

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СОСТОЯНИЯ КРИСТАЛЛОВ СЕЛЕНИДА СВИНЦА

Д.В.Казанцев, Ю.Г.Селиванов, В.Т.Трофимов, Е.Г.Чижевский

*Физический институт им.П.Н.Лебедева РАН
117924 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 25 июля 1995 г.

На поверхности скола (100) монокристаллического PbSe, выращенного методом свободного роста, получено изображение участка поверхности с атомным разрешением методом сканирующей туннельной микроскопии в режиме стабилизации туннельного тока. Измерена плотность состояний вблизи краев зон, которая свидетельствует о пиннинге уровня Ферми на поверхности кристалла.

Постановка задачи. Измерение спектра поверхностных состояний узкозонных полупроводников связано с трудностями, поскольку точность стандартных методик (например, ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии) сравнима с шириной запрещенной зоны E_g , которая составляет для PbSe при $T = 300\text{ K}$ всего 264 мэВ. Положение уровня Ферми на поверхности полупроводников A^4B^6 изучалось только для PbS [1], где было установлено, что для кристаллов как n -, так и p -типа вблизи поверхности образуется область, обедненная основными носителями. Для более узкозонного PbSe из анализа холловских данных для эпитаксиальных слоев толщиной 0.05–1 мкм, а также зависимости сопротивления от времени выдержки на воздухе был сделан вывод о наличии приповерхностного слоя толщиной до 1 мкм с сильным (более 10^{18} см^{-3}) p -типом проводимости, независимо от типа проводимости в объеме [2,3]. Это связывается с легирующим действием кислорода, который для полупроводников A^4B^6 является акцептором. Однако положение уровня Ферми на расстояниях порядка длины дебаевского экранирования от поверхности не изучалось. В работе [4] косвенным методом из анализа особенностей спада сигнала фотопроводимости на тонких ($< 1000\text{ \AA}$) эпитаксиальных слоях PbSe сделан вывод о существовании пары из акцепторного и донорного поверхностных состояний, расположенных при гелиевых температурах вблизи середины запрещенной зоны. В результате захвата основных носителей на эти уровни вблизи поверхности образуется обедненная область в эпитаксиальных слоях как n -, так и p -типа проводимости. В данной работе прямым методом измерено положение уровня Ферми на поверхности PbSe и сделан вывод о его пиннинге поверхностными состояниями.

Методика эксперимента. Измерение спектра поверхностных состояний проведено нами путем анализа первых производных вольт-амперных характеристик по напряжению (ВАХ), которые соответствуют энергетической плотности состояний (метод туннельной спектроскопии). Измерения проводились на свежих сколах монокристаллов PbSe n - и p -типа проводимости с концентрацией носителей, равной $(0.5 \div 5) \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$, выращенных методом свободного роста. Плотность дислокаций на сколе кристалла не превышала 10^4 см^{-2} . Для измерения использовался туннельный микроскоп СКАН-10 с Pt/Ir иглой, созданный в Московском государственном университете, который обеспечивает

чувствительность по нормали к поверхности $\leq 0.1 \text{ \AA}$ и точность позиционирования $\leq 0,2 \text{ \AA}$ при поле сканирования 0.6 мкм . Измерение производных вольт-амперных характеристик совершалось с помощью модуляционной методики на частоте 5 кГц с последующим синхронным детектированием, амплитуда модуляции составляла $\sim 10 \text{ мВ}$. Измерения проводились при температуре 300 К без вакуумирования микроскопа.

