

© 1992

## О ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ЛОВУШКАХ В ЦГК И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКИСЛАХ МЕТАЛЛОВ

С. И. Гордеев, Б. В. Гриднев

При хемосорбции на поверхности твердотельных объектов примесей образуются поверхностные уровни, что приводит к локализации электронов (дырок) и возникновению сил, прочно удерживающих примесь на поверхности. В самом общем случае [1] силы связи, а значит, и глубина ловушки зависят от химической природы подложки и адсорбата. В данной работе описаны эксперименты, в которых глубина ловушки зависит только от природы примеси.

Аналогично [1] рассмотрим образование двухэлектронной связи электроотрицательного атома  $C$  с поверхностью одномерного кристалла, состоящего из равноионных ионов  $M^+$  и  $R^-$ . Предположим, что электрон решетки (обозначим его  $N_2$ ) уже частично перешел к атому  $C$ , т. е. образовалась слабая связь, и что атом  $C$  двухвалентный. Пусть далее в кристалле имеется возбуждение (свободный электрон  $N_1$ ). Требуется определить зависимость полной энергии системы  $E$  и волновой функции электрона  $N_1$  от расстояния  $R$  атома  $C$  до поверхности.

Уравнение Шредингера для системы из двух электронов имеет вид

$$\frac{-\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) \psi + \{U(r_1) + U(r_2) + U(r_1, r_2) + U\} \psi = E\psi. \quad (1)$$

Здесь  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  — лапласиан первого и второго электрона соответственно;  $\hbar$  — постоянная Планка;  $m$  — масса электрона;  $U(r_1)$  — потенциальная энергия электрона  $N_1$  в поле ионов  $M^+$  и  $R^-$  решетки и иона  $C$ ;  $U(r_2)$  — потенциальная энергия электрона  $N_2$  в поле ионов  $M^+$  и  $R^-$  решетки и иона  $C$ ;  $U(r_1, r_2)$  — энергия взаимодействия электронов  $N_1$  и  $N_2$ ;  $U$  — энергия взаимодействия иона  $C$  с ионами решетки.

При составлении уравнения Шредингера плотность свободных электронов полагалась малой и поэтому не учитывалось взаимодействие электронов  $N_1$  и  $N_2$  со свободными электронами. Учет взаимодействия со всеми остальными электронами электроотрицательного атома  $C$  осуществляется эффективным зарядом  $0 < +Z < 2$ . Волновую функцию электрона  $N_1$  представим в виде линейной комбинации атомных орбиталей атомов  $M$ . Тогда решение уравнения Шредингера ищем в виде симметричной волновой функции системы, состоящей из электронов  $N_1$  и  $N_2$

$$\psi = \sum a_g \{ \varphi_g(r_1) \varphi_c(r_2) + \varphi_g(r_1) \varphi_c(r_2') \}. \quad (2)$$

Здесь  $\varphi_c(r_2)$  — атомная волновая функция электрона  $N_2$  иона  $C + Z$  (эффективный заряд  $+Z$  по отношению к ионам  $R^-$ );  $\varphi_g(r_1)$  — атомная волновая функция электрона  $N_1$ , когда весь заряд электрона сосредоточен на одном атоме;  $g$  —

номер металлического иона  $M^+$ ;  $a_g$  — неизвестный коэффициент. Все одноэлектронные функции считаются известными. Таким образом, волновая функция задачи будет определена, если известны коэффициенты  $a_g$  как функции расстояния  $R$ .

