

Аньчков Денис Геннадьевич

**ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ ГАЗА НА
ПОВЕРХНОСТНУЮ ЭЛЕКТРОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ
ОКСИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ**

Специальность: 01.04.10 – Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2010

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
профессор Давыдов Сергей Юрьевич

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор Барыбин Анатолий Андреевич
кандидат физико-математических наук
Соловьев Игорь Вадимович

Ведущая организация:

Институт проблем машиноведения РАН

Защита состоится «28» декабря 2010г. в 14 часов на заседании по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.238.04 в Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина) по адресу: 197376, Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан «25» ноября 2010 г.

Ученый секретарь по защите
докторских и кандидатских диссертаций

Мошников В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. 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 атомами. Несомненный интерес представляют исследования влияния адсорбции на поверхностные свойства полупроводниковых подложек. Выяснение механизмов такого влияния необходимо для понимания процессов легирования полупроводниковых кристаллов в процессе их роста, пассивации примесей, поверхностной очистки и травления, катализа, разработки полупроводниковых газовых сенсоров. В последнее время возрос интерес к исследованию влияния молекул (атомов) газа на поверхностные свойства таких перспективных материалов, как полупроводниковые оксиды.

Можно выделить два главных эффекта, вызываемых адсорбцией. Первый эффект – это изменение работы выхода адсорбционной системы $\Delta\phi$ (ϕ – работа выхода «чистой» подложки), обусловленное обменом электронами между адатомом и подложкой. Такой обмен, естественно, приводит к изменению концентрации электронов в приповерхностной области.

Второй эффект – это изменение поверхностной проводимости подложки ΔG (G – объемная проводимость). Причины этого эффекта двояки. Во-первых, как и в случае работы выхода, в приповерхностной области меняется концентрация электронов. Во-вторых, адчастицы представляют собой дополнительные центры рассеяния электронов, что изменяет подвижность последних. Именно выявлению механизмов влияния адсорбции на эти два фактора и посвящена настоящая работа.

Отметим, что в диссертации при получении всех теоретических результатов природа адсорбата и полупроводникового субстрата не конкретизировалась, так что в этом плане полученные результаты носят общий характер. Так как, однако, экспериментальная проверка выводов теории могла быть осуществлена только для адсорбции газов на полупроводниковых оксидах (см. ниже), именно этот тип систем фигурирует в названии работы.

Основная цель диссертационной работы состоит в том, чтобы, во-первых, построить простую модель, позволяющую адекватно описать наведенное адсорбцией изменение поверхностной проводимости ΔG , и, во-вторых, связать ΔG с изменением работы выхода адсорбционной системы $\Delta\phi$. Так как, по определению, $\Delta G(\Theta) = en_s(\Theta)\mu_s(\Theta)$, где степень покрытия Θ есть относительная (безразмерная) концентрация адатомов, а $n_s(\Theta)$ и $\mu_s(\Theta)$ есть, соответственно, концентрация и подвижность носителей в приповерхностной области, для решения проблемы в целом необходимо определить вызванные адсорбцией изменения: 1) концентрации электронов $n_s(\Theta)$; 2) подвижности электронов $\mu_s(\Theta)$.

Первая из этих задач решается с помощью стандартной феноменологической теории полупроводников. Для реализации второй задачи требуется, вообще говоря, решение нелинейного кинетического уравнения Больцмана. В диссертации, однако, был избран некоторый «обходной путь», для которого потребовалось первоначально вычислить отношение $\eta(\Theta) = \Delta G(\Theta)/\Delta\phi(\Theta)$. Для расчета изменения работы выхода использовалась хорошо известная модель Андерсона-Ньюнса.

Выбор такого «обходного пути» продиктовал круг рассматриваемых в работе адсорбционных систем, а именно: H/ZnO , O_2/ZnO и O_2/TiO_2 . Дело в том, что для определения отношения $\eta(\Theta)$ необходимо иметь экспериментальные данные по зависимостям $\Delta G(\Theta)$ и $\Delta\phi(\Theta)$, полученные в одной данной лаборатории на одних и тех

же образцах в одно и то же время одними и теми же методами. В результате поиска выяснилось, что только перечисленные выше системы отвечают столь жестким требованиям. Однако интерес именно к таким адсорбционным системам заметно растет в последние годы, так что **практическая значимость** настоящей работы определяется уже выбором объектов исследования. Здесь нужно также отметить и еще одно обстоятельство. В настоящее время для широкого круга адсорбатов и подложек накоплен огромный массив информации по изменению работы выхода $\Delta\phi(\Theta)$. С другой стороны, сведения о влиянии адсорбции на поверхностную проводимость чрезвычайно скудны. Вычислив отношение η или определив его экспериментально для какого-то одного конкретного значения покрытия Θ^* , можно по известной зависимости $\Delta\phi(\Theta)$ предсказать изменение поверхностной проводимости $\Delta G(\Theta)$.

На защиту выносятся следующие научные положения:

1. Отношение $\eta(\Theta) = \Delta G(\Theta) / \Delta\phi(\Theta)$ не зависит явно от степени покрытия Θ , что позволяет использовать приближение $\eta(\Theta) = \text{const}$ с относительной ошибкой, не превышающей 7%.
2. Зависимости наведенных адсорбцией изменений работы выхода $\Delta\phi(\Theta)$ и поверхностной проводимости $\Delta G(\Theta)$ в адсорбционных системах H/ZnO, O₂/ZnO, O₂/TiO₂ объясняются диполь-дипольным отталкиванием адсорбированных частиц.
3. Концентрационный рост поверхностной подвижности электронов в адсорбционной системе H/ZnO может быть объяснен только при учете двух различных каналов рассеяния электронов: рассеяния на чистой поверхности и рассеяния на адсорбированном слое.

Все вынесенные на защиту результаты получены впервые, что определяет **научную новизну** диссертационной работы.

Достоверность и обоснованность научных положений и выводов, содержащихся в работе, подтверждаются:

- соответствием теоретических результатов, полученных в работе, данным эксперимента;
- проведением расчетов в рамках различных теоретических методик;
- апробацией основных научных результатов на научно-технических конференциях, симпозиумах, школах и семинарах различного уровня;
- опубликованием статей в научных реферируемых журналах.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях:

1. Международная конференция НАНСИС 2007. 21 – 23 ноября 2007г. Киев, Украина.
2. 10-я всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике. 1 – 5 декабря 2008 г., СПб.
3. 2-я научно-техническая конференция «Методы создания, исследования микро-, наносистем и экономические аспекты микро-, наноэлектроники». 26 – 29 мая 2009 г., Пенза.
4. 11-я всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике. 30.11 – 04.12.2009 г., СПб.
5. 62-я научно-техническая конференция, посвященная Дню радио. Апрель 2007г., СПб.

