

Прохождение горячих электронов через межфазную границу металл—полупроводник

© Ф.В. Харламов, В.Ф. Харламов[¶]

Орловский государственный технический университет,
302020 Орел, Россия

(Получена 17 января 2008 г. Принята к печати 7 марта 2008 г.)

Получено выражение для плотности тока хемозмиссии электронов из металлической пленки в полупроводник. Определены зависимости вероятности прохождения горячих электронов через межфазную границу металл—полупроводник от средней энергии горячих электронов, температуры и напряженности электрического поля. Установлены условия, при которых вероятность прохождения горячих электронов через межфазную границу близка к 1.

PACS: 68.47.Fg, 68.47.De, 73.40.Ns, 73.61.At

1. Введение

При протекании экзотермических гетерогенных химических реакций на границе твердых тел и активных газов выделяющаяся энергия передается кристаллической решетке (фононам) и электронам твердых тел. Адсорбированные молекулы газа совершают локальные колебания с частотами, существенно превышающими дебаевские частоты кристаллов. Поэтому распад локальных колебаний адсорбированных молекул на фононы затруднен и электронная аккомодация успешно конкурирует с фононной. При этом вероятность β_1 образования электронно-возбужденного состояния в твердом теле при образовании одной молекулы продукта может принимать значения, близкие к 1 [1–4]. На поверхности металлов колебательная релаксация электронов обусловлена взаимодействием электромагнитного поля диполя (квадруполя) молекул с электронами проводимости, вследствие чего происходит преобразование энергии колебательного кванта в энергию электронных возбуждений. Скорость такой релаксации составляет $\Gamma_e = 10^9 - 10^{11} \text{ с}^{-1}$ [1–3], что соизмеримо со скоростью релаксации колебательно-возбужденных молекул по фононному каналу. Возможно образование на поверхности электронно-возбужденных молекул в ходе гетерогенной реакции. В случае адиабатического пути процесса образования электронно-возбужденных молекул благодаря оже-переходам $\beta_1 \approx 1$ [4].

При протекании гетерогенной реакции на поверхности металлической пленки, нанесенной на полупроводник, возникает поток горячих электронов, диффундирующих в полупроводник через пленку и межфазную границу [5]. Этот эффект может быть использован при изучении поверхностной электронной аккомодации, в датчиках контроля за скоростью гетерогенных химических процессов, а также для прямого преобразования выделившейся энергии в энергию электрического тока [5]. Цель настоящей работы состоит в теоретическом изучении влияния параметров системы на эмиссию

горячих электронов из металла в полупроводник для установления условий, при которых вероятность прохождения горячего электрона через межфазную границу близка к 1.

2. Теоретический анализ

Пусть на плоской поверхности полупроводника находится металлическая пленка, толщина d которой удовлетворяет условию $d < L$, где L — длина релаксации энергии горячих электронов в металле. Будем осуществлять электронное возбуждение поверхности металлической пленки с помощью каталитической реакции, тогда возникает диффузионный поток горячих электронов, энергия которых в слое металла толщиной d уменьшается в $\sim \exp(-dL^{-1}) \approx 1$ раз, т.е. незначительно. Будем считать, что приконтактный слой в полупроводнике обеднен основными носителями тока — электронами (запорный контакт). В этом случае электрическое поле контакта разделяет электрические заряды, выталкивая в объем полупроводника горячие электроны, прошедшие межфазную границу. Тогда для плотности тока эмиссии горячих электронов из металла в полупроводник получаем выражение

$$j = \frac{2e}{h^3} \int g(\varepsilon) \omega(\varepsilon_z) \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_z} d^3 p, \quad p > p_f, \quad (1)$$

где e — заряд электронов, h — постоянная Планка, $g(\varepsilon)$ — функция распределения горячих электронов металла по энергиям, $\omega(\varepsilon_z)$ — вероятность прохождения горячего электрона через межфазную границу, ε_z — часть кинетической энергии электрона, определяемая z -компонентой импульса \mathbf{p} , ось z направлена перпендикулярно поверхности металла. В выражении (1) интегрирование ведется вне сферы радиусом $p_f = (2m\varepsilon_f)^{1/2}$, где ε_f — кинетическая энергия электрона металла на уровне Ферми, m — эффективная масса электрона.

