

О ФОРМИРОВАНИИ БАРЬЕРА ШОТКИ—МОТТА НА КОНТАКТАХ МЕТАЛЛ—ХАЛЬКОГЕНИДНЫЙ СТЕКЛООБРАЗНЫЙ ПОЛУПРОВОДНИК

Циуляну Д. И.

Представлены результаты экспериментального исследования внутренней фотоэмиссии носителей заряда из ряда металлов в некоторые халькогенидные стеклообразные материалы. Показано, что высота контактного барьера для дырок зависит от работы выхода металла значительно слабее, чем следует ожидать по теории Шоттки—Мотта, и вместе с тем почти линейно возрастает с ростом ширины запрещенной зоны стеклообразного полупроводника. Результаты интерпретируются на основе модели, предполагающей наличие на границе раздела энергетических состояний и диэлектрической прослойки.

1. *Введение.* Влияние материала контакта на электрические и фотоэлектрические свойства халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) обнаружено еще на ранней стадии их исследования (см., например, обзор [1]). Было, в частности, установлено, что выбор пары контактов определяет величину и полярность фотовольтаического эффекта [2], вид вольтамперных характеристик и распределения потенциала [3–5], поляризационные и релаксационные процессы [4, 5]. Все эти влияния явно указывали на то, что в ХСП вблизи контактов образуются потенциальные барьеры и соответствующие внутренние электрические поля, приводящие к накоплению или разделению носителей заряда.

Исследование вольтамперных, вольтамперных и фотоэлектрических характеристик структур металл—ХСП—металл [6, 7] показало, что контактный барьер является барьером Шоттки. Вместе с тем в настоящее время остаются пока не ясными физические факторы, ответственные за его формирование. Некоторую информацию в этом плане можно получить [8] в результате изучения зависимости высоты контактного барьера от работы выхода металла и состава ХСП, что является целью настоящей работы.

Контактный барьер исследовался по фотоэмиссии носителей заряда из Mg, Al, Bi, Cr, Sb, Au, Ni и Te в ХСП различного состава: As_2S_3 , As_2Se_3 , $As_2S_3Ge_{1,40}$ и $As_2S_3Ge_{4,0}$. Измерения проводились при комнатной температуре без внешнего электрического смещения.

2. *Экспериментальные результаты и их обсуждение.* Образцы изготавливались последовательным термическим напылением в вакууме 10^{-5} Тор слоев ХСП и металла на стеклянные подложки с предварительно нанесенным прозрачным слоем SnO_2 . Изготовление структур проводилось в одном технологическом цикле, т. е. без промежуточного открывания вакуумной камеры. В процессе исследования структуры освещались со стороны подложки (рис. 1, а) через слой SnO_2 монохроматическим светом из области полной прозрачности ХСП и SnO_2 , измерялся фототок во внешней цепи. Направление фототока в большинстве случаев (за исключением тех, которые далее будут особо оговариваться) соответствовало фотоинжекции дырок через блокирующие контакты.

На рис. 1, б представлены типичные зависимости фототока, отнесенного к числу падающих квантов, от энергии кванта в координатах Фаулера $I'_{\phi} = f(h\nu)$. Данные приведены для структур на основе As_2S_3 с электродами

из нескольких используемых металлов. Как видно, в сравнительно широком интервале энергий графики Фаулера имеют вид прямой, по пересечению которой с осью абсцисс [8] можно определить величину контактного барьера для дырок φ_b . Найденные таким образом величины φ_b для исследуемых структур на основе стеклообразных As_2S_3 и As_2Se_3 представлены на рис. 2, а, б в зависимости от работы выхода соответствующего металла. Данные для работ выхода металлов φ_m взяты из работы [8] и соответствуют усредненным значениям, полученным в различных экспериментальных работах различными методами. Ввиду отсутствия в указанной работе значений φ_m для Те и Вi они заимствованы из работы [9]. Заметим, что электроды из теллура ведут себя аномально в рассматриваемых экспериментах. Направление фототока в структурах Те— As_2Se_3 — SnO_2 и свежизготовленных образцах Те— As_2S_3 — SnO_2 соответствует случаю фотоинжекции электронов из Те в ХСП. Причина такого поведения не ясна, поэтому в настоящей работе эти данные не рассматриваются.

