

Влияние адсорбции на поверхностную подвижность носителей тока в полупроводниковой подложке

© Д.Г. Аньчков¹, С.Ю. Давыдов²

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergej_Davydov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 3 сентября 2010 г.)

В рамках модели Шриффера изучено влияние адсорбции на подвижность носителей в приповерхностной области полупроводниковой подложки. Определена зависимость поверхностной подвижности носителей от концентрации адатомов. В качестве конкретных систем рассмотрены газы, адсорбированные на поверхности полупроводниковых оксидов. Предложены эмпирические оценки поверхностной подвижности, основанные на модификации объемных механизмов рассеяния.

Работа выполнена в рамках программы Президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“ и ФАНИ (контракт № 02.740.11.0108 от 15.06.2009), ОФН РАН „Новые материалы“ и программы Президиума РАН „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“ и целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы“ (2009–2010) Минобрнауки РФ № 2.1.1/2503.

1. Введение

Основными эффектами, вызываемыми адсорбцией, являются изменения работы выхода $\Delta\phi$ адсорбционной системы и поверхностной проводимости ΔG полупроводниковой подложки. На микроскопическом уровне главный эффект адсорбции состоит в обмене электронами между адсорбированной частицей и субстратом. В результате такого обмена адчастица приобретает заряд, а на поверхности возникает двойной электрический слой, что и ведет непосредственно к изменению работы выхода системы $\Delta\phi$ [1,2]. Тот же эффект перехода заряда влияет и на поверхностную проводимость, вызывая ее изменение ΔG , пропорциональное изменению концентрации носителей в приповерхностной области подложки. Связь между вариациями $\Delta\phi$ и ΔG была установлена в [3]. Оказалось, что

$$\left| \frac{\Delta G_{p,n}(\Theta)}{\Delta\phi(\Theta)} \right| = \frac{\varepsilon_0 \mu_{p,n}}{e\lambda} \equiv \eta_{p,n}. \quad (1)$$

Здесь ε_0 — диэлектрическая постоянная, $\mu_{p,n}$ — подвижность дырок и электронов, λ — полутолщина двойного электрического слоя, e — величина заряда электрона, $\Theta = N/N_{ML}$ — степень покрытия поверхности адатомами (N, N_{ML} — концентрация частиц в адсорбированном слое, в монослое). Формула (1) записана в системе СИ, что облегчает анализ экспериментальных данных.

Прежде всего отметим, что отношение η не зависит явно от степени покрытия Θ . Анализ экспериментальных данных по $\Delta\phi$ и ΔG для адсорбции Н и O_2 на оксидах TiO_2 и ZnO , проведенный в [3], показал, что приближение $\eta(\Theta) = \text{const}$ выполняется с точностью не ниже 7%. Более того, результаты расчета ΔG , выполненного в работе [4] в предположении $\eta(\Theta) = \text{const}$ показали хорошее согласие с экспериментальными данными.

Таким образом, было установлено, что, учитывая только электронные переходы адчастица–подложка, можно, воспользовавшись, например, данными по $\Delta\phi(\Theta)$, вычислить изменение $\Delta G(\Theta)$ и, наоборот, по экспериментальным значениям $\Delta G(\Theta)$ рассчитать $\Delta\phi(\Theta)$.

Ясно, однако, что адсорбированные частицы не только являются донорами или акцепторами по отношению к подложке, но и представляют собой дополнительные центры рассеяния носителей. С этой точки зрения отношение η должно вполне определенным образом зависеть от Θ , что и наблюдается при анализе экспериментальных данных [3]. Настоящая работа как раз и посвящена анализу этого эффекта.

