

03;11

## **Адсорбция атомов водорода и молекул кислорода на оксидах цинка и титана: изменения работы выхода и поверхностной проводимости**

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

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ)  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: Sergei.Davydov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 8 февраля 2008 г.

В рамках модели адсорбции Андерсона–Ньюнса рассчитано изменение работы выхода для систем H/ZnO, O<sub>2</sub>/ZnO и O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> в интервале субмонослойных покрытий  $0 \leq \Theta \leq 1$ . На основании полученного нами ранее отношения  $\Delta G/\Delta\phi \approx \text{const}$ , где  $\Delta G$  и  $\Delta\phi$  представляют собой соответственно изменения поверхностной проводимости и работы выхода, вычислены значения  $\Delta G(\Theta)$ . Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными.

PACS: 73.20.Nb, 73.25.+i.

Незатухающее внимание к изучению адсорбционных явлений обусловлено как практической ценностью получаемых результатов для технических и технологических приложений, так и возможностью получения информации о фундаментальных физико-химических процессах взаимодействия твердого тела с чужеродными (или собственными) атомами. Несомненный интерес представляют исследования влияния молекул (атомов) газа на поверхностные свойства полупроводниковых подложек. Выяснение механизмов такого влияния необходимо, например, для понимания легирования полупроводниковых кристаллов в процессе их роста, пассивация примесей, поверхностной очистки и травления, а также для создания газовых сенсоров.

Из всех эффектов, вызываемых адсорбцией, как по важности, так и по степени изученности, на первом месте стоит изменение  $\Delta\phi$  работы выхода  $\phi$  адсорбционной системы [1]. Это изменение возникает вследствие обмена электронами между адсорбированной частицей

(адчастицей) и подложкой. Второй эффект, изученный в значительно меньшей степени, это наведенное адсорбцией изменение электропроводности  $\Delta G$  подложки в приповерхностной области [2]. Причины этого последнего эффекта двойки. Во-первых, вследствие электронных переходов между подложкой и адчастицей изменяется поверхностная концентрация носителей; во-вторых, адчастицы представляют собой дополнительные центры рассеяния.

В настоящей работе рассматривается адсорбция атомов водорода и молекул кислорода на оксидных полупроводниках — окиси цинка и двуокиси титана. Выбор именно таких адсорбционных систем не случаен. Водород, содержащий лишь один электрон в  $1s$ -состоянии, является модельным объектом в теории адсорбции [3]. В случае  $O_2$  в адсорбции участвует уже целый ряд молекулярных состояний. При этом, однако, заряд любой адмолекулы не превышает 1, о чем можно судить по изменению работы выхода (см. ниже). Допустимо, таким образом, выделить один одноэлектронный уровень, участвующий в переходе заряда. Выбор оксидных подложек ( $ZnO$  и  $TiO_2$ ) был продиктован все возрастающим интересом к таким материалам, а также местом, которое эти материалы занимают в полупроводниковой сенсорике [2]. Отметим, что, по-видимому, первые попытки расчета значений  $\Delta\phi$  и  $\Delta G$  для таких адсорбционных систем были предприняты в работах [4,5].

Для теоретического описания адсорбции воспользуемся моделью Андерсона–Ньюнса [3–8]. В рамках такого подхода заряд адатома  $Z_a$  определяется выражением

$$Z_a(\Theta) = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\Omega - \xi \Theta^{3/2} Z_a(\Theta)}{\Gamma}, \quad (1)$$

$$\xi = 2e^2 \lambda^2 N_{ML}^{3/2} A.$$

Здесь  $\Omega$  — энергия квазиуровня изолированного адатома относительно уровня Ферми подложки;  $\Gamma$  — полуширина квазиуровня изолированного адатома;  $\xi$  — константа диполь-дипольного отталкивания; степень покрытия  $\Theta = N/N_{ML}$ , где  $N$  — концентрация адатомов на поверхности,  $N_{ML}$  — концентрация адатомов в монослое (при таком определении  $0 \leq \Theta \leq 1$ );  $e$  — величина заряда электрона;  $\lambda$  — длина адсорбционной связи;  $A \sim 10$  — коэффициент, слабо зависящий от геометрии адсорбированного слоя. Необходимо отметить, что в отличие от канонической модели Андерсона–Ньюнса, где переходы электронов между адатомом

и подложкой рассматриваются как чисто туннельные, мы формально учитываем и оже-переходы [9].

