

УДК 537.311.322

ЗАКРЕПЛЕНИЕ УРОВНЯ ФЕРМИ И РЕАКЦИИ ПЕРЕЗАРЯДКИ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА

В. А. Киселев

Предложен механизм закрепления уровня Ферми на поверхности полупроводника, заключающийся в том, что рост поверхностного заряда, происходящий в ходе поверхностной реакции адсорбат—адсорбент с захватом одного из типов носителей тока, прекращается при таком изгибе зон, когда возникает конкурирующая реакция перезарядки поверхности с захватом носителей противоположного знака. Это происходит при инверсии типа проводимости у поверхности полупроводника. Даже при различии скоростей двух конкурирующих реакций перезарядки на 4 порядка уровень Ферми при комнатной температуре закрепляется вблизи середины запрещенной зоны. Энергетического совмещения поверхностных состояний и уровня Ферми для его закрепления на поверхности не требуется. Обсуждается ряд конкретных систем, в том числе демонстрирующих аномальную кинетику формирования электрического барьера.

1. Исследование микромеханизмов формирования электрического барьера (Шоттки) и закрепления уровня Ферми (УФ) на поверхности полупроводников имеет большое научное и прикладное значение [1-3]. Особое внимание привлекают соединения A_3B_5 . Вблизи чистых поверхностей (110) этих полупроводников изгиб зон отсутствует. Он появляется только после нанесения на поверхность атомов постороннего вещества, причем уже покрытия ≤ 0.1 монослоя, как правило, приводят к предельному изгибу зон, который сохраняется при дальнейшем росте толщины покрытия.

Наиболее удивительным является факт независимости энергии закрепления УФ на поверхности (и соответственно высоты барьера) от химической природы адсорбата. Различная реакционная способность пары адсорбат—адсорбент приводит к очень широкому спектру продуктов реакции на поверхности: возникновение и сохранение резкой границы раздела при слабой реакционной способности, диффузия через покрытие и сегрегация катионов или анионов подложки, образование сплавов адсорбата с катионами или анионами, двойных и тройных соединений в случае средней реакционной способности, рост защитных промежуточных слоев соединений адсорбат—анион в случае сильной реакционной способности и т. д. Хотя эти реакции регистрируются (методами фотоэлектронной спектроскопии [1, 2]), только начиная с покрытий $\sim 1 \text{ \AA}$ естественно считать, что и на ранних стадиях формирования барьера ход реакции сильно зависит от химической природы адсорбата (следует ожидать также, что он зависит и от величины изгиба зон — см. ниже).

Несмотря на многообразие поверхностных реакций, все адсорбаты приводят, как правило, к близким изгибам зон (для данного полупроводника). Вывод, который из этого делается, следующий: закрепление УФ на поверхности определяется внутренними свойствами полупроводника, а не свойствами адсорбата.

Для объяснения наблюдаемой закономерности (а также отступлений от нее) был предложен ряд моделей, в том числе модель поверхностных

состояний в запрещенной зоне, индуцированных металлом [4]; единая дефектная модель [5]; модель эффективной работы выхода [6]. Здесь не будут обсуждаться достоинства и недостатки перечисленных моделей — это делается в большом числе обзоров (см., например, [1-3]). Отметим только, что каждая из предложенных моделей предполагает вполне определенный результат реакции на поверхности: индуцированные металлом поверхностные состояния возможны только при слабых реакциях, единая дефектная модель предполагает образование вполне определенных собственных дефектов структуры, для справедливости модели эффективной работы выхода необходимо образование поверхностного слоя вполне определенного состава.

В настоящей работе сделана попытка выйти за рамки ограничений, связанных с определенной микрохимией поверхности или границы раздела. Из всего многообразия реакций выделяются те, которые оказывают влияние на поверхностный заряд полупроводника. Именно они участвуют в процессе формирования электрического барьера. Конкретно рассматриваются такие реакции, для протекания которых необходимы свободные носители тока в объеме полупроводника. Показано, что в этом случае существует механизм закрепления УФ, определяемый инверсией типа проводимости у поверхности при образовании изгиба зон.

2. Формирование электрического барьера у поверхности полупроводника предполагает два конкурирующих процесса: первый, связанный с перезарядкой поверхности, ведет к росту (или уменьшению) изгиба зон, второй — к замедлению и даже прекращению изменения изгиба зон, т. е. к окончательному закреплению УФ на поверхности. Обычно считается, что по крайней мере второй процесс требует присутствия поверхностных уровней вблизи энергии закрепления УФ на поверхности [1-5]. Такой механизм закрепления естественно было бы назвать «энергетическим».

