

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ

§ 1. Происхождение поверхностных состояний

Одна из важных особенностей полупроводников заключается в том, что их электрические и оптические свойства могут существенно зависеть от состояния поверхности и изменяться при различной ее обработке (шлифовке, травлении, изменении окружающей среды). Общая причина этих явлений состоит в том, что в ограниченном кристалле возникают не только квантовые состояния электронов, движущихся в объеме кристалла, но еще и дополнительные состояния, в которых электроны локализованы на самой поверхности кристалла. Соответственно, помимо объемных уровней энергии, образующих энергетические зоны безграничного кристалла, появляются локальные уровни энергии, расположенные у самой поверхности.

Наличие локальных поверхностных уровней энергии приводит к тому, что электроны и дырки могут «прилипать» к поверхности, образуя поверхностный электрический заряд. При этом под поверхностью появляется равный по величине и противоположный по знаку индуцированный заряд в объеме, т. е. появляются обогащенные или обедненные приповерхностные слои. Возникновением таких слоев и объясняется влияние поверхности на равновесные свойства полупроводников (электропроводность, работу выхода, контактную разность потенциалов и др.).

Поверхностные уровни энергии могут существенно изменять и кинетику электронных процессов, так как они создают дополнительные центры рекомбинации и генерации носителей заряда. Поэтому все явления, связанные с неравновесными электронами и дырками (фотопроводимость, фотоэдс, процессы в инжекционных полупроводниковых приборах и др.), тоже зависят от состояния поверхности.

Одна из причин возникновения поверхностных состояний заключается в обрыве периодического потенциала кристалла на поверхности. И. Е. Тамм впервые показал в 1932 г., что именно это обстоятельство допускает дополнительные решения уравнения Шредингера для электрона в кристалле (по сравнению с безграничным кристаллом), которые быстро затухают при удалении от поверхности.

Причину возникновения поверхностных состояний можно пояснить на следующем примере. Рассмотрим одномерный кристалл и будем учитывать взаимодействие только между соседними атомами. Как мы видели (гл. III), при этом принципиальные особенности энергетического спектра сохраняются. Тогда для безграничного

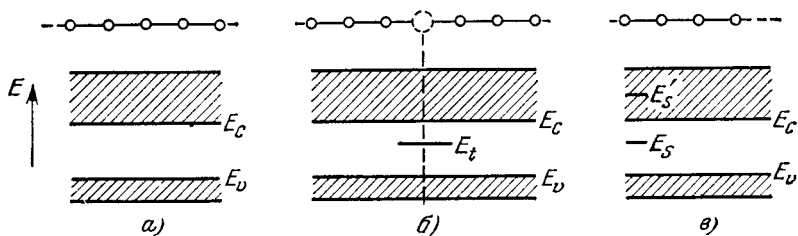


Рис. 10.1. Грубая схема для пояснения возникновения поверхностных уровней энергии.

кристалла мы получаем обычную систему объемных энергетических зон (рис. 10.1, а). Положим теперь, что мы удалили один из атомов. Такой структурный дефект, так же как и атом примеси, может создать локальный уровень (или уровни) энергии E_t , лежащий в запрещенной зоне (рис. 10.1, б). С другой стороны, в приближении близкого взаимодействия при удалении атома бесконечный кристалл распадается на два не-

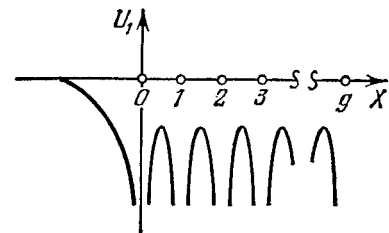


Рис. 10.2. Потенциальная энергия электрона в одномерной ограниченной решетке.

взаимодействующих кристалла, имеющих ограничивающую «поверхность». Тогда для кристалла, имеющего границу, мы приходим к энергетической схеме рис. 10.1, в, в которой, кроме объемных зон, имеется еще поверхностный уровень E_s . Если уровень попадает в разрешенную зону (E'_s), то он не отвечает локальному состоянию. В более точных рассуждениях следует исходить из вида потенциальной энергии электрона в ограниченном кристалле. Она схематически показана на рис. 10.2. В отличие от безграничного кристалла, функция $U_1(x)$ теперь уже не является периодической. Ее можно представить в виде суммы периодической функции $U(x)$, характерной для безграничного кристалла, и добавки $W(x)$, описывающей влияние поверхности. Пользуясь по-прежнему методом сильно связанных электронов (гл. III), можно, однако, и в этом

случае искать решение уравнения Шредингера в виде

$$\psi(x) = \sum_{g=0}^{\infty} c_g \varphi_g, \quad (1.1)$$

где $\varphi_g = \varphi(x - ag)$ — волновая функция электрона в изолированном атоме номер « g », а коэффициенты c_g должны быть подобраны так, чтобы функция ψ удовлетворяла уравнению Шредингера. Теперь, однако, числа g принимают только положительные значения. Подобно тому, что делалось в § III.5, коэффициенты c_g можно искать в виде

$$c_g = A e^{i\lambda g} + B e^{-i\lambda g}, \quad (1.2)$$

где A и B — некоторые постоянные.

