

K/Cu(111) 表面功函数的变化

王 湧¹⁾ 李海洋 徐亚伯

浙江大学物理系杭州, 310027

1990 年 2 月 19 日收到

本工作用俄歇电子能谱 (AES) 测定 K 在 Cu(111) 表面上的覆盖度, 用 Kelvin 探头测量表面功函数的变化, 得出功函数依赖于 K 覆盖度的关系曲线. 功函数最大变化值 $\Delta\phi_{\max} = 3.14\text{eV}$, 功函数最小时的覆盖度 $\theta_{\min} = 0.18$, 初始偶极矩 $p(0) = 7.0\text{ Debye}$. 实验结果与武汝前等人^[1]的理论模型相一致.

PACC: 7330; 7920F

一、引 言

碱金属在金属表面上的吸附引起很大的功函数变化. 这一变化联系着吸附层与衬底间的电荷转移和分布, 这又与衬底的表面态以及吸附层与衬底间的成键等基本性质有关. 人们对此已做了大量的研究, 诸如实验上对 Na/Ni(100), Cs, K, Na/Ni(110)^[1], K/Pt(111)^[2]; Cs, Na/Cu(111)^[3] 等系统的测量, 以及理论上 Lang^[4] 的凝胶-凝胶模型, 武汝前、王鼎盛等人^[5]的凝胶-平板模型计算, Topping^[6] 的退极化考虑等. 研究的主要结果是: 当碱金属覆盖度很小时, 吸附碱金属是以离子状态存在于表面, 功函数急剧减少. 当覆盖度增加到一定值后, 有退极化的作用, 功函数有一个极小值, 然后缓慢增至饱和值. 亦有文献[7]报道, 在很低覆盖度下, K 的 4s 电子还是部分填充的. 关于在多少覆盖度下开始退极化(偶极矩减小), 由哪些因素起决定作用, 文献[5]的理论研究给出了较好的解释. 但仅在 W(100) 面的情况与实验作了比较并进行了讨论.

本工作用 AES 和 Kelvin 探头对 Cu(111) 面在室温下吸附 K 后功函数的变化进行了实验研究, 并与文献[5]的理论作了比较. 在实验方法上, 功函数对 K 覆盖度的关系曲线可被用来对 K 的覆盖度定标. 故本工作也为研究 K 与 CO (或其他气体) 的共吸附²⁾作了准备.

二、实 验

本工作是在自行组建的超高真空系统中完成的. 本底压强 $< 5 \times 10^{-10}\text{ Torr}$. 系统

* 国家自然科学基金资助的课题.

1) 现在工作单位: 中国科学院半导体研究所, 北京, 100080.

2) 李海洋、朱立等, 私人通信.

内装有筒镜式电子能量分析器 (CMA, 为测 AES 用) 和 Kelvin 探头 (为测功函数用). Cu(111) 样品在超高真空中经 Ar 离子轰击和 600°C 退火反复多次处理, 获得清洁有序表面. 用 AES 未测到 C 或 O 的信号, 用低能电子衍射 (LEED) 可见清晰的 1×1 图样. 所用 K 源是 SAES 公司产的蒸发源, 加了适当的屏蔽筒, 确保不会蒸发到 Kelvin

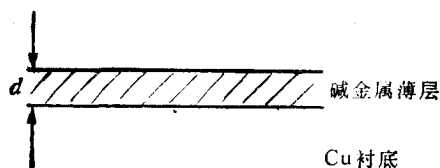


图1 测覆盖度的近似模型

探头上. 在蒸发前进行了充分的除气和预蒸发. 在向清洁 Cu 表面蒸发时保持加热电流恒定 (4.2A), 控制蒸发时间以获得不同 K 覆盖度. 蒸 K 后先用 Kelvin 探头测功函数变化, 然后测 AES 定 K 的覆盖度, 这样的次序可以避免电子束对表面功函数的敏感影响.

$$I = I_0 \exp - d / \lambda \cos \theta, \quad (1)$$

式中 I_0 为清洁样品的谱峰强度, λ 为俄歇电子的平均自由程 (逸出深度), θ 为电子出射方向与样品法线的夹角, 对 CMA 来说 $\theta = 42^\circ$, 测得 I 和 I_0 便可求出厚度 d .

实验是在稳靶流的情况下进行的. K 的吸附引起功函数的变化, 样品表面的二次发射系数亦会改变, 必然引起入射电子束流的改变. 所以直接用 (1) 式来计算 d 是不准确的. 但衬底 Cu 有低能 61eV 和高能 920eV 两个 AES 峰可供利用. 作者用同一覆盖度下 AES 中的低能峰与高能峰强度之比来避免束流变化的影响. 计算公式为

$$\frac{I_l}{I_h} = \frac{I_{0l}}{I_{0h}} \exp \left[-d \left(\frac{1}{\lambda_l \cos \theta} - \frac{1}{\lambda_h \cos \theta} \right) \right], \quad (2)$$

式中下标 l 和 h 分别表示低能和高能谱峰.