2. Модель Шриффера

Влиянию состояния поверхности полупроводника на подвижность носителей тока посвящено достаточно большое число работ [5–8]. Мы здесь воспользуемся чрезвычайно простой и физически прозрачной моделью Шриффера [5], где рассматривалось влияние поверхностного поля, наводимого, например, адатомами, на эффективную поверхностную подвижность носителей тока, которую обозначим через μ_a . Как показал Шриффер [5], отношение μ_a к подвижности носителей в подложке при отсутствии адатомов (поля), которую здесь будем обозначать через μ_{sub} , определяется выражением

$$\mu_a/\mu_{sub} = 1 - \exp(\alpha^2)[1 - \text{erf}(\alpha)], \quad (2)$$

где

$$\alpha = \frac{\sqrt{2mk_B T}}{e|E_s|\tau_{sub}}. \quad (3)$$

Здесь μ_b — подвижность носителей в объеме, m — эффективная масса носителя, k_B — постоянная Больцмана,

T — температура, τ_{sub} — время релаксации носителей в подложке (в отсутствие адатомов), E_s — величина электростатического поля на поверхности, $\text{erf}(\dots)$ — интеграл вероятности [9]. Выражение (2) получено в предположении, что электрическое поле у поверхности можно считать постоянным. Такое приближение вполне приемлемо, так как сводится к хорошо известной и широко используемой в теории гетероструктур модели треугольной потенциальной ямы [10,11].

Воспользовавшись асимптотикой интеграла вероятности [9], легко показать, что при $\alpha \ll 1$

$$\mu_a/\mu_{\text{sub}} \approx \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}, \quad (4)$$

тогда как при $\alpha \gg 1$

$$\mu_a/\mu_{\text{sub}} \approx 1 - \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}. \quad (5)$$

Как показано в [3], плотность поверхностного заряда адатомов $\sigma_s = \epsilon_0 \epsilon E_s$

$$|\sigma_s| = \frac{\epsilon_0 \epsilon k_B T}{e L_D} R, \quad (6)$$

откуда

$$\alpha = \sqrt{2m/k_B T} \frac{L_D}{\tau_{\text{sub}} R}. \quad (7)$$

Здесь $R = \sqrt{e^{\psi_s} - \psi_s - 1}$,

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon k_B T}{2e^2 n}}$$

— дебаевская длина для полупроводника n -типа (для дырочной подложки вместо n нужно поставить p), $\psi_s = e\phi_s/k_B T$, ϕ_s — величина электростатического потенциала на поверхности. Выражение (7) можно переписать в виде

$$\alpha = \frac{1}{e\tau_{\text{sub}} R} \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon m}{n}}. \quad (8)$$

В работе [3] предполагалось, что в отсутствие адсорбции величина изгиба зон на поверхности $\psi_s = 0$, откуда следует, что $R = \sqrt{e^{\psi_s} - \psi_s - 1} = 0$ и $\alpha = \infty$. Тогда из (5) получаем $\mu_a/\mu_{\text{sub}} = 1$, что очевидно. При $\psi_s \ll 1$ имеем $R \approx \psi_s/\sqrt{2}$ и

$$\alpha \approx \frac{1}{e\tau_{\text{sub}} \psi_s} \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon m}{2n}}. \quad (9)$$

Если при этом $\alpha \gg 1$, то

$$\mu_a/\mu_{\text{sub}} \approx 1 - \frac{e^2 \tau_{\text{sub}} |\phi_s|}{k_B T} \sqrt{\frac{2n}{\pi \epsilon_0 \epsilon m}}. \quad (10)$$

Если же $\alpha \ll 1$, то

$$\mu_a/\mu_{\text{sub}} \approx \frac{k_B T}{e^2 \tau_{\text{sub}} |\phi_s|} \sqrt{\frac{2\epsilon_0 \epsilon m}{\pi n}}. \quad (11)$$

При $\psi_s \gg 1$ получим $R \approx \exp(\psi_s/2)$ и

$$\alpha \approx \frac{\exp(-\psi_s/2)}{e\tau_{\text{sub}}} \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon m}{n}}. \quad (12)$$

Если при этом $\alpha \ll 1$, то

$$\mu_a/\mu_{\text{sub}} \approx 2 \frac{\exp(-\psi_s/2)}{e\tau_{\text{sub}}} \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon m}{\pi n}}. \quad (13)$$

