

01;05;11

Влияние электрического поля на хемоэмиссию электронов с поверхности полупроводников

© В.Ф. Харламов

Орловский государственный технический университет,
302010 Орел, Россия
e-mail: kharl@ostu.ru

(Поступило в Редакцию 5 октября 2009 г.)

Установлено: если энергия, выделяющаяся при образовании молекул продукта в ходе гетерогенной реакции, меньше работы выхода поверхности, тогда с ростом напряженности электрического поля E плотность тока хемоэмиссии электронов с поверхности любого полупроводника увеличивается по экспоненциальному закону $j = C \exp(\beta E)$, где C и β — коэффициенты. Теоретические результаты качественно соответствуют экспериментальным данным, полученным в случае слабых электрических полей ($0 < E < 5 \cdot 10^6$ В/м) при гетерогенной рекомбинации атомов водорода на поверхности кремния.

При протекании экзотермических гетерогенных реакций выделяющаяся энергия передается кристаллической решетке (фононам) и электронам твердых тел. На регистрации сопутствующего эффекта хемоэмиссии электронов с поверхности твердых тел в газовую среду основаны методы изучения электронной аккомодации [1–3], активных центров гетерогенного катализа [4] и стадий гетерогенных химических реакций [5].

Ток автоэлектронной эмиссии j_0 возрастает по экспоненциальному закону с ростом напряженности внешнего электрического поля E : $j_0 = DE^2 \exp(-GE^{-1})$, где D и G — коэффициенты. В настоящей работе показано, что в случае хемоэмиссии электронов с поверхности полупроводников при увеличении E может наблюдаться аналогичный экспоненциальный рост плотности тока: $j = C \exp(\beta E)$, где C и β — коэффициенты.

Согласно экспериментальным данным, возможны два механизма хемоэмиссии электронов [1–4]. В первом случае покидают поверхность электроны, получившие дополнительную энергию от реагирующих на поверхности молекул. При этом с ростом температуры твердого тела интенсивность эмиссии, как правило, проходит через максимум [1]. Второй механизм (аналог термоэлектронной эмиссии) доминирует при относительно большой температуре эмиттера и состоит в уменьшении потенциального барьера на поверхности благодаря ионизации поверхностных центров в ходе реакции. При этом поверхность покидают электроны, распределение которых по скоростям, судя по кривым задержки, подчиняется закону Максвелла и температура которых превышает температуру твердого тела. Например, при протекании реакции гетерогенной рекомбинации атомов Н и О на поверхности кристаллов K_2O , $ВаО$, $СаО$ температура испущенных электронов примерно в 2 раза превышает температуру эмиттера, если температура кристаллов превышает 450–500 К [1].

Учитывая ионизацию поверхностных центров в ходе гетерогенной реакции и наличие внешнего электрического поля, влияющего на изгиб зон на поверхности, функцию распределения электронов по энергиям в плос-

кости поверхности полупроводника представим в виде:

$$f(\varepsilon, F_{p,n}, u) = \left[1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - F_{p,n} - eu}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad (1)$$

где u — потенциал внешнего электрического поля на поверхности полупроводника; e — заряд электрона; k — постоянная Больцмана; T — температура; $F_{p,n} = F_n$ — квазиуровень Ферми для электронов зоны проводимости или $F_{p,n} = F_p$ — квазиуровень Ферми для дырок в запрещенной и валентной зонах [6]. Последнее следует из условия: $f = 1 - f_p$, где f_p — вероятность того, что дырка имеет энергию ε . Пусть в каждом элементарном акте образования молекулы продукта выделяется одинаковая энергия w_c (большая по сравнению с величиной тепловых флуктуаций $\sim kT$). Будем рассматривать надбарьерное прохождение электронов, что соответствует относительно небольшим электрическим полям, при которых туннелирование электронов зоны проводимости сквозь межфазный барьер можно не учитывать. Для плотности тока хемоэмиссии электронов с поверхности любого полупроводника получаем:

$$j = eJ \int_{\varepsilon_T}^{\infty} f(\varepsilon, F_{p,n}, u) N(\varepsilon) \sigma(\varepsilon) d\varepsilon + AT_n^2 \exp\left[-\frac{W - eu}{kT_n}\right], \quad (2)$$

где J — скорость гетерогенной реакции; $N(\varepsilon)$ — плотность поверхностных электронных состояний; $\sigma(\varepsilon)$ — сечение хемоэмиссии электрона, находящегося в состоянии с энергией ε ; $A = A_{\text{птек}} k^2 h^{-3}$; m — масса электрона, h — постоянная Планка; T_n — температура электронов, отличающаяся от температуры кристаллической решетки T , например, благодаря ускорению электронов электрическим полем, проникшим в полупроводник; $W = W_0 - \delta W - F_n$; W_0 — энергия электрона в вакууме; $\delta W = (e^3 E)^{1/2} (4\pi \xi_0)^{-1/2}$ — уменьшение высоты потенциального барьера на межфазной границе для электронов под действием электрического поля [6]; E — напряженность электрического поля в плоскости

поверхности полупроводника; ξ_0 — электрическая постоянная. Вследствие закона сохранения энергии для электрона, занимающего в твердом теле состояние с энергией $\varepsilon < \varepsilon_\Gamma$, вероятность преодоления потенциального барьера на границе полупроводник–газ при получении дополнительной энергии w_c в ходе реакции равна нулю. Это обстоятельство определяет величину ε_Γ нижнего предела интегрирования в выражении (2): $\varepsilon_\Gamma = W - w_c$.

