

Влияние адсорбции на работу выхода и проводимость углеродных наноструктур: противоречивость экспериментальных данных

© С.Ю. Давыдов,^{1,2} О.В. Посредник³

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ),
197376 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

(Поступило в Редакцию 4 марта 2016 г. В окончательной редакции 12 июля 2016 г.)

В рамках разработанной ранее одним из авторов теории, критически проанализированы имеющиеся экспериментальные работы по влиянию молекул газа на работу выхода и проводимость слоев наноструктурированных графита и графена. Продемонстрировано, что эти работы содержат ряд противоречивых результатов. Обсуждена применимость предложенной теории к углеродным наноструктурам.

DOI: 10.21883/JTF.2017.04.44330.1790

Введение

Рассматривая явление адсорбции, можно выделить два главных эффекта [1]. Первый эффект — изменение работы выхода адсорбционной системы $\Delta\phi$, обусловленное обменом электронами между адатомом и подложкой (переход заряда). Такой обмен приводит к появлению у адатома отличного от нуля заряда Z_a , способствующего ($Z_a > 0$) или препятствующего ($Z_a < 0$) выходу электронов из субстрата и, следовательно, понижающего ($\Delta\phi < 0$) или повышающего ($\Delta\phi > 0$) работу выхода системы. В первом случае происходит переход электронов с адатома-донора в подложку, во втором — из подложки на адатом-акцептор. Если до адсорбции атома его одноэлектронное состояние, работающее на переходе заряда, было заполнено, а после адсорбции число заполнения этого состояния стало равным n_a , то $Z_a = 1 - n_a$. Следовательно, Z_a -электронов уходят в зону проводимости субстрата. Если это одноэлектронное состояние изначально было пустым (содержало одну дырку), а в результате адсорбции приобрело n_a -электронов, то заряд адатома принимает значение $Z_a = -n_a$, а в валентной зоне субстрата возникает n_a -дырок. Если же характеризовать этот атом двуэлектронной орбиталью, то $Z_a = 1 - n_a$. Подчеркнем, что во всех случаях величина $|Z_a|$ равна переходу заряда.

Второй эффект, вызываемый адсорбцией, это изменение поверхностной проводимости подложки ΔG [1]. Причины этого эффекта двояки. Во-первых, изменяется поверхностная концентрация носителей Δn : адатомы-доноры (-акцепторы) увеличивают (уменьшают) проводимость подложки n -типа и, наоборот, уменьшают (увеличивают) проводимость подложки p -типа. Во-вторых, адчастицы представляют собой дополнительные центры рассеяния, что, вообще говоря, должно влиять на поверхностную подвижность носителей μ .

Начало систематических исследований одновременных изменений поверхностной проводимости и работы выхода положили экспериментальные [2,3] и теоретические [4,5] работы, посвященные адсорбции газовых молекул на оксидных полупроводниках (H/ZnO, O₂/ZnO и O₂/TiO₂), доказавшие прямую пропорциональность между значениями $\Delta G(\Theta)$ и $\Delta\phi(\Theta)$, где $\Theta = N_a/N_{ML}$ — степень покрытия, $N_a(N_{ML})$ — концентрация частиц в адслое (в монослое). Теория, связывающая изменения $\Delta G(\Theta)$ и $\Delta\phi(\Theta)$, была развита в [6,7]. В настоящей работе на основании этой теории мы проанализируем появившиеся недавно экспериментальные результаты по влиянию молекул газа на работу выхода и проводимость слоев наноструктурированных графита и графена.

Теоретические соотношения

В работах [6,7] было показано, что изменение концентрации носителей равно

$$\Delta G(\Theta) = e\Delta n(\Theta)\mu(\Theta), \quad \Delta n(\Theta) = \Theta Z_a(\Theta)N_{ML}. \quad (1)$$

С другой стороны, из теории адсорбции известно [1], что

$$\Delta\phi(\Theta) = -\Phi\Theta Z_a(\Theta), \quad (2)$$

где $\Phi = 4\pi e^2 N_{ML} l$, $2l$ — толщина двойного электрического слоя, образованного заряженными адатомами и их изображением в подложке (l называют иногда длиной адсорбционной связи), e — заряд позитрона. Таким образом, в предположении, что основную роль играет именно изменение концентрации носителей, а не подвижности, т. е. $|\Delta n|/n \gg |\Delta\mu|/\mu$, получаем следующее отношение [1,6,7]:

$$\eta \equiv \left| \frac{\Delta G(\Theta)}{\Delta\phi(\Theta)} \right| = \frac{\mu}{4\pi e l}. \quad (3)$$

Характерная особенность выражения (3) — отсутствие явной зависимости отношения η от степени покрытия Θ . Анализ данных по адсорбции молекул газа на полупроводниках показал, что выражение (3) вполне адекватно описывает экспериментальные результаты.

