

УДК 539.2

©1995

## О ПОВЕРХНОСТНЫХ ДОНОРНЫХ СОСТОЯНИЯХ, НАВЕДЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ АТОМАМИ, АДСОРБИРОВАННЫМИ НА ШИРОКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

*С.Ю. Давыдов, С.К. Тихонов*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021, Санкт-Петербург, Россия  
(Поступила в Редакцию 1 декабря 1994 г.  
В окончательной редакции 17 марта 1995 г.)

Для объяснения формирования барьера Шоттки на контакте металл-широкозонный полупроводник использована модель наведенных атомами поверхностных состояний. Для этих целей в приближении сильной связи в рамках модели поверхностной молекулы рассчитано положение локальных уровней, наведенных металлическими атомами I и III групп, адсорбированными на поверхности алмаза, карбида кремния и нитридов бора, алюминия и галлия. Результаты расчета для адсорбционной связи металл-Si удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными по высоте барьера Шоттки на контакте металл-6H-SiC. Теоретически предсказана зависимость высоты барьера от ионности полупроводника.

1. Широкозонные полупроводники являются перспективными материалами для создания мощных, высокоэффективных высокотемпературных и устойчивых к действию радиации приборов, вследствие чего внимание к изучению их свойств постоянно возрастает [1]. Несомненный интерес как с прикладной, так и с фундаментальной точки зрения представляет процесс формирования барьера Шоттки на контакте широкозонный полупроводник-металл. Несмотря на то что проблема контакта полупроводник-металл имеет уже солидную историю, многие аспекты формирования барьера Шоттки остаются до сих пор неясными и требуют дополнительного изучения [2-4]. Подавляющее большинство экспериментальных исследований в этой области посвящено изучению барьера Шоттки на границе металл (M)-поверхность (110) арсенида галлия, так как на чистой поверхности (110) GaAs нет локальных состояний, лежащих в запрещенной зоне. Большое число экспериментальных данных по системе M-(110) GaAs позволило выявить характерные зависимости высоты барьера Шоттки в функции от различных физических параметров и, привлекая простые физические модели, объяснить часть из них теоретически [3].

Что же касается широкозонных полупроводников (даже такого наиболее интенсивно исследуемого, как карбид кремния), то по сравнению с системой M-(110) GaAs массив экспериментальных данных здесь

ограничен. Поэтому, учитывая важность проблемы, представляется полезным теоретически оценить характеристики барьера Шоттки, используя отработанные для системы  $M-(110)\text{GaAs}$  модели.

2. Среди теоретических подходов к описанию формирования барьера Шоттки наиболее популярным в настоящее время является пришедшее из физики поверхности так называемое приближение наведенных адатомами поверхностных состояний [3,4]. Такой подход основан на идее Хейне о наведенных металлом поверхностных состояниях, перекрывающихся по энергии с запрещенной зоной полупроводника [2,3]. Эти состояния были обнаружены в эксперименте методами фотоэмиссионной и туннельной спектроскопии [3]. Именно модель наведенных адатомами поверхностных состояний позволила описать закономерности образования барьера Шоттки в системе  $M-(110)\text{GaAs}$  [3,5]. Поэтому в настоящей работе мы использовали эту модель для описания системы металл-широкозонный полупроводник. В простейшей форме, предложенной в [5,6], для вычисления положения уровней, наведенных адатомами, рассматривается «поверхностная молекула», состоящая из адсорбированного и поверхностного атомов. При этом используется простой вариант приближения сильной связи — модель связывающих орбиталей Харрисона [7-9]. Именно этим подходом мы и воспользуемся в настоящей работе.

