

УДК 621.383.5 : 537.312

© 1991

## СПЕКТРЫ ПОВЕРХНОСТНОЙ ФОТОЭДС $p$ -InP (100) С СУБМОНОАТОМНЫМИ СЛОЯМИ МЕДИ

А. Л. Мусатов, С. В. Гейзер

Приведены спектры поверхностной фотоэДС  $p$ -InP (100) после термической очистки поверхности полупроводника в сверхвысоком вакууме и после нанесения на очищенную поверхность субмоноатомных слоев меди. На спектрах фотоэДС имеются длинноволновые части ( $h\nu < E_g$ ), связанные с возбуждением дырок с поверхностных состояний (ПС) в валентную зону. Определена энергия ионизации  $E_i$  ПС, возникающих при адсорбции Cu на InP. Показано, что при толщине слоя меди  $d=0.5\div 2 \text{ \AA}$ ,  $E_i$  не зависит от толщины адсорбата и равна 0.73 эВ.

Механизм формирования барьера Шоттки на полупроводниковых соединениях типа  $A_3B_5$  вызывает в последние годы большой интерес (см., например, [1-7]). В настоящее время большинство исследователей пришло к выводу, что положение уровня Ферми на поверхности этих полупроводников при нанесении субмоноатомных слоев металлов определяется возникновением поверхностных состояний (ПС) с дискретными уровнями в запрещенной зоне. Однако природа этих ПС пока не ясна. Согласно дефектной модели, предложенной Спайсером и др. [1, 3, 6], ПС связываются с дефектами, возникающими на поверхности полупроводников при адсорбции металлов. Поэтому энергия уровней ПС определяется полупроводником и не зависит от того, какой металл наносится на полупроводник. В других работах [4, 5] рассматриваются донорные ПС, индуцированные адсорбированными металлическими атомами, причем энергия этих ПС зависит от энергии ионизации атома адсорбата. По нашему мнению, для решения вопроса о природе таких ПС необходимы прямые измерения энергии ионизации ПС, возникающих при адсорбции разных металлов на поверхности полупроводниковых соединений типа  $A_3B_5$  (GaAs, InP и др.). Однако обычно энергия ионизации ПС определяется из косвенных экспериментов — по положению уровня Ферми при различных толщинах адсорбата.

Целью наших исследований являются прямые измерения энергии ионизации ПС фосфида индия методом поверхностной фотоэДС. В [8] нами были приведены спектры поверхностной фотоэДС для систем  $p$ -InP(100)—Ag и  $p$ -InP(100)—Pd. В настоящей работе приводятся спектры поверхностной фотоэДС для  $p$ -InP (100) после термической очистки поверхности полупроводника в сверхвысоком вакууме и после нанесения субмоноатомных слоев меди различной толщины в диапазоне 0.5—2 Å. Определена энергия ионизации ПС, возникающих при адсорбции Cu на InP.

### 1. Метод исследований и методика эксперимента

Поверхностная фотоэДС, возникающая при освещении полупроводника в области собственного поглощения ( $h\nu > E_g$ ), связана с разделением свободных электронов и дырок на поверхностном барьере в области изгиба.

зон. В случае освещения полупроводника в длинноволновой области спектра ( $h\nu < E_g$ ) поверхностная фотоэдс определяется генерацией электронов или дырок с ПС в зону проводимости или валентную зону и их разделением на поверхностном барьере со связанными зарядами, оставшимися на ПС [9-11]. Для дискретных ПС длинноволновая граница поверхностной фотоэдс соответствует энергии ионизации ПС. Поэтому исследования спектров поверхностной фотоэдс позволяют определить энергию ионизации дискретных ПС в запрещенной зоне полупроводника. Следует отметить, что поверхностная фотоэдс при  $h\nu < E_g$  может быть связана также с генерацией электронов или дырок с глубоких примесей в области изгиба зон. Вклад ПС легко выделить, если фотоэдс меняется при обработке поверхности.

