

О СИСТЕМЕ БЫСТРЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ НА РЕАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ГЕРМАНИЯ

© С.И.Кириллова, В.Е.Примаченко, В.А.Чернобай

Институт физики полупроводников Национальной академии наук,
252650 Киев, Украина
(Получена 13 октября 1994 г. Принята к печати 23 марта 1995 г.)

Методами температурных и электрополевых зависимостей поверхностной фотоэдс исследованы электронные свойства свежотравленной и стабилизированной (состаренной) реальной поверхности германия. Показано, что плотность быстрых поверхностных электронных состояний, полученная методом температурной зависимости фотоэдс, более чем на порядок меньше плотности поверхностных электронных состояний, полученной методом электрополевых зависимостей фотоэдс при различных фиксированных температурах в диапазоне 100–300 К. Это связано с тем, что при температурных исследованиях проявляется истинная система быстрых поверхностных электронных состояний, расположенных на границе германий–оксид, а при электрополевых исследованиях преимущественно проявляется эффективная система поверхностных электронных состояний, расположенных в оксидной пленке, которые туннельным образом обмениваются электронами с полупроводником. Плотности поверхностных электронных состояний, полученные обоими методами, на стабилизированной поверхности больше, чем на свежотравленной, при этом при старении изменяется также распределение поверхностных электронных состояний по энергии в запрещенной зоне германия.

Полученная в электрополевых исследованиях температурная зависимость эффективной плотности поверхностных электронных состояний обусловлена температурной зависимостью величины электрического поля в оксидной пленке. Сделан вывод, что все электрополевые методики дают лишь эффективное значение плотности быстрых поверхностных электронных состояний, распределение которых по энергии в запрещенной зоне существенным образом зависит от температуры измерения и удельного сопротивления полупроводника.

Электрофизические свойства реальной поверхности германия и их изменение под влиянием различных воздействий исследованы во многих работах [1–5]. В результате было установлено, что реальная поверхность германия, покрытая оксидной пленкой, обладает системой быстрых и медленных поверхностных электронных состояний (ПЭС), находящихся соответственно в быстром (при комнатной температуре 10^{-8} – 10^{-4} с) и замедленном (больше 1 с) обмене носителями зарядов с объемом полупроводника. Медленные ПЭС обусловлены различными дефектами и адсорбционными комплексами, находящимися как внутри оксидной пленки, так и вблизи ее границ [4]. Что же касается

быстрых ПЭС, то полагают, что они расположены на границе раздела германий-оксидная пленка. Их природа связана с различными локальными дефектами на этой границе раздела, а также с общей неупорядоченностью границы раздела. Последнее приводит к случайному распределению значений локального потенциала межфазных ячеек полупроводника и оксида, формирующему V -образное распределение плотности быстрых ПЭС в запрещенной зоне полупроводника [6,7].

Суммарный заряд в быстрых и медленных ПЭС определяет поверхностный потенциал германия, от величины которого существенным образом зависит протекание электронных процессов на его поверхности [1-5]. В настоящей работе в области 300-100 К исследованы температурные и электрополевые зависимости поверхностного потенциала на свежетравленной и стабилизированной (состаренной) реальной поверхности германия. В результате показано, что система истинных быстрых ПЭС, полученная из температурных зависимостей поверхностного потенциала, существенно отличается от системы ПЭС, определяемой из электрополевых зависимостей.

Методика исследования

Эксперименты проведены на поверхности (111) образцов n -Ge с концентрацией доноров $1.9 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Образцы подвергались стандартной обработке: шлифовке, полировке и травлению в кипящей 30%-й H_2O_2 . Омические контакты создавали плавлением Au(Sb). Исследовалась свежетравленная в H_2O_2 поверхность, а также поверхность со стабилизированным оксидным слоем, образующимся при хранении образцов в естественных условиях в течение года.