Если же $\alpha \gg 1$, получим

$$\mu_a/\mu_{\text{sub}} \approx 1 - e\tau_{\text{sub}} \exp(\psi_s/2) \sqrt{\frac{n}{\epsilon_0 \epsilon m}}. \quad (14)$$

3. Связь поверхностной подвижности с изменением работы выхода, наведенным адсорбцией

Вернемся к выражениям (2) и (3) и перепишем параметр α следующим образом:

$$\alpha = \frac{\epsilon \lambda \sqrt{2mk_B T}}{|\Delta\phi| \tau_{\text{sub}}}, \quad (15)$$

где учтено, что $|E_s| = e|Z|\Theta N_{\text{ML}}/\epsilon_0 \epsilon = |\Delta\phi|/e\epsilon\lambda$. Зная экспериментальную зависимость $\Delta\phi(\Theta)$, можно вычислить зависимость от степени покрытия Θ отношения μ_a/μ_{sub} . В дальнейшем будем исходить из стандартной зависимости изменения работы выхода от степени покрытия (см., например, [1,12,13]), характерной как для адсорбции газов, так и для адсорбции металлов на полупроводниках.

Рассмотрим частные случаи. При $\alpha \ll 1$

$$\mu_a(\Theta)/\mu_{\text{sub}} \approx \frac{2\epsilon\lambda}{\tau_{\text{sub}}} \sqrt{2mk_B T/\pi} \frac{1}{|\Delta\phi(\Theta)|}. \quad (16)$$

На участке от нулевого покрытия до промежуточного ($\Theta \sim 0.5$) или даже близкого к монослойному ($\text{ML} \leftrightarrow \Theta = 1$) величина $|\Delta\phi|$ растет. Поэтому подвижность должна уменьшаться. Если, однако, при $\Theta \rightarrow 1$ наблюдается насыщение, то и значение $\mu_s(\Theta)$ также будет стремиться к некоторому постоянному значению μ_{ML} . В случае, когда при некотором покрытии Θ^* величина $|\Delta\phi(\Theta^*)|$ достигает максимума, поверхностная подвижность $\mu_a(\Theta^*) = \mu_{\text{min}}$ обретает минимум. При $\Theta > \Theta^*$ имеет место рост $\mu_a(\Theta)$.

При $\alpha \gg 1$

$$\mu_a(\Theta)/\mu_{\text{sub}} \approx 1 - \frac{\tau_{\text{sub}} |\Delta\phi(\Theta)|}{\epsilon \lambda \sqrt{2mk_B T}}. \quad (17)$$

Аналогично предыдущему случаю с ростом $|\Delta\phi(\Theta)|$ ($0 \leq \Theta \leq \Theta^*$) поверхностная подвижность $\mu_a(\Theta)$ уменьшается, достигая при $\Theta = \Theta^*$ минимума μ_{min} , а затем растет. Если экстремума у зависимости $|\Delta\phi(\Theta)|$ не наблюдается, то имеем монотонный спад функции $\mu_a(\Theta)$ с возможным выходом на насыщение при $\Theta \rightarrow 1$.

На рис. 1 и 2 представлены результаты проведенного нами анализа экспериментальных данных [12] по влиянию атомов Н и молекул O₂, адсорбированных на поверхности ZnO и TiO₂, на подвижность электронов в приповерхностной области подложки. Такой анализ основан на теории, изложенной в [3,4]. Для дальнейшего анализа отметим также, что эксперимент [12] показал монотонное увеличение значения $|\Delta\phi(\Theta)|$ с ростом Θ .

Главный вывод, следующий из рассмотрения рис. 1, состоит в том, что атомы Н, адсорбированные на поверхности ZnO, приводят к повышению поверхностной подвижности $\mu_n(\Theta)$, что не объясняется представленной выше теорией. Молекулы O₂ на поверхности ZnO и TiO₂ с ростом Θ приводят к понижению поверхностной подвижности $\mu_n(\Theta)$. Такая экспериментальная зависимость соответствует представленным выше теоретическим результатам: рост $\Delta\phi(\Theta)$ с Θ ведет в соответствии с выражениями (16) и (17) к уменьшению отношения μ_a/μ_{sub} .

