

центрации основных носителей в массивном образце до вырезания тонкой пластинки. Тогда при известном отношении подвижностей b определено, какая из семейства кривых рис. 10.7 относится к данному образцу и чему равно $Y_{s \min}$. Затем меняют окружающую среду, чтобы вызвать изменение Y_s . Для этого часто применяют различные газы (азот, кислород, пары воды и др.) при разном давлении и подбирают такую среду, при которой электропроводность проходит через минимум. Это значение G_{\min} измеряют. Тогда при любом другом состоянии поверхности, которому соответствует электропроводность образца G , поверхностный потенциал равен

$$Y_s = Y_{s \min} + \Delta Y_s, \quad (2.6)$$

где ΔY_s определяется величиной $(G - G_{\min})$, как показано на рис. 10.8.

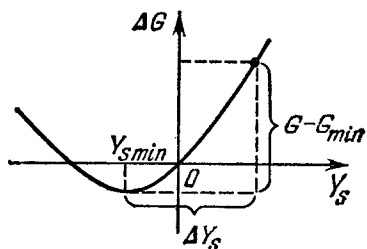


Рис. 10.8. К определению величины поверхностного потенциала.

§ 3. Эффект поля

Величину поверхностного потенциала можно изменять не только изменяя окружающую среду, но и создавая у поверхности полупроводника поперечное электрическое поле. Влияние внешнего электрического поля на электропроводность полупроводника получило название *эффекта поля*.

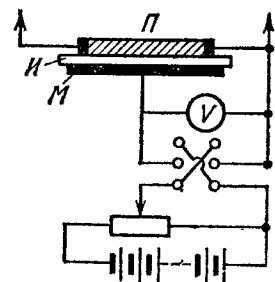


Рис. 10.9. Схема наблюдения стационарного эффекта поля.

Существует большое число разнообразных экспериментальных приемов изучения эффекта поля как в стационарном, так и в нестационарном режимах. Пример стационарного метода показан на рис. 10.9. Пластина полупроводника P служит одной из обкладок конденсатора, второй обкладкой которого является металлическая пластинка M , отделенная от полупроводника тонким слоем изолятора I . К конденсатору прикладывается постоянное напряжение, величину и знак которого можно изменять. Концы пластинки полупроводника имеют низкоомные контакты, с помощью которых она включается в мостовую схему (или какую-либо другую) для точного измерения малых изменений проводимости.

Еще удобнее исследовать эффект поля, прикладывая к пластинам конденсатора переменное напряжение низкой частоты (десятки или

сотни герц). Тогда, используя простые схемы и подавая на одну из пар пластин осциллографа сигнал, пропорциональный приложенному напряжению u , а на другую пару пластин — сигнал, пропорциональный ΔG , можно получить на экране всю кривую зависимости ΔG от u . Это позволяет легко определить по формуле (2.6) значение Y_s при любом напряжении на конденсаторе, и в частности, при $u = 0$ (в «естественном» состоянии поверхности). Такой метод имеет большое преимущество перед использованием различных газовых атмосфер, так как эти последние могут не только искривлять энергетические зоны, но и изменять концентрацию поверхностных уровней энергии вследствие адсорбции атомов газов.

Исследование эффекта поля позволяет получить ценную информацию о поверхностных состояниях (энергетических уровнях и их концентрациях). Эта возможность основана на следующем. Электроны и дырки под каждой единицей поверхности создают заряд

$$Q = Q_V + Q_s = e(\Gamma_p - \Gamma_n) + Q_s. \quad (3.1)$$

Здесь Q_V — подвижный заряд в объеме приповерхностного слоя, Q_s — связанный заряд на поверхностных уровнях, а Γ_p и Γ_n — полные количества избыточных дырок и электронов, определяемые формулами (2.1). Кроме того, имеется еще заряд, создаваемый ионами в объеме полупроводника (заряженными донорами и акцепторами), и ионами, адсорбированными на внешней поверхности окисла. В отсутствие внешнего поля заряд ионов равен по величине и противоположен по знаку заряду Q .