Решение уравнения Шредингера ищется методом вариаций. При больших расстояниях  $R$  атома  $C$  от решетки имеем изолированный уровень атома  $C$  и зонные состояния для электрона  $N_1$ . При малых расстояниях существуют два решения: трансформированные зонные состояния, при которых электрон  $N_1$  остается свободным, и изолированный энергетический уровень, расположенный под зоной проводимости; в последнем случае электрон  $N_1$  локализуется на поверхностном ионе  $M^+$ , расположенном вблизи атома  $C$ . При малой ширине свободной зоны по сравнению с глубиной изолированного уровня относительно середины зоны последнее приближенно определяет глубину ловушки  $\varepsilon$  для электрона  $N_1$ . Явное выражение для этой величины имеет следующий вид:

$$\varepsilon = |E_C + E_M + U + \eta + \xi - E_C - E_M - U - \alpha_C - \alpha|. \quad (3)$$

Здесь  $E_C, E_M$  — энергия электрона в изолированных атомах  $C$  и  $M$  соответственно;  $\eta = \alpha_C + \alpha_M + \eta_0$  — кулоновский интеграл, соответствующий преобладающему сосредоточению электронной плотности вблизи одного из двух поверхностных взаимодействующих атомов  $M$  или  $C$ ;  $\xi$  — обменный интеграл, соответствующий равномерному распределению электронной плотности между этими атомами.

Хотя приведенные решения получены для взаимодействия одномерного кристалла с атомом  $C$ , общий вид выражения для глубины ловушки сохраняется при переходе к трехмерной структуре с заменой одномерных потенциалов взаимодействия на трехмерные и изменении области интегрирования. При некоторых упрощениях, например, если обменные силы слабы, в выражении (3) можно пренебречь обменным интегралом по сравнению с кулоновским. Глубина ловушки будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned} \varepsilon = & | - \int \varphi_g^*(r_1) \{ - U_{\text{мад}}^g + U_C (|R_{gC} - r_1|) + U_g(r_1) - U_g(r_1) \} \times \\ & \times \varphi_g(r_1) dV_1 - \int \varphi_g^*(r_1') \{ - U_{\text{мад}}^c - U_C (|R_{gC} - r_1'|) - \\ & U_C (|R_{gC} - r_1'|) \} dV_1 + \int \varphi_0^*(r_1) \{ - U_{\text{мад}}^0 + U_C (|R_{0C} - r_1|) - \\ & U_0(r_1) - U_0(r) \} \varphi_0(r_1) dV_1 + \int \varphi_0^*(r_1') \{ - U_{\text{мад}}^c + \\ & + U_C (|R_{0C} - r_1'|) - U_C (|R_{0C} - r_1'|) \} \varphi_0(r_1') dV_1 + \\ & + \int \varphi_0^*(r_1) \varphi_C^*(r_2) U_{12} (|r_1 - r_2|) \varphi_0(r_1) \varphi_C(r_2) dV_1 dV_2 |. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь  $\varphi_g(r_1)$  — атомная волновая функция электрона  $N_1$ , находящегося на ионе с индексом  $g$  в глубине или на поверхности кристалла далеко от адсорбированного атома;  $\varphi_0(r_1)$  — волновая функция этого электрона, находящегося на поверхностном ионе с индексом  $0$  вблизи адсорбированного атома. Функции  $\varphi_g(r_1)$  и  $\varphi_0(r_1)$  предлагаются  $s$ -функциями;  $\varphi_C(r_2)$  — атомная волновая функция электрона  $N_2$ , захваченного адсорбированным атомом  $C$ . Смысл координат  $r_1, r_2, r_1'$  ясен из рис. 1. В формуле (4) потенциалы первого и второго электронов

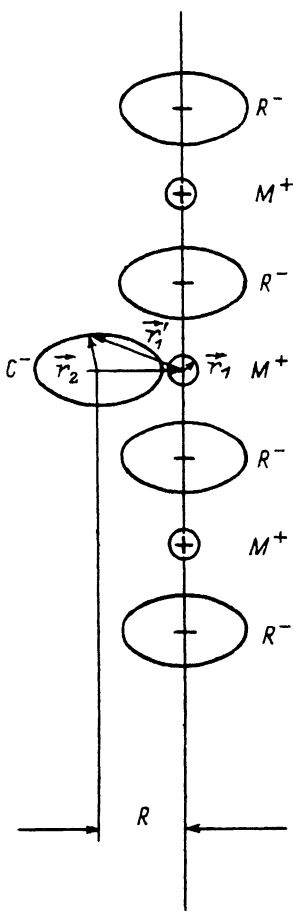


Рис. 1. Модель распределения атомных волновых функций на поверхности одномерного кристалла.

