

Stanisław KOCHOWSKI

AKTUALNE POGŁĄDY NA POCHODZENIE STANÓW POWIERZCHNIOWYCH GRANICY FAZOWEJ
PÓLPRZEWODNIK - DIELEKTRYK

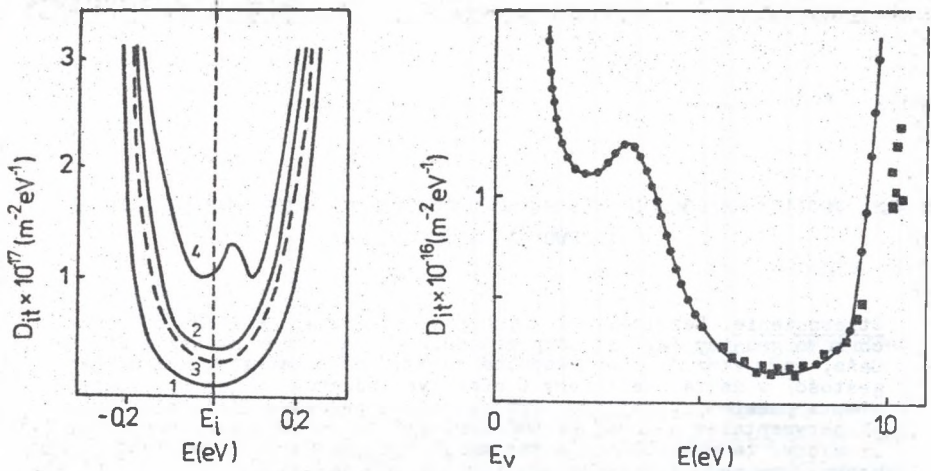
Streszczenie. Rezultaty licznych prac sugerują, że stany powierzchniowe granicy fazowej półprzewodnik - dielektryk na bazie Si, Ge, GaAs, InP wykazują pewne wspólne cechy: charakterystyczny rozkład gęstości w kształcie litery U oraz typ ładunkowy związany z położeniem w paśmie zabronionym. Przedstawiono podstawy fizyczne i dane eksperymentalne stanowiące podstawę dwóch modeli, które pozwalają wytłumaczyć te własności. Są to: model granicy fazowej jako układu nieuporządkowanego i jako układu izolowanych defektów.

1. WSTĘP

Termin stany powierzchniowe oznacza specyficzne stany elektronowe, których funkcja falowa posiada maksimum na powierzchni i maleje eksponencjalnie przy oddalaniu od niej. Oznacza to lokalizację nośników ładunku na powierzchni. Z granicą fazową półprzewodnik - dielektryk związane są różne typy stanów zlokalizowanych [1]. Przedmiotem tej pracy są te stany, które łatwo wymieniają ładunki z objętością półprzewodnika, ich obsadzenie zmienia się przy zmianie potencjału powierzchniowego, a poziomy energetyczne znajdują się w przerwie wzbronionej półprzewodnika. W literaturze określane są one jako szybkie stany powierzchniowe, szybkie stany granicy fazowej, pułapki powierzchniowe, pułapki granicy fazowej [1]. O praktycznym wykorzystaniu półprzewodnika w mikroelektronice decyduje możliwość wytworzenia stabilnej granicy fazowej półprzewodnik - dielektryk z niską gęstością tych stanów. O ile dla układu Si - SiO₂ udało się eksperymentalnie zoptymalizować technologię tak, że uzyskuje się gęstości tych stanów powierzchniowych na poziomie $10^{12} \text{ m}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ [2], to na granicy półprzewodnik III-V - dielektryk występują znacznie wyższe ich gęstości [3]. Dlatego ciągle aktualnym problemem jest kwestia natury stanów powierzchniowych, czyli odpowiedzi na pytanie, jakie defekty struktury są źródłem tych stanów.

Dla granicy fazowej Si - SiO₂ sformułowano wiele modeli [1,2], które wiążą stany powierzchniowe z różnymi (często bardzo specyficznymi) defektami. Na pewno wiele takich defektów może wynikać z indywidualnych własności próbek będących przedmiotem badań. Dla układów półprzewodnik III-V - dielektryk również zaproponowano różne modele [4-6].

W świetle prezentowanych w ostatnich latach prac [4,7,8] celowe wydaje się zwrócić uwagę na dwa ogólne podejścia do granicy fazowej półprzewodnik-



Rys.1. Rozkład energetyczny szybkich stanów na realnej powierzchni Ge (wg [9])

1 - powierzchnia trawiona, 2 - wygrzewana w próżni w 500 K, 3 - po absorpcji pary wodnej, 4 - powierzchnia domieszkowana Au.

Fig.1. Distribution of the density of fast surface states at real Ge surface (after ref. [9])

1 - etched surface, 2 - baked in vacuum at 500 K, 3 - after water vapour adsorption, 4 - surface doped with Au (after ref. [9]).

