

УДК 539.211

## ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ЛОКАЛЬНЫЕ УРОВНИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $SbSI$

Ю. В. Попик, В. В. Беца

Исследовано влияние состояния поверхности на свойства сульфидида сурьмы. Показана роль поверхностных явлений в образовании и процессах изменения заполнения локальных уровней в полупроводниках—сегнетоэлектриках.

Полупроводниковым свойствам  $SbSI$  посвящено много работ, результаты которых нашли обобщение в монографиях [1-3]. Наличие локальных уровней в запрещенной зоне определяет не только полупроводниковые, но также сегнетоэлектрические и фотосегнетоэлектрические свойства. Имеющиеся в литературе данные о параметрах локальных уровней в запрещенной зоне  $SbSI$  очень противоречивы. По данным, полученным из температурной зависимости тока проводимости, энергия активации дискретных донорных уровней находится в пределах  $0.4 \div 0.8$  эВ [4-7], акцепторных —  $1.08$  и  $0.49$  эВ в сегнето- и парафазовом состоянии соответственно [8]. А определенные по термостимулированной проводимости (ТСП) значения энергий этих уровней равны  $0.1 \div 0.6$  эВ [7],  $0.4$  эВ [9],  $0.19 \div 0.64$  эВ [10],  $0.21$ ,  $0.41$  и  $0.43$  эВ [11]. Нет однозначности и относительно типа проводимости в этих кристаллах.

Такое разнообразие количества и энергетического положения локальных уровней в  $SbSI$  нельзя объяснить различной степенью чистоты исследуемых образцов, ибо, как показали исследования методом термостимулированной десорбции [12], легирование атомами  $Cu$ ,  $Ga$ ,  $In$ ,  $Ge$ ,  $Sn$ ,  $Pb$  заметно влияло на температуру сегнетоэлектрического фазового перехода, но к появлению новых уровней не приводило — наблюдалось заметное изменение заполнения и незначительное смещение обнаруженных в исходном веществе двух уровней. С другой стороны, было замечено [13], что адсорбция кислорода на поверхности  $SbSI$  приводит к появлению нового локального уровня в запрещенной зоне. Ранее нами также было обнаружено, что адсорбция на поверхности монокристаллов  $Sn_2P_2S_6$  может существенно ( $\sim 10^3$  раз) изменить заполнение локальных уровней [14]. Исходя из этого возникает вопрос, не является ли одной из причин в неопределенности параметров локальных уровней в монокристаллах  $SbSI$  электронное состояние поверхности? Поиску ответа на этот вопрос и посвящена данная работа.

Так как на кривых термостимулированной проводимости проявляются только довольно глубокие уровни, то в качестве метода определения энергетического положения уровней нами избрана температурная зависимость темновой проводимости  $\sigma$ . Для уменьшения роли поляризационных эффектов измерения  $\sigma$  проводились на переменном токе частотой  $19$  Гц при амплитуде тянущего поля  $\leq 10$  В/см. Электронное состояние поверхности изменялось различной степенью очистки поверхности и адсорбцией молекул кислорода (акцептор), водорода (донор) и метилового спирта  $CH_3OH$  (чисто дипольное взаимодействие). Для исследований выбирались наиболее совершенные монокристаллические образцы из разных технологических

партий, полученные методом кристаллизации из паровой фазы. Из каждой партии отбирались два типа образцов: на начальном этапе критерием для разделения образцов служила величина естественной поляризации  $P_e$ , определяемая по пиротокку. К первому типу относили образцы, у которых без предварительной поляризации практически отсутствовал пироток ( $P_e < 0.1$  мкКл/см<sup>2</sup>), ко второму — образцы с  $P_e \geq 1.0$  мкКл/см<sup>2</sup>. Контакты из аквадага или индий-галлиевого сплава наносились на торцы образцов, предварительно протравленные в 4–5 % растворе соляной кислоты, перпендикулярные полярной оси  $C$  [001]. Адсорбция и измерения термоэлектронной работы выхода методом вибрирующего конденсатора с золотым или платиновым отсчетными электродами проходили на гранях, параллельных оси  $C$ .