Температура T_n увеличивается с ростом приложенного между анодом и полупроводником электрического напряжения ($u > 0$) в связи с ускорением электронов под действием электрического поля. Используем выражение [6]: $F_n = W_c + kT \ln(n/N_c)$, где W_c — энергия дна зоны проводимости; n — концентрация электронов в зоне проводимости; N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости. Значение F_n возрастает с ростом приложенного между анодом и полупроводником электрического напряжения в связи с изгибом зон вниз, образованием потенциальной ямы для электронов у поверхности и увеличением n . Значение F_n увеличивается при возрастании скорости гетерогенной реакции благодаря ионизации в ходе гетерогенной реакции поверхностных ловушек электронов и повышению концентрации электронов в зоне проводимости. При этом F_n увеличивается наиболее существенным образом при наличии „медленных“ электронных состояний на поверхности полупроводника, когда мала вероятность захвата электронов пустыми (ионизованными) ловушками [6].

Если для всех состояний, удовлетворяющих условию $\varepsilon > \varepsilon_\Gamma$, выполняется неравенство $f(\varepsilon, F_{p,n}, u) \ll 1$, тогда после подстановки выражения (1) в формулу (2) получаем:

$$j \cong e\eta_i J \exp(eu/kT) + AT_n^2 \exp[-W/(kT_n)] \exp(eu/kT_n), \quad (3)$$

где

$$\eta_i = \int_{\varepsilon_\Gamma}^{\infty} f(\varepsilon, F_{p,n}, u = 0) N(\varepsilon) \sigma(\varepsilon) d\varepsilon$$

— вероятность эмиссии горячего электрона при $u = 0$. С ростом u плотность тока хемоэмиссии (3) увеличивается по экспоненциальному закону $\exp(\chi u)$, где χ — коэффициент.

Пусть анодом является игла, расположенная перпендикулярно поверхности полупроводника. Полагая, что падение электрического напряжения происходит в приповерхностном (запорном) слое толщиной b , а в объеме полупроводника отсутствует, находим: $E \approx (U - u)/d \approx \xi u/b$;

$$u \approx U(1 + \xi d/b)^{-1}, \quad (4)$$

где U — электрическое напряжение между анодом и полупроводником; d — расстояние от конца иглы до

точки на поверхности полупроводника, $d = (r^2 + d_0^2)^{1/2}$; d_0 — расстояние между острием иглы и поверхностью полупроводника (считается большим по сравнению с радиусом кривизны острия иглы); r — расстояние от точки проекции острия иглы на поверхность полупроводника до точки катода, в которой определяется плотность тока j ; ξ — относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника. Оценим силу эмиссионного тока с поверхности плоского катода по формуле

$$I = 2\pi \int_0^R j(u) r dr, \quad (5)$$

где $R = 0.01$ м (характерный размер образцов в опытах). Подставим выражение (3) в формулу (5), полагая для упрощения вычислений, что величины F_n и T_n не зависят от u (одинаковы во всех точках поверхности) и выполняются условия $T_n = T$, $u = Ub/(\xi d)$. В результате вычисления интеграла (5) получаем:

$$I \approx \pi(R^2 + \Phi) \{e\eta_i J + AT_n^2 \exp[-W/(kT_n)]\}, \quad (6)$$

где

$$\Phi = \left[a^2 \left(E_i(x) + \ln \frac{R}{a} - 0.577 \right) - y \exp(x) \right] = \left[a^2 \ln \frac{R}{d_0} - y + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{a^3}{n} - y \right) x^n / (n!) \right];$$

$$a = eUb/(\xi kT); \quad x = a/d_0; \quad y = d_0(a + d_0);$$

$$E_i(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^{-t}}{t} dt$$

— интегральная показательная функция. Согласно выражению (6), сила тока возрастает при увеличении U или при уменьшении d_0 . Если расстояние d_0 относительно велико, тогда $\Phi \ll R^2$.