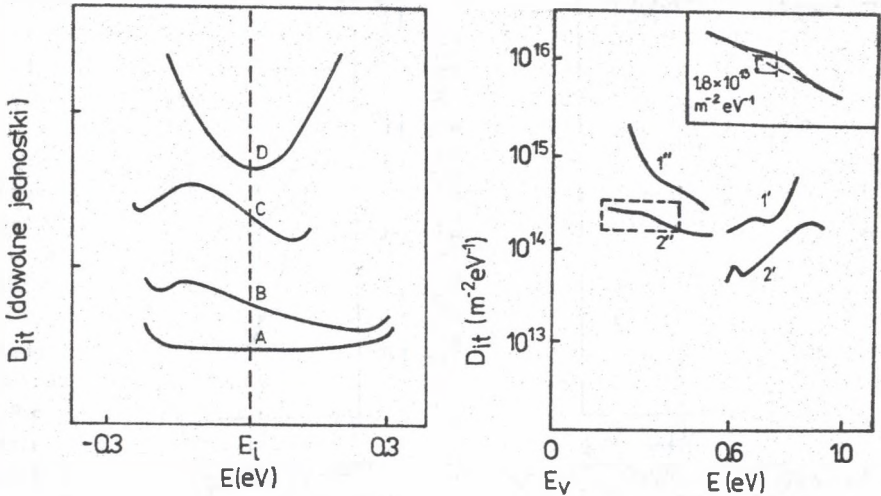
Rys.2. Rozkład energetyczny stanów w strukturze MOS (Si typu n) określony metodą statyczną (●) i konduktancyjną (■) (wg [11])

Fig.2. Distribution of the density of interface states as measured by the conductance technique (■) and the static technique (●) for a MOS capacitor on a n-type Si (after ref. [11]).

dielektryk: jako układu nieuporządkowanego i jako układu izolowanych defektów charakteru samoistnego. Te właśnie modele zostaną omówione w niniejszej pracy na przykładzie Si, Ge oraz wybranych półprzewodników III-V, ponieważ dla tych materiałów zostały dotychczas przeprowadzone najobszerniejsze badania i istnieją w miarę spójne wyniki. Dyskusja modeli będzie poprzedzona prezentacją zbadanych doświadczalnie charakterystycznych cech stanów powierzchniowych w omawianych układach.

2. CHARAKTERYSTYCZNE WŁASNOŚCI STANÓW POWIERZCHNIOWYCH GRANICY FAZOWEJ PÓLPRZEWODNIK - DIELEKTRYK

Typowe rozkłady energetyczne gęstości stanów $D_{it}(E)$ dla różnych granic fazowych półprzewodnik - dielektryk przedstawiono na rys.1 - 5.



Rys.3. Rozkłady energetyczne stanów otrzymane dla różnych warunków technologicznych procesu utleniania Si w suchym O_2 , H_2O i HCl (wg [12])

- A - próbka wygrzewana w H_2 w optymalnych warunkach
- B - próbka wygrzewana w H_2 bez optymalizacji procesu
- C - próbka niewygrzewana, chłodzona w suchym O_2
- D - próbka niewygrzewana, chłodzona w N_2 .

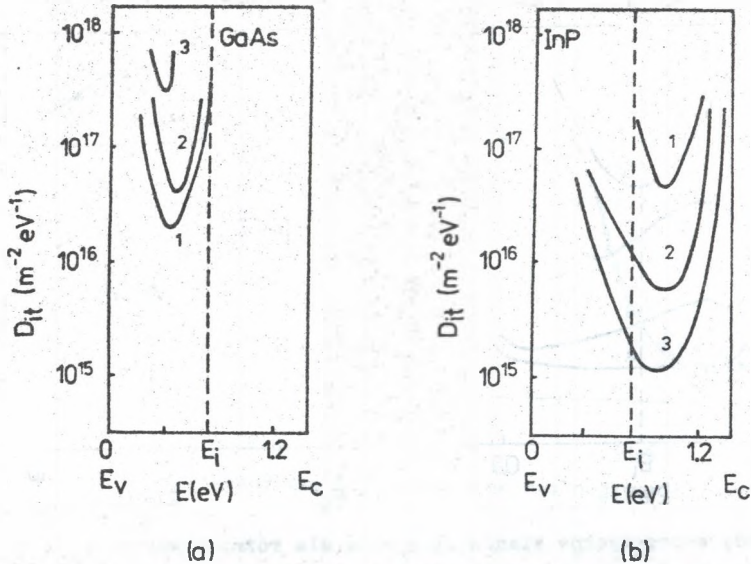
Fig.3. Major types of interface state density distributions obtained by different processing methods for silicon oxidized in dry O_2 , H_2O and HCl (after ref. [12])

- A - sample with near optimum H_2 anneal
- B - sample with non - optimum H_2 anneal
- C - unannealed sample pulled in dry O_2
- D - unannealed sample pulled in N_2

Rys.4. Rozkład energetyczny stanów wyznaczony metodą konduktancyjną (1) i DLTS (2) dla Si typu n (') i p (") (wg [14])

Fig.4. Interface state density for n (') and p-type (") Si samples deduced from conductance (1) and DLTS (2) measurements (after ref. [14]).