Публикации. Основные теоретические и практические результаты диссертации опубликованы в 7 статьях и докладах, из них по теме диссертации 7, среди которых 2 публикации в ведущих рецензируемых изданиях, рекомендованных в действующем перечне ВАК. Доклады доложены на 5 международных, всероссийских и межвузовских научно-практических конференциях, перечисленных в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав с выводами, заключения. Она изложена на 105 страницах машинописного текста, включает 24 рисунков, 10 таблиц, 1 приложения и содержит список литературы из 155 наименований, среди которых 74 отечественных и 81 иностранных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность и определена цель исследования, дана оценка научной и практической значимости результатов работы, сформулированы положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена обзору моделей адсорбции на полупроводниковых подложках (п. 1.1), описыванию эффектов, вызванных адсорбцией (п. 1.2) [1], состоянию экспериментальных исследований поверхностных свойств оксидных полупроводников (п. 1.3) [2-5]. Глава оканчивается постановкой цели диссертационной работы (п. 1.4).

Во **второй главе** диссертации определяется наведенное адсорбцией изменение концентрации носителей в приповерхностной области подложки и устанавливается связь между изменениями поверхностной проводимости ΔG и работы выхода $\Delta\phi$. Природа этой связи состоит в том, что оба эффекта определяются электронными переходами между адатомами и подложкой (переход заряда).

В п. 2.1 рассматривается влияние адсорбции на поверхностную проводимость. Избыточная концентрация электронов и дырок в слое пространственного заряда вычисляется по формулам $\Delta N = \int_0^{\infty} [n(x) - n] dx$ и $\Delta P = \int_0^{\infty} [p(x) - p] dx$, где n и p – концентрации носителей в глубине полупроводника, $n(x) = ne^{\psi(x)}$, $p(x) = pe^{-\psi(x)}$, $\psi = e\phi/k_B T$ (k_B – постоянная Больцмана). Выражения для $n(x)$ и $p(x)$ записаны для $\phi > 0$; если $\phi < 0$, то нужно заменить ψ на $-\psi$.

Изменение поверхностной проводимости ΔG , вызванное избыточной концентрации носителей, определяется как $\Delta G = e\mu_n \Delta N + e\mu_p \Delta P$, где μ_n (μ_p) – подвижность электронов (дырок) [6].

Рассмотрим адсорбцию отрицательно заряженных адатомов (акцепторов) на дырочном полупроводнике, пренебрегая неосновными носителями. В этом случае зоны загибаются вверх, концентрация дырок в слое пространственного заряда $p(x)$ превышает

их концентрацию p в объеме, так что $\Delta G_p = e\mu_p p \int_0^{\infty} [e^{\psi} - 1] dx$. Воспользовавшись

граничными условиями $\psi_s = \psi(0)$, $\psi(x \rightarrow \infty) = 0$, $(d\psi/dx)_{x \rightarrow \infty} = 0$, получим для безразмерной потенциальной энергии (потенциала) ψ уравнение вида

$d\psi/dx = -L_p^{-1} \sqrt{e^{\psi} - \psi - 1}$, где $L_p = \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon k_B T / 2e^2 p}$, ε_0 – диэлектрическая постоянная, ε –

диэлектрическая проницаемость полупроводника. После ряда преобразований получим

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

Свяжем теперь поверхностный потенциал ψ_s с величиной плотности поверхностного заряда $|\sigma_s|$: $|\sigma_s| = (\varepsilon_0 \varepsilon k_B T / e L_p) \sqrt{e^{\psi_s} - \psi_s - 1}$, откуда $\Delta G_p = \mu_p |\sigma_s|$. Воспользовавшись теорией адсорбции [7], можно показать, что $\sigma_s = e Z_a \Theta N_{ML}$, где N_{ML} – концентрация адатомов в монослое ($\Theta = 1$). Тогда $\Delta G_p = e \mu_p N_{ML} \Theta |Z_a|$.

Таким образом, в случае адсорбции положительно заряженных адатомов (доноров) получим следующие результаты. Для адсорбции на дырочном полупроводнике

$$\Delta G_p = -e \mu_p N_{ML} \Theta |Z_a|; \quad (1)$$

для адсорбции на электронном полупроводнике

$$\Delta G_n = e \mu_n N_{ML} \Theta |Z_a|. \quad (2)$$

Физический смысл выражений (1) и (2) предельно ясен. Отрицательные адатомы (акцепторы), отбирая электроны у подложки и увеличивая тем самым концентрацию дырок, повышают поверхностную проводимость р-подложки и понижают поверхностную проводимость n-подложки. Наоборот, положительно заряженные адатомы (доноры), отдавая электроны в подложку, понижают поверхностную проводимость р-подложки и увеличивают поверхностную проводимость n-подложки.

Таким образом, для оксидных полупроводников, всегда обладающих n-типом проводимости, адсорбция водорода повышает поверхностную проводимость, а адсорбция кислорода – понижает.

П. 2.2 посвящен установлению связи между $\Delta G(\Theta)$ и $\Delta \phi(\Theta)$. Из соотношения теории адсорбции $\Delta \phi(\Theta) = -\Phi \Theta Z_a(\Theta)$ [6], где $\Phi = 4\pi e^2 N_{ML} l$, следует, что безразмерная плотность поверхностного заряда $\Theta |Z_a|$ связана с изменением работы выхода системы $\Delta \phi$ соотношением $\Theta Z_a = -\Delta \phi / \Phi$. В результате получаем следующую связь между зависимостями $\Delta G(\Theta)$ и $\Delta \phi(\Theta)$:

$$\Delta G_{p(n)} = \pm (\varepsilon_0 \mu_{p(n)} / e l) \Delta \phi(\Theta). \quad (3)$$

Представляет интерес исследовать отношения вида

$$|\Delta G_{p(n)} / \Delta \phi(\Theta)| = \varepsilon_0 \mu_{p(n)} / e l \equiv \eta_{p(n)}. \quad (4)$$

Как следует из выражения (4), *отношение η не зависит явно от степени покрытия Θ* , хотя, разумеется, от Θ могут зависеть как подвижность носителей μ , так и длина адсорбционной связи l . В диссертации обсуждаются различные механизмы такой зависимости.

Для оценки зависимости отношения η от степени покрытия были использованы результаты экспериментальных исследований адсорбция газов (Н и O₂) на оксидных полупроводниковых монокристаллах TiO₂ и ZnO в условиях сверхвысокого вакуума, где одновременно измерялись работа выхода и поверхностная проводимость [2], что позволило вычислить $\eta(\Theta) \equiv \eta_n(\Theta)$. При этом рассчитывалось относительное отклонение $\delta(\Theta) = [\eta(\Theta) - \bar{\eta}] / \bar{\eta}$, где $\bar{\eta}$ – среднее значение $\eta(\Theta)$ в области субмонослойных покрытий $0 \leq \Theta \leq 1$. Расчеты, результаты которых представлены на рис.1, показывают, что максимальная относительная ошибка не превосходит 7%. Таким образом, предположение о постоянстве ($\eta(\Theta) \approx \bar{\eta}$) можно считать оправданным.