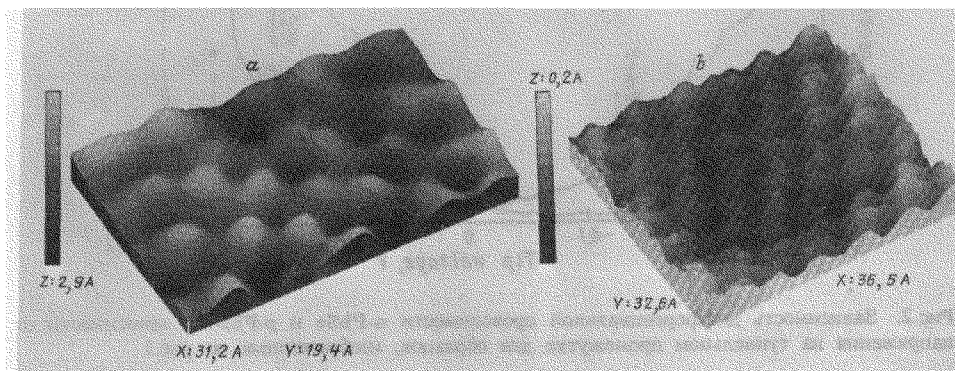


Рис.1. Изображение поверхности скола $n\text{-PbSe}$ (а) и $p\text{-PbSe}$ (б). Напряжение на игле 48 мВ , ток 0.9 нА . Скорость сканирования равна 500 \AA/с . Для сглаживания изображения использовалась линейная фильтрующая матрица 5×5 с центральным весом 10, размер которой соответствует 0.8 \AA на поверхности

Результаты эксперимента. Изображение участка поверхности скола кристалла $n\text{-PbSe}$ приведено на рис.1а и для образца p -типа – на рис.1б. Напряжение на игле составляет 48 мВ (образец заземлен), туннельный ток равен 0.9 нА . Наблюдается периодическая структура, обладающая ближним и дальним порядком. Период квадратной решетки составляет $4,3 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с периодом гранецентрированной решетки объемного кристалла селенида свинца, равной 6.126 \AA , деленной на $\sqrt{2}$. Качественные изображения поверхности получались при выдержке скола на воздухе не более 1 ч для кристаллов n -типа и не более 3 ч для кристаллов p -типа. Приведенные на рис.1 изображения получаются после нескольких десятков сканирований выбранного участка, что, по-видимому, связано с постепенной очисткой поверхности кристалла от адсорбированных атомов и окислов.

Для измерения дифференциальной проводимости туннельная игла подводилась к выбранной точке поверхности при токе $\approx 0.6 \text{ нА}$, затем отключалась обратная связь (игла замораживалась). Дрейф иглы во время измерения не превышал 1 \AA .

На рис.2 приведена зависимость дифференциальной проводимости от приложенного напряжения смещения. Кривые измерялись в различных точках поверхности после получения растрового изображения кристалла. Ветви, соответствующие положительному и отрицательному напряжениям смещения, соответствуют состояниям соответственно ниже и выше уровня Ферми. Ширина области малой дифференциальной проводимости между напряжениями отсечки примерно соответствует ширине запрещенной зоны PbSe . ВАХ для кристаллов $p\text{-PbSe}$ смещена в область отрицательного смещения и практически не содержит какой-либо структуры. Для кристалла $n\text{-PbSe}$ напряжение отсеч-

