

Fizyka powierzchni

7

Dr Piotr Sitarek

Katedra Fizyki Doświadczalnej,
Wydział Podstawowych Problemów Techniki, Politechnika Wroclawska

Lista zagadnień

- Fizyka powierzchni i międzypowierzchni, struktura powierzchni ciał stałych
- Termodynamika równowagowa i statystyczna
- Adsorpcja, nukleacja i wzrost – ładunek przestrzenny
- Fonony powierzchniowe
- Własności elektronowe
- Techniki badania powierzchni
 - techniki desorpcji
 - quasi-elastyczne rozpraszanie (LEED)
 - nieelastyczne rozpraszanie (AES)
 - mikroskopia elektronowa (SEM)
 - skaningowa tunelowa mikroskopia (STM)

Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika

- Jeśli umieścimy dodatni ładunek punktowy w lokalnie neutralnej plazmie elektronów (elektrony występują w „towarzystwie” jąder atomowych) to elektrony w pobliżu tegoż ładunku będą się przemieszczać starając się go skompensować – będą go ekranować.
- W pewnej odległości od ładunku wartość pola elektrycznego, którego jest on źródłem spadnie do zera.
- Im większa gęstość elektronów tym ekranowanie jest bardziej efektywne – skraca się droga ekranowania;
 - w metalach (koncentracja elektronów 10^{22} cm^{-3}) są to odległości porównywalne do odległości międzyatomowych
 - w półprzewodnikach (10^{17} cm^{-3}) długości ekranowania są rzędu setek Å
- Te obszary z redystrybuowanymi ładunkami nazywają się obszarami ładunku przestrzennego (space charge regions).

Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika

- W zależności od typu stanów powierzchniowych (donorowe lub akceptorowe) i położenia poziomu Fermiego, stany mogą być
 - naładowane – wtedy ładunek jest ekranowany przez ładunek przeciwnego znaku wewnątrz półprzewodnika, lub
 - nienaładowane
- w zależności od położenia poziomu Fermiego przy powierzchni, donory mogą dostarczać ładunek dodatni a akceptory ujemny,

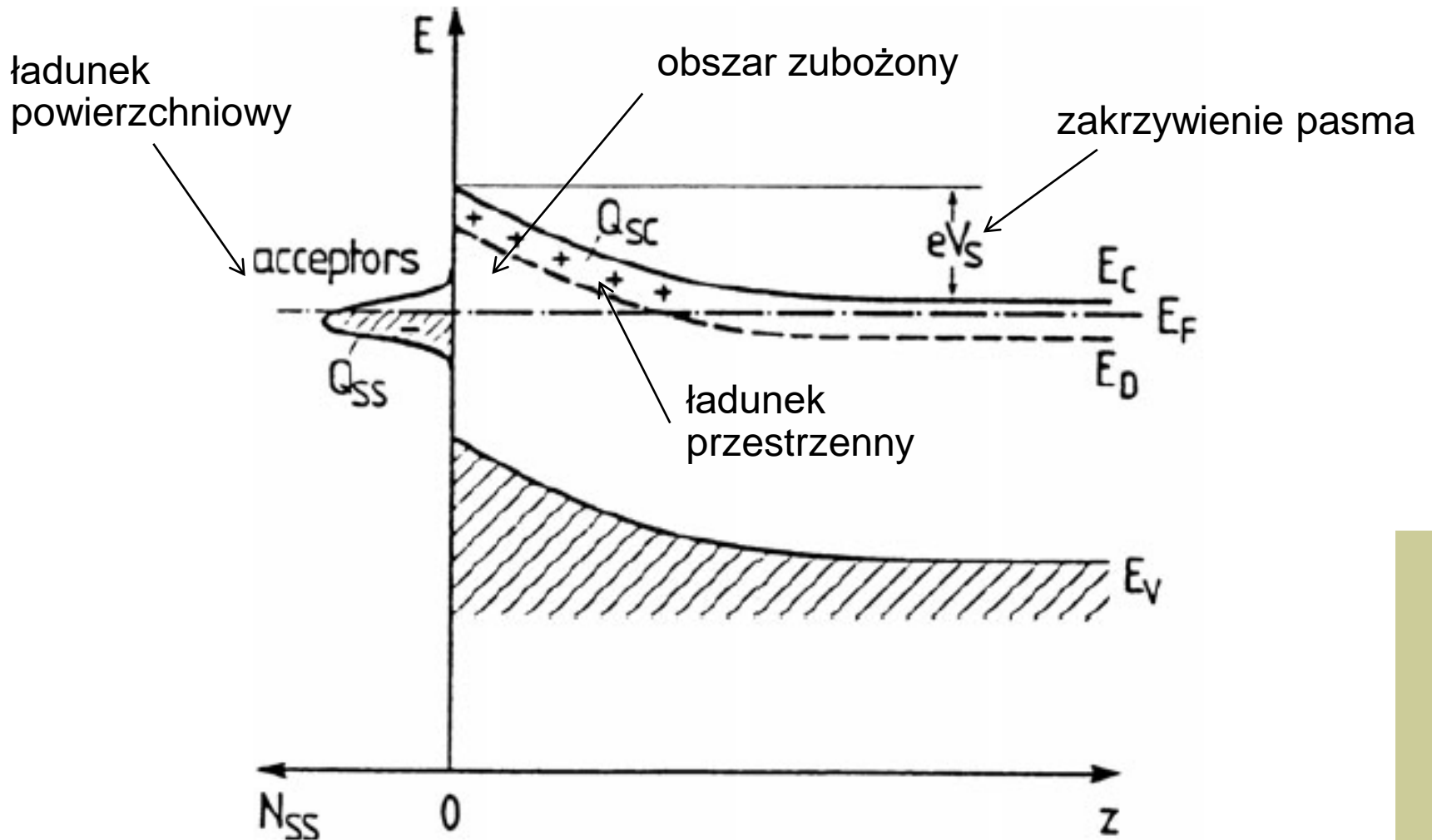
	occupied	empty
surface donors	0	+
surface acceptors	–	0.

Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika

- położenie poziomu Fermiego wynika z warunku neutralności, ładunek powierzchniowy Q_{SS} (gęstość powierzchniowa ładunku) jest kompensowany przez ładunek przeciwnego znaku wewnątrz półprzewodnika – ładunek przestrzenny Q_{SC} (*space charge*) i

$$Q_{SS} = -Q_{SC}$$

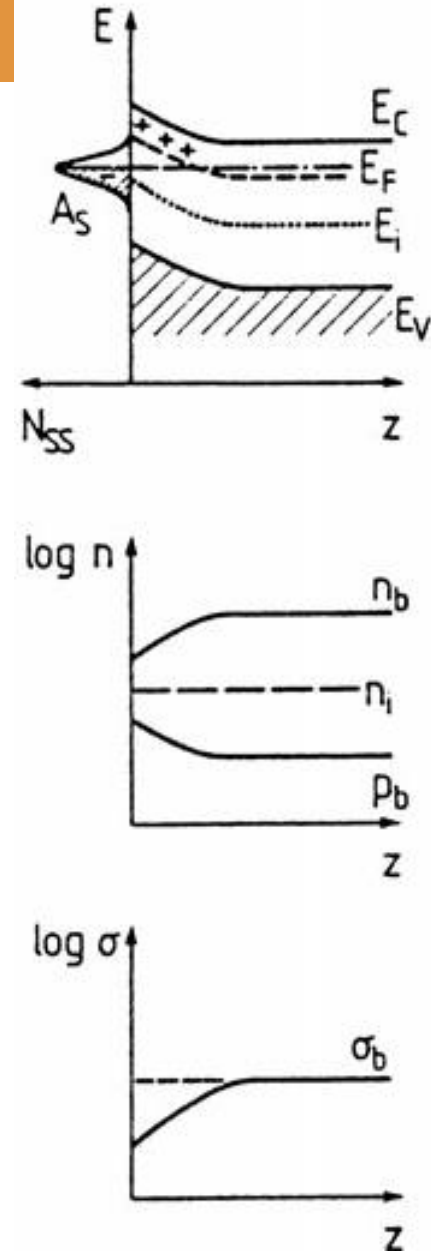
Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika



Układ pasm dla półprzewodnika typu n w niskiej temperaturze (donory nie są zjonizowane)

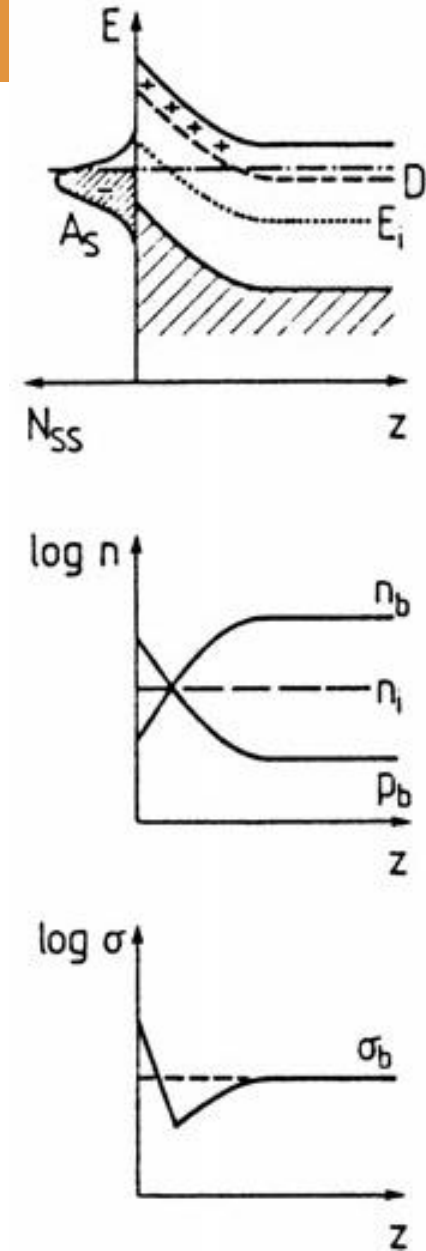
Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika

- Obszar zubożony (warstwa zubożona) wynika ze zmniejszenia gęstości nośników większościowych (dla półprzewodnika typu n są to elektrony) i zwiększania gęstości nośników mniejszościowych (dziur).



Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika

- Większa gęstość N_{SS} powierzchniowych stanów akceptorowych może wywołać jeszcze większe zakrzywienie pasm – powstaje warstwa inwersyjna (*inversion layer*); półprzewodnik typu n przy powierzchni zmienia typ na p .



Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika

- Energia wewnętrzna (jest wygodną wielkością do opisanie, czy półprzewodnik jest samoistny, typu p lub typu n)

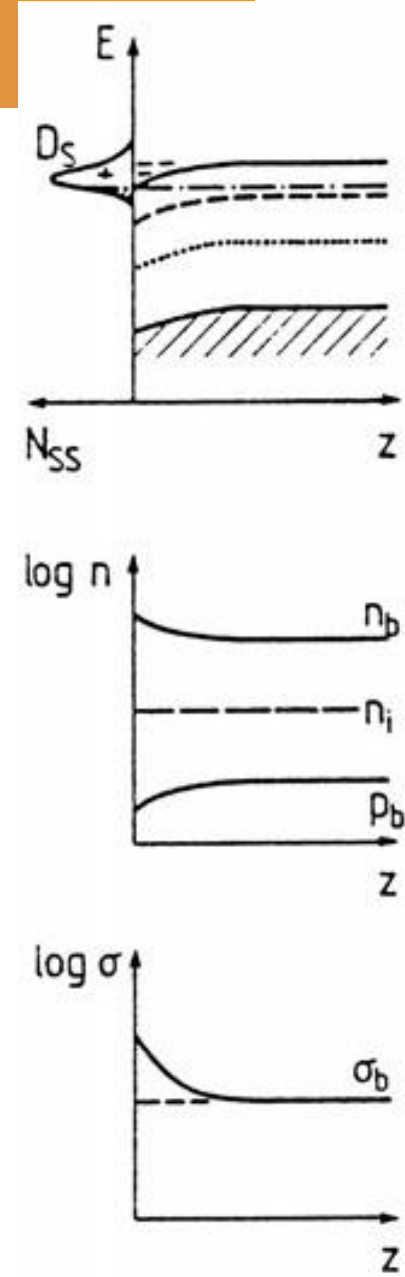
efektywna gęstość stanów

$$E_i = \frac{1}{2}(E_C + E_V) - \frac{1}{2}kT \ln(N_{\text{eff}}^c / N_{\text{eff}}^v)$$

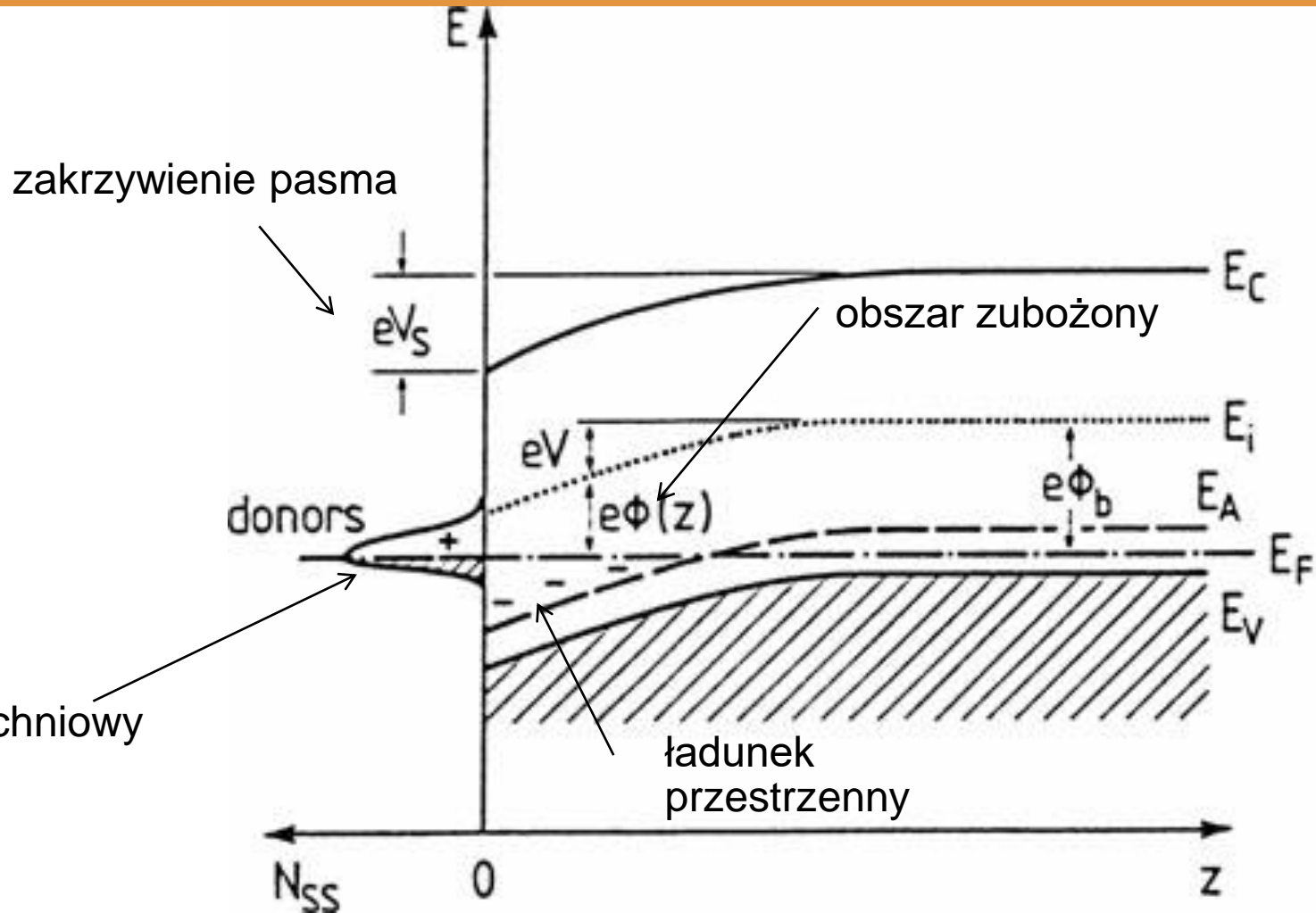
- dla półprzewodnika samoistnego $E_i = E_F$
- dla $E_F < E_i$ półprzewodnik jest typu p
- dla $E_F > E_i$ typu n (elektrony są nośnikami większościowymi)

Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika

- Warstwa akumulacyjna (*accumulation space charge layer*) wymaga obecności na powierzchni stanów typu donorowego.
- Stan taki może być częściowo opróżniony (naładowany dodatnio).
- Ekranowanie (kompensacja) odbywa się przy wykorzystaniu swobodnych elektronów (z pasma przewodnictwa), które gromadzą się przy powierzchni – pasma zakrzywiają się w dół.
- W przypadku silnej akumulacji pasmo przewodnictwa może przecinać poziom Fermiego na powierzchni – półprzewodnik staje się zdegenerowany w obszarze warstwy akumulacyjnej.
- Ze względu na to, że warstwa wytwarzana jest przy udziale elektronów swobodnych (które można 'ściskać') jest dużo węższa od warstwy zubożonej.



Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika



Układ pasm dla półprzewodnika typu p w niskiej temperaturze (akceptory nie są zjonizowane)

Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika

- Lokalny potencjał dla elektronów czy dziur zmienia się w zależności od położenia, więc wygodnie jest wprowadzić energię potencjalną zależną od położenia i mierzoną w odniesieniu do położenia poziomemu E_i – położenia poziomemu Fermiego dla półprzewodnika samoistnego:

$$e\phi(z) = E_F - E_i(z)$$

(e ma znak dodatni),

- Dla półprzewodnika samoistnego (i płaskich pasm) $\phi = 0$.
- Domieszkowanie objętościowe determinuje oczywiście położenie E_F i ϕ_B
- Lokalne zakrzywienie pasm można zapisać jako:

$$V(z) = \phi(z) - \phi_b$$

Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika

- Potencjał na powierzchni wynosi więc

$$V_s = \phi_s - \phi_b$$

- Dla wygody można zdefiniować bezwymiarowe potencjały

$$u = e\phi/kT, \quad v = eV/kT.$$

- W przypadku półprzewodnika niezdegenerowanego można napisać:

$$n = N_{\text{eff}}^c \exp[-(E_C - E_F)/kT],$$

$$p = N_{\text{eff}}^v \exp[-(E_F - E_V)/kT]$$

- i dla zmieniających się koncentracji w obszarze ładunku przestrzennego:

$$n(z) = n_i e^{u(z)} = n_b e^{v(z)},$$

$$p(z) = n_i e^{-u(z)} = p_b e^{-v(z)}$$

$$n_i = (np)^{1/2}$$

Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika

- To równanie (Poisson'a) bezpośrednio wiąże krzywiznę pasma z gęstością ładunku przestrzennego $\rho(z)$

$$\frac{d^2 V}{dz^2} = -\frac{\rho(z)}{\epsilon \epsilon_0}$$

- Zwykle wystarczy wziąć pod uwagę zależność od pojedynczej współrzędnej z .
- Teoretyczny opis ładunku przestrzennego warstwy polega zasadniczo na rozwiązaniu równania z odpowiednimi warunkami granicznymi - co nie jest to łatwe, gdyż $\rho(z)$ jest funkcją zagięcia pasm $V(z)$.
- Poniżej rozważymy kilka prostych przypadków, dla których możliwe są przybliżone rozwiązania analityczne równania Poisson'a.

Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika

Przybliżenie Schottky'ego warstwy zubożonej ładunku przestrzennego

- Proste rozwiązanie równania Poisson'a można otrzymać np. w przypadku silnie zubożonych warstw, czyli maksymalne zakrzywienie pasm znacznie przewyższa poszerzenie temperaturowe.

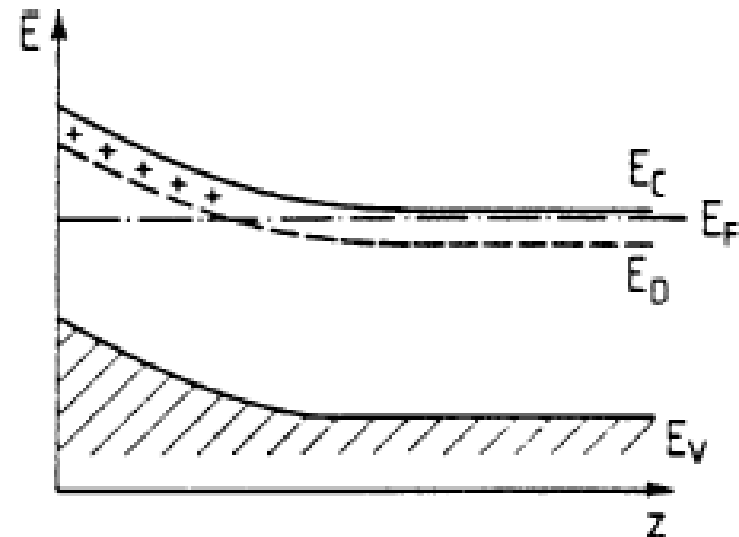
$$|eV_s| \gg kT$$

- rozważmy półprzewodnik typu n

Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika

Przybliżenie Schottky'ego warstwy zubożonej ładunku przestrzennego

- W półprzewodniku typu n dodatni ładunek przestrzenny w warstwie zubożonej jest spowodowany zjonizowanymi donorami objętościowymi (N_D , jeśli zjonizowane N_D^+)
- Ze względu na duże zakrzywienie pasm można zaniedbać elektrony z pasma przewodnictwa
- Zgodnie ze statystyką Fermiego wypełnienie stanów donorowych zmienia się od 1 do zera na przestrzeni $4kT$.



Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika

Przybliżenie Schottky'ego warstwy zubożonej ładunku przestrzennego

- Jakościowo, zależność gęstości ładunku przestrzennego ρ można przybliżyć funkcją stopniową

$$Q_{sc} = eN_D^+d \simeq eN_Dd$$

koncentracja donorów objętościowych

niezjonizowane

Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika

- W obszarze ładunku przestrzennego zakładamy całkowicie zjonizowane donory
- Podstawiając do RP dostajemy

$$\frac{d^2\phi}{dz^2} = \frac{d^2V}{dz^2} = -\frac{d\mathcal{E}}{dz} = -\frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0} = -\frac{eN_D}{\epsilon\epsilon_0}$$

- całkowanie daje nam rozkład pola elektrycznego

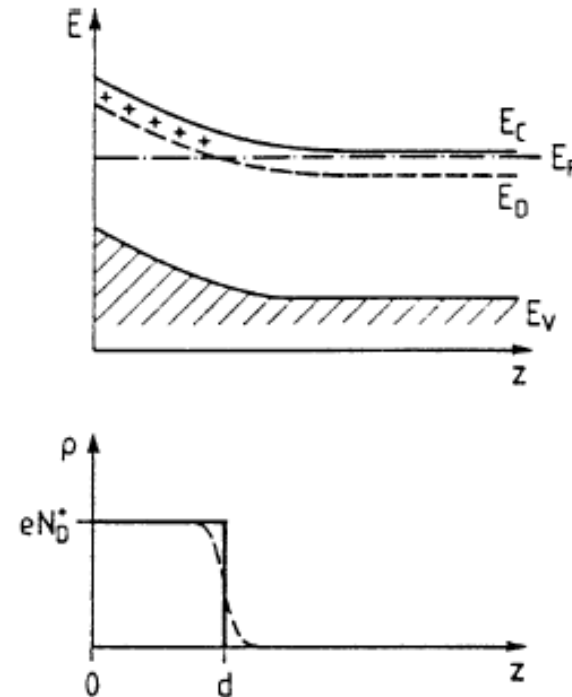
$$\mathcal{E}(z) = \frac{eN_D}{\epsilon\epsilon_0}(z - d), \quad 0 \leq z \leq d$$

- kolejne całkowanie - rozkład potencjału

$$\phi(z) = \phi_b - \frac{eN_D}{\epsilon\epsilon_0}(z - d)^2, \quad 0 \leq z \leq d$$

- i zakrzywienie pasm na powierzchni

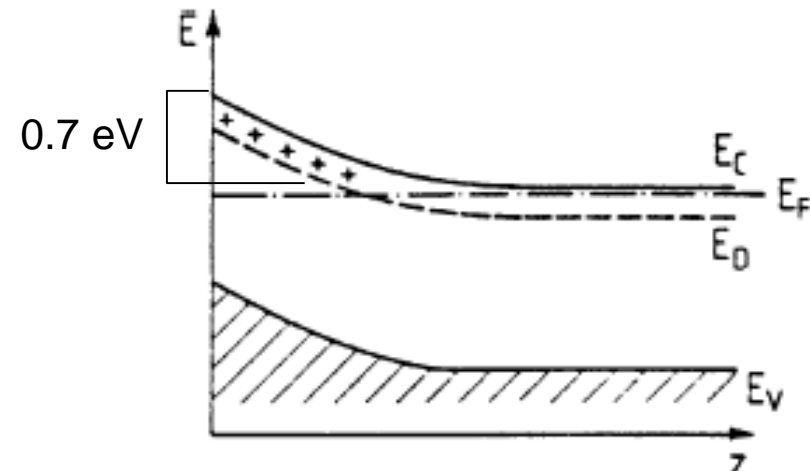
$$V_s = \phi_s - \phi_b = -\frac{eN_D d^2}{\epsilon\epsilon_0}$$



Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika

Przykład

- przygotowana poprzez łupanie w UHV powierzchnia GaAs(110) ma zwykle płaskie (nie zagięte) pasma przy powierzchni,
- jeśli jednak pojawią się np. defekty zmierzono, że zagięcie pasm dochodzi zwykle do 0.7 eV dla półprzewodnika typu n o koncentracji 10^{17} cm^{-3} (300 K),
- wynika to z obecności na powierzchni stanów akceptorowych odpowiedzialnych za powstawanie obszaru ładunku zubożonego,
- gęstość tych stanów jest jednak na tyle mała, że nie da się jej zmierzyć standardowymi metodami (HREELS, fotoemisja),
- wynika z tego, że ich gęstość N_{SS} jest mniejsza niż 10^{12} cm^{-2} ,
- zakładając taką właśnie gęstość stanów akceptorowych na powierzchni i szerokość obszaru ładunku zubożonego około 1000 \AA dostajemy zakrzywienie pasm właśnie rzędu 0.7 eV,
- dla materiału typu p zwykle otrzymuje się zakrzywienie pasm rzędu kilkuset meV



Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika

Słaba akumulacja, słabe zubożenie

- maksymalne zakrzywienie pasm $|eV_s|$ jest mniejsze niż kT ($|v_s| < 1$, $v_s = eV_s/kT$),
- kształt potencjału wynika z obecności mogących się poruszać elektronów i dziur (a nie zlokalizowanych zjonizowanych *impurities*),
- całkowita gęstość ładunku $\rho(z)$ (swobodne elektrony $n(z)$ i zjonizowane donory $N_D^+(z)$)

$$\rho = -e[n(z) - N_D^+(z)]$$

$$n = N_{\text{eff}}^c \exp[-(E_C - E_F)/kT] \quad N_D^+ = N_D - N_D \frac{1}{1 + \exp[(E_D - E_F)/kT]} \\ \simeq N_D \exp\left(\frac{E_D - E_F}{kT}\right) \text{ for } E_D - E_F \gg kT.$$

