

УДК 537.311.322

© 1991

КОВАЛЕНТНО-ИОННЫЙ ПЕРЕХОД И АКТИВНОСТЬ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА МЕТАЛЛ—ПОЛУПРОВОДНИК

В. А. Киселев

Ковалентно-ионный переход, химическая активность границ раздела металл—полупроводник и другие вопросы, связанные с проблемой формирования барьера Шоттки, обсуждаются с единой точки зрения. Пассивные границы определяются как такие, на которых не образуются валентные связи между адатомами и подложкой. Для них благодаря установлению равновесия по свободным носителям реализуется беспиннингговое (по Шоттки) формирование барьера. В случае активных границ раздела возникают валентные связи, что приводит к выравниванию энергий валентных электронов постороннего вещества и полупроводника (химический сдвиг). Обмен носителями заряда между адсорбатом и подложкой в этом случае приводит также к изгибу зон, но в конечном итоге — к пиннингу уровня Ферми на поверхности, причем двухзонный пиннинг оказывается более предпочтительным, чем однозонный.

1. Проблема формирования электрического барьера (барьера Шоттки — БШ) на границе металл—полупроводник [¹⁻⁶] ставит ряд принципиальных вопросов: о механизме формирования поверхностного заряда, о механизме пиннинга уровня Ферми (УФ) на поверхности, о роли дипольного слоя, о конверсии продукта поверхностной реакции из зарядовой в незарядовую форму, о природе закрепляющих поверхностных уровней и др. Все эти проблемы должны быть решены в комплексе. Точка зрения автора по перечисленным вопросам была высказана в работах [^{5, 6}], где была сформулирована двухзонная модель пиннинга УФ. Несколько дополнений к этой модели, расширяющих область ее применимости, будет дано ниже.

Настоящая работа посвящена обсуждению еще одной фундаментальной проблемы, связанной с формированием БШ, — проблемы ковалентно-ионного перехода (КИП) [⁷] и ее более широкого толкования. Будет показано, что подход, развиваемый автором [^{5, 6}], дает возможность продвинуться в понимании и этого вопроса.

КИП заключается в том, что для границ металлов с ковалентными полупроводниками (Ge, Si, InSb, InP, GaAs и др.) БШ определяется пиннингом УФ электронными состояниями на контакте и не зависит от работы выхода металла, а для границ с более ионными материалами (ZnS, ZnO, SnO₂, SiO₂ и др.) УФ оказывается более незакрепленным и высота барьера определяется разностью работ выхода металла и полупроводника. Поведение с пиннингом соответствует на феноменологическом уровне модели Бардина, без пиннинга — модели Шоттки [¹⁻⁴]. Промежуточные случаи по ионности (GaP, CdSe, CdS и др.) дают резкую зависимость «силы» пиннинга (так называемый «S-фактор») от ионности соединения, измеряемой как разность электроотрицательностей компонент. Различные аспекты этой проблемы освещены в обзорах [¹⁻⁴]. В частности, отмечаются корреляции S-фактора с объемными свойствами материалов (помимо ионности): шириной запрещенной зоны, диэлектрической восприимчивостью, теплотой образования и др. Однако ясно, что связующим звеном между объемными параметрами и КИП должны быть характеристики поверхности:

релаксация, реконструкция, наличие оборванных связей и т. д. Установлению корреляции между ними и КИП и посвящена настоящая работа.

2. Исследования последних нескольких лет существенно изменили представления о КИП. Формирование барьера без пиннинга УФ с линейной зависимостью высоты барьера от работы выхода металла наблюдалось на целом ряде поверхностей типично ковалентных полупроводников A_3B_5 и их твердых растворов: $InAs$ (100), $In_xGa_{1-x}As$ (100), $GaAs$ (100), $InAs$ (110), GaP (110) [4], InP (110) [8]. Эти исследования привели к важному выводу о существовании и разном поведении активных и пассивных поверхностей по отношению к химическим процессам на границе раздела (точнее следует говорить об активности пары металл/поверхность полупроводника). Пассивные пары металл/поверхность характеризуются беспиннинговым формированием БШ [1].