Поверхностная фотоэдс измерялась нами методом электронного пучка [12], при котором поверхность образца облучается пучком медленных электронов и освещается модулированным светом. Возникновение фотоэдс приводит к сдвигу ВАХ электронного тока на образец. Это вызывает изменение электронного тока в цепи образца, что регистрируется по изменению напряжения на нагрузочном сопротивлении. Как показано в [8], при использовании данного метода величина поверхностной фотоэдс определяется выражением

$$V_{\phi}(\omega) = V_n(\omega)/R_n(\partial I/\partial V). \quad (1)$$

Здесь  $V_n(\omega)$  — сигнал на нагрузочном сопротивлении  $R_n$ ;  $\partial I/\partial V$  — крутизна ВАХ электронного тока на образец.

Исследования спектров поверхностной фотоэдс проводились в сверхвысоковакуумной камере с предельным вакуумом  $\sim 10^{-10}$  мм рт. ст. на монокристаллических образцах  $p$ -InP(100) с концентрацией носителей тока  $p \sim 10^{16}$  см $^{-3}$ . В вакууме поверхность образцов очищалась прогревом при температуре, близкой к температуре разложения фосфида индия. После очистки поверхности на фосфид индия испарением в вакууме наносились тонкие слои меди. Нанесение меди и измерение спектров фотоэдс проводились при комнатной температуре. Количество адсорбата контролировалось кварцевым резонатором и определялось из оже-спектров методом эталонов по формуле

$$d_m = \lambda_m \frac{I_m/\alpha_m}{\sum I_i/\alpha_i}, \quad i - \text{In, P}. \quad (2)$$

Здесь  $d_m$  — толщина металлического слоя (Å);  $\lambda_m$  — глубина выхода оже-электронов из металла (Å);  $\alpha_m, \alpha_i$  — относительная оже-чувствительность [13];  $I_m, I_i$  — амплитуды оже-пиков. Это выражение не учитывает ослабление оже-электронов, выходящих из полупроводника, в слое адсорбата и справедливо, когда толщина адсорбата  $d \ll \lambda$  ( $\lambda \geq 4$  Å). Толщина слоя металлического адсорбата лежала в диапазоне 0.5–2 Å. Поверхностная фотоэдс измерялась на частоте 10.5 Гц селективным усилителем с синхронным детектором. При этом образец освещался монохроматическим излучением в области длин волн 0.6–1.8 мкм. Для устранения рассеянного света в длинноволновой области спектра ( $\lambda > 1$  мкм) использовался фильтр из полированного InP с пропусканием  $\approx 50$  %. Более подробно методика измерений описана в [8].

## 2. Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры поверхностной фотоэдс для  $p$ -InP(100) после термической очистки поверхности в сверхвысоком вакууме (кривая 1) и после нанесения слоя меди толщиной  $d=1$  Å (кривая 2). Спектры рассчитаны на падающую мощность. На обоих спектрах видна коротковолновая часть при  $h\nu > 1.35$  эВ, соответствующая собственному поглощению света

в InP, и длинноволновая часть при  $h\nu < 1.3$  эВ, которая может быть связана с генерацией дырок в валентную зону как с ПС, так и с глубоких объемных центров, расположенных в области пространственного заряда. В случае очищенной поверхности InP мы пока не можем однозначно разделить вклад этих двух эффектов. Иная ситуация имеет место при адсорбции меди. Ниже будет показано, что в этом случае фотоэдс определяется генерацией дырок с ПС.

Как видно из рис. 1, нанесение на  $p$ -InP(100) субмолекулярного покрытия меди практически не меняет величину поверхностной фотоэдс в области собственного поглощения, но резко, на один-два порядка величины,

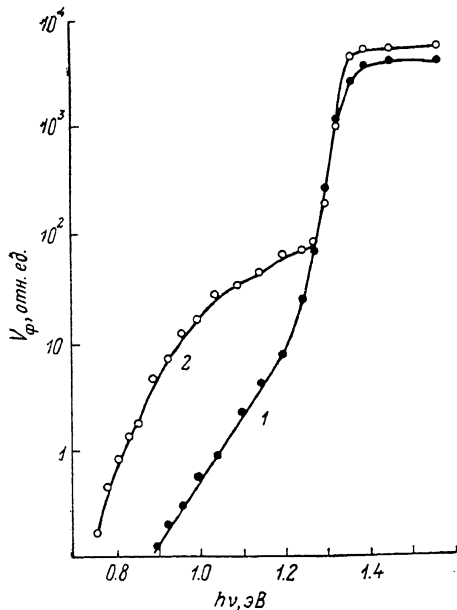


Рис. 1.