Таким образом, модель Шриффера является достаточно адекватной для описания наблюдаемых на экспери-

менте зависимостей $\mu_n(\Theta)$ при адсорбции O₂ на поверхности ZnO и TiO₂. Природа уменьшения подвижности электронов с ростом концентрации адатомов лежит в увеличении концентрации дополнительных центров рассеяния.

Что же касается зависимостей $\mu_n(T)$ для адсорбционной системы O₂/TiO₂ (рис. 2), то следует отметить, что эти графики построены только для четырех температур $T = 303, 323, 348$ и 373 К. Рис. 2 демонстрирует, что для всех значений Θ наблюдается увеличение $\mu_n(T)$ с ростом температуры. Строго говоря, для анализа температурной зависимости поверхностной подвижности модель Шриффера не слишком подходит, так как все параметры, входящие в выражение (15), зависят от температуры.

4. Эмпирический подход к оценке поверхностной подвижности

Предположим, что для рассеяния на слое адатомов может быть использована теория рассеяния носителей на ионизованных примесях [14,15], согласно которой время релаксации равно

$$\frac{1}{\tau_a(E)} = \frac{\pi N_i Z^2 e^4}{\epsilon^2 E^{3/2} \sqrt{2m}} \ln \left(\frac{8mEr_0^2}{\hbar^2} \right). \quad (18)$$

Здесь E — энергия носителя, N_i — объемная концентрация примесей, r_0 — длина затухания экранированного кулоновского потенциала, ϵ — диэлектрическая проницаемость подложки. Формула (18) записана в системе CGSE.

Концентрация примеси N_i , входящая в (18), относится к объему и измеряется в см^{-3} . Обращаясь к адатомам, мы должны перейти от их поверхностной концентрации N_a , измеряемой в см^{-2} . Представим себе, что имеем дело с монослоем адатомов с поверхностной концентрацией N_{ML} , имеющим толщину двойного электрического слоя 2λ , в котором адатомы имеют заряд $Z = Z_a$. Тогда можно положить $N_i = N_{\text{ML}}/2\lambda$. Считаем также, что $r_0 = L_D$, $E = 3k_B T$.

Теперь рассмотрим рассеяние на чистой (без адатомов) поверхности. Будем в первом приближении считать, что такое рассеяние характеризуется временем τ_s , не зависящим от температуры. Действительно, поверхностные атомы подложки реагируют на температуру так же, как и объемные, обладая, однако, как правило, меньшей частотой и большей амплитудой [16,17]. Предполагаем поэтому, что дополнительного (по сравнению с объемом) вклада в фоновое рассеяние такие колебания не вносят.

Решающая роль в определении τ_s — обрыв кристалла, т.е. поверхность как таковая. Тогда рассеяние на чистой (без адатомов) поверхности можно описать как рассеяние на нейтральных атомах [14,15], используя формулу Реджинсоя

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{20\epsilon\hbar^3 N_t}{m^2 e^2}. \quad (19)$$

Для проведения оценок можно положить $N_t = N_s/d_{\perp}$, где N_s — поверхностная концентрация атомов под-

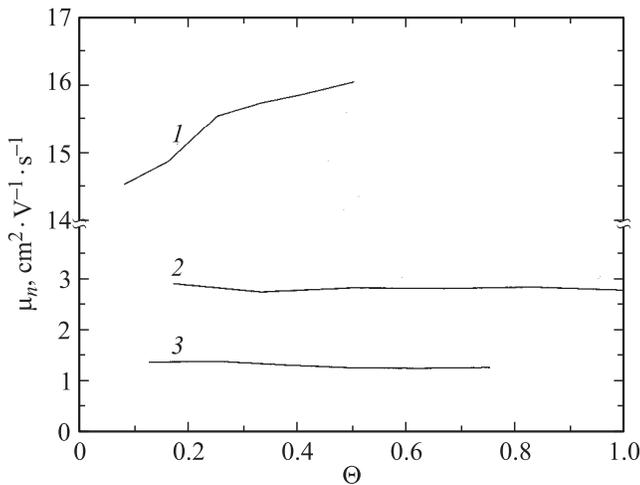


Рис. 1. Зависимости $\mu_n(\Theta)$ при $T = 303$ К для различных адсорбционных систем. 1 — H/ZnO, 2 — O₂/ZnO, 3 — O₂/TiO₂.