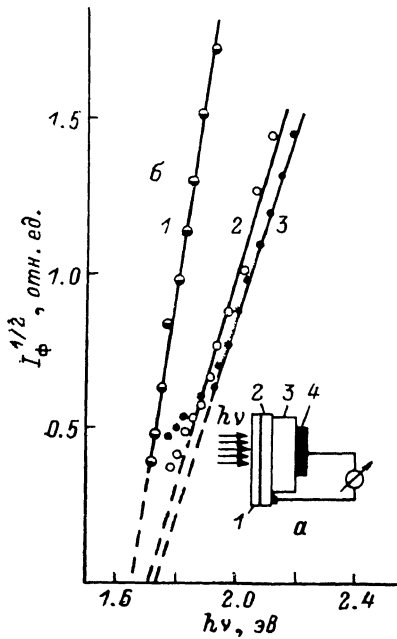


Рис. 1.

а — схематический вид исследуемых структур: 1 — прозрачная подложка, 2 — SnO_2 , 3 — ХСП, 4 — металлы; б — спектральное распределение фототока структур на основе As_2S_3 с электродами из Mg (1), Al (2), Sb (3).

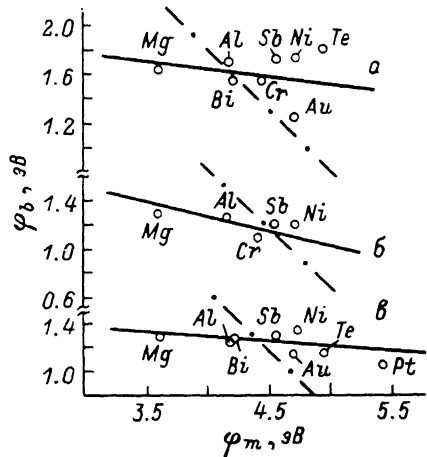


Рис. 2. Зависимость высоты контактного барьера от работы выхода металла для структур на основе As_2S_3 (а), As_2Se_3 (б), Sb_2S_3 (в).

Данные для Sb_2S_3 заимствованы из работы [11]. Штрихпунктирные линии — ожидаемые зависимости в соответствии с уравнением (1).

Согласно простой модели Шоттки—Мотта для контакта металл—полупроводник p -типа, высота барьера должна линейно спадать с ростом работы выхода металла согласно соотношению

$$\varphi_b = E_g + \chi - \varphi_m \quad (1)$$

где χ — энергия электронного сродства полупроводника. На рис. 2, а штрихпунктирной линией показана зависимость (1) для As_2S_3 , в которой $E_g = 2.35$ эВ и $\chi = 3.5$ эВ [10]. Как видно, несмотря на значительный разброс значений φ_b , штрихпунктирная линия, предсказываемая теорией Шоттки—Мотта, не может описывать наблюдаемую зависимость высоты контактного барьера от работы выхода металла.

Аналогичный вывод может быть сделан также для As_2Se_3 и Sb_2S_3 (рис. 2, б, в). Зависимость $\varphi_b = f(\varphi_m)$ для Sb_2S_3 построена по экспериментальным данным, приведенным в работе [11]. Энергия электронного сродства для As_2Se_3 $\chi = 3.95$ эВ рассчитывалась по данным работы [12], а для Sb_2S_3 условно взято усредненное значение χ из работы [11]. Заметим, что неопределенность χ в последнем случае не влияет на наклон штрихпунктирной линии, построенной в соответствии с соотношением (1).

