

03;11

О влиянии адсорбции на поверхностную проводимость и работу выхода

© Д.Г. Аньчков, С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ)

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

E-mail: Sergei.Davydov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 5 марта 2007 г.

Получены аналитические выражения для изменения поверхностной проводимости ΔG , вызванного адсорбцией положительно и отрицательно заряженных адатомов. Показано, что отношение ΔG к наведенному адсорбцией изменению работы выхода системы $\Delta\phi$ достаточно слабо зависит от степени покрытия поверхности адатомами.

PACS: 68.43.-h, 72.10.Fk.

1. Из всех эффектов, вызываемых адсорбцией, как по важности, так и по степени изученности на первом месте стоит изменение $\Delta\phi$ работы выхода ϕ адсорбционной системы. Это изменение возникает вследствие обмена электронами между адсорбированной частицей (адчастицей) и подложкой. Работа выхода, которая является одной из основных интегральных характеристик адсорбционной системы, представляет собой сугубо макроскопическую характеристику: при ее измерении никакие микроскопические параметры системы пленка–подложка не определяются. С другой стороны, при расчете $\Delta\phi$ необходимо прибегать к микроскопическим моделям. Второй эффект, изученный в значительно меньшей степени, это наведенное адсорбцией изменение ΔG электропроводности подложки в приповерхностной области. Причины этого последнего эффекта двойки. Во-первых, вследствие электронных переходов между подложкой и адчастицей изменяется поверхностная концентрация носителей: электронов (ΔN) и дырок (ΔP); во-вторых, адчастицы представляют собой дополнительные центры рассеяния. Так как и $\Delta\phi$, и ΔG зависят от ΔN и ΔP , между ними должна быть определенная связь.

В работах [1,2], где теоретически изучалась адсорбция газов на оксидных полупроводниках, было высказано предположение, что при всех степенях покрытия $\Theta = N/N_{ML}$ (N, N_{ML} — концентрация частиц в адсорбированном слое, монослое) изменение проводимости ΔG прямо пропорционально изменению работы выхода $\Delta\phi$. Это предположение было подтверждено согласием результатов расчета с данными прямых экспериментов (см. ссылки в [1,2]), в которых, в рамках одного опыта, измерялись значения как ΔG , так и $\Delta\phi$. В настоящей работе мы установим коэффициент пропорциональности между ΔG и $\Delta\phi$.

2. Изгиб зоны проводимости E_C и валентной зоны E_V будем описывать следующими выражениями [3,4]:

$$\begin{aligned} E_C(x) &= E_{C0} - e\varphi(x), \\ E_V(x) &= E_{V0} - e\varphi(x), \end{aligned} \quad (1)$$

где φ — электростатический потенциал: $\varphi > 0$, если зоны загибаются вниз, $\varphi < 0$, если зоны загибаются вверх; $x = 0$ — координата поверхности подложки, совпадающей с $(0yz)$ -плоскостью, подложка занимает правое полупространство, e — величина заряда электрона, E_{C0} и E_{V0} — положение зоны проводимости и валентной зоны в объеме полупроводника.

Избыточная концентрация электронов и дырок в слое пространственного заряда вычисляется по формулам:

$$\Delta N = \int_0^{\infty} [n(x) - n] dx, \quad \Delta P = \int_0^{\infty} [p(x) - p] dx, \quad (2)$$

где n и p — концентрации носителей в глубине полупроводника, а

$$n(x) = ne^{\psi(x)}, \quad p(x) = pe^{-\psi(x)}, \quad (3)$$

где $\psi = e\varphi/k_B T$ (k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура). Выражение (3) записано для $\varphi > 0$; если $\varphi < 0$, то нужно заменить ψ на $-\psi$.

Изменение поверхностной проводимости ΔG , вызванное избыточной концентрацией носителей, определяется как

$$\Delta G = e\mu_n \Delta N + e\mu_p \Delta P, \quad (4)$$

где μ_n (μ_p) — подвижность электронов (дырок).

Рассмотрим адсорбцию отрицательно заряженных адатомов (акцепторов) на дырочном полупроводнике. В этом случае зоны загибаются вверх, концентрация дырок в слое пространственного заряда $p(x)$ превышает их концентрацию в объеме p , так что

$$\Delta G_p = e\mu_p \int_0^{\infty} [p(x) - p] dx. \quad (5)$$

Из-за изгиба зон вверх нужно в выражении (3) заменить ψ на $-\psi$, что дает

$$\Delta G_p = e\mu_p p \int_0^{\infty} [e^{\psi} - 1] dx. \quad (6)$$

Воспользовавшись подходом, описанным в [4], и граничными условиями

$$\psi_s = \psi(0), \quad \psi(x \rightarrow \infty) = 0, \quad \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x \rightarrow \infty} = 0, \quad (7)$$

