

В.О. Зуєв, Л.М. Гориня, Г.О. Сукач

Поверхневий потенціал в кристалах CdP₂

*Державний університет інформаційно-комунікаційних технологій
03110, Київ, вул. Солом'янська, 7*

Досліджена поверхнева фото-е.р.с. при високих рівнях світлового збудження кристалів CdP₂. Отримані значення поверхневого потенціалу при різних станах поверхні. Досліджено ефект фотопам'яті.

Ключові слова: поверхня, потенціал, фото-е.р.с., дифосфід кадмія, фотопам'ять.

Стаття поступила до редакції 12.04.2007; прийнята до друку 15.12.2007.

Вступ

Кристали дифосфиду кадмія останнім часом привертають увагу дослідників, що зумовлено особливістю їх кристалічної структури та можливістю практичного використання в напівпровідниковій електроніці. Для цієї речовини симетрія фрагментів з сильним зв'язком аніон-катіон (фосфорні згрупування) нижча, ніж симетрія всього кристалу. В результаті можуть створюватися ідентичні по симетрії, але трансляційно нееквівалентні шарові пакети (ШП), які слабко зв'язані між собою, і довгоперіодичні одномірні модульовані структури типу простої спіралі (SS), тобто поперечні або поздовжні спінові хвилі (солітонні ґратки) [1]. Слабкість зв'язку між ШП може приводити до політипії і полегшення фазово-структурних перетворень в об'ємі і на поверхні кристалу.

В [2] встановлено, що перебудова поверхневого шару після опромінювання зразків електронами відбувається в напрямку радіаційно-стимульованого флуктуаційного фазового переходу (ФФП). Як відомо, наявність в гамільтоніані для кристалів CdP₂ інваріанту Ліфшиця обумовлює можливість подібних ФФП, які супроводжуються утворенням природної надґратки та мінізонної структури [1]. Вихід надґратки на поверхню дозволяє спостерігати відповідне випромінювання, енергія якого перевищує ширину забороненої зони напівпровідника, яка обумовлена основною ґраткою кристалу.

Таким чином, поверхневі явища в CdP₂ мають нетривіальний характер і потребують продовження їх вивчення. В даній роботі вперше досліджено поверхневий потенціал в кристалах CdP₂.

I. Зразки, методи і результати досліджень

Кристали CdP₂ були вирощені методом сублімації в двотемпературній печі. Вони мали р-тип провідності (об'ємна концентрація дірок складала 10¹⁰ см⁻³). Обробка поверхні кристалів заключалася в поліруванні, металізації, низькодозовому γ -опромінюванні, опромінюванні електронами [2], а також імплантації іонами вуглецю та кисню. Травлення поверхні здійснювалося в розчині HNO₃ + HCl протягом 10 хвилин.

Раніше [3] було встановлено, що при високих рівнях світлового збудження можна досягти повного спрямлення зон на поверхні напівпровідників. Поверхневий згин зон при високих інтенсивностях освітлення дорівнює нулю ($y_s^* = 0$) – зони спрямлюються. При цьому із експериментальних досліджень залежності конденсаторної фото-е.р.с. (ФЕ) U_ϕ^* від інтенсивності збудження можна визначити початковий згин зон y_s і, відповідно, поверхневий потенціал ϕ_s :

$$U_\phi^* = -y_s,$$

де U_ϕ^* – величина конденсаторної фото-е.р.с.

$$\phi_s = y_s + U_B,$$

де U_B – енергія рівня Фермі в об'ємі CdP₂, відрахована від середини забороненої зони.

Високі рівні збудження в кристалах CdP₂ створювалися з використанням лампи ИСШ – 100 та другої гармоніки неодимового лазера ЛТ1П4 ($\lambda = 0,532$ мкм).

Фотопам'ять поверхневого потенціалу фіксувалася як різниця між значеннями ϕ_s ,

отриманими при опроміненні першим та другим імпульсами світла, що слідували з частотою 1 Гц.

На рис. 1 зображена залежність фото-е.р.с. від інтенсивності потужного збудження. Видно, що при

$I > 10^{20} \frac{КВ}{см^2с}$ величина фото- е.р.с. виходить на насичення, що дозволяє визначити початковий згин зон y_s та поверхневий потенціал φ_s .

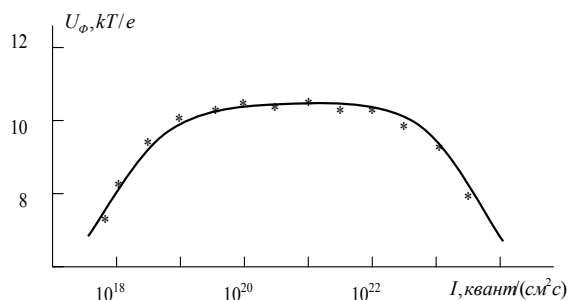


Рис. 1. Залежність фото-е.р.с. від інтенсивності збудження в імпульсному режимі.