Последнее утверждение в этой общей формулировке как нельзя лучше соответствует представлениям, развитым автором в [5, 6]. Однако его микроскопический смысл, который подразумевается в работе [4] и в данной статье, существенно различен, а именно авторы [4] связывают высокую реакционную способность пары (например, Sm и Yb на $GaAs$ (100)) с генерацией акцепторного поверхностного состояния высокой плотности ($\sim 10^{14}$ см $^{-2}$ с энергией, превышающей край валентной зоны на 0.8 эВ). В настоящей работе она связывается со способностью формирования валентных связей между компонентами пары (что сопровождается появлением диполей на связях, химическим сдвигом спектра адсорбата, изменением работы выхода полупроводника и другими эффектами [6]). В такой формулировке становится очевидным единство старых наблюдений беспиннингового поведения [7] и новых результатов, полученных на ковалентных соединениях: как для поверхностей ионных кристаллов, так и для пассивных поверхностей ковалентных кристаллов валентная связь с металлом затруднена или не возникает совсем.

3. Чистые поверхности полупроводников A_3B_5 характеризуются релаксацией и реконструкцией [9], которые приводят к пассивации оборванных связей. За счет регибридизации, спаривания орбиталей и других способов понижения поверхностной энергии оборванные связи насыщаются и, если отсутствуют причины, приводящие к дереконструкции (см. п. 5), теряют возможность участия в формировании валентных связей с адсорбируемым веществом.

Рассмотрим этот вопрос более подробно на примере поверхностей (110). Они характеризуются релаксацией со сдвигом аниона в направлении из кристалла, а катиона — внутрь кристалла, так что атомы поверхностного слоя теряют тетраэдрическую sp^3 -гибридизацию: орбитали аниона становятся близкими к негибридизованным (s , p_x , p_y , p_z), а орбитали катиона характеризуются плоской sp^2 -гибридизацией, и одна орбиталь близка к негибридизованной p -функции [10]. s -орбиталь аниона представляет собой дважды заполненную оборванную связь со средней энергией, лежащей внутри валентной зоны. Двукратное заполнение этой орбитали делает ее пассивной. p -орбиталь катиона пуста. Она в принципе могла бы участвовать в образовании химической связи с посторонними атомами. Однако значение ее средней энергии лежит высоко в зоне проводимости, и такая связь оказывается не самой энергетически выгодной [10] (см. п. 5).

Согласно модельным представлениям [9], чистые поверхности (100) полупроводников A_3B_5 могут характеризоваться наличием рядов поверхностных вакансий, релаксацией и димеризацией атомов поверхностного слоя. Как и в предыдущем примере, это ведет к пассивации поверхности.

4. Поверхностные слои ионного кристалла, так же как и слои объема, образованы ионами с насыщенными оболочками. Они пассивны уже в нерелаксированном состоянии. Релаксация таких поверхностей мала [11]: соответствующие сдвиги составляют 10^{-2} — 10^{-1} постоянной решетки. Она определяется в основном несбалансированным кулоновским взаимодействием. Поэтому даже если возникают причины дерелаксации поверхности, то это не ведет к образованию активных оборванных связей.

5. Для того чтобы между наносимым веществом и подложкой образовалась химическая связь, необходимо, чтобы оборванные связи приобрели активность. Этого действительно следует ожидать для простых реконструкций на стехиометрических поверхностях ковалентных кристаллов, хорошо рассчитываемых в настоящее время [9], поскольку энергия образования связи порядка нескольких электрон-вольт [12], а, например, энергия релаксации поверхности (110) GaAs $\cong 0.3 \div 0.5$ эВ [13], энергия релаксации и димеризации на ячейку 1×1 поверхности Ga — (100) GaAs составляет величину ≤ 1 эВ [14]. Поэтому так реконструированные поверхности должны дереконструироваться, приобретать активность (и в конечном счете иметь пиннингговое поведение по отношению УФ на поверхности; см. п. 9).

Хорошее подтверждение сказанному дает расчет атомной и электронной структуры поверхностей (110) полупроводников A_3B_5 с монослойным покрытием сурьмы [10, 15]. Поверхность (110) под слоем сурьмы не только дерелаксирует, но и приобретает некоторую малую обратную релаксацию. Это приводит к восстановлению sp^3 -гибридизации, активизации оборванных связей как аниона, так и катиона и возникновению химических связей с адсорбатом [15]. Интересно, что в конце концов сурьма замыкает все оборванные связи, включая собственные, и такая поверхность становится химически пассивной, например, по отношению к окислению [10].

