

## МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭДС В GaAs

Ершова Т. П., Ершов С. Г., Жуков В. Е.,  
Кораблев В. В., Тюкин В. Ю.

Рассмотрен электронно-зондовый метод регистрации поверхностной ЭДС, возбужденной импульсным облучением поверхности полупроводника квантами света и электронами. Метод обладает высоким пространственным разрешением и широким динамическим диапазоном измеряемых времени релаксации области пространственного заряда. Проведено исследование кинетики поверхностной фотоэдс в GaAs и показано, что доминирующим механизмом формирования ЭДС является захват неравновесных носителей на поверхностные состояния.

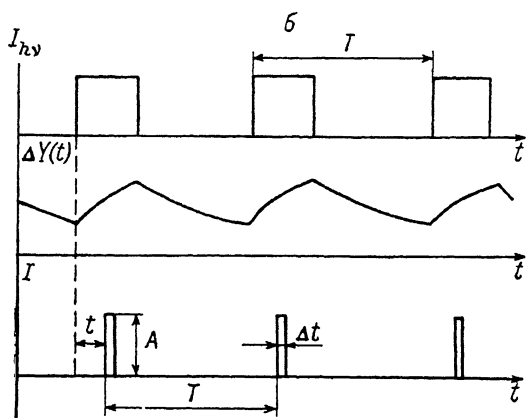
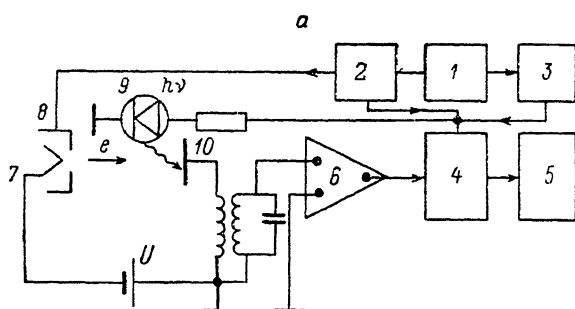
Физические явления на поверхности и в приповерхностных слоях полупроводников играют определяющую роль в работе многих современных электронных устройств [1]. После того как было установлено, что параметры области пространственного заряда (ОПЗ) полупроводников (изгиб энергетических зон  $Y_s$ , спектральное распределение поверхностных состояний  $\rho$ , скорость поверхностной рекомбинации  $S$  и др.) существенно зависят от состояния поверхности на атомном уровне [2], стала очевидной малая перспективность использования традиционных (например, емкостных [3]) методов изучения свойств ОПЗ. Это обусловлено тем, что они затрудняют совместное применение популярных методов электронной спектроскопии для диагностики физико-химических свойств поверхности (элементного состава, электронной и геометрической структуры), не обладают пространственным разрешением (локальностью) и имеют сравнительно невысокую чувствительность.

В работах [4-6] показано, что такие параметры ОПЗ, как  $\rho$ ,  $S$ ,  $Y_s$ , могут быть измерены с помощью электронного зонда, что ликвидирует указанные выше трудности. Однако такая важная характеристика, как время релаксации ОПЗ  $\tau_T$ , осталась вне поля зрения авторов этих работ. В то же время, поскольку  $\tau_T$  определяется как объемной, так и поверхностной рекомбинацией неравновесных носителей и их захватом на поверхностные или объемные уровни, она является наиболее информативной для исследования перечисленных процессов. В данной работе рассмотрена возможность измерения кинетики поверхностной ЭДС и ее возбуждения с помощью электронного зонда и исследована кинетика поверхностной ЭДС в GaAs.

