

УДК 621.315.592

Ю. А. ЗАРИФЬЯНЦ, В. Ф. КИСЕЛЕВ, С. Н. КОЗЛОВ
и Ю. Ф. НОВОТОЦКИЙ-ВЛАСОВ

ОБ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ СПЕКТРЕ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ЛОВУШЕК НА РЕАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА

Рассмотрен энергетический спектр быстрых состояний на поверхности Ge, Si и PbS с позиций теории неупорядоченных систем. Обсуждаются возможные источники флуктуационных полей и причины их изменений при различных воздействиях.

Наиболее полную информацию об энергетическом спектре поверхностных состояний дают исследования квазиравновесного эффекта поля. Подобные исследования, выполненные на реальных поверхностях Ge [1, 2], Si [3], InSb [4] и GaAs [5], показывают, что в подавляющем большинстве случаев зависимость величины заряда, захваченного быстрыми поверхностными состояниями (Q_{fs}), от поверхностного потенциала Y изображается монотонной кривой. Такой характер зависимости $Q_{fs}(Y)$ объясняется преобладанием непрерывного (или квазинепрерывного) распределения энергетических уровней поверхностных состояний в запрещенной зоне кристалла, плотность которых намного превышает плотность дискретных уровней [2]. Этот вывод однозначно подтвержден опытами, показавшими, что монотонный характер кривых $Q_{fs}(Y)$ сохраняется вплоть до достаточно низких температур [6].

В литературе нет единого мнения о природе быстрых поверхностных состояний. Автор [7] полагает, что энергетическим уровням быстрых состояний, лежащим в той или иной части запрещенной зоны, соответствуют дефекты определенного типа (вакансии, дивакансии и т. п.). Поскольку число возможных типов дефектов конечно, автор [7] приходит к выводу о дискретности энергетического спектра быстрых состояний. В подавляющем большинстве случаев эксперимент дает непрерывный спектр быстрых ловушек.

Мы считаем более перспективным рассмотрение поверхности полупроводника с позиций теории неупорядоченных систем [8]. Согласно этой теории благодаря присутствию «случайных» полей в неупорядоченной системе происходит размытие границ разрешенных энергетических зон [9—12]. От валентной зоны отщепляется «хвост» состояний донорного, а от зоны проводимости — акцепторного типа [9]. Авторы [13] впервые использовали эти представления, рассматривая спектр быстрых состояний на реальной поверхности полупроводника. Наблюдающаяся в эксперименте система квазинепрерывных поверхностных

уровней обусловлена, по мнению авторов [13], нарушениями трансляционной симметрии атомного потенциала в приповерхностной области полупроводника. В литературе причины такого рода нарушений специально не анализировались.

В настоящей работе мы рассмотрим возможные источники «случайных» полей на реальной поверхности полупроводника и причины их изменений при различных воздействиях. С этой целью мы провели ряд исследований влияния адсорбции разных по структуре молекул на кривые захвата $Q_{fs}(Y)$. Для общности выводов эти исследования были проведены как на моноатомных полупроводниках Ge и Si, так и на бинарном полупроводнике PbS.

Результаты и их обсуждение

В качестве объектов исследования использовались монокристаллы Ge, *p*- и *n*-типа ($\rho=20\div 40$ Ом·см), Si *n*-типа ($\rho=1100$ Ом·см) и *p*-типа ($\rho=2600$ Ом·см), а также монокристаллические пленки PbS *n*-типа ($\rho=1,5$ Ом·см), напыленные в вакууме на АТ-срез пьезокварца. Образ-