Адсорбция на наноструктурированном графите

В работах [8,9] были проведены одновременные измерения ΔG и $\Delta\phi$, наводимые молекулами NO_2 , NH_3 , паров воды, ацетона и метанола, адсорбированными на многослойной пленке наноструктурированного графита (НГ), содержащей как кристаллические, так и аморфные области. При этом анализировалось отношение

$$\xi = \frac{\Delta\phi}{(\Delta G/G_0)}, \quad (4)$$

где G_0 — проводимость графитовой пленки в отсутствие адсорбции. Анализ выявил прямую пропорциональность между изменениями ΔG и $\Delta\phi$, не зависящую от времени экспозиции в газе, т.е. от концентрации адчастиц. На этом основании было высказано предположение о том, что подвижность носителей при адсорбции практически не меняется, что подтверждает основной вывод теории [6,7]. При этом были получены следующие значения отношения ξ (в единицах $\text{meV}/\%$): +75 ($\Delta\phi > 0$, $\Delta G > 0$) для NO_2 , -45 ($\Delta\phi > 0$, $\Delta G < 0$) для NH_3 , +12 ($\Delta\phi < 0$, $\Delta G < 0$) для H_2O , -110 ($\Delta\phi > 0$, $\Delta G < 0$) для ацетона и -13 ($\Delta\phi > 0$, $\Delta G < 0$) для метанола [9]. Таким образом, исходя из знака $\Delta\phi$, следует, что все адсорбируемые молекулы, кроме H_2O , являются акцепторами, вызывающими увеличение работы выхода системы.

В соответствии с расчетами [10] при адсорбции на собственном графене молекулы NO_2 являются акцепторами, NH_3 — донорами, а H_2O — донорами или акцепторами в зависимости от геометрии адсорбционного комплекса. По данным [11] при адсорбции на графене, допированном бором или азотом, молекулы NO_2 и NH_3 по-прежнему являются соответственно акцепторами и донорами. С другой стороны, акцепторы должны увеличивать (уменьшать) дырочную (электронную) проводимость пленки НГ [6,7]. Тогда, согласно [9], получается, что до адсорбции молекул NO_2 и H_2O пленка НГ обладала p -типом проводимости, тогда как до адсорбции молекул NH_3 , ацетона и метанола имела n -тип проводимости. Таким образом, для случая адсорбции NH_3 в работе [9] имеется качественное противоречие.

Используя для ΔG и $\Delta\phi$ формулы (1) и (2), получим вместо (4) выражение

$$\xi = -4\pi e^2 l c_0, \quad (5)$$

где c_0 — поверхностная концентрация носителей в отсутствие адсорбции, равная $n_0(-p_0)$ для пленки НГ,

обладающей соответственно n (p)-типом проводимости. В единицах $\text{meV}/\%$ для p -типа проводимости имеем $|\xi| \approx 691 \cdot l c'_0$, где l измеряется в \AA и $c'_0 = c_0 / (3\sqrt{3}a^2/4)$ есть число носителей, приходящихся на один атом монослоя углерода в НГ ($a = 1.42 \text{\AA}$).

Расчеты [10] дают для адсорбции на собственном однолистном графене следующие значения длины десорбционных связей l (в \AA): 3.6–3.9, 3.9–4.1, 3.5–4.1 для NO_2 , NH_3 и H_2O соответственно. Согласно [11], при допировании графена бором для адмолекул NO_2 и NH_3 имеем $l = 1.67$ и 1.66\AA , тогда как в случае примеси азота $l = 2.87$ и 2.86\AA [12]. В [12] для адмолекул NO_2 , NH_3 и H_2O на графене приводятся следующие значения l (в \AA): 1.56, 3.37 и 3.73 при допировании бором; 3.03, 3.49 и 3.47 при допировании азотом. Несмотря на разброс результатов, ясно, что различием длин связи l невозможно объяснить шестикратное отличие отношений ξ для NO_2 и H_2O [9]. Поэтому, согласно (5), эти отличия значений ξ диктуются разницей начальных концентраций носителей c_0 . Используя формулу (5) и результаты работы [9], получим $|c'_0| \approx 0.01-0.05$. Поэтому использование для нормировки изменения проводимости (выражение (4)) значения G_0 вызывает сомнения. Именно это обстоятельство препятствует пересчету полученных в [9] результатов по формулам (1)–(3).