[¶] E-mail: Kharl@ostu.ru

Используя теорему о среднем, можно написать

$$j = e\eta J \varpi = \frac{e\eta J \int g(\varepsilon)\omega(\varepsilon_z)(\partial\varepsilon/\partial p_z)d^3p}{\int g(\varepsilon)(\partial\varepsilon/\partial p_z)d^3p}, \quad (2)$$

где J — скорость гетерогенной реакции, сопровождающейся электронным возбуждением поверхности металла, $\eta = \beta_1\beta_2$, β_2 — вероятность прохождения горячего электрона через металлическую пленку, ϖ — среднее значение величины $\omega(\varepsilon_z)$.

Определение функции $g(\varepsilon)$ связано с необходимостью решать квантово-механическую задачу для конкретной системы. Используя первые принципы, установим ее приближенный вид. При рекомбинации электронов и дырок в металле, подчиняющейся принципу Франка–Кондона, выделяющаяся энергия может передаваться атомным частицам по ударному механизму [6,7]. Применим к этому процессу и обратному для него процессу передачи энергии от атомной частицы электронной подсистеме металла принцип детального равновесия. Тогда можно считать, что при протекании реакции на поверхности металла, сопровождающейся его электронным возбуждением, колебательно-электронные или электронно-электронные переходы в образующихся поверхностных молекулах газа подчиняются принципу Франка–Кондона. При этом можно допустить, что вероятность получения дополнительной энергии равновесными электронами металла не зависит от их импульса. В этом случае с равной вероятностью происходит возбуждение электронов, занимающих различные состояния в валентной зоне металла. Поэтому получаем

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp[(\varepsilon - \varepsilon_1)/kT]}, \quad (3)$$

где $\varepsilon > \varepsilon_f$, $\varepsilon_1 = \varepsilon_f + \varepsilon_g$, ε_g — среднее значение дополнительной энергии, получаемой электронами проводимости от образующихся на поверхности молекул, k — постоянная Больцмана, T — температура металла.

Используя классический потенциал сил зеркального изображения, потенциальный барьер для электронов металла на межфазной границе можно представить в виде

$$U(z) = \varepsilon_f + A - eEz - e^2(16\pi\xi\xi_0z)^{-1}, \quad (4)$$

где A — работа выхода, равная энергии, необходимой для удаления электрона с уровня Ферми в металле в объем полупроводника на бесконечное расстояние от межфазной границы, ξ — относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника, ξ_0 — электрическая постоянная, E — напряженность электрического поля в полупроводнике при $z = 0$, $E \approx en_0b(\xi\xi_0)^{-1}$, n_0 — концентрация электронов в объеме полупроводника; b — толщина запирающего слоя, $b \approx [2\xi\xi_0(U_c + U_E)(en_0)^{-1}]^{1/2}$, U_c — контактная разность потенциалов, U_E — электрическое напряжение,

приложенное к контакту [8]. Совместное действие электрического поля в слое объемного заряда и силы зеркального изображения приводит к уменьшению высоты потенциального барьера на величину [8]

$$\delta A = (e^3E)^{1/2}(4\pi\xi\xi_0)^{-1/2}. \quad (5)$$

Наряду с надбарьерным прохождением (когда $\varepsilon_z > \varepsilon_f + A - \delta A$) возможно туннелирование возбужденных электронов сквозь потенциальный барьер (4). Коэффициент прозрачности $D(\varepsilon_z)$ для потенциального барьера (4) можно получить, используя полуклассический метод Миллера–Гуда [9]:

$$D(\varepsilon_z) = \exp\left[-\frac{4(2m)^{1/2}}{3eE\eta}(F - \varepsilon_z)^{3/2}V\left(\frac{\delta A}{F - \varepsilon_z}\right)\right], \quad (6)$$

где $F = \varepsilon_f + A$. Функция Нордгейма V табулирована, при этом можно использовать приближенное равенство [9,10]

$$V\left(\frac{\delta A}{F - \varepsilon_z}\right) \approx 1 - \left(\frac{\delta A}{F - \varepsilon_z}\right)^2. \quad (7)$$

Выражение (6) не позволяет получить точные значения величины $D(\varepsilon_z)$ для интервала $0.4 \leq D(\varepsilon_z) \leq 1$ [10]. Однако, согласно приведенным далее результатам вычислений, вклад туннельного тока j_t в значение величины j , как правило, мал, что позволяет использовать приближение (6), (7). В случае „больших“ электрических полей E , когда $j_t \sim j$, полученные далее результаты имеют характер оценок, позволяющих полуколичественно описывать зависимость плотности тока j от параметров системы.

