

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, O₂/ZnO и O₂/TiO₂ в интервале субмонослойных покрытий $0 \leq \Theta \leq 1$. На основании полученного нами ранее отношения $\Delta G/\Delta\phi \approx \text{const}$, где ΔG 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 ϕ 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 ΔG 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 ΔG 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 Ω — энергия квазиуровня изолированного адатома относительно уровня Ферми подложки; Γ — полуширина квазиуровня изолированного адатома; ξ — 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; λ — 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 ΔG 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; μ — подвижность носителей; ε_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 Θ , однако такая зависимость может содержаться в параметрах $\mu_{p,n}$ и λ . Анализ экспериментальных данных по адсорбции H и O₂ на ZnO и TiO₂ 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 H₂ практически не адсорбируются.

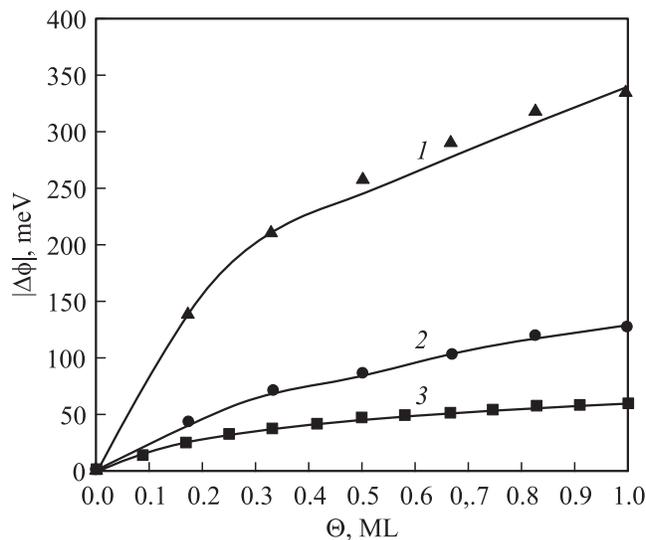


Рис. 1. Зависимость величины работы выхода $|\Delta\phi|$ от степени покрытия Θ граней $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ молекулами кислорода (1), атомами водорода (2) и $\text{TiO}_2(110)$ молекулами кислорода (3). Фигурными точками отмечены экспериментальные данные, сплошными линиями — результаты расчетов.

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 Θ . 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 ΔG (экспериментальные данные приведены в [2]). Учтем, что оксидные полупроводники являются полу-

Параметры задачи: значения Φ , ξ и Γ даны в eV, N_{ML} — в \AA^{-2}

Система	Φ	ξ	Γ	N_{ML}	Ω/Γ	Z_0
H/ZnO	10.67	4.12	0.003	0.059	-11.29	0.028
O ₂ ZnO	65.1	87.9	0.008	0.180	11.48	-0.023
O ₂ /TiO ₂	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 ΔG 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 ΔG , 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.

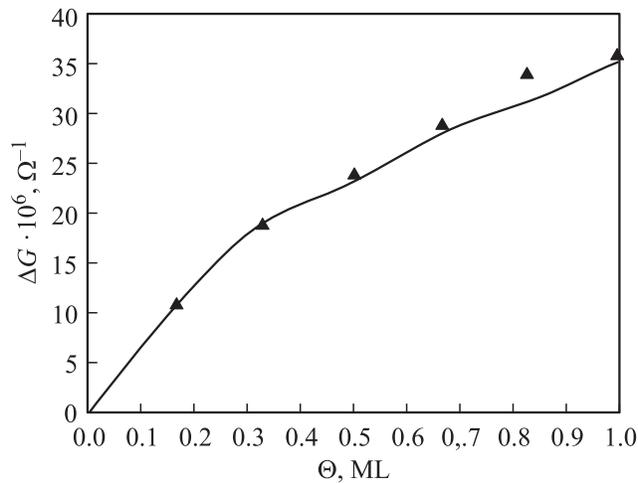


Рис. 2. Зависимость величины изменения проводимости ΔG от степени покрытия Θ грани ZnO (10 $\bar{1}$ 0) атомами водорода. Треугольниками отмечены экспериментальные данные, сплошной линией — результаты расчетов.

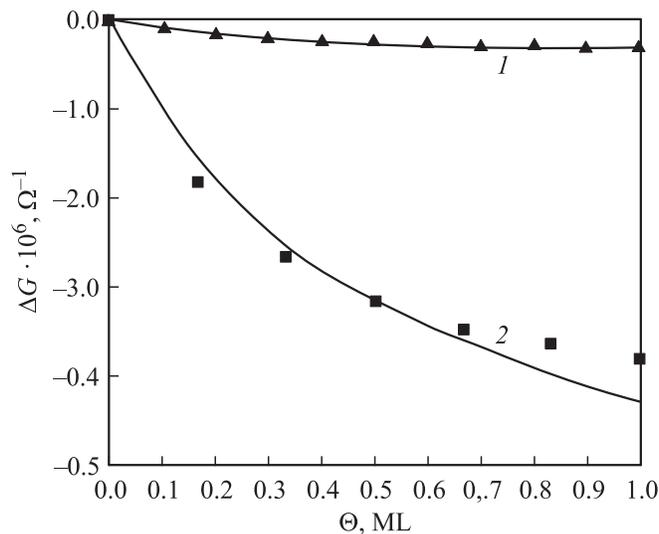


Рис. 3. Зависимость величины изменения проводимости ΔG от степени покрытия Θ молекулами кислорода грани $\text{TiO}_2(110)$ (1) и $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ (2). Фигурными точками отмечены экспериментальные данные, сплошными линиями — результаты расчетов.

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) π_{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 ΔG 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 ΔG 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.