Адсорбция на графене

Исследование адсорбционных свойств графена началось с работы [13], где изучалось влияние адсорбции молекул NO_2 , H_2O , йода (акцепторы) и NH_3 , CO , этанола (доноры) на поверхностную проводимость механически отщепленного монослоя графена на окисленном кремнии и было показано, что $\Delta G \propto \Delta N$, а подвижность носителей ($\mu \approx 5000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) не меняется. Таким образом, основной вывод теории [6,7] подтверждается.

В работе [14] исследовалась адсорбция молекул NO_2 на слоях графена, сформированного на Si- и C-гранях 6H-SiC (1–5 монослоев на Si-границе и 12–20 монослоев на C-границе). При этом знак изменения проводимости ΔG оказался различным для графеновых слоев на Si-границе ($\Delta G < 0$) и C-границе ($\Delta G > 0$), что должно отвечать n - и p -типам проводимостей этих граней. Аналогичное изменение знака наблюдалось для адсорбции CO_2 , H_2O , NH_3 , O_2 , N_2 . Эти результаты, однако, находятся в противоречии с холловскими измерениями (см. подробнее [14]). Более того, нам вообще не известны работы, где бы отмечалось различие типов проводимости для Si- и C-граней карбида кремния. В [14] также определялись значения $\Delta\phi$ при адсорбции NO_2 и NH_3 : в первом случае значения $\Delta\phi$ для обеих граней отрицательны, тогда как во втором положительны. Отсюда следует, согласно (2), что NO_2 является донором, а NH_3 акцептором, что противоречит всем предыдущим результатам по адсорбции на углеродных наноструктурах [8–13]. В связи с этим отметим, что в работе [15] те же знаки изменения

работы выхода $\Delta\phi$ приводятся для адсорбции NO_2 на Si- и C-гранях 6H-SiC в отсутствие графеновых слоев. Тут, по нашему мнению, требуются дополнительные исследования.

В работе [16], где изучалось влияние адсорбции NO_2 и NH_3 на графеновые слои (3–4 монослоя) p -типа, помещенные на SiO_2 -подложку, при обработке экспериментальных данных используется независимое от концентрации адсорбата значение подвижности носителей $\mu = 10.15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, которое представляется необъяснимо низким. Действительно, полагая $\Delta G \sim 10^{-3} \Omega^{-1}$, $\Delta\phi \sim 0.1 \text{ eV}$ (что по порядку величины соответствует данным [16]) и $l \sim 3 \text{ \AA}$ [10–12], получим из соотношения (3) значение $\mu \sim 3000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, что вполне удовлетворительно согласуется с результатом работы [13]. Нам представляется, что значение $\mu = 10.15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ в [16] возникает из-за некорректного пересчета экспериментальных данных.

Там же, в частности, в качестве любопытного по мнению авторов факта, приведено то обстоятельство, что при совпадении энергии адсорбционного уровня ε_a молекулы NO_2 с уровнем Ферми E_F влияние адсорбированных молекул оказалось невозможным обнаружить [16]. Это, однако, неудивительно. Будем описывать плотность состояний двуэлектронного квазиуровня атома контуром Лоренца

$$\rho_a(\omega) = \frac{2}{\pi} \frac{\Gamma}{(\omega - \varepsilon_a)^2 + \Gamma^2}, \quad (6)$$

где ω — энергия, Γ — полуширина квазиуровня с энергией ε_a . Такая форма плотности состояний соответствует простейшему варианту модели Андерсона (приближение бесконечно широкой зоны, немагнитное решение $n_{a\uparrow} = n_{a\downarrow} = n_a/2$ — см. подробнее в [1,17]). Считая температуру нулевой и интегрируя плотность состояний от $-\infty$ до E_F , получаем

$$n_a = \frac{2}{\pi} \text{arccctg} \left(\frac{\varepsilon_a - E_F}{\Gamma} \right), \quad (7)$$

откуда при $\varepsilon_a = E_F$ имеем $n_a = 1$ и $Z_a = 0$. Следовательно, переход заряда отсутствует, что и делает невозможным детектирование адчастиц.

