

УДК 537.311.322

ДВУХЗОННЫЙ ПИННИНГ УРОВНЯ ФЕРМИ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА

В. А. Киселев

Двухзонный пиннинг уровня Ферми можно ожидать при инверсии типа проводимости на поверхности полупроводника, которая приводит к взаимной компенсации двух конкурирующих реакций заряжения поверхности. Обсуждается принципиальный вопрос теории пиннинга — об энергетическом положении закрепляющих поверхностных уровней, индуцируемых нанесением постороннего вещества на поверхность. Рассматриваются случаи осаждения электроположительных и электроотрицательных (по отношению к полупроводнику) атомов на материалы n - и p -типов. Развитые представления дают возможность понять причины возникновения изгиба зон и пиннинга в случае нанесения электроположительных атомов на поверхности как n -, так и p -типов. Существенным для n -типа является возникновение дипольного слоя. Для хемisorбции электроотрицательных атомов (O, S, Cl) на p -типе изгиб зон не возникает, что объясняется отсутствием (малостью) поверхностных диполей.

1. Выяснение причин возникновения изгиба зон в полупроводниках, а также пиннинга уровня Ферми (УФ) на поверхности при нанесении субмонослойных покрытий постороннего вещества — одна из актуальных задач современной физики [1-3]. Формирование изгиба зон характеризуется тем, что высота барьера, как правило, не зависит от химической природы наносимого вещества и, следовательно, от характера химической реакции, происходящей на поверхности [2]. Для объяснения этого явления был предложен ряд моделей (см. обсуждение в [2, 4]), в том числе автором [4].

Основная идея модели [4] заключается в том, что поверхностный заряд формируется за счет захвата носителей (электронов или дырок в зависимости от типа проводимости) на поверхностные уровни, возникшие в результате реакции осаждаемого вещества с подложкой. Сами носители являются активными агентами реакции, их тип определяет характер реакции. Поэтому если изменяется тип проводимости, то меняется и характер реакции — реакция с захватом электронов подавляется реакцией с захватом дырок или наоборот, что приводит к пиннингу УФ в середине запрещенной зоны.

Очевидно, что такой пиннинг следует ожидать, если в случае n -полупроводника акцепторные поверхностные уровни возникают в нижней половине запрещенной зоны, а в случае p -типа — донорные уровни в верхней половине запрещенной зоны. Действительно, в этих случаях при изгибе зон, равно $1/2E_g$, поверхностные уровни не достигают УФ E_F . Если же акцепторные уровни появляются в верхней половине запрещенной зоны n -полупроводника, а донорные — в нижней половине запрещенной зоны p -полупроводника, то возникает обычный пиннинг [1-3] при совпадении поверхностных уровней с E_F и изгиб зон оказывается меньше, чем $1/2E_g$.

Новый механизм естественно назвать двухзонным в отличие от общепринятого однозонного. При двухзонном пиннинге выравниваются потоки электронов и дырок к поверхности соответственно в зоне проводи-

мости и валентной зоне. При однозонном механизме выравниваются потоки к поверхности и от поверхности носителей одного из знаков.

Существенно, что двухзонный пиннинг не зависит от распределения состояний внутри соответствующей половины запрещенной зоны — вне зависимости от разброса энергий пиннинг УФ происходит при $1/2E_g$, что выгодно отличает его от однозонного, для которого важно конкретное положение пиннирующих уровней.

2. В настоящей работе продолжается обсуждение пиннинга УФ — в основном его двухзонного варианта. В работе [4] не анализировался принципиальный вопрос об энергетическом положении поверхностных уровней, возникающих в результате реакций на поверхности. Ниже будут рассмотрены возможные причины формирования уровней, приводящих к двухзонному пиннингу. Отдельно будет обсуждаться взаимодействие электроположительных и электроотрицательных атомов (ЭПА и ЭОА) с поверхностью полупроводников *n*- и *p*-типов. Наиболее яркими примерами ЭПА являются Cs (электроотрицательность, по Полингу, $X=0.7$ [5]) и K ($X=0.8$) [6], примеры ЭОА дают O ($X=3.5$), S ($X=2.5$) и Cl ($X=3.0$) [7-9].

