

PACS85.30.De, 85.30.Kk, 85.30.Mn
DOI: 10.18524/1815-7459.2022.3.265293

ТЕОРЕТИЧНА МОДЕЛЬ ДЛЯ ОПИСУ ЗНИЖЕННЯ РОБОТИ ВИХОДУ НАПІВПРОВІДНИКА/ДІЕЛЕКТРИКА ПІД ВПЛИВОМ ПОВЕРХНЕВОГО ПОДВІЙНОГО ЗАРЯДЖЕНОГО ШАРУ

М. В. Стріха^{1,2}, А. М. Горячко¹

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
факультет радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем,
пр. Глушкова, 4г, Київ, Україна;

² Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
пр. Науки, 41, Київ, Україна.

E-mail: maksym_strikha@hotmail.com

ТЕОРЕТИЧНА МОДЕЛЬ ДЛЯ ОПИСУ ЗНИЖЕННЯ РОБОТИ ВИХОДУ НАПІВПРОВІДНИКА/ДІЕЛЕКТРИКА ПІД ВПЛИВОМ ПОВЕРХНЕВОГО ПОДВІЙНОГО ЗАРЯДЖЕНОГО ШАРУ

М. В. Стріха, А. М. Горячко

Анотація. У роботі розвинуто просту теоретичну модель, яка пов'язує зменшення електронної спорідненості напівпровідника (чи діелектрика) з такими параметрами, як поверхнева густина заряду, локалізованого на поверхневих станах чи адсорбованих атомах, та об'ємна густина заряду в області просторового заряду, які разом утворюють подвійний заряджений шар на поверхні. Модель дає змогу оцінити перспективність різних матеріалів і покриттів для створення сучасних фотокатодів чи ефективних катодів для польової емісії зі зниженою чи нульовою роботою виходу.

Ключові слова: польова емісія, робота виходу, електронна спорідненість, катод

A THEORETICAL MODEL FOR DESCRIPTION OF WORK FUNCTION LOWERING FOR SEMICONDUCTOR / INSULATOR UNDER THE INFLUENCE OF THE CHARGED BILAYER IN THE SURFACE REGION

M. V. Strikha, A. M. Goriachko

Abstract. We develop a simple theoretical model, connecting a lowering of the electron affinity of a semiconductor (or insulator) with such parameters as the density of surface charge, localized on surface states or adsorbed atoms, and the volume density of charge within the space charge region, both of which form a charged bilayer on the surface. Our model allows to estimate the perspectiveness of various materials as films for creating modern photocathodes or effective field emission cathodes with substantially lowered or zero work function.

Keywords: field emission, work function, affinity, cathode

Від’ємне значення електронної спорідненості в кристалах GaAs з поверхнею, вкритою моношаром Cs, було вперше виявлено в 1965 році (див. [1] і посилання в цій роботі). Водночас польова емісія електронів, для якої бажане якнайнижче значення роботи виходу катода, далі є предметом інтенсивних досліджень з огляду на численні застосування, як от при створенні плоских панелей дисплеїв, електронних мікроскопів, у вакуумній мікроелектроніці, джерелах X-променів, у потужних джерелах та підсилювачах мікрохвильового випромінювання, і в катодах високого струму. Це зумовлено тим, що польова емісія дозволяє забезпечити високу ефективність і яскравість, поєднану з мініатюрними розмірами пристрою (див. напр. [2, 3] і посилання там). Зниження роботи виходу катода (а в ідеалі – перехід до випадку негативної спорідненості для діелектричних та напівпровідникових катодів) дозволяє очікувати суттєвого покращення характеристик таких пристроїв.

Водночас і сьогодні відсутня проста теоретична модель, яка дозволяла б оцінити використання тих або інших матеріалів як катодів з низькою чи нульовою роботою виходу. Метою цієї роботи є створення такої моделі та оцінка на її основі перспективності різних напівпровідників та діелектриків для створення

сучасних високоефективних катодів для польової емісії.