Таким образом, с помощью отношения η , известного для какого-то одного конкретного покрытия Θ^ , можно по вычисленным или измеренным значениям изменения работы $\Delta \phi(\Theta)$ предсказать изменение поверхностной проводимости $\Delta G(\Theta)$ во всем субмонослойном диапазоне покрытий.*

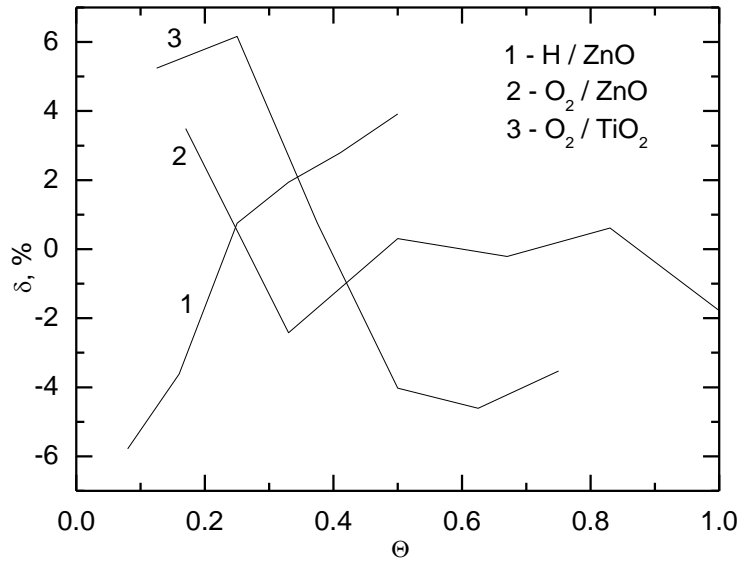


Рис.1. Зависимость относительной ошибки δ от степени покрытия Θ для системы: 1 – H/ZnO, 2 – O₂/ZnO, 3 – O₂/TiO₂.

В п. 2.3 рассматривается роль неосновных носителей. В общем случае уравнение для определения безразмерного потенциала ψ имеет вид

$$d\psi/dx = \pm L_i^{-1} [\gamma(e^\psi - 1) + \gamma^{-1}(e^{-\psi} - 1) + \psi(\gamma^{-1} - \gamma)]^{1/2}, \text{ где } \gamma = n/n_i = n_i/p, L_i = \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon k_B T / 2e^2 n_i}$$

(n_i - концентрация собственных носителей). В результате анализа было показано, что *учет неосновных носителей понижает значение общего изменения поверхностной проводимости $\Delta\tilde{G}_p$ и $\Delta\tilde{G}_n$ по сравнению с ΔG_p и ΔG_n (тильдой обозначены изменения поверхностной проводимости при учете неосновных носителей)*. Так, например, для случая $\psi_s \ll 1$ были получены следующие результаты. При адсорбции отрицательно заряженных адатомов (акцепторов) на дырочном полупроводнике $\Delta\tilde{G}_p \approx \sqrt{2}e\mu_p p L_p \psi_s \{1 - (n/p)[1 + (\mu_n/\mu_p)]\}$, тогда как в случае их адсорбции на электронном полупроводнике $\Delta\tilde{G}_n \approx -\sqrt{2}e\mu_n n L_n \psi_s \{1 - (p/n)[1 + (\mu_p/\mu_n)]\}$. При адсорбции положительно заряженных адатомов на дырочном полупроводнике получаем выражение $\Delta\tilde{G}_p \approx -\sqrt{2}e\mu_p p L_p \psi_s \{1 - (n/p)[1 + (\mu_n/\mu_p)]\}$, в то время как при их адсорбции на электронном полупроводнике $\Delta\tilde{G}_n \approx \sqrt{2}e\mu_n n L_n \psi_s \{1 - (p/n)[1 + (\mu_p/\mu_n)]\}$.

В п. 2.4 на примере кремния рассмотрено влияние поверхностного потенциала на поверхностную проводимость.

В **третьей главе** диссертации приведены расчеты изменения работы выхода $\Delta\phi(\Theta)$ и поверхностной проводимости $\Delta G(\Theta)$ для конкретных адсорбционных систем. В п. 3.1 в рамках модели Андерсона-Ньюнса рассмотрена адсорбция атомарного водорода на поверхности ZnO (10 $\bar{1}$ 0). Показано, что в процессе адсорбции электрон с 1s орбитали атома H переходит на подложку, в результате чего адатом приобретает заряд $\tilde{Z} = 1 - \tilde{n}_a$ (\tilde{n}_a - число заполнения 1s орбитали при конечных степенях покрытия). Полагая, что на поверхностную ячейку с размерами $a_0 = 3.25$ и $c_0 = 5.207$ Å приходится один атом H, получим $N_{ML} = 0.059$ Å⁻². Использование соотношения $(d\Delta\phi/d\Theta)_{\Theta \rightarrow 0} = -\Phi Z_0$ ($Z_0 \equiv Z(0)$ есть заряд изолированного адатома) и экспериментальных данных позволило определить параметры модели. При конечных степенях покрытия предполагалось, что основным

каналом взаимодействия адатомов является диполь-дипольное отталкивание, а влияние обмена (косвенного и прямого) игнорировалось.

На рис.2 представлены результаты расчета зависимости $\Delta\phi(\Theta)$ в сопоставлении с данными эксперимента. Согласие следует признать хорошим. На рис. 3 представлена зависимость величины заряда адатомов водорода (кривая 1) в функции от степени покрытия. Уменьшение $|Z_a|$ с ростом Θ объясняется процессами деполяризации.

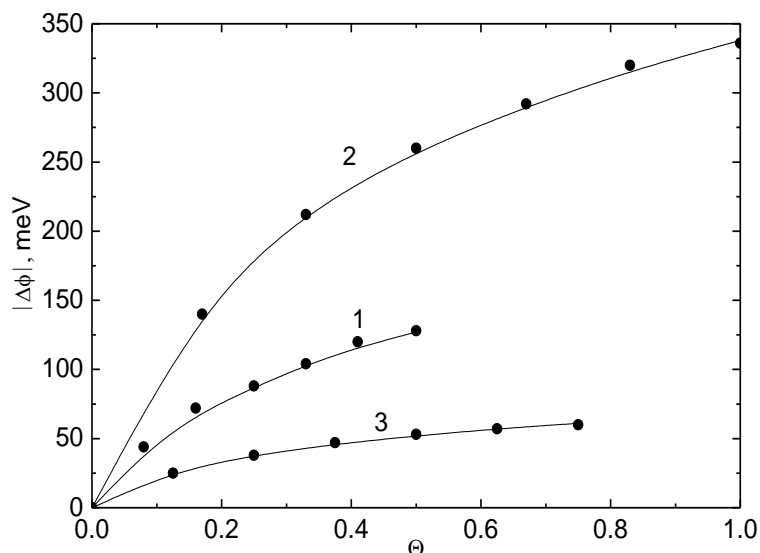


Рис.2. Изменения работы выхода системы: 1 – H/ZnO, 2 – O₂/ZnO, 3 – O₂/TiO₂. Точки – эксперимент, сплошная линия расчет.