Существенным в понимании механизма пиннинга является выяснение роли микродиполей, возникающих при формировании валентных связей атомов постороннего вещества с собственными атомами полупроводника. В случае ЭПА, осаждаемых на поверхность *n*-типа, дипольный слой сдвигает спектр адатома в низкоэнергетическую сторону. Это может обеспечить захват электронов на поверхность и привести к изгибу зон. Наоборот, аналогичный сдвиг, но в высокоэнергетическую сторону в случае ЭОА на поверхности *p*-типа трудно было бы ожидать. Эксперимент подтверждает отсутствие (или малость) дипольного сдвига, для таких систем изгиб зон при хемисорбции не наблюдается [7-9].

Установление корреляций, подобных этой, между процессами на микроскопическом уровне и особенностями формирования изгиба зон чрезвычайно полезно для выяснения истинных причин пиннинга УФ. Проверкой правильности развиваемых представлений могли бы служить результаты исследования по стабильности пиннинга, по воздействию на изгиб зон генерации носителей светом, облучением электронами, температурой и т. д.

3. Рассмотрим последовательность процессов, которая приводит к формированию изгиба зон и пиннингу УФ при осаждении посторонних атомов на поверхность полупроводника. Для простоты будем считать, что исходно энергетические зоны плоские, как это имеет место в случае чистых поверхностей (110) большинства полупроводников A_3B_5 .

Сначала рассмотрим осаждение ЭПА, т. е. атомов, энергия ионизации I_A которых меньше энергии электронного сродства полупроводника χ_{sc} . Благодаря такому соотношению атом может отдавать электрон (электроны) в зону проводимости полупроводника. Выигрыш энергии для этого перехода равен $\chi_{sc} - I_A$. Это наиболее быстрый процесс, определяемый временем $\tau_1 \sim 10^{-14}$ с.

С другой стороны, имеется второй канал реакции с образованием валентных связей атома с подложкой на поверхности или в подповерхностном слое. С энергетической точки зрения, он может оказаться более выгодным, чем первый, благодаря более сильному понижению энергии электронов, участвующих в связи. Выигрыш энергии в этом случае порядка $I_{sc} - I_A$, где $I_{sc} = \chi_{sc} + E_g$ — энергия ионизации полупроводника в случае плоских зон. Однако этот процесс значительно более медленный, чем первый, поскольку требует изменения гибридизации оборванных связей поверхности, а следовательно, изменения реконструкции в случае адсорбции на поверхности, а также включает время диффузии, если образуется подповерхностная примесь. Другими словами, этот процесс требует перестройки атомной структуры и определяется периодом теплового колебания атомов $\tau_2 \sim 10^{-12}$ с.

4. Характер высвобождения электрона ЭПА в зону проводимости полупроводника существенно зависит от типа проводимости материала. В случае полупроводника n -типа заряд образующихся ионов экранируется электронами. Возникает либо классическое (дебаевское) экранирование, либо экранирующие электроны захватываются на квантовые уровни: для изолированных центров возникает система уровней мелкого поверхностного донора, а для достаточно плотного покрытия — система двумерных зон в поверхностном электронном канале. Вне зависимости от характера экранирования можно считать, что электрон остается связанным с поверхностным ионом.

В случае полупроводника p -типа высвобождающийся электрон рекомбинирует с дыркой валентной зоны. В данном случае экранирование заряда положительных ионов приводит к формированию изгиба зон с обеднением дырками приповерхностного слоя. Таким образом, процесс высвобождения электрона ЭПА приводит к формированию приповерхностного барьера только в случае материала p -типа.

5. В случае n -полупроводника барьер формируется только на втором этапе — этапе образования валентных связей, требующем времени τ_2 . Формирование связей приводит к сильному понижению уровней постороннего атома и перестройке спектра его валентных электронов (гибридизация, уширение). Этот процесс сопровождается возникновением микродиполей на связях, ответственных за понижение работы выхода полупроводника [10], а следовательно, ведет к уменьшению I_{sc} и χ_{sc} . Например, при адсорбции Cs на поверхность (110) GaAs энергия ионизации I_{sc} уменьшается на 3,5 эВ [11], так что, если исходно $I_{sc} - I_A$ положительная величина ($\approx 5.4 - 3.9 = 1.5$ эВ), в результате адсорбции Cs она становится отрицательной (≈ -2.0 эВ). ЭПА превращается в ЭОА по отношению к полупроводнику.

