

# ROL DE LOS ESTADOS SUPERFICIALES EN LA FORMACION DE LA BARRERA DE SCHOTTKY

D.Mirabella y R.Deza.

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad Nacional de Mar del Plata,  
Funes 3350, 7600 Mar del Plata.

y C.M.Aldao.

Instituto de Tecnología de Materiales (INTEMA), Facultad de Ingeniería, CONICET y  
Universidad Nacional de Mar del Plata, J.B.Justo 4302, 7600 Mar del Plata.

Estudiamos la influencia de los estados superficiales inducidos por quimisorción (EIQ) sobre la posición del nivel de Fermi  $E_F$  en la banda prohibida durante la formación de la interfaz metal-semiconductor. Se distinguen dos etapas en la evolución del mismo:

- 1) evolución rápida, determinada por los EIQ que desplazan  $E_F$  hacia el centro de la brecha para cubrimientos  $\theta < 0,01$  monocapas;
- 2) evolución lenta (etapa final), determinada por la interacción dipolar que desplaza  $E_F$  nuevamente hacia las bandas hasta alcanzar su posición final una vez ocurrida la metalización.

## INTRODUCCION

La estructura electrónica de las superficies semiconductoras resulta fundamental en un amplio rango de problemas como las reacciones químicas sobre superficies sólidas, los fenómenos de corrosión o las propiedades de las interfaces semiconductoras. Al introducir una superficie, las ondas de Bloch que son solución de la ecuación de Schrodinger en un potencial estrictamente periódico deben "ajustarse" a las condiciones de contorno: esto hace de la superficie una región diferente del sólido. Surgen soluciones adicionales denominadas **estados superficiales**, que fueron reconocidos hace muchos años por Tamm<sup>1</sup> y Shockley<sup>2</sup>.

La evolución del nivel de Fermi en la superficie de un semiconductor con su cubrimiento por átomos distintos (metálicos o no) y la consecuente formación de la barrera de Schottky, están estrechamente relacionados con la aparición de estados electrónicos en la banda prohibida del semiconductor. Una comprensión acabada del origen de estos estados y cómo influyen en ellos los diferentes procesos que tienen lugar en la interfaz, tales como interacciones químicas, defectos inducidos, o reconstrucción superficial, es la clave para establecer una teoría unificada de la formación de la barrera de Schottky.

Por su naturaleza podemos clasificar los estados electrónicos superficiales (EES) en intrínsecos y extrínsecos. La energía de los primeros depende tanto de la naturaleza del sustrato como de los cambios en la estructura cristalográfica superficial

(reconstrucción), así como también de la estequiometría de la superficie y de los defectos generados durante la formación o preparación de la misma. En los semiconductores del grupo IV, por ejemplo en el Si (111), la superficie presenta complejas reconstrucciones (7 x 7, 2x1) y estados en la banda prohibida<sup>3</sup>. Por otro lado, es bien conocido que la superficie (110) de los semiconductores del grupo III - V, con excepción del GaP<sup>4</sup>, no presentan EES en la brecha dado que la relajación superficial desplaza estos estados hacia las bandas<sup>5,6</sup>.

Los estados extrínsecos se pueden dividir en dos grupos: los inducidos por quimisorción (EIQ)<sup>7</sup>, y los originados por defectos<sup>8</sup>. Los primeros se generan a través de enlaces entre el átomo adsorbido (adátomo) y el sustrato; los segundos aparecen debido a la energía de condensación de los adátomos.

La ausencia de curvado de banda en la superficie (110) de los semiconductores III - V, en especial (por su importancia tecnológica) del GaAs, hace a éstos especialmente adecuados para el estudio de la evolución del  $E_F$  con la deposición del metal. Recientes estudios experimentales efectuados a bajas temperaturas han logrado poner de manifiesto el papel de los EIQ en las primeras etapas de la evolución del  $E_F$ <sup>9-10</sup>. La principal diferencia con la formación de la juntura a temperatura ambiente radica en la reducción de la movilidad de los átomos metálicos y la consecuente formación de conglomerados (*clusters*).

En este trabajo calculamos la interacción adátomo-sustrato en los términos de las Ref.(7, 12),

pero teniendo en cuenta la delocalización de los EIQ por medio de la función de Green superficial.

## MODELO

Estudiamos un problem de quimisorción en que los adátomos (en posiciones sustitucionales) interactúan vía orbitales de tipo  $s$  (p. ej. Ag, Au, metales alcalinos) con un cristal semiinfinito con simetría cúbica simple. El hamiltoniano del sustrato se calcula en el esquema de enlace fuerte con interacciones a primeros vecinos. Para simular la presencia de valencias libres (VL) (*dangling bonds*) suponemos que cada sitio contribuye con dos orbitales, de tipos  $s$  y  $p_z$ , donde  $Z$  es la dirección perpendicular a la superficie.