Заключительные замечания

Подводя итоги, следует прежде всего подчеркнуть, что, несмотря на все отмеченные нами противоречия в интерпретации экспериментальных данных в работах [8,9,14–16], бесспорным остается факт прямой пропорциональности изменений ΔG и $\Delta\phi$, вызванных адсорбцией, на чем и строится теория [6,7]. В работе [13] в связи с независимостью подвижности носителей от концентрации адчастиц предполагалось, что в случае однолистного графена заряженные примеси вообще не являются центрами рассеяния, а в качестве таковых выступают рипплы, возникающие вследствие спонтанной

гофрировки листа. Еще ранее при изучении адсорбции газов на полупроводниковых оксидах было высказано предположение, что основной причиной рассеяния носителей является сама поверхность, а наличие на этой поверхности адчастиц представляется второстепенным обстоятельством [18]. Однако до настоящего времени вопрос о роли адчастиц и, шире, примесей в рассеянии носителей в графене остается открытым (см., например, [19–21]).

В предположении, что основным фактором изменений ΔG и $\Delta\phi$ является переход заряда между адсорбатом и адсорбентом, формулу (3) можно применять для порядковой оценки подвижности носителей μ , взяв значение длины адсорбционной связи l из расчетов типа [10–12] или приняв его, для простоты, равным постоянной решетки графена. Другой способ использования выражения (3) при известных значениях μ и l — это расчет значений $\Delta G(\Theta)$ по экспериментально определенным значениям $\Delta\phi(\Theta)$ или, наоборот, расчет $\Delta\phi(\Theta)$ по данным для $\Delta G(\Theta)$.

Список литературы

- [1] Давыдов С.Ю. Теория адсорбции: метод модельных гамма-функций. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, 2013. 235 с.
- [2] Göpel W. // Prog. Surf. Sci. 1985. Vol. 20. N 1. P. 9–103.
- [3] Henrich V.E., Cox P.A. The Surface Science of Metal Oxides. Cambridge: University Press, 1994. 464 p.
- [4] Давыдов С.Ю., Мошников В.А., Федотов А.А. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 17. С. 39–44.
- [5] Давыдов С.Ю., Мошников В.А., Федотов А.А. // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 1. С. 141–142.
- [6] Аньчков Д.Г., Давыдов С.Ю., Трошин С.В. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 18. С. 47–53.
- [7] Аньчков Д.Г., Давыдов С.Ю., Трошин С.В. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 18. С. 54–60.
- [8] Qazi M., Vogt T., Koley G. // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 91. P. 233101.
- [9] Qazi M., Vogt T., Koley G. // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92. P. 103120.
- [10] Leenaerts O., Partoens B., Peeters F.M. // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. P. 125416.
- [11] Zhang Y.-H., Chen Y.-B., Zhou K.-G., Liu C.-H., Zeng J., Zhang H.-L., Peng Y. // Nanotechnology. 2009. Vol. 20. P. 185504.
- [12] Dai J., Yuan J., Gianozzi P. // Appl. Phys. Lett. 2009. Vol. 95. P. 232105.
- [13] Schedin F., Geim A.K., Morozov S.V., Hill E.W., Blake P., Katsnelson M.I., Novoselov K.S. // Nature Mater. 2007. Vol. 6. P. 652–655.
- [14] Nomani Md.W.K., Shishir R., Qazi M., Diwan D., Shield V.B., Spencer M.G., Tompa G.S., Sbrockey N.M., Koley G. // Sens. and Actuat. B. 2010. Vol. 150. N 1. P. 301–307.
- [15] Qazi M., Liu J., Chandrashekar M.V.S., Koley G. // J. Appl. Phys. 2009. Vol. 106. P. 094901.
- [16] Singh A.K., Uddin M.A., Tolson J.T., Maire-Afeli H., Sbrockey N., Tompa G.S., Spencer M.G., Vogt T., Sudarshan T.S., Koley G. // Appl. Phys. Lett. 2013. Vol. 102. P. 043101.

- [17] Давыдов С.Ю., Трошин С.В. // ФТТ. 2007. Т. 49. Вып. 8. С. 1508–1513.
- [18] Аньчков Д.Г., Давыдов С.Ю. // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 4. С. 820–823.
- [19] Cheni J.-H., Jangi C., Adam S., Fuhrer M.S., Williams E.D., Ishigami M. // Nat. Phys. 2008. Vol. 4. N 5. P. 377–381.
- [20] Wehling T.O., Katsnelson M.I., Lichtenstein A.I. // Chem. Phys. Lett. 2009. Vol. 476. N 4. P. 125–134.
- [21] Yang Y., Brenner K., Murali R. // Carbon. 2012. Vol. 50. N 5. P. 1727–1733.