Generalnie obserwuje się ciągle spektrum stanów w kształcie litery U, na którego tle pojawić się może maksimum [2-4, 8-11]. Dla realnej powierzchni Ge (rys.1), jak również dla Si [10] stwierdzono wyraźny związek między pojawieniem się maksimum w rozkładzie $D_{it}(E)$ a obecnością obcych atomów wprowadzanych podczas obróbki technologicznej powierzchni. W przypadku układu Si - SiO_2 w szeregu prac stwierdzono występowanie wyraźnego maksimum $D_{it}(E)$ dla energii około $E_V + 0.3$ eV (rys.2), ale warunki technologiczne procesu utleniania mają również istotny wpływ na charakter rozkładu



Rys.5. Rozkład energetyczny stanów powierzchniowych dla GaAs i InP z różnym dielektrykiem (wg [3])

- (a) 1 - tlenek anodowy, 2 - SiO₂ otrzymywany metodą PCVD, 3 - SiO₂ otrzymywany metodą PCVD, wygrzewany w 1073 K
 (b) 1 - tlenek anodowy bez wygrzewania, 2 - wygrzewany przez 16 h, 3 - wygrzewany w warunkach optymalnych

Fig.5. Interface state density for GaAs and InP with various dielectrics (after ref.[3])

- (a) 1 - anodic native oxide, 2 - PCVD SiO₂, 3 - PCVD SiO₂ annealed at 1073K
 (b) 1 - anodic oxide as-grown, 2 - annealed for 16 hrs, 3 - optimized.

(rys.3). Trzeba także zauważyć, iż pojawiły się informacje, że w pobliżu pasma przewodnictwa występuje maksimum symetryczne do tego w sąsiedztwie pasma walencyjnego [13]. Ujawnienie osobliwości na tle rozkładu w kształcie litery U pozostaje także w pewnym związku z rodzajem zastosowanej metody pomiarowej [14] (rys.4). Trudno więc jednoznacznie wiązać to maksimum z określonymi czynnikami technologicznymi.

W przypadku granicy fazowej GaAs - dielektryk oraz InP - dielektryk występuje także spektrum stanów w kształcie litery U (czasem z maksimum), jednakże kontrowersje wzbudza problem symetrii rozkładu $D_{it}(E)$ względem środka przerwy. Obserwowane są rozkłady silnie niesymetryczne względem środka przerwy jak i podobne do tych granicy fazowej Si - SiO₂ [4]. Hasegawa i Sawada analizując wyniki doświadczalne swoje i innych autorów [3,4] doszli do wniosku, że dla półprzewodników III-V charakterystyczne są rozkłady $D_{it}(E)$ niesymetryczne względem środka przerwy energetycznej

(rys.5). Różnice w rozkładach $D_{it}(E)$ prezentowanych w literaturze są prawdopodobnie spowodowane błędami popełnionymi przy analizie charakterystyk pojemnościowo-napięciowych (C-V), na podstawie których wyznaczano te rozkłady. Charakterystyki C-V struktur MIS na bazie GaAs czy InP wykazują bowiem silną dyspersję częstotliwościową pojemności oraz efekty histerezo- we, które utrudniają ich analizę [4, 15, 16]. Kompleksowe badania własne oraz krytyczna analiza wyników innych autorów przeprowadzone przez grupę Hasegawy [4, 7] doprowadziły do wniosku, że wartość energii, przy której występuje minimum gęstości stanów granicy fazowej półprzewodnik III-V - dielektryk, jest stała dla każdego półprzewodnika, niezależnie od rodzaju dielektryka i jest równa energii, przy której następuje stabilizacja poziomu Fermiego dla granicy półprzewodnik - metal. Zaobserwowano również uderzający fakt, że zależność od energii fotonów przekrojów czynnych na fotojonizację (σ_{ph}) stanów granicy fazowej w strukturach MOS na bazie GaAs, InP oraz Si opisywana jest wspólnym empirycznym wzorem $\sigma_{ph} = A (h\nu - E_{th})^3$, gdzie A jest stałą (praktycznie równą dla wszystkich wymienionych półprzewodników), a E_{th} energią progu fotojonizacji.

Z przedstawionego syntetycznego przeglądu wynika, że wspólną cechą stanów powierzchniowych granicy fazowej półprzewodnik - dielektryk jest ich rozkład gęstości w kształcie litery U, symetryczny względem środka przerwy dla Si, Ge i niesymetryczny dla półprzewodników III-V. To spektrum stanów wydaje się być związane z naturą samej granicy fazowej półprzewodnik - dielektryk. Drugą własnością stanów jest ich charakter ładunkowy. Generalnie uważa się, że stany w górnej połowie pasma zabronionego są typu akceptorowego (naładowane ujemnie, gdy są obsadzone przez elektrony i neutralne, gdy są nie obsadzone), natomiast stany w dolnej połowie - typu donorowego (neutralne, gdy są obsadzone i naładowane dodatnio, gdy są nie obsadzone) [1, 4, 12]. Prawidłowości obserwowane podczas fotojonizacji stanów też sugerują pewne wspólne cechy granicy fazowej półprzewodnik - dielektryk dla różnych materiałów.

Proponowane modele stanów powierzchniowych muszą więc przede wszystkim wytłumaczyć te wyżej wymienione ich cechy.