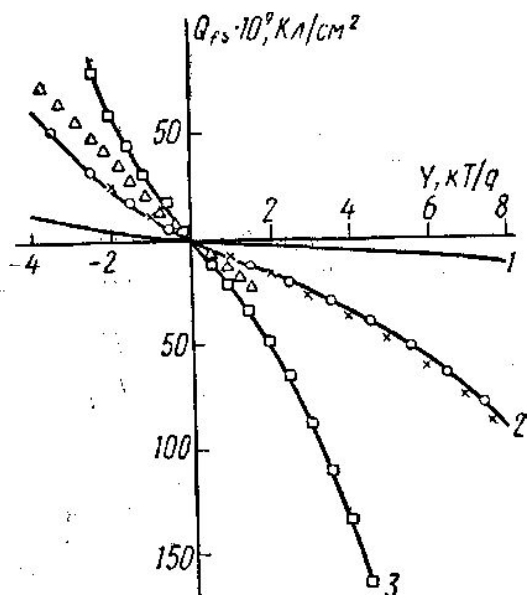


Рис. 1. Кривые захвата заряда быстрыми ловушками на поверхности германия после прогревов в вакууме при различных $T_{пр}$ (1 — до прогрева, 2 — 500 и 3 — 750° К); после адсорбции на поверхности Ge — 500 озона (○), аммиака (×) и П-БХ (Δ), а также после адсорбции воды (□) на поверхности Ge-750

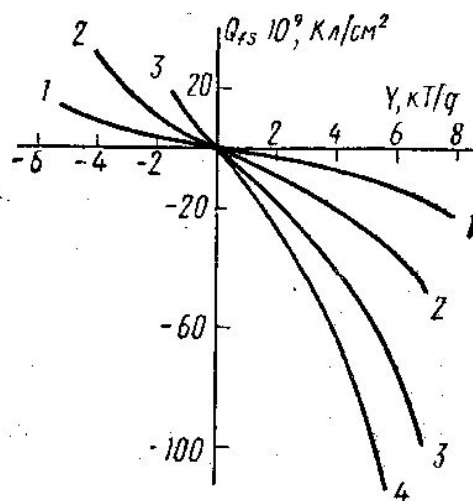


Рис. 2. Кривые захвата заряда быстрыми ловушками на поверхности кремния после прогревов в вакууме при различных $T_{пр}$ (1 — до прогрева, 2 — 650, 3 — 800 и 4 — 900° К)

цы Ge травилась в пергидроле, Si — в травителе типа CP, пленки PbS не травилась. Измерения проводились методом эффекта поля на большом синусоидальном сигнале в вакууме 10^{-6} мм рт. ст. и различных средах. Температура измерения для Ge и PbS была 300° К, а для Si — 370° К [3].

Как видно из рис. 1, прогрев образцов Ge в вакууме до $T_{пр}=500$ ° К (образцы Ge — 500)¹ приводит к монотонному росту захвата (т. е. к росту плотности быстрых поверхностных состояний) во всем исследованном диапазоне Y . Из рис. 1 следует, что непрерывный характер

¹ Здесь и далее цифра после символа полупроводника указывает величину $T_{пр}$.

спектра при этом сохраняется. Контакт с парами воды после таких прогревов и последующая откачка приводят к восстановлению исходного (до прогрева) спектра быстрых поверхностных состояний. В отличие от воды адсорбция аммиака и озона на образцах Ge-500 почти не изменяет плотности быстрых состояний, а адсорбция молекул пара-бензохинона (П—БХ) увеличивает плотность состояний в верхней половине запрещенной зоны.

Прогревы в интервале $T_{\text{пр}}=600-650^\circ\text{K}$ мало изменяют кривые $Q_{fs}(Y)$. При $T_{\text{пр}}\approx 750^\circ\text{K}$ наблюдается резкое возрастание плотности состояний. Адсорбция воды ($p\approx 10^{-2}$ мм рт. ст.) на такой поверхности не изменяет спектр быстрых состояний (рис. 1).

