

МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫЕ СУБМОНОСЛОИ АТОМОВ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА НЕПРОВОДЯЩЕЙ ПОДЛОЖКЕ

*В.Е.Зильберварг, Л.Т.Крещишина, Н.С.Лидоренко,
Э.Л.Нагаев*

При адсорбции атомов на поверхности непроводящего ионного кристалла возможна делокализация их электронов, затянутых внутрь кристалла. Это приводит к аномальной зависимости теплоты адсорбции от заполнения поверхности и N -образной ВАХ "поверхностного металла".

Обычно принято считать, что адсорбция атомов на поверхности кристалла приводит к понижению его проводимости, так как адатомы ведут себя как ловушки по отношению к носителям тока. Ниже будет рассмотрена противоположная ситуация; когда адсорбция атомов, наоборот, повышает поверхностную проводимость кристалла и может привести к возникновению поверхностного металла даже при не очень больших степенях заполнения поверхности. Такой металл отличается от обычного тем, что его "плотность" сильно зависит от температуры и давления внешнего газа, и потому он должен обнаруживать ряд аномалий не только количественных, но и качественных по сравнению с обычным металлом. Так, вольт-амперная характеристика (ВАХ) у него может быть N -типа. С другой стороны, делокализация электронов адатомов приводит к новому механизму зависимости теплоты адсорбции от заполнения поверхности по сравнению с обычным диполь-дипольным отталкиванием.

Описанные явления возможны при адсорбции на поверхности ионного кристалла электроположительных атомов (Cs и т. п.), когда центрами адсорбции являются анионы. Такая модель адсорбции, предложенная в [1], предполагает, что электрон атома затягивается с него в кристалл. Из-за кулоновского притяжения к аниону электрон локализован в основном состоянии в окрестности аниона. Таким образом, атом может играть роль поверхностного донора. Если уменьшать расстояние d между атомами, становится существенным перекрытие орбит их электронов, затянутых в кристалл. Как обычно, следует ожидать, что при критическом значении $d_c = a\tau$, где τ — радиус орбиты, $a \sim 1$, должна произойти делокализация электронов. То обстоятельство, что кристалл здесь двумерный, в принципе, не препятствует его металлизации: при низких температурах атомы образуют регулярную структуру на подложке, а прямые эксперименты на свежеосколотых поверхностях Ge [2] свидетельствуют о существовании металлической двумерной проводимости в упорядоченных системах вплоть до самых низких температур.

Если при нулевом покрытии поверхностная зона проводимости в спектре кристалла отсутствует, то для нахождения состояния электрона атома можно воспользоваться в случае мелких электронных уровней приближением сплошной среды. С учетом того, что на поверхности кристалла электронная волновая функция Ψ обращается в нуль, наименьшей энергии изолированного атома соответствует Ψ , равная 0 вне кристалла, а внутри кристалла совпадающая с водородоподобной волновой функцией p -типа, поляризованной перпендикулярно поверхности кристалла. Отсюда следует, что $r = 2\epsilon_s / me^2$, где m — эффективная масса электрона, $\epsilon_s = (\epsilon_i + \epsilon_e) / 2$, ϵ_i и ϵ_e — соответственно диэлектрические проницаемости кристалла и среды вне его. Что же касается точного значения a , вычисление его связано с большими трудностями, не преодоленными до конца даже в хорошо изученном трехмерном случае. Известно, что там достаточно хорошее согласие с экспериментом ($a \sim 0,3$) дает условие расходимости поляризуемости системы, вычисленной в приближении вандерваальсова взаимодействия между атомами ($d \gg d_c$). Если воспользоваться двумерным аналогом такого подхода, для a получается значение 0,2. Во всяком случае, эти результаты для r и a свидетельствуют о том, что условия металлизации поверхностных доноров не могут быть существенно более жесткими, чем объемных, а при больших ϵ_e (кристалл граничит с жидкостью), первые гораздо благоприятнее вторых.

При $d \ll d_c$ делокализованные электроны атомов заполняют собой поверхностный слой толщиной порядка радиуса экранирования r_D . Вычисление их энергии E_e производится в приближении Томаса — Ферми. С учетом того, что при достаточно больших r_D энергия взаимодействия анионов с решеткой не зависит от их числа, получается, что теплота адсорбции падает с заполнением по закону

$$\delta Q = \frac{\partial E_e}{\partial n} \approx 7,7 \frac{e^2}{\epsilon_i a_B} (na^2_B)^{4/5}, \quad a_B = \frac{\epsilon_i}{me^2}, \quad n = d^{-2}. \quad (1)$$

Он существенно отличается от общепринятого закона $\delta Q \sim n^{3/2}$, справедливого в случае диполь-дипольного взаимодействия между адатомами. При $\epsilon_e = 1$, $\epsilon_s = 10$, $m = 0,2 \cdot 10^{-27}$ г, $n \approx a_B^{-2}$ из (1) получается для δQ достаточно большое значение $\sim 0,5$ эВ.