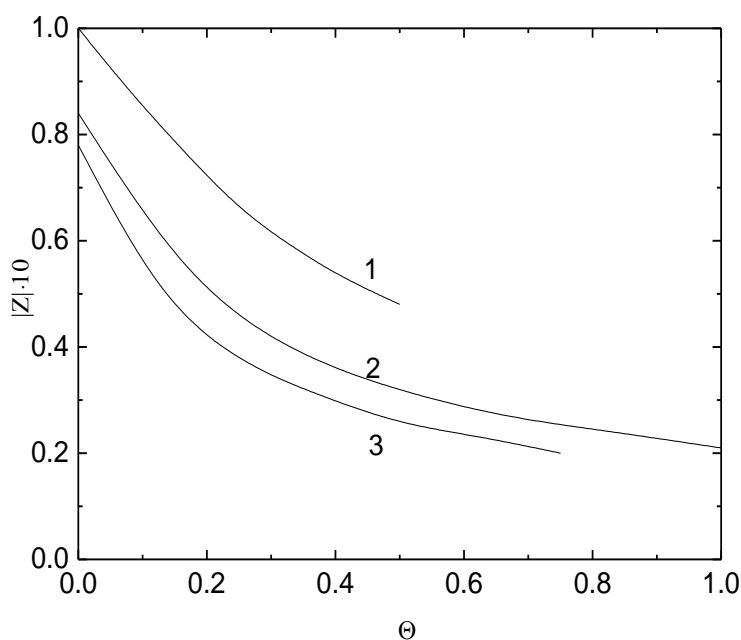


Рис.3. Заряда адатомов: 1 – H/ZnO, 2 – O₂/ZnO, 3 – O₂/TiO₂.

Теперь перейдем к расчету изменения поверхностной проводимости ΔG в системе H/ZnO(10 $\bar{1}$ 0). Учтем, что оксидные полупроводники являются полупроводниками n -типа, так как $\Delta\phi < 0$ и $\Delta G_n > 0$: отдавая электрон подложке, водород понижает работу выхода системы и увеличивает электронную проводимость. Из эксперимента найдем $\bar{\eta}_n = 273 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{эВ}^{-1}$. Результаты расчета $\Delta G(\Theta) = \bar{\eta}_n |\Delta\phi(\Theta)|$ представлены на рис.4. Согласие результатов расчетов с данными эксперимента следует признать хорошим.

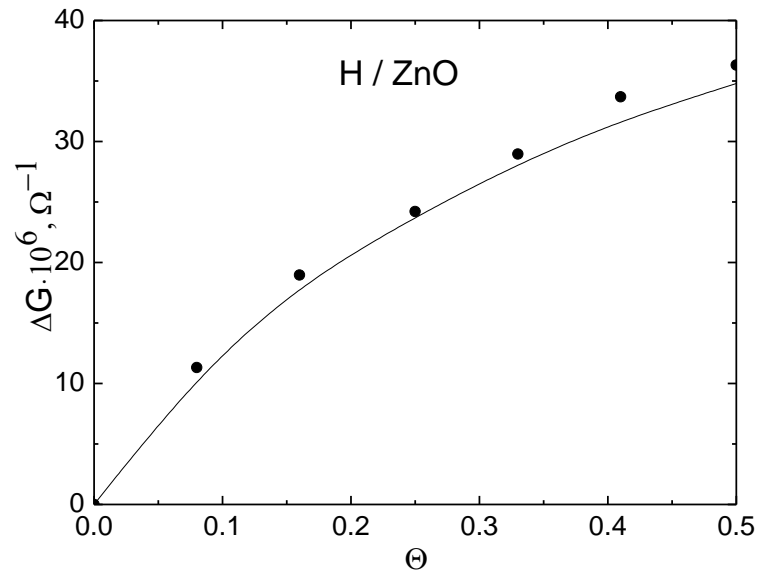


Рис.4. Зависимость изменения поверхностной проводимости в адсорбционной системе H/ZnO.

В п. 3.2 рассматривается адсорбция молекул кислорода на $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ и $\text{TiO}_2(110)$. В данном случае электроны с подложки переходят на антисвязывающую орбиталь π_{2p}^* молекул кислорода. При этом заряд адсорбированной молекулы $Z_a = -n_a$, где n_a – число электронов, перешедших с подложки на π_{2p}^* . Результаты расчетов в сопоставлении с данными экспериментов представлены на рис. 5 и 6. Значения $\bar{\eta}_n$ равны $12.5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{эВ}^{-1}$ и $5.8 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{эВ}^{-1}$ для $\text{O}_2/\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ и $\text{O}_2/\text{TiO}_2(110)$ соответственно.

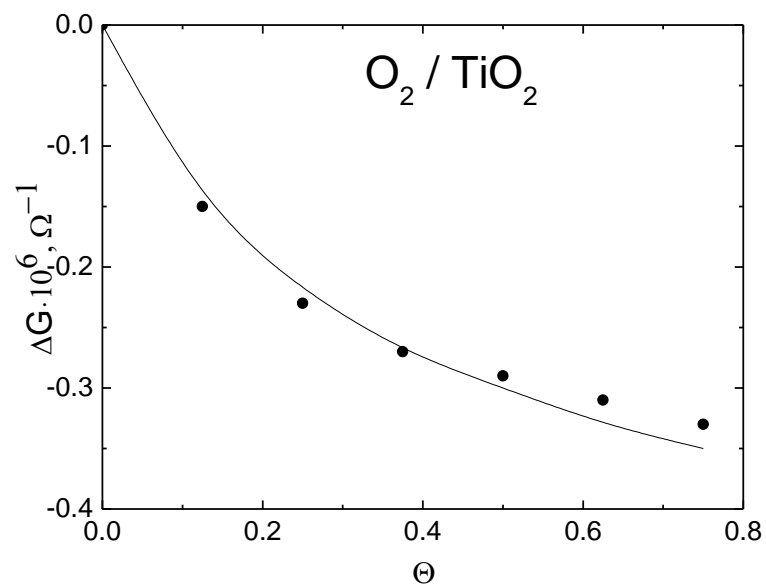


Рис.5. Зависимость изменения поверхностной проводимости O_2/TiO_2 .

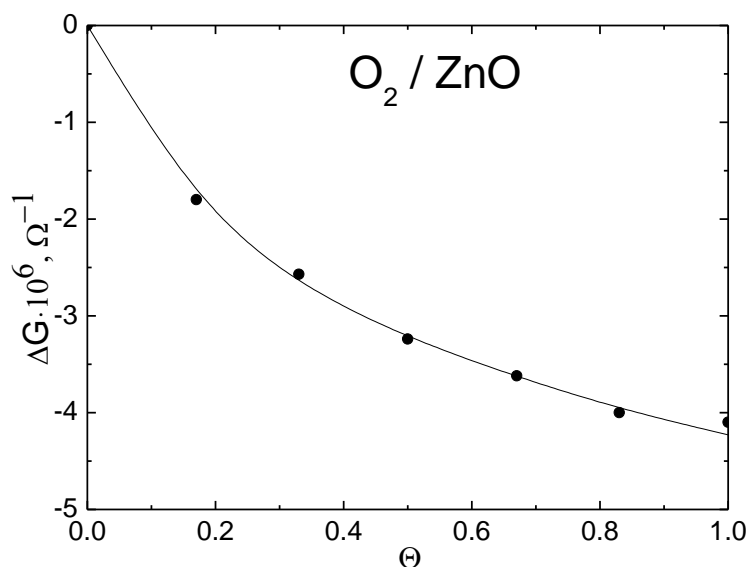


Рис.6. Зависимость изменения поверхностной проводимости O_2/ZnO .

