

# Interacción de adsorbatos alcalinos sobre la superficie de Si(111)

S. TINTE<sup>1</sup> y D. RODRIGUES<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>FAC. DE CS. EXACTAS, UNIV. NAC. DE SALTA

<sup>2</sup>ÁREA DE FÍSICA DE MATERIALES, INTEC Y DPTO. DE FCA, FAC. DE BIOQUÍMICA Y CS. BIO., UNIV. NAC. DEL LITORAL  
INTEC, GÜEMES 3450, C. C. 91 - (3000) SANTA FE - ARGENTINA  
e-mail: danielr@fcb.unl.edu.ar

Se ha estudiado el efecto de la interacción entre metales alcalinos adsorbidos sobre la superficie de Si(111), en el límite de bajos cubrimientos. Se empleó un modelo de cluster para simular la superficie y métodos *ab-initio* usando una descripción CLOA en la aproximación de Hartree-Fock. Se encontró que la interacción entre átomos alcalinos adsorbidos es repulsiva y decae rápidamente con la separación entre adsorbatos. Dicha interacción debilita al enlace M-Si. Se discuten los efectos sobre la energía de adsorción, la redistribución de carga y los corrimientos químicos para la adsorción de Li, Na y K.

## Introducción

La adsorción de metales alcalinos sobre superficies semiconductoras ha sido intensamente estudiada por sus aplicaciones tecnológicas y por considerarse un sistema modelo de las interfaces metal-semiconductor. A pesar de las numerosas investigaciones experimentales y teóricas, la naturaleza del enlace metal alcalino-semiconductor y la transferencia de carga asociada aún continúa en debate. Existen varios modelos teóricos que intentan describir el carácter de dicho enlace. Los resultados van desde su descripción como un enlace iónico clásico hasta un modelo covalente simple.

En particular para la adsorción sobre la superficie de Si(111), se ha encontrado que los espectros de fotoemisión de los niveles 2p del Si no muestran los corrimientos significativos que se esperarían para grandes transferencias de carga desde el adsorbato hacia el sustrato<sup>1</sup>. Esto se interpreta como una evidencia de que el enlace M-Si no es iónico. Por otra parte, los espectros de fotoemisión de los niveles internos del adsorbato exhiben dos picos de fotoemisión. Es decir se miden dos corrimientos químicos, cuyos orígenes aún están en discusión. Una posición sostiene que esos corrimientos pueden deberse a la emisión de dos sitios de adsorción distintos. La otra, que un pico de fotoemisión corresponde a átomos adsorbidos en sitios aislados y el otro a adsorbatos próximos que están interactuando.

El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de la interacción entre átomos alcalinos adsorbidos sobre las propiedades del enlace metal alcalino-Si. El análisis se lleva a cabo para la adsorción de Li, Na y K sobre la superficie de Si(111), en el régimen de bajos recubrimientos. En dicho régimen, eventualmente si se adsorben átomos en sitios próximos, puede considerarse que interactúan de a pares.

Experimentos de fotoemisión de Xe indican que la perturbación asociada con el enlace M-Si es altamente localizada en el entorno inmediato al átomo adsorbido. Además, el sitio de adsorción en la superficie reconstruida se asemeja en número de coordinación y en la disposición de los átomos a la superficie ideal (111).

Basados en estos hechos, se utiliza un modelo de *cluster* para simular el entorno de adsorción en la superficie ideal (111) y representar la estructura atómica local del metal alcalino localizado justo encima del átomo superficial de Si. La distancia de equilibrio M-Si se determina minimizando la energía total del cluster. Se emplean pseudo-átomos (terminadores) especialmente diseñados para simular el resto del cristal. Se encontró que su uso reduce notablemente los efectos de tamaño y borde de los clusters.

## Método de cálculo

En los cálculos de estructura electrónica se emplea una descripción CLOA (Combinación Lineal de Orbitales Atómicos) y se resuelve el

\* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

correspondiente Hamiltoniano *ab-initio* en la aproximación de Hartree-Fock<sup>2</sup>. Los orbitales moleculares se expanden en una combinación lineal de orbitales atómicos y estos a su vez como combinación de conjuntos bases. En los cálculos se utiliza una base de orbitales Gaussianos 3-21G.