Идея измерения кинетики  $\Delta Y(t)$  поверхностной ЭДС электронным лучом при импульсном воздействии света основана на методе Андерсона. Так же как и при квазистационарных измерениях [4], электронный пучок направляется на поверхность полупроводника с малой энергией. В этих условиях ток  $I$  в цепи полупроводник—катод электронного прожектора зависит от внешней  $U$  и контактной разности потенциалов между ними. Из пучка формируются короткие импульсы длительностью  $\Delta t$ , много меньшей характерного времени изменения потенциала поверхности, и периодом повторения  $T$ , равным обратной частоте регистрирующего резонансного тракта. Эти импульсы синхронизированы с импульсами света. Амплитуда  $A$  импульсов тока в цепи образца, так же как и при квазистационарном режиме измерения [4], может быть записана в виде  $A \sim I [U + \Delta Y(t)]$ , где величина  $t$  определяет время задержки,

прошедшее между фронтами светового импульса и импульса электронного тока. Зависимость  $A(t)$  соответствует кинетике  $\Delta Y(t)$ . Эпюры напряжений и функциональная схема измерений, поясняющие принципы измерения  $\Delta Y(t)$ , представлены на рис. 1. Благодаря использованию резонансного усилительного тракта и синхронного детектирования, повышающих соотношение сигнал/шум, чувствительность измерений  $\Delta Y$  в этом стробоскопическом варианте метода достигает 100 мкВ.

Второй принципиальный шаг на пути к расширению возможностей метода поверхностной фотоэдс — замена возбуждающего ЭДС фактора (света) пучком электронов. Необходимость такой замены диктуется тем, что изучение кинетики неравновесных процессов в полупроводниках требует использования импульсных источников света значительной интенсивности с длительностью фронтов,



не превышающей времени жизни неосновных носителей  $\tau$ , что сопряжено с техническими сложностями. Пучком же электронов легко как управлять плотностью и энергией, так и формировать импульсы тока с требуемой длительностью фронтов ( $\leq 10^{-7} \div 10^{-8}$  с). Возможность замены фотонного возбуждения полупроводника электронным обусловлена общностью физических процессов формиро-

Рис. 1. Функциональная схема измерения ЭДС стробоскопическим методом (а) и эпюры сигналов интенсивности света  $I_{h\nu}$ , фотоэдс  $\Delta Y(t)$  и импульсов измерительного тока  $I$  (б).

1 — синхронизатор, 2 — генератор, формирующий импульсы электронного тока, 3 — формирователь импульсов света и их временного сдвига  $t$ , 4 — синхронный детектор, 5 — измерительное устройство, 6 — резонансный усилитель, 7 — катод электронной пушки, 8 — модулятор пушки, 9 — светодиод, 10 — образец.

вания фото- и электроноэдс ( $\Delta V$ ) [5].

Трудности исследования кинетики электроноэдс  $\Delta Y(t)$  сводятся к необходимости раздельного измерения импульсов токов возбуждения и  $I$ . Для этой цели в [5] использовался принцип модуляции плотности тока  $I$ , который, однако, здесь не применим.

В стробоскопическом варианте метода мы применяли электрическую компенсацию сигнала, наведенного во входном контуре усилительного тракта импульсами тока возбуждающих электронов. После такой компенсации измерение сигналов  $A(t)$  от измерительной пушки не представляется трудным и осуществляется, как описано выше.

Разработанным методом исследована кинетика поверхностной ЭДС в GaAs с целью выяснения механизма ее формирования. Этот вопрос рассматривался ранее [7, 8], но авторы не пришли к общему мнению. Так, в [7] сделан вывод, что преобладающим механизмом формирования ЭДС является эффект Дембера, а в [8] предпочтение отдано процессу разделения неравновесных носителей полем ОПЗ. Нам же показано (см. далее), что доминирующий вклад в возникновение поверхностной ЭДС вносит явление захвата неравновесных носителей на поверхностные состояния.

Нами исследовались образцы GaAs ( $N_D \approx 10^{15} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ), поверхность которых очищалась прогревом в вакууме до  $T \approx 500 \div 600^\circ \text{C}$ . В качестве за-

грязнений поверхности присутствовал только углерод в количествах, не превышающих  $0.2 \div 0.3$  монослоя (по данным ЭОС). Источником света служил светодиод с энергией кванта  $\approx 1.82$  эВ и максимальной интенсивностью  $I_{hv}^{max} \approx 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Измерение ЭДС в различных точках поверхности образцов не вызывало заметных изменений в фотоздс. Это позволяло утверждать, что объемные падения напряжений отсутствуют.

