

УДК 537.533

© Ю. И. Асалханов, В. Н. Абарыков

КОНТРОЛЬ ИЗМЕНЕНИЙ РАБОТЫ ВЫХОДА И ПРОЗРАЧНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО БАРЬЕРА МОНОКРИСТАЛЛОВ W(100) И GaAs(110) В ОБЛАСТИ ПОКРЫТИЙ СУБМОНОСЛОЙНОГО ДИАПАЗОНА

Продемонстрирована высокая чувствительность метода задерживающего потенциала Андерсона к изменению степени покрытия поверхностей твердых тел адсорбатом субмонослойного диапазона. На примере поэтапного удаления естественного окисла с поверхностей монокристаллов W(100) и GaAs(110) отмечены очевидное сходство и существенные различия в изменениях вольт-амперных характеристик тока медленных моноэнергетических электронов, проходящих из вакуума в металлы и полупроводники.

ВВЕДЕНИЕ

Если на поверхности твердого тела с работой выхода φ_c находится диэлектрическая пленка с работой выхода φ_i , то при условии $\varphi_i - \varphi_c > 4kT$ обогащенная электронами область простирается в пленку на расстояние λ_o , равное [1]

$$\lambda_o \cong \frac{\pi}{2} \left(\frac{2kT\epsilon\epsilon_0}{e^2 N_c} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{\psi_i - \chi}{2kT}\right), \quad (1)$$

где

$$N_c \cong 2 \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left[-\frac{(\psi_i - \chi)}{kT}\right] \quad (2)$$

— эффективная плотность состояний на границе раздела, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, ϵ — диэлектрическая проницаемость пленки, ϵ_0 — электрическая постоянная, χ — электронное сродство, e , m — заряд и масса электрона соответственно, h — постоянная Планка. Концентрация электронов в пленке с расстоянием x от границы раздела при этом меняется по закону

$$N(x) = N_c \left(\frac{\lambda_o}{\lambda_o + x} \right), \quad (3)$$

а потенциал слоя объемного заряда

$$V(x) = C \cdot \exp\left(-\frac{x}{\lambda_o}\right), \quad (4)$$

где C — постоянная, зависящая от соотношения

работ выхода пленки и подложки.

Изменение потенциала слоя объемного заряда, как и распределения концентрации электронов в его пределах, с расстоянием от границы раздела может, в частности, существенным образом влиять на процесс прохождения медленных электронов из вакуума в твердые тела. Изменение степени покрытия поверхностей твердых тел адсорбатом субмонослойного диапазона, приводящее к изменению напряженности поля двойного электрического приповерхностного слоя, должно, следовательно, приводить к изменению коэффициента прохождения медленных электронов в твердые тела.

Целью настоящей работы является демонстрация эффективности метода задерживающего потенциала Андерсона при регистрации изменений работы выхода и прозрачности потенциального барьера твердых тел в зависимости от степени покрытия их поверхностей адсорбатом субмонослойного диапазона.

ТЕОРИЯ

Свободные электроны твердого тела, энергетическое распределение которых задано функцией Ферми—Дирака, при прохождении потенциально-го барьера высотой $V = \varphi_e + V_c$ образуют ток, величина которого, согласно уравнению Ричардсона, равна [2]

$$I_c = I_s \cdot \exp(eV/kT), \quad (4)$$

где

$$I_s = AT^2 \cdot \exp(-e\varphi_e/kT). \quad (5)$$

Здесь φ_e — работа выхода эмиттера, T — абсо-

лютная температура, V_c — напряжение смещения между уровнями Ферми эмиттера и коллектора, $A = 120 \text{ А/см}^2\text{К}^2$, k — постоянная Больцмана.

Из уравнений (4) и (5) следует, что при постоянной температуре эмиттера зависимость тока коллектора от напряжения смещения V_c в полулгарифмическом масштабе должна иметь вид двух пересекающихся прямых, одна из которых параллельна оси энергий электронов. Положение точки пересечения на оси энергий электронов E_p определяет работу выхода коллектора ϕ_c относительно

эмиттера, а угловой коэффициент dI_c/dV_c — прозрачность поверхностного потенциального барьера коллектора $D(E, d)$, где E — энергия электронов, d — ширина барьера.

