

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ФОСФИДА ИНДИЯ,  
ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ФОРМИРОВАНИЕ БАРЬЕРА ШОТТКИ

Мусатов А. Л., Гейзер С. В., Коринфский А. Д.

В последние годы большой интерес вызывает проблема закрепления уровня Ферми и формирования барьера Шоттки на атомночистой поверхности полупроводников (см., например, [1-6]). Среди большого числа моделей, предложенных для объяснения этих эффектов, наибольшее распространение получила модель группы Спайсера [1, 2], развивающая идеи Бардина [7] о закреплении уровня Ферми на границе металл—полупроводник поверхностными состояниями (ПС), находящимися в запрещенной зоне полупроводника. Согласно этой модели, при нанесении субмонокристаллических слоев металлов на поверхность полупроводников возникают дискретные дефектные ПС, которые закрепляют уровень Ферми и определяют высоту барьера Шоттки. Прямые исследования спектров таких ПС принципиально важны для понимания механизма формирования барьера Шоттки. В настоящей работе приведены результаты исследований спектров ПС, возникающих при адсорбции на  $p$ -InP (100) серебра и палладия.

Исследования ПС проводились в условиях сверхвысокого вакуума ( $P \sim 10^{-10}$  мм рт. ст.) методом поверхностной фотоэмиссии [8, 9]. Поверхностная фотоэмиссия возникает вследствие существования вблизи поверхности полупроводника в области изгиба зон поверхностного барьера, на котором происходит разделение электронов и дырок, возбужденных светом [10]. При освещении полупроводника в области собственного поглощения поверхностная фотоэмиссия связана с разделением на поверхностном барьере свободных электронов и дырок. В случае освещения полупроводника в длинноволновой области спектра ( $h\nu < E_g$ ) поверхностная фотоэмиссия определяется генерацией электронов или дырок с ПС [8, 9]. Для полупроводника  $n$ -типа, где зоны на поверхности изогнуты вверх, фотоэмиссия связана с генерацией электронов с ПС в зону проводимости. Для полупроводников  $p$ -типа, где зоны на поверхности изогнуты вниз, фотоэмиссия определяется генерацией дырок из ПС в валентную зону [9]. В случае дискретных ПС длинноволновая граница поверхностной фотоэмиссии соответствует энергии ионизации ПС. Таким образом, исследование спектров поверхностной фотоэмиссии позволяет определить энергию ионизации дискретных поверхностных состояний в запрещенной зоне полупроводника. В принципе метод поверхностной фотоэмиссии аналогичен методу примесной фотопроводимости, часто применяемому для определения энергии ионизации объемных примесей. В основе обоих методов лежит генерация электронов или дырок с уровней (объемных или поверхностных), расположенных в запрещенной зоне, а различие состоит лишь в способе регистрации сигнала: в первом случае измеряется фотоэмиссия, а во втором — фототок.

Отметим, что поверхностная фотоэмиссия при  $h\nu < E_g$  может быть связана также с генерацией электронов или дырок с глубоких примесей в области изгиба зон. Этот эффект, по-видимому, несущественен в случае достаточно сильно легированных полупроводников, когда ширина области изгиба зон мала, а количество глубоких примесей в области изгиба зон невелико по сравнению с числом ПС.

В общем случае вклад ПС можно выделить, если фотоэдс меняется в ходе обработки поверхности полупроводника.

Поверхностная фотоэдс может быть измерена только бесконтактным методом. В настоящее время известны два метода измерения поверхностной фотоэдс: емкостный [11] и метод электронного пучка [12]. Нами был использован второй метод, при котором поверхность образца освещается модулированным светом и облучается пучком медленных электронов с энергией  $\sim 1$  эВ. Возникновение фотоэдс приводит к изменению электронного тока в цепи образца, что регистрируется по изменению напряжения на нагрузочном сопротивлении.