Кинетика поверхностного фотонапряжения, измеренная стробоскопическим способом, представлена на рис. 2. Знак фотоздс соответствовал уменьшению работы выхода поверхности при освещении полупроводника. Это находится в согласии с предыдущими исследованиями [2, 7, 8] и соответствует существованию области обеднения основными носителями у поверхности полупроводника. Скорость нарастания переднего фронта  $dY/dt$  (рис. 2) линейно возрастала с интенсивностью света  $I_{hv}$ . Значения  $\Delta Y^0$ , измеренные в условиях насыщения ( $t \gg t_1$ ), в зависимости от  $I_{hv}$ , как и в [8], описывались выражением

$$\Delta Y^0 \sim \frac{kT}{e} \ln (\beta I_{hv} + 1) \quad (1)$$

( $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $e$  — заряд электрона,  $\beta$  — постоянная, зависящая от свойств образца). Характерное время

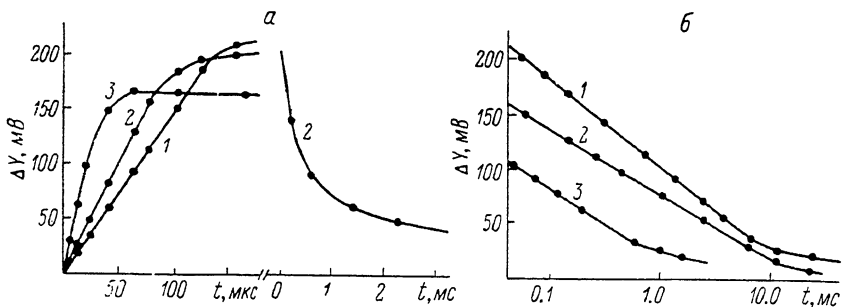


Рис. 2. Кинетика поверхностной фотоздс в GaAs.

$a$  — нарастание фотоздс (слева) и ее релаксация (справа) при импульсном включении и выключении света;  $b$  — релаксации фотоздс (в логарифмическом масштабе).  $N_p, \text{см}^{-2}$ : 1 —  $10^{16}$  [поверхность (111) В], 2 —  $8.2 \cdot 10^{14}$  (110), 3 —  $5.10^{17}$  (110).

спада  $\Delta Y(t)$  составляло величину  $\tau_Y$ , лежащую в интервале  $0.5 \div 5.0$  мс, и зависело, по-видимому, не только от объемных свойств образцов, но и от состояния их поверхности. Релаксация поверхностной фотоздс, возникающая после выключения световой накачки полупроводника, могла быть аппроксимирована функцией вида

$$\Delta Y(t) = \Delta Y^0 - \frac{kT}{e} \ln (\beta_1 t + 1) \quad (2)$$

( $\beta_1$  — постоянная для одного образца,  $t$  — время, прошедшее после выключения света).

Как известно [1, 9], в формировании поверхностной ЭДС могут принимать участие следующие механизмы: вентильная ЭДС, обусловленная разделением неравновесных носителей полем ОПЗ; ЭДС, вызванная захватом неравновесных носителей на поверхностные и объемные состояния; ЭДС Дембера; ЭДС, возникающая на объемных неоднородностях кристалла.

Каким образом можно отделить один механизм формирования фотоздс от другого? Одна из возможностей состоит в том, чтобы определить состояние и пространственную локализацию неравновесных носителей, создающих изменение потенциала поверхности. Согласно определению, если неравновесные носители находятся в разрешенных энергетических зонах (проводимости или валентной), то механизм формирования может быть или вентильным, или ЭДС Дембера; если они захвачены на поверхностные (объемные) состояния — ЭДС поверхностного (объемного) прилипания и т. д. Поэтому определяющим фактором является время жизни неравновесных носителей в каждом из этих состоя-

ний. Расчетное значение времени жизни неравновесных неосновных носителей  $\tau$  в объеме полупроводника, оцененное по отношению  $L^2/D$  ( $L$  — диффузионная длина,  $D$  — коэффициент диффузии), составляло величину  $\sim 10^{-8}$  с. Однако фотоэДС формируется неравновесными носителями, находящимися в ОПЗ, где время жизни носителей  $\tau_s$  может существенно отличаться от объемного. Влияние скорости поверхностной рекомбинации уменьшает  $\tau$ , а обеднение ОПЗ основными носителями (о чем свидетельствует знак фотоэДС) способствует его увеличению. Поэтому было необходимо непосредственно в условиях проводимого эксперимента измерить  $\tau_s$ .

