

# 肖特基势垒形成的研究

潘士宏

(南开大学物理系)

金属-半导体接触的整流性质是一个古老的固体物理问题。它的发现可追溯到1874年 Braun 对金属-硫化铜接触的导电性质的研究。Schottky (肖特基) 最早系统地研究了金属-半导体接触, 他指出, 接触的整流性质是来自接触附近半导体内形成的势垒。后来, 人们常把金属-半导体接触形成的势垒称为肖特基势垒。

关于肖特基势垒形成的理论, 最早由 Schottky, Mott 等人提出。1947年 Bardeen 把半导体表面电子态的概念引入这个理论中。从此这个传统的理论被学术界广泛地接受, 成为半导体物理教科书的重要内容<sup>[1]</sup>。由于表面电子态是固体物理学中一个非常重要的课题, 以及肖特基势垒在半导体器件和集成电路中的广泛应用, 几十年来关于肖特基势垒形成机理的研究一直没有间断。1967年, Van Laar 等人发现在 GaAs (110) 解理面的禁带中不存在表面电子态, 这与 Bardeen 的理论矛盾。此后近二十年来, III-V 族化合物上肖特基势垒形成的问题一直是金属-半导体界面研究的中心问题。

下面我们对肖特基势垒的传统理论和研究现状作简要的介绍。有兴趣的读者可参考文献[2, 3]。

## 一、肖特基势垒的传统理论

按照 Schottky 和 Mott 的理论, 金属-半导体接触的物理模型如图 1 所示。图 1(a) 是接触前金属和半导体的能带结构。  $W_m$  是金属的功函数, 它表示把金属内处于费米能级上的一个电子拿到金属外真空能级  $E_{vac}$  上所需的功。图中为 n 型半导体。  $\chi_s$  称为半导体的电子亲和

势, 它等于把导带底  $E_c$  上的一个电子拿到真空能级上所需作的功。半导体的费米能级正好位于导带底以下  $\xi$  处, 它的功函数  $W_s = \chi_s + \xi$ 。如果  $W_m > W_s$ , 则接触形成时半导体中一部分电子将转移至金属中。平衡建立后的能带结构如图 1(b) 所示。这时界面金属侧有负的屏蔽电荷, 半导体侧有正的空间电荷区, 系统有一个统一的费米能级。在空间电荷区中半导体的能带发生弯曲, 形成势垒。势垒高度等于从费米能级到界面导带底的距离, 即

$$\phi_b^0 = W_m - \chi_s.$$

势垒高度等于金属功函数与半导体电子亲和势之差, 这就是 Schottky-Mott 理论的主要结论。对于 P 型半导体可以得到肖特基势垒的高度为

$$\phi_b^0 = \chi_s + E_g - W_m,$$

其中  $E_g$  是半导体的禁带宽度。由此得到另一个重要结论:

$$\phi_b^0 + \phi_b^0 = E_g.$$

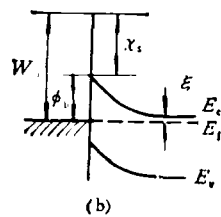
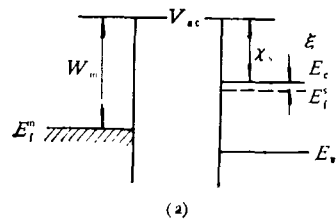


图 1

利用所谓耗尽层近似容易计算势垒的形状。耗尽层近似就是假定空间电荷区(即势垒区)中载流子浓度为零。如果势垒宽度为  $l$ , 电离杂质浓度为  $N$ , 则由泊松方程计算得到抛物线形状的势垒为

$$\phi(x) = \frac{qN}{2\epsilon_s} (l-x)^2 + \xi,$$

其中  $q$  是电子电荷,  $\epsilon_s$  是半导体的电容率,  $x$  表示离界面的距离。势垒宽度  $l$  依赖于势垒高度和掺杂浓度, 一般在  $100-1000 \text{ \AA}$  之间。