Изменение работы выхода адсорбционной системы  $\Delta\phi(\Theta)$  имеет вид

$$\begin{aligned}\Delta\phi(\Theta) &= -\Phi\Theta Z_a(\Theta), \\ \Phi &= 4\pi e^2 N_{ML}\lambda.\end{aligned}\quad (2)$$

Будем считать, что в процессе перехода заряда участвует лишь один одноэлектронный уровень. До адсорбции этот уровень может быть заполнен электроном или пуст. В первом случае адатом может выступать в качестве донора, отдавая свой электрон подложке. При этом его заряд  $Z_a = 1 - n_a$ , где  $n_a$  — число заполнения квазиуровня адатома. Во втором случае в процессе адсорбции электрон может переходить с подложки на изначально незаполненный уровень адатома. При этом адатом является акцептором, и его заряд  $Z_a = -n_a$ .

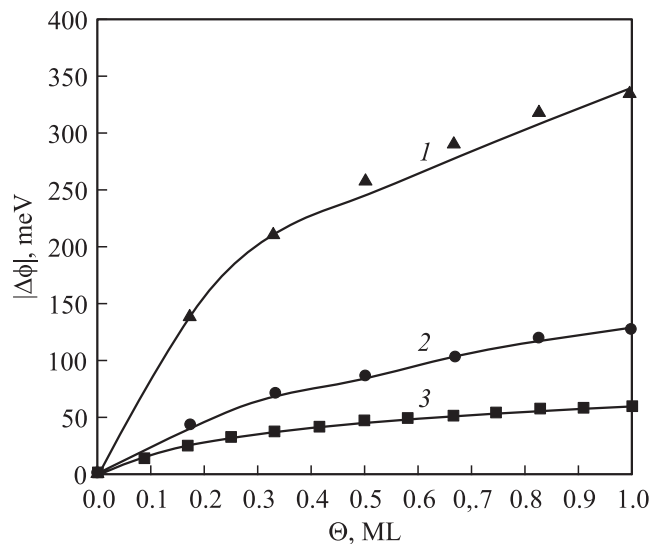
Так как наведенные адсорбцией изменения работы выхода  $\Delta\phi$  и поверхностной проводимости  $\Delta G$  зависят от электронных переходов адатом–подложка, между ними должна быть определенная связь. Эта связь была установлена в работе [9], где показано, что

$$\left| \frac{\Delta G_{p,n}(\Theta)}{\Delta\phi(\Theta)} \right| = \frac{\varepsilon_0 \mu_{p,n}}{e\lambda} \equiv \eta_{p,n}. \quad (3)$$

Здесь индексы  $p$  и  $n$  относятся к подложке с электронной и дырочной проводимостью соответственно;  $\mu$  — подвижность носителей;  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая постоянная. Отметим, что формулы (1) и (2) записаны нами в системе СГСЭ, так как именно в рамках этой системы естествен переход к внесистемным единицам eV и Å. Формула (3) представлена в единицах СИ, так как это облегчает анализ данных эксперимента (см. ниже).

Как следует из выражения (3), отношение  $\eta_{p,n}$  не зависит явно от степени покрытия  $\Theta$ , однако такая зависимость может содержаться в параметрах  $\mu_{p,n}$  и  $\lambda$ . Анализ экспериментальных данных по адсорбции H и O<sub>2</sub> на ZnO и TiO<sub>2</sub> показал [9], что в области субмонослойных покрытий с хорошей точностью можно считать  $\eta_{p,n} = \text{const}$ .

Перейдем теперь к расчетам для конкретных адсорбционных систем и рассмотрим адсорбцию водорода на поверхности ZnO(10 $\bar{1}$ 0) [2]. При низких давлениях молекулы H<sub>2</sub> практически не адсорбируются.



**Рис. 1.** Зависимость величины работы выхода  $|\Delta\phi|$  от степени покрытия  $\Theta$  граней  $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$  молекулами кислорода (1), атомами водорода (2) и  $\text{TiO}_2(110)$  молекулами кислорода (3). Фигурными точками отмечены экспериментальные данные, сплошными линиями — результаты расчетов.