Однако можно допустить существование и других механизмов ограничения поверхностного заряда, не требующих энергетического совпадения поверхностных уровней с уровнем Ферми. Один из таких механизмов рассматривается в настоящей работе. В конечном результате он ограничивает плотность поверхностных состояний, несущих заряд определенного знака. Поэтому такой механизм можно назвать «концентрационным» или «плотностным».

3. Как уже отмечалось, реакции на поверхности могут быть самыми разнообразными. Однако среди множества реакций нас будут интересовать только те, которые ведут к изменению поверхностного заряда или его фиксации (при двух или нескольких конкурирующих реакциях). Такие реакции мы будем называть реакциями перезарядки (РП) поверхности. В качестве примера можно привести прочную химическую адсорбцию [7]. РП, очевидно, связаны с локализацией (или делокализацией) заряженных частиц на поверхности: ионов газа или раствора, носителей заряда в полупроводнике. К РП можно отнести и образование дефектов поверхности, способных захватывать носители, при скалывании, распылении, электронной бомбардировке, облучении светом и т. д.

Естественно предположить, что имеющиеся в полупроводнике свободные электроны или дырки не останутся безразличными к процессу адсорбции. Система адсорбат—адсорбент будет организовываться так, чтобы понизить энергию носителей заряда, выбирая для своей перестройки соответствующую РП.

Совершенно очевидно далее, что РП со связыванием электронов на поверхности будет идти в полупроводнике *n*-типа, а РП со связыванием дырок — в полупроводнике *p*-типа (более строго следует говорить о типе проводимости не самого полупроводника, а его приповерхностной области), причем структурно это могут быть совершенно разные реакции.

Любой адсорбат в принципе может оказывать амфотерное действие, приводя к изгибу зон в полупроводнике как *n*-, так и *p*-типа, что, как

правило, и наблюдается на опыте. Но один и тот же адсорбат будет приводить к разным РП в зависимости от знака основных носителей у поверхности. Другими словами, характер РП будет определяться типом (а скорость — уровнем) легирования полупроводника.

Разные по знаку участвующих носителей РП могут идти с существенно разной скоростью. Например, газ с высоким значением электроотрицательности будет хемисорбироваться на поверхности n -полупроводника, захватывая электроны и приводя к изгибу зон. Для захвата же дырок в случае материала p -типа тому же газу необходимо вступить в более сложную (подповерхностную) реакцию, которая скорее всего будет протекать гораздо медленнее, чем хемисорбция. Конкретные примеры систем с таким поведением будут рассмотрены ниже.

4. С ростом обедняющего изгиба зон у поверхности изменяется характер проводимости в сторону инверсии. Соответственно изменяется характер РП, а именно возникает конкурирующая РП, локализуемая на поверхности носители заряда другого знака по отношению к знаку поверхностного заряда. Этот механизм и предлагается в качестве механизма закрепления УФ.

Следует заметить, что замедление или полное прекращение РП определенного типа отнюдь не означает прекращения роста покрытия. Рост покрытия может продолжаться и за счет реакций, которые не сопровождаются перезарядкой поверхности. Фактически закрепление УФ на поверхности (в рамках предлагаемой интерпретации) соответствует зарядовой компенсации или исключению РП, что объясняет малость изменения высоты барьера при переходе от субмонослойных к технологическим покрытиям.

5. Продемонстрируем эффект инверсии проводимости у поверхности полупроводника. Пусть σ — двумерная плотность посторонних атомов, осажденных на поверхность, вступивших в РП и захвативших свободные носители одного знака (для определенности электроны), т. е. $e\sigma$ есть плотность поверхностного заряда. Изменение σ во времени описывается уравнением вида

$$\frac{d\sigma}{dt} = R_e \exp\left(-\frac{e\Phi_B}{kT}\right) - R_h \exp\left(\frac{e\Phi_B - E_g}{kT}\right), \quad (1)$$

где первый член есть скорость РП с захватом свободных электронов, а второй — скорость конкурирующей РП с захватом дырок. Экспоненциальные множители описывают изменение плотности электронов и дырок у поверхности в зависимости от высоты электрического барьера $e\Phi_B$. R_e и R_h зависят от многих факторов: давления (или плотности потока) и температуры, которые мы будем считать неизменными в ходе осаждения, а также от степени покрытия, зависимостью от которой мы пренебрежем по сравнению с экспоненциальными зависимостями от σ — см. (2).