人们早就知道, 最重要的共价键半导体(如 Si 和 Ge) 的肖特基势垒的高度与金属功函数几乎无关, 近似为常数。这与 Schottky-Mott 理论相矛盾。1947 年 Bardeen 巧妙地把半导体表面态的概念引入金属-半导体接触的理论中, 解决了这一难题<sup>[4]</sup>。图 2 表示肖特基势垒的 Bardeen 模型。所谓表面电子态, 就是指电子波函数局限于表面附近的局域电子态, 它与广延于整个晶体中的布洛赫电子态(即体态)有本质的区别。表面态也形成能带。Bardeen 假定, 在禁带中存在某位置  $\phi_0$ , 当电子填充表面态至  $\phi_0$  时, 整个表面是电中性的。电子填充到  $\phi_0$  以下, 表面带正电; 电子填充到  $\phi_0$  以上, 表面带负电。或者说,  $\phi_0$  以下为施主型表面态,  $\phi_0$  以上为受主型表面态。图 2(a) 是一个具有表面态的清洁的半导体表面, 表面附近能带发生弯曲。如果以  $Q_{ss}$  表示表面态中的面电荷密度, 而以  $Q_{sp}$  表示因能带弯曲引起的空间电荷区中的电荷密度, 则电中性条件要求  $Q_{ss} + Q_{sp} = 0$ 。如果  $\phi_0$  附近表面态密度特别高, 那么表面费米能级就会被钉扎在  $\phi_0$  附近。

为了说明表面态对肖特基势垒的作用, 在图 2(b) 中 Bardeen 在金属和半导体之间引入了一个大小为原子间距的间隙  $\delta$ 。这时电中性条件成为

$$Q_m + Q_{ss} + Q_{sp} = 0,$$

其中  $Q_m$  为金属上的屏蔽电荷密度。由  $Q_m$  与  $Q_{ss} + Q_{sp}$  形成界面电偶层, 在间隙  $\delta$  上存在势垒  $V_i$ 。当表面态密度很大时, 界面费米能级被钉扎在  $\phi_0$  附近。对于 n 型半导体, 由图 2(b)

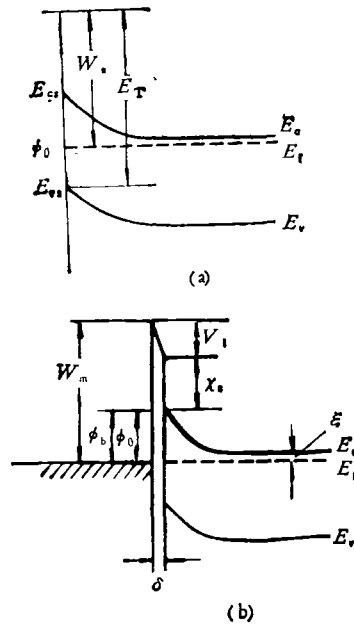


图 2

可得

$$V_i + \phi_b = \phi'_b = W_m - \chi_s.$$

此时势垒  $\phi'_b$  分为两部分: 由能带弯曲造成的势垒  $\phi_b$ , 和界面偶极层上的势垒  $V_i$ 。由于  $\delta$  只有原子间距的数量级, 电子可以隧道效应穿过势垒  $V_i$ , 所以实际上肖特基势垒只是  $\phi_b$ 。但是, 当  $\phi_b \approx \phi_0$  时,  $\phi_b$  近似为常数。这样就解释了肖特基势垒几乎与金属功函数无关的实验事实。具体计算可以按下列公式:

$$\phi_b = c(W_m - \chi_s) + C_0,$$

其中  $C$ ,  $C_0$  是与金属的性质无关的常数。当表面态密度很大时,  $C \rightarrow 0$ ,  $C_0 \rightarrow \phi_0$ ,  $\phi_b \rightarrow \phi_0$ , 常称这种情形为 Bardeen 极限; 当表面态密度近似为零时,  $C \rightarrow 1$ ,  $C_0 \rightarrow 0$ ,  $\phi_b \rightarrow (W_m - \chi_s)$ , 称为 Schottky 极限。

一般情形下可以用热电子发射机制来说明肖特基二极管的电流输运过程。所谓热电子发射, 就是指由于热运动, 部分电子获得足够高的能量, 越过势垒而形成电流。由此得到的电流电压特性 ( $I-V$ ) 为

$$I = A^* T^2 e^{-q\phi_b/kT} (e^{qV/kT} - 1),$$

式中  $T$  是绝对温度,  $k$  是玻耳兹曼常数,  $A^*$  也是常数。利用这个公式, 可以测量势垒高度  $\phi_b$ ,

传统的测量势垒高度的方法还有电容电压法(C-V)和光电法<sup>[1]</sup>。

肖特基势垒的研究已经积累了大量的实验数据。1969年 Kurtin 等人总结了实验数据,发表了著名的S曲线<sup>[2]</sup>。他们把肖特基势垒的公式近似表示为