Фізичну причину появи негативної спорідненості зрозуміти просто: вона зумовлена наявністю подвійного зарядженого шару біля поверхні напівпровідника. Проте механізм формування такого шару може бути різним.

Розгляньмо спершу напівпровідник чи діелектрик із забороненою зоною E_g і спорідненістю X_0 . На рис. 1А зображено ідеалізований випадок без поверхневих рівнів. Однак коли такі рівні наявні (а вони є на всіх реальних межах поділу тверде тіло-вакуум [4, 5]), біля поверхні формується область просторового заряду, з якою пов’язаний вигин зон. У напівпровіднику n -типу встановлення рівноваги між об’ємом і поверхневими станами призводить до появи вигину зон угору (бар’єр перешкоджає захопленню нових електронів з об’єму на ці стани). Тому значення спорідненості до вакууму X у цих матеріалах перевищує X_0 (рис. 1Б).

Натомість у матеріалі p -типу захоплення дірок з об’єму призводить до появи вигину зон униз (бар’єр так само перешкоджає рухові нових дірок з об’єму на домішкові стани). Це, однак, призводить до зменшення значення спорідненості: $X < X_0$ (рис. 1В). Фізичною причиною цього зниження є подвійний заря-

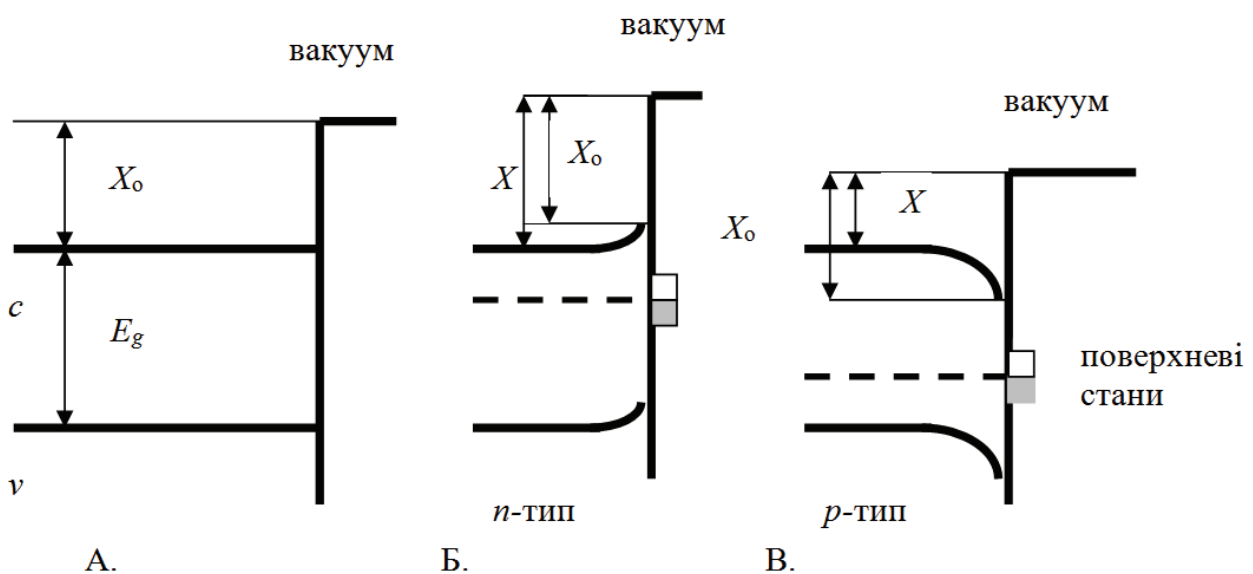


Рис. 1. Вплив поверхневих станів на значення спорідненості електрона до вакууму: в матеріалі n -типу (Б) вона збільшується порівняно з ідеалізованим випадком без поверхневих станів (А), $X > X_0$; а в матеріалі p -типу зменшується, $X < X_0$.

джений шар: локалізовані позитивні заряди безпосередньо на поверхні, і негативні заряди (локалізовані та рухливі) під нею.