Для этого исследовались временные характеристики катодолуминесценции. Импульсы электронного тока имели длительность фронта  $\sim 1 \cdot 10^{-7}$  с, энергия электронов  $\sim 500$  эВ. Экспериментально измеренная постоянная времени катодолуминесценции была меньше  $1 \cdot 10^{-7}$  с. Известно [10], что в спектре люминесценции GaAs всегда доминирует линия, характеризующая прямую межзонную рекомбинацию носителей. Поэтому можно заключить, что через время  $\tau_r$  после выключения возбуждения в разрешенных зонах (в данном случае валентной) отсутствуют неравновесные носители (дырки). Через время  $\tau_r$  неравновесные носители могут находиться либо на объемных, либо на поверхностных центрах прилипания или безызлучательной рекомбинации. Оценки толщины приповерхностной области полупроводника, из которой наблюдается катодолуминесценция (оценки приведены для GaAs с  $N_D = 5 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$ ). Она определяется областью генерации неравновесных носителей  $R$  и величиной их дрейфового смещения  $D$ . Пробег первичных электронов с энергией 500 эВ, определяющий зону генерации, не превышает 200 Å [11]. Диффузионное смещение дырок против электрического поля ОПЗ определяется величиной  $D = kT/eE$  ( $E \approx Y_s/L_D$  — электрическое поле в ОПЗ,  $L_D$  — дебаевская длина экранирования) и при  $Y_s \approx 0.5$  В не превышает 100 Å. Поэтому область существования неравновесных дырок, определяющая информативную глубину метода катодолуминесценции, в данном случае может быть оценена как  $R + D \approx 300$  Å. Толщина же ОПЗ  $W \approx L_D \sqrt{eY_s/kT}$  составляет 1000 Å. Поэтому  $R + D < W$  и можно считать, что  $\tau_r$  характеризует время существования неравновесных дырок в валентной зоне в ОПЗ полупроводника. Отсюда следует, что поскольку  $\tau_r \gg \tau_n$ , то вклад в формирование поверхностной ЭДС вентильного механизма и ЭДС Дембера несуществен.

Оценим теперь максимально возможное общее количество  $N$  (в см $^{-2}$ ) неосновных носителей, созданных импульсом света длительностью  $\tau_1$ , равной времени нарастания поверхностной фотоэДС ( $\tau_1 \approx 10^{-4}$  с), и захваченных на объемные и поверхностные рекомбинационные центры. Для этого будем считать, что время захвата на центр много меньше времени жизни носителей в зоне, тогда  $N = I_{ph}^{max} \tau_1 \approx 10^{11}$  см $^{-2}$ . При этом если все генерируемые носители захватываются на объемные уровни, то их концентрация определяется коэффициентом поглощения света  $\alpha$  ( $\alpha \approx 10^{-4}$  см $^{-1}$ ) и равна  $\Delta p = N\alpha \approx 10^{15}$  см $^{-3}$ , что значительно меньше концентрации доноров  $N_D$  ( $N_D \approx 10^{17}$  см $^{-3}$ ). Поэтому процесс захвата носителей на объемные уровни безызлучательной рекомбинации также не вносит вклада в формирование фотоэДС. Если же неравновесные дырки захватываются электронными состояниями, расположенными на поверхности полупроводника, то их оказывается достаточно для заметного изменения полного поверхностного заряда  $Q_s/e \approx 10^{12}$  см $^{-2}$  (при  $Y_s \sim 0.5$  В). Таким образом, можно заключить, что механизмом, ответственным за формирование поверхностной фотоэДС (которому следует отдать предпочтение), является захват неравновесных носителей (дырок) на поверхностные состояния. (Мы не рассматриваем непосредственное взаимодействие фотонов с зарядом на поверхностных состояниях. Действительно, поверхностное фотонапряжение, возникающее при  $h\nu < E_g$  и определяемое преимущественно этим взаимодействием, примерно на 2 порядка меньше по величине, чем при  $h\nu > E_g$ , [4]). Заметим, что если считать концентрацию неравновесных дырок  $\Delta p$  пропорциональной  $I_{hv}$ , то из (1) и (2) следует, что релаксация  $\Delta p$  осуществляется по закону

