

УДК 539.21

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ф. Ф. ВОЛЬКЕНШТЕЙН, И. В. КАРПЕНКО, С. Ф. ТИМАШЕВ

**О «МЕДЛЕННЫХ» И «БЫСТРЫХ» СОСТОЯНИЯХ
НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ**

(Представлено академиком В. И. Спицыным 10 III 1972)

Одной из важнейших характеристик поверхностных электронных состояний, наряду с положением соответствующего энергетического уровня в запрещенной зоне полупроводника, является так называемое время релаксации τ . Эта величина определяет кинетику электронных (дырочных) переходов при нарушении электронного равновесия в приповерхностной области полупроводника и, следовательно, наблюдаемые при этом релаксационные процессы.

Время релаксации обратно пропорционально вероятности электронного (дырочного) перехода между данным поверхностным состоянием и соответствующей зоной и может зависеть также от величины поверхностного изгиба зон, энергетического положения поверхностного уровня, плотности поверхностных состояний. В общем случае τ является сложной функцией времени (см. (1)), однако в некоторых частных случаях может не зависеть от времени. Тогда неравновесная избыточная концентрация носителей заряда в приповерхностной области спадает, приближаясь к равновесному значению, по экспоненциальному закону, а время релаксации является в этом случае постоянной спада.

В соответствии с величиной времени релаксации τ поверхностные электронные состояния разделяются на «быстрые» и «медленные». Быстрые состояния характеризуются временами релаксации порядка $10^{-8} \div 10^{-4}$ сек, медленные — значительно большими временами — секундами и даже минутами. Обычно (²⁻⁴) поверхностные состояния с медленной релаксацией связывают с наличием окисной пленки на поверхности полупроводника и объясняют геометрическим различием в расположении электронных уровней на границе раздела полупроводник — окисная пленка (быстрые состояния) и в объеме окисла или на его внешней границе (медленные состояния).

Однако такое геометрическое различие не всегда является определяющим для характеристики электронного состояния, поскольку медленные состояния наблюдаются иногда на полупроводниках без окисной пленки. Так, медленная релаксация в эффекте поля была обнаружена в работах Боонстра (⁵) на чистой поверхности Ge при адсорбции долей монослоя кислорода, а также при адсорбции молекул NH_3 и H_2S . Медленные поверхностные состояния наблюдались на поверхности CdS (⁶).

Эти данные говорят о том, что помимо геометрических различий существуют, по-видимому, и другие причины, приводящие к различным характерным временам электронных переходов.

В данной работе делается попытка выяснить основные электронные характеристики, определяющие время релаксации поверхностного электронного состояния. Для оценки вероятности электронных переходов (электронные переходы считаем безызлучательными) между зоной проводимости и так называемым «глубоким» поверхностным электронным уровнем в запрещенной зоне воспользуемся результатами теории многофононных переходов, причем будем использовать простейший вариант (⁷) этой теории.

когда электронные переходы рассматриваются в кондоновском приближении.

Электронный уровень будем считать «глубоким», если глубина его залегания под дном зоны проводимости много больше $\hbar\omega_0$, где ω_0 — дебаевская частота фононов. Следуя Риккейзену ⁽⁷⁾, будем предполагать, что электронные переходы обусловлены взаимодействием электронов с акустическими колебаниями решетки, которая рассматривается как упругий континуум. Электроны в зоне проводимости будем рассматривать в приближении эффективной массы, а взаимодействие электронов с фононами — в рамках адиабатического приближения.

При локализации электрона на центре кристаллическая решетка в окрестности центра искажается и равновесные значения координат решетки оказываются смещенными относительно своих равновесных значений при делокализованном электроне. Схематически полная потенциальная энергия U решетки как функция одной нормальной координаты Q изображена на рис. 1. Пусть при этом состояние a отвечает свободному электрону в зоне проводимости, а состояние b — электрону, локализованному на центре. Разность между минимумами кривых a и b равна энергии E термической ионизации электрона, локализованного на центре. Точка пересечения кривых дает энергию активации ε захвата носителя из состояния a в состояние b , которая и определяет вероятность электронного захвата при $kT \gg \hbar\omega_0$. Величина ε зависит от энергии E и от величины смещения α положения равновесия атомов решетки при локализации электрона на центре.

Выражение для вероятности W захвата электрона из зоны проводимости локальным глубоким центром, расположенным в объеме полупроводника, согласно ⁽⁷⁾, имеет вид

$$W \approx A \exp [-(E - B)^2 / C (\hbar\omega_0)^2], \quad (1)$$

где величины A , B и C зависят от параметров кристалла и локального центра и пропорциональны квадрату константы электрон-фононного взаимодействия. В классическом пределе (при $kT / \hbar\omega_0 \gg 1$), как следует из ⁽⁷⁾

$$\frac{(E - B)^2}{C (\hbar\omega_0)^2} = \frac{\varepsilon}{kT}.$$

Мы будем полагать, что выражение (1) справедливо для поверхностного электронного центра. При рассмотрении электронных состояний на поверхности полупроводника надо иметь в виду, что поверхностные состояния могут быть обусловлены биографическими нарушениями кристаллической структуры (по аналогии с электронными уровнями в объеме кристалла), обрывом кристаллической решетки у поверхности, а также хемосорбированными на поверхности частицами. Поэтому по своим параметрам, в частности по величине связи электрона на поверхностном центре с колебаниями решетки, поверхностные центры могут различаться значительно сильнее, чем центры в объеме полупроводника. Следовательно, для поверхностных состояний возможен более широкий набор параметров A , B и C , чем для электронных состояний в объеме кристалла.