La función de Green superficial se expresa como

$$G_s(E) = \Gamma + sg\Gamma \sqrt{\Gamma^2 - 1}$$

donde

$$\Gamma = (E^2 - V_1^2 - V_2^2) / 2EV_2 \quad (1)$$

$V_1 = \epsilon_s - \epsilon_p/2 = \epsilon$  es una medida de desdoblamiento  $s - p$  (interacción entre híbridos en el sitio) mientras  $V_2$ , que representa la interacción entre híbridos de sitios vecinos, se calcula siguiendo el procedimiento de Ref. [11]. Por conveniencia tomamos como cero la energía del híbrido.

$G_s(E)$  tiene un polo en  $E=0$  que para  $V_2 > V_1$  (cuando las bandas se han cruzado) corresponde a la aparición de un estado de Shockley que se mueve en el centro de la brecha de hibridación. Dicho estado superficial es doblemente degenerado dado que el cristal es semiinfinito; si el cristal fuera finito la interacción daría lugar a un desdoblamiento en estados ligante y antiligante.

Conocida  $G_s(E)$  se calcula la función de Green adatómica a través de

$$(G_{ad})^{-1} = \begin{pmatrix} (G_{ad}^0)^{-1} & W_{ad-s} \\ W_{s-ad} & (G_s)^{-1} \end{pmatrix} \quad (2)$$

donde  $(G_{ad}^0)^{-1} = E - \epsilon_{ad}$ ,  $\epsilon_{ad}$  es la energía del adátomo y  $W_{ad-s} = W_{s-ad}$  la de interacción adátomo-sustrato. A partir de (2) podemos obtener la energía de los EIQ:

(3)

$$(G_{ad}^0)^{-1} + W_{ad-s} \cdot G_s \cdot W_{s-ad} = 0$$

La ec.(3) permite una interpretación simple de la interacción adátomo-sustrato en términos de un sistema de dos niveles (adátomo-VL) análogo al mecanismo de molécula diatómica propuesto por Mönch y Harrison-Kepleis<sup>7,12</sup>, pero con la ventaja adicional que  $G_s(E)$  tiene en cuenta la delocalización del EIQ que no fue considerada en las formulaciones anteriores.

La energía del adátomo se calcula teniendo en cuenta los efectos de relajación dieléctrica y la transferencia de carga adátomo-sustrato. La carga transferida es

(4)

$$\delta Q = \Delta / \sqrt{\Omega^2 + \Delta^2}$$

donde  $\Delta = (\epsilon_{ad} - \epsilon_{hib})/V_1 = \epsilon_{ad}/V_1$  y  $\Omega = W_{ad-s}/V_1$ . Esta transferencia de carga origina sobre el átomo que participa como anión una corrección energética debida a la repulsión interelectrónica en el mismo átomo:

(5)

$$\delta E^{(1)} = U\delta Q$$

Por otra parte el catión genera una corrección adicional sobre la energía del anión:

(6)

$$\delta E^{(2)} = (e/d) \cdot \delta Q$$

( $d$  es la distancia adátomo-sustrato). Esta es la forma que adoptamos para tomar en cuenta las interacciones coulombianas en forma autoconsistente.

## EVOLUCION DEL NIVEL DE FERMI.

Como hemos dicho, una descripción microscópica detallada requiere considerar la interacción de los orbitales adatómicos con las VL del semiconductor. Esta da lugar a la formación de estados de tipo donador o aceptor en correspondencia con los estados ligante o antiligante de una molécula diatómica, cuando sus energías caen en la brecha (como se sugiriera en las Refs.[7,12].

En la fig. 1 se muestra la evolución de  $E_F$  como

función del cubrimiento para sustratos dopados tipo  $n$  y  $p$ .  $E_F$  sobrepasa inicialmente el valor que adoptará al final de la metalización; este sobrepaso ha sido claramente observado a bajas temperaturas para GaAs tipo  $p$ , dado el mayor dopado de estas muestras que previene la influencia de posibles fotovoltajes.

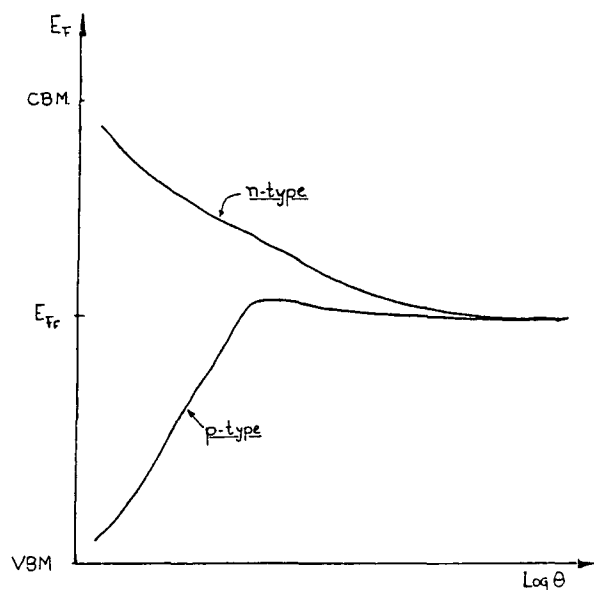


Figura 1: Posición del nivel de Fermi en la brecha para semiconductores dopados de tipos  $n$  y  $p$ , en función del cubrimiento nominal a temperatura ambiente (esquemáticamente).