Имеет место качественное совпадение формы теоретических кривых $I(U)$ и $I(d_0)$, определенных выражением (6), с формой экспериментальных кривых на его поверхности гетерогенной реакции $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ (рис. 1, 2) [4]. Выполним оценки для проверки соответствия теоретических результатов экспериментальным данным для кремния [4]. Выполняется условие $W - w_c \gg kT$ и, следовательно, равенство (3). Используем условие: $u_c/b \approx \sigma/\xi\xi_0$, где $u_c \approx 0.4$ В — поверхностный потенциал при $J = 0$; $u = 0$ [7]; σ — поверхностная плотность заряда, $\sigma \approx ebn_0$. Тогда толщина заборного слоя равна: $b \approx [\xi\xi_0 u_c]/(en_0)^{1/2} \approx 3 \cdot 10^{-6}$ м. Пусть $U = 10$ В; $T = 300$ К; $b = 3 \cdot 10^{-6}$ м, $\xi = 12$; $R^2 = 10^{-4}$ м². Уменьшим величину d_0 от значения $d_{01} = 2 \cdot 10^{-5}$ м до $d_{02} = 7.14 \cdot 10^{-6}$ м, при этом параметр x в выражении (6) увеличится от 5 до 14. Используя значения $E_i(5) = 40.19$, $E_i(14) = 9.32 \cdot 10^4$ [8],

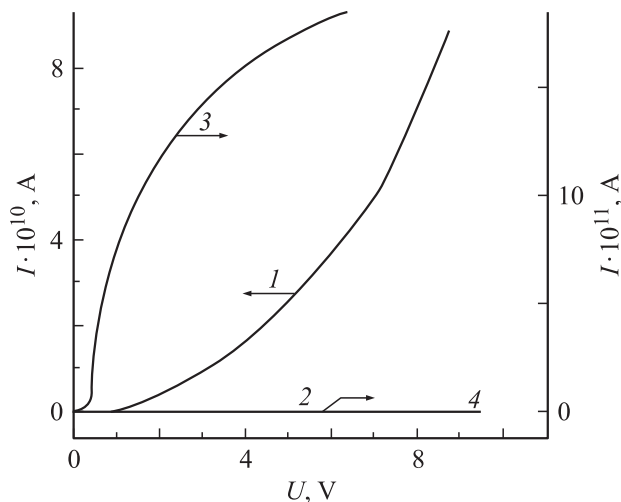


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики тока эмиссии электронов с поверхности кремния (1, 2) и кальция (3, 4) в среде атомарного водорода (1, 3) и в среде молекул H_2 (2, 4); $d_0 = 2 \cdot 10^{-6}$ м; $T = 295$ К [4].

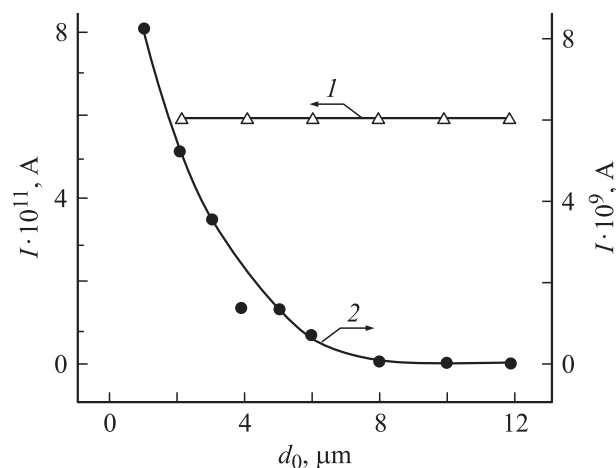


Рис. 2. Зависимость силы тока эмиссии электронов с поверхности кальция (1) и кристалла кремния (2) от расстояния между острием иглы и поверхностью образца в среде атомарного водорода; $U = 10$ В; $T = 295$ К. [4]

с помощью выражения (6) получаем, что в этих двух случаях величина Φ равна соответственно $8.6 \cdot 10^{-8}$ и $1.2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$, т.е. увеличивается в 140 раз. Дальнейшее уменьшение d_0 сопровождается значительным ростом Φ , выполнением условия $\Phi \gg R^2$ и поэтому быстрым увеличением I . Следовательно, выражение (6) соответствует экспериментальным данным [4].

Вследствие сильной зависимости тока I от d_0 (см. (6)) участок поверхности катализатора радиусом $r = d_0$, расположенный под иглой, дает основной вклад в полный эмиссионный ток. Поэтому возможно изучение распределения активных центров гетерогенного катализа вдоль поверхности в режиме сканирования иглы вдоль поверхности полупроводника. Пространственное разрешение

метода составляет (см. (4)) $\delta r \approx d_0$, если $d_0 \gg b/\xi$, и $\delta r \approx b/\xi$, если $d_0 < b/\xi$.

Список литературы

- [1] Харламов В.Ф. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 4. С. 946–950.
- [2] Гранкин В.П., Стыров В.В., Тюрин Ю.И. // Поверхность. 1986. № 9. С. 54–59.
- [3] Харламов В.Ф. // Поверхность. 1990. № 11. С. 151–156.
- [4] Харламов В.Ф., Седов А.В., Ромашин С.Н. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 18. С. 1–8.
- [5] Харламов В.Ф., Харламов Ф.В. // Химическая физика. 2008. Т. 27. № 2. С. 50–54.
- [6] Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1990. 685 с.
- [7] Харламов Ф.В., Харламов В.Ф. // ФТП. 2009. Т. 43. Вып. 1. С. 48–51.
- [8] Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1978. 737 с. (Korn G., Korn T. Mathematical handbook for scientists and engineers. NY: Mc Graw-Hill Book Company, 1968).