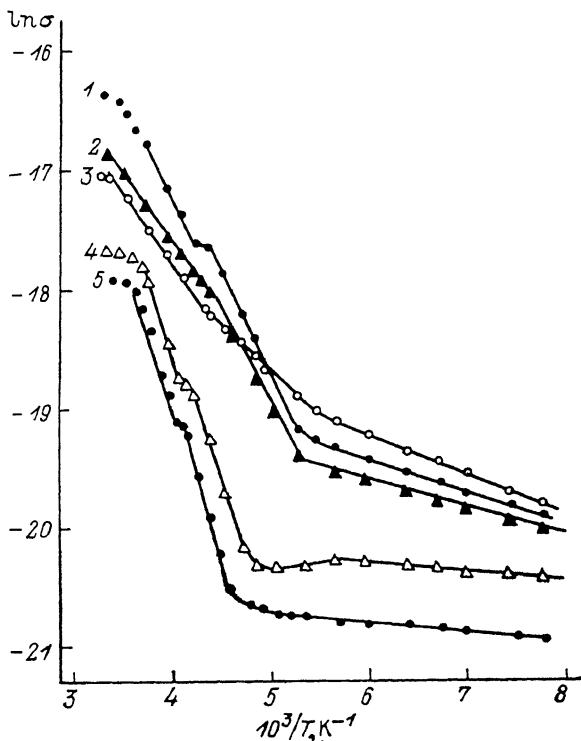


Рис. 1. Температурная зависимость темновой проводимости для одного из образцов SbSI второго типа.

1 — в вакууме  $1.3 \cdot 10^{-3}$  Па; 2, 3 — в атмосфере водорода; 4, 5 — в атмосфере кислорода;  $T_{до}$ , К: 2, 4 — 273; 3, 5 — 100. Давление адсорбатов равно 240 Па.

У первого типа кристаллов при понижении температуры от 290 до 100 К проводимость уменьшалась всего в 2–3 раза, а у второго — примерно в 10 раз. Для первого типа образцов характерными были тенденции к уменьшению проводимости при нагревании в области 250–280 К и отсутствие глубоких уровней прилипания в интервале энергий 0.4–0.9 эВ. Очистка поверхности в результате проведения начальных тренировочных циклов (прогрев в вакууме  $\sim 6 \cdot 10^{-7}$  Па, полученном безмасляной откачкой, при 350 К в течение 30 минут — охлаждение до температуры жидкого азота — нагрев и измерение  $\sigma$  при стабилизированной с точностью  $\pm 0.01$  К температуре) существенно влияла на величину проводимости и параметры локальных уровней.

Более богатый набор локальных уровней имели образцы второго типа. Поэтому основные исследования проведены на кристаллах этого типа. После проведения 3 тренировочных циклов последующее циклирование в высоком вакууме дает хорошо воспроизводимые результаты: отклонение измеряемых параметров не превышало 2–3 %.

Таблица 1

Энергии активации локальных уровней в образцах SbSI второго типа в вакууме  $1.3 \cdot 10^{-3}$  Па и при адсорбции водорода и кислорода (по данным рис. 1) (давление адсорбатов 240 Па)

Окружающая среда	Интервал температур $\Delta T_1$ , К	$\Delta E_1$ , эВ	Интервал температур $\Delta T_2$ , К	$\Delta E_2$ , эВ	Интервал температур $\Delta T_3$ , К	$\Delta E_3$ , эВ
Вакуум, $P = 1.3 \cdot 10^{-3}$ Па	125—180	0.06	180—230	0.13	235—290	0.21
$H_2$ , $T_{адс} = 273$ К	125—185	0.05	185—230	0.31	240—260	0.31
$H_2$ , $T_{адс} = 100$ К	125—185	0.04	185—230	0.31	240—280	0.23
$O_2$ , $T_{адс} = 273$ К	125—180	0.01	210—240	0.60	250—280	0.46
$O_2$ , $T_{адс} = 100$ К	125—175	0.01	200—240	0.26	250—280	0.46

Сначала рассмотрим характер влияния адсорбции на реальной поверхности кристаллов. В этом случае поверхность образцов очищалась в вакууме  $1.3 \cdot 10^{-3}$  Па при 340 К в течение 4 часов. Характерные результаты приведены для одного из исследованных образцов на рис. 1 и в табл. 1. Последовательность адсорбционных циклов в этой серии измерений была такова: вакуум—водород—вакуум—кислород—вакуум. Видно, что адсорбция даже на реальной поверхности существенно деформирует энергетический спектр локальных уровней.