Из энергетических соображений, приведенных выше, ясно, что чистая поверхность (100) ковалентных полупроводников также должна активизироваться при адсорбции посторонних атомов.

Это не так для ионных кристаллов. Очевидно, для активизации поверхности в этом случае необходимо перенести электрон с отрицательно заряженного иона на положительно заряженный ион, т. е. необходима энергия порядка ширины запрещенной зоны. Это составляет несколько электрон-вольт и обычно превышает энергию, выделяемую при образовании валентной связи.

6. Из сказанного следует, что адсорбция постороннего вещества на чистые поверхности ковалентных и ионных кристаллов происходит существенно различным образом, а именно в первом случае следует ожидать активизацию оборванных связей, а во втором — нет. Это дает основу для объяснения первых результатов по КИП [7] (сам механизм формирования барьера обсуждается в п. 8, 9). Однако новейшие результаты [4] (п. 2) не укладываются в рамки этих представлений. Например, несмотря на различие простых реконструкций поверхностей (110) и (100) [13, 14], это различие вряд ли может объяснить существенно разное поведение этих поверхностей кристалла GaAs в отношении пиннинга УФ [4].

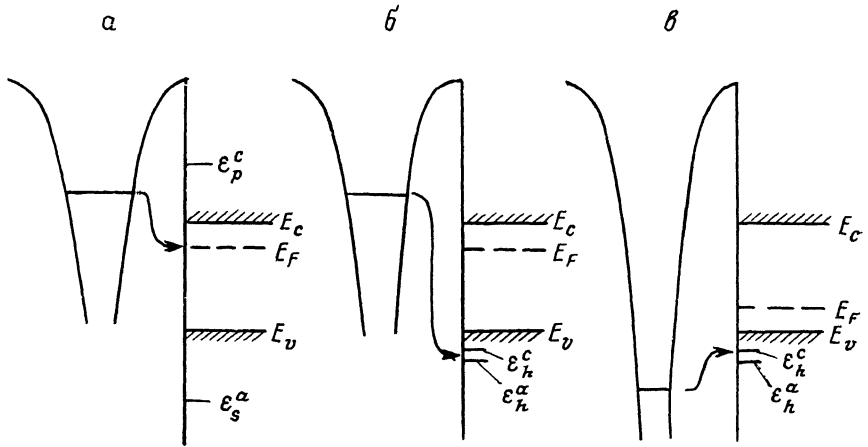
Различие в поведении следует искать в реконструкциях, связанных с различной стехиометрией поверхностей (110) и (100), получаемых разными методами. Поверхность (110) обычно получают скалыванием в условиях высокого вакуума. Обычно она считается стехиометрической (хотя и возможно наблюдение пятен сегрегированного мышьяка на поверхности [3]). Поверхность (100) GaAs выращивается методом молекулярной пучковой эпитаксии и в зависимости от стехиометрии характеризуется целым набором реконструкций [2, 16]. Тот или иной тип реконструкции можно контролировать прогревом в вакууме или атмосфере мышьяка при $500 - 600^\circ \text{C}$. Есть основания считать, что в этих реконструкциях участвует не только поверхностный слой атомов, но и более глубокие слои, поскольку, например, адсорбция As или Ga при комнатной температуре дает лишь простую структуру 1×1 . Кроме того, адсорбированный мышьяк может быть десорбирован при 300°C [16]. Другими словами, эпитаксиальный рост поверхности (100) GaAs может приводить к стабильным реконструкциям. Дереконструкция в данном случае означала бы стехиометризацию. Поэтому возникает устойчивая пассивация поверхности, которая не разрушается при адсорбции постороннего вещества. При этом должна происходить чисто зарядовая хемисорбция [17].

7. В пользу такой трактовки говорит зависимость степени стабилиза-

ции УФ от присутствия специального покрытия мышьяка на поверхности (100) GaAs [4], возможность снятия пиннинга УФ при пассивации поверхности в растворе Na_2S [18] или с помощью фотоэлектрохимического травления [19]. Пример пассивирования монослоем сурьмы был приведен выше.