3. GRANICA FAZOWA PÓŁPRZEWODNIK - DIELEKTRYK JAKO UKŁAD NIEUPORZĄDKOWANY

Obecność w układach nieuporządkowanych pól przypadkowych (wywołanych naruszeniem uporządkowania dalekiego zasięgu) prowadzi do powstania zlokalizowanych stanów elektronowych (lokalizacja Andersona). Odpowiadające im poziomy energetyczne nazywane są fluktuacyjnymi. Wartości energii jonizacji tych poziomów zmieniają się praktycznie w sposób ciągły w granicach przerwy ruchliwości. Większym wartościom energii jonizacji odpowiadają głębsze fluktuacje potencjału, których prawdopodobieństwo wystąpienia jest mniejsze. W efekcie gęstość stanów maleje w miarę oddalania się od krawędzi ruchliwości (ogony pasm). Poziomy stanowiące ogony pasma przewodnictwa są typu akceptorowego, a ogony pasma walencyjnego typu donorowego [17]. Rozciągłość

tych ogonów zależy od stopnia nieporządku w układzie.

Oprócz poziomów fluktuacyjnych w układzie nieuporządkowanym mogą występować samoistne lub wprowadzone defekty. Odpowiadające im zlokalizowane poziomy energetyczne ulegają, w obecności pola przypadkowego, poszerzeniu, co może ujawnić się w postaci rozmytych maksimów.

Zastosowanie teorii układów nieuporządkowanych do granicy fazowej półprzewodnik - dielektryk wymaga określenia źródeł pól przypadkowych, które decydują o charakterze spektrum energetycznego stanów zlokalizowanych.

W pracy Revesza i in. [18], gdzie po raz pierwszy zasugerowano nieporządek granicy fazowej jako źródło stanów powierzchniowych w układzie Si - SiO₂, autorzy nie precyzują wyraźnie przyczyn wystąpienia pola przypadkowego, ograniczając się jedynie do stwierdzenia, że stopień nieuporządkowania zależy od parametrów procesu utleniania Si.

Ovsyuk i Rzhanov [20] uważają, że defekty samej powierzchni (przypadkowy rozkład zaadsorbowanych atomów, cząsteczek itp.) prowadzą do naruszenia translacyjnej symetrii potencjału atomowego w pobliżu powierzchni. Są to naruszenia takiego typu, że przy translacjach rzędu stałej sieci wzdłuż powierzchni, wielkość potencjału atomowego fluktuuje w sposób przypadkowy wokół pewnej średniej wartości.

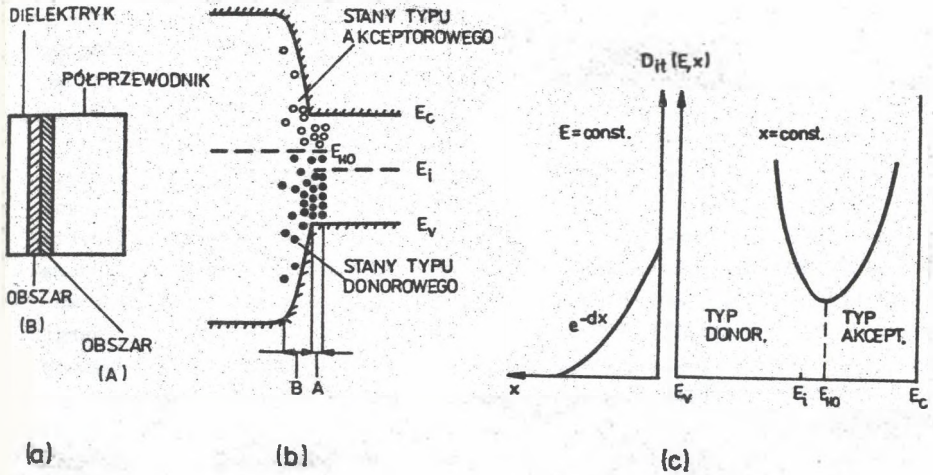
W pracach Zarifyantsa i in. [19] oraz Kiseleva i Kozlova [9] sugeruje się, że źródłem pól przypadkowych na realnej powierzchni Si i Ge są zmiany długości wiązań i ich kątów w tetraedrach krzemowo-(germanowo-) tlenowych (SiO₄, GeO₄), a także niepełne (SiO_x, GeO_x, x < 4) lub hydratyzowane (Si_x(OH)₄) tetraedry. Deformacje tetraedrów prowadzą do zmiany efektywnego ładunku ich centralnych atomów (Si, Ge), a w ten sposób do powstania pól przypadkowych. Silna deformacja tetraedrów tlenu występuje np. przy dehydratacji realnej powierzchni Si i Ge podczas wygrzewania w próżni, w temperaturach powyżej 700 K. Winno to prowadzić do zmiany stanu powierzchni, co obserwowano między innymi w pracach [19, 21].

Granica fazowa Si - SiO₂ charakteryzuje się obecnością obszaru przejściowego między Si a SiO₂ o rozciągłości 2 Å - 50 Å [22, 23]. Fluktuacje długości i kątów wiązań między tetraedrami SiO₄ i Si₄ [22] lub między atomami Si [24, 25] w tym obszarze prowadzą do powstania stanów zlokalizowanych.