Коли вигин зон униз є достатньо великим, можна отримати ситуацію негативної спорідненості (рис. 2). Справді, поверхневий вигин зон $e\Phi_s$ пов'язано з енергією поверхневих станів E_{ts} і рівнем Фермі в напівпровіднику E_F (нулем відліку енергій вважаємо дно зони провідності, додатну вісь енергій на рис. 2 спрямовано вниз) очевидним співвідношенням:

$$e\Phi_s = E_F - E_{ts}. \quad (1)$$

З іншого боку, для спорідненості X справедливий вираз:

$$X = X_o - e\Phi_s. \quad (2)$$

З (2) видно, що, коли поверхневий вигин зон $e\Phi_s$ перевищує значення X_o , спорідненість робиться від'ємною (рис. 2).

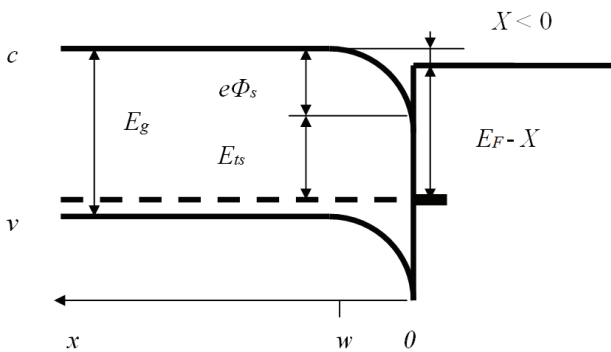


Рис. 2. Виникнення від'ємної спорідненості $X < 0$.

Поки ми розглядаємо ідеалізований випадок поверхневих станів, яким відповідає один рівень енергії E_{ts} . Зазвичай поверхневі стани на тлі спектру енергій забороненої зони напівпровідника є більш або менш «розмитими» і описуються певною енергетичною густиною станів $D(E)$. За таких умов E_{ts} у (1) є розв'язком інтегрального рівняння, що впливає з вимоги напівзаповненості поверхневих станів:

$$\int_0^{E_{ts}} D(E) dE = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} D(E) dE. \quad (3)$$

Рівняння (3) (записане так для однозарядних центрів) може бути розв'язане лише в рамках певних модельних наближень. Тому надалі без втрати загальності ми розглядатимемо однорівневий випадок $D(E) = \delta(E - E_{ts})$.

Вигин зон (1) через рівняння Пуассона можна зв'язати з концентрацією об'ємного заряду в напівпровіднику ρ (вимірюється в $\text{К}/\text{м}^3$) та густиною поверхневого заряду eN_s , що має вимірність $\text{К}/\text{м}^2$:

$$\frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_o\epsilon_s}, \quad (4)$$

де ϵ_o – діелектрична стала вакууму, ϵ_s – діелектрична проникність напівпровідника. До рівняння (4) можна поставити очевидні крайові умови рівності нулю потенціалу і першої похідної від нього на межі області просторового заряду w :

$$\Phi(w) = 0, \quad \left. \frac{d\Phi(x)}{dx} \right|_{x=w} = 0. \quad (5)$$

Рівняння (4) з такими крайовими умовами може бути розв'язане аналітично в наближенні виснаження, коли вигин зон такий, що основних носіїв-дірок в області просторового заряду вже немає, а електронів ще немає, і весь заряд тут обумовлено виключно різницею локалізованих зарядів іонізованих акцепторів та донорів:

$$\rho(x) = \begin{cases} e(N_a - N_d); & 0 < x < w; \\ 0; & x \geq w. \end{cases} \quad (6)$$