Во многих случаях можно считать, что в эффекте поля ионный заряд не изменяется. Это справедливо, если доноры и акцепторы в объеме полупроводника полностью ионизованы. Адсорбированные же ионы обмениваются электронами с полупроводником очень медленно (часто за многие секунды и минуты), и за время измерения их заряд остается постоянным. Поэтому индуцированный заряд равен

$$\delta Q = \delta Q_V + \delta Q_s = e(\delta \Gamma_p - \delta \Gamma_n) + \delta Q_s. \quad (3.2)$$

Так как Γ_p и Γ_n — известные функции поверхностного потенциала Y_s (см. Приложение VI), а этот последний, как указывалось выше, тоже определяется из эффекта поля, то величину δQ_V можно легко найти. С другой стороны, суммарный индуцированный заряд (отнесенный к единице площади) равен

$$\delta Q = C u, \quad (3.3)$$

где C — емкость конденсатора на единицу площади, которая непосредственно определяется на опыте. Поэтому оказывается возможным определить δQ_s и найти, какая доля носителей заряда находится в свободном и связанном состояниях.

Результаты измерения эффекта поля иногда выражают с помощью *эффективной подвижности*. Она, по определению, равна

$$\mu_{\text{эфф}} = \frac{\delta G}{\delta Q}, \quad (3.4)$$

где δG — изменение проводимости в эффекте поля. Эта величина имеет особенно простой физический смысл, если искривление зон невелико и проводимость везде можно считать монополярной. Тогда, скажем для дырочного полупроводника, мы имеем

$$\delta G = e\mu_p \delta \Gamma_p = \mu_p \delta Q_V,$$

а следовательно,

$$\frac{\mu_{\text{эфф}}}{\mu_p} = \frac{\delta Q_V}{\delta Q_V + \delta Q_S}.$$

В этом случае $\mu_{\text{эфф}}$ определяет, какая доля полного заряда поверхности находится в подвижном состоянии.

Исследуя зависимость Q_s от Y_s , можно определить энергетическое положение поверхностных уровней энергии и их концентрацию. Действительно, при изменении Y_s поверхностные уровни, так же как и края зон у поверхности, перемещаются относительно уровня Ферми F . При прохождении какого-либо уровня E_s через F зарядное состояние уровня изменяется. При наличии уровней только одного типа это проявляется на кривых зависимости Q_s от Y_s возникновением ступени.

Чтобы охарактеризовать энергетический спектр поверхностных состояний, будем отсчитывать E_s при неискривленных зонах ($Y_s = 0$) от положения уровня Ферми в собственном полупроводнике F_i , обозначая $\epsilon_s \equiv E_s - F_i$. Тогда

$$E_s - F = \epsilon_s - (F - F_i) - kTY_s.$$

Далее, для невырожденных (в объеме) полупроводников из формул (V.5.1) и (V.5.2) имеем

$$F - F_i = \frac{1}{2} kT \ln \frac{n_0}{p_0}.$$

Поэтому, используя функцию распределения (V.9.3), находим, что вероятность заполнения уровня E_s при данном Y_s есть

$$f(\epsilon_s, Y_s) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\epsilon_s}{kT} - \frac{1}{2} \ln \frac{n_0}{p_0} - Y_s\right)}. \quad (3.5)$$

Здесь для простоты мы опустили множитель, учитывающий вырождение уровня. Если рассматриваемые уровни акцепторные и их поверхностная концентрация равна v , то заряд поверхности будет равен

$$Q_s = -evf(\epsilon_s, Y_s). \quad (3.6)$$

Для донорных уровней имеем

$$Q_s = ev [1 - f(\epsilon_s, Y_s)]. \quad (3.7)$$

Из формул (3.5) — (3.7) видно, что в обоих случаях на кривых зависимости Q_s от Y_s появляется ступень, а также точка перегиба. Последняя соответствует поверхностному потенциалу

$$Y_{s1} = \frac{\epsilon_s}{kT} - \frac{1}{2} \ln \frac{n_0}{p_0}. \quad (3.8)$$

Следовательно, определяя по данным эффекта поля Y_{s1} , можно найти ϵ_s . Величина ступени равна ev .

В случае нескольких дискретных уровней энергии мы имели бы не одну, а несколько точек перегиба.