Дальнейшие исследования адсорбции нами проведены на чистой поверхности. Поверхность очищалась в вакууме  $6 \cdot 10^{-7}$  Па экспонированием образцов в течение полутора часов при 300 К и последующим 30-минутным прогревом при 350 К. При этой температуре в масс-спектрах остаточных газов появляются осколки испарения монокристалла SbSI, а при 360 К обнаружены ионы  $SbI_3^+$ ,  $SbI_2^+$ ,  $SbI^+$ ,  $Sb_2S_4^+$ ,  $Sb_3S_4^+$ ,  $Sb_2^+$ ,  $I^+$  и т. д. Это свидетельствует о том, что при 350 К происходит очистка поверхности образца от окислов и продуктов адсорбции и начинается испарение твердого сульфидоидида сурьмы, т. е. поверхность становится атомарно чистой. Характерные результаты этих исследований приведены в табл. 2. Для сравнения данные в этой таблице приведены для того же образца, что и в табл. 1.

Из всех исследованных нами адсорбатов адсорбция молекул метилового спирта оказывала наименьшее влияние на изменение величины проводимости —  $\sigma$  уменьшалось примерно на 3—5 %, что указывает на преимущественно дипольный механизм адсорбции молекул  $CH_3OH$ .

Величина и знак изменения  $\sigma$  и энергетического положения локальных уровней существенно зависит от температуры адсорбции водорода и кислорода. Отсюда можно предположить, что адсорбция этих молекул при 100 и 273 К проходит по различным механизмам. Частично ответ на этот вопрос дают исследования контактной разности потенциалов  $\varphi_k$  (КРП) или термоэлектронной работы выхода  $e\varphi_e$ . Результаты этих исследований

Таблица 2

Влияние адсорбции на чистой поверхности монокристаллического образца SbSI на энергии активации локальных уровней (давление адсорбатов 240 Па)

Окружающая среда	Интервал температур $\Delta T_1$ , К	$\Delta E_1$ , эВ	Интервал температур $\Delta T_2$ , К	$\Delta E_2$ , эВ	Интервал температур $\Delta T_3$ , К	$\Delta E_3$ , эВ
Вакуум, $P = 6 \cdot 10^{-7}$ Па	130—180	0.02	180—230	0.14	235—290	0.21
$H_2$ , $T_{адс} = 273$ К	140—205	0.13	205—230	0.33	235—290	0.43
$H_2$ , $T_{адс} = 100$ К	140—210	0.12	210—230	0.43	240—260	0.56
$O_2$ , $T_{адс} = 273$ К	150—170	0.01	200—220	0.43	235—290	0.72
$O_2$ , $T_{адс} = 100$ К	130—170	0.01	200—230	0.28	240—290	0.40
$CH_3OH$ , $T_{адс} = 273$ К	—	—	200—235	0.40	240—290	0.52

представлены на рис. 2. Термоэлектронная работа выхода с очищенной поверхности образцов при 298 К составляет 4.76 эВ (на воздухе — 5.07 эВ). Если учесть, что для кристаллов SbSI фотоэлектронная работа выхода равна  $5.8 \pm 0.1$  эВ [1<sup>3</sup>], с. 100) и ширина запрещенной зоны  $E_g = 1.92$  эВ [1<sup>1</sup>], табл. 4), то для положения уровня Ферми  $E_F$  относительно потолка валентной зоны получим  $1.04 \pm 0.10$  эВ. Так как  $E_F$  расположен выше середины запрещенной зоны, то исследованные нами образцы имели *n*-тип проводимости. Согласно электронной теории хемосорбции [1<sup>5</sup>], на *n*-тип проводимости указывают также результаты влияния адсорбции кислорода и водорода на проводимость и термоэлектронную работу выхода (рис. 2).

Довольно значительное изменение работы выхода сульфидида сурьмы при адсорбции кислорода и водорода указывает на то, что локализация этих веществ приводит к зарядению поверхности, т. е. имеет место заряженная форма хемосорбции, которая обуславливает и изменение проводимости.

