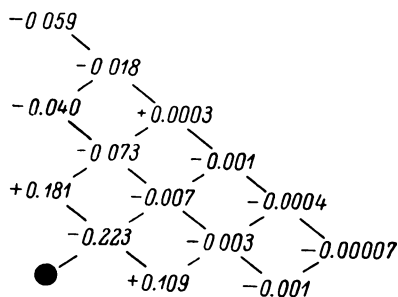


Рис. 2. Энергия взаимодействия двух адатомов (в эВ).

$v=1 \text{ эВ}$, $\alpha=0.5$.

атома и поверхностного атома подложки. Отметим, что ранее в аналогичных расчетах полагали $\Delta\epsilon_i=0$ [5]. «Одноэлектронный» параметр V определим из энергии адсорбции одного адатома (равной 2.95 эВ [7]).

Модельная поверхность Ферми, соответствующая зонной структуре (2), при $\epsilon_F > \epsilon_0$ имеет вид дырочной поверхности. Реальная же поверхность Ферми вольфрама, кроме дырочной поверхности в 3-й зоне Бриллюэна, имеет также замкнутую электронную поверхность в 4-й зоне (электронный «валет»). «Валет» можно смоделировать, выбрав параметры подложки так, чтобы зона Бриллюэна была заполнена меньше, чем наполовину: $\epsilon_F < \epsilon_0$.² Чтобы учесть одновременно и электронную, и дырочную части поверхности Ферми, будем использовать в формулах (1), (3) и (4) вместо $G_{ij}^0(\omega)$ функцию Грина

$$\mathcal{G}_{ij}^0(\omega) = \alpha G_{ij}^0(\omega) + G_{ij}^0(\omega + \epsilon_0 - \epsilon'_0). \quad (5)$$

Функция $\mathcal{G}_{ij}^0$ грубо моделирует функцию Грина подложки с учетом двух орбиталей на каждый центр решетки. Первое слагаемое в (5) описывает дырочную часть поверхности Ферми. Зная, что дно зоны проводимости вольфрама расположено на 7.8 эВ ниже ϵ_F [13] и что 3-я зона Бриллюэна заполнена электронами на $2/3$ [12], определим параметры $\epsilon_0 = -6.02 \text{ эВ}$ и $\gamma = 0.89 \text{ эВ}$. Второе слагаемое в (5) описывает электронную часть поверхности Ферми. Поскольку объемы дырочного кармана в 3-й зоне и электронного «валета» в 4-й зоне Бриллюэна приблизительно равны [12], выберем ϵ'_0 из условия: $\epsilon'_0 - \epsilon_F = \epsilon_F - \epsilon_0$. Коэффициент α в (5) описывает относительный вклад 3-й зоны Бриллюэна по сравнению с 4-й в адсорб-

² Отметим, однако, что форма модельного «валета» (скругленный куб) отличается от истинной (напоминающей октаэдр [12]).

ционные характеристики системы. При $\alpha=0.5$ плотность электронных состояний подложки $N(\omega)=\text{Im } \mathcal{J}_{11}^0(\omega)/\pi$ качественно согласуется с результатами более точных расчетов [14].

4. Применение описанной выше процедуры определения параметров в случае $v=1$ эВ, $\alpha=0.5$ дает $\Delta E_a=-9.84$ эВ, $V=-3.45$ эВ, $\epsilon_{a0}+\Delta\epsilon_a=-5.16$ эВ, $\Delta\epsilon_i=+0.29$ эВ. Энергия взаимодействия двух адатомов W_{ij} , один из которых расположен в начале координат, а второй занимает ад-

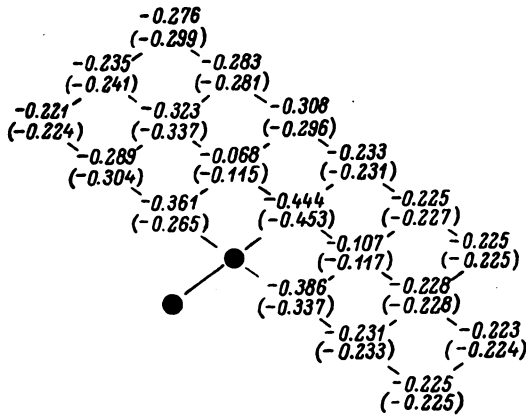


Рис. 3. Энергия взаимодействия трех адатомов (в эВ), когда первые два адатома занимают места (0,0) и (1,0).

В скобках приведены значения, получаемые из рис. 2, если предположить, что взаимодействие «парное». $v=1$ эВ, $\alpha=0.5$.