Если имеется непрерывный энергетический спектр поверхностных состояний, то Q_s получается суммированием выражений типа (3.6) и (3.7). Так, например, для акцепторных уровней мы получаем

$$Q_s = -e \int \frac{v(\epsilon_s) d\epsilon_s}{1 + \exp\left(\frac{\epsilon_s}{kT} + \frac{1}{2} \ln \frac{p_0}{n_0} - Y_s\right)}, \quad (3.9)$$

где интегрирование производится по всей запрещенной зоне энергий. Здесь $v(\epsilon_s)$ есть поверхностная плотность уровней, рассчитанная на единичный интервал энергии. В этом случае задача определения энергетического спектра поверхностных состояний $v(\epsilon_s)$ по экспериментальной зависимости Q_s от Y_s становится гораздо более

Рис. 10.10. Пример зависимости заряда поверхности от поверхностного потенциала для образца германия.

сложной и требует либо дополнительных данных, либо дополнительных предположений.

Экспериментальное исследование зависимости Q_s от Y_s («кривых захвата») показывает, что кривые захвата, как правило, оказываются плавными и не обнаруживают ясно выраженных ступеней и точек перегиба. Пример таких кривых для германия приведен на рис. 10.10*). Это показывает, что энергетический спектр поверхностных состояний, ответственных за захват носителей заряда, является квазинепрерывным. Анализ кривых захвата приводит

*) Рисунок из книги [1].

также к заключению, что $\nu(\epsilon_s)$ имеет обычно минимальное значение вблизи середины запрещенной зоны и увеличивается по мере приближения к краям разрешенных зон энергии.

Важные данные о свойствах поверхностных уровней можно получить, исследуя изменение ΔG во времени. Для этого разработаны различные методы. Одна из схем показана на рис. 10.11. Здесь на обкладке конденсатора полупроводник — металл подается прямоугольный импульс напряжения с крутым передним фронтом. Об изменении проводимости полупроводника судят по изменению падения напряжения на нем, возникающего от протекания слабого постоянного тока от батарей B . Это напряжение регистрируется осциллографом O , развертка которого синхронизована с генератором импульсов Γ . В подобных импульсных методах, однако, всегда необходимо тщательно исключать наводку в измерительной схеме,

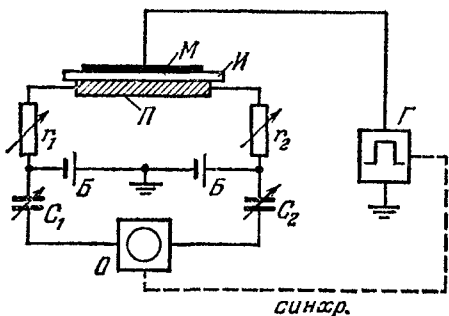


Рис. 10.11. Наблюдение релаксации проводимости в эффекте поля. Π — полупроводник, M — металлическая обкладка, I — изолятор, Γ — генератор прямоугольных импульсов, O — осциллограф, B — источники постоянного тока.

Это напряжение регистрируется осциллографом O , развертка которого синхронизована с генератором импульсов Γ . В подобных импульсных методах, однако, всегда необходимо тщательно исключать наводку в измерительной схеме, возникающую при наложении напряжения на конденсатор (вследствие неполной симметрии схемы), которая может быть намного больше измеряемого сигнала. Для ее исключения образец включают в схему моста $R-C$ и подбирают сопротивления r_1 , r_2 и емкости C_1 , C_2 таким образом, чтобы при выключенной батарее B сигнал наводки был минимальным.

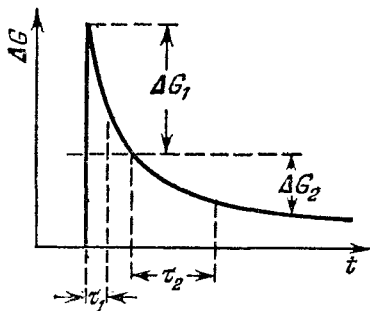


Рис. 10.12. Зависимость изменения проводимости ΔG в эффекте поля от времени (схематически).