$$\phi_0 \approx SX_m + \text{常数},$$

其中  $X_m$  是金属原子的负电性 [负电性 =  $0.18 \times (\text{原子的电离能} + \text{电子亲和势})$ ],  $S$  为常数。在此式中原子的负电性取代了金属功函数的地位。二元半导体的离子性可以用组分原子的负电性之差  $\Delta X$  来衡量。对于共价键的 Si 和 Ge,  $\Delta X = 0$ 。综合实验数据,系数  $S$  与  $\Delta X$  的关系大体上可以描绘出一条 S 形曲线<sup>[3]</sup>。关于 S 曲线,虽然还有不同的看法,但是它揭示了肖特基势垒的性质与半导体离子性的关系: Schottky-Mott 模型适用于强离子性半导体, Bardeen 模型则适用于共价键半导体。

## 二、Si(111)表面电子态的实验研究

Bardeen 模型说明表面态对共价键半导体的肖特基势垒的重要作用,是否能从实验上证实表面态的存在,就成为检验 Bardeen 理论正确与否的中心问题。Allen 和 Gobeli 在六十年代初就用开尔文探针和光电发射阈的测量间接地证实了 Si(111)面上表面态的存在<sup>[6]</sup>。由图 2(a)可以看出,要测量半导体表面能带是否弯曲,可以同时测量光电子发射阈和功函数。半导体的光电发射阈  $E_T = \chi_s + E_g$ , 这是因为光子能量必须大于从表面价带顶至真空能级的能量,光电子才能逸出表面。功函数  $W_s$  可以用开尔文探针测量接触电势差得到。开尔文探针是由钨、钼等金属制成的平顶探针,与试样作电学连接,探针顶端靠近试样表面,构成一小电容器。当探针沿试样表面法线方向作机械振动时,电容量发生改变。这时由于试样和探针之间存在接触电势差,电容的周期性变化产生一个交变的电信号。如果用一直流电压去平衡接触电势差,交变电信号就消失。这个平衡直流

电压数值上等于试样和探针之间的接触电势差,而接触电势差又等于试样和探针的功函数之差,所以如果探针的功函数已知,那么试样的功函数也就测定了。

Allen 和 Gobeli 测量了在超高真空中解理的 Si(111)面。为了获得清洁的解理面,  $10^{-10}$  Torr 超高真空是必要的。他们测量了各种不同掺杂程度的 n 型和 P 型样品,如果表面能带是平直的,而且 n 型和 P 型 Si 的光电发射阈也相同,那么 P 型和 n 型 Si 的功函数之差将等于二者体内费米能级之差,即  $\Delta W = E_{FP} - E_{Fn} \approx E_g$ 。如果二者的功函数近似相等,则表明表面费米能级被钉扎。对于不同类型和不同程度掺杂的试样,他们发现,光电发射阈和功函数都几乎保持不变。从而,推断 Si(111)表面有能带弯曲,表面费米能级被钉扎在禁带中。间接地证明了 Si(111)表面禁带中存在相当高密度的表面态。

直接测量 Si(111)的表面态直至 1972 年才得以实现。那年, Spicer 的和 Eastman 的两个研究组分别报道了用光电子发射谱测量 Si(111)面表面态的结果<sup>[7]</sup>。用光电子谱研究固体问题常用如图 3(a)所示的 Spicer 的电子发射的三阶段模型: (1) 固体中电子吸收光子跃迁至激发态, (2) 被激发的电子向表面运动, (3) 激发电子越过表面势垒。可见,光电子中蕴含着固体电子结构的信息。用电子能量分析器记录光电子数目随能量的分布,称为能态密度分布曲线。精确地分析能态密度分布曲线是相当复杂的。粗略地说,这个曲线反映了固体电子能态密度的分布。图 3(b) 是 Eastman 等人得到的 Si(111)解理面发射的价带光电子谱。图中清洁解理面的能态密度分布曲线应是体内电子态和表面电子态密度的叠加。为了识别表面态,他们让解理面暴露适量的氧。氧化表面的价带光电子谱也示于图中,清洁表面与氧化表面能态密度之差(在图中用阴影表示的尖峰),被认为是 Si(111)面的已填充的表面态。理论上认为 Si(111)表面的 Si 原子与体内原子间有三个背向键,而表面有一个未饱和的悬挂键。