K 薄层厚度可表为

$$d = \frac{\lambda_l \lambda_h}{\lambda_h - \lambda_l} \cdot \cos \theta \cdot \ln \left(\frac{I_h}{I_l} \alpha \right), \quad (3)$$

式中 $\alpha = I_{0l}/I_{0h}$, 测得 AES 谱线的峰-峰高正比于强度 I , 可直接代入 (3) 式.

三、功函数变化与 K 覆盖度的关系

在用 (3) 式求 K 薄层厚度 d 时, 还需要利用电子的逸出深度 λ_l 和 λ_h . 根据 Seah 和 Dench^[8] 拟合得到的对元素普适程度较好的公式估算, 其值为

$$\lambda_l = 9.1 \text{ \AA} \quad (61 \text{ eV}), \quad \lambda_h = 33 \text{ \AA} \quad (920 \text{ eV}).$$

在求得 d 值后, 乘以金属 K 中原子数密度 $n = 1.41 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, 就可算出吸附 K 的原子数面密度

$$N_s = nd. \quad (4)$$

通常碱金属的覆盖度定义为

$$\theta_K = N_s/N_0, \quad (5)$$

式中 N_0 为衬底表面最外层的原子数面密度。在 Cu(111) 面的情况, $N_0 = 1.77 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 。

Kelvin 探头直接测得的是样品表面与探头表面的接触电势差 (CPD),

$$\text{CPD} = \phi - \phi_0, \quad (6)$$

式中探头表面功函数 ϕ_0 是不变的, 所以样品表面功函数 ϕ 的变化

$$\Delta\phi = \Delta\text{CPD}.$$

本实验测得的 $\Delta\phi$ 与 K 覆盖度 θ_K 的关系如图 2 所示。如将纵坐标读数加上 Cu(111) 面的功函数值 $4.94 \text{ eV}^{[9]}$, 则成为表面功函数 ϕ 的值, 如图 2 右侧刻度所示。由于逸出深度的估算不很准, 横坐标刻度精度较差。

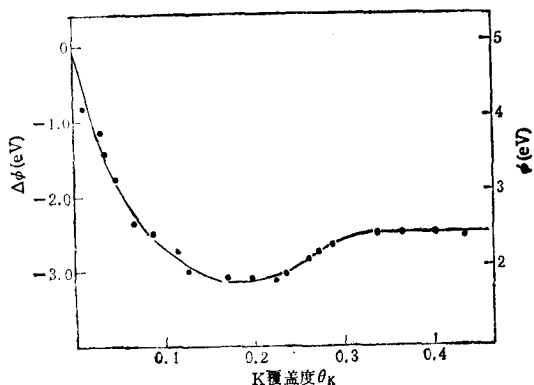


图 2 K/Cu(111) 面的功函数变化与 K 覆盖度的关系

四、讨 论

从图 2 可以看出, K/Cu(111) 表面功函数随 K 覆盖度的变化与其他金属上吸附碱金属的结果相似^[1-4]。开始功函数随 K 的吸附迅速线性地降低, 然后降低变缓, 到一定覆盖度 $\theta_{\min}$ 时达一极小值 $\phi_{\min}$ 。随后缓慢趋近于饱和值。到覆盖一单原子层以后, 功函数就保持几乎不变。图 2 给出的一些主要参数与文献[3]中的结果一起列在表 1 中, 以便于比较讨论。

表 1

		Cs/Cu(111) ^[3]	K/Cu(111)	Na/Cu(111) ^[3]
功函数变化的最大值	$\Delta\phi_{\max}$ (eV)	3.4	3.14	2.8
功函数的最小值	$\phi_{\min}$ (eV)	1.5	1.80	2.1
功函数极小值的覆盖度	$\theta_{\min}$	0.16	0.18	0.12
初始偶极矩	$p(0)$ (au)	3.9 ± 0.4	2.9 ± 0.4	2.4 ± 0.4
碱金属单原子层的覆盖度	θ_{ML}	0.25	0.32	> 0.25
单原子层覆盖时的功函数	ϕ_{ML} (eV)	1.9	2.40	2.7
碱金属的功函数	ϕ_{AM} (eV)	2.0	2.3	2.75
吸附碱金属的凝胶厚度 ^[5]	D (au)	8.1	7.1	5.8
Cu(111) 面上参数	$\langle z_e \rangle$ (au)	0.2	0.6	0.5
Cu(111) 面上参数	θ_m	0.03	0.03	0.03