Поверхностный потенциал φ_s (соответствует изгибу энергетических зон на поверхности величиной $q\varphi_s$, где q — заряд электрона) определялся методом измерения поверхностной фотоэдс при большом уровне генерации электронно-дырочных пар в полупроводнике импульсом света, спрямляющим в момент освещения зоны на поверхности полупроводника [8-10]. Температурные зависимости $\varphi_s(T)$ снимали в криостате в вакууме 10^{-4} Па при понижении температуры от 300 до 100 К в течение 2 ч. При $T < 150$ К при следовании импульсов света с частотой 1 Гц обнаруживался эффект фотопамяти поверхностного потенциала первого рода [9]. Суть его заключается в том, что при освещении образца первым импульсом света с интенсивностью $10^{21} \text{ кв/см}^2 \cdot \text{с}$ происходит захват неосновных носителей заряда (дырок) на ПЭС, дающий изменение φ_s после воздействия импульса света. В результате с помощью второго или любого следующего импульса света измеряется уже измененное значение φ_{s2} , меньшее по абсолютной величине по сравнению со значением φ_{s1} , измеряемым с помощью первого импульса света. Разница $|\varphi_{s1} - \varphi_{s2}|$ определяет фотопамять поверхностного потенциала. Особенностью германия по сравнению с более широкозонными полупроводниками является то, что время сохранения фотопамяти при самой низкой температуре (~ 100 К) не превышало 10 с. Поэтому для корректного измерения при любой температуре потенциала φ_s , соответствующего находящемуся в темноте образцу, достаточно было выдержать определенное время для освобождения ПЭС от захваченных дырок при предыдущем освещении, что и делалось при измерениях ниже 150 К.

При определенных постоянных температурах в интервале 300–100 К исследованы зависимости поверхностного потенциала φ_s от внешнего электрического поля. Измерялось значение φ_s после приложения к измерительному конденсатору внешнего электрического напряжения V , изменяющегося в пределах $-400 \div 400$ В. При этом при низких температурах исключалось возможное проявление неравновесности при обедняющих германий электрических напряжениях [11]. Зависимости $\varphi_s(V)$ позволили рассчитать распределение плотности ПЭС в запрещенной зоне на поверхности германия при различных температурах исследования.

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости поверхностного потенциала φ_s для стабилизированной (кривая 1) и свежетравленной (кривая 2) поверхностей германия. Прежде всего отметим, что значения φ_s всегда отрицательные, что, как показывают расчеты, соответствует присутствию на поверхности германия истощенного слоя. Зависимости $\varphi_s(T)$ для свежетравленной и стабилизированной поверхностей существенно отличаются. Это связано с тем, что при хранении в естественной атмосфере происходит старение оксидной пленки, увеличивается ее толщина, изменяется структура пленки, а именно происходит конденсирование германий-кислородных тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ с образованием участков уплотненной гексагональной структуры оксида [2]. Структурно-химические преобразования оксидной пленки при старении приводят к изменению системы быстрых и медленных ПЭС, заряд которых определяет поверхностный потенциал φ_s . Как показывает анализ и опыты по термовакуумной обработке поверхностей германия [13], меньшая абсолютная величина $|\varphi_s|$ на стабилизированной поверхности вблизи комнатных температур в первую очередь обусловлена уменьшением при старении отрицательного заряда в медленных ПЭС.

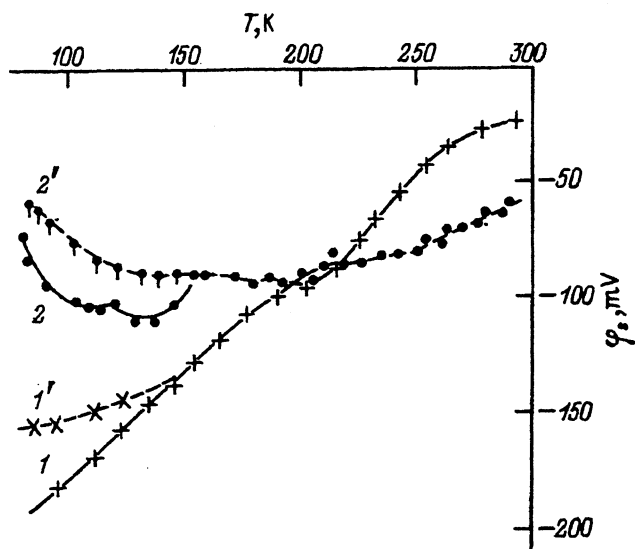


Рис. 1. Температурные зависимости поверхностного потенциала φ_s стабилизированной (1) и свежетравленной (2) поверхности германия. 1', 2' — значения φ_s , полученные с помощью второго импульса света.