Если частота модуляции света  $\omega$ , то переменная составляющая электронного тока  $I(\omega)$  связана с величиной фотоэдс  $V_\phi(\omega)$  следующим соотношением:

$$I(\omega) = V_\phi(\omega) \frac{\partial I(V)}{\partial V}, \quad (1)$$

где  $I(V)$  — полный ток электронного пучка на образец. Сигнал на нагрузочном сопротивлении  $R_n$  равен

$$V_n(\omega) = V_\phi(\omega) R_n \frac{\partial I(V)}{\partial V}. \quad (2)$$

Отсюда для поверхностной фотоэдс получим

$$V_\phi(\omega) = \frac{V_n(\omega)}{R_n (\partial I / \partial V)}. \quad (3)$$

Из (2) видно, что наибольшая чувствительность в данном методе достигается при максимальной крутизне вольтамперной характеристики электронного тока  $\partial I / \partial V$ .

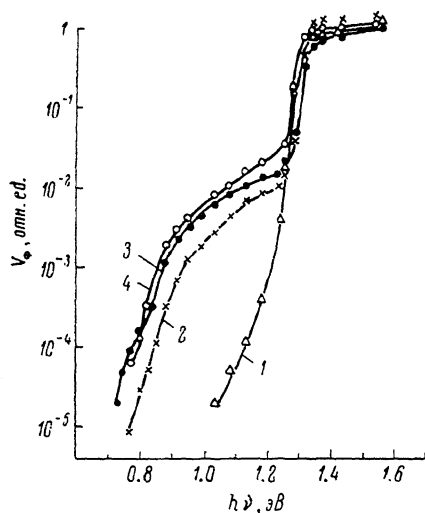
Монокристаллические образцы  $p$ -InP (100) с концентрацией носителей тока  $p \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$  размером  $10 \times 10 \times 0.5$  мм после химико-механической полировки и химического травления вводились в сверхвысоковакуумную камеру с помощью плюзового устройства. В вакууме поверхность образцов очищалась прогревом при температуре, близкой к температуре разложения. Концентрация остаточных примесей на поверхности образца — углерода и кислорода — оценивалась по оже-спектрам методом эталонов [13] и составляла  $x_c \approx 0.1 \div 0.3$  монослоя,  $x_o \leq 0.1$  монослоя. После очистки поверхности на фосфид индия испарением в вакууме наносились тонкие слои металлов — серебра и палладия. Количество адсорбата контролировалось кварцевым резонатором и определялось из оже-спектров также методом эталонов [13]. Толщина металлического адсорбата лежала в диапазоне  $0.1 \div 1.0$  монослоя.

Поверхностная фотоэдс измерялась на частоте 10.5 Гц селективным усилителем с синхронным детектором. При этом образец освещался монохроматическим излучением в области длин волн  $0.6 \div 1.8$  мкм. Интенсивность излучения составляла  $10^{14} \div 10^{15}$  фот/см<sup>2</sup>·с. Величина электронного тока была равна  $\approx 5 \cdot 10^{-8}$  А при площади электронного пучка  $\approx 0.5$  см<sup>2</sup>. При этом производная вольтамперной характеристики электронного тока  $\partial I / \partial V \sim 10^{-8}$  Ом<sup>-1</sup>, сопротивление нагрузки  $R_n = 10^7$  Ом, а уровень шума  $0.5 \div 1$  мкВ. При таких условиях в соответствии с выражением (3) была получена чувствительность  $\Delta V_\phi \approx 5 \div 10$  мкВ. Для устранения рассеянного света в длинноволновой области спектра ( $h\nu < 1.24$  эВ) использовался фильтр из полированного InP с пропусканием  $\approx 50$  %.

Спектры поверхностной фотоэдс для  $p$ -InP (100) после различной обработки поверхности и нанесения субмонослойных покрытий металлов приведены на рисунке. Все спектры рассчитаны на падающую мощность. Фаза сигнала, т. е. знак фотоэдс для данных образцов, совпадала во всей области спектра. Следует отметить, что при нанесении субмонослойных металлических покрытий на поверхность фосфида индия может меняться не только плотность поверхностных состояний, но и величина изгиба зон, т. е. высота поверхностного барьера. Чтобы исключить влияние высоты поверхностного барьера на величину фотоэдс в длинноволновой области ( $h\nu < E_g$ ), все спектры нормировались в области собственного поглощения ( $h\nu = 1.55$  эВ).