Після підстановки (6) до (4) це рівняння легко інтегрується і з урахуванням (5) приводить до відомого результату для $\Phi_s \equiv \Phi(0)$:

$$\Phi_s = \frac{e(N_a - N_d)w^2}{2\epsilon_o\epsilon_s}. \quad (7)$$

Ширину області просторового заряду знаходимо з умови рівності заряду, локалізованого в об'ємі, та заряду на поверхневих станах:

$$e(N_a - N_d)w = eN_s. \quad (8)$$

Підставляючи (8) у (7), остаточно одержуємо:

$$\Phi_s = \frac{eN_s^2}{2(N_a - N_d)\epsilon_o\epsilon_s}. \quad (9)$$

З урахуванням межі Вейца, згідно з якою лише 1 на 100 чи 1000 атомів поверхневого моношару може перебувати в зарядженому стані [5], для стандартної для напівпровідника діелектричної проникності 10 і помірного рівня легування $N_a - N_d = 10^{23} \text{ м}^{-3}$ одержуємо згідно з (9) величину поверхневого вигину зон порядку 2eВ, яка, згідно з (2), може суттєво знизити значення спорідненості.

Звернімо, однак, увагу на те, що застосовність формули (9) обмежена випадком порівняно невеликих вигинів зон (до приблизно половини значення ширини забороненої зони E_g). Більші вигини зон відповідають інверсії провідності, коли в об'ємі біля поверхні з'являється значна кількість вільних електронів, і наближення виснаження (6) уже не застосовне. Однак якісно це не порушуватиме загальності наших висновків.

Можливий також інший механізм формування подвійного зарядженого шару, що може реалізовуватися так само і в діелектриках та слабо легуваних напівпровідниках (рис. 3). Нехай безпосередньо на поверхні формується шар негативно зарядженого кисню, а вже на ньому – шар позитивно зарядженого лужного чи рідкісноземельного металу (напр., цезію, церію тощо). На рис. 3 зображено ідеалізовану картину, коли густина поверхневого заряду в обох цих шарах однакова і дорівнює за

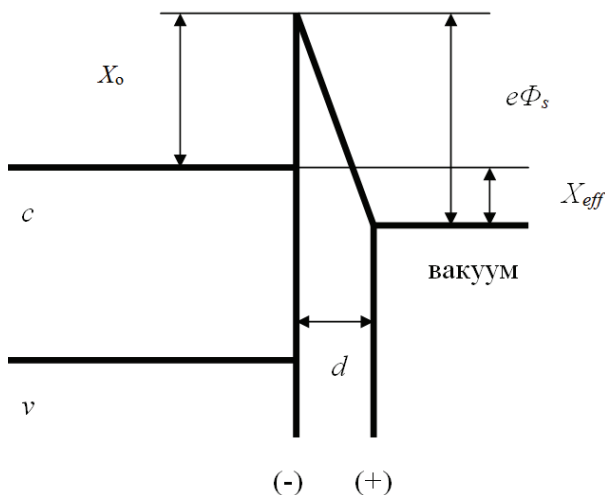


Рис. 3. Зниження електронної спорідненості подвійним зарядовим шаром, сформованим двома площинами різнойменно заряджених адсорбованих атомів.

модулем eN_s (у загальному випадку це, звісно, не так, і утворюється так само і вигин зон в об'ємі, аналогічний до розглянутого вище, що компенсує різницю заряду площин; цим вигином ми в першому наближенні нехтуємо).

Оскільки тонкий зазор між різнойменно зарядженими атомними шарами d є порядку міжатомної відстані, він є тунельно прозорим для теплових електронів біля дна зони провідності (довжина хвилі яких на порядок більша), які, отже, вільно тунелюють у вакуум. Тому ефективна електронна спорідненість для такого випадку дорівнює:

$$X_{eff} = X_0 - e\Phi_s. \quad (10)$$

Останній доданок у правій частині (10) легко оцінити з формули плоского конденсатора:

$$\Phi_s = \frac{eN_s d}{\epsilon_0 \epsilon}, \quad (11)$$

де ϵ – діелектрична проникність зазору між зарядженими площинами.