Singh i Madhukar [24, 25] przeprowadzili obliczenia gęstości stanów zlokalizowanych w takich układach, symulując fluktuacje potencjału przypadkowymi fluktuacjami koncentracji składników w dwuskładnikowym stopie A-B. Łącząc metody statystyczne z zasadą wariacyjną uzyskali wyrażenie na gęstość stanów w funkcji energii w postaci

$$D_{it}(E) = N_0 \exp \left[- (\bar{E} - E) / E_0 \right]^{1.5} \quad (1)$$

N₀ i E₀ są stałymi określonymi przez względne średnie koncentracje składników A i B, \bar{E} reprezentuje energię, od której mogą występować ogony stanów zlokalizowanych. \bar{E} spełnia więc rolę krawędzi ruchliwości w nieuporzą-



Rys.6. (a) Proponowany model granicy fazowej półprzewodnik III-V - dielektryk, (b) model pasmowy, (c) funkcjonalna zależność $D_{1t}(E)$ (wg [7])

Fig.6. (a) The proposed model of semiconductor III-V - dielectric interface, (b) corresponding electronic model, (c) functional form of $D_{1t}(E)$ (after ref.[7]).

kowanych półprzewodnikach. Aczkolwiek wyrażenie (1) zostało wyprowadzone dla przypadkowego stopu A-B, jest ono również ważne dla dowolnych nieuporzdkowanych półprzewodników elementarnych i złożonych, w których fluktuacje potencjału mają zasadniczo charakter gaussowski. Wartość wykładnika potęgowego w eksponencie może być różna, zależnie od grubości nieuporzdkowanej warstwy półprzewodnika. Przeprowadzona przez Singha i Madhukara [24,25] analiza wykazała, że eksponencjalne rozkłady gęstości stanów w postaci (1) dobrze opisują wyniki doświadczalne dla układu Si - SiO₂ nie tylko w sąsiedztwie pasm dozwolonych, ale i w środku przerwy.

W pracach [26,27] pokazano możliwości opisu także rezultatów badań realnej powierzchni Si za pomocą eksponencjalnych rozkładów gęstości stanów.

Kompleksowe badania z wykorzystaniem metod elektrycznych, optycznych, transmisyjnego mikroskopu elektronowego i innych przeprowadzone przez Hasegawę i współpracowników [3,4,7] doprowadziły do sformułowania modelu granicy fazowej półprzewodnik III-V - dielektryk przedstawionego na rys.6. Zdaniem autorów [3,4,7] osadzanie dielektryka na półprzewodniku wywołuje powstanie w obszarze przypowierzchniowym cienkiej, nieuporzdkowanej warstwy złożonej z dwóch obszarów (A) i (B). Obszar (A) jest cienkim obszarem półprzewodnika (rzędu jednej lub kilku monowarstw) charakteryzującym się przypadkowymi zmianami długości wiązań i kątów między nimi. Zachowane jest tutaj uporządkowanie dalekiego zasięgu. Obszar (B) (rzędu kilkudziesięciu Å)

jest obszarem przejściowym między półprzewodnikiem a dielektrykiem i można go przedstawić jako amorficzny półprzewodnik ze zmienną przerwą. Istnienie nieporządku prowadzi do niezupełnego rozdzielenia wiążących i niewiążących stanów lokalnych wiązań, dając w rezultacie układ zlokalizowanych stanów, które są rozłożone zarówno w skali energii, jak i w przestrzeni (rys.6b i c). Wspomniana w części 2 zbieżność między wartościami energii, przy której występuje minimum gęstości stanów w układzie półprzewodnik - dielektryk, a wartością energii, przy której następuje stabilizacja poziomu Fermiego w układzie metal-półprzewodnik, sugeruje, że ta energia jest charakterystyczną wielkością dla danego materiału, która "ujawnia się" podczas formowania granicy fazowej. Okazało się bowiem, że jeżeli odnieść ją do poziomu próżni, to dla wszystkich badanych w [3] półprzewodników wartość tej energii wynosi 5.0 ± 0.1 eV poniżej poziomu próżni. Jest ona poza tym praktycznie równa energii zhybrydyzowanego orbitalu wiązania sp^3 nie tylko dla GaAs, InP, GaP, ale także dla Si i Ge [3]. E_{HO} na rys.6 b i c jest właśnie tą charakterystyczną energią. Rozgranicza ona stany wiążące (typu donorowego) i niewiążące (typu akceptorowego). W pracy [3] wykazano, że najlepiej można opisać wyniki eksperymentalne badania granicy fazowej półprzewodnik III-V - dielektryk, jeżeli gęstość stanów w funkcji energii i położenia przedstawi się w postaci

$$D_{it}(E, x) = N_0 \exp \left[(E - E_{HO}) / E_0 \right]^n \exp (-\alpha x) \quad (2)$$

odpowiednio dla stanów typu donorowego i akceptorowego (rys.6c). N_0 , E_0 , α , n są parametrami określającymi rozkład.

Zaproponowany model pozwala na spójne wytłumaczenie wyników otrzymywanych podczas badań struktur MIS na bazie półprzewodników III-V.

