

## Влияние субмонослойной металлической пленки на величину изгиба зон полупроводниковой подложки

© С.Ю. Давыдов\*,†¶, А.В. Павлык†

\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

† Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ), 197376 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 6 декабря 2004 г. Принята к печати 17 декабря 2004 г.)

В рамках задачи об искривлении энергетических зон установлена связь их изгиба на поверхности полупроводника, вызванного адсорбцией субмонослойной металлической пленки, с изменением работы выхода системы. Проанализированы экспериментальные данные по адсорбции металлов на подложках GaAs и SiC *n*- и *p*-типа.

Задача о формировании барьера Шоттки на границе металл–полупроводник, несмотря на солидный возраст, до сих пор не имеет однозначного общепринятого решения [1,2]. На данный момент наиболее популярными являются единая модель дефекта [3] и модель индуцированных металлом состояний в запрещенной зоне полупроводника [4]. Модель дефекта объясняет, в частности, пиннинг уровня Ферми, и, как следствие, слабую зависимость высоты барьера Шоттки  $\Phi_b$  для различных металлических компонентов контакта с данным полупроводником (см., например, [5–8]). Модель наведенных состояний, наоборот, способна описать существенное изменение величины  $\Phi_b$  при переходе от одного металлического компонента контакта к другому (см., например, [9–13]). Выводы обеих моделей экспериментально подтверждаются.

Особый интерес представляет вопрос о начальных стадиях формирования барьера Шоттки. Если толщина металлической пленки меньше одного-двух монослоев, то ее еще невозможно характеризовать работой выхода объемного металла  $\phi_m$  и, следовательно, нельзя для определения высоты барьера  $\Phi_b$  пользоваться правилом Шоттки [2]:

$$\Phi_b^n = \phi_m - \chi, \quad \Phi_b^p = E_g - \Phi_b^n, \quad (1)$$

где верхние индексы у высоты барьера  $\Phi_b$  обозначают тип проводимости подложки,  $\phi_m$  — работа выхода металла,  $E_g$  — ширина запрещенной зоны,  $\chi$  — электронное сродство полупроводника. Приходится говорить не о барьере Шоттки, а о величине изгиба зон на поверхности полупроводника  $V_s$ .

Как показано в [14], значение плотности заряда  $Q_s$  на поверхности полупроводника, содержащего в объеме полностью ионизованную примесь, связано с  $V_s$  соотношением

$$Q_s = 2en_i L_D R^\pm, \quad (2)$$

$$(R^\pm)^2 = \gamma(e^{\pm\psi} - 1) + \gamma^{-1}(e^{\mp\psi} - 1) \pm \psi(\gamma^{-1} - \gamma).$$

Здесь  $\psi = V_s/k_B T$ , где поверхностный потенциал  $V_s > 0$ ;  $\gamma = n/n_i = n_i/p$  ( $n_i$ ,  $n$  и  $p$  — концентрации собственных

носителей, электронов и дырок соответственно);  $e$  — величина заряда электрона;  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура; знаки  $(\pm)$  в (2) соответствуют изгибам зон вниз (при адсорбции на *n*-подложке) и вверх (при адсорбции на *p*-подложке) по направлению в глубь подложки;  $L_D$  — дебаевская длина экранирования для собственного полупроводника:

$$L_D = (\epsilon_0 k_B T / 8\pi e^2 n_i)^{1/2}, \quad (3)$$

где  $\epsilon_0$  — статическая диэлектрическая проницаемость.

В рассматриваемой нами задаче об адсорбции плотность поверхностного заряда  $Q_s$  формируется адатомами. Действительно,

$$Q_s = e\Theta|Z|N_{ML}, \quad (4)$$

где  $\Theta = N/N_{ML}$  ( $N$  — концентрация адатомов,  $N_{ML}$  — концентрация адатомов в монослое);  $Z$  — заряд адатома. Учтем, что изменение работы выхода  $\Delta\phi$ , вызванное адсорбцией, определяется соотношением (см., например, [15])

$$\Delta\phi(\Theta) = -\Phi\Theta Z, \quad \Phi = 4\pi e^2 N_{ML} \lambda. \quad (5)$$