Вважаючи $N_s \sim 5 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$, покладаючи $\epsilon \sim 5$ і $d \sim 2 \times 10^{-10} \text{ м}$, одержуємо $\Phi_s \sim 3\text{В}$. Таким чином, зазначений механізм формування подвійного зарядженого шару так само може призвести до суттєвого зниження роботи виходу, або й до реалізації від'ємної електронної спорідненості. Важливо зазначити, що такий механізм може знижувати спорідненість за будь-якого типу об'ємної провідності (електронної, діркової чи власної), а не лише в матеріалі p -типу, як механізм, зображений на рис. 2.

З (1), (2) випливає, що найлегше від'ємна електронна спорідненість реалізується в матеріалах із $E_g > X_0$. З цього погляду зрозуміло, що добрим кандидатом на створення ефективного фотокатоду є алмаз С ($E_g = 5,5\text{eВ}$, $X_0 = 0,5\text{eВ}$). Як показано в багатьох роботах (див., зокрема, [6]), поверхня алмазу (001) та (110), покрита атомарним воднем, має від'ємну електронну спорідненість. Водночас ці ж атомарно чисті поверхні алмазу мають спорідненість порядку 0,6 eВ, а покриті атомарним киснем – порядку 1,5 eВ. Досягнення від'ємної спорідненості

знижує для алмазного катоду поріг польової емісії приблизно втричі: від приблизно 80 В/мкм до 25 В/мкм.

З цього ж погляду можна очікувати появи ефективних пристроїв на карбіді кремнію β -SiC ($E_g = 2,5\text{eV}$, $X_o = 2\text{eV}$), для якого вже повідомлено про створення перспективних катодів для польової емісії [7].

Проте від'ємну спорідненість може бути реалізовано не лише в діелектриках та широкозонних напівпровідниках, але й у GaAs, вкритому моношаром Cs, що дозволяє забезпечити високий локалізований поверхневий заряд і, відповідно, великий вигин зон (11), який компенсує високе значення $X_o = 4,5\text{ eV}$ (див. [1] і посилання там). З цього погляду перспективним є і створення сучасних катодів на основі адсорбції лужних та рідкісноземельних металів (Ce, Gd, Eu) та коадсорбції кисню на поверхнях Si, Ge, та Mo, в т.ч. в наноструктурованому стані, де так само можуть утворюватися подвійні заряджені шари, що суттєво знижують роботу виходу (див. рис. 3).

Так, у [8] показано, що внаслідок ряду циклів адсорбції атомів Gd та атомарного кисню при кімнатній температурі на поверхню Si(100)- 2×1 та відпалу отриманої структури при $\approx 600^\circ\text{C}$ робота виходу поверхні зменшується від 4,8 еВ до значень, менших від 1 еВ. В іншій роботі [9] показано, що присутність субмоношарових кількостей церію та кисню на поверхні Mo(112) знижує роботу виходу цієї поверхні на величину до 2.2 еВ, в залежності від конкретного типу впорядкування адсорбату.

На завершення відзначмо: в цій роботі нами розвинуто просту теоретичну модель, яка пов'язує зменшення електронної спорідненості напівпровідника (чи діелектрика) з такими параметрами, як поверхнева густина заряду, локалізованого на поверхневих станах чи адсорбованих атомах, та об'ємна густина заряду в області просторового заряду. Модель дає змогу оцінити перспективність різних матеріалів і покриттів для створення сучасних фотокатодів чи ефективних катодів для польової емісії зі зниженою чи нульовою роботою виходу.

Цю роботу було підтримано Київським національним університетом імені Тараса Шевченка та Міністерством освіти і науки України (тема № 21БП052–02).

Список використаної літератури

[1]. W. E. Spicer and A. Herrera-Gomes. Modern theory and applications of photocathodes. Proc. SPIE2022, Photodetectors and Power Meters (15 October 1993); <https://doi.org/10.1117/12.158575>

[2]. Anatoliy Evtukh, Hans Hartnagel, Oktay Yilmazoglu, Hidenori Mimura and Dimitris Pavlidis. *Vacuum Nanoelectronic Devices: Novel Electron Sources and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd. (2015).