Высота барьера $e\Phi_B$ растет с ростом поверхностного заряда по закону [8]

$$e\Phi_B = \frac{2\pi e^3}{\epsilon \rho} \sigma^2, \quad (2)$$

где ϵ — диэлектрическая постоянная полупроводника, ρ — плотность объемного заряда.

Как видно из (1), (2), с ростом σ первая РП замедляется: первая экспонента при изменении $e\Phi_B$ от 0 до ~ 1 эВ изменяется от 1 до $\sim 10^{-16}$, а вторая, наоборот, ускоряется. Прекращение перезарядки поверхности $d\sigma/dt=0$ происходит при

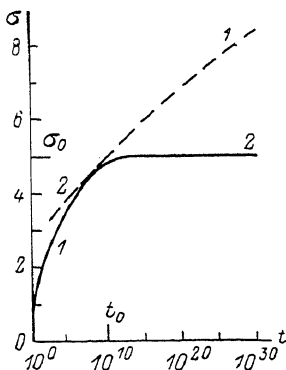
$$e\Phi_B = \frac{1}{2}E_g + \frac{1}{2}kT \ln(R_e/R_h), \quad (3)$$

т. е. УФ закрепляется вблизи середины запрещенной зоны. При комнатной температуре второй член в (3) лежит в пределах ошибок эксперимента (~ 0.1 эВ [1]), даже если R_e и R_h различаются на 4 порядка. Од-

нако в некоторых случаях второй член может быть и велик (что можно трактовать как исключение из общего правила), когда одна из конкурирующих РП по каким-то причинам не активизируется. Примеры такого поведения будут обсуждаться ниже.

6. Остановимся на принципиальном отличии предлагаемого механизма закрепления УФ от общепринятого [1, 2]. Обычный, «энергетический», механизм предполагает, что при генерации поверхностных уровней (например, в процессе адсорбции) плотность поверхностных состояний растет неограниченно [1, 2]. Формирование барьера и закрепление УФ происходят из-за заполнения и прекращения заполнения этих уровней носителями одного знака. Прекращение заполнения требует, чтобы поверхностные уровни располагались вблизи наблюдаемого закрепления УФ.

В случае же предлагаемого, «плотностного», механизма закрепления УФ происходит прекращение генерации самих поверхностных уровней, т. е. в результате конкуренции РП возникает ограничение плотности поверхностных состояний. В связи с этим можно дать другое определение σ : σ — это плотность поверхностных состояний, захвативших носители одного знака.



Зависимость двумерной плотности атомов адсорбата, несущих заряд, σ от времени t (безразмерные величины) без учета (1) и с учетом (2) конкурирующей реакции перезарядки на поверхности полупроводника.

7. Уравнение (1) с учетом (2) может быть проинтегрировано на начальном этапе адсорбции, когда вторым членом в (1) можно пренебречь. Обозначим

$$2\pi e^2 / \epsilon_r k T = \alpha \quad (4)$$

и выберем в качестве единиц измерения для σ величину $\alpha^{-1/2}$, а для t — величину $R_e^{-1} \alpha^{-1/2}$. Тогда результат интегрирования записывается следующим образом:

$$t(\sigma) = \int_0^{\sigma} \exp(\sigma^2) d\sigma \sim \frac{\exp(\sigma^2)}{2\sigma}, \quad \sigma \rightarrow \infty, \quad (5)$$

причем для интегральной функции имеются таблицы значений [9], а асимптотическое поведение проверяется численно.

Таким образом, первая РП приводит к росту σ по закону, близкому к $\sigma \sim \sqrt{\ln t}$ (см. рисунок, кривая 1). Высота барьера $e\Phi_B$ растет как $\ln t$.