На рис. 2 представлена температурна залежність поверхневих потенціалів φ_{s1} та φ_{s2} . Видно, що величина φ_s в діапазоні досліджень була позитивною. Це означає, що енергетичні зони на поверхні р-CdP₂ зігнуті вниз і створюють збіднений дірками приповерхневий шар. В таблиці представлені значення згинів зон при різних станах поверхні зразків кристалів дифосфіду кадмію.

II. Обговорення результатів досліджень

Із результатів досліджень, представлених в таблиці випливає, що при всіх станах поверхні величина згину зон відповідає збідненню приповерхневої області основними носіями заряду. Це можна пояснити проявом ефекту самокомпенсації провідності [4]. Ефект самокомпенсації пов'язаний з тим, що при появі в кристалі (в нашому випадку) вільної дірки створюється глибокий рівень захоплення цієї дірки. При цьому чим ближча енергія $E_c - E_a$ до величини E_g , тим сильніше проявляється ефект самокомпенсації. З врахуванням енергії, що

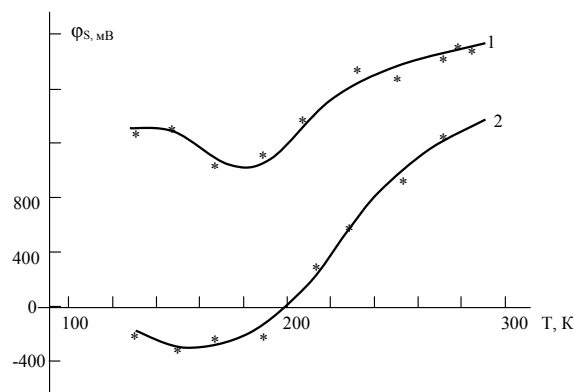


Рис. 2. Температурна залежність поверхневого потенціалу для зразків CdP₂: 1 – при освітленні першим імпульсом (φ_{s1}), 2 – при освітленні другим імпульсом (φ_{s2}).

виділяється при захопленні дірки, енергетичні затрати настільки малі, що ентропійний вигравш (збільшення ентропії) призводить до зменшення вільної енергії системи, тобто переводить систему у термодинамічно вигідніший стан. Таким чином, термодинамічно (за рахунок збільшення ентропії) вигідно народження власного дефекту ґратки при появі в кристалі зайвого носія заряду (при іонізації домішки, ін'єкції носіїв заряду, під впливом радіації, хімічної реакції тощо). Підтвердженням прояву самокомпенсації електропровідності на поверхні CdP₂ є також слабка залежність величини y_s від видів обробки поверхні (див. Таблицю), одні з яких вносять поверхневі дефекти донорного, а інші акцепторного типу.

Самокомпенсація виникає при виконанні енергетичної умови $\varepsilon_{деф} - \varepsilon_a < \langle \varepsilon_{деф} \rangle$, де ε_a – енергія зв'язку електрона на акцепторному рівні власного дефекту, причому для мілких центрів $\varepsilon_a \approx \varepsilon_g$; $\varepsilon_{деф}$ – енергія утворення власного дефекту ґратки. Ця нерівність означає, що затрата енергії на утворення дефекту повинна в значній мірі компенсуватися енергією, котра виділяється при захваті електрона.

Статистичний розрахунок для однорівневого дефекту, заснований на обчисленні зміни вільної енергії кристалу при появі зайвого електрона, який утворює дефект та поляронний стан ε_p , дозволяє

Таблиця

Залежність величини згину зон кристалів CdP₂ від обробки поверхні

№	Вид обробки поверхні зразків	Згин зон, kT/e
1	γ - та електронне опромінювання	12 ± 1
2	Травлення в розчині HNO ₃ + HCl	10 ± 1
3	Полірування	14 ± 1
4	Металізація	15 ± 1
5	Імплантація іонами вуглецю	8 ± 1
6	Імплантація іонами кисню	10 ± 1

знайти температурний критерій самокомпенсації

$$kT^* \left\langle \frac{\varepsilon_{def} + \varepsilon_p - \varepsilon_a}{\ln N^2 / Q V} \right\rangle \approx 2 \cdot 10^{-2} (\varepsilon_{def} + \varepsilon_p - \varepsilon_a),$$

де Q – густина станів в зоні; N – кількість вузлів та міжвузлових положень в ґратці кристалу; V – об’єм приповерхневої зони, яка приймає участь в процесі компенсації. Умовою, сприятливою для самокомпенсації електропровідності є близькість енергії зв’язку атомів до ширини забороненої зони напівпровідника (тобто вибір більш широкозонного напівпровідника) та підвищення величини T .

Необхідно відзначити, що самокомпенсація провідності добре відома для об’єму широкозонних напівпровідників. Однак при аналізі їх поверхневих властивостей, звичайно, не завжди береться до уваги. Між тим умову утворення і перебудови дефектів поблизу поверхні задовольнити значно легше, ніж для об’єму, тому що сила зв’язку на поверхні ослаблена. Крім того, для напівпровідників з $\varepsilon_g > 1,5$ eV умова самокомпенсації виконується для множини типів поверхонь (станів обробки) вже при кімнатних температурах, що призводить до квазівласного її стану.