$$d\Delta p/dt \approx -1/\Delta p^2, \quad (3)$$

описывающему процесс биомолекулярной рекомбинации, также трудно совместимому с вентиляльным механизмом формирования ЭДС.

По-видимому, возникновение ЭДС надо рассматривать следующим образом. Облучение полупроводника светом ( $h\nu > E_g$ ) приводит к генерации неравновесных носителей, стационарное значение концентрации и пространственное распределение которых устанавливаются через время  $\tau_s < 1 \cdot 10^{-7}$  с.<sup>1</sup> Однако это не вызывает заметного изменения потенциала поверхности. Неравновесные дырки рекомбинируют с электронами на поверхностных состояниях, изменяя полный поверхностный заряд и вызывая появление  $\Delta Y$ . Этот процесс медленнее, но именно он ответствен за наблюдаемую на рис. 2 кинетику  $\Delta Y(t)$ . Выключение облучения полупроводника приводит к быстрому ( $< 10^{-7}$  с) исчезновению неравновесных носителей в объеме, но сохраняет неравновесный поверхностный заряд, термическая релаксация которого протекает с характерным временем  $\tau_r$ .

Таким образом, проведенные исследования показали, что электронно-зондовые методы могут быть применены к определению динамических характеристик поверхности полупроводника, что в совокупности с описанными ранее [4-6] измерениями величин  $Y_s$ ,  $\rho$ ,  $S$  в основном исчерпывает макроскопические характеристики ОПЗ. Это позволяет получать всю необходимую информацию о параметрах ОПЗ с высоким пространственным разрешением совместно с вторично-электронными методами диагностики физико-химических свойств поверхности (электронной оже-спектроскопии, дифракции медленных электронов и т. д.). Применение разработанных методов к исследованию кинетики поверхностной ЭДС в GaAs показало, что доминирующим механизмом формирования ЭДС является прилипание неравновесных носителей на поверхностные состояния.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Савченко А. В., Снитко О. В. Фотоэффекты в приповерхностных слоях полупроводников. Киев, 1984. 231 с.
- [2] Brillson L. J., Kruger D. W. // Surf. Sci. 1981. V. 102. N 2. P. 518—526.
- [3] Lagowski J., Balestra C. L., Gatos H. C. // Surf. Sci. 1972. V. 29. N 3. P. 204—212.
- [4] Ершов С. Г., Кораблев В. В., Немченко Р. Л. // Поверхность. 1983. № 1. С. 73—78.
- [5] Ершов С. Г., Кораблев В. В., Немченко Р. Л. // ЖТФ. 1986. Т. 56. В. 11. С. 2231—2233.
- [6] Ершов С. Г., Жуков В. Е., Кораблев В. В., Немченко Р. Л. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 5. С. 911—915.
- [7] Woias B. I. // Acta. Phys. Polon. 1980. V. A57. N 6. P. 799—806.
- [8] Galbraith L. K., Fischer T. E. // Surf. Sci. 1972. V. 30. P. 185—206.
- [9] Ржапов А. В. Электронные процессы на поверхности полупроводников. М., 1971. 461 с.
- [10] Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. М., 1973. 456 с.
- [11] Макаров В. В., Петров Н. Н. // ФТТ. 1981. Т. 23. В. 6. С. 1767—1774.

Ленинградский политехнический институт им. М. И. Калинина

Получена 29.02.1988  
Принята к печати 10.10.1988

---

<sup>1</sup> Заметим, что здесь под неравновесными носителями мы подразумеваем только ту их часть, которая возникла вследствие фотовозбуждения. Естественно, что изменение  $Y_s$  вызывает пространственное перераспределение равновесной концентрации, которое может быть также рассмотрено как источник неравновесных частиц.