Качественно сходный характер изменения кривых $Q_{fs}(Y)$ при прогревах наблюдался и в случае Si (рис. 2). Вплоть до $T_{\text{пр}}=650^\circ\text{K}$ кри-

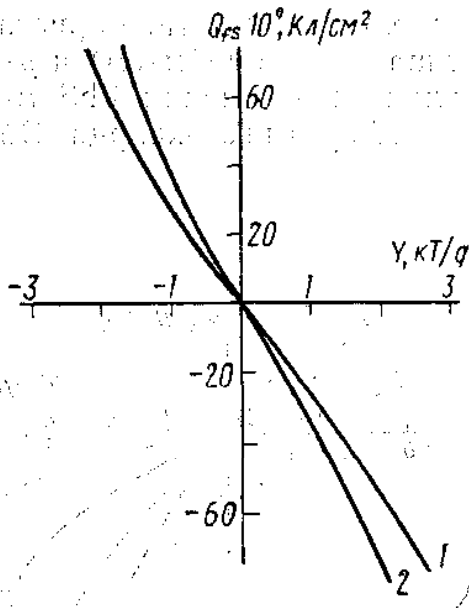


Рис. 3. Кривые захвата на быстрые поверхностные состояния образца PbS-500: 1 — до адсорбции, 2 — после адсорбции O_2

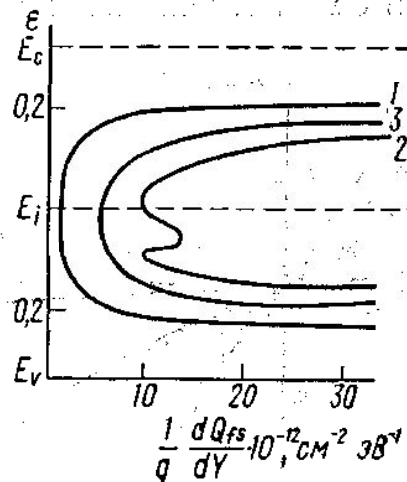


Рис. 4. Спектр быстрых поверхностных состояний на германии: 1 — свежетравленный образец, 2 — после легирования поверхности золотом (по [14]), 3 — после прогрева в вакууме при 500°K

вые $Q_{fs}(Y)$ практически не изменяются. Захват начинает существенно расти при $T_{\text{пр}} > 700^\circ\text{K}$. Кривые захвата как в случае кремния, так и в случае PbS, являются монотонными функциями Y (см. рис. 2 и 3). Адсорбция кислорода на поверхности образца PbS-500 несколько увеличивает плотность быстрых состояний, монотонный характер спектра при этом сохраняется (см. рис. 3).

Анализ литературных данных показывает, что непрерывный характер спектра, как правило, сохраняется и при других активных воздействиях на поверхность: легировании металлами [14], ионной бомбардировке [15], термическом окислении [16], а также при замене «собственного» окисла на поверхности Ge и Si другими химическими соединениями, например, Ge— SiO_2 [17], Ge— Ge_3N_4 [18] или Si— Al_2O_3 [19]. Сохранение характера спектра быстрых состояний при больших вариациях в их интегральной плотности в условиях столь разнообразных воздействий трудно согласовать с наличием на поверхности каких-либо

конкретных дефектов. Более непринужденно все эти особенности объясняются с позиций теории неупорядоченных систем.