[3]. Yang Zhou and Peng Zhang. Theory of field emission from dielectric coated surfaces. Phys. Rev. Research **2**, 043439 (2020); DOI: 10.1103/PhysRevResearch.2.043439

[4]. Н. П. Пєка, В. І. Стриха. Поверхневі та контактні явища в напівпровідниках. К.: Lybid (1992). (in Ukrainian).

[5]. V. A. Smytyna. Fyzyko-khimichni yavyscha na poverkhni tverdykh til. Odesa: Astroprint (2009). (in Ukrainian).

[6]. R. J. Nemanich, P. K. Baumann, M. C. Benjamin, O.-H. Nam, A. T. Sowers, B. L. Ward, H. Ade, R. F. Davis. Electron emission properties of crystalline diamond and III-nitride surfaces. Applied Surface Science **130–132**, 694–703 (1998).

[7]. A. M. Goriachko, M. V. Strikha. Nanostructured SiC as a promising material for the cold electron emitters. Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics, **24**, 355–361 (2021).

[8]. М. Н. Накходкін, М. І. Федорченко. Vzaiemodiiia kysniu ta hadoliniu z Si(100)- 2×1 . Utvorennia systemy z robotoiu vykhodu 1 eV. UJP, **60**, 97–103 (2015). (in Ukrainian).

[9]. T. V. Afanasieva, A. G. Fedorus, A. M. Goriachko et al. Mesoscopic self-ordering in oxygen doped Ce films adsorbed on Mo(112). Surface Science, **705**, 121766 (2021).

Стаття надійшла до редакції 05.09.2022 р.

A THEORETICAL MODEL FOR DESCRIPTION OF WORK FUNCTION LOWERING FOR SEMICONDUCTOR / INSULATOR UNDER THE INFLUENCE OF THE CHARGED BILAYER IN THE SURFACE REGION

M. V. Strikha^{1,2}, A. M. Goriachko¹

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Radiophysics, Electronics and Computer Systems, pr. Akademika Hlushkova 4g, 03022 Kyiv, Ukraine

² V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, pr. Nauky 41, 03028 Kyiv, Ukraine

Summary

We develop a simple theoretical model, connecting a lowering of the electron affinity of a semiconductor (or insulator) with such parameters as the density of surface charge, localized on surface states or adsorbed atoms, and the volume density of charge within the space charge region, both of which form a charged bilayer on the surface. Our model allows to estimate the perspectiveness of various materials as films for creating modern photocathodes or effective field emission cathodes with substantially lowered or zero work function. Also, it makes a perfect tool for teaching the corresponding sections of the solid state physics course for undergraduate university students.

The first case of our model deals with a situation when the positive charge of the bilayer is concentrated on the surface states and the negative charge is constituted by immobile ionized acceptors and donors within the near-surface region. An important reservation of this case is the absence of any mobile charges within the bilayer, meaning that the corresponding region of the semiconductor is already depleted but not yet inverted. The surface states being considered are all having the same energy within the band gap of the semiconductor, however a generalization of the model will be possible, should there be a continuous distribution of the surface states energies. Solving the Poisson equation and applying the Weiz limit, we arrive at the realistic estimate of the band bending up to 2 eV in magnitude, which can lead to corresponding lowering of the work function and even to negative electron affinity. This scenario requires the *p*-type semiconductor as the electron emitting surface.

The second case of our model is realized when two types of atomic species are adsorbed on the surface one layer after another and when a charge transfer between the two layers leaves the outermost layer positively charged, while the inner layer is negatively charged. The presence of electric field inside of the resulting bilayer lowers the vacuum level outside of the solid, while the bilayer is essentially of atomic thickness, therefore, constituting a tunneling barrier of sufficient transparency for impinging electrons. This also creates a possibility for electrons to be emitted into vacuum and for the negative electron affinity to emerge or at least for the work function to be lowered substantially (estimated lowering up to 3 eV in magnitude). The second case of our model can be relevant for any type of the semiconductor material: *p*, *n* and intrinsic.