увеличивает сигнал в длинноволновой области спектра. Величина сигнала при  $h\nu < 1.2$  эВ пропорциональна количеству металлического адсорбата, нанесенного на полупроводник. Поскольку нанесение металла проводилось при комнатной температуре, когда диффузия атомов меди в объем полупроводника маловероятна, можно сделать вывод, что поверхностная фотоэдс в длинноволновой области спектра, измеренная нами на  $p$ -InP—Cu, определяется генерацией дырок с новых ПС, возникших при адсорбции меди на InP.

Если положить, следуя [4, 5], что эти ПС образуют один дискретный уровень в запрещенной зоне, то, анализируя экспериментальную зависимость  $V_\phi(h\nu)$ , можно определить энергию ионизации этих ПС  $E_i = E_{ss} - E_v$ . При этом, однако, необходимо знать спектральную зависимость сечения

фотоионизации  $\sigma_\phi(h\nu)$  для данных ПС. Нам неизвестны расчеты сечения фотоионизации для ПС, поэтому для анализа характеристик  $V_\phi(h\nu)$  мы использовали выражение для сечения фотоионизации глубоких объемных примесей, приведенное в [14]. Согласно этой работе,

$$\sigma_\phi \sim (h\nu)^{-k} (h\nu - E_i)^n, \quad (3)$$

где в зависимости от типа оптических переходов и типа примесного центра (заряженный или нейтральный)  $k$  и  $n$  могут принимать следующие значения:  $k=1, 3, n=1, 1.5, 2, 2.5, 3$  [14]. Используя выражение (3) и считая, что  $V_\phi(h\nu) \sim \sigma_\phi(h\nu)$ , получим

$$[V_\phi(h\nu)^k]^{1/n} \sim (h\nu - E_i). \quad (4)$$

Таким образом, перестроив длинноволновые части ( $h\nu < 1.2$  эВ) спектральных характеристик поверхностной фотоэдс в координатах  $[V_\phi(h\nu)^k]^{1/n} = f(h\nu)$  и аппроксимируя полученные зависимости по линейному закону, мы можем определить энергию ионизации ПС. При этом для определения истинных величин  $n$  и  $k$  в выражениях (3), (4) мы строили спектральные характеристики фотоэдс в указанных координатах для разных  $n$  и  $k$  и с помощью ЭВМ определяли значения  $n$  и  $k$ , при которых спектральные характеристики наилучшим образом укладываются на прямую линию. Все измеренные нами спектры поверхностной фотоэдс для  $p$ -InP(100)—Cu наилучшим образом укладывались на прямую линию в координатах  $[V_\phi(h\nu)^k]^{1/n} = f(h\nu)$  при  $k=1$  и  $n=3$ . Именно в таких координатах мы обрабатывали наши спектральные характеристики. В качестве примера

на рис. 2 приведены спектральные характеристики для двух образцов  $p$ -InP(100)—Cu, построенные в координатах  $[V_{\phi}(h\nu)]^{1/2}=f(h\nu)$ . Кривая 1 соответствует слою Cu толщиной  $d=0.5 \text{ \AA}$ , кривая 2 —  $1 \text{ \AA}$ . Как видно из этого рисунка, для обоих образцов экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые линии в указанных координатах.