Таким образом, во всех рассмотренных случаях *согласие результатов расчета с экспериментальными данными вполне удовлетворительно.*

В п. 3.3 приведены оценки зависимости поверхностной подвижности электронов от степени покрытия и температуры. Исходя из определения параметра η (см. (4)), можно записать: $\mu_n(\Theta) = (el/\varepsilon_0)\eta_n(\Theta)$. Беря значения $\eta_n(\Theta)$ из эксперимента [2], можно построить соответствующие зависимости. Результаты такого анализа представлены на рис. 7, откуда следует, что для адсорбционных систем O_2/ZnO и O_2/TiO_2 *поверхностная подвижность остается постоянной или слабо убывает с ростом степени покрытия Θ , тогда как для системы H/ZnO наблюдается слабый ее рост.*

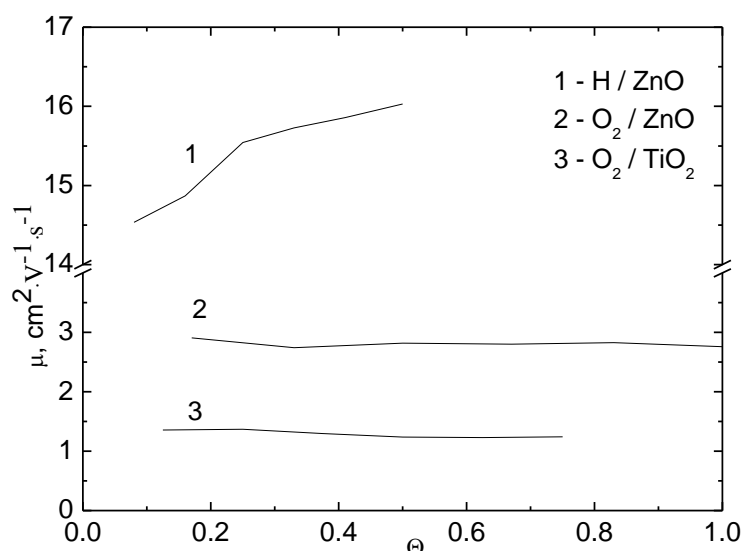


Рис.7. Концентрационная зависимость поверхностной подвижности.

Относительная слабость влияния адатомов на поверхностную подвижность электронов связана, по-видимому, с тем обстоятельством, что основным «дефектом», вызывающим рассеяние, является сама поверхность субстрата, а влияние адатомов проявляется как слабое возмущение. С качественной точки зрения уменьшение электронной подвижности $\mu_n(\Theta, T)$ с ростом концентрации адатомов и ее увеличение с

температурой, наблюдаемые для адсорбции молекул кислорода, согласуются с механизмом рассеяния на заряженных примесях.

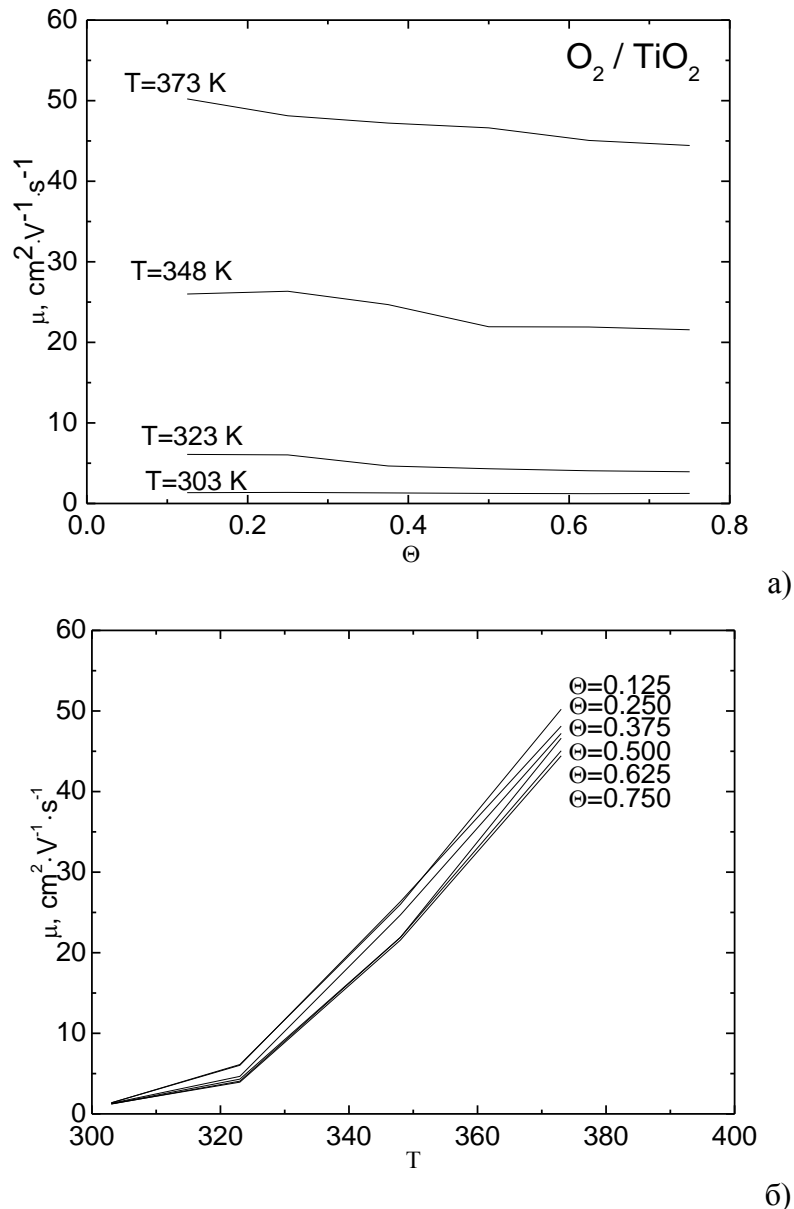


Рис.8. Температурная зависимость поверхностной подвижности в O_2/TiO_2 .

Необходимо подчеркнуть следующее обстоятельство: значения подвижности электронов в системе O_2/TiO_2 при $T > 323 \text{ K}$ представляются завышенными. Не исключено, что при таких температурах в приповерхностной области сильно возрастает дефицит диоксида титана по кислороду (нестехиометрия) и возникают каналы металлической проводимости. На этот вывод наводит то обстоятельство, что с увеличением концентрации адсорбированного кислорода, компенсирующего дефицит (по кислороду), подвижность понижается (рис.8). Отметим также, что графики, представленные на рис. 8.б, строились лишь по четырем точкам, что явно недостаточно для серьезного анализа. Поэтому ниже мы сосредоточимся исключительно на концентрационной зависимости поверхностной подвижности.

В четвертой главе диссертации рассматриваются две модели поверхностной подвижности электронов, чему предшествует обзор основных механизмов рассеяния в металлах и полупроводниках [6], приведенный в п. 4.1.

Так как адсорбированные частицы являются не только донорами или акцепторами по отношению к подложке, но и представляют собой дополнительные центры рассеяния

носителей, отношение η должно определенным образом зависеть от Θ , что, хоть и слабо, но наблюдается при анализе экспериментальных данных (рис. 7).