получим

$$\frac{d\psi}{dx} = -L_p^{-1} \sqrt{e^{\psi} - \psi - 1}. \quad (8)$$

Здесь взят знак минус, так как с ростом x функция $\psi(x)$ убывает. Дебаевская длина

$$L_p = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon k_B T}{2e^2 p}}, \quad (9)$$

где ε_0 — диэлектрическая постоянная, ε — диэлектрическая проницаемость полупроводника. После ряда преобразований найдем

$$\Delta G_p = e\mu_p p L_p \int_0^{\psi_s} \frac{e^{\psi} - 1}{\sqrt{e^{\psi} - \psi - 1}} d\psi, \quad (10)$$

что дает

$$\Delta G_p = 2e\mu_p p L_p \sqrt{e^{\psi_s} - \psi_s - 1}. \quad (11)$$

Свяжем теперь поверхностный потенциал ψ_s с величиной плотности поверхностного заряда $|\sigma_s|$:

$$|\sigma_s| = (\varepsilon_0 \varepsilon k_B T / e) \left| \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0} \right| \quad (12)$$

или

$$|\sigma_s| = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon k_B T}{e L_p} \sqrt{e^{\psi_s} - \psi_s - 1}. \quad (13)$$

Сравнение выражений (11) и (13) дает

$$\Delta G_p = \mu_p |\sigma_s|. \quad (14)$$

В работе [5] показано, что в случае адсорбции частиц с зарядом Z и концентрацией $N = N_{ML} \Theta$ имеем

$$\sigma_s = e Z \Theta N_{ML}. \quad (15)$$

Тогда

$$\Delta G_p = e \mu_p N_{ML} \Theta |Z|. \quad (16)$$

Легко показать, что при адсорбции отрицательно заряженных адатомов на электронном полупроводнике получим

$$\Delta G_n = -\mu_n |\sigma_s| = -e \mu_n N_{ML} \Theta |Z|. \quad (17)$$

В случае адсорбции положительно заряженных адатомов (доноров) получим следующие результаты. Для адсорбции на дырочном полупроводнике

$$\Delta G_p = -e \mu_p N_{ML} \Theta |Z|; \quad (18)$$

для адсорбции на электронном полупроводнике

$$\Delta G_n = e \mu_n N_{ML} \Theta |Z|. \quad (19)$$

Физический смысл выражений (16)–(19) предельно ясен. Отрицательные адатомы (акцепторы), отбирая электроны у подложки и увеличивая тем самым концентрацию дырок, повышают поверхностную проводимость p -подложки (см. формулу (16)) и понижают поверхностную проводимость n -подложки (17). Наоборот, положительно заряженные

адатомы (доноры), отдавая электроны в подложку, понижают поверхностную проводимость p -подложки (18) и увеличивают поверхностную проводимость n -подложки (19).

3. Воспользовавшись соотношениями теории адсорбции (см., например, работы [1,2,5] и ссылки, приведенные там), можно показать, что безразмерная плотность поверхностного заряда $\Theta|Z|$ связана с изменением работы выхода системы $\Delta\phi$ соотношением

$$\Theta Z = -\Delta\phi/\Phi, \quad \Phi = e^2 N_{ML} \lambda / \epsilon_0, \quad (20)$$

где λ — длина адсорбционной связи. В результате получаем следующее соотношение между зависимостями $\Delta G(\Theta)$ и $\Delta\phi(\Theta)$:

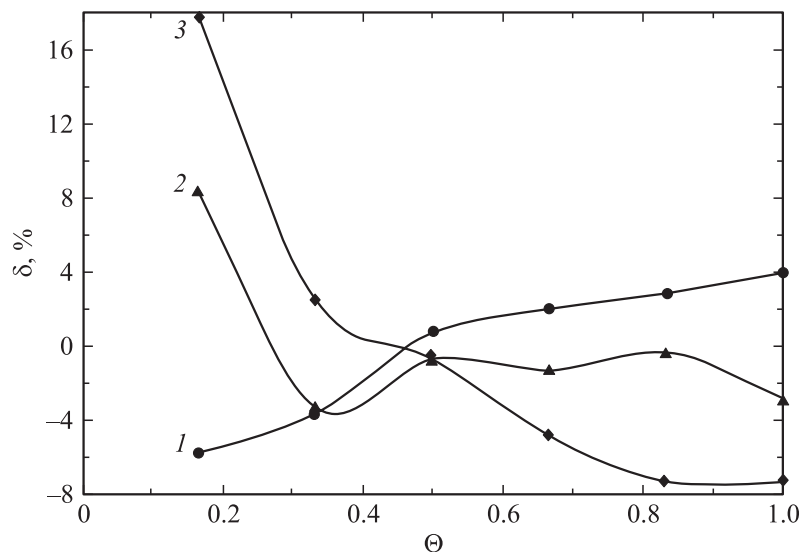
$$\Delta G_p(\Theta) = (\epsilon_0 \mu_p / e \lambda) \Delta\phi(\Theta), \quad (21)$$

$$\Delta G_n(\Theta) = -(\epsilon_0 \mu_n / e \lambda) \Delta\phi(\Theta). \quad (22)$$