Мы будем рассматривать адсорбцию атомов I (Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au) и III (Al, Ga, In) групп на алмазе, карбиде кремния и нитридах бора, алюминия и галлия. В соответствии с теорией Харрисона и моделью поверхностной молекулы нам потребуются следующие энергетические параметры:  $\varepsilon_o$  — энергия  $|sp^3\rangle_o$ -орбиталей поверхностного атома, которая вычисляется как  $\varepsilon_o = (\varepsilon_{os} + 3\varepsilon_{op})/4$ , где  $\varepsilon_{os}$  и  $\varepsilon_{op}$  — энергии  $s$ - и  $p$ -состояний,  $\varepsilon_a$  — энергия уровня адсорбируемого атома. В расчетах мы будем полагать  $\varepsilon_a$  равной потенциалу ионизации  $I$ , как это обычно и принято в теории адсорбции. Для одноэлектронных адатомов считаем, что эта энергия соответствует  $|s\rangle_a$ -состоянию, тогда как для атомов III группы — состоянию  $|p\rangle_a$ , а не  $|sp\rangle_a$ , как предполагалось в [5]. Использование же  $|sp\rangle_a$ -орбиталей, равно как и  $|sp^3\rangle_o$ , ведет, как показал наш расчет, к худшему согласию с экспериментом. Взаимодействие между  $|sp^3\rangle_o$ - и  $|s\rangle_a$ ,  $|p\rangle_a$ -орбиталями описывается матричными элементами  $V_2$ , вычисляемыми в соответствии с теорией Харрисона [8] (см. далее). В рамках такого подхода энергия связывающего состояния  $\varepsilon_b$  двухатомной поверхностной молекулы есть

$$\varepsilon_b = \bar{\varepsilon} - (V_2^2 + V_3^2)^{1/2}, \quad (1)$$

где

$$\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_o + \varepsilon_a)/2, \quad V_3 = (\varepsilon_a - \varepsilon_o)/2. \quad (2)$$

При адсорбции атомов группы I, когда спариваются  $|sp^3\rangle_o$ - и  $|s\rangle_a$ -орбитали, матричный элемент имеет вид

$$V_2 = (V_{ss\sigma} - \sqrt{3}V_{sp\sigma})/2, \quad (3)$$

тогда как в случае связи  $|sp^3\rangle_o$  с  $|p\rangle_a$  имеем

$$V_2 = -(V_{sp\sigma}) + \sqrt{3}V_{pp\sigma}/2. \quad (4)$$

Здесь  $V_{nn,m} = \eta_{nn,m}(\hbar^2/m_0)/d^2$  есть универсальные матричные элементы,  $d$  — длина адсорбционной связи, которую мы будем принимать равной сумме атомных радиусов  $d = (r_o + r_a)$ . В дальнейшем будем пользоваться атомными энергетическими параметрами и значениями коэффициентов  $\eta_{nn,m}$ , приведенных в [8]. Атомные радиусы взяты из [10].

Формула (1) определяет положение связывающего уровня двухатомной поверхностной молекулы  $\varepsilon_b$  относительно уровня вакуума. Нам же необходимо знать, как этот уровень расположен относительно энергетических зон полупроводника. Простая схема расчета зонной структуры тетраэдрических полупроводников в рамках модели сильной связи была предложена в [11] (см. также [7-9, 12]). Потолок валентной зоны  $E_V$ , соответствующий энергии  $E(\Gamma_{15V})$  [7, 11, 13, 14], определяется формулой

$$E_V = \bar{\varepsilon}_p - [V_{3p}^2 + (4E_{xx})^2]^{1/2}, \quad (5)$$

где  $\bar{\varepsilon}_p = (\varepsilon_{op}^a + \varepsilon_{op}^c)/2$ ,  $V_{3p} = (\varepsilon_{op}^a - \varepsilon_{op}^c)/2$  ( $a$  — анион,  $c$  — катион),  $E_{xx} = V_{pp\sigma} + 2V_{pp\pi}/3$  [7]. Дно зоны проводимости  $E_C$  совпадает в рассматриваемых нами кристаллах с энергией  $E(X_{1C})$ ,<sup>1</sup> определяемой выражением

$$E_C = (\varepsilon_s^c + \varepsilon_p^a)/2 + [(\varepsilon_{op}^a - \varepsilon_{os}^c)^2/4 + (4E_{sp})^2]^{1/2}, \quad (6)$$

где  $E_{sp} = -V_{sp\sigma}/\sqrt{3}$ . Для численных расчетов будем брать энергетические параметры из работы [8], а расстояния для ближайших соседей, входящие в матричные элементы  $V_{nn,m}$ , — из работы [16].