Рассчитанные из данных рис. 1—3 минимальные плотности быстрых состояний при различных воздействиях изменяются от $2 \cdot 10^{11}$ до $6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$ для Ge, от $3 \cdot 10^{11}$ до $4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$ для Si и от $2 \cdot 10^{12}$ до $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$ для PbS. Полные концентрации быстрых поверхностных состояний в запрещенной зоне во всех случаях не менее $10^{12}—10^{13} \text{ см}^{-2}$. Учитывая радиус экранирования рассматриваемых материалов, видим, что кулоновские поля быстрых центров захвата перекрываются¹. Последнее определяет кооперативный характер «случайных» полей, что свойственно неупорядоченным системам [10, 20]. По этой причине характер энергетического спектра быстрых поверхностных состояний мало зависит от конкретного вида дефектов. Все нарушения приводят к возникновению плотного спектра дискретных уровней. Близость уровней по энергии, конечно, не означает пространственной близости соответствующих центров локализации носителей². В эксперименте такой спектр будет проявляться как непрерывный (рис. 4). Последнее не значит, что в спектре не могут проявляться отдельные дискретные уровни. Определенные примеси могут приводить к возникновению достаточно глубоких потенциальных ям. При наличии случайных полей уровни этих примесей будут уширяться. Появление этих примесей приводит также к изменению всего квазинепрерывного спектра быстрых уровней. Так, в случае легирования поверхности Ge золотом авторы [14] помимо изменения квазинепрерывного спектра быстрых состояний наблюдали возникновение размытого максимума (рис. 4).

Рассмотрим возможные источники случайных полей на поверхности. В случае монокристаллической пленки PbS из-за низкого коэффициента прилипания кислорода ($\sim 10^{-9}$) окисные трехмерные фазы на поверхности после прогрева в вакууме, по-видимому, отсутствуют [22]. Источниками полей скорее всего являются дефекты вакансионного типа, свойственные бинарным соединениям. В случае Ge и Si ситуация иная. Реальная поверхность этих полупроводников покрыта окисной пленкой, основными структурными элементами которой являются тетраэдры GeO_4 и SiO_4 . Атомы Ge и Si в центре таких тетраэдров находятся в sp^3 -гибридизации. Образование вакансий, связанных с изменением валентности Ge или Si, о которых говорится в работах [7, 23], в условиях травления и прогревов при умеренных температурах не типично для GeO_2 и SiO_2 [8]. Образование на поверхности фазы монооксида [24] также маловероятно благодаря тому, что гибридными связями в молекулах SiO и GeO являются π - и σ -связи, как в молекуле CO. Образование прочной трехмерной структуры монооксида при этом невозможно. То, что обычно называют моноокисью GeO и SiO, по существу является двухкомпонентной смесью SiO_2 и Si (GeO_2 и Ge).

На наш взгляд, основная причина неупорядоченности границы раздела Ge— GeO_2 или Si— SiO_2 связана со значительными вариациями

¹ В случае поверхностных рекомбинационных центров, концентрация которых $\leq 10^9 \text{ см}^{-2}$ [2, 3], среднее расстояние между центрами больше радиуса экранирования. Согласно [11, 12] при этом в запрещенной зоне возникает дискретный уровень. Подходы теории неупорядоченных систем не противоречат принятой модели о дискретном характере рекомбинационного центра [2].

² В неупорядоченной системе, даже при высокой концентрации дефектов, когда принадлежащие различным уровням волновые функции перекрываются, носители заряда на этих уровнях могут оставаться локализованными [20]. Это качественно отличается от случая упорядоченной системы, когда перекрытие волновых функций вызывает появление примесной зоны [21].

валентных углов между соседними тетраэдрами и длин ребер этих тетраэдров.

Известно, что структуры, построенные из тетраэдров, устойчивы, когда соседние тетраэдры имеют только общие вершины [25] (рис. 5, а). В стеклообразных модификациях SiO_2 равновесный угол Si—O—Si колеблется ($143 \pm 17^\circ$) [23]. По мере уменьшения угла (рис. 5, б), благодаря росту сил отталкивания, возникает деформация тетраэдра.