Finally, we discuss the application of the developed model for real material systems, which were reported in the literature, in terms of their perspective applications as highly effective cathodes. These systems include the rare earth elements (Ce, Gd, Eu) coadsorbed with oxygen on semiconductor (Si, Ge) or metal (Mo) substrates, which is rather feasible from the technological standpoint.

Keywords: field emission, work function, affinity, cathode.

PACS85.30.De, 85.30.Kk, 85.30.Mn
DOI: 10.18524/1815-7459.2022.3.265293

ТЕОРЕТИЧНА МОДЕЛЬ ДЛЯ ОПИСУ ЗНИЖЕННЯ РОБОТИ ВИХОДУ НАПІВПРОВІДНИКА/ДІЕЛЕКТРИКА ПІД ВПЛИВОМ ПОВЕРХНЕВОГО ПОДВІЙНОГО ЗАРЯДЖЕНОГО ШАРУ

М. В. Стріха^{1,2}, А. М. Горячко¹

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
факультет радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем,
пр. Глушкова, 4г, Київ, Україна;

² Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
пр. Науки, 41, Київ, Україна.
E-mail: maksym_strikha@hotmail.com

Реферат

У роботі розвинуто просту теоретичну модель, яка пов'язує зменшення електронної спорідненості напівпровідника (чи діелектрика) з такими параметрами, як поверхнева густина заряду, локалізованого на поверхневих станах чи адсорбованих атомах, та об'ємна густина заряду в області просторового заряду, які разом утворюють подвійний заряджений шар на поверхні. Модель дає змогу оцінити перспективність різних матеріалів і покриттів для створення сучасних фотокатодів чи ефективних катодів для польової емісії зі зниженою чи нульовою роботою виходу. Вона так само може бути корисною при викладанні відповідних розділів фізики твердого тіла студентам старших курсів.

Спочатку стаття розглядає випадок, коли позитивний заряд зосереджено на поверхневих станах, а негативний – на іонізованих донорах та акцепторах під поверхнею. При цьому модель побудовано в рамках наближення виснаження, коли рухомі заряди в області просторового заряду відсутні. Розглянуто випадок, коли всі поверхневі стани характеризуються одним рівнем енергії в межах забороненої зони напівпровідника, однак можливе узагальнення моделі на випадок, коли рівні характеризуються густиною станів у межах певного енергетичного проміжку. Розв'язуючи рівняння Пуассона й беручи до уваги межу Вейца, ми одержуємо реалістичне значення вигину зон порядку 2 eV, що може призвести до зниження роботи виходу, і навіть до від'ємної електронної спорідненості. Але такий випадок потребує для створення ефективного катоду лише напівпровідника *p*-типу.

Далі розглянуто випадок, коли на поверхню нанесено один по одному два шари двох сторонніх атомів, один з яких (безпосередньо на поверхні) виявляється внаслідок перерозподілу заряду негативно зарядженим, а другий (зовнішній) – позитивно зарядженим. Наявність електричного поля в міжшаровому проміжку призводить до зниження рівня вакууму поза твердим тілом. Водночас подвійний шар має товщину порядку міжатомної відстані і тому створений ним бар'єр є тунельно прозорим для електронів, які виходять назовні. Це створює для електронів можливість виходити в вакуум за зниженої роботи виходу, або навіть за від'ємної спорідненості (оцінене зниження рівня вакууму складає порядку 3 eV). У цьому випадку наша модель застосовна до будь-якого типу провідності: електронної, діркової чи власної.

Насамкінець ми обговорюємо застосування розвинутої моделі до систем реальних матеріалів, описаних у літературі, з огляду на перспективність створення нових ефективних катодів. Ці системи включають рідкісноземельні елементи (Ce, Gd, Eu), коадсорбовані разом з киснем на поверхнях напівпровідників Si, Ge та металу Mo, що мають переваги з технологічного погляду.

Ключові слова: польова емісія, робота виходу, електронна спорідненість, катод