При высоких давлениях молекулы водорода диссоциируют, и атомарный водород выступает на поверхности оксида цинка в качестве донора, обретая при этом положительный заряд и понижая работу выхода системы ( $\Delta\phi(\Theta) < 0$ , рис. 1).

Для превращения приведенной в [2] зависимости  $\Delta\phi(t)$  ( $t$  — время выдержки поверхности в атмосфере водорода, или время экспозиции) в  $\Delta\phi(\Theta)$  необходимо сопоставить  $t$  и степень покрытия  $\Theta$ . Полагая, что на поверхностную ячейку с размерами  $a_0 = 3.25$  и  $c_0 = 5.207 \text{ \AA}$  приходится один атом H, получим  $N_{ML} = 0.059 \text{ \AA}^{-2}$ . Теперь определим из эксперимента значение  $(d\Delta\phi/d\Theta)_{\Theta \rightarrow 0} = -\Phi Z_0$ , где  $Z_0 \equiv Z(0)$  есть заряд изолированного адатома. Принимая  $\lambda = 1 \text{ \AA}$ , по вышеприведенным формулам определим остальные параметры задачи (см. таблицу).

Перейдем к расчету наведенного адсорбцией H на  $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$  изменения поверхностной проводимости  $\Delta G$  (экспериментальные данные приведены в [2]). Учтем, что оксидные полупроводники являются полу-

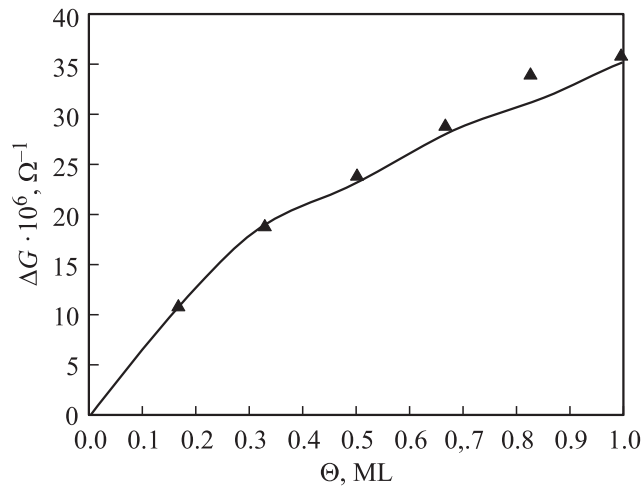
Параметры задачи: значения  $\Phi$ ,  $\xi$  и  $\Gamma$  даны в eV,  $N_{ML}$  — в  $\text{\AA}^{-2}$

Система	$\Phi$	$\xi$	$\Gamma$	$N_{ML}$	$\Omega/\Gamma$	$Z_0$
H/ZnO	10.67	4.12	0.003	0.059	-11.29	0.028
O <sub>2</sub> ZnO	65.1	87.9	0.008	0.180	11.48	-0.023
O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	2.00	0.47	0.002	0.006	2.61	-0.120

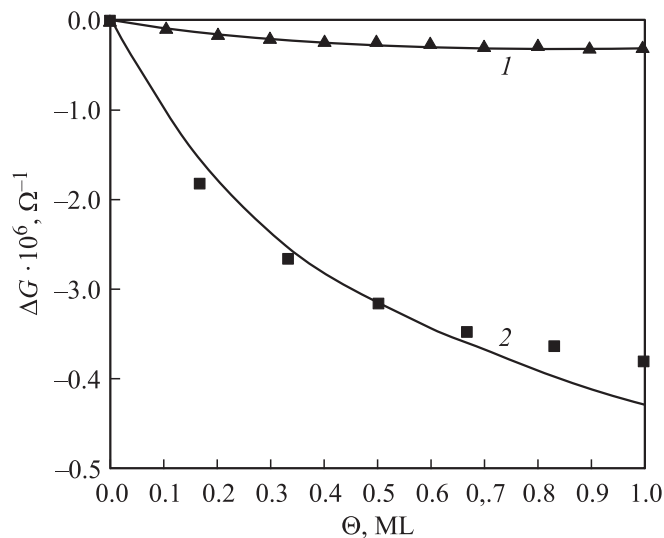
проводниками  $n$ -типа. Так как  $\Delta\phi < 0$ , то  $\Delta G_n > 0$ : отдавая электроны подложке, водород понижает работу выхода системы и увеличивает электронную проводимость. Определяя среднее значение отношения  $\bar{n}_n$  из данных по  $\Delta\phi$  и  $\Delta G$  для разных времен экспозиции  $t$ , приведенных в [2], получим  $\bar{n}_n \approx 0.27 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$ . Значения  $\Delta G$ , вычисленные из соотношения