Если оба коэффициента A и $B \neq 0$, то, чтобы $\psi(x)$ оставалась везде конечной, λ должно быть вещественным. Тогда $\psi(x)$ есть осциллирующая функция, что, как мы знаем, соответствует состояниям коллективизированных электронов. Оказывается, однако, что в зависимости от характера взаимодействия электрона с атомами и от вида волновых функций φ_g один из коэффициентов, A или B , может обратиться в нуль. Тогда становятся возможными и комплексные значения λ . Так, если, например, $B = 0$, то $\psi(x)$ остается конечной при

$$\lambda = \lambda_1 + i\lambda_2, \quad (1.3)$$

где λ_1 и λ_2 вещественны и $\lambda_2 > 0$. Тогда, подставляя (1.3) в формулу (1.1), мы имеем

$$\psi(x) = A \sum_{g=0}^{\infty} e^{-\lambda_2 g} e^{i\lambda_1 g} \varphi(x - ag). \quad (1.4)$$

Каждый член этой суммы затухает с увеличением номера атома g . Так как, с другой стороны, атомные функции $\varphi(x - ag)$ заметно отличны от нуля лишь в окрестности своего узла решетки $x \simeq ag$, то волновая функция $\psi(x)$ затухает при увеличении x . В таких квантовых состояниях электрон локализован у границы кристалла, и эти состояния и есть поверхностные электронные состояния Тамма.

Условия, при которых появляются решения вида (1.4), можно установить, подставляя (1.4) в соответствующее уравнение Шредингера. Таким путем можно показать, что решения с чисто вещественными значениями λ существуют всегда, а случай (1.3) реализуется, лишь если изменение потенциальной энергии у поверхности W достаточно велико. При этом значение λ_1 оказывается фиксированным; в зависимости от характера атомных волновых функций оно равно либо нулю, либо π .

Отметим, что существование поверхностных энергетических уровней можно объяснить и анализируя химические связи в кристаллах (подобно тому, как это сделано в гл. II для объяснения других полупроводниковых свойств). С этой точки зрения поверхностные уровни возникают вследствие неспаренных электронов, существующих у поверхности из-за обрыва решетки (Шокли).

В трехмерных кристаллах вместо дискретных поверхностных уровней возникают поверхностные энергетические зоны (рис. 10.3, а). Они состоят из близко расположенных уровней энергии, соответствующих различным возможным компонентам квазиимпульса p_y и p_z , параллельным поверхности.

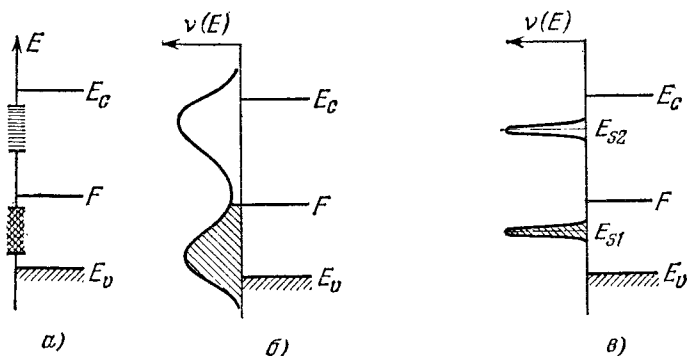


Рис. 10.3. а) Поверхностные энергетические зоны. б) Непрерывное распределение поверхностных уровней. в) Квазидискретные поверхностные уровни.

Если какая-либо из поверхностных зон заполнена электронами лишь частично, то в принципе возможна электропроводность металлического типа вдоль самой поверхности.

В действительности, однако, поверхность кристалла всегда неоднородна и распределение потенциала вдоль нее отнюдь не периодично. По этой причине представление о поверхностных зонах как точном двумерном аналоге объемных энергетических зон кристалла представляет собой слишком большую идеализацию. Однако само понятие поверхностных зон энергии фактом неоднородности реальной поверхности не отменяется.

Поверхностные энергетические зоны могут перекрываться друг с другом, так же как и с объемными зонами. Поэтому часто бывает более правильно говорить о непрерывном распределении поверхностных уровней и описывать его, задавая плотность поверхностных уровней $\nu(E)$ (количество уровней на единицу поверхности и единичный интервал энергии). Пример такого распределения показан на рис. 10.3, б. При этом поверхностная концентрация захваченных электронов (с точностью до тепловой размазки функции Ферми)

выражается площадью, ограниченной соответствующим участком кривой $\nu(E)$ (для $E < F$) и осью E .