Здесь  $2\lambda$  — толщина двойного электрического слоя, образованного заряженными адатомами и их изображениями в подложке. Тогда плотность поверхностного заряда  $Q_s$  может быть представлена в виде

$$Q_s = |\Delta\phi| / 4\pi e \lambda. \quad (6)$$

Соотношения (2)–(6) устанавливают связь искривления зон в полупроводнике с изменением работы выхода адсорбционной системы. К сожалению, нам известны только две публикации, в которых одновременно измерялась работа выхода и изгиб зон в функции от степени покрытия: [16], где изучалась адсорбция щелочных металлов на *n*- и *p*-GaAs и [17], где исследовалась система Cs/TiO<sub>2</sub>. В работе [18] измерения  $\Delta\phi(\Theta)$  не проводились, но рассматривался изгиб зон при адсорбции щелочных металлов (Na, K, Rb и Cs) на *n*- и *p*-GaAs(110) при  $T = 85$  К, когда на контакте никаких

¶ E-mail: sergei.davydov@mail.ioffe.ru

химических реакций не происходит. Было, в частности, показано, что с ростом  $\Theta$  величины изгибов зон  $V_s^{n,p}$ , заметно отличавшиеся для  $n$ - и  $p$ -подложек при  $\Theta \ll 1$ , стремятся к одному и тому же значению. На обсуждении результатов этой работы мы и остановимся.

Рассмотрим электронный и дырочный полупроводники, полагая, что  $\gamma_n = n/n_i \gg 1$  и  $\gamma_p = n_i/p \ll 1$ ,  $\Psi_{n,p} = V_s^{n,p}/k_B T \gg 1$ , причем  $\gamma_p^2 \exp \Psi_s^p \gg \Psi_s^p$ . Получим из (2) и (6),

$$V_s^{n,p}(\Theta) = 2k_B T \ln \left[ \gamma_{n,p}^{\pm 1/2} \frac{|\Delta\phi^{n,p}|}{\Phi} \frac{N_{ML}}{2n_i L_D} \right], \quad (7)$$

где знаки ( $\pm$ ) относятся к  $n$ - и  $p$ -типу соответственно. Если же  $\gamma_p^2 \exp \Psi_s^p \ll \Psi_s^p$ , то

$$V_s^p = 2k_B T \ln \left[ \gamma_p^{1/2} \frac{|\Delta\phi^p|}{\Phi} \frac{N_{ML}}{2n_i L_D} \right]. \quad (8)$$

Сделаем некоторые оценки. Величина  $N_{ML} \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . При  $T = 85 \text{ К}$  ( $E_g = 1.48 \text{ эВ}$  [18],  $m_{dn}/m = 0.068$ ,  $m_{dp}/m = 0.5$  [14]) произведение  $n_i L_D \approx 3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^{-2}$ , при  $T = 300 \text{ К}$  ( $E_g = 1.43 \text{ эВ}$ )  $n_i L_D \approx 4 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ , отношение  $|\Delta\phi_{ML}|/\Phi \approx 0.15-0.18$  [19]. Следовательно, выражение под логарифмами в (7) и (8) всегда много больше единицы для любых разумных значений  $\gamma_n$  и  $\gamma_p$  (мы, разумеется, исключаем случай  $\Delta\phi^{n,p} = 0$ , соответствующий  $V_s^{n,p} = 0$ ). По данным [18],  $V_s^n > V_s^p$  во всей области покрытий, что сразу же следует из сравнения выражений (7) и (8) для  $n$ - и  $p$ -подложек соответственно. Так как концентрация доноров (Si)  $N_d = 2.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , а концентрация акцепторов (Zn)  $N_a = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , неравенство  $V_s^n > V_s^p$  выполняется и для случая (7). Отметим, что в соответствии с выражениями (2) и (6) мы полагаем  $V_s^{n,p} = 0$  при  $\Theta = 0$  и  $V_s^{n,p} = (V_s^{n,p})_{\max}$  при  $\Theta = 1$ . В работе [18], наоборот, за максимальный изгиб зон принимается значение  $\hat{V}_s^{n,p}$  при  $\Theta = 0$ . Легко убедиться, что  $\hat{V}_s^{n,p}(\Theta) = (V_s^{n,p})_{\max} - V_s^{n,p}(\Theta)$ .

С ростом  $\Theta$  значения поверхностных потенциалов  $V_s^n$  и  $V_s^p$  возрастают, так как  $|\Delta\phi^{n,p}|$  увеличивается. При  $\Theta \rightarrow 1$  работа выхода адсорбционной системы  $\phi = \phi_s + \Delta\phi$ , где  $\phi_s$  — работа выхода полупроводниковой подложки, стремится к работе выхода объемного металла  $\phi_m$  и в процессе формирования второго монослоя достигает этого значения. При этом значения  $V_s^n$  и  $V_s^p$  также должны сближаться и почти совпасть, если  $\gamma_n \approx \gamma_p^{-1}$ . Именно это и наблюдалось в работе [18] при увеличении степени покрытия (см. рис. 4 в [18]), причем при двух-трех монослоях получали  $V_s^n \approx V_s^p$ ,  $V_s^n + V_s^p = E_g$ .