Рассмотрим ход температурных зависимостей φ_s (рис. 1, кривые 1 и 2). Возрастание $|\varphi_s|$ понижением температуры связано с зарядкой электронами быстрых ПЭС вследствие передвижения уровня Ферми к зоне проводимости. При этом отметим, что при понижении температуры электронное равновесие устанавливается между объемом полупроводника и только быстрыми ПЭС [13]. Медленные ПЭС и ловушки в оксидной пленке, учитывая долговременный характер их заряжения с необходимостью затраты значительной энергии активации [4], не успевают в условиях охлаждения прийти в равновесие с объемом полупроводника. Таким образом, изменение φ_s с температурой вызвано лишь изменением отрицательного заряда в быстрых ПЭС.

Ход зависимостей $\varphi_s(T)$ для стабилизированной и свежетравленной поверхностей существенно отличается. Если для стабилизированной поверхности наблюдается относительно резкий рост $|\varphi_s|$ с понижением температуры во всем температурном интервале 300–100 К (кривая 1), то для свежетравленной поверхности в температурном интервале 300–100 К возрастание $|\varphi_s|$ более плавное, а при $T < 140$ К наблюдается даже уменьшение $|\varphi_s|$ с понижением температуры. Последнее, связанное с уменьшением отрицательного заряда в быстрых ПЭС, можно объяснить, как показывает сделанный в работе [13] анализ, перестройкой энергетического спектра быстрых ПЭС. Перестройка обусловлена обратимыми структурными изменениями на границе германий–нестабильная оксидная пленка свежетравленной поверхности и заключается в уменьшении плотности быстрых ПЭС ниже уровня Ферми на поверхности или в возрастании плотности положительно заряженных быстрых ПЭС выше уровня Ферми. На стабилизированной поверхности германия перестройка спектра быстрых ПЭС при понижении температуры не происходит, что отмечалось уже ранее [14].

На рис. 1 кривые 1' и 2' дают значения поверхностного потенциала на стабилизированной и свежетравленной поверхностях, полученные при измерениях с помощью второго импульса света. Как отмечалось выше, различие между значениями потенциала, полученными с помощью первого и второго импульса света, появляется при $T < 150$ К в связи с сохранением на ПЭС захваченных при первом освещении дырок (эффект фотопамати). Время фотопамати не превышало нескольких секунд, поэтому особых трудностей при исследовании температурных и электрополевых зависимостей поверхностного потенциала не возникало.

Определенному значению поверхностного потенциала φ_s соответствует заряд Q_{sv} в приповерхностной области германия, равный [13]

$$Q_{sv} = \sqrt{2}qn_iL \left[\lambda^{-1}(e^{\frac{q\varphi_s}{kT}} - 1) + \lambda(e^{-\frac{q\varphi_s}{kT}} - 1) + \frac{q\varphi_s}{kT}(\lambda - \lambda^{-1}) \right]^{1/2}, \quad (1)$$

где $L = \left(\frac{\varepsilon kT}{q^2 n_i} \right)^{1/2}$, $\lambda = n_i/n$, n и n_i — соответственно концентрации электронов при температуре T в объеме исследуемого и собственного германия, ε — диэлектрическая постоянная германия, k — постоянная Больцмана. Заряду Q_{sv} равен с обратным знаком суммарный заряд Q_s в ПЭС. Изменение Q_s с температурой, как отмечалось выше, равно изменению заряда только в быстрых ПЭС. От зависимостей $Q_s(T)$