сорбционный центр (ij) (геометрию поверхности см. на рис. 1), приведена на рис. 2. Результаты показывают, что адатомы, занимающие ближайшие адцентры, притягиваются, а адатомы, занимающие следующие за ближайшими центры, отталкиваются.

Если первые два адатома занимают места (00) и (10), то для третьего адатома наиболее выгодно энергетически занять место (20). Это подтверждают результаты расчета энергии взаимодействия трех адатомов, приведенные на рис. 3. Отсюда следует, что при адсорбции должен происходить островковый рост цепочек адатомов в направлениях типа [111]. Ввиду

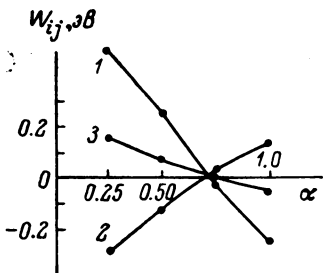


Рис. 4. Зависимость энергии взаимодействия двух адатомов от α при $v=0.5$ эВ.

1 — $W_{1,-1}$, 2 — $W_{1,0}$, 3 — $W_{1,1}$.

больших энергий отталкивания W_{11} и особенно $W_{1,-1}$ следующей цепочке адатомов выгоднее всего будет расположиться параллельно первой, но не рядом, а через одну. Это полностью соответствует наблюдаемому на эксперименте островковому росту структуры $p(2 \times 1)$ [8].

Результаты расчета позволяют также определить величину «непарности» (т. е. отклонения от закона аддитивности) взаимодействия. Она может достигать значительной величины (ср. с [15]); наиболее существенно «непарность» сказывается в направлении [100].

Влияние коэффициента α на результаты расчетов показано на рис. 4. Видно, что если вклад электронного «валета» приводит к притяжению в направлении [111] и отталкиванию в направлениях [100] и [110], то вклад дырочного «кармана» полностью противоположен.

Таким образом, с помощью простой модели кристалла с ОЦК решеткой с использованием сферически симметричных орбиталей (т. е. без привлечения идеи направленности d -орбиталей вольфрама) можно полностью

объяснить экспериментально наблюдаемые структуры расположения адатомов в системе $H/W(110)$. Определяющий вклад в их образование вносит «непрямое» взаимодействие адатомов через электроны подложки. При этом оказывается важным правильно учесть электронную структуру подложки: различные части Ферми-поверхности вносят противоположный вклад в энергию «непрямого» взаимодействия.

В заключение выражаю благодарность А. Г. Наумовцу за постановку задачи и обсуждение результатов.

Л и т е р а т у р а

- [1] Л. А. Большов, А. П. Напартович, А. Г. Наумовец, А. Г. Федорус. УФН, 122, 125, 1977.
- [2] А. Г. Наумовец. УФЖ, 23, 1585, 1978.
- [3] А. М. Габович, Э. А. Пашицкий. ФТТ, 18, 377, 1976; В. Е. Кравцов. ФТТ, 21, 1560, 1979.
- [4] T. B. Grimley, S. M. Walker. Surf. Sci., 14, 395, 1969.
- [5] T. L. Einstein, J. R. Schrieffer. Phys. Rev., B7, 3629, 1973.
- [6] K. H. Lau, W. Kohn. Surf. Sci., 75, 69, 1978.
- [7] L. D. Schmidt. In: Topics in Applied Physics, v. 4, Interactions on Metal Surfaces, ed. by R. Gomer, Springer—Verlag, Berlin, p. 63, 1975.
- [8] В. В. Гончар, О. В. Канащ, А. Г. Наумовец, А. Г. Федорус. Письма ЖЭТФ, 28, 358, 1978.
- [9] H. Froitzheim, H. Ibach, S. Lehwald. Phys. Rev. Lett., 36, 1549, 1976; C. Backx, B. Feuerbacher, B. Fitton, R. F. Willis. Phys. Lett., 60A, 145, 1977.
- [10] M. R. Barness, R. F. Willis. Phys. Rev. Lett., 41, 1729, 1978.
- [11] G. Allan, P. Lenglar. Surf. Sci., 30, 641, 1972.
- [12] А. Крэкнелл, К. Уонг. Поверхность Ферми. Атомиздат, М., 1978.
- [13] L. F. Matheiss. Phys. Rev., 139, A1893, 1965.
- [14] M. C. Desjonquères, F. Cyrot-Lackmann. J. Phys. F., 6, 567, 1976.
- [15] T. L. Einstein. Phys. Rev., B16, 3411, 1977.

Институт физики АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
15 октября 1979 г.
В окончательной редакции
20 февраля 1980 г.