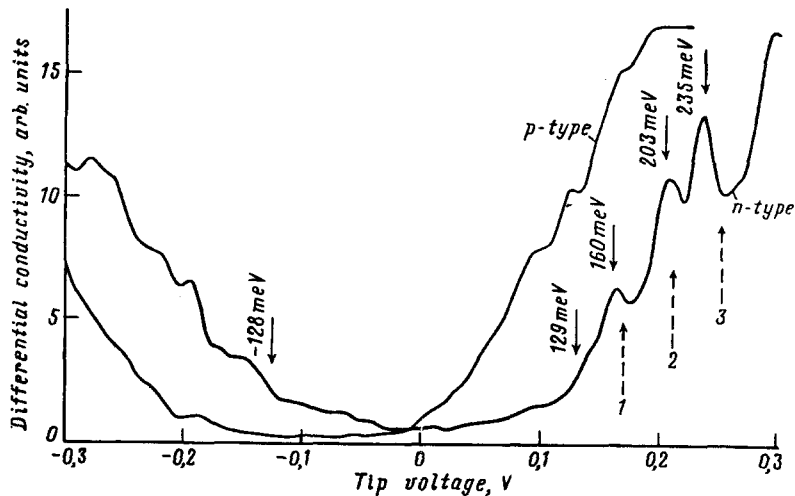


Рис.2. Зависимость дифференциальной проводимости *n*-PbSe и *p*-PbSe в зависимости от напряжения на туннельном промежутке для образцов, изображенных на рис.1

ки со стороны положительных напряжений составляет ~ 120 мэВ, на правой ветви ВАХ наблюдается хорошо воспроизводимая структура из нескольких экстремумов. Экстремумы наблюдаются вне зависимости от выбора точки измерения, однако их положение и амплитуда слегка варьируются. Структура пиков на левой ветви ВАХ плохо воспроизводится и их амплитуда сравнима с величиной ошибки измерений.

Обсуждение результатов. Наблюдение качественного изображения поверхности PbSe в течение нескольких часов после скола, симметрия и постоянная решетки которой соответствуют их значениям в объеме кристалла, свидетельствуют, что поверхность за время измерения не подвергается эрозии в результате окисления. В процессе сканирования иглы над поверхностью, по-видимому, происходит частичная очистка поверхности от адсорбированных атомов и части окисного слоя.

Кривые зависимости дифференциальной проводимости от напряжения смещения объясняются туннелированием носителей в область приповерхностного изгиба зон, который вызван заряженными поверхностными состояниями. Поскольку для узкозонного полупроводника при $T = 300$ К сопротивление туннельного промежутка на несколько порядков превышает сопротивление обедненного слоя, то можно считать, что все падение напряжения приходится на туннельный промежуток. В этом случае дифференциальная проводимость пропорциональна энергетической плотности состояний в зонах.

Напряжение отсечки, при котором происходит резкое возрастание туннельного тока, равно величине уровня Ферми на поверхности кристалла относительно края зоны. Таким образом, в кристаллах *n*-типа с концентрацией носителей, варьируемой в широких пределах $(0.5-5) \cdot 10^{18}$, уровень Ферми на поверхности кристалла расположен на 140–180 мэВ ниже края зоны проводимости. При этом уровень Ферми в объеме при $n = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ расположен на 31 мэВ выше края зоны проводимости, то есть имеет место пиннинг уровня

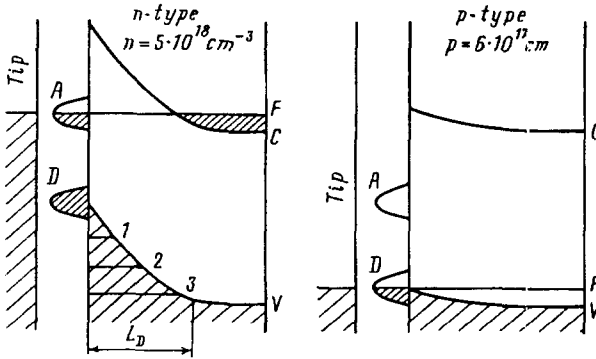


Рис.3. Энергетическая диаграмма туннельного контакта с n -PbSe (а) и p -PbSe (б)