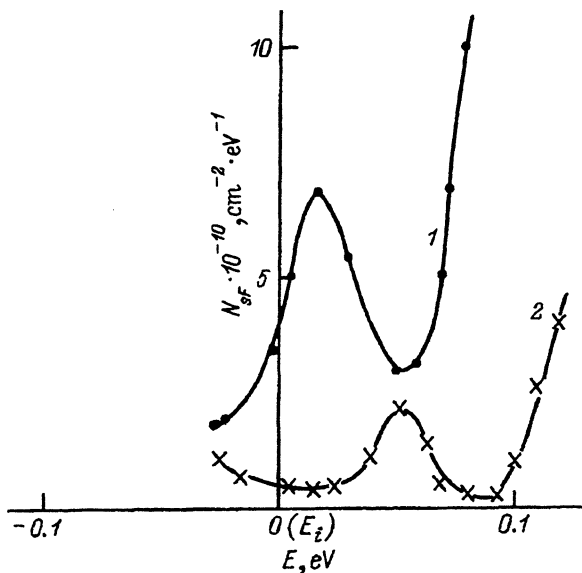


Рис. 2. Распределение плотности N_{sF} истинных быстрых ПЭС по энергии E запрещенной зоны германия. 1, 2 — соответственно стабилизированная и свежेत्रавленная поверхности.

можно перейти к зависимостям $Q_s(\psi_s)$, где $\psi_s = \varphi_s + \varphi_b$. Величина φ_s измеряется, а величина φ_b определяется из условия $n = n_i \exp\left(\frac{q\varphi_b}{kT}\right)$ при каждой температуре. Величины $q\varphi_b$ и $q\psi_s$ равны энергетическому расстоянию между серединой запрещенной зоны E_i и уровнем Ферми соответственно в объеме германия и на его поверхности. Зависимости $Q_s(\psi_s)$ позволяют определить плотность быстрых ПЭС N_s при различных $q\psi_s$ (или энергиях запрещенной зоны E относительно E_i) как

$$N_{sF} = \frac{|\Delta Q_s|}{\Delta(q\psi_s)}. \quad (2)$$

На рис. 2 представлены полученные зависимости $N_{sF}(E)$ для двух состояний поверхности германия — стабилизированной (кривая 1) и свежेत्रавленной (кривая 2). Отметим, что для свежेत्रавленной поверхности значения N_{sF} определялись при температурах, когда еще перестройка спектра быстрых ПЭС не происходила, т.е. $T > 140$ К. Из рис. 2 видно, что во всем интервале E концентрация быстрых ПЭС на стабилизированной поверхности больше, чем на свежेत्रавленной. Кроме того отличается энергетическое распределение ПЭС для этих двух поверхностей. Вблизи E_i имеется локальное повышение плотности ПЭС. На стабилизированной поверхности максимум $N_{sF} = 6.8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$ наблюдается при $E_{sF} - E_i = 0.02$ эВ, а на свежेत्रавленной поверхности максимум $N_{sF} = 2.1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$ наблюдается при $E_{sF} - E_i = 0.05$ эВ. Таким образом, изменение структуры и состава оксидной пленки германия при старении приводит к перестройке спектра быстрых ПЭС, определяемого из температурных зависимостей поверхностной фотоэдс.