На спектрах фотоэда, приведенных на рисунке, видны коротковолновая часть ( $h\nu > 1.35$  эВ), соответствующая собственному поглощению света в InP, а также длинноволновая часть при  $h\nu < 1.35$  эВ. Спектр 1 измерен после термической очистки поверхности фосфида индия в сверхвысоком вакууме при температуре ниже температуры разложения фосфида индия. Как видно на рисунке, при  $h\nu < 1.3$  эВ фотоэдс экспоненциально спадает при уменьшении энергии фотонов. В этой области спектра фотоэдс может быть связана с генерацией дырок как из ПС, расположенных вблизи дна зоны проводимости, так и из примесей в области изгиба зон.

Нанесение на *p*-InP тонкого субмонослойного покрытия палладия или серебра практически не меняет величину поверхностной фотоэда в области собственного поглощения, но резко (на 2—3 порядка величины) увеличивает сигнал в длинноволновой области спектра (спектры 2, 3). Поскольку нанесение металла проводилось при комнатной температуре и образование новых примесных центров в объеме полупроводника в области изгиба зон маловероятно, резкое увеличение фотоэда при  $h\nu < 1.3$  эВ следует связать с образованием новых поверхностных состояний в запрещенной зоне фосфида индия. Если положить, следуя [1, 2], что эти ПС имеют один дискретный уровень в запрещенной зоне, то, анализируя экспериментальную зависимость  $V_\phi(h\nu)$ , можно определить энергию ионизации данных ПС  $E_i = E_{\infty} - E_p$ . При этом, однако, необходимо знать спектральную зависимость сечения фотоионизации  $\sigma_\phi(h\nu)$  этих ПС. Нам



Спектры поверхностной фотоэда для *p*-InP (100) после термической очистки поверхности при температуре ниже (1), вблизи (4) температуры разложения InP и после нанесения 0.5 монослоя Pd (2) и 0.3 монослоя Ag (3).

не известны расчеты сечения фотоионизации для ПС, поэтому для анализа  $V_\phi(h\nu)$  мы взяли выражение для сечения фотоионизации объемных глубоких примесей, полученное Ридли [14],

$$\sigma_\phi(h\nu) = A \frac{(h\nu - E_i)^{3/2}}{h\nu}. \quad (4)$$

Используя это выражение и считая, что  $V_\phi(h\nu) \sim \sigma_\phi(h\nu)$ , получим

$$[V_\phi(h\nu) h\nu]^{2/3} \sim [h\nu - E_i]. \quad (5)$$

Таким образом, построив длинноволновые части ( $h\nu < 1.3$  эВ) спектральных характеристик поверхностной фотоэда в координатах  $[V_\phi(h\nu) h\nu]^{2/3} = f(h\nu)$  и аппроксимируя полученные зависимости по линейному закону, мы определим энергию ионизации  $E_i$  для ПС.

Экспериментальные характеристики поверхностной фотоэда при  $h\nu < 1.3$  эВ, полученные при нанесении Ag и Pd на InP, удовлетворительно описываются выражением (5), что позволяет определить энергию ионизации  $E_i$ . Обработка спектров таким образом показывает, что энергия ионизации  $E_i$  для ПС не зависит от количества адсорбата в диапазоне 0.2—1.0 монослоя и равна  $E_i$  (InP—Pd)=0.88 эВ, а  $E_i$  (InP—Ag)=0.85 эВ, т. е. величины энергии ионизации ПС, возникших при адсорбции Ag и Pd, практически совпадают.

На рисунке (спектр 4) приведен также спектр поверхностной фотоэда для *p*-InP (100) после термической очистки при повышенной температуре, соответствующей температуре разложения фосфида индия. Как видно из рисунка, сильный прогрев поверхности InP, так же как и адсорбция Pd и Ag, вызывает