3. На рис. 1 представлена зависимость высоты барьера Шоттки  $\Phi_{Bp}$ , который образован на контакте металлической пленки, осажденной на содержащую только атомы Si поверхность, и гексагонального (6H) карбида кремния  $p$ -типа [17-19], как функции от энергии ионизации адсорбированного атома. Видно, что с ростом  $I$  величина  $\Phi_{Bp}$  монотонно убывает (исключением является Mg). Отметим, что та же тенденция наблюдается и для металлических слоев на GaAs [3, 5].

На рис. 2 представлены результаты расчета положения локальных состояний (относительно потолка валентной зоны)  $\Delta E = \varepsilon_b - E_V$  при адсорбции металлических атомов на поверхностном атоме Si карбида кремния. Если, как и в работе [3, 5], считать, что положение уровня Ферми совпадает с энергией наведенных поверхностных состояний донорного типа, то можно непосредственно сравнить результаты расчета с данными эксперимента (т.е. сравнить  $\Phi_{Bp}$  с  $\Delta E$ , рис. 1, 2). Из сравнения следует, что теория верно отражает монотонно убывающий, близкий к линейному характер зависимости этих величин от потенциала ионизации. Этот результат, по-видимому, подтверждает выводы работ [17-19] об отсутствии сколько-нибудь значительной плотности

<sup>1</sup> По данным [15], минимум зоны проводимости GaN совпадает с энергией  $E(\Gamma_{1C})$ . По нашим расчетам, энергия  $E(X_{1C})$  лежит на 0.04 eV ниже  $E(\Gamma_{1C})$ . Это расхождение вследствие его малости несущественно.

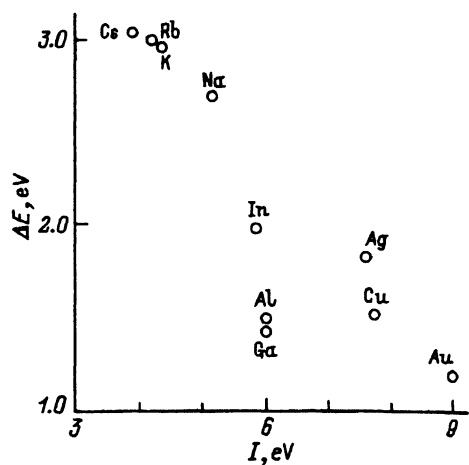
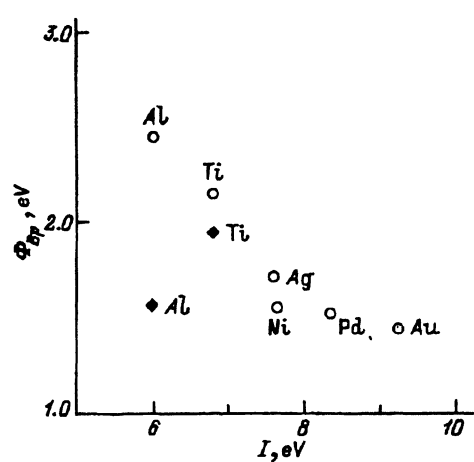


Рис. 1. Зависимость высоты барьера Шоттки  $\Phi_{Bp}$  на контакте металл- $6H$ -SiC от энергии ионизации атомов металла  $I$  для поверхности, содержащей атомы кремния (по данным [17-19]).

Данные для Al и Ti, отмеченные ромбами, соответствуют ожоженной системе.

Рис. 2. Зависимость от энергии локальных состояний, наведенных металлическими атомами, адсорбированными на атоме кремния поверхности SiC,  $\Delta E = \epsilon_b - E_V$  относительно потолка валентной зоны  $E_V$ .

собственных локальных состояний в запрещенной зоне  $6H$ -SiC. Значения  $\Phi_{Bp}$  и  $\Delta E$  также удовлетворительно согласуются, несмотря на то что расчет относится к  $3C$ -SiC, а эксперимент — к  $6H$ -SiC. Отметим, что и энергии примесных уровней в объемных образцах различных политипов карбида кремния также близки [20].