## Resultados y conclusiones

En el caso de adsorción de metales alcalinos en sitios aislados, es decir cuando la interacción entre ellos es despreciable, las distancias de equilibrio metal alcalino-Si obtenidas son 2.45, 2.79 y 3.30Å para el Li, Na y K respectivamente. Estos resultados son consistentes con la suma de los radios covalentes del átomo alcalino y del átomo de Si. Un análisis de población llevaría a clasificar al enlace M-Si como altamente iónico, con cargas de Mulliken sobre el metal adsorbido de +0.80, +0.90 y +0.90 electrones para el Li, Na y K respectivamente. Sin embargo, de los mapas de densidad de carga se observa una importante redistribución que muestra la complejidad de la situación. Si bien el enlace superficial Si-Si presenta una marcada polarización, la redistribución de carga tiene lugar esencialmente en la región entre el adsorbato y el átomo superficial de Si. El enlace Li-Si muestra un alto grado de covalencia, reflejado en la gran densidad de electrones acumulada entre los ligandos. El Na y el K exhiben apreciable polarización de sus estados de valencia hacia la región del enlace. El orbital molecular ocupado de más alta energía resulta de la hibridización del enlace colgante del Si y de los estados de valencia del adsorbato. Estos hechos enfatizan algún grado de covalencia en el enlace M-Si. Sin embargo, la complejidad de la redistribución de carga no permite una clasificación estricta del enlace como covalente ni iónico.

Para estudiar el efecto de la interacción entre adsorbatos sobre las características del enlace M-Si, se analizan dichas características en función de la separación entre sitios de adsorción. Esta separación es la misma que la existente entre átomos superficiales de Si en la superficie ideal (111). Se encontró que la distancia M-Si calculada y el valor de la carga de Mulliken sobre el metal prácticamente no se ven influenciados por la interacción entre adsorbatos. Las energías de adsorción por átomo adsorbido ( $E_{ads/at}$ ) para el Li, Na y K en función de la separación entre adsorbatos, se muestran en la tabla 1. Sólo cuando la proximidad entre sitios de adsorción es mínima, las  $E_{ads/at}$  disminuyen entre un 10 y 20% dependiendo del metal alcalino adsorbido. Esto indica que el enlace M-Si se ha debilitado

La redistribución de la densidad de carga electrónica inducida por la adsorción puede analizarse visualizando los mapas de densidad de carga y los de cambio de densidad. A través del cambio en el primer momento de la distribución de carga entre el sistema con y sin adsorbatos se puede cuantificar la modificación de la misma. Ese cambio es físicamente el cambio del momento dipolar eléctrico  $\mu$  que puede asignarse al dipolo eléctrico asociado a cada sitio de adsorción. Partiendo de  $\mu$  se define una *carga efectiva*  $q^{eff} = |d\mu/dz|$  (con  $z$  la distancia M-Si) que indica la cantidad de carga transferida desde el adsorbato hacia el sustrato. También, ofrece información más apropiada y con mayor significado físico sobre la distribución de carga que la carga de Mulliken. En la tabla 1 se presentan los valores de las cargas efectivas expresados en  $e^-$  (carga electrónica) por enlace, en función de la separación entre adsorbatos. Independientemente de la separación entre sitios de adsorción, los valores de las  $q^{eff}$  aumentan al ir desde el Li al K. Es decir, el átomo que

TABLA 1. ENERGÍAS DE ADSORCIÓN (eV) Y CARGAS EFECTIVAS ( $e^-$ )

sep. entre ads.	Li		Na		K	
	$E_{ads}$	$q^{eff}$	$E_{ads}$	$q^{eff}$	$E_{ads}$	$q^{eff}$
15.36Å	1.97	0.68	1.68	0.72	1.65	0.83
11.52Å	1.96	0.67	1.66	0.71	1.62	0.82
7.68Å	1.91	0.65	1.60	0.68	1.51	0.79
3.84Å	1.74	0.49	1.39	0.48	(1.12)	(0.63)

transfiere menos carga es el Li, un hecho que puede estar relacionado con el carácter altamente covalente del enlace Li-Si. Por otra parte, para todos los alcalinos estudiados las  $q^{\text{eff}}$  disminuyen con la proximidad entre adsorbatos, pero sólo considerablemente cuando la separación es mínima. Esto indica menor transferencia de carga desde el metal adsorbido hacia el átomo de Si a medida que disminuye la separación entre adsorbatos, y permite explicar el debilitamiento del enlace M-Si.