Используем выражения $\varepsilon_s = p_s^2(2m)^{-1}$, $p_s^2 = p_x^2 + p_y^2$, $\varepsilon = \varepsilon_s + \varepsilon_z$. Применяя полярные координаты p_s и φ в плоскости, перпендикулярной оси z , и формулу (3), получаем

$$\int g(\varepsilon)\omega(\varepsilon_z)\frac{\partial\varepsilon}{\partial p_z}d^3p = \int_{\varepsilon_f}^{\infty}\omega(\varepsilon_z)N(\varepsilon_z)d\varepsilon_z,$$

где

$$N(\varepsilon_z) = 2\pi mkT \ln\left[1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_z}{kT}\right)\right].$$

Используя полученное выражение и формулу (2), учитывая туннелирование электронов и пренебрегая надбарьерным отражением, находим

$$\varpi = \omega_t + \omega_1, \quad (8)$$

где

$$\omega_t = RQ^{-1}, \quad \omega_1 = MQ^{-1}, \quad (9)$$

$$R = \int_{\varepsilon_f}^{\varepsilon_z^*} D(\varepsilon_z)B(\varepsilon_z)d\varepsilon_z, \quad M = \int_{\varepsilon_z^*}^{\infty} B(\varepsilon_z)d\varepsilon_z, \quad Q = \int_{\varepsilon_f}^{\infty} B(\varepsilon_z)d\varepsilon_z, \quad (10)$$

$$B(\varepsilon_z) = \ln\left[1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_z}{kT}\right)\right], \quad \varepsilon_z^* = \varepsilon_f + A - \delta A. \quad (11)$$

С помощью выражений (5)–(11) вычислена вероятность прохождения горячего электрона через межфазную границу ϖ при различных параметрах системы. Вычисления производили на примере использованной в опытах [5] системы (пленка золота)–(*n*-кремний). Для золота $\varepsilon_f = \hbar^2(8m)^{-1}(3n\pi^{-1})^{2/3} = 2.2$ эВ, где $n = a_0^{-3} = 1.47 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$, $a_0 = 4.078 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Для оценки величины A используем выражение для плотности тока насыщения через контакт металл–полупроводник (при обратных напряжениях) [8]

$$j_s = 0.25en_0v \exp(-aU_c), \quad (12)$$

где v — средняя тепловая скорость электронов в полупроводнике, $a = e(kT)^{-1}$. Используя значения $n_0 = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ [5], $T = 300 \text{ К}$, $v = 10^6 \text{ см/с}$ и измеренное значение $j_s = 10^{-5} \text{ А/см}^2$, по формуле (12) находим $eU_c = 0.36$ эВ. Отсюда $A = eU_c + W_c - \varepsilon_f \approx 0.7$ эВ, где W_c — энергия электрона на дне зоны проводимости полупроводника. Для величины напряженности электрического поля при $z = 0$ получаем $E = en_0b(\xi\xi_0)^{-1} = [2en_0(U_c + U_E)]^{1/2}(\xi\xi_0)^{-1/2} = 4 \cdot 10^5 \text{ В/м}$, где $U_c + U_E = 1 \text{ В}$, $\xi = 12$. Отметим, что при увеличении концентрации легирующей примеси или приложенного напряжения величина E возрастает.