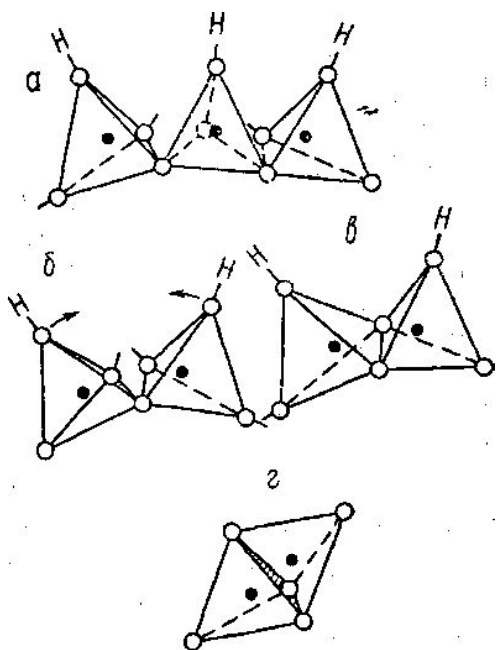


Рис. 5. Схема расположения тетраэдров $\text{SiO}_4(\text{GeO}_4)$ в $\text{SiO}_2(\text{GeO}_2)$. Черные кружки — атомы $\text{Si}(\text{Ge})$, светлые кружки — атомы O

Если в пределе соседние тетраэдры будут иметь общие ребра (рис. 5, в) или грани (рис. 5, г), то это приведет к резкому уменьшению длины общих ребер соседних тетраэдров [25].

ИК-спектры прямо указывают на значительные вариации в длинах связей и валентных углах связей Si—O—Si [26] и Ge—O—Ge [27]. При деформации тетраэдров GeO_4 и SiO_4 ввиду значительной степени ионности связей Ge—O (Si—O) [28—29] изменяются эффективные заряды δ центральных атомов Si и Ge . Наибольшие флуктуации δ имеют место вблизи границы раздела полупроводник — окисел, где сочленения резко различаются по своим размерам тетраэдров алмазоподобной структуры полупроводника и тетраэдров окисла. Значительные вариации δ и являются причиной возникновения флуктуирующих полей на поверхности полупроводника [8].

Случай резкой деформации тетраэдров окисла реализуется при дегидратации окислов SiO_2 и GeO_2 при $T_{\text{др}} > 700^\circ \text{K}$. Связанное с дегидратацией исчезновение двух соседних OH -групп приводит к повороту тетраэдров и образованию перенапряженных мостиков, например Si—O—Si (рис. 5). Этим можно объяснить резкий рост плотности быстрых поверхностных состояний при прогреве образцов германия при $T_{\text{др}} > 700^\circ \text{K}$ (см. рис. 1) ¹. Аналогичная картина имеет место и в термически окисленных монокристаллических пленках PbS . На границе раздела PbS — окисная фаза имеет место сочленение элементов кубической и ромбической симметрии. В этом случае плотность быстрых состояний возрастает настолько, что приложенное к поверхности полупроводника поперечное электрическое поле практически полностью ими экранируется.

Перейдем к рассмотрению влияния адсорбции на спектр быстрых состояний. Авторы [13] объясняют уменьшение захвата при адсорбции полярных молекул тем, что, мигрируя по поверхности, эти дипольные молекулы закрепляются вблизи наиболее сильных флуктуаций атомного потенциала, сглаживают их и тем самым уменьшают размытие разрешенных зон. Однако эта чисто электростатическая трактовка не может объяснить всю совокупность экспериментальных фактов. Действительно, при близких значениях дипольного момента адсорбция молекул

¹ Регидратация с разрывом кислородного мостика и восстановлением OH -групп является активированным процессом и реализуется с заметной скоростью только при высоких упругостях паров воды [8].

H_2O ($\mu=1,8 D$) на Ge-500 резко уменьшает плотность состояний, а NH_3 ($\mu=1,5 D$) оставляет спектр практически неизменным, так же, как и озон ($\mu=0,52 D$) (см. рис. 1). Адсорбция кислорода ($\mu=0$) на PbS увеличивает захват (см. рис. 3).

С нашей точки зрения, изменение спектра быстрых ловушек при адсорбции есть результат действия нескольких конкурирующих процессов.