Для объяснения концентрационных зависимостей поверхностной подвижности в п. 4.2 используется чрезвычайно простая и физически прозрачная модель Шриффера [8]. В этой модели рассматривается влияние поверхностного поля, наводимого адатомами, на подвижность носителей тока, которую мы здесь обозначим через μ_a . Как показал Шриффер, отношение μ_a к подвижности носителей в подложке при отсутствии адатомов μ_s , определяется выражением

$$\zeta_a(\alpha) \equiv \mu_a / \mu_s = 1 - \exp(\alpha^2)[1 - \operatorname{erf}(\alpha)], \quad (5)$$

$\alpha = (2mk_B T)^{1/2} / e |E_s| \tau_s$. Здесь m – эффективная масса носителя, τ_s – время релаксации носителей в подложке (в отсутствие адатомов), E_s – величина электростатического поля на поверхности. Выражение (5) 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.

Воспользовавшись тем, что плотность поверхностного заряда адатомов $\sigma_s = \varepsilon_0 \varepsilon E_s$, после ряда преобразований получим

$$\alpha = (\varepsilon_0 \varepsilon m / 2n)^{1/2} / e \tau_s R, \quad R = \sqrt{e^{\psi_s} - \psi_s - 1}. \quad (6)$$

Далее в п. 4.2 анализируются различные частные случаи ($\psi_s \gg 1$, $\psi_s \ll 1$, $\alpha \gg 1$, $\alpha \ll 1$ и всевозможные их комбинации).

В п. 4.3 устанавливается связь поверхностной подвижности с изменением работы выхода, наведенным адсорбцией. Выражение (6) можно переписать в виде:

$$\alpha = \varepsilon l (2mk_B T)^{1/2} / |\Delta\phi| \tau_s, \quad (7)$$

Зная экспериментальную зависимость $\Delta\phi(\Theta)$, можно вычислить зависимость от степени покрытия Θ отношения ζ_a .

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

$$\zeta_a(\Theta) \approx \frac{2\varepsilon l}{\tau_{sub}} \sqrt{2mk_B T / \pi} \frac{1}{|\Delta\phi(\Theta)|}, \quad (8)$$

тогда как при $\alpha \gg 1$

$$\zeta_a(\Theta) \approx 1 - \frac{\tau_{sub} |\Delta\phi(\Theta)|}{\varepsilon l \sqrt{2mk_B T}}. \quad (9)$$

Так как функция $|\Delta\phi(\Theta)|$ с увеличением Θ монотонно возрастает, отношение ζ_a (а с ним и подвижность $\mu_a(\Theta)$), наоборот, монотонно убывает с ростом степени покрытия. Таким образом, *стандартная модель Шриффера с качественной точки зрения правильно описывает концентрационные зависимости поверхностной подвижности при адсорбции молекул кислорода на оксидах цинка и титана, но не может описать адсорбционную систему H/ZnO (см. рис.7)*. Отметим, что в тех случаях, когда функция $|\Delta\phi(\Theta)|$ является немонотонной, т.е. обладает экстремумом (как, например, в системах Cs/TiO₂(110) и V/TiO₂(110), где наблюдается минимум работы выхода), зависимость поверхностной подвижности $\mu_a(\Theta)$ будет иметь максимум.

При одновременном действии нескольких механизмов рассеяния результирующее время релаксации τ определяется правилом сложения обратных времен релаксации $\tau^{-1} = \sum_j \tau_j^{-1}$, где индекс j нумерует независимые механизмы рассеяния. Допустимо априорно предположить, что в случае адсорбционной системы рассеяние можно представить как два различных процесса: рассеяние на чистой (не заполненной

адатомами) поверхности подложки, которому соответствует время релаксации τ_s , плюс рассеяние на заряженных адатомах, характеризующееся временем релаксации τ_a .

Несколько усложним задачу, учтя, что при рассмотрении проблемы адсорбции правило сложения обратных времен релаксации следует видоизменить. С учетом того обстоятельства, что доля поверхности, покрытой адатомами, равна Θ , а доля чистой поверхности – $(1 - \Theta)$, получим

$$\frac{1}{\tau} = (1 - \Theta) \frac{1}{\tau_s} + \Theta \frac{1}{\tau_{ML}}, \quad (10)$$

где $\tau_{ML} \equiv \tau_a$ ($\Theta = 1$). Тогда можно модифицировать модель Шриффера, положив

$$\zeta \equiv \frac{\mu}{\mu_s} = \frac{\zeta_{ML}}{\Theta + (1 - \Theta)\zeta_{ML}}, \quad (11)$$

где $\zeta_{ML} \equiv \mu_{ML} / \mu_s$ ($\mu_{ML} \equiv \mu_a$ ($\Theta = 1$)). Отсюда

$$\frac{1}{\zeta^2} \frac{\partial \zeta}{\partial \Theta} = \frac{\zeta_{ML} - 1}{\zeta_{ML}}. \quad (12)$$

Так как в рамках модели Шриффера $\zeta_{ML} < 1$, то результирующая подвижность всегда убывает с ростом степени покрытия. Таким образом, и в этом случае концентрационная зависимость поверхностной подвижности при адсорбции молекул кислорода на оксидах цинка и титана может быть объяснена в рамках модифицированной модели Шриффера. Отметим еще одно обстоятельство. Так как в соответствии с экспериментом концентрационная зависимость подвижности весьма слаба, т.е. $|\partial \zeta / \partial \Theta| \ll 1$, то из (12) следует, что $\zeta_{ML} \sim 1$.

В п. 4.4. представлен эмпирический подход к проблеме – «объемная» модель. Предполагается, что для рассеяния на слое адатомов может быть использована стандартная теория рассеяния носителей на примесях в объеме твердого тела, согласно которой обратное время релаксации равно

$$\frac{1}{\tau_a(E)} = \frac{\pi N_t Z^2 e^4}{\varepsilon^2 E^{3/2} \sqrt{2m}} \ln \left(\frac{8mEr_0^2}{\hbar^2} \right), \quad (13)$$

где E – энергия носителя, N_t – объемная концентрация примесей, r_0 – длина затухания экранированного кулоновского потенциала. Концентрация примеси N_t , входящая в (13), относится к объему и измеряется см^{-3} . Обращаясь к адатомам, мы должны перейти к их поверхностной концентрации N_a , измеряемой в см^{-2} . Представим себе, что имеем дело со слоем адатомов с поверхностной концентрацией N_{ML} , имеющим толщину двойного электрического слоя 2λ , в котором адатомы имеют заряд $Z = Z_a$. Тогда можно положить $N_t = N_{ML} / 2\lambda$. Считаем также, что $r_0 = L_D$, $E = k_B T$. Необходимо помнить при этом, что все величины, входящие в выражение (13), относятся к приповерхностной области.