Проблема пассивации поверхности имеет принципиальное значение для концепции, развиваемой автором. Она требует отдельного обсуждения, а здесь будут сформулированы лишь основные утверждения.

Создание пассивирующего слоя сопровождается полным насыщением оборванных связей. Этим отличается действие пассиватора от действия непассиватора, который создает конечную плотность поверхностных состояний, способных участвовать в перезаряджении поверхности (п. 11).



Типы энергетического выравнивания между адатомом и полупроводником.

a — выравнивание по E_F в случае пассивной пары адсорбат—кристалл, приводящее к беспиннинговому поведению УФ; *b* — выравнивание по средним энергиям активизированных оборванных связей ϵ_h^c и ϵ_h^α для электроположительного адатома, приводящее к пиннинговому поведению; *c* — то же для электроотрицательного адатома.

Устойчивость пассивирующего слоя по отношению к разрыву связей кислородом или другим веществом делает возможной только зарядовую хемисорбцию этого вещества (заметим, что адсорбции может и не быть вообще). Валентные связи между адсорбируемым веществом и пассивированной поверхностью не устанавливаются. В этом смысле пассивированная поверхность становится подобной поверхности ионного кристалла. Поэтому, как будет обсуждаться ниже, следует ожидать беспиннинговое поведение УФ на поверхности. Это и наблюдается на опыте.

На эксперименте обычно наблюдается также существенный рост интенсивности фотолуминесценции при пассивации, что связывается с уменьшением центров поверхностной рекомбинации. Это может быть объяснено как результат насыщения оборванных связей при пассивации.

8. Характер формирования БШ в случаях пассивной и активной пары адсорбат/кристалл существенно различный. Для пассивной пары устанавливается равновесие только со свободными носителями заряда в полупроводнике, которое при малых покрытиях определяется потенциалом ионизации и электронным сродством адатома и работой выхода подложки. Установление равновесия сопровождается стремлением к энергетическому выравниванию уровня адатома и УФ подложки. Такой тип выравнивания изображен стрелкой на рисунке, *a*. Он является основой рассмотрения любых контактных явлений. (Эффекты, связанные с уширением и неполным выравниванием, не имеют принципиального значения для настоящего обсуждения). ϵ_p^c и ϵ_s^α на рисунке, *a* обозначают средние энергии пассивных оборванных связей катиона и аниона соответственно см. п. 3).

С ростом покрытия в случае металла потенциал ионизации и электронное сродство адатомов непрерывно переходят в работу выхода металла и изгиб зон в полупроводнике определяется в соответствии с механизмом Шоттки разностью работ выхода металла и полупроводника — возникает беспинниговое формирование БШ.

9. Принципиально иной характер поведения должен быть у активной пары адатом/подложка [6]. Образование химической связи приводит к выравниванию энергий валентных электронов адсорбата и энергий оборванных связей поверхности кристалла. При этом сами энергии оборванных связей должны измениться при активизации поверхности за счет дереконструкции. Такое выравнивание изображено на рисунке, б. Здесь ϵ_h^c и ϵ_h^a — средние энергии активизированных оборванных связей катиона и аниона. Они существенно отличаются от ϵ_p^c и ϵ_s^a (см. рисунок, а), что обсуждалось в п. 5 в связи с системами $\text{Sb}/\text{A}_3\text{B}_5$ [15]. В пользу такого выравнивания говорят расчеты спектров электронных состояний и других хемисорбционных систем, например Al/Si (111) [20], Al/Ge (001) [21], Al/GaAs (110) [22].

Химический сдвиг спектра адсорбата приводит к появлению поверхностных состояний, способных обмениваться электронами с зонными состояниями полупроводника. Установление равновесия с системой свободных электронов в этом случае также приводит к изгибу зон, который, однако, насыщается благодаря однозонному или двухзонному механизму пиннинга УФ [5, 6].

Если процесс осаждения постороннего вещества ограничивается хемисорбцией, то фаза образования валентных связей соответствует валентной (незарядовой) хемисорбции: образуются только микродиполи, а не заряды. Фаза установления равновесия по свободным носителям переводит валентную хемисорбцию в комбинированную — зарядово-валентную и пиннинг УФ соответствует обратной конверсии зарядово-валентной хемисорбции в валентную.

