

# ФІЗИЧНІ, ХІМІЧНІ ТА ІНШІ ЯВИЩА, НА ОСНОВІ ЯКИХ МОЖУТЬ БУТИ СТВОРЕНІ СЕНСОРИ

---

## PHYSICAL, CHEMICAL AND OTHER PHENOMENA, AS THE BASES OF SENSORS

---

---

PACS85.30.De, 85.30.Kk, 85.30.Mn  
DOI: 10.18524/1815-7459.2023.1.275941

### ВПЛИВ АДСОРБОВАНИХ МОНОШАРІВ З ДОВІЛЬНИМ СПІВВІДНОШЕННЯМ КОНЦЕНТРАЦІЇ РІЗНОЙМЕННИХ ЗАРЯДІВ НА ЕЛЕКТРОННУ СПОРІДНЕНІСТЬ НАПІВПРОВІДНИКА

*М. В. Стріха<sup>1,2</sup>, Д. В. Антонюк<sup>1</sup>*

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

<sup>2</sup> Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,  
пр. Науки, 41, Київ, Україна.  
E-mail: maksym\_strikha@hotmail.com

### ВПЛИВ АДСОРБОВАНИХ МОНОШАРІВ З ДОВІЛЬНИМ СПІВВІДНОШЕННЯМ КОНЦЕНТРАЦІЇ РІЗНОЙМЕННИХ ЗАРЯДІВ НА ЕЛЕКТРОННУ СПОРІДНЕНІСТЬ НАПІВПРОВІДНИКА

*М. В. Стріха, Д. В. Антонюк*

**Анотація.** Наявність на поверхні напівпровідника дипольного шару за умови рівності концентрацій різнойменно заряджених адсорбованих атомів (напр., кисню й металу)  $N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$  може призвести до зниження електронної спорідненості на величину до 3 еВ. У рамках здійсненого в цій роботі аналізу продемонстровано, що асиметрія поверхневих концентрацій кисню і металу може призвести до двох протилежних наслідків: при  $N_s^{(-)} > N_s^{(+)}$  зниження спорідненості робиться меншим через вигин зон угору в області просторового заряду напівпровідника, а при  $N_s^{(-)} < N_s^{(+)}$  зниження спорідненості стає більшим через вигин зон униз. Такий результат є вельми бажаним з огляду перспективи створення поверхонь з низькою роботою виходу для сучасних пристроїв емісійної електроніки.

**Ключові слова:** напівпровідник, робота виходу, електронна спорідненість, адсорбований моношар, кисень, метал

## THE IMPACT OF ADSORBED MONOLAYERS WITH AN ARBITRARY CONCENTRATION RATIO OF OPPOSITE CHARGES ON THE ELECTRON AFFINITY OF A SEMICONDUCTOR

*M. V. Strikha, D. V. Antoniuk*

**Abstract.** A dipole layer on the semiconductor's surface with the equal concentration of oppositely charged adsorbed atoms (e.g., oxygen and metal)  $N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$ , can decrease the electron affinity by up to 3 eV. The analytical part of this paper demonstrates that the asymmetry in the surface concentration of oxygen and metal can impact the affinity in two ways: when  $N_s^{(-)} > N_s^{(+)}$ , the affinity's decrease is lower due to upward bending of the bands in the region of the space charge of the semiconductor, while when  $N_s^{(-)} < N_s^{(+)}$  the affinity's decreases greater due to the downward bending of the bands. Such impact is desirable as it facilitates fabrication of surfaces with low work function for modern emission electronic devices.

**Keywords:** semiconductor, work function, electron affinity, adsorbed monolayer, oxygen, metal

Триває інтенсивне вивчення матеріалів з низькими, або й від'ємними роботами виходу (для металів) чи електронними спорідненостями (для напівпровідників і діелектриків), які могли б забезпечити створення приладів емісійної електроніки нового покоління (див. напр. роботу [1] та посилання в ній). Тому актуальним є створення теоретичної моделі, яка б давала змогу оцінити перспективність різних матеріалів і покриттів для створення сучасних фотокатодів чи ефективних катодів для польової емісії зі зниженою чи нульовою роботою виходу.