резкий рост фототок в длинноволновой области ( $h\nu < 1.3$  эВ), т. е. приводит к сильному увеличению плотности ПС в запрещенной зоне. В этом случае спектр фототок в длинноволновой области также можно аппроксимировать выражением (5), а энергия ионизации ПС  $E_i = 0.9$  эВ. Прогрев поверхности при температуре разложения соединения вызывает частичное испарение поверхностного слоя и, вероятно, образование большого числа поверхностных дефектов. По-видимому, с такими дефектами связаны ПС, определяющие длинноволновую часть фототока, возникающей после сильного прогрева InP. Как видно из рисунка, спектры поверхностной фототок, полученные при адсорбции Pd и Ag на *p*-InP и после сильного прогрева поверхности *p*-InP (спектры 2—4), по форме практически совпадают, а энергии ионизации близки. Это позволяет сделать вывод, что ПС, возникшие при адсорбции Pd и Ag на InP, также связаны с поверхностными дефектами. Этот вывод согласуется с моделью Спайсера [1, 2].

После измерений спектров поверхностной фототок на InP, покрытом субмонокристаллическим слоем металла, на образец в той же вакуумной камере наносился толстый слой Pd или Ag толщиной  $50 \div 100$  Å и проводились измерения высоты барьера Шоттки  $\phi_B$  фотоэлектрическим методом с помощью прижимного контакта или методом электронного пучка, так же как ПС. Величины  $\phi_B$ , измеренные двумя методами, совпадали. Спектральные характеристики фототок при измерении барьера Шоттки аппроксимировались зависимостью  $V_{\phi}^{1/2} \sim (h\nu - -h\nu_0)$ , где  $h\nu_0 = \phi_B$ . В результате этих измерений было получено, что высота барьера Шоттки для *p*-InP—Pd  $\phi_B = 0.85$  эВ, а для *p*-InP—Ag  $\phi_B = 0.75$  эВ. Эти величины близки к значениям энергии ионизации  $E_i$  для ПС, образующихся при нанесении субмонокристаллических покрытий палладия и серебра на *p*-InP. По нашему мнению, это позволяет сделать вывод, что обнаруженные нами ПС определяют формирование барьера Шоттки. Следует, однако, отметить, что если для системы *p*-InP—Pd значения  $\phi_B$  и  $E_i$  практически совпадают, то для *p*-InP—Ag  $\phi_B$  и  $E_i$  различаются на 0.1 эВ. В настоящее время причина этого различия неясна, и этот вопрос требует дополнительных исследований.

#### Список литературы

- [1] Spicer W. E., Chye P. W., Skeath P. R. et al. // J. Vac. Sci. Techn. 1979. V. 16. N 5. P. 1422—1433.
- [2] Spicer W. E., Lilliental-Weber Z., Weber E. et al. // J. Vac. Sci. Techn. B. 1988. V. 6. N 4. P. 1245—1251.
- [3] Tersoff J. // J. Vac. Sci. Techn. B. 1985. V. 3. N 4. P. 1157—1161.
- [4] Chin K., Ken Cao R., Kendelewicz T. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 11. P. 5914—5919.
- [5] Brillson L. J., Brucker C. F., Katnani A. D. et al. // J. Vac. Sci. Techn. 1982. V. 21. N 2. P. 564—569.
- [6] Shapira Y., Brillson L. J., Heller A. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. N 12. P. 6824—6832.
- [7] Bardeen G. // Phys. Rev. 1947. V. 71. N 10. P. 717—727.
- [8] Остроумова Е. В. // ФТП. 1969. Т. 3. В. 7. С. 1095—1097.
- [9] Gatos H. C., Lagowski J. // J. Vac. Sci. Techn. 1973. V. 10. N 1. P. 130—135.
- [10] Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников. М., 1977. 672 с.
- [11] Lagowski J., Balestra C. L., Gatos H. C. // Surf. Sci. 1972. V. 29. N 1. P. 203—212.
- [12] Стейнриссер Ф., Хегрик Р. Е. // Приборы для научных исследований. 1971. № 3. С. 14—18.
- [13] Гаванин В. А., Мусатов А. Л., Турчинский В. М. // Радиотехн. и электрон. 1980. Т. 25. В. 6. С. 1249—1255.
- [14] Riddley B. K., Amato M. A. // J. Phys. C. 1981. V. 14. N 9. P. 1255.

Институт радиотехники  
и электроники АН СССР  
Москва

Получено 26.08.1988  
Принято к печати 30.05.1989