Ферми на поверхности. Это бывает в случае акцепторного характера поверхностного состояния, расположенного на ~ 144 мэВ ниже зоны проводимости. Некоторое изменение положения пиннигованного уровня Ферми связано, по-видимому, с большой шириной поверхностного состояния (например, вызванного его неоднородным уширением). На рис.3а приведена энергетическая диаграмма туннельного контакта для n -PbSe с $n = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Квантовая яма, возникающая в результате изгиба зон, имеет в этом случае ширину $\sim 270 \text{ \AA}$ и глубину ~ 166 мэВ. На рис.3 показано расчетное положение квантоворазмерных уровней в яме при моделировании ее потенциала ямой треугольной формы, имеющей указанные выше параметры. Положение квантоворазмерных уровней хорошо совпадает с пиками дифференциальной проводимости (они показаны на рис.2 пунктирными линиями). Таким образом, пиковая структура на правой ветви дифференциальной проводимости n -PbSe связана с вертикальным туннелированием (туннелирующий электрон имеет импульс, перпендикулярный поверхности кристалла) на квантоворазмерные уровни. Природа поверхностных состояний связана, по-видимому, с дефектами поверхностной структуры, например, с окислением части атомов свинца и образованием нескомпенсированных связей селена. Действительно, как показано в [4], компонента сигнала фотопроводимости, обусловленная захватом носителей на поверхностные состояния, увеличивается при окислении поверхности или напылении на нее селена.

На кристаллах p -типа уровень Ферми привязан практически к краю валентной зоны независимо от положения уровня Ферми в объеме, который варьировался от -30 до 30 мэВ по отношению к краю валентной зоны в зависимости от концентрации носителей в объеме полупроводника. Это имеет место в случае донорного характера поверхностного состояния, расположенного на краю валентной зоны. Возникающий изгиб зон имеет небольшую величину, в результате квантовая яма содержит один мелкий уровень и зависимость дифференциальной проводимости от напряжения смещения получается бесструктурной.

Пиннинг уровня Ферми на поверхности широкозонных полупроводников (например A^3B^5) является обычным и достаточно хорошо изученным явлением [5,6]. Он объясняется поверхностными состояниями, которые отщепляются от зоны проводимости или валентной зоны и соответственно являются первоначально пустыми или заполненными. В узкозонных полупроводниках A^4B^6

средняя по зоне Бриллюэна ширина щели превышает 1 эВ и только в точке L ее величина является малой. В результате уровни глубоких состояний примесей и дефектов обычно накладываются на континуум зон. Исключением является только $Pb_{1-x}Sn_xTe < In >$ ($x \sim 0.25$) и $PbTe < Ga >$, для которых уровень одного из зарядовых состояний расположен в запрещенной зоне. Таким образом, пиннинг уровня Ферми на поверхности PbSe является не совсем обычным явлением. По-видимому, привязывание уровня Ферми к середине запрещенной зоны наблюдалось также на поверхности PbS [1]. Из-за ограниченности экспериментальных данных пока нельзя сделать вывод о том, является ли расположение поверхностного уровня в запрещенной зоне селенида свинца случайным.

Таким образом, в работе получены качественные изображения поверхности узкозонного полупроводника PbSe с атомарным разрешением на воздухе при комнатной температуре. Прямым методом измерен изгиб зон на поверхности и в результате подтверждено предположение о пиннинге уровня Ферми на поверхности PbSe. Положение акцепторного уровня хорошо согласуется с уровнем, введенным в [4]. Положение донорного уровня отличается достаточно сильно, что, возможно, связано с температурным смещением как самого уровня, так и краев зон.

Авторы выражают благодарность Б.А.Волкову за обсуждение полученных результатов. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 94-02-05849-а и 93-02-17261).

-
1. T.Grandke and M.Cardona, *Surface Science* **92**, 385 (1980).
 2. J.D.Jensen and R.B.Schoolar, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 920 (1976).
 3. K.Seetharama Bhat and V.Damodara Das, *Phys. Rev.* **B32**, 6713 (1985).
 4. В.Т.Трофимов, Ю.Г.Селиванов, Е.Г.Чижевский, *ФТП* **30**, в.1-2 (1996) (в печати).
 5. J.Tersoff, *J. Vac. Sci. Technol.* **B3**, 1157 (1985).
 6. W.Walukiewicz, *Phys. Rev.* **B37**, 4760.