Значения энергии ионизации ПС, возникающих при нанесении на  $p$ -InP(100) слоев меди разной толщины в диапазоне от  $0.5$  до  $2 \text{ \AA}$ , приведены на рис. 3. Видно, что энергия ионизации  $E_i$  в указанном диапазоне не зависит от толщины адсорбата и равна  $E_i=0.73 \text{ эВ}$ . Согласно [5], появление дискретных ПС с энергией ионизации, не зависящей от толщины слоя адсорбата, можно ожидать в случае адсорбции на поверхности полупроводника изолированных атомов металла, т. е. при толщине слоя адсорбата  $\ll 0.01$  монослоя. В наших экспериментах толщина слоя меди существенно

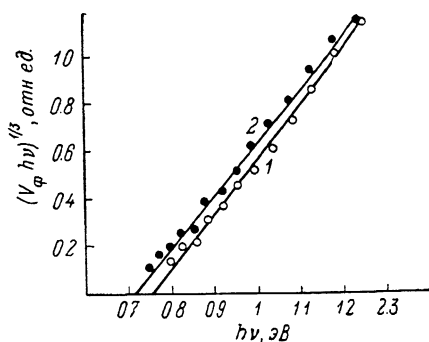


Рис. 2.

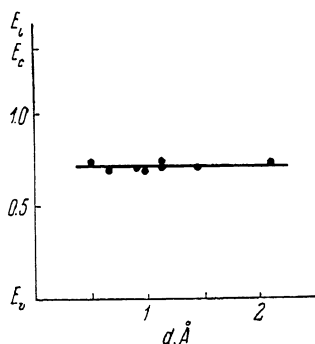


Рис. 3.

больше и составляет несколько десятых монослоя. Поэтому наблюдаемые в наших экспериментах ПС, по-видимому, не связаны с изолированными атомами меди на  $p$ -InP(100).

По мнению ряда авторов (см., например, [2]), при нанесении металлов на полупроводниковые соединения типа  $A_3B_5$  при комнатной температуре часто происходит образование небольших кластеров, когда толщина слоя адсорбата достигает нескольких десятых монослоя. Такие кластеры состоят из нескольких десятков атомов адсорбата. Кластеры такого размера наблюдались при исследованиях структуры GaAs(110)—Au с помощью сканирующего туннельного микроскопа [7] при толщине слоя Au  $\sim 0.25$  монослоя и выше. Образование кластеров меди небольшого размера весьма вероятно и в наших экспериментах. В [5] было показано, что образование таких малых кластеров на поверхности полупроводника также приводит к образованию дискретных ПС в запрещенной зоне. При этом каждый кластер отдает или захватывает один электрон, т. е. играет роль донора или акцептора, и, таким образом, число ПС равно числу кластеров. Энергия ионизации этих ПС зависит от размера кластеров, который меняется увеличением толщины слоя адсорбата [5]. В наших экспериментах толщина слоя меди менялась в 4 раза, однако энергия ионизации ПС при этом оставалась постоянной в пределах ошибки измерений ( $\sim 0.02 \text{ эВ}$ ). По нашему мнению, этот результат указывает на слабую зависимость энергии ионизации ПС от размеров кластеров.

Полученная нами величина энергии ионизации ПС ( $E_i=0.73 \text{ эВ}$ ), возникающих при адсорбции меди на  $p$ -InP(100), близка к энергии ПС, измеренной в [15, 16] для системы Cu—InP(110) методом катодолюминесценции ( $E=0.78 \text{ эВ}$ ). Небольшая разница энергий ПС, приведенных нами и в [15, 16], по-видимому, связана с различием методов измерений. Измеренная нами величина  $E_i$  определялась по длинноволновой границе поверхностной фотоэдс, т. е. соответствует энергетическому зазору между ПС и верхом валентной зоны. В то же время в [15, 16] измеряется энергия пика оптического излучения при переходе электрона с ПС в валентную

зону. Пик излучения соответствует переходу электрона не к верху валентной зоны, а несколько ниже. Поэтому энергия пика такого оптического перехода  $E$  несколько больше, чем энергия ионизации ПС  $E_i = E_{ss} - E_v$ .