文献[5]对碱金属在 W(001) 面上的吸附采用了凝胶-平板模型与 LAPW 方法作了理论计算。研究结果肯定了电荷转移的机理如下: 在较小覆盖度阶段, 碱金属的 s 电子填入衬底的空表面态, 每个吸附原子贡献的偶极矩近似不变, 约为 $p(0)$ 。直至某覆盖

度 θ_m , 表面态已被填满。继续吸附时碱金属的电离程度和平均偶极矩显著减小(退极化), 因而功函数下降变缓慢, 并达一极小值后再缓慢升高。

在尚无退极化作用时, 初始偶极矩 $p(0)$ 可表为

$$p(0) = D/2 - \langle z_e \rangle, \quad (7)$$

式中 D 为凝胶厚度(与碱金属原子的大小有关), $\langle z_e \rangle$ 为初始吸附原子的 s 电子转移后距界面的平均高度。 $\langle z_e \rangle$ 与 θ_m 是决定于衬底的特性参数, 与碱金属种类无关。

文献[5]还对 $W(001)$ 计算出参数值: $\langle z_e \rangle = 1.3 \text{ au}$, $\theta_m = 1.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 。

对于 $\text{Cu}(111)$ 面可惜还没有这样的理论计算。但只要碱金属在其上吸附时电荷转移的机理是类似的, 则(7)式仍应适用。用表 1 上部的三个 $p(0)$ 实验值, 可定出表 1 下部的三个 $\langle z_e \rangle$ 值, 它们都在平均值 0.4 au 的误差范围内 ($\pm 0.4 \text{ au}$)。另外, θ_m 值也可从图 2 曲线开始偏离直线处估计得一粗略值, 三种不同碱金属情况下估得的 θ_m 均为 0.03 (相当于 $5 \times 10^{13} / \text{cm}^2$), 符合文献[5]理论模型的推论。

将这样定出的参数 $\langle z_e \rangle$ 与 θ_m 同 $W(001)$ 面上的值作一比较, $\text{Cu}(111)$ 情况的一个特点是 θ_m 比 $W(001)$ 情况的小得多。这说明 $\text{Cu}(111)$ 空表面态的密度小得多, 易被填满。另外, 在 $\text{Cu}(111)$ 上碱金属覆盖度 θ 超过 θ_m 时退极化作用不是一下变得很强, 所以 θ_m 与 $\theta_{\min}$ 相差较大。 $\text{Cu}(111)$ 的另一参数 $\langle z_e \rangle$ 也比 $W(001)$ 的要小。这反映 $\text{Cu}(111)$ 的空表面态向外伸展较少。当然, 这些推测还有待于与微观理论计算结果相核对。

总之, K 在 $\text{Cu}(111)$ 面上的吸附图象, 看来与文献[5]中所述相似。进一步的理论和实验的检验将是有益的。

作者感谢王鼎盛教授对本文初稿的指正, 感谢鲍世宁、蔡莲珍同志在实验中的帮助。

- [1] R. L. Gerlach and T. N. Rhodin, *Surf. Sci.*, **19**(1970), 403.
- [2] M. Kiskinova, G. Pirug and H. P. Bonzel, *Surf. Sci.*, **113**(1983), 321.
- [3] S. A. Lindgren and L. Walldén, *Phys. Rev.*, **B22**(1980), 5967.
- [4] N. D. Lang, *Phys. Rev.*, **B4**(1971), 4234.
- [5] Ru-qian Wu, Kai-lai Chen and Ding-sheng Wang, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 3180.
- [6] L. D. Schmidt and R. Gomer, *J. Chem. Phys.*, **45**(1966), 1605.
- [7] B. Woratschek, W. Sesselmann, J. Küppers, G. Ertl and H. Haberland, *Phys. Rev. Lett.*, **55**(1985), 1231.
- [8] M. P. Seah and W. A. Dench, *Surface and Interface Analysis*, **1**(1979), 2.
- [9] J. Hölzl and F. K. Schulte, in "Solid Surface Physics", ed. G. Höhler, Springer, (1979).

THE WORK-FUNCTION CHANGE OF K/Cu(111)

WANG GENG LI HAI-YANG XU YA-BO

Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou, 310027

(Received 19 February 1990)

ABSTRACT

The work-function change of potassium on the Cu(111) surface was studied. The work-function change was measured by a Kelvin probe. The coverage of potassium on the surface was determined by AES. Maximum work-function change $\Delta\phi_{\max}=3.14$ eV. Initial dipole moment $p(0)=7.0$ Debye. The minimum work-function occurs at the coverage $\theta_{\min}=0.18$. The result of this work is consistent with that of the jellium-slab model^[1].

PACC: 7330; 7920F