При приближении σ к σ_0 , которое определяется условием закрепления УФ (3), решение (5) перестает быть справедливым и следует учитывать вторую РП в уравнении (1). Представим σ как $\sigma_0 + \sigma_1$ ($\sigma_1 \ll 0$) и, считая $|\sigma_1| \ll \sigma_0$, найдем решение для σ_1 . Нетрудно получить следующее уравнение (также в безразмерных величинах):

$$d\sigma_1/dt = -2 \exp(-\sigma_0^2) \operatorname{sh}(2\sigma_0\sigma_1). \quad (6)$$

Его решение можно записать, например, в виде

$$\exp(2\sigma_0\sigma_1) = \operatorname{th}(t/t_0), \quad (7)$$

где $t_0 = \exp(\sigma_0^2) / (2\sigma_0)$. Константа интегрирования в (7) выбрана так, чтобы при $t < t_0$ и малых σ_1 решения (5) и (7) совпадали. Зависимость $\sigma_0 + \sigma_1$ от t , определяемая формулой (7), изображена кривой 2 на рисунке. Поведение σ_1 при малых и больших t имеет вид

$$\sigma_1 \simeq \begin{cases} \frac{1}{2\sigma_0} \ln(t/t_0), & t \ll t_0, \\ -\frac{1}{\sigma_0} \exp(-2t/t_0), & t \gg t_0. \end{cases} \quad (8)$$

Переход при $t \simeq t_0$ от одного поведения к другому (где σ_1 практически обращается в нуль) происходит в узком временном интервале (см. рисунок).

8. Предлагаемый механизм дает возможность понять причину закрепления УФ на поверхности вблизи середины запрещенной зоны, что наблюдается для большинства адсорбатов на материалах как n -, так и p -типов проводимости [1-3, 5]. Такое закрепление следует ожидать для равновесного распределения электронов и дырок. Если же измерение изгиба зон проводится в условиях сильного облучения (например, синхротронного), то возможно, что распределение носителей неравновесно (например, следует говорить не об уровне Ферми, а о квазиуровнях Ферми). При этом конкурирующая РП начнется несколько раньше, чем при равновесии. Этим можно объяснить тот факт, что сумма высот барьеров для n - и p -типов полупроводника оказывается несколько меньше ширины запрещенной зоны E_g [1-3, 5].

Можно предложить также объяснение аномального поведения УФ в случае ряда адсорбатов. Например, адсорбция Cl_2 на n -GaAs (110) приводит к аномально большой высоте барьера, в то время как на p -материале изгиб зон практически отсутствует (при малых покрытиях) [10]. Это можно объяснить тем, что преимущественная РП в этом случае есть хемисорбция хлора с захватом электрона: R_e/R_h в формуле (3) очень большая величина. При этом адсорбция хлора на n -типе описывается кривой 1 на рисунке, а на p -типе адсорбция хлора не носит характер РП (электроотрицательность хлора очень высока: 3.16), т. е. $\sigma=0$.

Несколько иная ситуация наблюдается при адсорбции O_2 на n -GaAs (110) [11-15] — в области хемисорбции имеется обычное закрепление УФ вблизи середины запрещенной зоны. Для p -типа барьер, как и для хлора, не возникает. Естественное объяснение заключается в том, что R_e конечно, а наличие конкурирующей РП зависит от наличия отрицательно заряженного адсорбата, т. е. $R_h \sim \sigma$. Другими словами, по мере хемисорбции кислорода с захватом электронов (на n -типе) и инверсии типа проводимости у поверхности возникающие при этом дырки начинают рекомбинировать с захваченными электронами, переводя кислород в другое состояние адсорбции — хемисорбцию с образованием валентных связей с атомами первого слоя кристалла. В результате такой конверсии отрицательный заряд на поверхности перестает расти и зависимость $\sigma(t)$ выходит на кривую 2. На p -GaAs из-за высокой электроотрицательности кислорода единственно возможной оказывается хемисорбция с образованием валентных связей. Этот тип адсорбции не есть РП (он приводит только к образованию микродишелей), и изгиб зон не возникает. (Изгиб зон в p -GaAs, по нашим представлениям [12, 13], появляется при подповерхностном окислении).