Смещение спектра постороннего атома таково, что уровни валентных электронов оказываются на фоне валентной зоны полупроводника, а внутри запрещенной зоны полупроводника естественно ожидать появления поверхностных уровней, способных захватывать свободные электроны из зоны проводимости полупроводника. Захват электронов приводит к появлению поверхностного отрицательного заряда и формированию изгиба зон.

Таким образом, при нанесении ЭПА на поверхность возможно образование обедняющего изгиба зон как в n -, так и в p -материалах. Однако реакции заряжения поверхности существенно разные в зависимости от типа имеющихся свободных носителей. Если, например, реакция ограничивается адсорбцией, то свободные дырки стимулируют зарядовую («прочную», по Волькенштейну [12]) хемисорбцию, а свободные электроны приводят к комбинированной хемисорбции, характеризующейся как зарядовой, так и валентной связью.

6. На языке работы [4] мы рассмотрели первую реакцию перезарядки поверхности, создающую поверхностный заряд. Рассмотрим далее возникновение конкурирующей реакции, которая ведет к остановке роста заряда.

В случае полупроводника p -типа (п. 4) изгиб зон образуется за счет положительных ионов постороннего вещества, которые формируют систему мелких уровней донорного типа. Акт взаимодействия постороннего атома с поверхностью можно рассматривать как переход электронов с этих уровней в валентную зону, т. е. появление положительного заряда на поверхности определяется потоком дырок к поверхности, пропорциональным $\exp(e\Phi_B/kT)$, где $e\Phi_B$ — высота барьера. В данном случае $e\Phi_B < 0$.

С ростом изгиба зон поток дырок к поверхности уменьшается, а поток электронов в зоне проводимости растет как $\exp[(e\Phi_B + E_g)/kT]$. Эти потоки сравниваются при $e\Phi_B = 1/2E_g$, что и определяет двухзонный пиннинг УФ [4]. Фактически при достижении такого изгиба ситуация становится аналогичной случаю полупроводника n -типа (п. 5): вновь

осажденные атомы перестают терять электроны. Кроме того, ранее осажденные атомы (положительные ионы) могут приобретать электроны. И те, и другие могут изменить состояние связи — зарядовая связь переходит в валентную (как в случае n -полупроводника). Более того, такие атомы могут захватывать дополнительные электроны (п. 5). Это дополнительный фактор стабилизации положительного заряда и, следовательно, пиннинга УФ.

Таким образом, конкурирующая реакция в данном случае есть конверсия зарядовой связи в зарядово-валентную (с другим знаком заряда).

7. В случае полупроводника n -типа (п. 5) изгиб зон формируется за счет заполнения уровней постороннего атома электронами. При изгибе зон эти уровни двигаются в высокоэнергетическую сторону до тех пор, пока не произойдет одно- или двухзонный пиннинг. Последний вариант с $e\Phi_B = 1/2E_g$ более вероятен, иначе пришлось бы предположить, что в нижней половине запрещенной зоны поверхностные состояния не возникают.

В результате инверсии типа проводимости каждый вновь осаждаемый атом получает возможность отдать электрон в полупроводник, как в случае p -типа (п. 4), и сформировать на поверхности положительный заряд. Что касается атомов, ранее осажденных на поверхность, то их связь переходит из зарядово-валентной в валентную. Этими процессами определяется конкурирующая реакция в случае ЭПА на n -полупроводниках.

8. Хорошим подтверждением предлагаемой модели пиннинга УФ является отсутствие симметрии поведения изгиба зон относительно замены ЭПА на ЭОА с одновременной заменой n -полупроводника на p -материал. Действительно, ЭПА (например, Cs на (110) GaAs [6, 11]) дают стандартные изгибы зон в случае n -типа проводимости [2], а хемисорбция ЭОА, например, O, S, Cl оставляет зоны плоскими в p -GaAs [7-9]. Это различие касается основного вопроса настоящей статьи о роли слоя диполей, возникающего при образовании валентных связей. В случае ЭОА диполи должны были бы сдвигать спектр постороннего атома в сторону высоких энергий и соответственно увеличивать работу выхода полупроводника (а также χ_{sc} и I_{sc}), чего, однако, не происходит — перемещение заполненных состояний внутрь запрещенной зоны энергетически невыгодно. Отсутствие таких (донорных) уровней и делает невозможными локализацию положительного заряда на поверхности и формирование изгиба зон.