разлагая энергию отталкивания по сферическим функциям полярных углов  $\Theta$ ,  $\varphi$ . Опуская далее члены, экспоненциально зависящие от  $R$ , получим следующую зависимость для глубины ловушки:

$$\epsilon = \left| 60 \left( \frac{a}{Z} \right)^2 \frac{e^2}{R^3} - (Z - 1) \frac{e^2}{R} \right|. \quad (6)$$

Минимизируя (6) по  $R$ , определим энергию связи хемосорбированного атома  $C$  с кристаллом. При указанном выборе волновой функции (5) и при  $Z = 1.5$   $\epsilon = 0.7$  эВ. Ясно, что такая глубина ловушки будет наблюдаться только непосредственно при захвате электрона на адсорбционный центр. Спустя некоторое время после захвата обменные силы приводят к реконструкции адсорбционных связей и увеличению глубины ловушки, так что энергия ионизации хемосорбированного атома может оказаться больше  $\epsilon$ . Однако на первой стадии образования сильной (двухэлектронной)

представлены через слагаемые:  $U_{\text{мад}}$  — энергия Маделунга,  $U_g(r_1)$  — кулоновская энергия взаимодействия электрона с ионом  $M^+$ ,  $U_C$  — кулоновская энергия взаимодействия электрона с атомом  $C$ . Последнее слагаемое в (4) учитывает отталкивание электронов  $N_1$  и  $N_2$ . Так как для плотноупакованных структур энергии Маделунга в объеме и на поверхности слабо отличаются, то соответствующие члены в (4) взаимно сокращаются. Члены с энергией Маделунга атома  $C$  будут давать экспоненциально малый вклад вследствие быстрого затухания  $s$ -функций с расстоянием. Таким образом, в формуле (4) остаются лишь два члена, характеризующие притяжение электрона  $N_1$  к атому  $C$  и его отталкивание от электрона  $N_2$ . Поскольку обменные силы предполагаются слабыми, электрон  $N_1$  будет локализован в основном вблизи иона  $M^+$ , т. е. радиус-вектор электрона  $N_1$  оказывается малым по сравнению с расстоянием  $R$  до поверхности кристалла и по сравнению с радиус-вектором электрона  $N_2$ . В результате выражение для глубины ловушки оказывается не зависящим от энергии взаимодействия атома  $C$  с кристаллом в целом и от волновой функции электрона  $N_1$ , характеризующей атомы подложки. Когда адсорбентом является кислород, то волновая функция электрона  $N_2$  будет  $p$ -функцией с характерной направленностью связи по нормали к поверхности кристалла

$$\varphi_{2p0} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{5/2} r \exp^{-Zr/2a} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta. \quad (5)$$

Здесь  $a$  — характерный радиус первой борховской орбиты электрона;  $Z$  — эффективный заряд адсорбента, из-за частичной экранировки электроном  $N_2$  ядра атома  $C$  в данном случае  $Z$  порядка  $+1.5$ . Интегрирование в последнем члене (4) выполняем,

связи глубина ловушки, как следует из вышеизложенного, определяется только адсорбентом и не зависит от характера подложки.

Экспериментально акт захвата электрона на поверхностную ловушку можно наблюдать, например, в опытах по термостимулированной экзoeлектронной эмиссии (ТСЭЭ), когда захват одного термализованного электрона сопровождается туннельным выбросом в вакуум другого, горячего, электрона. Причем кинетическая энергия последнего за счет Оже-рекомбинации соответствует глубине ловушки ниже края зоны проводимости.