Наличие двух типов хемисорбции кислорода (прочной и слабой химической адсорбции по Волькенштейну [7]) и их разное влияние на изгиб зон коррелирует с результатами исследований методом туннельной микроскопии [14, 16, 17]. На n -GaAs (110) 1) хемисорбция кислорода дает изгиб зон, 2) адсорбированный кислород заряжен и 3) слой адсорбата неупорядочен. Последнее можно связать с тем, что валентные связи с подложкой не образуются и реализуется зарядовая (прочная) форма хемисорбции. На p -GaAs 1) изгиб зон не возникает, 2) адсорбат нейтрален и 3) адсорбированный кислород упорядочен в соответствии с симметрией поверхности кристалла. Последнее говорит об образовании валентных связей и реализации другой, незарядовой (слабой), формы хемисорбции. Корреляция между беспорядком слоя адсорбата и изгибом зон наблюдалась также для Sb на p -GaAs [18], что и в этом случае говорит о двух формах

хемисорбции. Таким образом, поведение УФ в случае адсорбции кислорода (аналогичные данные получены для серы [19]) и сурьмы на GaAs можно объяснить конкуренцией двух типов хемисорбции на поверхности и конверсией зарядовой хемисорбции в незарядовую. Такая же двухмодовая модель справедлива и для хлора, но без конверсии.

Для ряда металлов (Al, In, Ag, Au, Ga, Mn [20-22]) при пониженных температурах наблюдается кинетика формирования барьера, обратная по отношению к электроотрицательным адсорбатам (O, S): изгиб зон возникает в случае *p*-GaAs (с конечным закреплением), а в случае *n*-GaAs изгиб зон отсутствует, т. е. следует ожидать также наличия двух типов адсорбции с конверсией, причем R_h конечно, а $R_e \sim \sigma$.

Автор благодарен В. И. Сафарову и В. Л. Берковицу за обсужденные работы.

Список литературы

- [1] Lindau I., Kendelewicz T. // CRC Critical Revs. in Solid State and Mat. Sci. 1986. V. 13. N 1. P. 27—55.
- [2] Spicer W. E., Kendelewicz T., Newman N., Chin K. K., Lindau I. // Surf. Sci. 1986. V. 168. N 1—3. P. 240—259.
- [3] Bachrach R. Z. From: Metal-semiconductor Schottky barrier junctions and their applications / Ed. Sharma B. L. Plenum Publ. Corp., 1984. Chapter 2. P. 61—112.
- [4] Heine V. // Phys. Rev. A. 1965. V. 138. N 6. P. 1689—1698.
- [5] Spicer W. E., Lindau I., Skeath P., Su C. Y. // J. Vac. Sci. Technol. 1980. V. 17. N 5. P. 1019—1027.
- [6] Freeouf J. L., Woodal J. M. // Appl. Phys. Lett. 1981. V. 39. N 9. P. 727—730.
- [7] Волькенштейн Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. С. 432.
- [8] Родерик Э. Х. Контакты металл—полупроводник. М.: Радио и связь. 1982. С. 208.
- [9] Карпов К. А. Таблицы функции w в комплексной области. М.: Изд-во АН СССР. 1954. С. 536.
- [10] Troost D., Koenders L., Fan L.-Y., Mönch W. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1987. V. 5. N 4. P. 1119—1124.
- [11] Landgren G., Ludeke R., Jugnet Y., Morar J. F., Himpfel F. J. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1984. V. 2. N 3. P. 351—358.
- [12] Берковиц В. Л., Киселев В. А., Минашвили Т. А. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. № 13. С. 800—804.
- [13] Berkovits V. L., Kiselev V. A., Minashvili T. A., Safarov V. I. // Sol. St. Comm. 1988. V. 65. N 5. P. 385—388.
- [14] Strosio J. A., Feenstra R. M., Fein A. P. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 14. P. 7718—7721.
- [15] Stiles K., Mao D., Kahn A. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1988. V. 6. N 4. P. 1170—1173.
- [16] Strosio J. A., Feenstra R. M., Fein A. P. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. N 16. P. 1668—1671.
- [17] Strosio J. A., Feenstra R. M. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1988. V. 6. N 4. P. 1472—1478.
- [18] Feenstra R. M., Mortenson P. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. N 4. P. 447—450.
- [19] Koenders L., Blömacher M., Mönch W. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1988. V. 6. N 4. P. 1416—1420.
- [20] Stiles K., Kahn A., Kilday D. G., Margaritondo G. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1987. V. 5. N 4. P. 987—991.
- [21] Cao R., Miyano K., Kendelewicz T., Chin K. K., Lindau I., Spicer W. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1987. V. 5. N 4. P. 998—1002.
- [22] Stiles K., Horng S. F., Kahn A., McKinley J., Kilday D. G., Margaritondo G. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1988. V. 6. N 4. P. 1392—1396.

Физико-технический
институт им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
13 января 1989 г.