Приведенные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что переходы металл—стеклообразный полупроводник необходимо рассматривать с точки зрения модели Бардина [8], учитывающей наличие на границе раздела тонкого диэлектрического слоя и энергетических состояний, характеризуемых уровнем нейтральности φ_0 . Факт образования на границе раздела металл—ХСП тонкой диэлектрической прослойки, которая может быть прозрачной для носителей заряда, был отмечен во многих работах [3, 13], а в работе [14] показана возможность увеличения толщины этой прослойки с помощью электрического поля.

В настоящей работе, учитывая, что структуры изготавливались в одном технологическом цикле, можно предположить, что образование такой прослойки обусловлено взаимодействием поверхности ХСП с остаточными газами в вакуумной камере в процессе смены технологических масок. Энергетическими состояниями, фиксирующими на поверхности уровень Ферми вблизи φ_0 , могут быть собственные поверхностные состояния ХСП, а также индуцированные состояния, возникающие в результате воздействия различных адсорбатов [12] или атомов металла электрода [15].

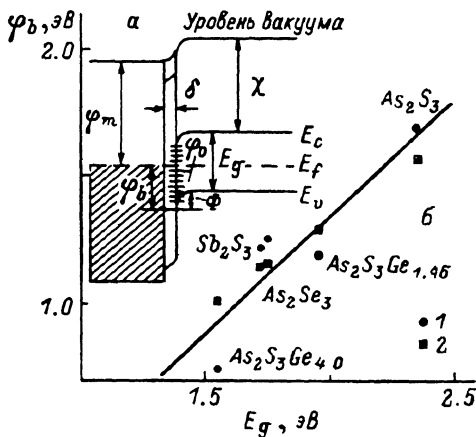


Рис. 3.

а — возможная зонная диаграмма контакта металл—ХСП; б — зависимость высоты контактного барьера φ_b (1), $2/3 E_g$ (2) от ширины запрещенной зоны (состава) ХСП.

С учетом большого разброса данных (рис. 2) уровень нейтральности φ_0 для As_2S_3 [(1.6 ± 0.13) эВ], As_2Se_3 [(1.2 ± 0.06) эВ] и Sb_2S_3 [(1.2 ± 0.08) эВ] оценивался арифметическим усреднением значений φ_b для различных металлов.

Энергетические состояния между равновесным уровнем Ферми и потолком валентной зоны в объеме этих трех материалов составляют при комнатной температуре 0.95, 0.81 и 0.82 эВ соответственно [16]. Эти величины значительно меньше (даже с учетом экспериментальной ошибки) энергетического положения уровня нейтральности относительно потолка валентной зоны, вблизи которого на поверхности привязан уровень Ферми. Следовательно, для установления нейтральности на границе раздела зоны ХСП изгибаются вниз, что приводит к образованию именно блокирующих контактов.

Наконец, заметим, что при справедливости вышеописанной интерпретации контактный барьер должен зависеть от ширины запрещенной зоны ХСП. На рис. 3, б показана зависимость высоты контактного барьера на границе алюминий—ХСП от ширины запрещенной зоны последнего. Как видно, экспериментальные точки, несмотря на существенный разброс, укладываются вблизи линейной зависимости $\varphi_b \sim E_g$ с наклоном $2/3$.

Таким образом, контактный барьер в ХСП формируется путем фиксации уровня Ферми на поверхности при энергиях порядка $2/3 E_g$ от потолка валентной зоны, вследствие чего контакт в большинстве случаев является блокирующим независимо от работы выхода металла.

В заключение автор выражает благодарность А. М. Андриешу и В. М. Любину за интерес к работе и полезные замечания.

Л и т е р а т у р а

- [1] Kolomiets V. T., Lyubin V. M. — Phys. St. Sol. (a), 1973, v. 17, N 1, p. 11—46.
- [2] Stoianova R., Andreichin R. — In: Proc. Int. Conf. «Amorphous Semicond.-78». Pardubice, 1978, p. 643—646.
- [3] Любин В. М., Майдзинский В. С. — ФТТ, 1964, т. 6, в. 12, с. 3740—3742.
- [4] Любин В. М., Майдзинский В. С. — ФТИ, 1968, т. 2, в. 11, с. 1675—1679.