Представляет интерес исследовать отношения вида

$$\left| \frac{\Delta G_{p,n}(\Theta)}{\Delta\phi(\Theta)} \right| = \frac{\epsilon_0 \mu_{p,n}}{e \lambda} \equiv \eta_{p,n}. \quad (23)$$

Как следует из выражения (23), отношение η не зависит явно от степени покрытия Θ , хотя, разумеется, от Θ могут зависеть как подвижность носителей μ , так и длина адсорбционной связи λ . Что касается подвижности, то роль поверхности сводится к появлению дополнительного (по сравнению с объемом) механизма рассеяния носителей, что, естественно, понижает величину μ (см., например, [6]). Неясно, однако, как будет зависеть μ от Θ , если учесть, что заряд рассеивающих центров (адатомов) спадает с ростом Θ . Принимая во внимание деполяризацию адатомов с ростом Θ (т.е. их переход от состояния, близкого к ионному, к состоянию, близкому к атомному), изменение длины адсорбционной связи λ можно моделировать простым образом, положив, например, $\lambda(\Theta) = Z(\Theta)r_i + [1 - Z(\Theta)]r_a$, где r_i и r_a — ионный и атомный радиусы адатома. Отметим, что иногда приходится использовать и более сложные зависимости $\lambda(\Theta)$ [7,8], моделируя тем самым реконструкцию поверхности, вызванную адсорбцией. В настоящей работе мы, однако, ограничимся следующей процедурой, а именно: вычислим экспериментальные значения $\eta(\Theta) \equiv \eta_n(\Theta)$, воспользовавшись результатами работ [9,10], где исследовалась адсорбция газов



Зависимость относительной ошибки δ от степени покрытия Θ для системы: 1 — H/ZnO ($\bar{\eta} = 273.04 \Omega^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$); 2 — O₂/ZnO ($\bar{\eta} = 12.53 \Omega^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$); 3 — O₂/TiO₂ ($\bar{\eta} = 5.81 \Omega^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$).

(H и O₂) на TiO₂ и ZnO. На рисунке представлены результаты расчета относительной ошибки

$$\delta(\Theta) = \frac{\eta(\Theta) - \bar{\eta}}{\bar{\eta}}, \quad (24)$$

где $\bar{\eta}$ — среднее значение $\bar{\eta}(\Theta)$ в области субмонослойных покрытий $0 \leq \Theta \leq 1$. Видно, что максимальная относительная ошибка аппроксимации $\eta(\Theta) = \text{const}$ не превосходит 17%. Более того, при $\Theta \geq 0.15$ величина δ не превосходит 8%. Таким образом, предположения о постоянстве η , сделанные в работах [1,2] и позволившие по зависимостям $\Delta\phi(\Theta)$ рассчитать зависимости $\Delta G(\Theta)$, хорошо согласующиеся с экспериментом, можно считать оправданными.

Работа выполнена при поддержке целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы Российской Федерации“, проект РНП 2.1.2. 1716К.

Список литературы

- [1] Давыдов С.Ю., Мошников В.А., Федотов А.А. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 17. С. 39–44.
- [2] Давыдов С.Ю., Мошников В.А., Федотов А.А. // ЖТФ. 2006. Т. 76. В. 1. С. 141–142.
- [3] Бонч-Бруевич В.Л., Калашиников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977.
- [4] Бонч-Бруевич В.Л., Зязин И.П., Карпенко И.В., Миронов А.Г. Сборник задач по физике полупроводников. М.: Наука, 1968.
- [5] Давыдов С.Ю., Павлык А.В. // ФТП. 2005. Т. 39. В. 9. С. 1068–1069.
- [6] Казмерски Л. Электрические свойства поликристаллических полупроводниковых тонких пленок / В сб.: Тонкие поликристаллические пленки. Физика и применение. М.: Мир, 1983.
- [7] Давыдов С.Ю. // ЖТФ. 2005. Т. 75. В. 1. С. 112–114.
- [8] Давыдов С.Ю. // ЖТФ. 2005. Т. 75. В. 1. С. 141–142.
- [9] Henrich V.E., Cox P.A. The surface science of metal oxides. Cambridge University Press, 1994.
- [10] Göpel W. // Surf. Sci. 1985. V. 20. N 1. P. 9–15.