В данной работе опыты по ТСЭЭ проводились с монокристаллами LiF-1, NaJ-2, CsJ(Ta)-3, CsJ(Na)-4, GaAs-5 и поликристаллическими образцами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6, NiO-7 (цифра указывает номер образца). Хемосорбция кислорода осуществлялась путем кратковременного контакта образцов 1—4 с атмосферой воздуха и длительной выдержки на воздухе образца 5. Окислы металлов были получены при выдержке образцов 6, 7 в атмосфере воздуха при температуре 570° в течение 1 ч.

Как и в предыдущих опытах [2], для всех образцов кинетика ТСЭЭ преимущественно имела квадратично затухающий с температурой коэффициент Оже-рекомбинации. Полученные величины электронных ловушек находились в пределах от 0.7 до 1.7 эВ (рис. 2) и соответствуют, вероятно, двухэлектронному ковалентному связыванию кислорода с поверхностью, когда преобладающую роль играют обменные силы. При температуре максимума ТСЭЭ измерялось также энергетическое распределение экзoeлектронов (ЭРЭЭ) (рис. 3). Причем ток предварительного электронного возбуждения для каждого образца индивидуально был уменьшен настолько, чтобы его величина не влияла на энергию экзoeлектронов, а энергия и время возбуждения оставались постоянными и равнялись соответственно 200 эВ и 2 мин. Такой выбор дозы возбуждения позволял избавиться от влияния пространственного заряда возбужденного образца на измеряемую величину ловушки (энергию активации ТСЭЭ) и энергию экзoeлектронов. Аналогичные соображения привели к тому, что потенциал первой из трех сеток анализатора был снижен до +10 В (при изменениях ТСЭЭ все сетки имели потенциал +10 В). Кроме того, были предприняты специальные меры для устранения влияния контактной разности потенциалов (КРП) входная сетка анализатора—образец, для чего после предварительного возбуждения сверху образца помещалась сетка, аналогичная входной сетке анализатора.

Экспериментальные данные ТСЭЭ и ЭРЭЭ с выхода электронной счетной аппаратуры попадали непосредственно в вычислительный комплекс, где происходила их обработка по соответствующим программам. Данные ЭРЭЭ, например, группировались и сглаживались по интегральному распределению Гаусса

$$\frac{I(E)}{I_0} = \frac{e}{\sqrt{2\pi} \langle E^2 \rangle} \int_{-\infty}^U \exp \left[ -\frac{(eU - \langle E \rangle)^2}{2\langle E^2 \rangle} \right] dU. \quad (7)$$

Здесь  $e$  — заряд электрона;  $U$  — потенциал средней, анализирующей, сетки анализатора;  $\langle E \rangle$  — средняя энергия экзoeлектронов;  $\langle E^2 \rangle$  — среднее квадратичное отклонение, связанное с полушириной распределения;  $I(E)$  — интенсивность ТСЭЭ.

Из последней обработки вычислялась средняя энергия экзoeлектронов, которая в данной работе трактуется как средняя глубина уровня поверхностной ловушки, на который осуществляется Оже-переход. Как следует из рис. 3, все полученные