Нами были проведены также измерения высоты барьера Шоттки для системы  $p\text{-InP}(100)\text{-Cu}$  после нанесения на InP в сверхвысоком вакууме слоя меди толщиной около 100 Å. Высота барьера измерялась фотоэлектрическим методом. При этом методика обработки поверхности InP была такой же, как и при исследовании ПС. Высота барьера Шоттки, полученная в наших измерениях, была равна  $\phi_b = 0.84 \div 0.89$  эВ, т. е. значительно превышала энергию ионизации ПС, возникших при нанесении субмонокристаллического слоя металла. По нашему мнению, такое различие указывает на изменение спектра ПС при переходе от тонкого слоя меди, состоящего из неметаллических кластеров малого размера, к толстому слою Cu, обладающему металлической проводимостью. Причиной изменения спектра ПС могут быть эффекты делокализации ПС, рассмотренные в [17], или появление металл-индуцированных ПС [18].

Таким образом, в наших экспериментах обнаружены ПС, возникающие при адсорбции субмонокристаллических слоев меди на  $p\text{-InP}(100)$ , поверхность которого термически очищалась в сверхвысоком вакууме. Энергия ионизации этих поверхностных состояний  $E_i = E_{ss} - E_v = 0.73$  эВ и не зависит от толщины слоя Cu в диапазоне  $d = 0.5 \div 2$  Å. По нашему мнению, данные ПС связаны с небольшими кластерами из атомов меди, возникающими при адсорбции меди на поверхности фосфида индия.

Авторы благодарны С. Л. Филиппову за помощь при обработке спектров фотозеда на ЭВМ.

#### Список литературы

- [1] Spicer W. E., Chye P. W., Skeath et al. // J. Vac. Sci. Technol. 1979. V. 16. N 5. P. 1422—1433.
- [2] Stiles K., Kahn A., Kilday D. G., Makgakitondo J. // J. Vac. Sci. Technol. 1987. V. B5. N 4. P. 987—991.
- [3] Spicer W. E., Kendelevicz T., Newman N. et al. // Appl. Surf. Sci. 1988. V. 33/34. P. 1009—1029.
- [4] Mönch W. // J. Vac. Sci. Technol. 1988. V. B6. N 4. P. 1270—1276.
- [5] Klepeis J. E., Harrison W. A. // J. Vac. Sci. Technol. 1989. V. B7. N 4. P. 964—970.
- [6] CaO R., Miyano K., Lindau I., Spicer W. E. // J. Vac. Sci. Technol. 1989. V. A7. N 3. P. 861—864.
- [7] Feenstra R. M. // J. Vac. Sci. Technol. 1989. V. B7. N 4. P. 925—930.
- [8] Мусатов А. Л., Гейзер С. В., Коринфский А. Д. // ФТП. 1989. Т. 23. № 11. С. 2056—2059.
- [9] Остроумова Е. В. // ФТП. 1969. Т. 3. № 7. С. 1095—1097.
- [10] Gatos H. C., Lagowski J. // J. Vac. Sci. Technol. 1973. V. 10. N 1. P. 130—135.
- [11] Shapira Y., Brillson L. J., Heller A. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. N 12. P. 6824—6832.
- [12] Стейнриссер Ф., Хетрик Р. Е. // Приборы для науч. исслед. 1971. № 3. С. 14—18.
- [13] Palmberg P. W., Riach G.-F., Weber R. E., MacDonald N. C. // Handbook of Auger electron spectroscopy. Physical Electronics Inductey. Edina. 1974.
- [14] Neumark G. F., Kosai K. // Semiconductors and semimetals. N. Y.: Academic Press, 1977. V. 19. P. 1.
- [15] Vitturo R. E., Slade M. L., Brillson L. J. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. P. 487—490.
- [16] Vitturo R. E., Slade M. L., Brillson L. J. // J. Vac. Sci. Technol. 1987. V. A5 (4). P. 1516—1520.
- [17] Ludeke R., Jezequel G., Taleb-Ibrahimi A. // J. Vac. Sci. Technol. V. B6 (4). 1988. P. 1277—1284.
- [18] Tersoff // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 465—467.

Институт радиотехники и электроники  
АН СССР  
Москва

Поступило в Редакцию  
17 апреля 1990 г.  
В окончательной редакции  
26 июня 1990 г.