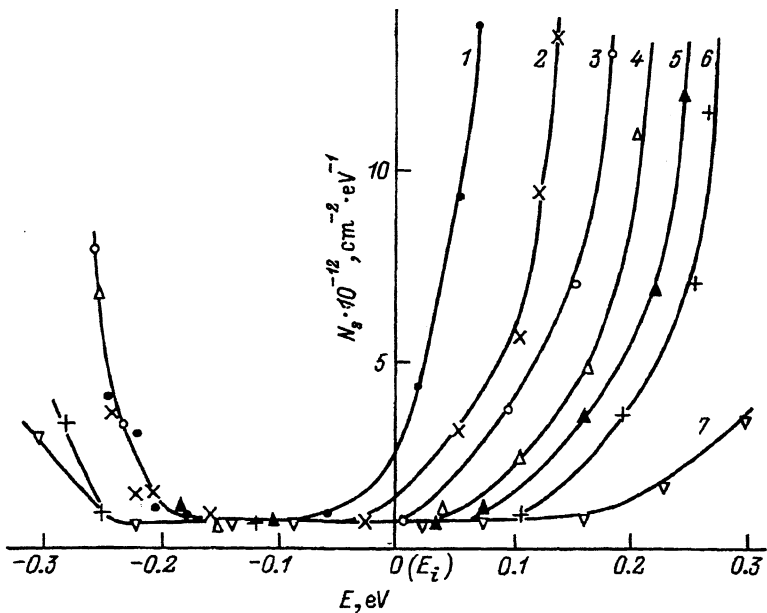


Рис. 3. Зависимости эффективной плотности N_s быстрых ПЭС свежетравленной поверхности германия от энергии E при температурах, К: 1 — 295, 2 — 260, 3 — 235, 4 — 210, 5 — 180, 6 — 140, 7 — 105.

Как отмечалось выше, плотность ПЭС и ее распределение в запрещенной зоне германия были получены также при определенных температурах в диапазоне 300–100 К путем измерения электрополевых зависимостей поверхностной фотоэдс. Снимались зависимости поверхностного потенциала φ_s от электрического напряжения V , прикладываемого к измерительному конденсатору с удельной емкостью C_d . По полученным зависимостям $\varphi_s(V)$ можно рассчитать плотность ПЭС при различных φ_s согласно формуле [15]

$$N_s(\varphi_s) = \frac{1}{q} \left[C_d \left(\frac{dV}{d\varphi_s} - 1 \right) - \frac{dQ_{sv}}{d\varphi_s} \right]. \quad (3)$$

Подобно тому, как это делалось выше, при определенной температуре от зависимостей $N_s(\varphi_s)$ можно перейти к зависимостям $N_s(\psi_s)$ или, что то же, $N_s(E)$. Полученные зависимости для различных температур свежетравленной и стабилизированной поверхностей германия представлены, соответственно, на рис. 3 и 4.

Видно, что концентрация N_s ПЭС, полученная из электрополевых зависимостей при различных температурах, на порядок и более превышает концентрацию N_{sF} , полученную из температурных зависимостей поверхностной фотоэдс (рис. 2), когда внешнее электрическое поле к поверхности германия не прикладывалось. Как уже отмечалось в [14], разница между величинами концентраций ПЭС, полученных двумя методами, один из которых является электрополевым, связана с разными условиями измерений. При исследовании температурной зависимости фотоэдс проявляется лишь истинная система быстрых ПЭС, расположенных на границе германий-оксидная пленка и находящихся

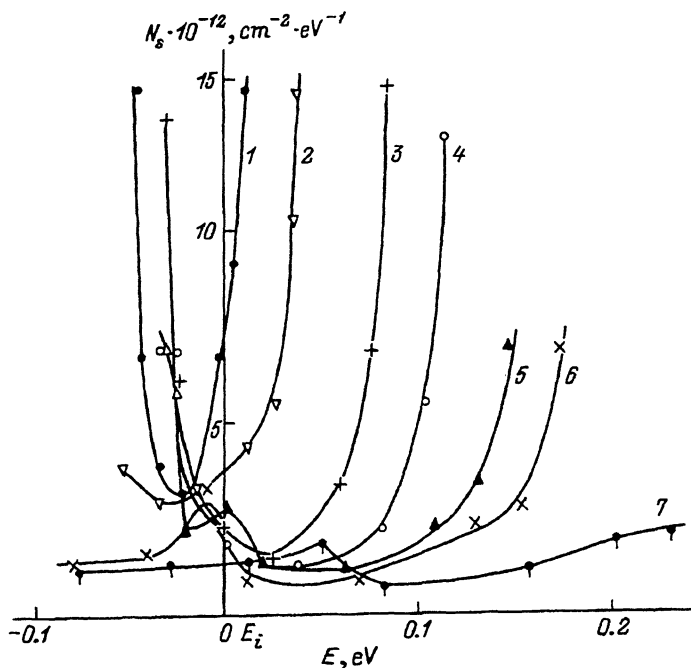


Рис. 4. Зависимости эффективной плотности N_s быстрых ПЭС стабилизированной поверхности германия от энергии E при температурах, К: 1 — 295, 2 — 260, 3 — 230, 4 — 205, 5 — 180, 6 — 155, 7 — 115.