- ostatecznie

$$\rho(z) = -en_b(e^{v(z)} - e^{-v(z)})$$

- i dla słabego zakrzywienia ($|v| \ll 1$)

$$\rho(z) \simeq -2en_b v(z)$$

Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika

Słaba akumulacja, słabe zubożenie

- dostajemy równanie Poisson'a postaci $\frac{d^2 v}{dz^2} = \frac{v}{L_D^2}$

gdzie $L_D = \sqrt{\frac{kT\epsilon\epsilon_0}{2e^2n_b}}$ jest długością Debye'a

- rozwiązaniem jest zanikające zakrzywienie pasm

$$v(z) = \frac{eV(z)}{kT} = v_s e^{-z/L_D}$$

- uwzględniając warunki normalizacji dostajemy

$$-Q_{ss} = Q_{sc} \approx -2en_b v_s \int_0^{\infty} e^{-z/L_D} dz = -2en_b v_s L_D$$

Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika

Słaba akumulacja, słabe zubożenie

$$-Q_{ss} = Q_{sc} \approx -2en_b v_s \int_0^{\infty} e^{-z/L_D} dz = -2en_b v_s L_D$$

- gęstość ładunku stanów powierzchniowych Q_{ss} całkowicie determinuje znormalizowane zakrzywienie pasm na powierzchni v_s , gdy objętościowa gęstość elektronów (poziom domieszkowania) n_b jest znana.
- dla słabego zakrzywienia pasm (słaba akumulacja czy słabe zubożenie) zasięg ładunku przestrzennego jest określony poprzez długość Debye L_D (np. koncentrację elektronów objętościowych n_b)

$$v(z) = \frac{eV(z)}{kT} = v_s e^{-z/L_D}$$

Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika

Słaba akumulacja, słabe zubożenie – przykład obliczeniowy

- *n*-GaAs o koncentracji elektronów $n_b \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
- w temperaturze pokojowej ($kT = 25 \text{ meV}$) długość Debye wyliczamy na ok. 100 \AA .
- zakładając (maksymalne) zakrzywienie pasm na powierzchni eV_s (w 300K) dostajemy ok. -25 meV , co daje $v_s \sim -1$,
- $v_s \sim -1$ wymaga gęstości stanów powierzchniowych $Q_{ss} = 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (także ładunku przestrzennego Q_{sc})

Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika

Półprzewodniki silnie zdegenerowane

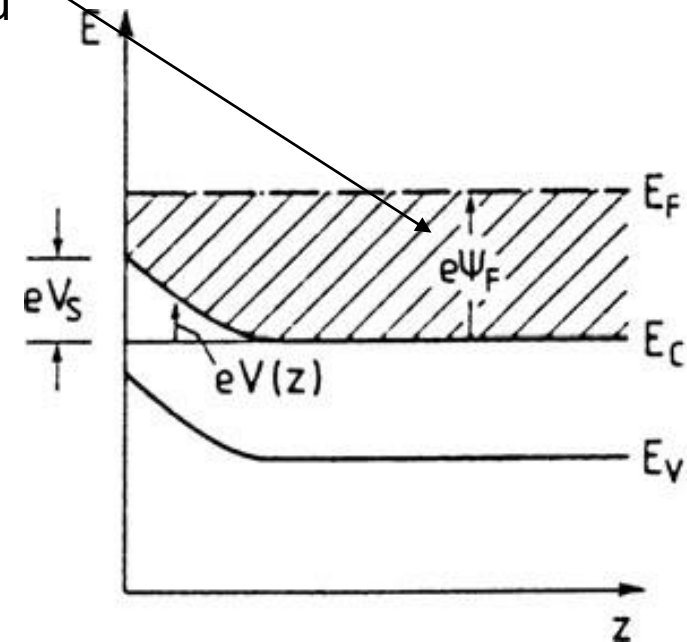
- np. poziom Fermiego leży głęboko w pasmie przewodnictwa – półprzewodniki z wąską przerwą (InSb, $E_g \sim 180$ meV), z bardzo niską gęstością stanów w CB
- silna degeneracja, gdy $|eV_s| \gg kT$ and $|e\psi_F| \gg kT$

może prowadzić do przybliżenia (jak dla elektronu w studni prostokątnej) $n_b = N_D \propto \psi_F^{3/2}$

- wyznaczona gęstość ładunku przestrzennego

$$Q_{sc} = \sqrt{2eN_D\epsilon\epsilon_0} \left[V_s - \frac{2}{5}\psi_F + \frac{2}{5}\psi_F \left(1 - \frac{V(z)}{\psi_F} \right)^{5/2} \right]^{1/2}$$

może być kontrolowana poprzez przyłożone napięcie zewnętrzne



Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika

Przypadek ogólny

- Ogólnie równanie Poisson'a w funkcji zredukowanego potencjału można zapisać jako

$$\frac{d^2 v}{dz^2} = -\frac{e^2}{kT \epsilon \epsilon_0} (n_b - p_b + p_b e^{-v} - n_b e^v)$$

- lub stosując efektywną długość Debaye'a $L = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 kT}{e^2 (n_b + p_b)}}$

$$\frac{d^2 v}{dz^2} = \frac{1}{L^2} \left(\frac{\sinh(u_b + v)}{\cosh(u_b)} - \tanh(u_b) \right)$$

- przekształcając dostajemy $\frac{dv}{dz} = \mp \frac{F(u_b, v)}{L}$

- gdzie (F – funkcja Kingstona)

$$F(u_b, v) = \sqrt{2} \left(\frac{\cosh(u_b + v)}{\cosh(u_b)} - v \tanh(u_b) - 1 \right)^{1/2}$$

- można numerycznie rozwiązać równanie $\frac{z}{L} = \int_{v_s}^v \frac{dv}{\mp F(u_b, v)}$

Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika

silne wnikanie w bulk

półprzewodnik samoistny

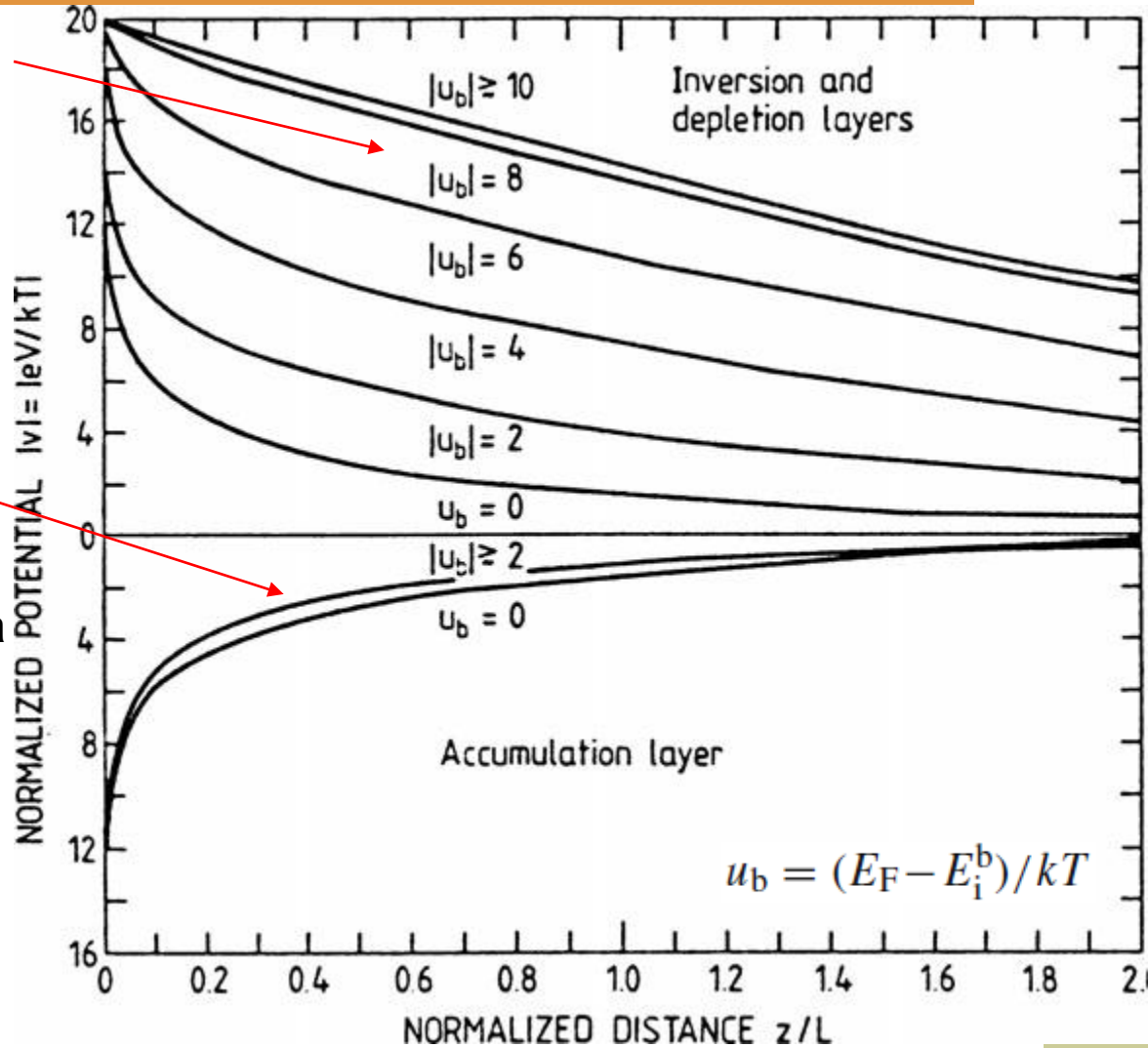
Kształt znormalizowanego zagięcia pasm przy powierzchni

$$|\psi| = |eV(z)/kT|$$

w funkcji znormalizowanej odległości od powierzchni z/L dla różnych wartości potencjału objętościowego $|u_b|$.