Con el fin de estudiar por separado la interacción entre átomos adsorbidos se divide la energía de adsorción en dos contribuciones: una debida a la interacción del metal adsorbido con la superficie y otra debida a la interacción entre sitios de adsorción ( $E_{\text{int sitios ads}}$ ). En la fig. 1 se muestra la  $E_{\text{int sitios ads}}$  en función de la separación entre adsorbatos, para el caso del Na. Los otros alcalinos presentan el mismo comportamiento. Los valores positivos de la  $E_{\text{int sitios ads}}$  indican repulsión entre sitios de adsorción. Con el objeto de entender el origen de esa interacción, en la fig. 1 también se presenta la energía de interacción dipolar electrostática ( $E_{\text{int dipolar elect}}$ ) entre los dipolos asociados a los sitios de adsorción. Esta energía ajusta bien el comportamiento de la  $E_{\text{int sitios ads}}$ , excepto para la mínima separación entre adsorbatos. La discrepancia entre esos valores puede deberse a la aproximación de dipolos puntuales usada para obtener las  $E_{\text{int dipolar elect}}$ . En ese caso tal aproximación ya no es válida, puesto que la extensión espacial de las nubes electrónicas no puede despreciarse.

La interacción entre átomos adsorbidos lleva a que las redistribuciones de carga presentes en la adsorción de alcalinos en sitios aislados se reviertan parcialmente. Es decir, disminuye la concentración de carga entre el átomo alcalino y el sustrato. Esa carga migra parcialmente hacia la región entre los alcalinos adsorbidos. Cuando los adsorbatos se encuentran próximos, el enlace superficial Si-Si presenta una distribución de carga más uniforme respecto a la polarización ya observada para el caso de adsorción en sitios aislados. Estas características son similares a las que se muestran luego en la fig. 2 para el caso de interacción entre tres adsorbatos.

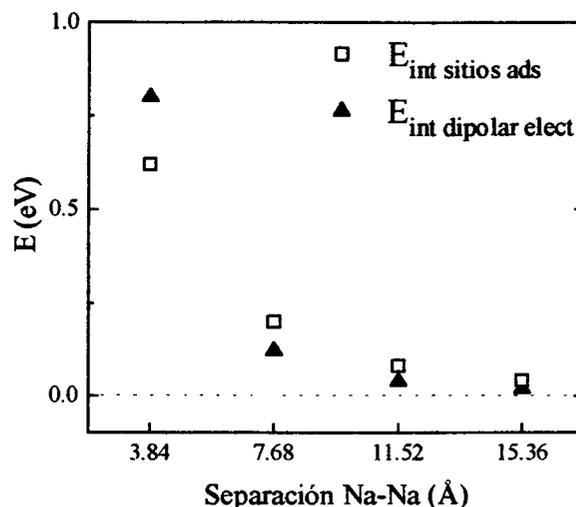


Figura 1: Energía de interacción entre sitios de adsorción con átomos de Na y energía de interacción dipolar electrostática en función de la separación entre adsorbatos.

Un caso particular es la adsorción de tres átomos de Li en sitios vecinos de la red formando unidades triangulares. Se encontró que esta configuración con  $E_{\text{ads/at}}=1.88\text{eV}$  es energéticamente más favorable que la aproximación de sólo dos alcalinos con  $E_{\text{ads/at}}=1.74\text{eV}$ . En la fig. 2 se muestran dos mapas de niveles de densidad de carga proyectados sobre un mismo plano. Uno (a) corresponde a la adsorción de átomos de Li en sitios aislados y el otro (b) a la adsorción de átomos de Li formando grupos de tres. La interacción entre tres átomos de Li acentúa las características de la redistribución de carga ya enunciadas. El enlace superficial Si-Si se uniformiza más aún y su aspecto se asemeja al que presenta en el seno del material. A pesar que disminuye la concentración de carga entre el metal y el sustrato, la adsorción de átomos de Li formando trímeros es energéticamente más conveniente porque altera menos la estructura superficial del Si. Los resultados están en acuerdo con las imágenes experimentales de microscopía túnel de barrido (STM) para el sistema Li/Si(111)<sup>3</sup> en el límite de bajo cubrimiento. Esas imágenes muestran nucleamientos de átomos de Li formando trímeros en la mitad defectuosa de la estructura 7x7 de la superficie reconstruida de Si.