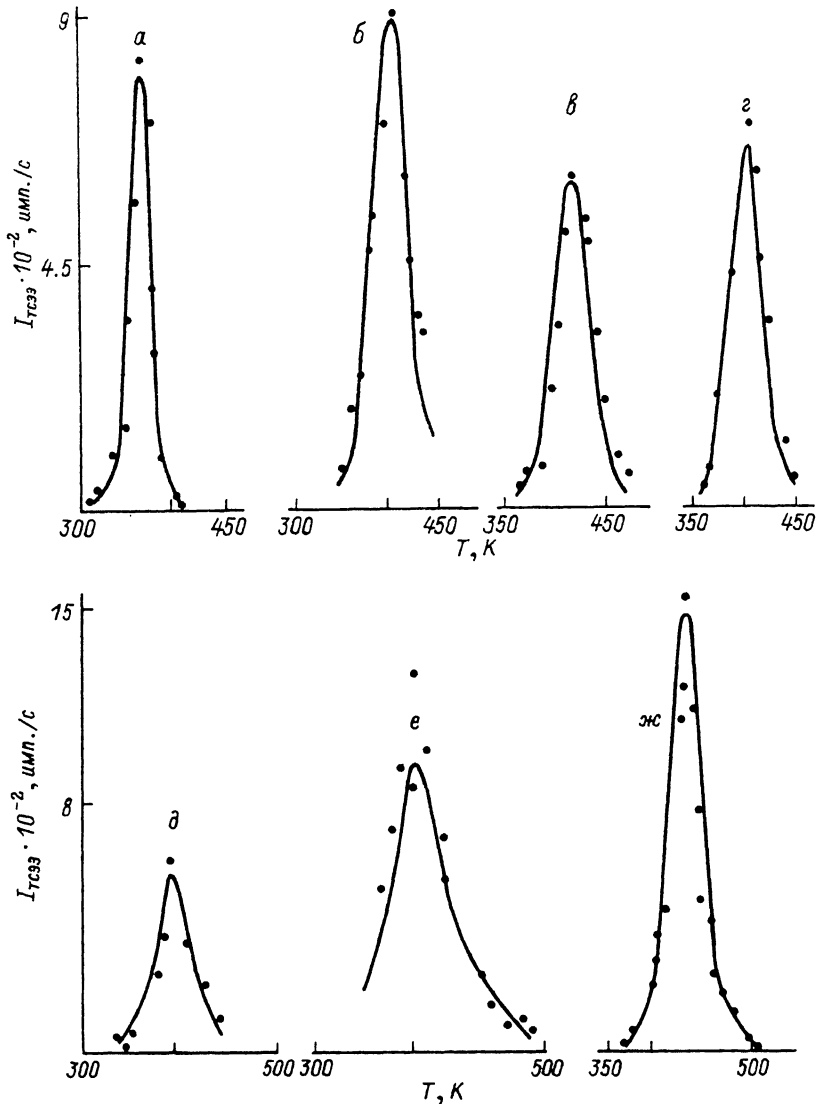


Рис. 2. Зависимость интенсивности  $I_{ТЭЭ}$  выхода экзоэлектронов от температуры  $T$ .

Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — обработка данных в соответствии с [2]. а — LiF, 1.8 (1); б — NaI, 1.2 (2); в — CsI (Tl), 1.3 (3); г — CsI (Na), 1.2 (4); д — GaAs, 1.2 (5); е —  $Al_2O_3$ , 0.7 (6); ж — NiO, 1.5 (7). Цифры без скобок — вычисленная энергия активации ТЭЭ в эВ, цифры в скобках — номер образца. Скорость нагрева, К/с: 1 — 0.4; 2 — 0.5; 3, 4 — 0.7; 5, 7 — 0.8; 6 — 2.2.

средние энергии независимо от типа твердотельной подложки находятся вблизи 0.55 эВ с погрешностью  $\pm 0.05$  эВ, которая по крайней мере не больше экспериментальной. Здесь особенно важно, чтобы сам анализатор имел ширину линии меньше 0.5 эВ. С целью проверки последнего условия измерялось распределение по энергиям термоэлектронов сетки, аналогичной входной сетке анализатора при  $T = 670$  К (ЭРЭЭ определялось при  $T \sim 400$  К). Обработка данных была аналогичной вышеописанному и привела к результатам (рис. 3, кривая 8), которые показывают, что полученное из ЭРЭЭ значение глубины ловушки не обусловлено аппаратурной погрешностью.