Изменение энергетической структуры приповерхностной области коллектора при протекании на его поверхности адсорбционно—десорбционных процессов приводит к изменению распределения электронной плотности в указанной области и должно регистрироваться как возрастание или уменьшение одного или обоих параметров ВАХ.

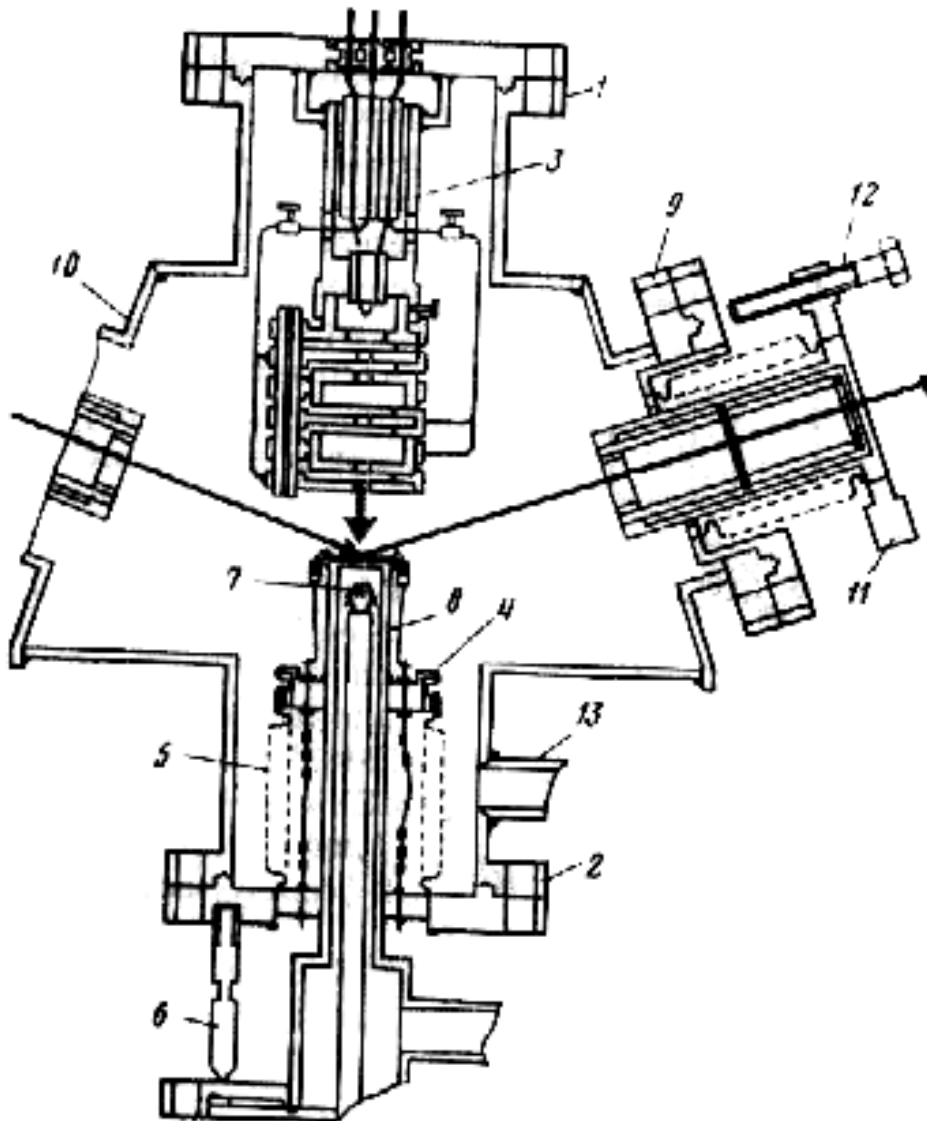


Рис. 1. Ячейка из 1Х19Н9Т для проведения параллельной регистрации изменений контактной разности потенциалов (к. р. п.) и эллипсометрических параметров (э. п.) твердых тел при изменении степени покрытия их поверхностей адсорбатом субмонослойного диапазона: 1, 2 — фланцы для электронной пушки 3 и держателя образца 4; 5 — сильфон; 6 — юстировочный винт; 7 — вольфрамовый катод для нагрева образца; 8 — керамический стержень для проводящих проводов к катоду; 9, 10 — фланцы; 11 — шайба; 12 — юстировочный винт; 13 — откачной патрубком