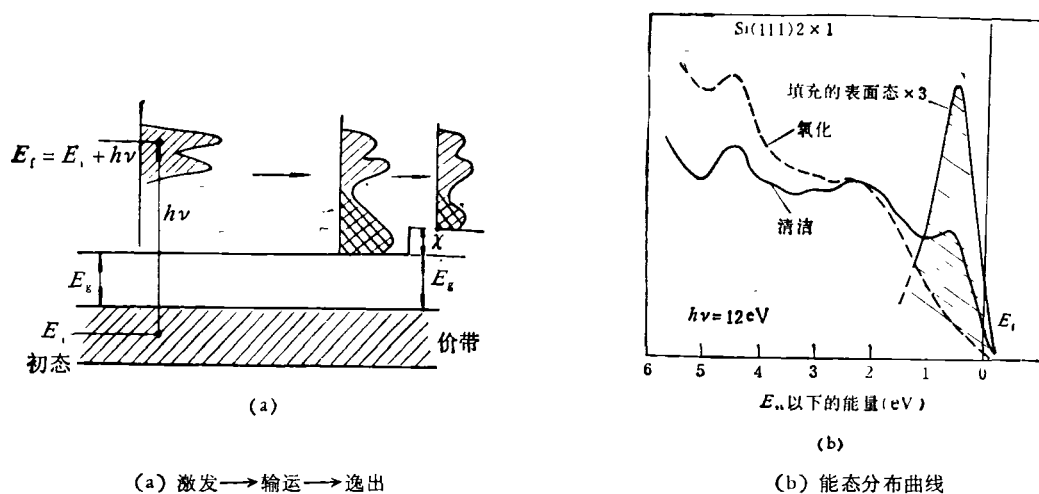


图 3

氧化后这个悬挂键被饱和，移入价带深处。因此，清洁和污染表面能态密度之差表示已填充的表面态密度。还可以注意到，费米能级被伸入禁带中的表面态“尾巴”所钉扎。

Si(111) 表面态的直接和间接的实验研究都得到了肯定的结果，证明 Bardeen 理论适用于共价键半导体 Si，但是对 III-V 族化合物的研究使 Bardeen 理论遇到了严重的困难。

### 三、GaAs(110)表面电子态的研究

GaAs(110) 解理面是目前研究得最多的半导体表面。作为典型的 III-V 族化合物的解理面，它具有非常有趣的性质。与 Si 相似，GaAs 上肖特基势垒的高度与金属的功函数几乎无关。Allen 和 Gobeli 在完成 Si(111)表面态的研究后，也研究了 GaAs(110) 解理面。他们发现，GaAs(110) 面功函数的数值几乎与掺杂类型和浓度无关，于是认为 GaAs(110) 面的禁带中具有高密度的表面态分布。这个结论在当时似乎是很自然的。

1967 年 Van Laar 等人发表了他们关于 GaAs(110) 解理面的研究成果，认为在禁带中不存在表面态<sup>[8]</sup>。他们同样用开尔文探针方法测量接触电势差，也测量了光电发射域。他们发现，对于质量好的解理面，重掺杂的 n 型 GaAs 和 p 型 GaAs 的功函数之差几乎等于禁带宽

度。因此，认为 GaAs(110) 解理面上费米能级没有被钉扎，能带在表面附近是平坦的。这相当于禁带中表面态密度很低，不足以钉扎费米能级。这个出乎意料的实验结果当时没有被学术界公认。一方面是因为当时 Bardeen 理论的影响很深，另一方面由于这类实验要求极为苛刻的实验条件，报道的实验结果经常相互矛盾。直至十年后召开的美国半导体界面物理和化学会议上，才公认 III-V 族化合物 (110) 解理面的禁带中不存在表面态。

关于 GaAs(110) 解理面禁带中不存在表面态，有一个浅近的解释：(110)面是非极性表面，由 As 原子和 Ga 原子共同组成。表面形成时，As 原子要向外移，而 Ga 原子则向内移，移动的结果并不破坏表面元胞的对称性，表面原子的这种移动称为表面原子弛豫。原子弛豫的结果，使表面 Ga 原子悬挂键上的一个电子转移至表面 As 原子的悬挂键上。饱和的 As 悬挂键成为满带，移至价带中，而 Ga 悬挂键成为空带，移至导带中。所以，原子弛豫表面的禁带中就没有表面态，更精确的理论计算也证实了这一结论。