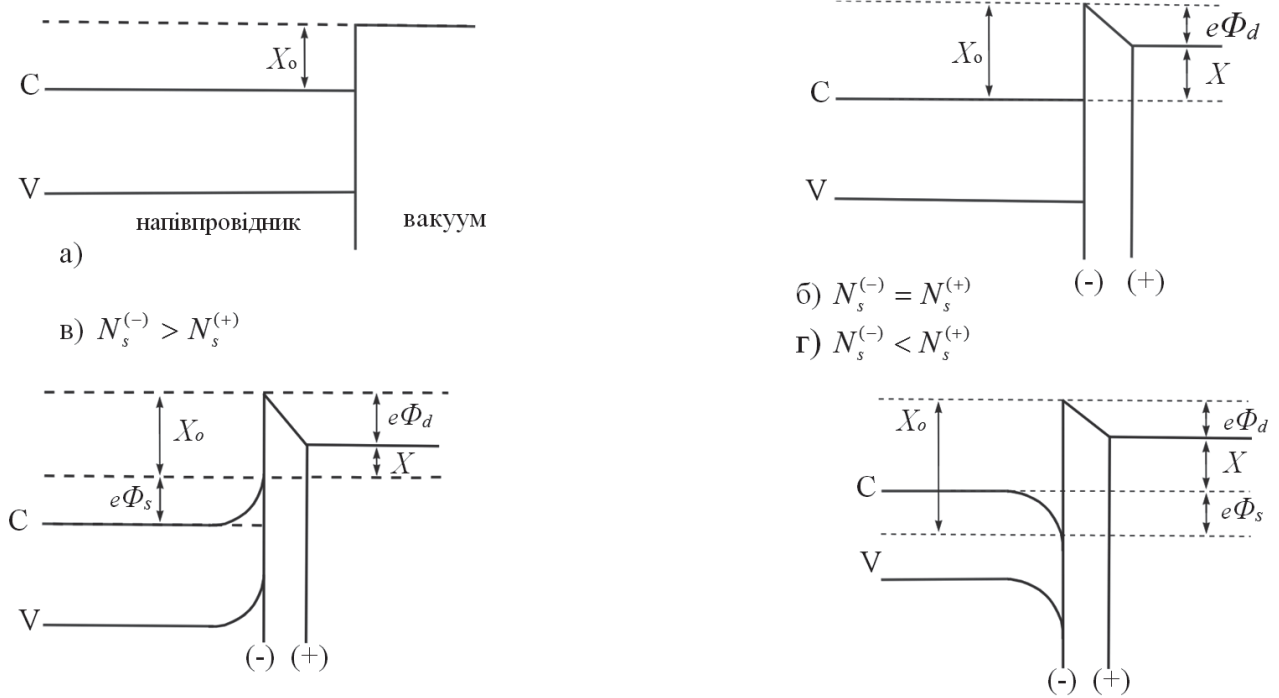
У роботі [2] розвинуто просту теоретичну модель, яка пов'язує зменшення електронної спорідненості напівпровідника (чи діелектрика) з такими параметрами, як поверхнева густина заряду, локалізованого на поверхневих станах чи адсорбованих атомах, та об'ємна густина заряду в області просторового заряду, які разом утворюють подвійний заряджений шар на поверхні.

Розглянуто, зокрема, 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 вакуу-

уму поза твердим тілом на величину падіння потенціалу в міжшаровому проміжку (рис.1, а, б). 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.

Було обговорено застосування розвинутої моделі до систем реальних матеріалів, описаних у літературі (див. напр. [3, 4]), з огляду на перспективність створення нових ефективних катодів. Ці системи включають іони рідкісноземельних елементів (Ce, Gd, Eu), коадсорбовані разом з киснем (іонами O та O<sup>2-</sup>) на поверхнях напівпровідників Si, Ge та металу Mo. Водночас слід зазначити: розгляд у [2] обмежувався випадком, коли поверхнева концентрація адсорбованих різнойменно заряджених іонів кисню та рідкісноземельного металу була однаковою,  $N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$  (саме такий випадок зображено на рис.1, б).

Однак у реальних структурах забезпечити з високою точністю рівність  $N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$  можливо тільки з використанням складної і витратної технології молекулярно-променевої епітаксії (якщо тільки не йдеться про адсорбацію поверхнею сталих диполів, – випадок максена, термінованого гідроксильними групами OH,



**Рис. 1. а).** Межа поділу між вакуумом і напівпровідником з атомарно чистою поверхнею та електронною спорідненістю  $X_0$ . **б).** Зниження спорідненості під впливом двох нанесених на поверхню напівпровідника різномірно заряджених шарів адсорбату з концентраціями  $N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$ . **в).** Поява ОПЗ з вигином зон угору за умови  $N_s^{(-)} > N_s^{(+)}$ . **г).** Поява ОПЗ з вигином зон униз за умови  $N_s^{(-)} < N_s^{(+)}$ .