соответствующего обогащению приповерхностного слоя основными носителями, G быстро увеличивается и через короткое время, порядка максвелловского времени релаксации ΔG , достигает наибольшего значения. За эти времена поверхностные уровни еще не успевают заметно изменить свое зарядовое состояние, и весь индуцированный заряд находится в свободном состоянии. Затем начинается перераспределение заряда между объемом и поверхностными уровнями и G

уменьшается. Это изменение имеет сложный, неэкспоненциальный характер. Сначала G изменяется быстро на некоторую величину ΔG_1 . Эту стадию процесса можно условно охарактеризовать некото-

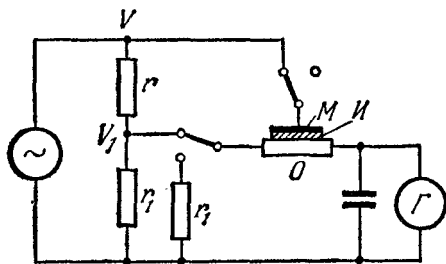


Рис. 10.13. Измерение частотной зависимости эффективной подвижности. O — образец, $И$ — изолятор, $М$ — металлическая обкладка, $Г$ — гальванометр.

рым временем релаксации τ_1 , в течение которого G уменьшается на определенную долю, скажем в e раз. Значения τ_1 зависят от рода полупроводника и состояния его поверхности и обычно лежат в интервале $10^{-2} \div 10^2$ микросекунд. Затем электропроводность изменяется еще на величину ΔG_2 , однако гораздо более медленно, и в конце концов достигает стационарного состояния. Характерное время для этой второй стадии про-

цесса может измеряться многими секундами и минутами. Такой характер кинетики показывает, что поверхностные уровни можно разделить на две группы: «быстрые» уровни, которые легко обмениваются электронами с объемом, и «медленные» уровни, обменивающиеся электронами с объемом гораздо хуже.

Другой прием исследования эффекта поля показан на рис. 10.13. Здесь к конденсатору и к торцам образца прикладываются переменные напряжения одинаковой частоты

$$u = u_0 \cos \omega t, \quad u_1 = u_{10} \cos \omega t.$$

Эффект поля вызывает модуляцию проводимости образца, которую при малых напряжениях можно считать тоже гармонической:

$$G = G_0 + (\Delta G)_0 \cos(\omega t - \varphi) = G_0 + (\Delta G)_0 (\cos \omega t \cdot \cos \varphi + \sin \omega t \cdot \sin \varphi).$$

Поэтому сила тока через образец есть

$$i = \frac{a}{l} G u_1 = \frac{a}{l} [G_0 + (\Delta G)_0 \cos \varphi \cdot \cos \omega t + (\Delta G)_0 \sin \varphi \cdot \sin \omega t] u_{10} \cos \omega t,$$

где a — ширина пластинки, а l — ее длина. Усредняя это выражение по периоду колебаний, мы находим, что вследствие эффекта поля возникает постоянная составляющая тока

$$\bar{i} = \frac{1}{2} \frac{a}{l} (\Delta G)_0 \cos \varphi \cdot u_{10}.$$

С другой стороны, амплитуда индуцированного заряда на единице поверхности есть $(\Delta Q)_0 = C u_0$. Поэтому для эффективной подвижности получается

$$\mu_{эфф} \cos \varphi = \frac{(\Delta G)_0}{(\Delta Q)_0} \cos \varphi = \frac{2l}{u_0 u_{10} C a} \bar{i}. \quad (3.10)$$

Пользуясь комплексным описанием гармонических колебаний, можно сказать, что формула (3.10) дает вещественную часть $\text{Re } \mu_{\text{эфф}}$.

Определение фазового сдвига φ требует дополнительных измерений. Однако уже исследование $\text{Re } \mu_{\text{эфф}}$ дает много данных. На рис. 10.14 приведен пример зависимости $\text{Re } \mu_{\text{эфф}}$ от частоты для германия p -типа, поверхность которого была протравлена кислотами (смесь уксусной, азотной и фтористоводородной) в различных газовых атмосферах. Из рисунка видно, что при адсорбции дипольных молекул воды $\text{Re } \mu_{\text{эфф}}$ при низких частотах оказывается отрицательной, что обозначает существование инверсионного слоя. Однако при увеличении частоты $\text{Re } \mu_{\text{эфф}}$ становится положительной. В других газах (сухой кислород, озон) инверсионный слой не возникает.