ЭКСПЕРИМЕНТ

Измерения проведены параллельным использованием методов эллипсометрии и задерживающего потенциала Андерсона в цельнометаллической вакуумной системе с регистрацией термодесорбционного масс-спектра с поверхности исследуемых образцов при предельном давлении остаточных газов не выше $(2-3) \cdot 10^{-7}$ Па [3]. На рис. 1 представлена измерительная ячейка системы. Электронная пушка для получения коллимированного пучка медленных ($E_p = 0-10$ эВ) моноэнергетических электронов и методика регистрации ВАХ описаны ранее [4, 5]. Оптически полированные образцы исследуемых материалов крепились в специальном держателе [6], позволяющем производить их перемещение, угловую юстировку и нагрев до заданной температуры в диапазоне от комнатной до 1800 К. Записи ВАХ проводились на двухкоординатном самописце ПДП-002 после установления их стационарных состояний при заданной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ. ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены последовательные изменения ВАХ при очистке поверхности монокристаллов W(100) от адсорбированного газа и естественного окисла. Стационарный вид ВАХ наблюдается через 15–20 минут после установления равновесного значения температуры образцов. ВАХ (5) при остывании образцов до комнатной температуры не претерпевает существенных изменений по крайней мере в течение 2 часов. Поведение ВАХ не имеет ничего общего с предсказаниями теории — отсутствует резкий излом в начале характеристики с последующим выходом тока на плато. Причина может заключаться в рассеянии электронов падающего пучка адсорбированным слоем. В пользу этого свидетельствует то, что при повторном нагреве образца от 300 до 420 К уменьшение $D(E, d)$ коэффициента прохождения электронов в образец (кривые 1 и 2) не наблюдается. Данное предположение подтверждается и масс-спектрометрическими наблюдениями. При повторных нагревах образцов заметно уменьшается выброс с их поверхности компоненты с массовым числом 18, предположительно воды, т.к. после общего прогрева системы наиболее значительно и необратимым образом уменьшается именно эта компонента.

Следующий характерный этап изменений ВАХ наблюдается в диапазоне температур прогрева образцов от 450 до 590 К (рис. 3). После выдержки образца при комнатной температуре в течение нескольких суток представленный на рис. 3 процесс изменений ВАХ полностью воспроизводится. При

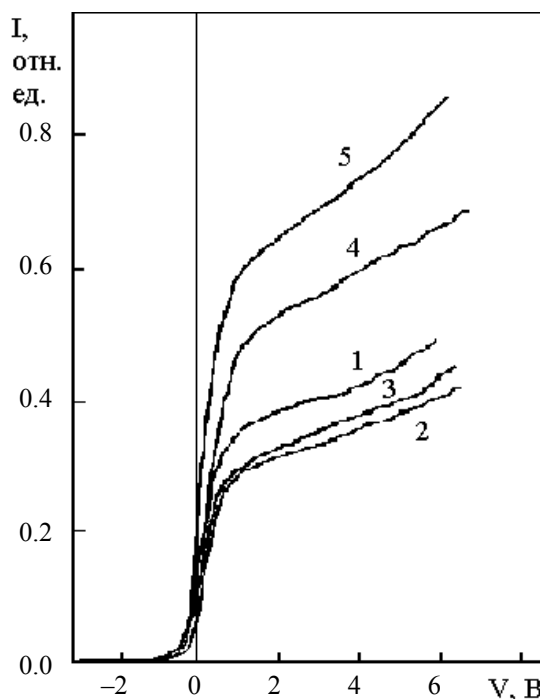


Рис. 2. ВАХ образцов W(100) при первоначальном прогреве до указанных температур: 1 — 300 К, 2 — 360, 3 — 370, 4 — 390, 5 — 420 К