в хорошем электронном обмене с объемом полупроводника. В случае применения электрополевых методик, когда исследуется зависимость от внешнего поля приповерхностной проводимости полупроводника, емкости или, в нашем случае, фотоэдс, кроме истинных быстрых ПЭС проявляются еще дополнительно ПЭС, расположенные в оксидной пленке на туннельно-прозрачном для электронов расстоянии от полупроводника, так как в промежутке между полупроводником и полевым электродом, в том числе и в оксидной пленке, присутствует значительное по величине электрическое поле, способствующее туннелированию электронов между полупроводником и ПЭС оксида. Поэтому эффективная концентрация быстрых ПЭС N_s , полученная при определенных значениях E методом полевых зависимостей фотоэдс, значительно больше концентрации быстрых ПЭС N_{sF} , полученной из температурных зависимостей фотоэдс.

Особенностью зависимостей $N_s(E)$ является уменьшение эффективной концентрации ПЭС при определенных E с понижением температуры. На наш взгляд, что связано с уменьшением величины электрических полей, которые реализуются в оксидной пленке при понижении температуры. Электрическое поле в оксидной пленке E_s при индуцировании на германии заряда Q_{ind} в начальный момент до изменения заряда в ПЭС равно

$$E_s = \frac{Q_{ind}}{\epsilon_d \epsilon_0} = \frac{Q_{sv}(\varphi_{s0}) - Q_{sv}(\varphi_s)}{\epsilon_d \epsilon_0}, \quad (4)$$

где ϵ_d — диэлектрическая постоянная оксида германия, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ Ф/м, φ_{s0} и φ_s — поверхностные потенциалы германия соответ-

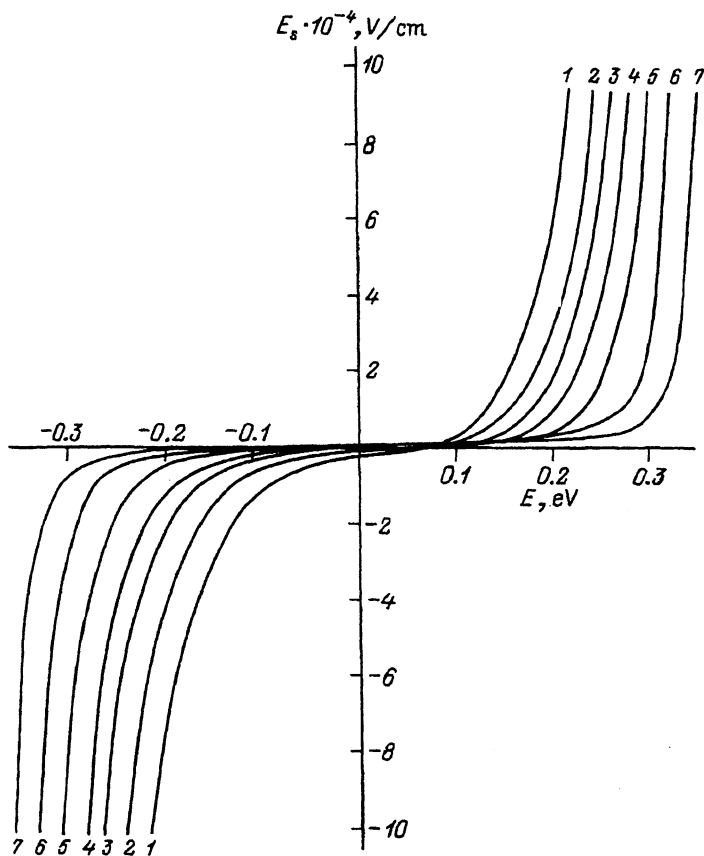


Рис. 5. Зависимости величины электрического поля E_s в оксидной пленке германия от энергии E при температурах, К: 1 — 295, 2 — 260, 3 — 235, 4 — 210, 5 — 180, 6 — 140, 7 — 105.