9. Для полноты картины рассмотрим также адсорбцию ЭОА на поверхности GaAs n -типа. В этом случае посторонние атомы захватывают электрон (электроны) из валентной зоны, формируя дырку, которая затем рекомбинирует с электроном зоны проводимости. Возникают поверхностный отрицательный заряд и изгиб зон, который определяется плотностью потока электронов к поверхности. Когда $e\Phi_B$ достигает значения $1/2E_g$, дырочный и электронный потоки сравниваются. На основании эксперимента [7-9] можно предположить, что дырки могут вести себя двояко. Они могут рекомбинировать с лишними электронами на адсорбате, стимулируя конверсию зарядовой хемисорбции в незарядовую с валентной связью. В этом случае наблюдается пиннинг при $e\Phi_B = 1/2E_g$. Это характерно для O и S [7, 8]. Вторая возможность — это притяжение дырок к адсорбату без рекомбинации. Конверсии в этом случае не происходит, $e\Phi_B$ увеличивается до значения $\simeq E_g$, т. е. пока не образуется дырочный канал, обеспечивающий эффективную экранировку поверхностного заряда. Такая ситуация характерна для Cl [9] и, видимо, связана с тем, что ион Cl⁻ обладает электронной оболочкой инертного газа (в отличие от O⁻ и S⁻).

10. Таким образом, с моделью двухзонного пиннинга, дополненной рассмотрением энергетического положения поверхностных уровней, согласуются основные экспериментальные наблюдения последних лет — амфотерное действие электроположительных посторонних атомов в том

смысле, что их осаждение приводит к изгибу зон как в n -, так и в p -типах полупроводников, и селективное действие электроотрицательных атомов, хемисорбция которых на поверхность (110) GaAs приводит к изгибу зон только в случае полупроводника n -типа. Наличие двух типов хемисорбции для электроотрицательных атомов (зарядовой и валентной) хорошо подтверждается результатами туннельной микроскопии для окисленных поверхностей (110) GaAs [13]. Этому вопросу будет посвящено специальное обсуждение.

Автор признателен В. И. Сафарову, Г. В. Бенеманской и В. Л. Берковицу за полезные консультации.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Brillson L. J. // Surf. Sci. Reports. 1982. V. 2. N 2. P. 123—326.
- [2] Lindau I., Kendelewicz T. // CRC Critical Revs. in Solid State and Mat. Sci. 1986. V. 13. N 1. P. 27—55.
- [3] Bachrach R. Z. // Metal—Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications / Ed. B. L. Sharma. Plenum Publ. Corp. 1984. Chapter 2. P. 61—112.
- [4] Киселев В. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 6. С. 144—149.
- [5] Паулинг Л. Природа химической связи. М.; Л.: Госхимиздат, 1947. С. 440.
- [6] Kendelewicz T., Soukiassian P., Bakshi M. H., Hurych Z., Lindau I., Spicer W. E. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 11. P. 7568—7575.
- [7] Berkovits V. L., Kiselev V. A., Minashvili T. A., Safarov V. I. // Sol. St. Comm. 1988. V. 65. N 5. P. 385—388.
- [8] Koenders L., Blömacher M., Mönch W. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1988. V. 6. N 4. P. 1416—1420.
- [9] Troost D., Koenders L., Fan L.-Y., Mönch W. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1987. V. 5. N 4. P. 1119—1124.
- [10] Белл Р. Л. Эмиттеры с отрицательным электронным сродством. М.: Энергия, 1978. С. 190.
- [11] Mönch W. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1986. V. 4. N 4. P. 1085—1090.
- [12] Волькенштейн Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. С. 432.
- [13] Stroscio J. A., Feenstra R. M., Fein A. P. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 14. P. 7718—7721.

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

Поступило в Редакцию
12 июля 1989 г.