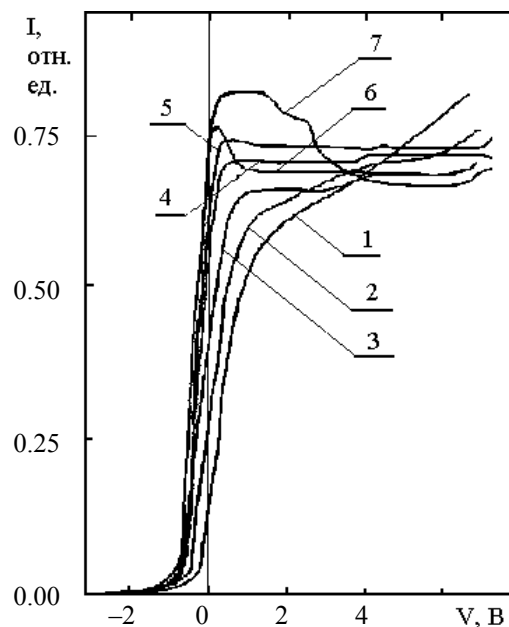


Рис. 3. Изменения ВАХ при прогреве образцов W(100) до указанных температур. Записи проведены при комнатной температуре. 1 — 300 К, 2 — 450, 3 — 470, 4 — 500, 5 — 520, 6 — 550, 7 — 590 К

этом комнатной температуре соответствуют кривые, занимающие промежуточное положение между (2) и (3). Столь различное поведение ВАХ по сравнению с первоначальным прогревом образцов (рис. 1) вызвано удалением адсорбата с большей теплотой адсорбции, нежели в первом случае. Согласно масс-спектрометрическим наблюдениям, адсорбат, удаляемый в данном температурном диапазоне, состоит преимущественно из молекул CO и CO_2 . Вид кривых после прогрева образцов до $T > 470$ К приближается к теоретически предсказанным (уравнения (1) и (2)). После прогрева образцов $W(100)$ до температур свыше 750 К появляется объясняемый квантовой механикой максимум в начале ВАХ, обусловленный брэгговским отражением электронов от поверхности. В целом адсорбат, удаляемый с поверхности в указанном температурном диапазоне, увеличивает работу выхода монокристаллов $W(100)$ на величину, близкую к 0.4 эВ.

Изменения ВАХ при дальнейшей очистке поверхности от окисла представлены на рис. 4. Работа выхода поверхности уменьшается еще на 0.5 эВ при прогревах до 1550 К, после чего вплоть до температур, близких к 1700 К, никаких существенных ее изменений не наблюдается. Работа выхода образцов $W(100)$ составляет при этом величину, близкую к 4.5 эВ, если работу выхода вольфрамовой нити катода пушки принять равной 4.5 эВ [7]. Прозрачность же барьера, если судить по величине максимального тока проходящих в образец электронов, в этом процессе непрерывно возрастает. Переход ВАХ от (6) к (8) и обратно происходит синхронно с температурой образцов. При их охлаждении от указанных температур до комнатной ВАХ принимают вид, близкий к (6), после чего в течение суток ВАХ переходит к (5), записываемой при $T \cong 300$ К. Малое количество газа вышеуказанного состава, десорбируемого с поверхности образцов при переходе от (5) к (8), указывает на изменение $D(E, d)$, слабо связанное с адсорбатом, а обусловленное, по-видимому, диффузией растворенного в металле газа к поверхности и уменьшением градиента плотности электронов в двойном приповерхностном слое с температурой.

На рис. 5 представлены последовательные изменения ВАХ монокристаллов GaAs (110), обусловленные удалением слоя естественного окисла с их поверхности. Состав удаляемого адсорбата при этом практически одинаков с металлами, за исключением температур "вспышек", приближающихся к 870 К, когда в масс-спектре появляется множество различных пиков после 58-й массы, обусловленных окислами мышьяка и галлия. Первоначальные изменения ВАХ с температурой прогрева аналогичны представленным на рис. 2 и 3 для металлов и также носят частично и полностью необратимый характер.