Generalnie uważa się, że za dyspersję częstotliwościową charakterystyk C-V struktur MIS odpowiedzialne są pułapki granicy fazowej, a za efekty histerezy powolne pułapki w dielektryku, innej natury niż te na granicy fazowej. Tymczasem w niedawno opublikowanej pracy [28] wykazano za pomocą symulacji komputerowej, że wykorzystując rozkład stanów w postaci (2), można dokładnie odtworzyć efekty histerezy obserwowane na eksperymentalnych charakterystykach C-V struktur InP - tlenek naturalny / Al_2O_3 - Al dla różnych szybkości narostu napięcia i jego amplitudy. Sugeruje to, że jeden układ stanów może być odpowiedzialny za dyspersję częstotliwościową i efekty histerezy. Okazało się poza tym, że dla wytworzonych w różnych warunkach technologicznych struktur MIS na bazie InP, dopasowana do danych doświadczalnych wartość E_{HO} w równaniu (2) była praktycznie stała i z dokładnością do 0.1-0.2 eV zgadzała się z obliczoną teoretycznie wartością energii zhybrydyzowanego orbitalu sp^3 . Stanowi to bardzo przekonujące potwierdzenie przedstawionych wyżej sugestii odnośnie do znaczenia E_{HO} w omawianym modelu. Otrzymane w wyniku dopasowania wartości n zawierały się w granicach 1.5-2, co pozostaje w doskonałej zgodności z obliczeniami Singha i Madhukara [24,25].

Nieporządek w obszarze przypowierzchniowym pozwala również wytłumaczyć obserwowane zachowanie przekrojów czynnych na fotojonizację (część 2). Brak wyraźnego maksimum na zależności przekrojów czynnych od częstotliwości promieniowania (czego należałoby oczekiwać) może być spowodowany ograniczeniem (wywołanym nieporządkiem) reguł wyboru dla przejść optycznych, co sprawia, że prawdopodobieństwo przejścia nie zależy od energii promieniowania. Takie zachowanie jest obserwowane dla amorficznego krzemu [7].

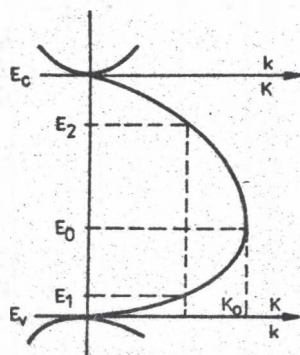
4. GRANICA FAZOWA PÓŁPRZEWODNIK - DIELEKTRYK JAKO UKŁAD IZOLOWANYCH DEFEKTÓW

Zaburzenia struktury krystalicznej wywołane lukami, domieszkami, atomami międzywęzłowymi powodują fluktuacje potencjału, które prowadzą do powstania zlokalizowanych stanów elektronowych o poziomach energetycznych w paśmie zabronionym półprzewodnika. Występowanie uporządkowania dalekiego zasięgu w zdeformowanej strukturze krystalicznej pozwala stosować do jej opisu prawo dyspersji $E(k)$ opisujące zachowanie nośników ładunku w danej strukturze. W modelu pasmowym półprzewodnika zależność energii od wektora falowego $E(k)$ dla rzeczywistych wartości k odnosi się do stanów niezlokalizowanych. Stanom zlokalizowanym odpowiadają urojone wartości k [32]. Tak więc rozpatrując zespoloną zależność $E(k)$, można granicę fazową półprzewodnik - dielektryk, jako zbiór defektów, uwzględnić w modelu pasmowym półprzewodnika. Takie podejście zostało zaproponowane przez Flietnera [32] i jest od wielu lat przez niego rozwijane. Zespolona zależność $E(k)$ w paśmie zabronionym została znaleziona przez analityczne rozszerzenie zależności E do k rzeczywistego w pasmach dozwolonych do zależności E od k urojonego dla pasma zabronionego [29]. Dla modelu dwupasmowego Flietner otrzymał [29,30,32] relację $E(K)$ ($K = \text{Im } k$) w postaci (rys.7)

$$\frac{K^2}{K_0^2} = 1 - \left[\frac{E_c - E - c(E - E_v)}{E_c - E + c(E - E_v)} \right]^2 \quad (3)$$

gdzie: $E_0 = (E_v + E_c) / 2 + (1 - c) \Delta E / [2 \cdot (1 + c)]$, $\Delta E = E_c - E_v$, $c^2 = m_v / m_c$, $K_0^2 = \Delta E \sqrt{m_v m_c} / \hbar^2$, m_c i m_v są masami efektywnymi elektronów i dziur. Każdej wartości K odpowiadają dwa stany o energiach E_1 i E_2 powiązane zależnością: $(E_c - E_1) / (E_1 - E_v) = c^2 (E_2 - E_v) / (E_c - E_2)$. Występująca symetria jest przeniesieniem do pasma zabronionego charakterystycznej dla półprzewodnika samoistnego symetrii między elektronami i dziurami, która występuje w pasmach dozwolonych.