Вновь вводим время релаксации при рассеянии на чистой (без адатомов) поверхности τ_s . Будем считать, что такое рассеяние можно описать как рассеяние на нейтральных атомах, используя формулу Реджинсо:

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{20\varepsilon\hbar^3 N_t}{m^2 e^2}. \quad (14)$$

Для проведения оценок мы можем положить $N_t = N_s / d_{\perp}$, где N_s – поверхностная концентрация атомов подложки, d_{\perp} – межплоскостное расстояние в подложке. Заметим, что при адсорбции атор-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 $\beta < 1$.

В соответствии с выражениями (11) для результирующей относительной поверхностной подвижности $\tilde{\zeta} = \mu/\mu_s$ имеем

$$\tilde{\zeta} = \frac{\tilde{\zeta}_{ML}}{\Theta + (1 - \Theta)\tilde{\zeta}_{ML}}, \quad (15)$$

где $\tilde{\zeta}_{ML} = \mu_{ML}/\mu_s$. Здесь тильды введены, чтобы данные отношения от аналогичных отношений модели Шриффера. Такую модель мы и называем «объемной» моделью.

Согласно (13) и (14) имеем:

$$\mu_{ML} = (2\sqrt{2}/\pi) \frac{(k_B T)^{3/2}}{Z_{ML}^2} \frac{\lambda \varepsilon^2}{e^3 N_{ML} \sqrt{m}} \left[\ln \left(\frac{8mk_B T L_D^2}{\hbar^2} \right) \right]^{-1}, \quad (16)$$

$$\mu_s = \frac{me^3 d_{\perp}}{20\varepsilon \hbar^3 N_s}. \quad (17)$$

По аналогии с выражением (12), следует, что

$$\frac{1}{\tilde{\zeta}^2} \frac{\partial \tilde{\zeta}}{\partial \Theta} = \frac{\tilde{\zeta}_{ML} - 1}{\tilde{\zeta}_{ML}}. \quad (18)$$

Отсюда следует, что при $\tilde{\zeta}_{ML} > 1$ функция $\tilde{\zeta}$ растет с увеличением степени покрытия Θ , тогда как при $\tilde{\zeta}_{ML} < 1$ – убывает. Здесь вновь должно выполняться условие $\tilde{\zeta}_{ML} \sim 1$, так как $|\partial \tilde{\zeta} / \partial \Theta| \ll 1$. Таким образом, как в случае адсорбции водорода, так и в случае адсорбции кислорода $\tilde{\zeta}_{ML} \sim 1$ и различие отношения $\tilde{\zeta}_{ML}$ для двух этих случаев мало. Нужно, таким образом, сравнивать величины $(\lambda/Z_{ML}^2 N_{ML}) \cdot C$, где $C = \ln^{-1}(8mk_B T L_D^2 / \hbar^2)$. Величины множителя, стоящего перед C , оценить легко (см. расчеты для адсорбции водорода и кислорода на оксиде цинка в гл. 3).

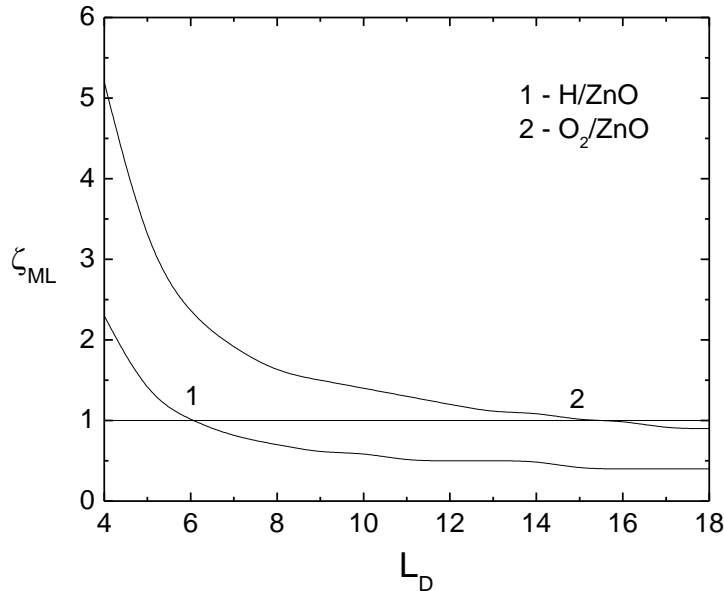


Рис.9. Зависимость $\tilde{\zeta}_{ML}$ от длины экранирования L_D для случаев адсорбции атомов водорода и молекул кислорода на оксиде цинка.

На рис.9 представлены зависимости $\tilde{\zeta}_{ML}$ от длины экранирования L_D для случаев адсорбции атомов водорода и молекул кислорода на оксиде цинка. В качестве параметров брались: 1) при адсорбции H на ZnO – $Z_{ML} = 0.032$, $m = 0.27m_0$, $\lambda/\beta d_{\perp} \sim 0.5$; 2) при

адсорбции O_2 на ZnO – $Z_{ML} = 0.021$, $m = 0.27m_0$, $\lambda/\beta d_{\perp} \sim 0.5$. Из рис. 9 следует, что при адсорбции H отношение $\tilde{\zeta}_{ML}$ становится больше 1 при $L_D < 6 \text{ \AA}$, а при адсорбции O_2 отношение $\tilde{\zeta}_{ML}$ принимает значения меньше 1 при $L_D > 15 \text{ \AA}$. Различие параметра L_D объясняется следующими обстоятельствами: при адсорбции водорода приповерхностная область обогащена электронами, тогда как при адсорбции кислорода наоборот обеднена ими. Следовательно, в первом случае в приповерхностной области длина Дебая L_D меньше, чем в объеме, тогда как во втором – больше.

Нужно, однако, отметить, что круг доступных для анализа экспериментальных данных весьма ограничен. Например, при объемной концентрации электронов в оксиде цинка $4.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и адсорбции атомов водорода глубина обогащенного слоя будет составлять от 3.7 до 5.9 \AA , что меньше расчетных 6 \AA . При адсорбции же молекул кислорода глубина обедненного слоя составляет от 15.1 до 22.1 \AA , что больше тех же расчетных 15 \AA представленных на рисунке 9. Согласно сказанному в первом случае (адсорбция водорода) наблюдается рост поверхностной подвижности, а во втором (адсорбция кислорода) ее уменьшение с ростом степени покрытия адатомов.

Приложение содержит оценку заряда адсорбированных на оксиде цинка ионов водорода по методу связывающих орбиталей (МСО) Харрисона [9,10], хорошо зарекомендовавшему себя при исследовании различных свойств полупроводников. Такая оценка делается для проверки заряда изолированного атома водорода $Z_0 = 0.10$, полученного в рамках модели Андерсона-Ньюнса.

Рассмотрим адсорбционную связь в виде двухатомной поверхностной молекулы, состоящей из атома A (адатом), связанного с атомом B , принадлежащим к подложке. Заполненные наивысшие состояния этих атомов имеют энергии $\varepsilon_{s,p}^{a,b}$ соответственно, где нижние индексы относятся к энергиям s - и p - орбиталей атомов A и B , равным относительно вакуума соответственно -13.6 (энергия ионизации водорода) и -14.13 эВ (таблицы Хермана-Скиллманна).