Рисунок, б соответствует адсорбции электроположительного атома на поверхности *n*-полупроводника. Как отмечалось в [6], между этим случаем и случаем адсорбции электроотрицательного атома на *p*-материале нет симметрии. Это ясно из рисунка, в. При том же механизме выравнивания заполненные уровни электроотрицательного атома не оказываются выше E_F . Поэтому положительный поверхностный заряд, необходимый для создания обедняющего изгиба зон в *p*-типе, не возникает. Это характерно для хемисорбции O, S, Cl. Однако при покрытиях порядка одного монослоя заряжающая реакция все же возникает и дальнейшее формирование барьера согласуется с моделью двухзонного пиннинга.

10. Двухзонный механизм пиннинга УФ оказывается более предпочтительным, чем однозонный, по следующим причинам. Напомним, что если ограничиться случаем изолированного поверхностного уровня E_s , генерируемого в процессе поверхностной реакции [5, 6], то двухзонный пиннинг следует ожидать, когда в полупроводнике *n*-типа акцепторный поверхностный уровень возникает в нижней половине запрещенной зоны, а в полупроводнике *p*-типа донорный уровень — в верхней половине E_g . Действительно, в этих случаях поверхностные уровни при изгибе зон, равном $E_g/2$, не достигают УФ объема, т. е. однозонный пиннинг не наступает.

Существенно, что возникновение двухзонного пиннинга не зависит от конкретного положения поверхностного уровня внутри интервала энергий, равного $E_g/2$, что выгодно отличает эту модель от моделей Бардина и Шоттки и их модификаций, которые требуют жестких энергетических равенств.

Более того, если $E_s < E_v$ для *n*-типа или $E_s > E_c$ для *p*-типа, то также следует ожидать двухзонный пиннинг. Однако в этих случаях приближение УФ к середине запрещенной зоны будет скорее всего немонотонным. Действительно, конверсия, обычно выполняющая роль второй зарядовой реакции [5], будет наступать при изгибах зон, превышающих $E_g/2$,

но затем, при покрытиях порядка одного монослоя, как правило, как правильно, возникает еще одна реакция, которая уменьшает изгиб зон до $E_g/2$.

Область применимости двухзонной модели может быть еще более расширена, если учесть, что посторонние атомы при достаточном покрытии и(или) кластеризации генерируют целый спектр уровней благодаря латеральному взаимодействию, что может проявляться как сплошное распределение плотности поверхностных состояний внутри E_g . Этот эффект также подтверждается численными расчетами (см., например, расчеты для Al/Si (111) [20], Al/Ge (001) [21], Al/GaAs (110) [22]).

Даже если, например, для n -полупроводника максимум плотности поверхностных состояний находится в верхней половине E_g , то за счет хвоста плотности состояний пиннинг может оказаться двухзонным. Действительно, если хвост акцепторных состояний проникает в нижнюю половину запрещенной зоны, то именно он будет определять тип пиннинга: адсорбция каждого нового атома будет приводить к увеличению плотности состояний, в том числе и в хвосте распределения. Благодаря этому он будет захватывать дополнительные электроны, тем самым срывая однозонный энергетический пиннинг. Процесс накопления поверхностного заряда остановится за счет двухзонного механизма пиннинга [5].

11. Природа поверхностных состояний внутри E_g , способных обмениваться носителями заряда с объемом полупроводника, может быть самой разной. Прежде всего это могут быть ненасыщенные связи адсорбата, появляющиеся внутри E_g за счет химического сдвига (см. п. 9): одиночных адатомов (примесных атомов), кластеров, аморфизированных и несогласованных с поверхностью слоев. На такую возможность указывают экспериментальные исследования методом сканирующей туннельной микроскопии и туннельной спектроскопии систем O/GaAs (110) [23] и Bi/GaAs (110) [24]. Состояния внутри E_g могут также определяться собственными оборванными связями поверхности (см. расчет для K/Si (001) [25]). Однако двухзонный пиннинг оказывается безразличным к природе и в указанном в п. 10 смысле к распределению плотности поверхностных состояний.