Следует отметить, что из-за падения Q с заполнением, начиная с некоторого значения n , может стать энергетически выгодной какая-то иная форма хемосорбции, не сопровождающаяся делокализацией электронов. Например, центрами адсорбции могут стать катионы (модель из [3]). Тогда электрон адатома должен быть распределен между адатомом и адцентром и делокализоваться не может. Таким образом, несмотря на рост заполнения поверхности, уровень Ферми будет оставаться фиксированным.

Специфика прохождения тока по металлизированным слоям адатомов состоит в том, что джоулев разогрев приводит одновременно к уменьшению степени покрытия поверхности и уменьшению порядка в расположении адатомов. Первое влечет за собой уменьшение числа носителей, второе — уменьшение их подвижности. В обоих случаях джоулев разогрев повышает сопротивление кристалла. С другой стороны, при заданной разности потенциалов рост сопротивления понижает выделение джоулева тепла, что вызывает тенденцию к понижению сопротивления. Таким образом, джоулев разогрев приводит к существенной нелинейности ВАХ системы и вызывает тенденцию к неустойчивости однородного состояния системы адатомов.

Рассматривается пленка кристалла толщины $2R$. Считается, что ток протекает по обеим ее поверхностям $z = \pm R$. Глубина проникновения тока в кристалл мала по сравнению с R . Поэтому уравнение теплопроводности и граничные условия к нему могут быть записаны в виде

$$\kappa \frac{d^2 T}{dz^2} = 0, \quad -\kappa \frac{dT}{dz} \Big|_{z=\pm R} = -\lambda [T(\pm R) - T_0] + eUnE^2, \quad (2)$$

где κ — теплопроводность кристалла, λ — коэффициент теплопередачи между кристаллом и средой, T_0 — температура среды, E — напряженность электрического поля. Концентрация адатомов и равная ей концентрация электронов в пренебрежении зависимостью теплоты адсорбции Q от степени заполнения даются выражением

$$\gamma = \frac{n}{n_0} = \exp \left\{ Q \left[\frac{1}{T(\pm R)} - \frac{1}{T_0} \right] \right\}, \quad (3)$$

где n_0 — концентрация в отсутствии тока. Температурная зависимость подвижности электронов U как более слабая не учитывается.

Анализ уравнений (2), (3) показывает, что ВАХ может иметь N -образную форму. Если $(Q/T_0) \gg 1$, максимум тока соответствует $n \approx \frac{1}{3} n_0$. При $U = 100$ см²/В·сек $R = 3 \cdot 10^{-6}$ см, $n_0 = 4 \cdot 10^{14}$ см⁻², $\lambda = 8 \times 10^{-4}$ Дж/см² град·сек, $T_0 = 300$ К, $Q/T_0 = 19$ он достигается, когда $E = 2,5$ В/см, а $T(R) = 1,06 T_0$. Падающая ветвь ВАХ с ростом E переходит вновь в восходящую из-за роста λ с T .

N-образная ВАХ в материалах с металлической проводимостью – результат новый. До сих пор были известны ВАХ такого типа лишь в полупроводниках, но природа эффекта в рассматриваемом нами случае совершенно иная. Субмонослой адатомов, имевший в слабых полях металлическую проводимость, в сильных полях может разбиться на домены с более высокой концентрацией адатомов, имеющие металлическую проводимость, и с более низкой концентрацией, имеющие полупроводниковую проводимость. Такие домены мы будем называть адсорбционно-токовыми. *N*-образность ВАХ может проявиться и в нестационарном характере тока.

Хотя развитая выше теория непосредственно к гомеополярным полупроводникам неприменима, тем не менее идея о проводимости непосредственно по адатомам позволяет объяснить экспериментальные данные работы [4]. Согласно им при адсорбции Cs на очень чистой поверхности *p*-Ge поверхностная проводимость σ с ростом степени покрытия η сначала падает, а затем начинает резко расти. Падение σ можно объяснить тем что атомы Cs, будучи легко ионизируемыми, выступают в качестве поверхностных доноров и потому компенсируют проводимость, обусловленную акцепторами. При дальнейшем росте η становится возможной проводимость непосредственно по атомам Cs, когда скоро часть их ионизована из-за переходов электронов на акцепторные уровни. Но проводимость σ по примесной зоне, построенной из атомных уровней Cs, была бы заведомо ниже, чем исходная σ_0 , если бы число носителей оставалось равным числу ионизованных атомов Cs. Тот факт, что на самом деле при больших η σ существенно превышает σ_0 , можно объяснить, допустив делокализацию электронов Cs. Было бы желательно, чтобы аналогичные эксперименты были проведены на ионных кристаллах или гомеополярных полупроводниках с оксидированной поверхностью.

Научно-производственное
объединение "Квант"

Поступила в редакцию
27 апреля 1981 г.

Литература

- [1] Э.Л.Нагаев. Кандидатская диссертация, ИФХ АН СССР, М., 1961.
- [2] В.М.Вул, Э.И.Заварицкая. Письма в ЖЭТФ, 31, 177, 1979.
- [3] Ф.Ф.Волькенштейн. Физико-химия поверхности полупроводника, М., изд. Наука, 1973.
- [4] J. von Wienskowski, W.Mönch. Int. Conf. on the Phys. of Semiconductors. Proc., Stuttgart, 1974, p. 734.