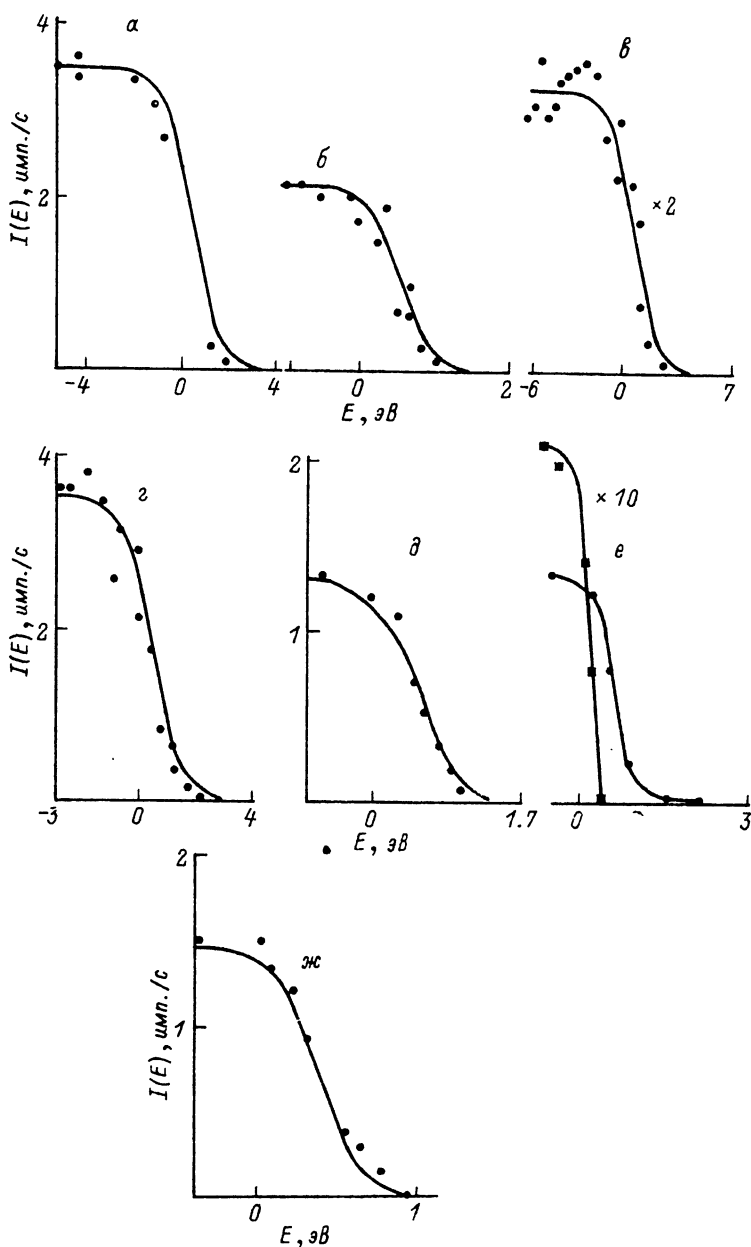


Рис. 3. Интегральное распределение экзоэлектронов по энергиям.

Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — обработка данных по формуле (7). а — LiF, 0.51 (1); б — NaI, 0.57 (2); в — CaI (Ti), 0.47 (3); г — CaI (Na), 0.51 (4); д — GaAs, 0.54 (5); е — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.57 (6); ж — NiO, 0.49 (7). Цифры без скобок — вычисленная в соответствии с (7) средняя энергия, цифры в скобках (1—7) — номер образца. δ — термоэмиссия катодной сетки анализатора (0.04), помещенной на нагревательный столик при T = 670 K.

$$I(E) = 10^{-2} \int_{-\infty}^E [dI(E)/dE] dE.$$

Таким образом, данные настоящей работы позволяют утверждать, что чисто электростатическая связь приводит к созданию поверхностных ловушек, зависящих только от характера примеси.

В заключение авторы выражают благодарность В. П. Семиноженко за постоянное внимание к работе.

#### Список литературы

- [1] Волькенштейн Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников. М.: Наука, 1987.
- [2] Шкилько А. М., Гордеев С. И., Троицкий С. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 10. С. 3138—3148.

Институт монокристаллов  
АН Украины  
Харьков

Поступило в Редакцию  
19 февраля 1992 г.

---