На рис. 3 представлены зависимости относительного положения наведенных локальных состояний  $\Delta E^* = \Delta E/E_g$  ( $E_g$  — ширина запрещенной зоны, рассчитанная по формулам (5), (6)) при адсорбции атомов на катионах полупроводника как функции от его ионности  $f_i$ . Ионность  $f_i$  определяется по Харрисону [21] как

$$f_i = 1 - (1 - \alpha_p^2)^{3/2}, \quad (7)$$

где полярность соединения  $\alpha_p$  есть

$$\alpha_p = V_3 / (V_2^2 + V_3^2)^{1/2}. \quad (8)$$

Мы рассчитали  $f_i$  для алмаза, карбида кремния и нитридов бора, алюминия и галлия и получили соответственно  $f_i(C) = 0$ ,  $f_i(SiC) = 0.10$ ,  $f_i(BN) = 0.17$ ,  $f_i(AlN) = 0.47$ ,  $f_i(GaN) = 0.49$ . Из рис. 3 следует, что с ростом ионности субстрата наведенный локальный уровень сдвигается от потолка валентной зоны по направлению к дну зоны проводимости. Отметим, что теоретические значения  $E_g$  приблизительно в  $2 \div 2.5$  раза превосходят экспериментальные, что является общим недостатком метода связывающих орбиталей Харрисона [5,7-9]. В наших расчетах  $E_g(C) = 11.29$ ,  $E_g(SiC) = 6.97$ ,  $E_g(BN) = 12.42$ ,  $E_g(AlN) = 9.57$  и  $E_g(GaN) = 8.63$  eV. Однако отношение  $E_g^{exp}/E_g^{theor}$ , равное 0.49 для C, 0.38 для  $3C$ -SiC, 0.45 для BN и 0.41 для  $6H$ -SiC и GaN (т.е. в среднем

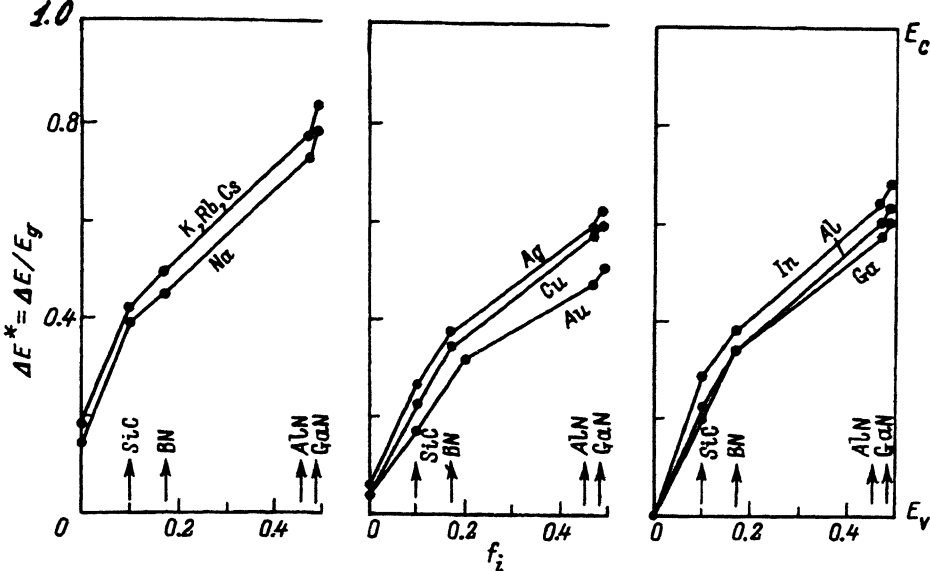


Рис. 3. Зависимость относительного положения локальных уровней, наведенных металлическими атомами, адсорбированными на катионах полупроводника, от его ионности.

$\Delta E^* = \Delta E/E_g$  ( $E_g = E_C - E_V$  есть теоретическое значение ширины запрещенной зоны). Прямые линии, соединяющие точки, проведены для наглядности.

0.43), не сильно отличается для различных субстратов. Следовательно, качественный ход зависимостей, изображенных на рис. 3, не изменяется. Было бы интересно сопоставить эти результаты с опытом, но авторам, к сожалению, неизвестны соответствующие экспериментальные данные.