ственно до и после приложения к нему внешнего электрического поля. При $\varphi_s > 0$ заряд Q_{sv} отрицателен, а при $\varphi_s < 0$ — положителен.

На рис. 5 приведены рассчитанные зависимости величины поля в оксиде E_s от энергии E (или от $q\psi_s$) для температур, при которых определялась в эксперименте эффективная плотность ПЭС N_s для свежотравленной поверхности германия. Положительные значения E_s соответствуют электрическим полям, обогащающим приповерхностную область германия электронами и способствующим их туннелированию в ПЭС, находящиеся в оксидной пленке. Наоборот, отрицательные значения E_s соответствуют полям, обедняющим германий электронами и затем при формировании инверсного слоя обогащающим его дырками. При отрицательных E_s происходят туннельные переходы электронов из ПЭС оксида в германий.

Из рис. 5 видно, что при определенных E более высоким температурам соответствуют большие электрические поля в оксиде E_s . При обогащающих полях это приводит к более интенсивным туннельным переходам электронов в ПЭС оксида, что дает в эксперименте (рис. 3 и 4) сильную зависимость концентрации определяемых ПЭС N_s от температуры. При росте с увеличением температуры величины обедняющих полей E_s возрастает туннелирование электронов

из ПЭС в германий, поэтому также увеличивается определяемая эффективная концентрация N_s ПЭС. Однако в последнем случае на характере зависимостей $N_s(E)$ может более существенным образом сказываться распределение ПЭС в оксиде по энергии и проявление туннельно-активационных переходов.

Вообще теоретические зависимости $E_s(E)$ (рис. 5) лишь качественно объясняют температурную зависимость экспериментальных кривых $N_s(E)$. Полной корреляции между зависимостями $E_s(E)$ и $N_s(E)$ ожидать не следует, так как кривые $N_s(E)$ рассчитаны для потенциалов φ_s после захвата заряда в ПЭС, а кривые $E_s(E)$ для таких же потенциалов φ_s до захвата, поэтому электрическое поле в оксиде, способствующее туннелированию электронов при измерении N_s , должно быть значительно больше рассчитанного E_s . Кроме того, экспериментальные кривые $N_s(E)$ зависят от истинного распределения ПЭС по энергии как в оксиде, так и на границе раздела германий-оксид.

Из сравнения рис. 3 и 4 следует, что для одинаковых или близких температур на стабилизированной поверхности германия эффективная плотность ПЭС больше, чем на свежетавленной поверхности. Это естественно, так как на стабилизированной поверхности в более толстой оксидной пленке содержится больше электронных состояний, которые туннельным образом обмениваются электронами с германием при приложении внешнего электрического поля. Кроме того, для стабилизированной поверхности вблизи E_i для ряда температур проявляется локальное повышение плотности ПЭС, что свидетельствует об отличии истинного распределения по энергии плотности ПЭС в оксиде на стабилизированной и свежетавленной поверхностях.

Таким образом, распределение эффективной плотности ПЭС по энергии на реальной поверхности германия и ее изменение с температурой, полученные методом полевых зависимостей поверхностной фотоэдс, не определяются истинными быстрыми ПЭС границы раздела германий-оксид, а зависят от процессов туннелирования электронов между электронными состояниями оксида и германием. Процессы туннелирования определяются величиной электрического поля в оксиде, которая зависит, согласно формуле (4), от температуры и удельного сопротивления образца. Аналогичное явление в принципе должно происходить на реальной поверхности любого полупроводника, как правило, покрытого оксидной пленкой, в которой присутствуют электронные состояния. Оно должно проявляться при изменении от внешнего электрического поля любых величин — фотоэдс, приповерхностной проводимости (эффект поля) и емкости.