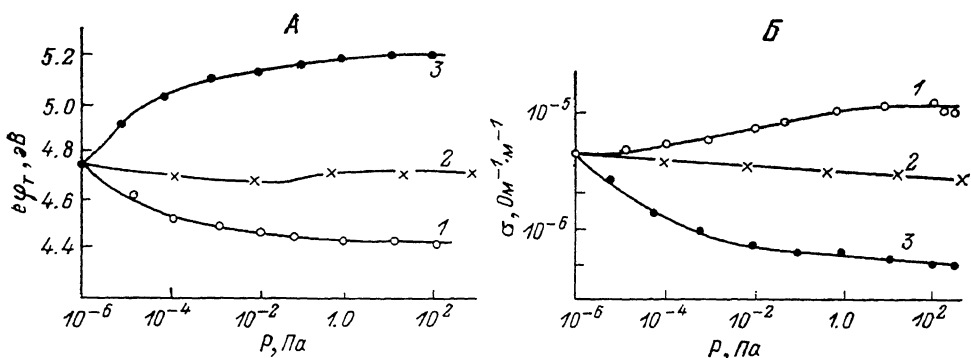


Рис. 2. Зависимость термоэлектронной работы выхода (а) и темновой проводимости (б) SbSI от давления адсорбата при 288 К.

1 — в атмосфере водорода, 2 — метилового спирта, 3 — кислорода.

Для выяснения возможности двух механизмов адсорбции водорода и кислорода нами проведены температурные исследования  $e\varphi_r$  (рис. 3). Из анализа влияния адсорбции при разных температурах на проводимость и данных рис. 3 можно заключить: а) адсорбция водорода при температурах ниже 230 К вызывает уменьшение проводимости и увеличение  $e\varphi_r$ , что для образцов *n*-типа проводимости указывает на «акцепторный» механизм адсорбции; б) в области выше 240 К адсорбция водорода уменьшает  $e\varphi_r$  и увеличивает  $\sigma$  — «донорный» механизм. В [1<sup>6</sup>] теоретически показано, что в случае металлов и некоторых полупроводников водород может адсорбироваться в двух формах:  $H_2^{-\delta}$  (*r*-форма) и  $H^+$  (*s*-форма). При *r*-форме величина отрицательного заряда на адсорбированной молекуле  $\delta \sim 0.02$  элементарного заряда, поэтому эта форма адсорбции водорода увеличивает  $e\varphi_r$  и уменьшает  $\sigma$  образцов *n*-типа проводимости. Правдоподобно, что *r*-форма адсорбции водорода имеет место на поверхности SbSI при температурах ниже 230 К, а в области выше 240 К преобладает *s*-форма. Аналогично можно сделать вывод, что и кислород тоже адсорбируется в двух формах  $O_2^{-\delta}$  и  $O^-$ .

Очень слабое влияние адсорбции метилового спирта на  $e\varphi_r$  и  $\sigma$  объясняется тем, что дипольные моменты адсорбированных молекул ориентированы антипараллельно направлению вектора спонтанной поляризации. Такая геометрия адсорбции не должна влиять на  $e\varphi_r$ , ибо в этом случае не образуется двойной зарядовый слой.

Из выше изложенного напрашиваются два вопроса. 1) Почему адсорбция дипольных молекул  $CH_3OH$ , практически не изменяя величин  $\sigma$  и  $e\varphi_r$ , существенно влияет на энергии активации проводимости? 2) Обязательно ли уровни активации  $\sigma$ , проявляющиеся при адсорбции того или

ного вещества, имеют адсорбционную природу? Без учета сегнетоэлектрических свойств  $SbSI$  ответить на поставленные вопросы невозможно. В настоящей работе проведены исследования в основном на образцах второго типа, обладающих сравнительно высокой естественной униполярностью, причиной которой является их повышенная дефектность по сравнению с образцами первого типа. Для простоты в дальнейшем при интерпретации будем исходить из монодоменного состояния, в случае же полидоменного состояния можно ожидать, что аналогичные процессы будут происходить в каждом домене.

Для существования монодоменного состояния необходимо экранирование спонтанной индукции, которое приводит к изгибу зон у торцов домена (в нашем случае — в приконтактных областях): у положительного торца — изгиб зон вниз, у отрицательного — вверх. Изменяя условия экранирования, адсорбция существенно влияет на величину остаточной и естественной поляризации образцов [17, 18]: адсорбция водорода и мети-

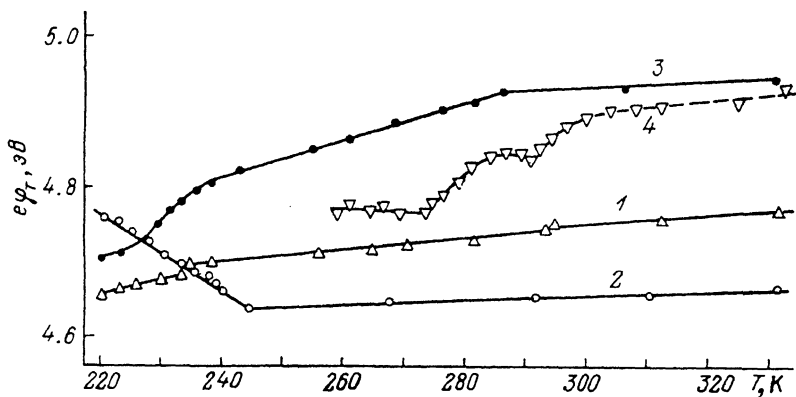


Рис. 3. Температурная зависимость термоэлектронной работы выхода  $SbSI$ .