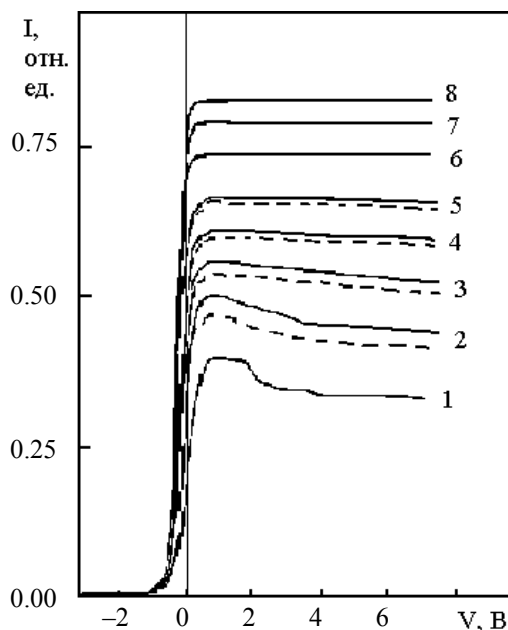


Рис. 4. Изменения ВАХ $W(100)$ в указанном диапазоне температур: 1 — 300 К, 2 — 1050, 3 — 1130, 4 — 1250, 5 — 1370, 6 — 1550, 7 — 1600, 8 — 1700 К. Кривые (6)–(9) меняются синхронно с температурой образцов. Сплошные линии — записи при указанных температурах, пунктирные — при комнатной

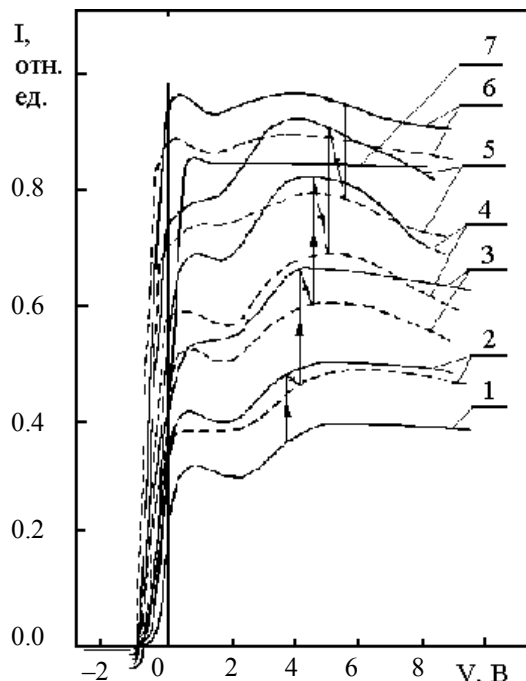


Рис. 5. Изменения ВАХ образцов монокристаллов GaAs (110) с температурой прогрева. Сплошные линии — ВАХ при указанных температурах, пунктирные — после охлаждения до комнатной температуры: 1 — 300 К, 2 — 330, 3 — 380, 4 — 440, 5 — 490, 6 — 620, 7 — 770 К

Сплошные кривые на рис. 4 — ВАХ при указанных температурах образцов, а парные с ними (пунктирные) ВАХ сняты после охлаждения до комнатной температуры.

Указанные изменения ВАХ металла монокристалла W(100) и полупроводника GaAs(110) при удалении с их поверхности естественного окисла наряду с общими закономерностями имеют существенные отличия. В обоих случаях теоретически предсказываемый вид ВАХ устанавливается лишь на определенной стадии очистки поверхности от адсорбата. Необратимые уменьшения работы выхода в обоих случаях связаны с увеличением температуры прогрева указанных образцов, т.е. с уменьшением степени покрытия их поверхностей адсорбатом. При этом если работа выхода монокристалла металла монотонно уменьшается с удалением следов окислов до указанных величин, а $D(E, d)$ монотонно увеличивается, то для полупроводника аналогичное уменьшение работы выхода при приближении температуры нагрева к значениям начала сублимации монокристалла сменяется ее возрастанием, а коэффициент прозрачности барьера $D(E, d)$ при этом несколько уменьшается (ВАХ (7)). Следует отметить, что ВАХ (7) в отличие от остальных, представленных на рисунке, неустойчива к изменениям температуры как в сторону ее повышения, так и снижения.

В случае металла уровни начальных токов ВАХ не зависят от температуры образцов и от степени покрытия поверхности адсорбатом. Имеет место лишь увеличение коэффициента прозрачности $D(E, d)$ с температурой, максимальное значение которого возрастает с уменьшением степени покрытия поверхностей образцов адсорбатом.

В полупроводнике уровни начальных токов ВАХ уменьшаются синхронно с температурой образцов. Величина уменьшения возрастает по мере очистки поверхностей монокристаллов от адсорбата.

Уменьшение работы выхода с удалением адсорбата как для металла, так и для полупроводника указывает на уменьшение величины поверхностного потенциала ϕ_s и, следовательно, на акцепторный характер энергетических уровней системы адсорбат—твердое тело.