В связи с этим отметим работу [16], в которой впервые было обращено внимание при исследовании эффекта поля на реальных поверхностях германия и кремния на корреляции зависимостей от поверхностного потенциала заряда в ПЭС и заряда в приповерхностной области полупроводника при изменении его удельного сопротивления и температуры. В [17] обнаруженная корреляция была объяснена влиянием рельефа поверхности полупроводника, приводящего к сосредоточению носителей заряда при приложении электрического поля к полупроводнику на выступах и, следовательно, к неучастию их в проводимости, что имитирует захват носителей на сверхбыстрые ПЭС. Однако, как выяснилось в дальнейшем [18], роль рельефа в объяснении эффекта корреляции не является определяющей. Настоящая работа,

в которой практически подтверждается эффект корреляции при исследовании полевых зависимостей фотоэдс при различных температурах, показывает, что он имеет полевую природу и связан с туннелированием электронов между объемом полупроводника и ПЭС оксида, так как при измерении фотоэдс в отличие от эффекта поля не играет роль участие электронов приповерхностной проводимости.

Полученные результаты и анализ литературных данных позволяют сделать вывод, что все электрополевые методики исследования системы быстрых ПЭС в полупроводниках с оксидными пленками дают лишь эффективное значение плотности ПЭС, распределение которой по энергии в запрещенной зоне зависит от температуры измерения и удельного сопротивления полупроводника.

Список литературы

- [1] В.И. Ляшенко, В.Г. Литовченко, И.И. Степко, В.И. Стриха. *Электронные явления на поверхности полупроводников* (Киев, 1968).
- [2] В.Ф. Киселев. *Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках* (М., 1970).
- [3] А.В. Ржанов. *Электронные процессы на поверхности полупроводников* (М., 1971).
- [4] В.Ф. Киселев, С.Н. Козлов. *Поверхность*, № 6, 13 (1982).
- [5] В.Е. Примаченко, О.В. Снитко. *Физика легированной металлами поверхности полупроводников* (Киев, 1988).
- [6] В.Н. Овсюк, А.В. Ржанов. *ФТП*, **3**, 294 (1969).
- [7] Ю.А. Зарифьянц, В.Ф. Киселев, С.Н. Козлов, Ю.Ф. Новотоцкий-Власов. *Вестн. МГУ. Физика*, № 1, 84 (1975).
- [8] А.В. Саченко, О.В. Снитко. *Фотоэффекты в приповерхностных слоях полупроводников* (Киев, 1984).
- [9] В.В. Антошук, В.Е. Примаченко, О.В. Снитко. *ФТП*, **20**, 749 (1986).
- [10] С.И. Кириллова, В.Е. Примаченко, О.В. Снитко, В.А. Чернобай. *Оптоэлектрон. и полупроводн. техн.*, № 19, 65 (1990).
- [11] V.E. Primachenko, O.V. Snitko, V.V. Milenin. *Phys. St. Sol.*, **11**, 711 (1965).
- [12] Т.И. Ковалевская, К.К. Свиташев. *ФТП*, **3**, 779 (1969).
- [13] С.И. Кириллова, В.Е. Примаченко, О.В. Снитко, В.А. Чернобай. *Оптоэлектрон. и полупроводн. техн.*, № 20, 15 (1991).
- [14] С.И. Кириллова, В.Е. Примаченко, О.В. Снитко, В.А. Чернобай. *Поверхность*, № 12, 85 (1990).
- [15] Y.W. Lam, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **4**, 1370 (1971).
- [16] О.С. Фролов. *ФТП*, **1**, 784 (1967).
- [17] О.С. Фролов, О.В. Снитко. *ФТП*, **2**, 1144 (1968).
- [18] Е.П. Мацас, В.Е. Примаченко, О.В. Снитко. *Укр. физ. журн.*, **17**, 291 (1972).

Редактор В.В. Чалдышев

On a system of fast surface electron states on the real surface of Germanium

S.I.Kirillova, V.E.Primachenko, V.A.Chernobay

Semiconductor Institute, Ukrainian Academy of Sciences, 252650 Kiev, the Ukraine