$$\Delta G_n(\Theta) = \bar{n}_n |\Delta\phi(\Theta)|, \quad (4)$$

представлены на рис. 2. Согласие теории и эксперимента следует признать весьма хорошим.



**Рис. 2.** Зависимость величины изменения проводимости  $\Delta G$  от степени покрытия  $\Theta$  грани ZnO (10 $\bar{1}$ 0) атомами водорода. Треугольниками отмечены экспериментальные данные, сплошной линией — результаты расчетов.



**Рис. 3.** Зависимость величины изменения проводимости  $\Delta G$  от степени покрытия  $\Theta$  молекулами кислорода грани  $\text{TiO}_2(110)$  (1) и  $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$  (2). Фигурными точками отмечены экспериментальные данные, сплошными линиями — результаты расчетов.

Обратимся теперь к адсорбции молекул кислорода на  $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$  и  $\text{TiO}_2(110)$ . В этом случае электроны с подложки переходят на антисвязывающую (разрыхляющую)  $\pi_{2p}^*$ -орбиталь молекулы кислорода. При этом заряд адмолекулы  $\tilde{Z}_a = -\tilde{n}_a$ , и работа выхода адсорбционной системы повышается ( $\Delta\phi > 0$ , см. рис. 1). Экспериментальные данные по изменению работы выхода взяты из [2].

Теперь рассмотрим изменение поверхностной проводимости для этих систем. Анализ экспериментальных значений  $\Delta\phi$  и  $\Delta G$  для разных времен экспозиции дает  $\tilde{\eta}_n \approx 1.25 \cdot 10^{-5}$  и  $0.60 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$  для подложек  $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$  и  $\text{TiO}_2(110)$  соответственно. Результаты расчетов в сопоставлении с данными эксперимента, взятыми из [2], представлены на рис. 3. Из рисунков следует, что предлагаемая теория вполне адекватно описывает экспериментальную ситуацию.

Отметим в заключение, что при теоретическом анализе зависимостей  $\Delta\phi$  и  $\Delta G$  от степени покрытия следует пользоваться экс-

периментальными данными только тех работ, где одновременно на одной и той же установке измеряются как изменения работы выхода, так и поверхностной проводимости. К сожалению, насколько известно авторам, число таких исследований крайне ограничено.

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

## Список литературы

- [1] *Фоменко В.С.* Эмиссионные свойства материалов: Справочник. 4-е изд. Киев: Наук. думка, 1981.
- [2] *Henrich V.E., Cox P.A.* The Surface Science of Metal Oxides. Cambridge: University Press, 1994.
- [3] *Теория хемосорбции* / Под ред. Дж. Смита. М.: Мир, 1983.
- [4] *Давыдов С.Ю., Мошников В.А., Федотов А.А.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 17. С. 39–44.
- [5] *Давыдов С.Ю., Мошников В.А., Федотов А.А.* // ЖТФ. 2006. В. 1. С. 141–142.
- [6] *Большов Л.А., Напартович А.П., Наумовец А.Г., Федорус А.Г.* // УФН. 1977. Т. 122. В. 1. С. 125–158.
- [7] *Браун О.М., Медведев В.К.* // УФН. 1989. Т. 157. В. 4. С. 631–666.
- [8] *Давыдов С.Ю., Павлык А.В.* // ФТП. 2001. Т. 35. В. 7. С. 831–834.
- [9] *Аньчков Д.Г., Давыдов С.Ю., Трошин С.В.* // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. В. 18. С. 47–53.