L efektywna długość Debaye'a.

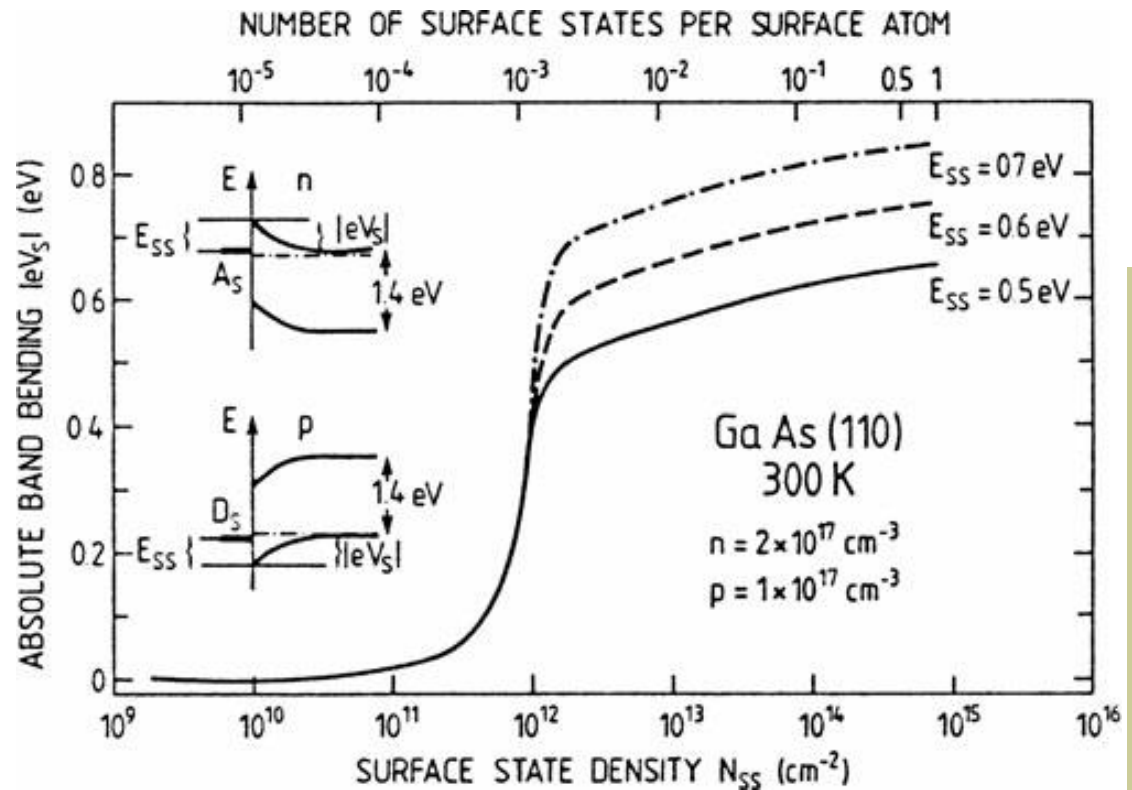
Potencjał na powierzchni $|\psi_s| = 20$.



Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika

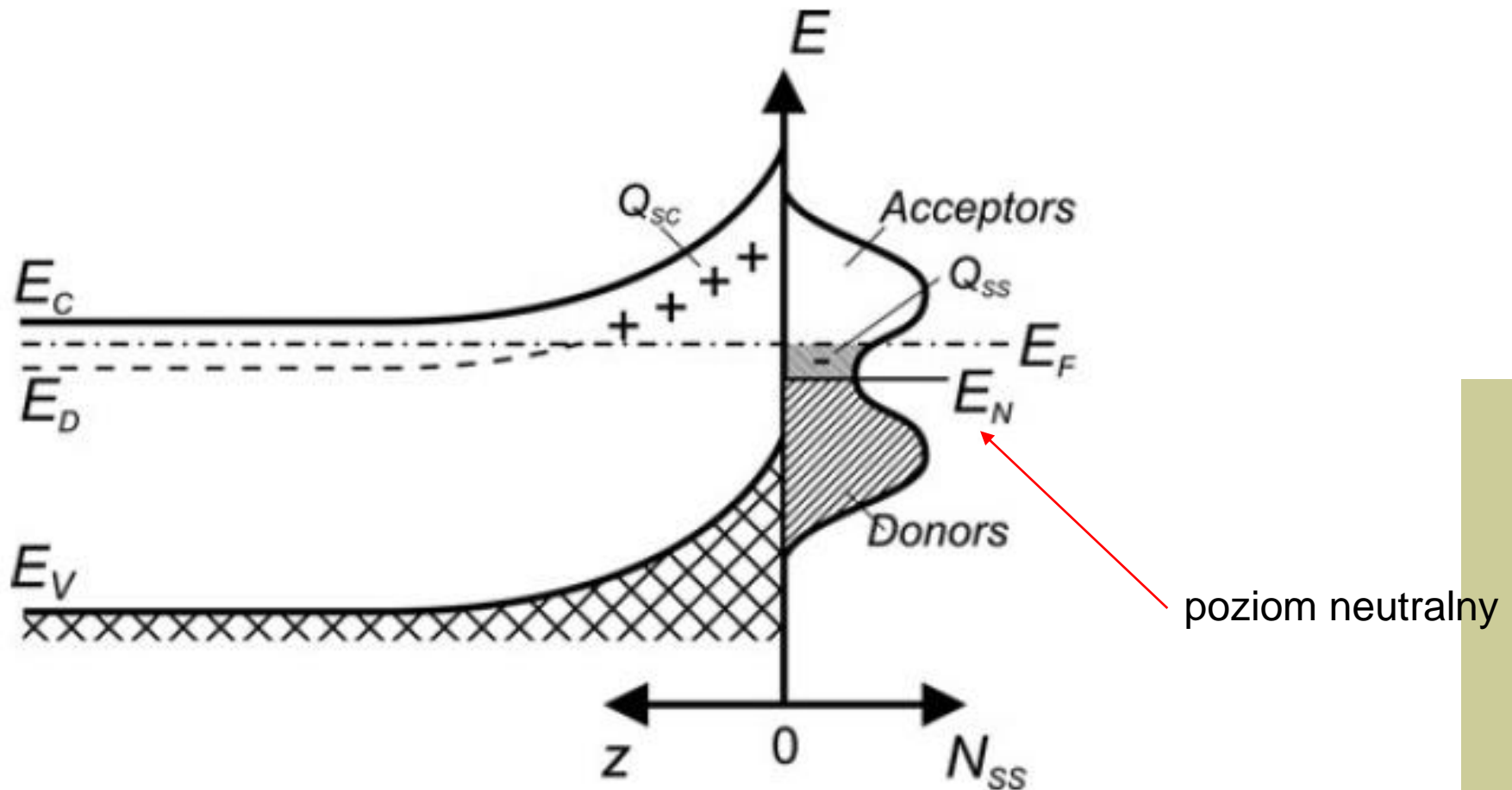
Pinning poziomu Fermiego

- zagięcie pasm „nasyca się” gdy poziom Fermiego przecina stan powierzchniowy,
- przy odpowiednio dużej gęstości poziom Fermiego „przykleja” się do stanów powierzchniowych,
- dalsze wygięcie pasm następuje bardzo powoli wraz ze wzrostem N_{SS} ,



Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika

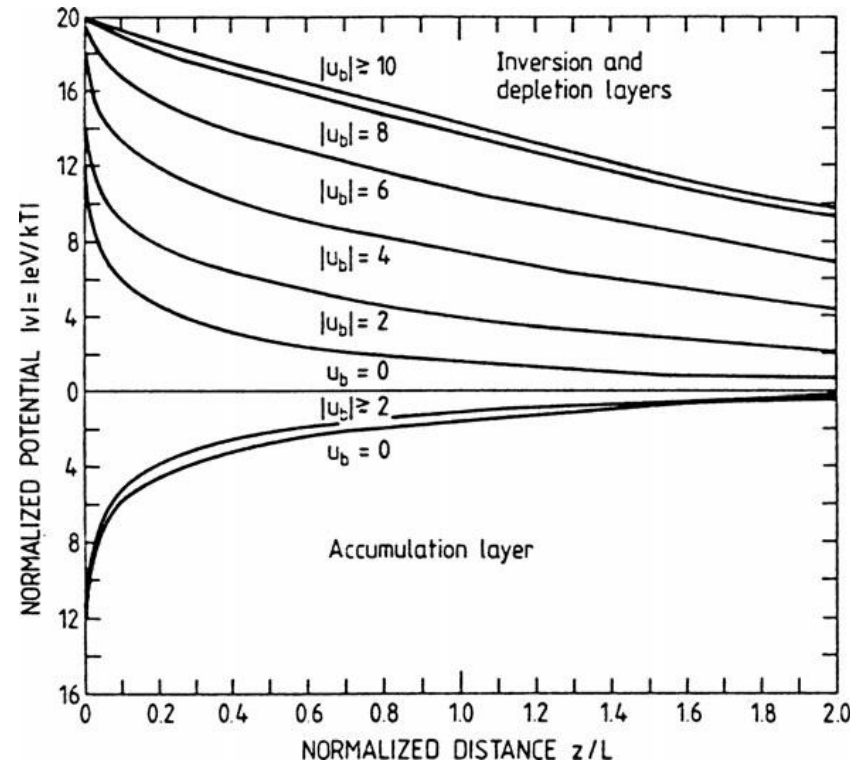
Pinning poziomu Fermiego



Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika

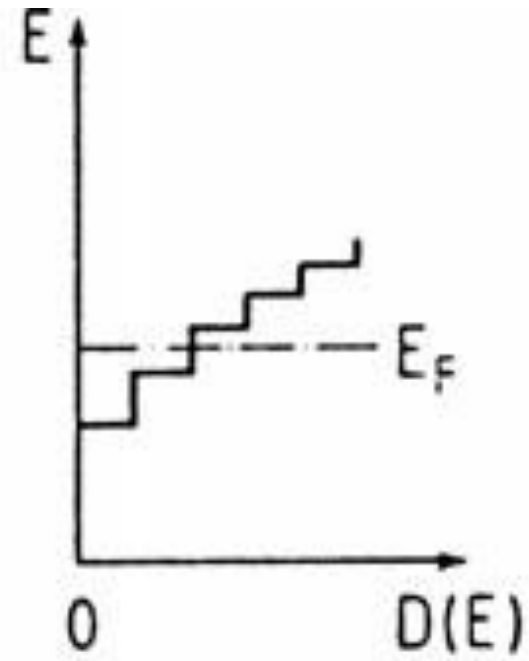
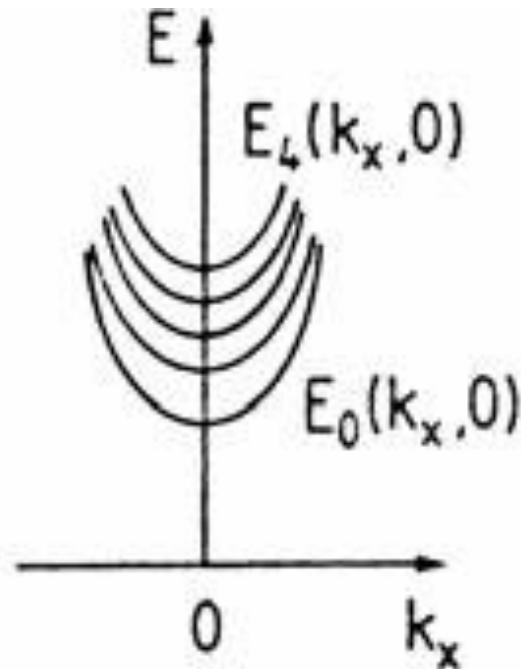
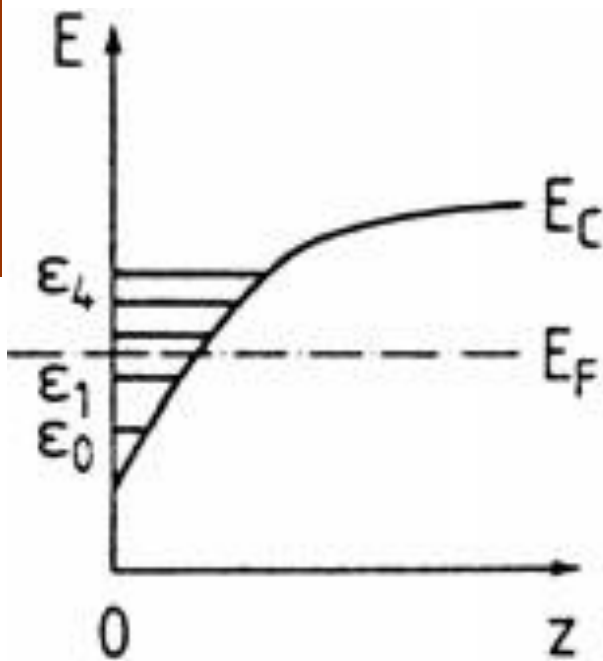
Stany skwantowane w warstwie akumulacyjnej i inwersyjnej

- szerokość warstwy akumulacyjnej (inwersyjnej) może być niewielka np. 10 Å), co prowadzi do silnego zagięcia pasm,
- w przypadku półprzewodnika typu n taka warstwa akumulacyjna zawiera zdegenerowany gaz „swobodnych” elektronów,
- elektrony te wykazują własności metaliczne,



Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika

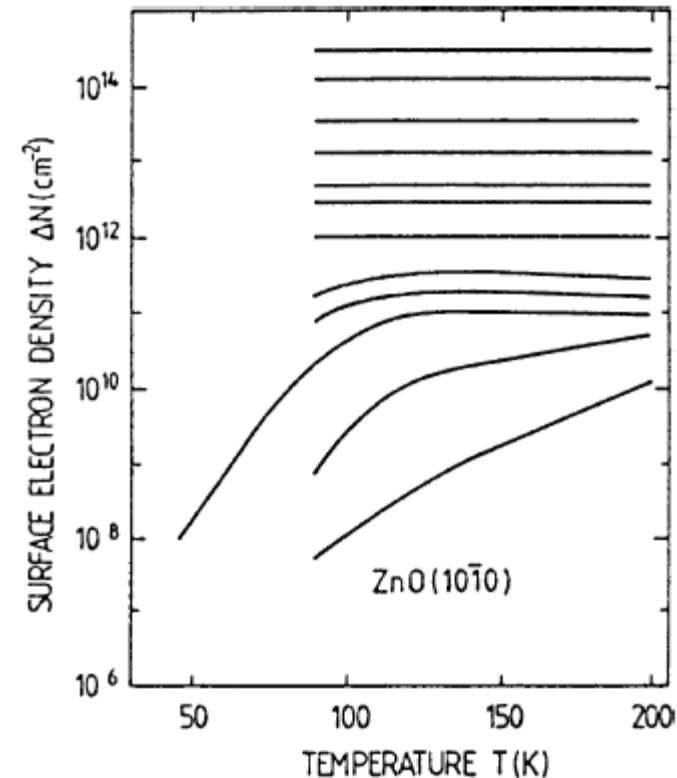
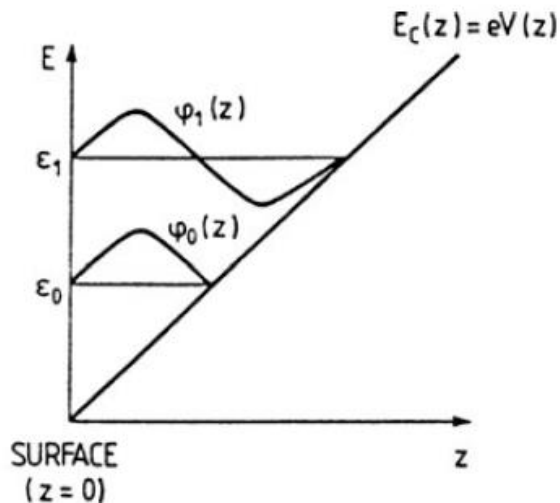
Stany skwantowane w warstwie akumulacyjnej i inwersyjnej



Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika

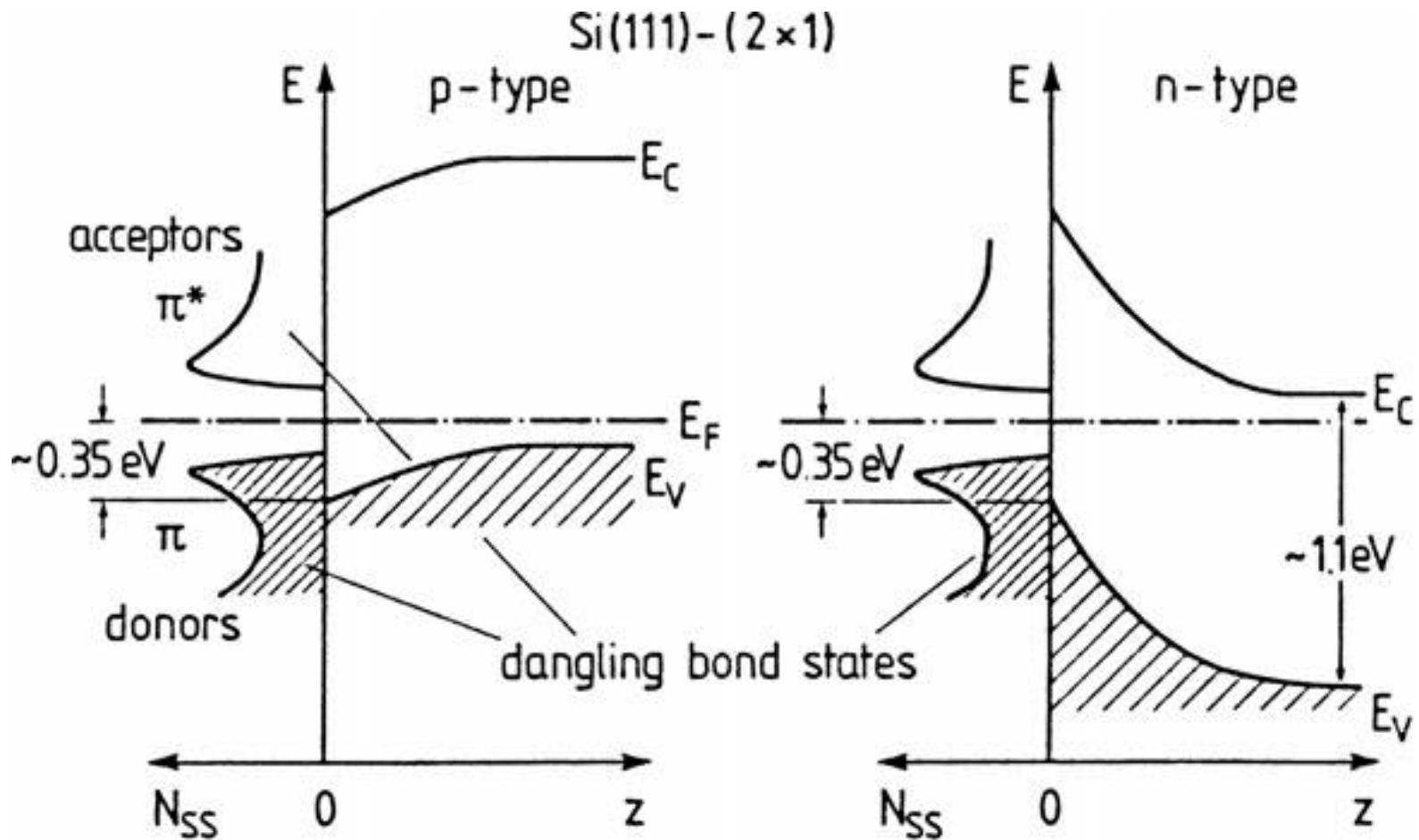
Stany skwantowane w warstwie akumulacyjnej i inwersyjnej

- stany te można badać korzystając z efektu Halla,
- ich gęstość jest niezależna od temperatury (jak w przypadku metali),
- przykład:
 - powierzchniowa gęstość swobodnych elektronów dla ZnO (1010),
 - warstwa akumulacyjna wytworzona poprzez adsorpcję atomowego wodoru,
 - krzywe odpowiadają wzrostowi całkowitej gęstości nośników (wzrostowi zakrzywienia pasm),



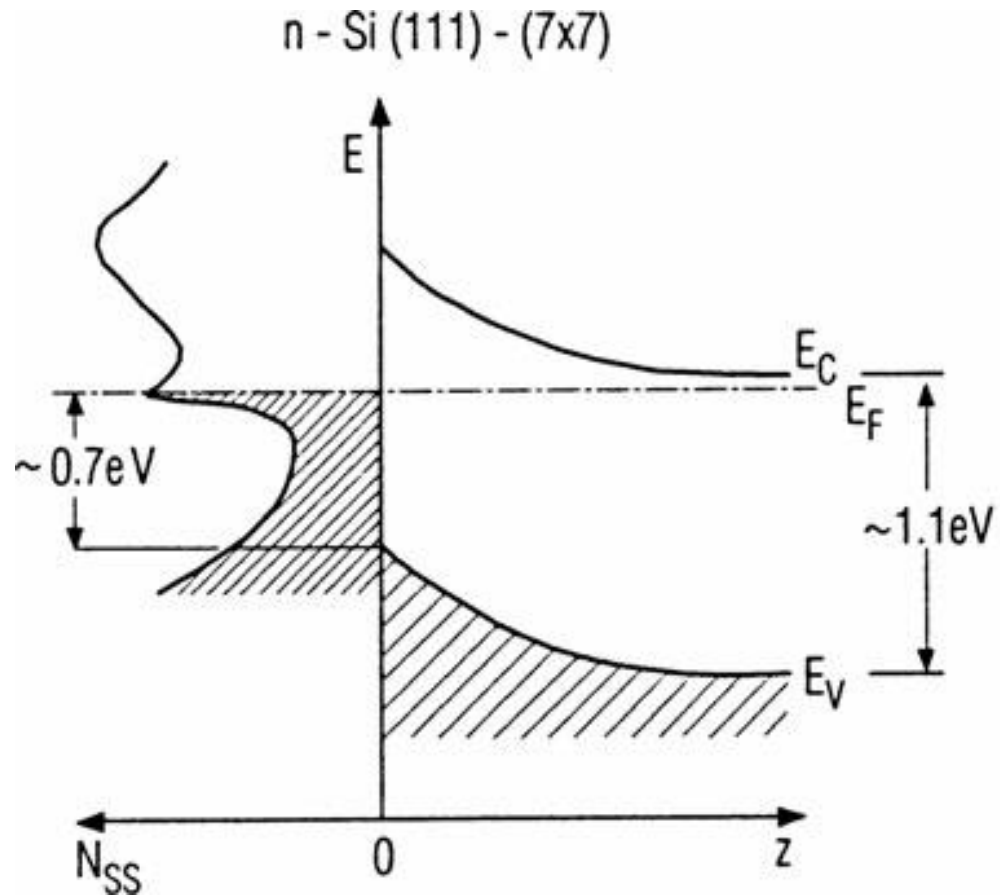
Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika

Przykłady



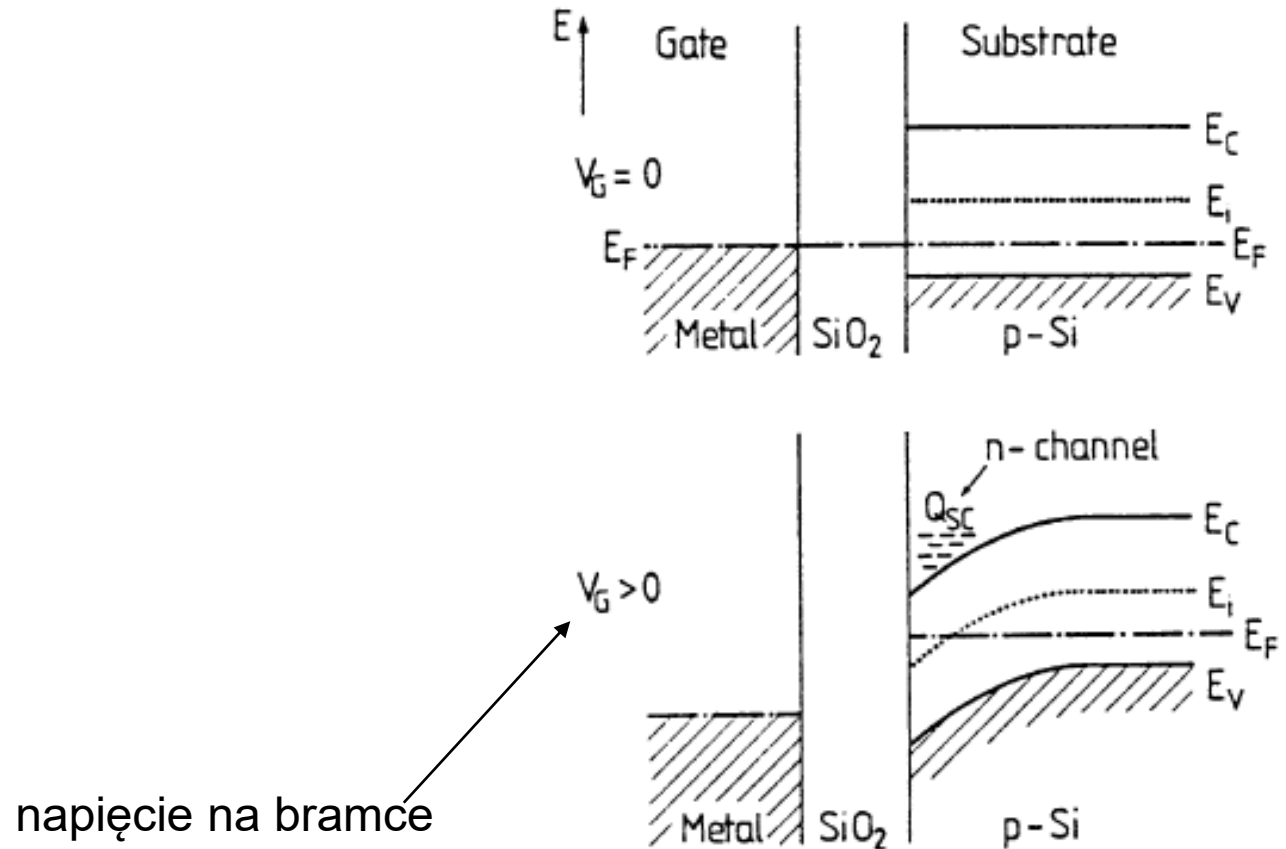
Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika

Przykłady



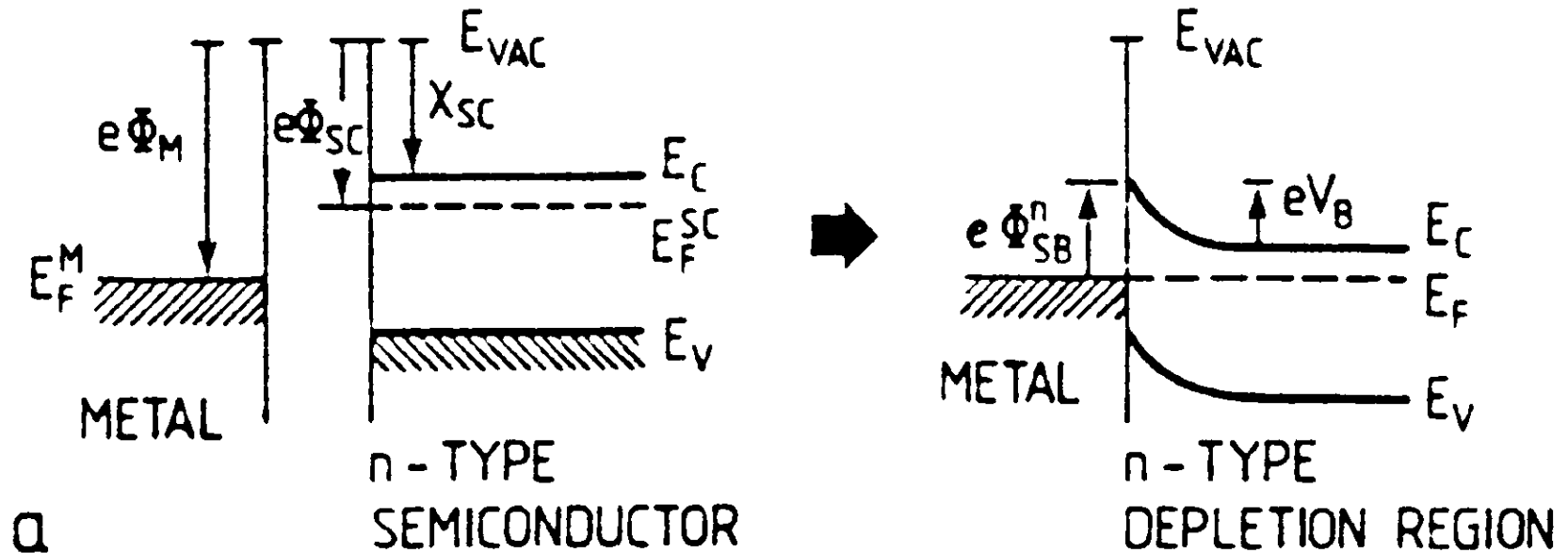
Ładunek przestrzenny na powierzchni półprzewodnika

- najważniejsze zastosowania przestrzennych warstw ładunku są w urządzeniach wykorzystujących efekt polowy, np. MOSFET (*Metal-Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor*),



Złącze metal-półprzewodnik

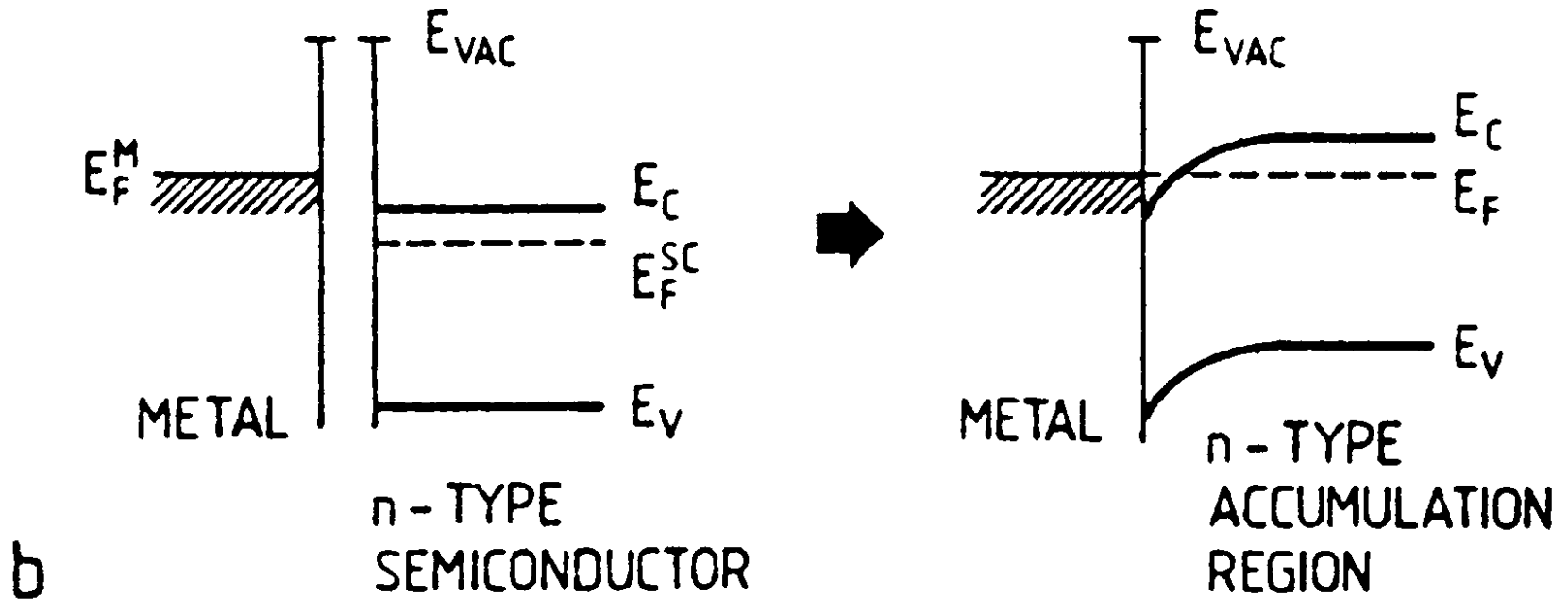
- duża praca wyjścia z metalu – półprzewodnik typu n



Q

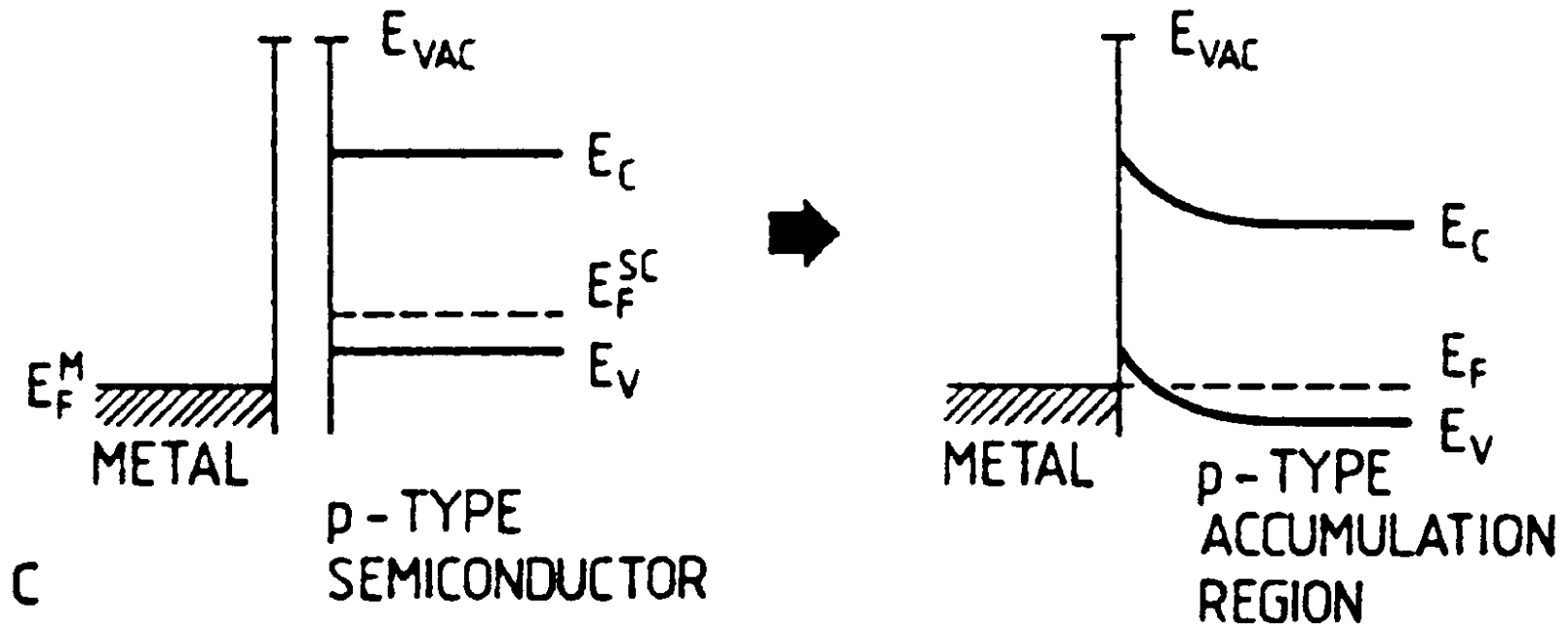
Złącze metal-półprzewodnik

- mała praca wyjścia z metalu – półprzewodnik typu n



Złącze metal-półprzewodnik

- duża praca wyjścia z metalu – półprzewodnik typu p



Złącze metal-półprzewodnik

- mała praca wyjścia z metalu – półprzewodnik typu p