Из (1) следует, что величина W наиболее сильно зависит от параметров C и B , а при $E \gg B$ — от одного параметра C . Кроме того, для возможных

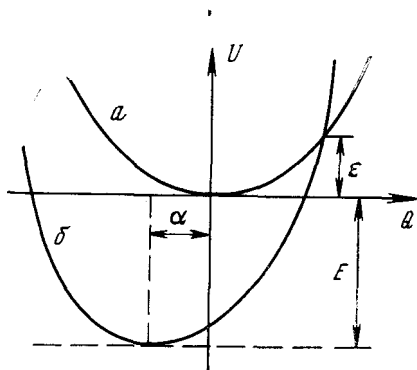


Рис. 1. Потенциальная энергия U кристаллической решетки в зависимости от нормальной координаты Q

простейших моделей, как следует из (7), отношение B/C слабо зависит от характеристик локального центра. Поэтому поверхностные уровни мы будем характеризовать различными значениями параметра C и считать $B/C \approx \text{const}$, $A \approx \text{const}$ для различных поверхностных уровней.

В этом случае вероятность электронного перехода на поверхностный уровень будет определяться двумя параметрами: величиной E и C — эффективной константой связи локализованного на центре электрона с коле-

баниями решетки. Значения этих параметров следует извлекать из экспериментальных данных.

Величина W просто связана со временем релаксации в случае невырожденного полупроводника при сильном обеднении поверхностного слоя. В этом частном случае τ является константой и согласно (1) имеет вид

$$\tau = \exp(E/kT) / WVN, \quad (2)$$

где N — эффективная плотность состояний в зоне проводимости (валентной), V — объем системы. Таким образом, мы приходим к количественной зависимости времени релаксации τ от основных электронных характеристик поверхностного состояния E и C .

Однако расчет вероятностей безызлучательных переходов в кондоновском приближении не может претендовать на получение правильных абсолютных значений. Поэтому мы будем интересоваться лишь относительным изменением вероятностей электронных переходов при изменении параметров E и C . На рис. 2 приведена зависимость $\lg(\tau(E)/\tau(E^0))$ (для опреде-

Рис. 2. Зависимость $\lg(\tau(E)/\tau(E^0))$ (при $E^0 = 0,2$ эв) от энергетического положения E глубокого уровня: 1 — $C = 24$, $B = 0,1$ эв; 2 — $C = 6$, $B = 0,025$ эв

строенная с учетом (1) и (2) зависимость $\lg(\tau(E)/\tau(E^0))$ (для определения за начало отсчета взят глубокий уровень с $E^0 = 0,2$ эв) от энергетического положения E уровня при двух наборах параметров: 1) $C = 24$, $B = 0,1$ эв (это параметры для примесного центра Си в объеме Ge (7)) — кривая 1; 2) $C = 6$, $B = 0,025$ эв (для уменьшенной в 4 раза константы связи C) — кривая 2.

Из рис. 2 следует, что увеличение E приводит к резкому увеличению τ и, следовательно, к замедлению электронных переходов. Смещение поверхностного локального уровня на десятые доли электрон-вольта (при сохранении всех прочих условий) приводит к изменению времени релаксации на несколько порядков. Чем глубже расположен уровень, тем более медленным он является. Из сравнения кривых 1 и 2 видно, что уменьшение связи электрона на поверхностном центре с колебаниями решетки при данном значении E приводит к значительному (на порядки) замедлению электронных переходов. Поэтому при определенном положении уровня мы, вообще говоря, можем иметь как быстрые, так и медленные поверхностные состояния в зависимости от величины параметра C .

Таким образом, мы приходим к принципиальной возможности обоснования электронных поверхностных состояний с медленной релаксацией не геометрическим фактором (например, наличием ловушек в окисной пленке), а энергетическим положением соответствующего электронного уровня в запрещенной зоне полупроводника и характером связи электрона на поверхностном центре с колебаниями решетки. При исследовании полупроводников с окисной пленкой медленная релаксация такого сорта может,

жонечно, маскироваться медленным электронным обменом между зонами полупроводника и ловушками в оксиде.

Следует заметить, что выход за рамки кондоновского приближения при расчете вероятностей W , т. е. учет резонансных эффектов в электронных переходах ⁽⁸⁾ не приведет, по-видимому, качественно к иным результатам. Это связано с тем обстоятельством, что учет «некондоновости» безызлучательных электронных переходов заметным образом может изменить лишь предэкспоненту в выражениях для вероятности переходов, тогда как экспонента, а следовательно, и связанные с ней сильные зависимости вероятности электронных переходов от параметров E и C при этом сохраняются.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
23 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Э. Юнович, в сборн. Поверхностные свойства полупроводников, Изд. АН СССР, 1962. ² A. Many, Y. Goldstein, N. B. Grover, Semiconductor Surfaces, Amsterdam, 1965. ³ G. Dorda, Phys. Stat. Sol., **3**, 1318 (1963). ⁴ G. W. Pratt, H. H. Kolm, Semicond. Surf. Phys. University of Pennsylvania, 1957; Пер. Сборн. Физика поверхности полупроводников, ИЛ, 1959. ⁵ А. Боонстра, Поверхностные свойства германия и кремния, М., 1970. ⁶ Ю. М. Ширшов, Автореф. диссерт., Киев, 1970. ⁷ G. Rickaeyzen, Proc. Roy. Soc., **A241**, 480 (1957), Пер. Сборн. Рекомбинация носителей тока в полупроводниках, ИЛ, 1959. ⁸ Э. П. Синявский, В. А. Коварский, ФТТ, **9**, 1464 (1957).