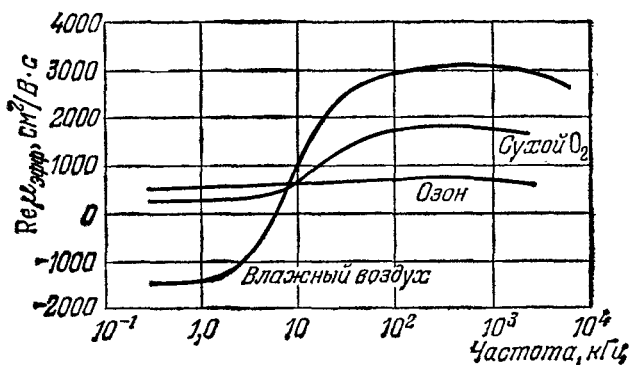


Рис. 10.14. Пример зависимости эффективной подвижности от частоты. Германий p -типа [2].

Исследование зависимости $\mu_{\text{эфф}}$ от частоты подтверждает существование быстрых и медленных поверхностных уровней и позволяет оценить их характерные времена релаксации.

Имеющиеся данные показывают, что поверхностные состояния характеризуются сложным и, как правило, непрерывным энергетическим спектром. Часть поверхностных уровней лежит в верхней половине запрещенной зоны, а часть — в нижней половине. Эти уровни могут быть акцепторными и донорными. Их концентрация зависит от обработки поверхности (шлифовка, химическое травление и др.) и, например, в германии может достигать порядка $10^{14} \rightarrow 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

Основная часть быстрых поверхностных состояний является по-видимому, состояниями Тамма, уровни которых на реальной поверхности локализованы вблизи раздела полупроводник — окисел. Медленные же состояния обычно связывают с адсорбированными атомами, так как электронный обмен между ними и объемом полупроводника сильно затрудняется наличием слоя окисла. Однако

некоторые из состояний Тамма могут оказаться тоже медленными, если соответствующие им сечения захвата электронов (дырок) (§ 8) достаточно малы.

Поверхностные состояния особого типа возникают при достаточно сильном изгибе зон. Если, например, $Y_s > 0$, то зоны изгибаются вниз и у поверхности возникает потенциальная яма для электронов (рис. 10.15). Форма ее зависит от степени однородности поверхности. Если свойства последней всюду одинаковы, то яма, очевидно,

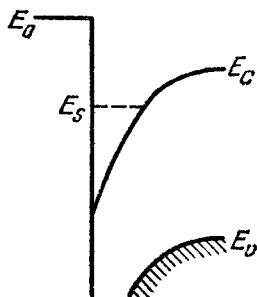


Рис. 10.15. Потенциальная яма для электрона при $Y_s > 0$. Пунктиром обозначен один из уровней электрона в яме.

имеет вид желоба с острым дном, вытянутого вдоль поверхности. При достаточной глубине и ширине ямы в ней могут образоваться связанные состояния, находясь в которых электроны локализованы вблизи поверхности. Это явление называется *поверхностным квантованием*. В одномерном случае указанным состояниям отвечали бы дискретные уровни в запрещенной зоне; в трехмерной задаче с однородной поверхностью мы получили бы поверхностные энергетические зоны. Электроны, их заполняющие, могли бы свободно перемещаться вдоль поверхности, соответственно чему их состояние, кроме номера зоны, можно было бы характеризовать двумерным квазиимпульсом с компонентами p_y, p_z . Реальная

поверхность, однако, всегда неоднородна, и распределение потенциала вдоль нее не периодически. Поэтому, как уже отмечалось выше, полной аналогии между поверхностными и объемными зонами не имеется. Соответственно, и электропроводность по поверхностным зонам в реальных кристаллах может не проявляться.

Очевидно, что сказанное справедливо и для дырок, с той лишь разницей, что для них потенциальная яма возникает при изгибе зон вверх.

§ 4. Некоторые эффекты, связанные с поверхностными состояниями

Так как поверхностные уровни вызывают искривление зон вблизи поверхности, то все явления, связанные с потенциальными барьерами, зависят от поверхностных состояний.

1. Поверхностные уровни изменяют термоэлектронную работу выхода электронов. При положительном потенциале поверхности (рис. 10.16) зоны искривляются вниз на $-e\phi_s$. Откладывая от дна зоны проводимости E_c у поверхности электронное сродство χ (которое не зависит от изгиба зон), мы получим положение уровня энергии электрона в вакууме E_0 . Из рис. 10.16 видно, что термоэлект-