Вычисление интегралов в выражениях (10) производили численно по методу Ромберга (Romberg). Предварительно осуществлена проверка компьютерной программы, использовавшейся для вычислений: установлено, что выполняется условие, характеризующее туннельный эффект [9,10], $j_0 = CE^2 \exp(-GE^{-1})$, где C и G — константы, j_0 — плотность туннельного тока равновесных электронов через межфазную границу при разных значениях напряженности электрического поля E . Для этого в выражениях (10), (11) принято $\varepsilon_g = 0$, $T = 300 \text{ К}$, $A = 0.7$ эВ, $\varepsilon_f = 2.2$ эВ, $\xi = 12$ и в формулах для R и Q в (10) принят равным нулю нижний предел интегрирования. В этом случае, согласно результатам вычислений величин ϖ и ω_t при разных значениях напряженности поля E , выполняется равенство $\varpi \approx \omega_t$, причем величина $\lg(\omega_t E^{-2})$ зависит линейно от E^{-1} в интервале $2 \cdot 10^{-10} < E^{-1} < 3 \cdot 10^{-9} \text{ м/В}$.

На рис. 1, *a, b* представлены зависимости величин ϖ и ω_t от напряженности электрического поля на межфазной границе $z = 0$ при разных значениях средней энергии возбужденных электронов ε_g . Увеличение напряженности электрического поля сопровождается ростом вероятности ϖ прохождения возбужденных электронов через межфазную границу. При выполнении условия $\varepsilon_g > A$ выполняется неравенство $\omega_t \ll \varpi$, что соответствует надбарьерному прохождению электронов. Если $\varepsilon_g < A$, то туннельный эффект определяет вероятность перехода возбужденного электрона металла в полупроводник ($\omega_t \approx \varpi$) при $E \gtrsim 10^8 \text{ В/м}$.

При увеличении энергии горячих электронов ε_g и фиксированных других параметрах вероятность ϖ монотонно возрастает. При этом величина ω_t проходит через максимум (рис. 2, *a, b*). Если уменьшать величину A

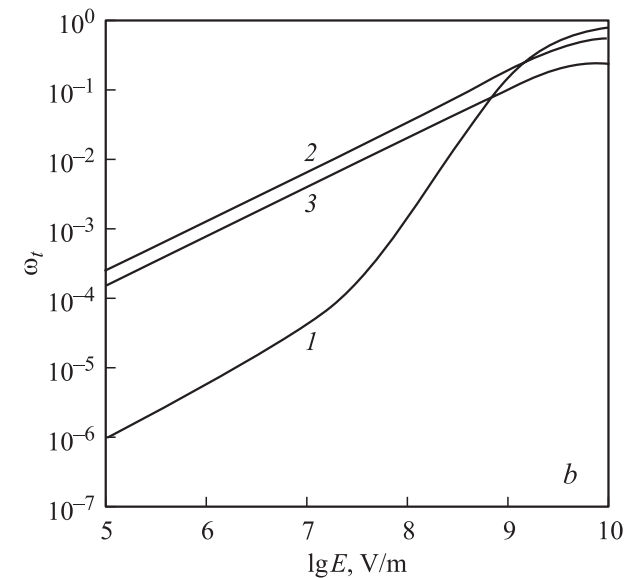
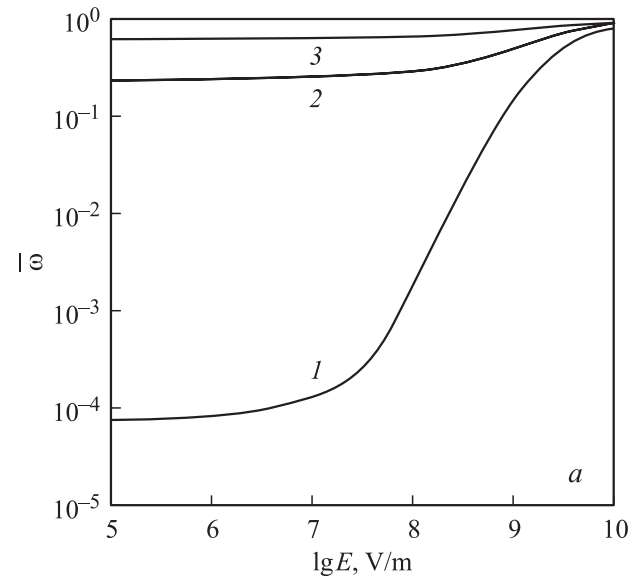


Рис. 1. Зависимости полной вероятности прохождения возбужденного электрона металла (Au) через межфазную границу в кремний *n*-типа проводимости (*a*) и вероятности его туннелирования (*b*) от напряженности электрического поля при разных значениях средней энергии горячих электронов ε_g , эВ: 1 — 0,6, 2 — 1,4, 3 — 3,7. $T = 300 \text{ К}$, $A = 0,7$ эВ.