Возникновение медленных состояний. Адсорбция приводит к возникновению вблизи границы раздела системы медленных состояний высокой концентрации ($10^{13}-10^{14} \text{ см}^{-2}\text{эВ}^{-1}$) для Ge, Si, PbS. Для донорных молекул (D) H_2O и NH_3 основой медленных состояний являются комплексы типа $D^{+\delta_1} X^{-\delta_1}$, для акцепторных молекул (A) — $A^{-\delta_1} X^{+\delta_1}$. Здесь X — атомы или группы атомов Ge, Si, PbS; $\delta_1 < q$ (q — заряд электрона). Величина δ_1 существенно зависит от химического окружения центра, т. е. от свойств всего комплекса [30].

Связанные с возникновением медленных состояний хаотически распределенные по поверхности поля могут повлиять на спектр флуктуационных уровней быстрых состояний. Захват заряда на медленные состояния приведет к дополнительному изменению этих полей. Однако оценить степень влияния этого фактора на спектр быстрых поверхностных состояний довольно трудно. Очевидно, для этого необходимо знать суммарную концентрацию заряженных медленных состояний, в то время как данные по зарядению поверхности при адсорбции отражают разностный заряд в системах акцепторных и донорных состояний. Поэтому отсутствие заметного изменения плотности быстрых поверхностных состояний при адсорбции ряда молекул (озон, аммиак, см. рис. 1), приводящей к резкому изменению заряжения поверхности (см. данные [1, 2, 30]), не может служить доказательством отсутствия влияния перезарядки медленных состояний на систему случайных полей. Автор [1] отмечал, что изменение заряда в медленных состояниях при эффекте накопления приводит к изменению плотности быстрых ловушек. Однако эти изменения невелики.

Изменение координационной сферы поверхностных атомов. Как было показано ранее [8], адсорбция H_2O и NH_3 на Ge и Si протекает по координационному механизму. Молекулы свободно проникают через достаточно пористую структуру окисла и внедряются в координационную сферу приповерхностных атомов Ge и Si, существенно изменяя валентные углы и длины связей сильно деформированных на границе раздела тетраэдров. Мы отмечали ранее [8], что адсорбция H_2O и NH_3 на SiO_2 приводит к расширению твердого тела. Эти возмущения могут изменять распределение случайных полей на поверхности.

Ионные процессы. Как показано в работе [8], молекулы воды, адсорбированные по координационному механизму, сильно протонизированы. При заполнениях много ниже монослоя на поверхности SiO_2 наблюдалось возникновение гроздей молекул H_2O , внутри которых происходил интенсивный обмен протонами. Благодаря высокой диэлектрической проницаемости воды в таких гроздях возможна диссоциация молекул на H^+ и OH^- . Образовавшиеся ионы могут существенно изменить «случайные» поля на поверхности. По-видимому, именно этим объясняется нейтрализующее действие воды, приводящее к резкому уменьшению захвата на быстрые ловушки (см. рис. 1) и уменьшению концентрации центров рекомбинации в Ge [1, 2]. Этот эффект отсутствует при адсорбции аммиака. Хотя молекулы NH_3 и адсорбируются по

координационному механизму, однако их протонизация существенно ниже. Константа диссоциации молекул NH_3 на несколько порядков ниже, чем у воды.