розглядався в [5, 6]). Використання простіших та доступніших технологій нанесення моношарів (CVD тощо) неминуче призводить до порушення рівності  $N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$ . А відхилення концентрації одного адсорбата від другого лише на 0,1% при утворенні моношару призводить до появи поверхневого заряду зі значенням, що за порядком величин відповідає межі Вейца [7]. Це в свою чергу призводить до появи в напівпровіднику області просторового заряду (ОПЗ) й вигину зон, знак якого визначається тим, концентрація адсорбатів якого знаку заряду вища. Такий вигин зон суттєво впливає на величину спорідненості електронів, в одному випадку підвищуючи її, а в другому знижуючи (рис. 1 в, г).

У випадку, коли  $N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$  (рис. 1 б), в силу того, що бар'єр міжатомної товщини є тунельно прозорим для електронів, розташованих біля дна зони провідності напівпровідника, зниження спорідненості електрона описується формулою [2]:

$$X = X_0 - e\Phi_d \quad (1)$$

Тут  $X_0$  – спорідненість у матеріалі з атомарно чистою поверхнею без адсорбатів, а падіння потенціалу в проміжку між площинами адсорбатів описується в простій моделі [2] формулою плоского конденсатора

$$\Phi_d = \frac{eN_s d}{\epsilon_o \epsilon}, \quad (2)$$

де  $N_s \equiv N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$ ,  $\epsilon_o$  – діелектрична стала вакууму,  $\epsilon$  – діелектрична проникність проміжку між площинами адсорбатів, ширина якого складає  $d$ .

Проведені в [2] оцінки для значень  $N_s \sim 5 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$ ,  $\epsilon \sim 5$  (ця величина лежить посередині між діелектричною проникністю об'єму напівпровідника  $\epsilon \sim 10$  і діелектричною проникністю вакууму  $\epsilon = 1$ ) і  $d \sim 2 \times 10^{-10} \text{ м}$  дали величину  $\Phi_d \sim 3 \text{ В}$ . Таким чином, зазначений механізм формування подвійного зарядженого шару може призвести до суттєвого зниження

роботи виходу, або й до реалізації від'ємної електронної спорідненості, якщо спорідненість атомарно чистої поверхні є невисокою. Це означає, що електрони можуть залишати таку поверхню навіть без прикладеного зовнішнього електричного поля.

Розглянемо тепер випадок  $N_s^{(-)} > N_s^{(+)}$  (рис. 1 в). Для цього випадку ліва «ефективна обкладинка» конденсатора в формулі (2) вже має заряд, що дорівнює негативному заряду площини адсорбатів мінус позитивний заряд ОПЗ в напівпровіднику, який урівноважує позитивний заряд правої обкладинки. Тому тепер

$$\Phi_d = \frac{eN_s^{(+)}d}{\varepsilon_o\varepsilon}, \quad (3)$$

а сумарному поверхневому заряду адсорбатів з густиною  $e(N_s^{(-)} - N_s^{(+)})$  відповідає протилежний за знаком заряд ОПЗ в напівпровіднику.

Такий заряд обумовлює вигин зон біля поверхні. В наближенні виснаження значення поверхневого потенціалу легко знайти за стандартною процедурою, викладеною в [2], інтегруючи відповідне рівняння Пуассона:

$$\Phi_s = \frac{e(N_s^{(-)} - N_s^{(+)})^2}{2(N_d - N_a)\varepsilon_o\varepsilon_s}. \quad (4)$$

Тут  $N_d, N_a$  – концентрації іонізованих донорів і акцепторів у напівпровіднику,  $\varepsilon_s$  – діелектрична проникність напівпровідника. Формулу (4) одержано для випадку помірного легування, коли рівень Фермі розташований достатньо глибоко в забороненій зоні напівпровідника, і навіть для найбільших вигинів зон все ще застосовне наближення виснаження.

Зазначимо, що ширина ОПЗ в напівпровіднику для стандартних не надто високих рівнів легування (мікрони) на порядки перевищує довжину хвилі де-Бройля теплових електронів (нанометри) [8]. Тому тунелювання електронів з об'єму напівпровідника через бар'єр ОПЗ неможливе, і, як видно з рис.1 в, у такому випадку

$$X = X_o + e\Phi_s - e\Phi_d. \quad (5)$$

Отже, для випадку  $N_s^{(-)} > N_s^{(+)}$  значення спорідненості виявляється вищим, ніж для випадку  $N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$ . З погляду завдання одержання мінімальної роботи виходу це є вочевидь небажаним ефектом.