К аналогичным выводам можно прийти, анализируя скрупулезные экспериментальные исследования контакта различных металлов с  $p$ -,  $n$ -6H-SiC [12,20], которые показали, что для тщательно приготовленных контактов с хорошей точностью выполняется соотношение Шоттки  $\Phi_b^n + \Phi_b^p = E_g$ . Так как  $\Phi_b^n = V_s^n + \phi_s^n - E_C$  и  $\Phi_b^p = V_s^p - \phi_s^p + E_V$ , то  $\phi_s^p - \phi_s^n = V_s^p + V_s^n$ . В предположении, что  $\phi_s^p \approx E_V$  и  $\phi_s^n \approx E_C$ , получим  $V_s^p + V_s^n \approx E_g$ .

Таким образом, в рамках модели наведенных адатомами состояний удалось связать изгиб зон с изменением работы выхода и высотой формирующегося барьера Шоттки.

## Список литературы

- [1] W. Mönch. Rep. Progr. Phys. **53**, 3, 221 (1990).
- [2] Ф. Бехштедт, Р. Эндерлейн. *Поверхности и границы раздела полупроводников* (М., Мир, 1990).
- [3] W.E. Spicer, W. Chye, P.R. Skeath, C.Y. Su, I. Lindau. J. Vac. Sci. Technol., **16** (5), 1422 (1979).
- [4] V. Heine. Phys. Rev., **138**, 6A, A1689 (1965).
- [5] R. Ludeke, G. Jezequel, A. Taleb-Ibrahimi. Phys. Rev. Lett., **61**, 5, 601 (1988).
- [6] R. Ludeke. Phys. Rev. B, **40** (3), 1947 (1989).
- [7] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник, Ю.М. Таиров. ФТП, **35** (12), 1437 (2001).
- [8] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник, Ю.М. Таиров. ФТП, **36** (6), 690 (2002).
- [9] С.Ю. Давыдов, С.К. Тихонов. ФТТ, **37** (9), 2749 (1995).
- [10] V. van Elsbergen, T.U. Kampen, W. Mönch. J. Appl. Phys., **79** (1), 316 (1996).
- [11] W. Mönch. Appl. Surf. Sci., **92** (1–3), 367 (1996).
- [12] J.R. Waldrop. J. Appl. Phys., **75** (9), 4548 (1994).
- [13] М.М. Аникин, А.Н. Андреев, А.А. Лебедев, С.Н. Пятко, М.Г. Растегаева, Н.С. Савкина, А.М. Стрельчук, Ф.М. Снегов, А.Л. Сыркин, В.Е. Челноков. ФТП, **25** (2), 328 (1991).
- [14] В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, И.В. Карпенко, О.Г. Миронов. *Сборник задач по физике полупроводников* (М., Наука, 1968).
- [15] С.Ю. Давыдов. ФТТ, **46** (6), 1108 (2004).
- [16] J.E. Ortega, R. Miranda. Appl. Surf. Sci., **56–58** (1–2), 211 (1992).
- [17] A.W. Grant, C.T. Campbell. Phys. Rev. B, **55** (3), 1844 (1992).
- [18] M. Preitsch, M. Domke, C. Laubschat, T. Mandel, C. Xue, G. Kaindl. Z. Phys. B, **74** (1), 21 (1989).
- [19] С.Ю. Давыдов, А.В. Павлык. ЖТФ, **74** (4), 98 (2004).
- [20] J.R. Waldrop, R.W. Grant. J. Appl. Phys., **72** (10), 4757 (1992).

Редактор Л.В. Беляков

## Effect of a metal submonolayer film on the band-bending in a semiconductor substrate

S.Yu. Davydov\*<sup>†</sup>, A.V. Pavlyk<sup>†</sup>

\* Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>†</sup> St. Petersburg State Electrotechnical University (LETI),  
197376 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Within the scope of the band-bending problem, a correspondence between the band bending on the semiconductor surface induced by the metal submonolayer, and the work function change is established. Experimental data for the metal adsorption on GaAs and SiC  $n$ - and  $p$ -substrate are analyzed.