Proponemos distinguir dos etapas en la evolución del  $E_F$ , que obedecen a nuestro criterio a mecanismos distintos.

La primera, anterior al sobrepaso, la denominamos de **evolución rápida** y está controlada por los EIQ. La transferencia de carga átomo-sustrato da lugar a la formación de una capa dipolar y una zona de deserción en el semiconductor cuyo ancho depende de la concentración de dopantes.

El potencial generado por esta capa exhibe una dependencia cuadrática con el cubrimiento. El movimiento de  $E_F$  en esta etapa es común para todos los metales difiriendo sólo en la altura del máximo, que se interpreta en términos del nivel donador del metal situado en la brecha. Este se reduce notablemente a temperatura ambiente debido a la pronta formación de conglomerados.

Conforme el cubrimiento aumenta, las fuerzas electrostáticas dipolo-dipolo tienden a producir **depolarización** esto es, a transferir carga del anión al catión desplazando  $E_F$  nuevamente hacia las bandas. El campo de depolarización para un arre-

glo de dipolos idénticos paralelos en función del cubrimiento viene dado por:

$$P = P_0 / (1 + 9\alpha N^{3/2}) \quad (7)$$

donde  $P_0 = e\delta Q$  es el momento dipolar,  $\alpha$  la polarizabilidad y  $N$  el número de dipolos. El máximo evidencia el cubrimiento crítico a partir del cual la depolarización empieza a predominar. Es importante mencionar que debido al largo alcance de las fuerzas dipolo-dipolo, el efecto de depolarización ocurre aun antes que sea posible la interacción directa entre las moléculas superficiales adátomo-sustrato.

La etapa final, que denominamos de **evolución lenta**, está controlada por la interacción dipolo-dipolo. La interacción entre los EIQ da lugar a la formación de bandas de carácter donador y aceptor. Cuando ambas bandas se cruzan (régimen de metalización)  $E_F$  coincide para ambos tipos de dopado,  $p$  y  $n$ . Se ha puesto énfasis en el pasado sobre el rol de los llamados "estados superficiales inducidos por el metal" (MIGS)<sup>14</sup>. Sin embargo, éstos aparecen sólo cuando la metalización se ha completado y son debidos al ensanchamiento sufrido por el nivel de VL a consecuencia de su interacción con el metal.

## CONCLUSIONES

Proponemos interpretar la evolución del nivel de Fermi en dos etapas. Vemos que los EIQ son responsables de un movimiento rápido de  $E_F$  hacia el centro de la brecha, mientras la interacción dipolar establece la altura de la barrera a cubrimientos mayores (el sobrepaso encontrado en las muestras de tipo  $p$  es una evidencia de la aparición de este mecanismo).

## RECONOCIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del CONICET a través de sendos subsidios de investigación y un contrato SAPIU.

## REFERENCIAS

1. I.Tamn, Phys.Z.Sowjetunion **1**, 733 (1932).
2. W.Shockley, Phys.Rev. **56**, 317 (1939).
3. E.H.Rhodrick y R.H.Williams, *Metal-Semiconductor Contacts*, 2da. Edición (Clarendon Press,

- Oxford, 1988), Capítulo 2.
4. A.D.Katnani, G. Margaritondo, R.E.Allen y J.D.Dow, *Solid St. Comn.* **44**, 1231 (1982).
  5. J. van Laar, A.Huijser y T.L.Roy, *J.Vac.Sci.Technol.* **14**, 894 (1977).
  6. D.J.Chadi, *Phys.Rev. B* **18**, 1800 (1978).
  7. W.Monch, *EuroPhys. Lett.* **7**,275 (1988).
  8. W.E.Spicer, I.Lindau, P.R.Skeath, C.Y.Su y P.W.Chye, *Phys.Rev.Lett.* **44**, 420 (1980); *J.Vac.Sci.Technol.* **16**, 1422 (1979).
  9. R.Cao, K.Miyano, T.Kendelewicz, I.Lindau y W.E.Spicer, *Appl.Phys. Lett.* **53**, 210 (1988).
  - 10 K.Stiles, A.Kahn, D.Kilday y G.Margaritondo, *J.Vac. Sci. Technol.* **B5**, 967 (1987).
  - 11 W.Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, (Freeman, S.Fco, 1980).
  - 12 J.E.Klepeis y W.A.Harrison, *J.Vac.Sci.Technol.* **B7**, 4 (1989).
  - 13 W.Harrison, *Phys.Rev.* **B31**, 2121 (1985).
  - 14 J.Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 465 (1984).