У протилежному випадку  $N_s^{(-)} < N_s^{(+)}$  сумарний позитивний заряд адсорбатів компенсується утворенням негативно зарядженої ОПЗ в напівпровіднику, яку супроводжує вигин зон униз (рис. 1 г). Для такого випадку формула (3) далі чинна, а формули (4, 5) зазнають очевидної модифікації:

$$\Phi_s = \frac{e(N_s^{(+)} - N_s^{(-)})^2}{2(N_d - N_a)\varepsilon_o\varepsilon_s}, \quad (4a)$$

$$X = X_o - e\Phi_s - e\Phi_d. \quad (5a)$$

Як видно з (5a), для випадку  $N_s^{(-)} < N_s^{(+)}$  значення спорідненості виявляється нижчим, ніж для випадку  $N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$ . З погляду завдання одержання поверхні з мінімальною роботою виходу для пристроїв сучасної емісійної електроніки такий ефект є вельми бажаним. Більше того, він підказує технологічний алгоритм для створення такої поверхні: в процесі коадсорбції атомів кисню та металу на поверхню напівпровідника забезпечити переважання концентрації металу.

Оцінимо величину такого ефекту. Підставляючи (3, 4a) до (5a), одержимо:

$$X = X_o - \frac{e^2 N_s^{(+)} d}{\varepsilon_o \varepsilon} \left( 1 + \frac{(N_s^{(+)} - N_s^{(-)})^2 \varepsilon}{2(N_d - N_a) N_s^{(+)} d \varepsilon_s} \right). \quad (6)$$

Звідси видно, що для помірного рівня легування  $N_d - N_a = 10^{22} \text{ м}^{-3}$ , концентрації поверхневого моношару металу  $N_s^{+} \sim 5 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$ , і концентрації кисню в моношарі, всього на 0,1% нижчої від цього значення,  $\varepsilon_s = 10$ ,  $\varepsilon \sim 5$  і  $d \sim 2 \times 10^{-10} \text{ м}$ , одержуємо значення другого доданку в круглих дужках (6) порядку 1. Таким чином, зниження спорідненості, зумовлене вигином зон униз в ОПЗ, робиться того ж порядку величин, що й зниження, зумовлене наявністю подвійно зарядженого шару адсорбатів за умови  $N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$ , коли ОПЗ не утворюється. Однак при такому великому вигині зон вико-

ристане нами наближення виснаження перестає бути застосовним (біля поверхні з'являється область інверсної провідності), і формулу (6) можна використовувати тільки для якісної оцінки описуваного ефекту.

Таким чином, нами показано, що наявність на поверхні напівпровідника дипольного шару (напр., з негативно заряджених атомів кисню й позитивно заряджених атомів рідкісноземельного металу) за умови рівності концентрацій різнойменно заряджених адсорбованих атомів  $N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$  може призвести до зниження спорідненості на величину до 3 еВ. Асиметрія поверхневих концентрацій кисню і металу може призвести до двох протилежних наслідків: при переважанні негативно зарядженого кисню  $N_s^{(-)} > N_s^{(+)}$  зниження спорідненості робиться меншим через вигин зон угору в ОПЗ напівпровідника, а при переважанні позитивно зарядженого металу  $N_s^{(-)} < N_s^{(+)}$  зниження спорідненості стає більшим через вигин зон униз. Такий результат дозволяє запропонувати технологічні рішення для одержання поверхонь з мінімальною роботою виходу для приладів сучасної емісійної електроніки. Отримана нами формула (6) може використовуватися для чисельного опису ефекту для випадку помірного легування, коли рівень Фермі залишається глибоко в забороненій зоні, і навіть для найбільших вигинів зон залишається справедливим наближення виснаження.

Автори вдячні А. М. Горячку за цінне обговорення.

## Список використаної літератури

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

[2]. М. В. Стріха, А. М. Хоріацько. Теоретична модель для опису знизнення роботи виходу напівпровідника/діелектрика під впливом поверхневого подвійного зарядженого шару. *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.* 19, No. 3, 23–29 (2022) (in Ukrainian).

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

[4]. Т. В. Афанасієва, А. Г. Федорус, А. М. Горіацько et al. Mesoscopic self-ordering in oxygen doped Ce films adsorbed on Mo(112). *Surface Science*, 705, 121766 (2021).

[5]. М. Khazaei, М. Arai, Т. Sasaki, А. Ranjbar, Y. Liang, and S. Yunoki. OH-terminated two-dimensional transition metal carbides and nitrides as ultralow work function materials. *Phys. Rev. B* 92: 075411 (2015).

[6]. М. В. Стріха, Д. В. Антонюк. Теоретична модель для отсинки знизнення роботи виходу максенів з гідроксильною термінацією. *Physics and Chemistry of Solid State*, 23, 102 – 105 (2023) (in Ukrainian).