12. Таким образом, можно выделить два крайних случая для характеристики химической активности поверхности (или поверхностного слоя). С одной стороны, это пассивные поверхности (поверхности ионных кристаллов), самопассивированные поверхности (поверхности с глубокой устойчивой реконструкцией) и специально пассивированные поверхности (например, мышьяком или серой). С другой стороны, это активные поверхности (чистые поверхности с легко изменяемой реконструкцией и релаксацией). Для пассивных поверхностей формирование БШ при малых покрытиях не проходит фазу образования валентных связей, что при больших покрытиях приводит к беспиннинговому поведению БШ. Наоборот, для активных поверхностей такая фаза имеется, и она определяет пиннинговое формирование БШ, причем двухзонный пиннинг УФ на поверхности оказывается более предпочтительным, чем однозонный.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Lindau I., Kendelewicz T. // CRC Critical Revs. in Solid State and Mat. Sci. 1986. V. 13. N 1. P. 27—55.
- [2] Bachrach R. Z. // Metal—Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications / Ed. B. L. Sharma. Plenum Publ. Corp., 1984. Chapter 2. P. 61—112.
- [3] Mönch W. // Festkörperprobleme (Advances in Solid State Physics). 1984. V. 24. P. 229—268.
- [4] Brillson L. J., Chiaradia P. // Deep levels and band bending at metal-semiconductor interfaces. NATO ASI Conference Series, Plenum Publ. Corp., 1989. 20 p.
- [5] Киселев В. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 6. С. 144—149; Rev. Phys. Appl. (France). 1990. V. 25. N 3.
- [6] Киселев В. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 12. С. 142—146.
- [7] Kurtin S., McGill T. C., Mead C. A. // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 22. N 26. P. 1433—1436.

- [8] Aldao C. M., Vitomirov I. M., Xu F., Weaver J. H. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. N 11. P. 6019—6026.
- [9] Chadi D. J. // 19th Intern. Conf. on the Phys. of Semicond. Warsaw, 1988. V. 1. P. 3—10.
- [10] Skeath P., Su C. U., Harrison W. A., Lindau I., Spicer W. E. // *Phys. Rev. B.* 1983. V. 27. N 10. P. 6246—6262.
- [11] Kahn A. // *Surf. Sci. Reports.* 1983. V. 3. P. 193—300.
- [12] Харрисон X. Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир. 1983. Т. 1. 382 с.
- [13] Qian G.-X., Martin R. M., Chadi D. J. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. N 3. P. 1303—1307.
- [14] Qian G.-X., Martin R. M., Chadi D. J. // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 1987. V. 5. N 4. P. 933—938.
- [15] Mailhot C., Duke C. B., Chadi D. J. // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 31. N4. P. 2213—2229.
- [16] Bachrach R. Z., Bauer R. S., Chiaradia P., Hansson G. V. // *J. Vac. Sci. Technol.* 1981. V. 19. N 3. P. 335—343.
- [17] Волькенштейн Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. 380 с.
- [18] Yablonovitch E., Cox H. M., Gmitter T. J. // *Appl. Phys. Lett.* 1988. V. 52. N 12. P. 1002—1004.
- [19] Offsey S. D., Woodall J. M., Warren A. C., Kirchner P. D., Chappell T. I., Pettit G. D. // *Appl. Phys. Lett.* 1986. V. 48. N 7. P. 475—478.
- [20] Zhang H. I., Schlüter M. // *Phys. Rev. B.* 1978. V. 18. N 4. P. 1923—1935.
- [21] Batra I. P., Ciraci S. // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 33. N 6. P. 4312—4314.
- [22] Ihm J., Joannopoulos J. D. // *Phys. Rev. B.* 1982. V. 26. N 8. P. 4429—4435.
- [23] Stroschio J. A., Feenstra R. M., Fein A. P. // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 36. N 14. P. 7718—7721.
- [24] McLean A. B., Feenstra R. M., Taleb-Ibrahimi A., Ludeke R. // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 39. N 17. P. 12925—12928.
- [25] Batra I. P., Bagus P. S. // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1988. V. 6. N 3. P. 600—606.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
1 февраля 1990 г.
В окончательной редакции
13 июня 1991 г.