Для системи “поверхня – об’ємний просторовий заряд (ОПЗ) - об’єм” в зарядовому балансі необхідно враховувати як заряд поверхневих станів, так і заряди всіх тих об’ємних домішок, на які розповсюджується вплив потенціалу поверхні. Таким чином, умова компенсації має вигляд

$$n_{as} - n_{ds} = L_e N_d.$$

Компенсація заряду основних носіїв заряду, локалізованих в області ОПЗ, означає збіднення поверхні аж до початку інверсії, тобто тут L_e дорівнює максимальній товщині рівноважного шару збіднення

$$L_e = w(y_s) = \left\{ \varepsilon y_s / (2\pi e^2 N_d) \right\}^{1/2}.$$

Ця рівність передбачає слабку залежність y_s від температури до тих пір, поки виконується умова компенсації. Така інтерпретація може бути застосована і для експериментальних умов по заряджанню металізованої та атомарно-чистої поверхонь напівпровідників. Так для атомарно-чистої поверхні напівпровідника з широкою забороненою зоною, починаючи з Si, має місце тенденція до створення збіднених згинів зон в напівпровідниках n - і p - типів. Тоді як для напівпровідників з вузькою забороненою зоною згадані закономірності не виконуються.

Таким чином, розглянуті механізми формування y_s , які призводять до квазівласного стану поверхні, справедливі головним чином для реальної поверхні широкозонних напівпровідників і для діодів Шотткі,

зокрема на основі CdP₂.

Як видно із рис. 2, має місце прояв ефекту фотопам’яті вже при кімнатних температурах ($\Delta\varphi = 650$ мВ) і його поступове підсилення при зниженні температури до 160 К ($\Delta\varphi = 1600$ мВ). Ефект фотопам’яті поверхневого потенціалу при понижених температурах характерний для GaAs, Ge, Si і пояснюється сповільненням викиду неосновних носіїв заряду з поверхневих електронних станів (ПЕС). Ефект виражений тим сильніше, чим більша ширина забороненої зони напівпровідника. Особливістю кристалів CdP₂ є прояв ефекту фотопам’яті вже при кімнатних температурах. Знаючи значення поверхневого потенціалу до захвату електронів на ПЕС (φ_{S1}) та після їх захвату (φ_{S2}) можна обчислити величину електронного заряду ΔQ_s , котрий захоплюється на ПЕС при освітленні CdP₂. В умовах збіднення на поверхні матимемо

$$\Delta Q_s = (2e\varepsilon\varepsilon_0 p_0)^{1/2} [(-\varphi_{S1})^{1/2} - (-\varphi_{S2})^{1/2}],$$

де e – заряд електрона, ε – діелектрична проникність, ε_0 – електрична стала, p_0 – концентрація дірок в одиниці об’єму. Максимальна кількість електронів, яка захоплюється при 130 К досягала величини $5 \cdot 10^{10}$ см⁻². Виходячи з цих міркувань та отриманих даних, була визначена величина поверхневого потенціалу і відповідно згин зон при різних станах поверхні, представлених в таблиці.

Висновки

При різних станах поверхні кристалів CdP₂ визначено згин зон y_s на них. Установлено, що у всіх випадках величина y_s відповідає збідненим згинам зон, тобто шару Шотткі. Ця обставина може бути використана для розробок фотодіодів. Показано, що виникнення збіднених згинів зон обумовлено проявом поверхневого ефекту самокомпенсації. В кристалах CdP₂ виявлено ефект фотопам’яті.

Зуєв В.О. – доктор фізико-математичних наук, професор;

Гориня Л.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Сукач Г.О. – доктор фізико-математичних наук, професор.

- [1] Г.П. Чуйко. Специфика электронных спектров пространственно-модулированных фаз кристаллов класса 422 // УФЖ, **34**(2), сс. 271-276 (1989).
- [2] В.О. Зуев, Л.М. Гориня, Н.Ю. Лавриненко, В.С. Манжара. Влияние электронного облучения на фотолюминесценцию и край поглощения в CdP₂ // Фізика і хімія твердого тіла, **7**(2), сс. 220-224 (2006).

- [3] В.А. Зуев, А.В. Саченко, К.Б. Толпыго. *Неравновесные приповерхностные процессы в полупроводниках и полупроводниковых приборах*. Сов. радио, М. 255 с (1977).
- [4] В.Л. Винецкий, Г.А. Холодарь. О явлении самокомпенсации проводимости в полупроводниках // *ФТТ.*, **8**(3), сс. 846-854 (1966).

V.A. Zuev, L.M. Gorynya, G.A. Sukach

Surface Potential in CdP₂

*State University of Information & Communication Technologies
& Solomyanska, Kyiv, 03110, Ukraine*

It was investigation the condensor photo – e.m.f. under large injection levels. It was established the platoon when band bending on the surface and photo memory effect.