### 四、GaAs(110)面上肖特基势垒形成的研究

近年来对 III-V 族化合物 (110) 解理面上，

肖特基势垒的形成过程开展了大量的研究。研究得最多的是 GaAs(110) 解理面,良好的解理面禁带中无表面态,表面能带是平坦的。这就使得有可能观测随金属的淀积肖特基势垒的形成过程。例如,可用光电子谱测量表面能带随淀积金属的增加而弯曲的过程,也可以用开尔文探针测量接触电势差随淀积金属的增加而变化的过程。实验结果又是非常有趣的。

实验发现,良好的 III-V 族化合物(110)解理面对外来吸附或淀积的原子非常敏感。当逐渐向解理面上淀积金属时, n 型和 P 型半导体的费米能级分别从导带底和价带顶向禁带中部移动。在淀积原子达到约 0.1 个单原子层时,费米能级的位置逐渐趋于稳定。这个过程又一个显著的特点是,能带的弯曲或费米能级的钉扎过程几乎与淀积或吸附原子的性质无关。氧的吸附也同样导致能带的弯曲。实验上也曾用过金属性最强的铯和非金属性很强的氧,这个过程的基本特征都是相同的。

Spicer 等人首先综合了实验结果,提出了 III-V 族化合物上肖特基势垒形成的统一缺陷模型<sup>[9]</sup>。他们认为,既然费米能级的钉扎过程与淀积原子的性质无关,那么钉扎费米能级的局域电子态不可能与淀积原子相联系,而只与半导体基片有关。他们假定,淀积原子的过程使半导体表面产生晶格缺陷,与这些晶格缺陷相联系的局域电子态钉扎表面费米能级。在最初的模型中,他们认为受主能级与负离子空位(如 As 空位)相关,施主能级与正离子空位(如 Ga 空位)相关。同时,他们从实验上确定了这些能级的位置。这个模型可以认为是实验事实的一个合理的推论。至今,最直接的光电子谱的实验还没有发现这些局域能级的存在。

## 五、理论上的探索

物理学家对肖特基势垒的理论研究也从来没有间断过。首先对 Bardeen 理论提出疑问的是 Heine (1965)<sup>[10]</sup>。他指出,在 Bardeen 理论提出来时,肖特基二极管是用金属针压触在半

导体表面上的方法制成。半导体表面都有一氧化层,因此用半导体表面态和在金属与半导体之间引入一个间隙是多少有些道理的。但是,对高真空中解理面上蒸镀金属制成的肖特基二极管,很难再用半导体表面态来解释,更不允许在金属和半导体之间人为地引入一个间隙。他认为,根据量子力学,金属波函数在半导体禁带中将诱发从界面向半导体内部衰减的电子态,并认为这种界面态钉扎费米能级。

1976 年 Louie 和 Cohen<sup>[11]</sup> 应用现代表面电子结构的计算方法,计算了 Al-GaAs(110) 界面。他们用“胶冻”模型(即用均匀正电荷背景中的电子气体作为金属的近似),计算出界面态密度。他们计算的势垒高度和实验结果大体上相符。在后来的工作中他们还能近似地解释 Kurtin 的 S 曲线。

Heine 和 Louie 等人的理论都把着眼点从半导体表面态转移至金属诱导的界面态。在理论上他们的观点似乎是很有道理的,但是前面已经指出,肖特基势垒在凝聚状态的金属形成之前已经建立,这就使金属诱导界面态的理论无能为力了。

从另一个方面试图解释 III-V 族化合物上肖特基势垒的形成,是化学键理论。这个理论假定金属原子和半导体表面原子形成化学键,即化学吸附。例如,可以假定 Al 原子吸附于 Ga 位或 As 位,形成有序的外延层。根据化学键理论,也可以得到位于禁带中的简域态,从而说明界面费米能级的钉扎。

化学键理论的困难,首先在于如何说明,化学性质极其不同的吸附原子对势垒形成的作用十分相似。实验上观察到 Al 在 GaAs(110) 面上不形成有序的外延覆盖层,在极低覆盖层时也观察不到化学键形成的迹象。

Zunger<sup>[12]</sup> 从理论上详细地分析了化学键理论的困难,认为 Al 与 GaAs(110) 基片之间只有微弱的相互作用,Al 原子之间的相互作用则更强,趋向于形成 Al 原子团。他认为,Al 原子团形成时放出的凝聚能提供了界面反应和形成晶格缺陷所需的激活能。他把与原子团相联