Рассмотренные выше процессы могут происходить одновременно и приводить как к сглаживанию флуктуирующих полей на границе раздела $\text{Ge}-\text{GeO}_2(\text{Si}-\text{SiO}_2)$, так и к увеличению их амплитуды. При всех трех указанных механизмах часть быстрых состояний может не находиться в непосредственном контакте со средой. Адсорбция может протекать на центрах, являющихся основой медленных состояний. В силу кооперативного характера «случайных» полей, рассмотренные выше процессы приведут к изменению всего спектра быстрых ловушек. Для проверки этого предположения, а также для выяснения доминирующей роли того или иного механизма влияния адсорбции на кривую захвата необходимо существенно расширить круг исследуемых молекул. Ценную информацию о роли ионных процессов дадут кинетические исследования изменений кривой $Q_{fs}(Y)$ при различных заполнениях поверхности адсорбированными молекулами. Большой интерес для физики поверхности представляют исследования влияния «неупорядоченности» на рассеяние носителей вблизи поверхности и проявление ее в оптических переходах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новотоцкий - Власов Ю. Ф. Труды ФИАН, 48, 3, 1969.
2. Ржанов А. В. Электронные процессы на поверхности полупроводников. М., 1971.
3. Мурина В. В., Новотоцкий - Власов Ю. Ф. «Физика и техника полупроводников», 6, 1125, 1972.
4. Бриллиантов Э. И., Новотоцкий - Власов Ю. Ф. «Физика и техника полупроводников», 2, 1393, 1968.
5. Дмитрук Н. Л., Ляшенко В. И. «Украинский физический журнал», 16, 104, 1971.
6. Ржанов А. В., Мигаль В. П., Мигаль Н. Н. «Физика и техника полупроводников», 3, 231, 1969.
7. Литовченко В. Г. «Физика и техника полупроводников», 6, 802, 1972.
8. Киселев В. Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М., 1970.
9. Губанов А. И. Квантовоэлектронная теория аморфных и жидких полупроводников. М., 1963.
10. Лифшиц И. М. ЖЭТФ, 53, 743, 1967.
11. Бонч-Бруевич В. Л. «Физика твердого тела», 4, 2660, 1962; 5, 1852, 1963; «Физика и техника полупроводников», 2, 363, 1968.
12. Mott N. F. Phil. Mag., 19, 835, 1969.
13. Овсяк В. Н., Ржанов А. В. «Физика и техника полупроводников», 3, 294, 1969.
14. Мацас Е. П., Примаченко В. Е., Снитко О. В. «Украинский физический журнал», 13, 905, 1968.
15. Литовченко В. Г., Лысенко В. С. «Физика и техника полупроводников», 4, 72, 1970.
16. Дроздов В. Н., Ковалевская Т. И., Ржанов А. В., Свиташев К. К. «Микроэлектроника», 2, 154, 1973.
17. Ржанов А. В., Ковалевская Т. И. «Физика и техника полупроводников», 4, 321, 1970.
18. Покровская С. В., Овсяк В. Н. «Неорганические материалы», 6, 978, 1971.
19. Hattogu T. Japan J. Appl. Phys., 10, 202, 1971.
20. Бонч-Бруевич В. Л. ЖЭТФ, 61, 1168, 1971.
21. Литовченко В. Г., Ковбасюк В. П. «Физика и техника полупроводников», 3, 870, 1969.
22. Земел Дж. Н. В сб.: «Поверхностные свойства твердых тел». М., 1972, стр. 317.
23. Revesz A. G., Zaininger K. H. RCA Rev., 29, 22, 1968.
24. Арсламбеков В. А. В сб.: «Механизмы взаимодействия металлов с газами». М., 1964, стр. 167.
25. Pauling L. J. Phys. Chem., 56, 361, 1952.

26. Потапов Е. В., Раков А. В. «Оптика и спектроскопия», 29, 751, 1970.
27. Дроздов В. Н., Ковалевская Т. И., Ржанов А. В., Свиташев К. К. «Микроэлектроника», 2, 46, 1973.
28. Ревещ А. Г. В сб.: «Полевые транзисторы». М., 1971, стр. 101.
29. Обухов-Денисов В. В., Соболев Н. Н. и Черемисов В. П. «Оптика и спектроскопия», 8, 505, 1960.
30. Kozlov S. N., Kiselev V. F., Novototskii-Vlasov Ju. F. Surf. Sci., 28, 395, 1971.

Поступила в редакцию
12.6 1973 г.

Кафедра
общей физики для химфака