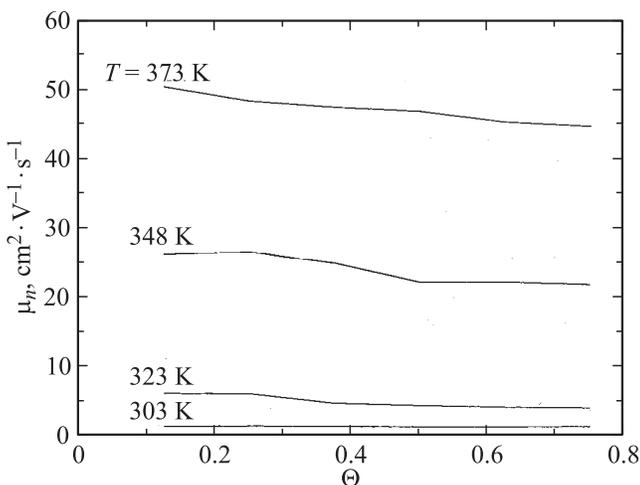


Рис. 2. Зависимости $\mu_n(\Theta)$ для адсорбционной системы O₂/TiO₂ (110) при различных температурах.

ложки, d_{\perp} — межплоскостное расстояние в подложке. Заметим, что при адсорбции атом-типа, когда каждый поверхностный атом подложки является адсорбционным центром, $N_s = N_{ML}$, при всех других типах адсорбции $N_s > N_{ML}$. В дальнейшем положим, что $\beta N_s = N_{ML}$, где $\beta < 1$.

Тут необходимо одно уточнение. Мы описываем рассеяние на чистой поверхности как рассеяние на слое нейтральных атомов, хотя на поверхности оксидов находятся ионы. Отражение электрона происходит, однако, не от отдельного иона, а от значительно большего их числа. Действительно, длина тепловой волны де Бройля $\lambda = (2\pi\hbar^2/mk_B T)^{1/2}$ для свободного электрона при комнатной температуре составляет величину порядка 50 Å. Такое „рассеивающее пятно“ можно рассматривать как рассеяние от нейтральных атомов, если поверхность состоит из чередующихся разноименных ионов (электрически нейтральна).

Положим, что результирующее время релаксации τ может быть представлено в виде

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Theta}{\tau_a} + \frac{1 - \Theta}{\tau_s}, \quad (20)$$

и будем считать, что аналогичное равенство справедливо и для соответствующих обратных подвижностей. Тогда для результирующей относительной поверхностной подвижности $\tilde{\xi} = \mu/\mu_s$ имеем выражение

$$\tilde{\xi} = \frac{\tilde{\xi}_a}{\Theta + (1 - \Theta)\tilde{\xi}_a}, \quad (21)$$

где, как и выше, $\tilde{\xi}_a = \mu_a/\mu_s$. Здесь тильды введены, чтобы различать одинаковые по структуре отношения, получаемые, однако, в разных моделях: модели Шриффера и предложенной здесь. Так как

$$\mu_a(\Theta, T) = (\sqrt{2}/\pi) \frac{(k_B T)^{3/2}}{Z_a(\Theta)^2} \frac{\lambda \varepsilon^2}{e^3 \beta N_s \sqrt{m}} \times \left[\ln \left(\frac{8mk_B T L_D^2}{\hbar^2} \right) \right]^{-1}, \quad (22)$$

$$\mu_s = \frac{me^3 d_{\perp}}{20\varepsilon \hbar^3 N_s}, \quad (23)$$

получим

$$\tilde{\xi}_a = \left(\frac{20\sqrt{2}}{\pi} \right) \left(\frac{\lambda}{\beta d_{\perp}} \right) \frac{\varepsilon^3 \hbar^3 (k_B T)^{3/2}}{m^{3/2} e^6 Z_{ML}^2} \left[\ln \left(\frac{8mk_B T L_D^2}{\hbar^2} \right) \right]^{-1}. \quad (24)$$

В дальнейшем модель, в которой относительная результирующая подвижность описывается выражениями (21) и (24), будем называть „объемной“.