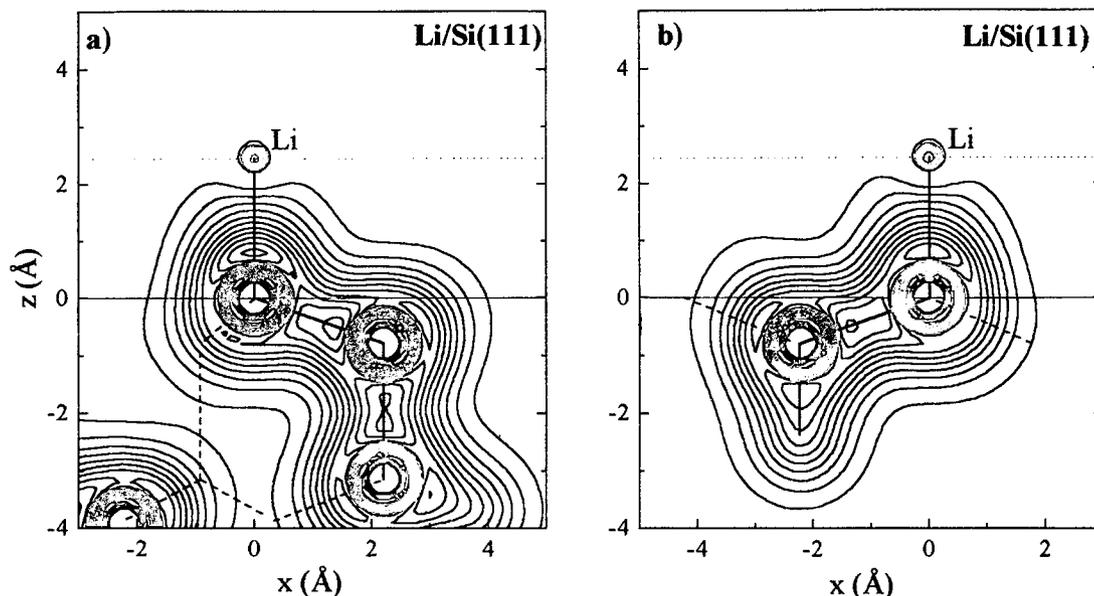


Figura 2: Mapas de niveles de densidad de carga para la superficie de Si(111) cuando se adsorben (a) átomos de Li en sitios aislados y (b) tres átomos de Li en sitios vecinos de la red formando grupos de tres. Los niveles corresponden a un corte en el plano (110) que contiene al enlace Li-Si y Si-Si (indicados con líneas llenas). La coordenada  $z$  está en la dirección [111] y apunta hacia afuera de la superficie. Las curvas de niveles están espaciadas en  $0.007$  electrones  $\text{\AA}^{-3}$  y dibujadas entre  $0$  y  $0.08$  electrones  $\text{\AA}^{-3}$ .

Por otra parte, los corrimientos superficiales de niveles de carozo o corrimientos químicos se definen como la diferencia entre las energías de ligadura de los átomos de la superficie y del seno del material. Debido al modelo de cluster usado no es posible calcular las energías de ligadura en el seno del cristal empleando las referencias apropiadas<sup>4</sup>. Sin embargo, los valores obtenidos para los corrimientos permiten un análisis cualitativo. Para la superficie de Si con alcalinos adsorbidos, se encontró que los corrimientos químicos de los niveles 2p del Si (tabla 2) disminuyen con la proximidad entre sitios de adsorción. Esto es una consecuencia de la disminución de carga acumulada entre el metal y el átomo superficial de Si, a medida que disminuye la separación entre adsorbatos.

TABLA 2. CORRIMIENTOS QUÍMICOS DE LOS NIVELES 2P DEL Si (eV) EN LA SUPERFICIE CON ALCALINOS ADSORBIDOS

sep. entre ads.	Li	Na	K
15.36Å	+1.41	+1.34	+1.86
11.52Å	+1.31	+1.38	+1.71
7.68Å	+1.01	+0.99	+1.23
3.84Å	+0.71	+0.63	+0.76

Concluyendo, la interacción entre sitios de adsorción decae rápidamente con la separación entre los mismos y afecta fundamentalmente al

primer sitio vecino. El origen de dicha interacción es esencialmente electrostático (repulsión dipolo-dipolo) y debilita al enlace M-Si. Las distancias de equilibrio y las cargas de Mulliken sobre el metal no se ven prácticamente afectadas por tal interacción, en cambio las cargas efectivas disminuyen con la proximidad entre adsorbatos. La interacción entre adsorbatos revierte parcialmente las redistribuciones de carga originadas en la adsorción de alcalinos en sitios aislados. En particular, despolariza al enlace superficial Si-Si haciéndolo recuperar parcialmente su aspecto original en el seno del material. Esto es particularmente importante para la adsorción de átomo de Li en grupos de tres, donde la  $E_{\text{ads/at}}$  resulta mayor que para el caso de dos adsorbatos próximos.

### Referencias

- 1 - P. Soukiassian, M. H. Bokshi, Z. Hurych, T. Gentle, *Surf. Sci.* **221**, L759 (1989).
- 2 - M. J. Frisch *et al.*, *Gaussian 92/DFT, Revision G.3*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1993).
- 3 - Y. Hasegawa, I. Kamiya, T. Hashizume y T. Sakurai, H. Tochiara, M. Kubota y Murata, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 8** (1), 238 (1989).
- 4 - D. Rodrigues, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, A121 (1993).