- [5] Андриеш А. М., Сунцова С. П. — В кн.: Исследование сложных полупроводников. Кишинев, 1970, с. 17—22.
- [6] Simashkevich A. A., Shutov S. D. — Phys. St. Sol. (a), 1984, v. 84, N 1, p. 343—352.
- [7] Иову М. А., Иову М. С., Шутов С. Д. — Письма ЖТФ, 1978, т. 4, в. 20, с. 1246—1250.
- [8] Родерик Э. Х. Контакты металл—полупроводник. М., 1982. 208 с.
- [9] Michaelson H. B. — J. Appl. Phys., 1977, v. 48, N 11, p. 4729—4733.
- [10] Tsiulayanu D. I., Andriesh A. M., Kolomeyko E. P. — Phys. St. Sol. (a), 1978, v. 50, N 2, p. 195—202.
- [11] Андриеш А. М., Иову М. С., Циуляну Д. И., Шутов С. Д. Стеклообразный сульфид мышьяка и его сплавы. Кишинев, 1981. 210 с.
- [12] Кочемировский А. С., Пивоварова Л. В. — В кн.: Аморфные полупроводники-84. Габрово, 1984, с. 179—181.
- [13] Ета Y., Honyashi T. — Japan. J. Appl. Phys., 1982, v. 21, N 12, p. 1665—1670.
- [14] Циуляну Д. И., Коломейко Э. П., Базик Н. Г. — ФТП, 1983, т. 17, в. 3, с. 491—493.
- [15] Spicer W. E., Lindau I., Skeath P., Su C. Y., Chye P. — Phys. Rev. Lett., 1980, v. 44, N 6, p. 420—423.
- [16] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1982. 664 с.

Институт прикладной физики АН МССР
Кишинев

Получена 20.03.1987
Принята к печати 5.11.1987

НОВЫЕ КНИГИ ПО ПОЛУПРОВОДНИКАМ

Козуб В. И.

Левинштейн М. Е., Симин Г. С. Барьеры (от кристалла до интегральной схемы). М.: Наука, 1987. 320 с.

В книге, рассчитанной на широкий круг читателей, популярным языком изложена физическая картина, лежащая в основе работы важнейших полупроводниковых приборов. Даны основные представления из теории полупроводников, касающиеся собственных и примесных полупроводников. Подробно анализируются процессы рождения и рекомбинации носителей заряда, а также их кинетика. Значительное место отведено различным энергетическим барьерам в кристаллах. Описаны барьер на границе, связанный с работой выхода, поверхностные состояния, приповерхностный изгиб зон. Приведены основные параметры энергетических барьеров в полупроводниках, изучено проникновение электрического поля в различных условиях. Освещены проблемы, относящиеся к $p-n$ -переходу: кратко охарактеризованы способы получения $p-n$ -переходов (сплавление, диффузия, ионная имплантация), разобраны поведение перехода в условиях обратного смещения (в том числе барьерная емкость), а также прямого смещения (в частности, роль инжекции). Указано на важнейшие применения полупроводниковых диодов (выпрямительные диоды, фото- и светодиоды, варикапы). Специальная часть книги посвящена транзисторам. Представлены принципы работы биполярного и полевого транзисторов (в том числе транзистора с $p-n$ -переходом и МДП транзистора), проанализированы важнейшие режимы их работы, а также вопросы их применения в конкретных транзисторных схемах. Рассмотрены технологические методы, используемые при изготовлении транзисторов (фотолитография, эпитаксия и др.). Обсуждается современный уровень развития и перспективы полупроводниковой электроники. Изложение, которое ведется на достаточно серьезном уровне, сопровождается яркими примерами, наглядными иллюстрациями и экскурсами в историю вопроса.