Из выражения (21) следует, что

$$\frac{1}{\tilde{\xi}^2} \frac{\partial \tilde{\xi}}{\partial \Theta} = \frac{\tilde{\xi}_a - 1}{\tilde{\xi}_a}. \quad (25)$$

Отсюда получаем, что при $\tilde{\xi}_a > 1$ функция $\tilde{\xi}$ растёт с увеличением степени покрытия Θ , тогда как при $\tilde{\xi}_a < 1$ — убывает.

Для системы H/ZnO, для которой $(\lambda/\beta d_{\perp}) \sim 0.5$ и $|Z_{ML}| = 0.03$, получаем $\tilde{\xi}_a = 1.2$ при $L_D \sim 3$ Å и $\tilde{\xi}_a \approx 0.9$ при $L_D \sim 4$ Å. Таким образом, с увеличением концентрации адатомов результирующая подвижность в „объемной“ модели может как расти, так и убывать.

5. Заключение

Итак, показано, что основные особенности поверхностной подвижности электронов в адсорбционных системах H/ZnO, O₂/ZnO и O₂/TiO₂ могут быть описаны достаточно простым образом. Попытка построить какую-либо более реалистическую картину явления (в духе, например, [7,8,18]) представляется явно преждевременной, так как для этого слишком узка экспериментальная база (см. обсуждение этого вопроса в работах [3,4]).

Список литературы

- [1] Л.А. Большов, А.П. Напартович, А.Г. Наумовец, А.Г. Федорус. УФН **122**, 125 (1977).
- [2] О.М. Браун. УФЖ **23**, 1233 (1978).
- [3] Д.Г. Аньчков, С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин. Письма в ЖТФ **33**, 18, 47 (2007).
- [4] Д.Г. Аньчков, С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин. Письма в ЖТФ **34**, 18, 54 (2008).
- [5] J.R. Schrieffer. Phys. Rev. **97**, 641 (1955).
- [6] Тонкие поликристаллические и аморфные пленки / Под ред. Л. Казмерски. Мир, М. (1983). 304 с.
- [7] А.Ф. Кравченко, В.В. Митин, Э.М. Скок. Явления переноса в полупроводниковых пленках. Наука, Новосибирск (1979). 256 с.
- [8] В.Ф. Гантмахер, И.Б. Левинсон. Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках. Наука, М. (1984). 352 с.
- [9] Г.Б. Двайт. Таблицы интегралов и другие математические формулы. Наука, М. (1969). 228 с.
- [10] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика. Наука, М. (1974). 752 с.
- [11] В.Я. Демиковский, Г.А. Вугальтер. Физика квантовых низкоразмерных структур. Логос, М. (2000). 248 с.
- [12] V.E. Henrich, P.A. Cox. The surface science of metal oxides. Cambridge University Press, Cambridge (1994). 464 p.
- [13] В.С. Фоменко. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Наук. думка, Киев (1981). 338 с.
- [14] Ф.Дж. Блат. Теория подвижности электронов в твердых телах. Физматгиз, М.–Л. (1963). 224 с.
- [15] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. Физика полупроводников. Наука, М. (1977). 672 с.
- [16] А. Марадудин. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. Мир, М. (1968). 432 с.
- [17] Х. Бётгер. Принципы динамической теории решетки. Мир, М. (1986). 392 с.
- [18] Ф.Г. Басс, В.С. Бочков, Ю.Г. Гуревич. Электроны и фононы в ограниченных полупроводниках. Наука, М. (1984). 288 с.