потенциального барьера для электронов, то значение ϖ увеличивается (ср. кривые 3 и 4 на рис. 2, *a*). С ростом температуры величина ϖ либо возрастает ($\varepsilon_g < A$), либо не меняется ($\varepsilon_g > A$) (рис. 3). Согласно полученным результатам, для достижения значения $\varpi \approx 1$ необходимо, чтобы средняя энергия возбужденных электронов ε_g в несколько раз превышала величину потенциального барьера A . Это обстоятельство обусловлено тем, что условие $p_z^2(2m)^{-1} \geq \varepsilon_f + A - \delta A$, необходимое для преодоления электроном межфазной границы, при изотропном распределении горячих электронов металла по импульсам (см. выражение (3)) выполняется, когда

величина ε_g существенно превышает величину потенциального барьера A .

Отметим, что увеличение концентрации легирующей примеси в полупроводнике приводит к росту ϖ вследствие уменьшения величины потенциального барьера A в связи с изменением положения уровня Ферми в полупроводнике (со стороны полупроводника высота барьера для электронов равна $eU_c = F_s - F_m$, где F_s и F_m — положения уровней Ферми в полупроводнике и в металле до контакта соответственно [8]).

Таким образом, в случае хемоэмиссии электронов из металла в полупроводник (энергия возбужденных

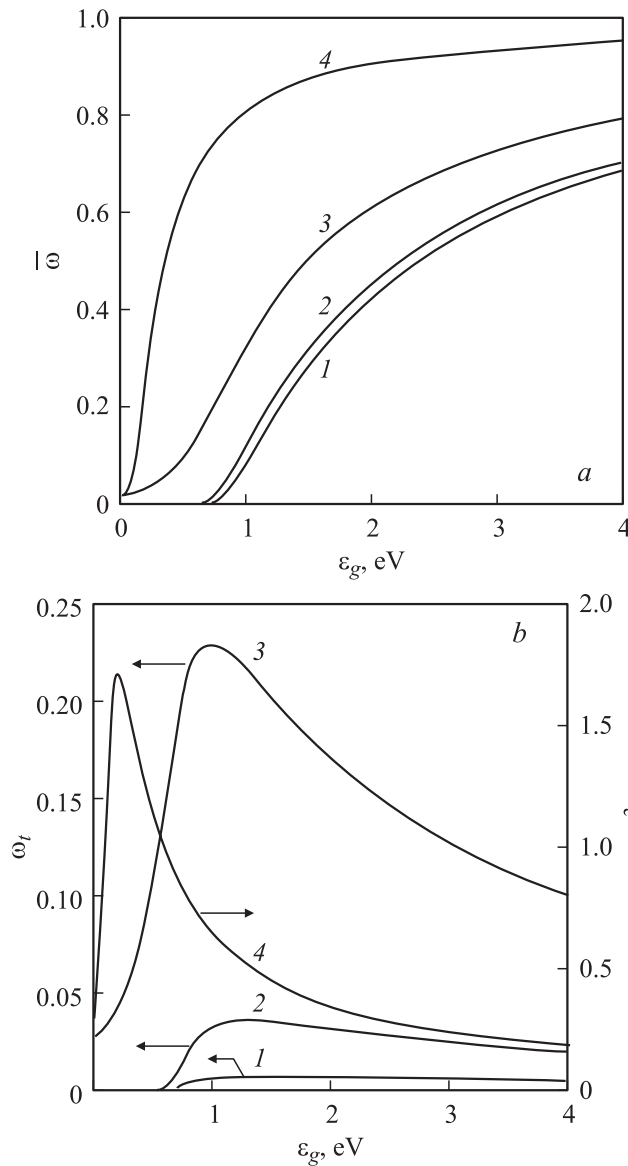


Рис. 2. Зависимости полной вероятности прохождения горячего электрона металла (Au) через межфазную границу в кремний n -типа проводимости (а) и вероятности его туннелирования (б) от средней энергии горячих электронов при разных значениях напряженности электрического поля E , В/м: 1 — 10^7 , 2 — 10^8 , 3 — 10^9 , 4 — 10^5 . $T = 300$ К; $A = 0.7$ (1, 2, 3), 0.1 эВ (4).