Мы рассчитали также и энергию состояний, наведенных адатомами, адсорбированными на анионах полупроводника (С в случае SiC и N для нитридов). Оказалось, что в рамках нашей модели эти уровни перекрываются с валентной зоной полупроводника и лежат на несколько eV ниже уровней, соответствующих адсорбционной связи адатом-катион субстрата. На эксперименте, однако, показано, что различие барьеров Шоттки для контактов металл-атом кремния и атом углерода  $6H$ -SiC составляет доли eV, т.е. соответствующие уровни лежат в запрещенной зоне. Невозможность описать анионное локальное состояние в рамках использованной нами простой модели, по-видимому, связана со следующим. Если  $|sp^3\rangle$ -орбиталь катиона пуста, то  $|sp^3\rangle$ -орбиталь аниона заполнена двумя электронами. При расчете адсорбционной связи необходимо поэтому учитывать электрон-электронное отталкивание, которое и сдвигает состояния вверх по шкале энергий. Учет таких поправок может быть выполнен как в рамках модельного гамильтониана [22], так и в методе Харрисона [23].

Итак, в настоящей работе предпринята попытка объяснить формирование барьера Шоттки на контакте металл-широкозонный полупроводник с помощью модели наведенных адатомами поверхностных состояний в рамках простой модели. Результаты расчетов предста-

ляются удовлетворительными. Предсказана также высота барьера Шоттки в зависимости от ионности полупроводника.

Авторы благодарны А.А.Лебедеву за консультации и предоставление соответствующих литературных источников.

Работа выполнена при частичной поддержке министерства обороны США.

### Список литературы

- [1] Silicon Carbide and Related Materials. Proc. of the 5th Conf. / Ed. M.G.Spencer. Institute of Phys. Conf. Ser. N 137. Bristol and Philadelphia (1993).
- [2] Elores F., Tejedor C. J. Phys. C: Solid State Phys. **20**, 2, 145 (1987).
- [3] Mönch W. Rep. Prog. Phys. **53**, 3, 221 (1990).
- [4] Williams R.H. Surf. Sci. **251/252**, 1-3, 12 (1991).
- [5] Mönch W. Europhys. Lett. **7**, 3, 275 (1988).
- [6] Kleipis J.E., Harrison W.A. Phys. Rev. **B 40**, 8, 5810 (1989).
- [7] Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. М. (1983). Т. 1. 381 с.
- [8] Harrison W.A. Phys. Rev. **B 24**, 10, 5835 (1981).
- [9] Harrison W.A. Phys. Rev. **B 27**, 6, 3592 (1983).
- [10] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С.Григорьева, Е.З.Мейлихова. М. (1991). 1232 с.
- [11] Chadi D.J., Cohen M.L. Phys. Stat. Sol. (b) **68**, 1, 405 (1975).
- [12] Harrison W.A. Phys. Rev. **B 31**, 4, 2121 (1985).
- [13] Herman F., Van Dyke J.P., Kortum R.L. Im: Silicon Carbide-1968. Proc. Intern. Conf. on Silicon Carbide. Mat. Res. Bull. **4**, 167 (1969). (см. перевод в сб. Карбид кремния / Под ред. Г.Хелиша и П.Роя. М. (1972). С. 153).
- [14] Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М. (1978). 682 с.
- [15] Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г. Оптические свойства полупроводников. Справочник. Киев (1987). 607 с.
- [16] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М. (1978). 792 с.
- [17] Waldrop J.R., Graut R.W., Wang J.C., Davis R.F. J. Appl. Phys. **72**, 10, 4757 (1992).
- [18] Waldrop J.R., Graut R.W. Appl. Phys. Lett. **62**, 21, 2685 (1993).
- [19] Waldrop J.R. J. Appl. Phys. **75**, 9, 4558 (1994).
- [20] Ikeda M., Matsunami H., Tanaka I. Phys. Rev. **B 22**, 6, 2842 (1980).
- [21] Harrison W.A. Phys. Rev. **B 8**, 10, 4487 (1973).
- [22] Haldane F.D.M., Anderson P.W. Phys. Rev. **B 13**, 6, 2553 (1976).
- [23] Harrison W.A., Kleipis J.E. Phys. Rev. **B 37**, 2, 864 (1988).