В соответствии с МСО, введем матричный элемент $V_3 = (\varepsilon_s^a - \varepsilon_p^b)/2$, называемый полярной энергией, так именно этот матричный элемент определяет полярность (ионность) σ -связи атомов A и B . Далее введем матричный элемент взаимодействия V_2 участвующих в σ -связи орбиталей, называемый ковалентной энергией. Исходя из общих соображений, Харрисон показал, что матричный элемент σ -взаимодействия s - и p - состояний имеет вид $V_2 = V_{sp\sigma} = 1.42(\hbar^2 / m_0 d^2)$, где m_0 – масса свободного электрона, d – расстояние между атомами A и B , равное сумме атомных радиусов (0.53 и 0.74 \AA для H и O соответственно).

Теперь определим линейную комбинацию орбиталей $|h^a\rangle$ и $|h^b\rangle$, отвечающую минимальной энергии «двухатомной молекулы» А–В. Представим связывающую орбиталь $|b\rangle$ в виде $|b\rangle = u_a |h^a\rangle + u_b |h^b\rangle$, где весовые коэффициенты u_a и u_b удовлетворяют условию $u_a^2 + u_b^2 = 1$. Минимизируя энергию связи двухатомной молекулы, получим $u_{a,b} = [(1 \pm \alpha_p)/2]^{1/2}$, где $\alpha_p = |V_3| / (V_2^2 + V_3^2)^{1/2}$ – полярность связи.

Легко показать, что эффективный заряд адатома Z дается выражением $Z = \pm \alpha_p$, где верхний знак относится к адатому-донору (водороду), нижний – к акцептору (кислороду). Тогда в рамках МСО найдем среднее значение заряда $Z = 0.12$, где усреднение идет по результатам расчетов с использованием таблиц атомных термов Манна и Хермана-Скиллманна. Это значение заряда вполне удовлетворительно согласуется с полученным в модели Андерсона-Ньюнса значением $Z_0 = 0.10$. Таким образом, два совершенно различных метода расчета дают близкие значения зарядов.

В заключении приведен перечень основных результатов работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Установлена связь между наведенными адсорбцией изменениями работы выхода $\Delta\phi$ и поверхностной проводимости ΔG , позволяющая рассчитать зависимости $\Delta G(\Theta)$ по данным для $\Delta\phi(\Theta)$ и, наоборот, зависимости $\Delta\phi(\Theta)$ по данным для $\Delta G(\Theta)$.
2. Проведены расчеты зависимостей $\Delta\phi(\Theta)$ и $\Delta G(\Theta)$ для адсорбционных систем H/ZnO , O_2/ZnO и O_2/TiO_2 , результаты которых хорошо согласуются с экспериментом.
3. Для объяснения экспериментальных зависимостей поверхностной подвижности электронов от степени покрытия предложены две модели: (модифицированная модель Шриффера и «объемная» модель), объясняющие уменьшение поверхностной подвижности с ростом концентрации адмолекул кислорода.
4. Показано, что в рамках «объемной» модели можно описать концентрационное увеличение поверхностной подвижности в системе H/ZnO .
5. Расчет заряда изолированного адатома водорода в системе H/ZnO , проведенный методом связывающих орбиталей Харрисона, дал результат, близкий к полученному в модели Андерсона-Ньюнса.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Браун О.М., Медведев В.К. Взаимодействие между частицами, адсорбированными на поверхности металлов // УФН. 1989. Т. 157. Вып. 4. С. 631-666.
- [2]. Henrich V.E., Cox P.A. The Surface Science of Metal Oxides. Cambridge, University Press, 1994. – 464 p.
- [3]. Freund H.-J., Kuchlenbeck H., Staemmler V. Oxide surfaces // Rep. Prog. Phys. 1996. V. 59. N. 3. P. 283-347.
- [4]. Barsan N., Weimer U. Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO_2 sensors in the presence of humidity // J. Phys. Condens. Matter. 2003. V. 15. P. R813-R839.
- [5]. Izyumskaya N., Alivov Ya., Morkoc H. Oxides, oxides, and more oxides: high- κ oxides, ferroelectrics, ferromagnetics, and multiferroics // Critical Reviews in Solid State and Material Science/ 2009. V. 34. N. 3. P.89-179.
- [6]. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М., Наука, 1977. – 672 с.
- [7]. Большов Л.А., Напартович А.П., Наумовец А.Г., Федорус А.Г. Субмонослойные пленки на поверхности металлов // УФН. 1977. Т. 122. Вып. 1. С. 125-158.
- [8]. Schrieffer J.R. Effective carrier mobility in surface-space charge layers // Phys. Rev. 1955. V. 97. N. 3. P. 641-646. (Имеется перевод: Шриффер Дж. Эффективная подвижность носителей тока в поверхностных слоях пространственного заряда / Проблемы физики полупроводников. Под ред. В.Л. Бонч-Бруевича. М., ИЛ, 1957).
- [9]. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. М., Мир, 1983. Т.1. – 383 с.
- [10]. Harrison W.A. Theory of the two-center bond // Phys. Rev. B. 1983. N. 6. P. 3592-3604.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Публикации в изданиях, рекомендованных в ВАК России:

1. Аньчков, Д.Г. О влиянии адсорбции на поверхностную проводимость и работу выхода. / С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин // Письма в журнал технической физики – 2007 – Т. 33 – Вып. 18 – С. 47-53.
2. Аньчков, Д.Г. Адсорбция атомов водорода и молекул кислорода на оксидах цинка и титана: изменения работы выхода и поверхностной проводимости. / С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин // Письма в журнал технической физики – 2008 – Т. 34 – Вып. 18 – С. 54-60.

Другие статьи и материалы конференций:

3. Аньчков, Д.Г. Влияние адсорбции на поверхностную проводимость и работу выхода подложки. [Текст]/ С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин // Сборник трудов 62-й научно-технической конференции СПбНТОРЭС им. А.С. Попова, посвященной Дню радио. Апрель 2007г. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – С. 182-184.
4. Аньчков, Д.Г. Влияние адсорбированных газов на работу выхода и поверхностную проводимость полупроводниковых оксидов. [Текст]/ С.Ю. Давыдов, Трошин С.В. // Международная конференция НАНСИС 2007. 21 – 23 ноября 2007г. Киев, Украина.
5. Аньчков, Д.Г. Поверхностная подвижность носителей тока при адсорбции. [Текст]/ С.Ю. Давыдов //10-я всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике: Тезисы докладов 1 – 5 декабря 2008 г. – СПб.: Изд-во Политех. ун-та, 2008 – 120 с. – С. 42.
6. Аньчков, Д.Г. Влияние адсорбции молекул кислорода и атомов водорода на поверхностную подвижность носителей тока в полупроводниковых оксидах. [Текст] / С.Ю. Давыдов. // 2-я научно-техническая конференция «Методы создания, исследования микро-, наносистем и экономические аспекты микро-, наноэлектроники». Труды конференции. Пенза, 26 – 29 мая 2009 года. – С. 141-143.
7. Аньчков, Д.Г. Температурная зависимость поверхностной подвижности электронов в адсорбционной системе O_2/TiO_2 . [Текст] // 11-я всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике: Тезисы докладов 30 ноября – 4 декабря 2009 года. – СПб.: Изд-во Политех. ун-та, 2009. – 128 с.