1 — в вакууме  $1.3 \cdot 10^{-6}$  Па; 2 — в атмосфере водорода,  $P=0.5$  Па; 3 — кислорода,  $P=1.3 \cdot 10^{-2}$  Па; 4 — метилового спирта,  $P=1.3$  Па.

лового спирта увеличивает поляризацию, а кислорода — уменьшает. В нашем случае адсорбция водорода приводит к росту концентрации основных носителей заряда в объеме, что должно вызывать значительное уменьшение изгиба зон вниз у положительного торца домена. Увеличение концентрации носителей заряда, изменяя положение уровня химпотенциала в объеме, меняет заполнение и соответственно проявление на температурной зависимости  $\sigma$  тех или иных объемных локальных уровней, а процесс, связанный с экранированием спонтанной поляризации, влияя на изменение изгибов зон в ОПЗ у торцов домена (у контактов), — роль приповерхностных локальных уровней, расположенных в этой области. Адсорбция дипольных молекул, экранируя часть спонтанной поляризации у свободной поверхности кристалла, тем самым уменьшает изгиб зон в приконтактной области и соответственно меняет роль локальных уровней, расположенных в ОПЗ у торцов домена, в изменении  $\sigma$ . Роль кислорода проявляется через увеличение (у положительного торца домена) или уменьшение (у отрицательного) изгибов зон и понижение уровня химпотенциала в объеме. Наряду с этим адсорбированные молекулы могут образовать новые поверхностные состояния или изменить энергетическое положение и сечения захвата поверхностных состояний биографического происхождения. Разделить вклад каждого из механизмов влияния адсорбции на проявление того или иного локального уровня на температурной зависимости  $\sigma$  очень сложно. При проведении дополнительных исследований эту задачу частично можно решить.

Обобщая результаты данных табл. 1 и 2, обнаруженные нами локальные уровни можем сгруппировать:  $E_1=0.01 \pm 0.06$  эВ;  $E_2=0.12 \pm 0.03$  эВ;  $E_3=0.21 \pm 0.02$  эВ;  $E_4=0.31 \pm 0.03$  эВ;  $E_5=0.43 \pm 0.03$  эВ;  $E_6=0.56 \pm$

$\pm 0.04$  эВ;  $E_7 = 0.72 \pm 0.05$  эВ. В парафазе при  $T > 300$  К нами определены по проводимости уровни  $E_7' = 0.76 \pm 0.05$  эВ (в вакууме) и  $E_8 = 1.6 \pm 0.1$  эВ (в кислороде). При  $T < 170$  К в SbSI появляются две узкие люминесцентные полосы, максимумы которых соответствуют энергиям квантов  $E_9 \sim 1.3$  и  $E_{10} \sim 1.6$  эВ. Адсорбция кислорода приводила практически к полному тушению люминесценции и существенному уменьшению фотопроводимости. Заметим, что  $E_8 \approx E_{10}$ ,  $E_{10} + E_4 \approx E_9$ ,  $E_9 + E_6 \approx E_7$ . Это значит, что люминесценция в вакууме обусловлена рекомбинацией электронов, захваченных на уровни  $E_4$  и  $E_6$ , с дырками в валентной зоне. Адсорбция кислорода, изменяя сечения захвата этих уровней, превращает их в уровни прилипания, проявляющиеся в  $\sigma(T)$ , но не принимающие участия в рекомбинации. Отсюда следует, что состояния, которым соответствуют энергетические уровни  $E_4$  и  $E_6$ , имеют биографическую природу и расположены в приповерхностной области граней, параллельных оси  $C$ . Состояния с локальными уровнями  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  и  $E_7$  ( $E_7'$ ), проявляющиеся на  $\sigma(T)$  при чистой поверхности образцов, также имеют биографическое происхождение, но их пространственное распределение нам неизвестно. Состояния с локальным уровнем  $E_5$ , не проявляющиеся в вакууме, но наблюдаемые при адсорбции  $O_2$ ,  $H_2$  и  $CH_3OH$ , правдоподобно расположены в ОПЗ у торцов доменов (в приконтактных ОПЗ) и имеют биографическую природу. Если бы эти состояния были расположены в приповерхностных ОПЗ граней, параллельных оси  $C$ , то адсорбция молекул различных веществ по-разному влияла бы на параметры этих состояний.