Flietner sugeruje, że źródłem stanów powierzchniowych są samoistne defekty, którym odpowiadają dwa stany: typu donorowego o energii E_1 i typu



Rys.7. Zależność E od k zespolonego w modelu dwupasmowym (wg [8]).
 Fig.7. Complex E versus k dependence for two band approximation (after ref. [8]).

akceptorowego o energii E_2 [31]. Energetyczny rozkład gęstości stanów $D_{it}(E)$ można obliczyć na podstawie prawa dyspersji (3) i założonego rozkładu stanów w przestrzeni K . Rozkład tych stanów zależy od atomowego otoczenia defektów. Jeżeli wszystkie defekty granicy fazowej miałyby takie same konfiguracje sąsiednich atomów, wtedy opisane byłyby w przestrzeni K przez rozkład $\delta(K - K_t)$ (K_t - wartość charakterystyczna dla danej konfiguracji atomowej defektu), któremu odpowiadają dyskretne poziomy energetyczne. W rzeczywistości na powierzchni występuje różnorodność w otoczeniach defektów. Zakładając całkowity nieporządek w konfiguracjach atomowych defektów, któremu odpowiada stały rozkład w przestrzeni K , otrzymuje się rozkład $D_{it}(K)$ w postaci kontinuum kształtu litery U, rozciągniętego w obszarze pasma zabronionego półprzewodnika [32,8]. Tak więc obserwowane eksperymentalnie spektrum stanów powierzchniowych może być uzasadnione teoretycznie na gruncie proponowanego modelu. Pozostaje problem rodzaju defektów odpowiedzialnych za te stany.

Na podstawie licznych badań [8,31,33] Flietner dochodzi do wniosku, że obserwowane eksperymentalnie rozkłady $D_{it}(E)$, w przypadku układu Si - dielektryk, złożone są z jednolitych grup stanów, które w odmienny sposób reagują podczas oddziaływania na powierzchnię różnych czynników. Jedna grupa to stany w pobliżu krawędzi pasma przewodnictwa i walencyjnego, których rozkład gęstości ma postać eksponencjalną (autor nazywa je ogonami pasm). Rozkład ten praktycznie nie zależy ani od warunków utleniania powierzchni, ani sposobu jej traktowania po utlenianiu. Druga grupa, określana mianem stanów środka przerwy, to stany symetrycznie wypełniające obszar między ogonami pasm, posiadające minimum gęstości nieco poniżej środka pasma zabronionego. Ich gęstość znacznie zmienia się w zależności od warunków pro-

cesu obróbki i utleniania powierzchni. Te dwie grupy stanów dają właśnie rozkład w kształcie litery U. Są one zdaniem autora prac [8,31,33] wywołane samoistnymi defektami Si. Na tle tego rozkładu mogą również pojawić się rozmyte maksima wywołane obcymi atomami [35].

Flietner uważa, że źródłem eksponencjalnych ogonów pasm są zniekształcone wiązania między atomami Si, natomiast za stany środka przerwy odpowiedzialne są zerwane wiązania Si (dangling bonds). W tym modelu przez długi okres czasu niejasny był problem możliwości istnienia dwóch stanów (donorowego i akceptorowego) odpowiadających zerwanemu wiązaniu. Zerwane wiązanie (z jednym elektronem) ma charakter donorowy. Generalnie uważa się natomiast, że istnienie stanu z dwoma elektronami, o energii w paśmie zabronionym, jest mało prawdopodobne. Jednakże rezultaty badań sygnału EPR pochodzącego od struktury Si - SiO₂, w funkcji położenia poziomu Fermiego, sugerują, że zerwane wiązanie ma charakter amfoteryczny [34]. Temu defektowi odpowiadają więc dwa stany, donorowy (z jednym elektronem) leżący poniżej środka pasma zabronionego i akceptorowy (z dwoma elektronami) powyżej środka. Tak więc samoistne defekty Si - zniekształcone wiązania i zerwane wiązania-mogą być źródłem stanów powierzchniowych w układzie Si - SiO₂.

W niedawno opublikowanej pracy [36] Flietner przedstawił także sugestie wykorzystania zależności E od k zespolonego do znalezienia rozkładu gęstości stanów $D_{it}(E)$ w przypadku granicy fazowej GaAs - dielektryk. Częściowo jonowy charakter wiązania GaAs sprawia, że w odróżnieniu od Si, dla tej granicy fazowej źródłem stanów są defekty anionowe i kationowe. Obserwowany rozkład $D_{it}(E)$ powstaje w wyniku nałożenia rozkładów stanów wynikających z poszczególnych typów defektów.

5. PODSUMOWANIE

Przedstawione modele stanowią bardzo ogólne, a przez to, zdaniem autora, uniwersalne podejście do granicy fazowej półprzewodnik - dielektryk jako źródła stanów zlokalizowanych. Na ich podstawie można wytłumaczyć szereg faktów eksperymentalnych oraz formułować sugestie odnośnie do technologii formowania tej granicy [7,31]. Oba modele traktują granicę fazową półprzewodnik - dielektryk jako odmienne obiekty fizyczne: ze statystycznymi fluktuacjami potencjału w polu przypadkowym lub z nieporządkiem w otoczeniu izolowanych defektów. Narzuca to konieczność stosowania różnych metod do analizy tych układów. Oczywiście w rzeczywistych układach półprzewodnik-dielektryk takie rozgraniczenie może być trudne.

LITERATURA

- [1] Cheng Y.C., Progr. Surf. Sci. **8** (1977) 181.
- [2] Schulz M., Surf. Sci. **132** (1983) 422.
- [3] Hasegawa H., Ohno H., J.Vac. Sci. Technol. **B4** (1986) 1130.