Иногда при интерпретации экспериментальных данных оказывается возможным считать, что распределение $\nu(E)$ имеет один или несколько резких и узких максимумов (рис. 10.3, в). В этих случаях говорят о квазидискретных (или просто дискретных) поверхностных уровнях, в известной мере аналогичных уровням одномерных кристаллов. Такое приближение часто используют при качественном (или полуколичественном) анализе явлений.

Выше мы везде считали, что поверхность кристалла является «атомарно чистой», т. е. лишенной каких-либо чужеродных атомов и дефектов. Поверхности, близкие к атомарно чистым, можно получить с помощью специальных методов (например, образуя поверхность скалыванием в очень глубоком вакууме или очищая поверхность бомбардировкой ионами благородных газов). В обычных же условиях поверхность полупроводника всегда покрыта слоем окислов. Кроме того, на ней имеются адсорбированные атомы, которые тоже создают поверхностные электронные уровни энергии. Эти атомы могут обмениваться электронами с объемом полупроводника и в зависимости от того, что является энергетически выгодным, либо отдавать электроны полупроводнику (превращаясь в положительные ионы), либо присоединять к себе дополнительные электроны (заряжаясь отрицательно). Аналогичную роль могут играть и различные «собственные» структурные дефекты поверхности — вакансии и т. д. Электронный обмен между адсорбированными атомами и объемом играет важнейшую роль в современной электронной теории химической адсорбции и гетерогенного катализа [3, 4].

Учитывая сказанное выше, мы приходим к энергетической диаграмме «реальной» поверхности, изображенной на рис. 10.4. Здесь для простоты показаны только два дискретных уровня Тамма (E_{s1} и E_{s2}) и один уровень адсорбированного атома. Вследствие заряда поверхности (созданного уровнями всех типов) электрический потенциал ϕ в приповерхностном слое полупроводника (толщина которого порядка длины экранирования Дебая) изменяется и, соответственно, энергетические зоны искривляются (рисунок соответствует отрицательному заряду поверхности). Разность потенциалов ϕ_s между поверхностью полупроводника и его объемом (где зоны уже горизонтальны) мы будем называть *поверхностным потенциалом*.

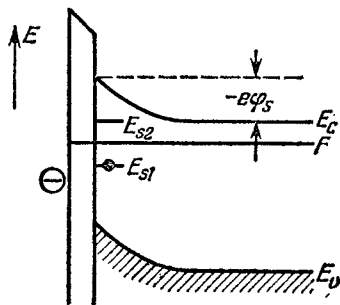


Рис. 10.4. Энергетическая диаграмма реальной поверхности кристалла.

В дальнейшем мы будем его выражать в безразмерных единицах:

$$Y_s = \frac{e\varphi_s}{kT}, \quad (1.5)$$

так как именно в этом виде он обычно входит в различные формулы.

Приведенная диаграмма является, конечно, тоже очень упрощенной. Так, при достаточно большом числе адсорбированных атомов или иных структурных дефектов поверхность следует рассматривать уже как неупорядоченную систему, применяя для теоретического ее исследования методы, развитые в физике сильно легированных полупроводников (гл. XIX).

§ 2. Влияние поверхностного потенциала на электропроводность

При изменении поверхностного потенциала изменяются концентрации электронов и дырок в приповерхностном слое полупроводника,

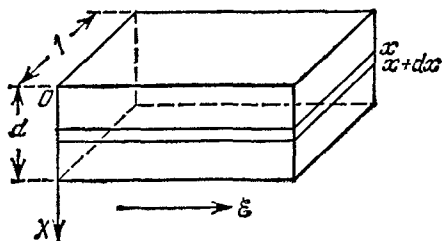


Рис. 10.5. К вычислению влияния поверхности на электропроводность.

(рис. 10.5), а толщина d намного меньше других размеров. Ширину пластинки положим равной единице. Сила тока через бесконечно тонкий слой пластинки ($x, x + dx$) есть

$$e [\mu_p p(x) + \mu_n n(x)] \xi dx,$$

а ее изменение по сравнению со случаем неискривленных зон ($Y_s = 0$) равно

$$e \{ \mu_p [p(x) - p_0] + \mu_n [n(x) - n_0] \} \xi dx.$$

Поэтому, обозначая

$$\Gamma_p = \int_0^{\infty} [p(x) - p_0] dx, \quad (2.1)$$

$$\Gamma_n = \int_0^{\infty} [n(x) - n_0] dx,$$

мы находим, что изменение электропроводности пластинки ΔG (расчитанное на единицу длины и единицу ширины пластинки),