Полученные нами результаты дают возможность сделать следующие выводы.

1) Имеющиеся в литературе противоречивые данные относительно количества и энергетического положения локальных состояний в запрещенной зоне SbSI обусловлены не столько разной технологией, сколько различным состоянием поверхности исследованных образцов.

2) Очисткой образцов в сверхвысоком вакууме и адсорбцией кислорода, водорода и метилового спирта при различных температурах можно получить весь энергетический спектр локальных уровней, обнаруженных по частям разными авторами. Специфика сегнетоэлектриков состоит в том, что адсорбция изменяет параметры состояний (сечения захвата, энергетическое положение, заполнение) не только расположенных вблизи адсорбирующей поверхности, но также объемных локальных состояний и состояний в приконтактных ОПЗ.

3) В ряде случаев сочетание физических методов измерений и адсорбционного метода управления электронным состоянием поверхности дает возможность определить пространственное распределение локальных электронных состояний.

4) Изложенные выше результаты по влиянию состояния поверхности на параметры локальных уровней характерны для всех сегнетоэлектриков — полупроводников.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Фридкин В. М. Сегнетоэлектрики—полупроводники. М.: Наука, 1976. 408 с.
- [2] Фридкин В. М. Фотосегнетоэлектрики. М.: Наука, 1979. 264 с.
- [3] Герзанич Е. И., Фридкин В. М. Сегнетоэлектрики типа  $A^mV^nVC^{m+n}$ . М.: Наука, 1982. 228 с.
- [4] Пикка Г. А. Кристаллография, 1967, т. 2, № 4, с. 1075—1076.
- [5] Носов В. Н., Фридкин В. М. ФТТ, 1966, т. 8, № 1, с. 148—149.
- [6] Григас Б. П. ФТП, 1968, т. 2, № 4, с. 481—487.
- [7] Sasaki J. Japan J. Appl. Phys., 1964, vol. 3, N 9, p. 558—559.
- [8] Toyoda K., Ishikawa J. J. Phys. Soc. Japan, 1970, vol. 28, Suppl., p. 5451—5454.
- [9] Алексеева В. Г., Ландсберг Е. Г. ФТТ, 1966, т. 8, № 10, с. 3138—3140.
- [10] Барinov Л. П. В сб.: Полупроводники—сегнетоэлектрики. Ростов-на-Дону: РГУ, 1973, с. 110—112.
- [11] Семак Д. Г., Турияца И. Д., Кикинени А. А. Изв. АН СССР, сер. Неорган. материалы, 1975, т. 11, № 6, с. 1140—1141.
- [12] Турияца И. Д., Коперльос Б. М., Семак Д. Г., Михалько И. П., Кикинени А. А. УФЖ, 1973, т. 18, № 11, с. 1912—1914.

- [13] *Копинец И. Ф., Рубиш И. Д., Микулянинец С. В.* УФЖ, 1971, т. 16, № 10, с. 1724—1725.
- [14] *Попик Ю. В., Сейковский И. Д.* Сложные полупроводники (получение, свойства, применение). Ужгород: Радянське Закарпаття, 1981, с. 35—39.
- [15] *Волькенштейн Ф. Ф.* Физико-химия поверхности полупроводников. М.: Наука, 1973. 399 с.
- [16] Поверхностные свойства твердых тел. Сб. ст. под ред. М. Грина. М.: Мир, 1972. 432 с.
- [17] *Беца В. В., Попик Ю. В., Турияница И. Д.* Сб. Электронные процессы на поверхности полупроводников и на границе раздела полупроводник—диэлектрик. Новосибирск, 1974, с. 276—279.
- [18] *Попик Ю. В., Жижарев В. Н., Беца В. В.* ФТТ, 1982, т. 24, № 2, с. 486—493.

Ужгородский  
государственный университет  
Ужгород

Поступило в Редакцию  
6 октября 1987 г.

---