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

[8]. Н. Р. Пєка, В. І. Стріха. *Poverkhnevi ta kontaktni yavyscha v napivprovodnykakh*. К.: Lybid (1992) (in Ukrainian).

Стаття надійшла до редакції 22.02.2023 р.

PACS85.30.De, 85.30.Kk, 85.30.Mn  
DOI: 10.18524/1815-7459.2023.1.275941

## THE IMPACT OF ADSORBED MONOLAYERS WITH AN ARBITRARY CONCENTRATION RATIO OF OPPOSITE CHARGES ON THE ELECTRON AFFINITY OF A SEMICONDUCTOR

*M. V. Strikha<sup>1,2</sup>, D. V. Antoniuk<sup>1</sup>*

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

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

E-mail: maksym\_strikha@hotmail.com

### Summary

The constructed simple theoretical model shows that a dipole layer on the semiconductor's surface with the equal concentration of oppositely charged adsorbed atoms (e.g., negatively charged oxygen atoms and positively charged atoms of rare earth metals Ce, Gd, Eu)  $N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$ , can decrease the electron affinity by up to 3 eV when two differently charged atomic monolayers are deposited on the surface. The analytical part of this paper demonstrates that the asymmetry in the surface concentration of oxygen and metal can impact the affinity in two ways. When negatively charged oxygen is predominant  $N_s^{(-)} > N_s^{(+)}$ , the affinity's decrease is lower due to upward bending of bands in the sufficiently wide region of the semiconductor's space charge, which is not transparent for tunneling of electrons near the bottom of conduction band. Oppositely, the prevalence of the positively charged metal  $N_s^{(-)} < N_s^{(+)}$  makes the affinity's decrease greater due to the downward bending of the bands, which might be of significantly greater magnitude compared to the case when  $N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$ . Such effect is desirable as it suggests a technological algorithm for obtaining a minimal electronic affinity, which is beneficial for creating surfaces with low work function for modern emission electronic devices. The formula obtained in this paper can be applied to describe quantitatively the effect under moderate doping, when the Fermi level stays deeply in the band gap, and even in the cases with the largest band bends, the depletion approximation remains valid.

**Keywords:** semiconductor, work function, electron affinity, adsorbed monolayer, oxygen, metal

PACS85.30.De, 85.30.Kk, 85.30.Mn  
DOI: 10.18524/1815-7459.2023.1.275941

## ВПЛИВ АДСОРБОВАНИХ МОНОШАРІВ З ДОВІЛЬНИМ СПІВВІДНОШЕННЯМ КОНЦЕНТРАЦІЇ РІЗНОЙМЕННИХ ЗАРЯДІВ НА ЕЛЕКТРОННУ СПОРІДНЕНІСТЬ НАПІВПРОВІДНИКА

*М. В. Стріха<sup>1,2</sup>, Д. В. Антонюк<sup>1</sup>*

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

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

E-mail: maksym\_strikha@hotmail.com

### Реферат

У рамках побудованої простої теоретичної моделі показано, що наявність на поверхні напівпровідника дипольного шару (напр., з негативно заряджених атомів кисню O й позитивно заряджених атомів рідкісноземельного металу Ce, Gd, Eu) за умови рівності концентрацій різнойменно заряджених адсорбованих атомів  $N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$  може призвести до зниження електронної спорідненості на величину до 3 еВ при нанесенні на поверхню двох різнойменно заряджених атомних моношарів. У рамках здійсненого в цій роботі аналізу продемонстровано, що асиметрія поверхневих концентрацій кисню і металу може призвести до двох протилежних наслідків: при переважанні негативно зарядженого кисню  $N_s^{(-)} > N_s^{(+)}$  зниження спорідненості робиться меншим через вигин зон угору в достатньо широкій області просторового заряду напівпровідника, яка не є тунельно прозорою для електронів поблизу дна зони провідності, а при переважанні позитивно зарядженого металу  $N_s^{(-)} < N_s^{(+)}$  зниження спорідненості стає більшим через вигин зон униз, і цей додатковий ефект може виявитися істотнішим за зменшення спорідненості для випадку  $N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$ . Такий результат є вельми бажаним з огляду перспективи створення поверхонь з низькою роботою виходу для сучасних пристроїв емісійної електроніки, бо підказує технологічний алгоритм для одержання мінімальної електронної спорідненості. Отримана нами формула може використовуватися для чисельного опису ефекту для випадку помірною легування, коли рівень Фермі залишається глибоко в забороненій зоні, і навіть для найбільших вигинів зон залишається справедливим наближення виснаження.

**Ключові слова:** напівпровідник, робота виходу, електронна спорідненість, адсорбований моношар, кисень, метал