系的电子态称为母态,与原子团造成的晶格缺陷相联系的电子态称为子态。认为这两种局域电子态都可能钉扎费米能级。有人在研究 Ag-GaAs(110) 界面形成时,也提出类似的假说,认为 Ag 原子团的电离能对应于施主能级,它的电子亲和势对应于受主能级。

原子团理论可以解释 Al 和 Ag 等金属与 GaAs 界面形成过程中的一些物理现象,也为 Spicer 的缺陷模型提供了理论依据。但是,和缺陷模型相似,它至今仍是一种理论上的推测。某些金属如 Cs, 在 GaAs(110) 面上趋向于形成均匀的吸附层,而不形成原子团;氧在 GaAs(110) 表面明显地形成化学吸附。这些事实说明化学键在界面形成过程中也可能起重要作用。

总之, III-V 族化合物上表面态和肖特基势垒形成的研究,揭示了丰富而引人注目的物理内容,使传统的肖特基势垒的理论遇到了很大的困难。目前提出的许多理论模型都只是从某种角度上说明一些实验事实。迄今还没有一个理论既能系统地说明主要实验现象,又有严格的理论依据。问题的核心是要从原子尺度上去认识金-半界面层,即宽度为几个原子间距的界面层的原子结构和电子结构。因此,肖特基势垒的研究今后仍然是半导体界面物理化学的

重要组成部分。值得指出的是,我们只介绍了在极其理想的条件下形成的金属-半导体界面和肖特基势垒。肖特基势垒在应用技术上的研究也是非常活跃的。很明显,理论研究的成果将进一步促进技术的发展。

### 参 考 文 献

- [1] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Second Edition, John Wiley & Son, (1981); 黄昆、韩汝琦著, 半导体物理基础, 科学出版社, (1979).
- [2] E. H. Rhoderick, *Metal-Semiconductor Contacts*, Oxford University Press, (1978).
- [3] 洛士宏、莫党, 物理学进展, 5-1 (1985), 66; 陈克铭, 物理, 11(1982), 490.
- [4] J. Bardeen, *Phys. Rev.*, 71(1947) 717.
- [5] S. Kurtin, T. C. McGill and C. A. Mead, *Phys. Rev. Lett.*, 22(1969), 1433.
- [6] F. G. Allen and G. W. Gobeli, *Phys. Rev.*, 127(1962), 150.
- [7] L. F. Wagner and W. E. Spicer, *Phys. Rev. Lett.*, 28 (1972), 1381; D. E. Eastman and W. D. Grobman, *Phys. Rev. Lett.*, 28(1972), 1378.
- [8] J. Van Laar and J. J. Scheer, *Surf. Sci.*, 8(1967), 342.
- [9] W. E. Spicer, I. Lindau, P. Skeath and C. Y. Su, *J. Vac. Sci. Technol.*, 17(1980), 1019.
- [10] V. Heine, *Phys. Rev.*, 138(1965), A 1689.
- [11] S. G. Louie and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, 13 (1976), 2461.
- [12] A. Zunger, *Thin Solid Film*, 104(1983), 301; A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 24(1981), 4372.

(上接第 712 页)

值,不论是象质的客观评估,傅里叶光谱技术、信息处理、空间滤波、改善象质、相衬、纹影、暗场以及彩色编码和黑白反转等诸方法,都有广阔的应用天地。所有这些,在《变换》一书中都有所反映。

傅里叶光学是一门综合性很强的光学分支学科,其内容牵涉到衍射、线性系统、相干系统、频谱分析和网络理论等等各个方面。作者将这些方面的内在联系有效地展示给读者,以提高读者的认识能力。

《变换》一书在论述中还注意到有关知识的来龙去脉。以衍射为例,书中首先从衍射现象

开始,继而提出惠更斯原理,从惠更斯原理到惠更斯-菲涅耳原理,又讨论这一原理的实质和推论,然后再到基尔霍夫积分,最后用频谱分析的观点对夫琅和费衍射进行再认识,并且还讨论如何从实验装置上实现傅氏的准确变换。这是一个完整的既有理论又有实践的认识过程。读者仔细分析这一符合认识规律的过程,将会大有所得。

但是,假如能在各节后尾增补一些习题和思考题,启发读者运用所学理论进行思考,则将有利于分析能力的提高。另外,在有关章节里缺乏演示和实验方法的介绍,这是本书的不足之处。