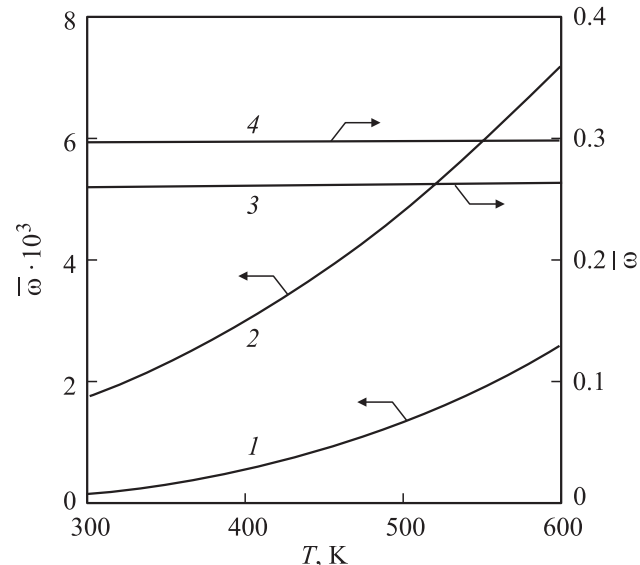


Рис. 3. Зависимости полной вероятности прохождения горячего электрона металла (Au) через межфазную границу в кремний n -типа проводимости от температуры при разных значениях средней энергии горячих электронов ε_g , эВ: 1, 2 — 0.6; 3, 4 — 1.4. $A = 0.7$ эВ. $E = 10^7$ (1, 3) и 10^8 В/м (2, 4).

электронов $\varepsilon_g \sim 1$ эВ) для достижения условия $\varpi \approx 1$ необходимо выбирать металл и полупроводник такие, чтобы величина потенциального барьера для электронов на их контакте была небольшой ($A \sim 0.1$ эВ). Это условие может выполняться в случае полупроводника, сильно легированного донорной примесью, или в случае узкозонного полупроводника.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-08-00079).

Список литературы

- [1] W. Brenig. *Z. Phys.*, **B23** (3), 361 (1976).
- [2] М.А. Кожушнер, В.Г. Кустарев, Б.Р. Шуб. *ДАН СССР*, **237** (6), 871 (1977).
- [3] В.Н. Persson. *Sol. St. Commun.*, **27** (3), 417 (1978).
- [4] В.Ф. Харламов, Ю.И. Тюрин, В.В. Стыров, Е.А. Кабанский. *Теорет. и эксперим. химия*, **14** (6), 788 (1978).
- [5] В.Ф. Харламов, А.В. Костин, М.В. Кубышкина, Ф.В. Харламов. *ФТП*, **42** (1), 60 (2008).
- [6] В.И. Векслер. *Вторичная ионная эмиссия металлов* (М., Наука, 1978).
- [7] В.Ф. Харламов, М.В. Кубышкина, А.А. Янович, Т.В. Иванов. *ЖТФ*, **76** (5), 127 (2006).
- [8] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников* (М., Наука, 1990).
- [9] Н. Neumann. *Acta Phys. Polon.*, **35** (5), 487 (1969).
- [10] Р. Фишер, Х. Нойман. *Автоэлектронная эмиссия полупроводников* (М., Наука, 1971).

Редактор Л.В. Шаронова

Excited electrons passage through the interphase boundary metal–semiconductor

F.V. Kharlamov, V.F. Kharlamov

Orel State Technical University,
302020 Orel, Russia

Abstract Mathematical model describing the passage of excited electrons from metal to semiconductor through the interphase boundary is studied. The conditions, at which possibility of the passage is near to 1, are determined.