При постоянной степени покрытия поверхностей образцов адсорбатом нагрев их приводит к уменьшению толщины двойного слоя, регистрируемому как уменьшение величины поверхностного потенциала ϕ_s . В полупроводниках нагрев, вызывая экспоненциальный рост концентрации электронов в двойном слое, имеющем значительно большую протяженность по сравнению с металлами, приводит не только к более резкому уменьшению толщины слоя, но и к увеличению общего отрицательного заряда поверхностных состояний. Это, по-видимому, является причиной уменьше-

ния уровней начальных токов ВАХ с уменьшением степени покрытия. При указанных температурах измерений определяющим типом проводимости полупроводников является собственная, а их

работа выхода равна $\phi_c = \chi + \frac{E_g}{2} + \phi_s$, где χ и E_g — электронное сродство и ширина запрещенной зоны полупроводника соответственно.

Согласно эллипсометрическим измерениям, проведенным по методике, детально описанной ранее [5], и выполненным параллельно с регистрацией приведенных изменений ВАХ, толщина удаляемого слоя адсорбата составляет около 20 Å.

ВЫВОДЫ

1. Отмеченные синхронные изменения ВАХ и параметров эллипсометрии, чувствительность которых к изменению степени покрытия поверхностей твердых тел адсорбатом субмонослойного диапазона не менее 0.02 монослоя, свидетельствуют: метод задерживающего потенциала является эффективным способом контроля изменения количеств адсорбированных газов и следов окислов на поверхностях твердых тел, позволяющим контролировать адсорбционно-десорбционные процессы непосредственно в ходе их протекания.

2. Величина поверхностного потенциала твердых тел ϕ_s зависит от их температуры и количества адсорбата на их поверхности, на что указывает существование обратимых и необратимых изменений ВАХ с температурой прогрева образцов.

3. Синхронное с температурой уменьшение уровня начального тока ВАХ монокристаллов GaAs(110) и практически отсутствие такового в случае монокристалла W(100), вызванные, по-видимому, существенным различием дебаевской длины экранирования данных материалов, свидетельствуют — метод задерживающего потенциала в состоянии регистрировать изменение с температурой концентрации носителей заряда в приповерхностной области полупроводников, зависящей от степени покрытия их поверхности адсорбатом субмонослойного диапазона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мотт Н., Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах. М.: ИЛ, 1950. 304 с.
2. Родерик Э.Х. Контакты металл—полупроводник. М.: Радио и связь, 1982. 120 с.
3. Асалханов Ю.И., Иванов К.Н., Ширапова Д.Ц. Установка для исследования зависимости контактной разности потенциалов твердых тел от толщины адсорбированного слоя молекул на их поверхности // ПТЭ. 1991. № 1. С. 167–170.

4. Асалханов Ю.И., Домбровский И.И., Алексеев С.А. Юстируемая электронная пушка для получения пучка медленных электронов // ПТЭ. 1992. № 1. С. 135–138.
5. Асалханов Ю.И. Исследование адсорбции газов на поверхности Mo(100) эллипсометрическим методом: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ, 1975. 127 с.
6. Асалханов Ю.И., Дондоков Д.Д., Пронькинов И.Т. Устройство для позиционирования образца в вакууме: А.с. № 1406661 (СССР) // Б.И. 1988. № 24.
7. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Киев: Наукова думка, 1981. 67 с.
- Восточно-Сибирский государственный технологический университет, г.Улан-Удэ (Ю. И. Асалханов)*
- Бурятский научный центр СО РАН, г.Улан-Удэ (В. Н. Абарьков)*
- Материал поступил в редакцию 22.07.2001.

CONTROL OF WORK FUNCTION CHANGES AND POTENTIAL BARRIER TRANSPARENCY OF W(100) AND GaAs(110) MONOCRYSTALS IN THE SUBMONOLAYER REGION

Yu. I. Asalkhanov, V. N. Abarykov¹

East-Siberian State University of Technology, Ulan-Ude

¹*Buryat Scientific Centre SD of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude*

High sensitivity of Anderson's method of retarding potential to the degree of solid surface coverage by adsorbate in the submonolayer region is demonstrated. The similarity and differences in the current-voltage characteristics of monoenergetic low-energy electrons passing from vacuum to metals and semiconductors is demonstrated by the example of W(100) and GaAs (110).