- [4] Hasegawa H., Sawada T., Thin Solid Films 103 (1983) 119.
- [5] Spicer W.E., Lindau I., Skeath P., Su C.Y., J.Vac.Sci. Technol. 17 (1980) 1019.
- [6] Kazior T.E., Lagowski J., Gatos H.C., J.Appl.Phys. 54 (1983) 2533.
- [7] Hasegawa H., He L., Ohno H., Sawada T., Haga T., Abe Y., Takahashi H., J.Vac.Sci.Technol. B5 (1987) 1097.
- [8] Flietner H., Phys.Stat.Sol. (a) 91 (1985) 153.
- [9] Kiselev V.F., Kozlov S.N., Poverkhnost'. Fiz. Khim. Mech. 2 (1982) 13.
- [10] Heilig K., Flietner H., Reineke J., J.Phys. D 12 (1979) 927.
- [11] Schulz M., Inst. Phys. Conf. Ser. No50, Inst. Phys. Brighton 1979, p.79.
- [12] Razouk R.R., Deal B.E., J.Electrochem. Soc. 126 (1979) 1573.
- [13] Blegielsen D.K., Johnson N.M., Stutzmann M., Poindexter E.H., Kaplan P.J., Appl.Surf.Sci. 22/23 (1985) 879.
- [14] Vuillaume D.J., Bourgoin J.C., Surf.Sci. 162 (1985) 680.
- [15] Sawada T., Hasegawa H., Thin Solid Films 56 (1979) 183.
- [16] Łoś St., Kochowski St., Thin Solid Films 165 (1988) 21.
- [17] Bonch-Brujevich V.L., Zvjagin I.P., Kajper R., Mironov A., Enderlein R., Esser B., Elektronnaya teoria nieuporyadochennykh poluprovodnikov, Izd.Nauka, Moskva 1981, p.9-65.
- [18] Revesz A.K., Zaininger K.H., Evans R.J., J.Phys.Chem.Solids 28 (1967) 197.
- [19] Zarifyants Yu.F., Kiselev V.F., Kozlov S.N., Novototskij-Vlasov Yu.F. Vestn. Mosk. Univ. 16 (1975) 84.
- [20] Ovsyuk V.N., Rzhanov A.V., Fiz.Tekh.Poluprovodn. 3 (1969) 294.
- [21] Adamowicz B., Kochowski St., Surf.Sci. 200 (1988) 172.
- [22] Cheng Y.C., W Modern Problems of Surface Physics, Publ. House Bulg. Acad. Sci., Sofia 1981, p.620.
- [23] Giber J., W New Developments in Semiconductor Physics Proceedings, Szeged 1979, Belezny F. et al. (ed), Springer Verlag, New York 1980, p.226.
- [24] Singh J., Madhukar A., Appl.Phys.Lett. 38 (1981) 884
- [25] Singh J., Madhukar A., J.Vac.Sci.Technol. 19 (1981) 437.
- [26] Kochowski St., Nowak M., Acta Phys.Polon. A69 (1986) 517.
- [27] Kochowski St., Acta Univ.Wratisl. No 937 (1986) 168.
- [28] He L., Hasegawa H., Sawada T., Ohno H., J.Appl.Phys. 63 (1988) 2120.
- [29] Flietner H., Phys.Stat.Sol. (b) 54 (1972) 201.
- [30] Flietner H., Physik der Halbleiteroberfläche 10 (1979) 85.
- [31] Flietner H., Singh N.D., Phys.Stat.Sol. (a) 37 (1976) 533.
- [32] Flietner H., Surf.Sci. 46 (1974) 251.
- [33] Flietner H., Lecture Notes in Physics 175 (1983) 247.
- [34] Lenahan P.M., Dressendorfer P.V., J.Appl.Phys. 54 (1983) 1547.
- [35] Heilig K., Flietner H., Reineke J., Tuyen Le.T.T., Phys.Stat.Sol.(a) 66 (1981) K165.

[36] Flietner H., Phys.Stat.Sol. (b) 142 (1987) K31.

Recenzent: prof.dr hab. Anna T. Szaynok

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРИРОДЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ
НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ПОЛУПРОВОДНИК - ДИЭЛЕКТРИК

Р е з ю м е

Из различных экспериментов следует что поверхностные состояния на границе раздела полупроводник (Ge, Si, GaAs, InP) - диэлектрик имеют некоторые общие черты: U - образное энергетическое распределение и характер зарядового состояния связанный с положением уровня в запрещенной зоне. В работе представлены физические основы моделей использованных для понимания этих особенностей. Рассмотрены модели границы раздела полупроводник - диэлектрик как неупорядоченной системы и как системы изолированных дефектов.

PRESENT VIEWS UPON ORIGIN OF SURFACE STATES OF SEMICONDUCTOR - DIELECTRIC
INTERFACE

S u m m a r y

Results of many works suggest that surface states of the semiconductor (Ge, Si, GaAs, InP) - dielectric interface show the common features: the density distribution of U - shape and charge type connected with the position of level in the energy gap. The physical basis of two models and the experimental data explained by them have been presented. They are: the model of semiconductor - dielectric interface as disorder system and the isolated defects system.