

Простая модель расчета высоты барьера Шоттки на контактах переходных металлов с политипами карбида кремния

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergei.Davydov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 18 мая 2004 г.)

В рамках предложенной нами ранее простой модели проведены самосогласованные расчеты высоты барьера Шоттки для контактов Ag, Au, Pd, Pt, Ti, Ru, Ni, Cr, Al, Mg и Mn с различными политипами SiC. Показано, что вполне удовлетворительное согласие результатов расчета с экспериментом получено для контактов переходных металлов в предположении об определяющей роли кремниевых вакансий с энергией $E_d = E_V + 2.1 \text{ eV}$.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 03-02-160546, INTAS N 01-0603 и NATO SiP N 978011.

1. Влияние политипизма карбида кремния на высоту барьера Шоттки Φ_b отмечалось в ряде публикаций [1–6]. Насколько известно автору, первая попытка связать величину Φ_b с какой-либо характеристикой политипа предпринята в работе [1], где на примере контакта хрома с политипами 4H, 8H, 6H, 10H, 15R, 21R и 27R электронного карбида кремния было показано, что $\Phi_b^n \propto D$, где степень гексагональности $D = N_h / (N_h + N_k)$ (N_h и N_k — число занятых атомами гексагональных и кубических узлов соответственно). Поскольку степень гексагональности SiC пропорциональна концентрации вакансий N_{Si} в подрешетке кремния [7,8], можно показать, что $\Phi_b^n \propto N_{Si}^s \propto D$, где N_{Si}^s — пересчитанная для двумерного случая концентрация кремниевых вакансий N_{Si} ($N_{Si}^s = (N_{Si})^{2/3}$). Модель, описывающая такую зависимость, была предложена в работе [9] и представляла собой слегка модифицированную модель поверхностного дефекта Людеке [10]. В [9] предполагалось, что уровень Ферми E_F на контакте Cr–SiC совпадает с уровнем дефекта E_d , что позволило, воспользовавшись экспериментальными значениями Φ_b^n , вычислить поверхностную концентрацию дефектов N_d и показать, что отношения N_{Si}^s / N_d и Φ_b^n / N_d приблизительно постоянны в ряду 8H–6H–15R–27R–4H. Это и позволило сделать заключение о доминирующем влиянии кремниевых вакансий на величину Φ_b^n на контакте различных политипов SiC с одним и тем же металлом.

В работе [9] предполагалось, что электронное сродство χ для всех политипов одинаково и равно 4.4 eV, как в случае 6H-SiC¹ [11]. С другой стороны, по данным [6] для 6H- и 3C-политипов имеем соответственно $\chi = 3.3–3.7$ и 4.0 eV, тогда как справочник [12] приводит значения $\chi = 4.8 \text{ eV}$ для 3C-политипа и $\chi = 4.1 \text{ eV}$ для 2H-политипа. В настоящей работе мы, не прибегая к

упрощающему предположению $E_F = E_d$, проанализируем модель [9] на основе экспериментальных данных [1].

В модели [9] число заполнения n_d уровня поверхностного дефекта полупроводниковой подложки с энергией E_d (здесь и далее энергию отсчитываем от потолка валентной зоны), лежащего в запрещенной зоне, определяется самосогласованным уравнением

$$n_d = \pi^{-1} \arccotg[(E_d - E_F)/\Gamma],$$

$$E_F = \chi + E_g - \phi_m - \Delta\phi,$$

$$\Delta\phi = -4\pi e^2 \lambda N_d q_d. \quad (1)$$

Здесь E_F — уровень Ферми системы, E_g — ширина запрещенной зоны, ϕ_m — работа выхода металла, e — заряд электрона, 2λ — толщина дипольного слоя на контакте, Γ — полуширина квазиуровня дефекта, N_d — поверхностная концентрация дефектов. Если до контакта с металлом уровень дефекта был пуст, то его заряд после контакта $q_d = -n_d$; если же этот уровень был заполнен, то $q_d = 1 - n_d$. Высота барьера Шоттки Φ_b^n на контакте с электронным полупроводником составляет

$$\Phi_b^n = \phi_m - \chi + \Delta\phi. \quad (2)$$

Предположим, что от концентрации дефектов N_d зависит лишь заряд q_d . Тогда легко показать, что

$$\frac{d\Phi_b^n}{dN_d} = -\frac{4\pi e^2 \lambda q_d}{1 + 4\pi e^2 \lambda N_d \rho_d}, \quad (3)$$

где плотность состояний на уровне дефекта

$$\rho_d = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(E_d + \phi_m + \Delta\phi)^2 + \Gamma^2}. \quad (4)$$

Следовательно, в случае изначально пустого уровня дефекта ($q_d = -n_d$) высота барьера Шоттки Φ_b^n возрастает с концентрацией дефектов N_d , тогда как при заполненном (до контакта с металлом) уровне дефекта ($q_d = 1 - n_d$) величина Φ_b^n уменьшается. Поскольку в эксперименте [1] был продемонстрирован рост Φ_b^n с

¹ Обычно для 6H-SiC приводятся значения χ , лежащие в интервале от 3.5 до 4.4 eV [5,6,12]. Следует подчеркнуть, что определение величины электронного сродства политипов карбида кремния остается, наверное, наименее популярной задачей как у экспериментаторов, так и у теоретиков.

увеличением D , в [9] (в рамках упрощенной модели) сделан вывод, что различие высоты барьеров Шоттки для разных политипов определяется концентрацией изначально пустых поверхностных вакансий в подрешетке кремния N_{Si}^s .

2. Начнем с пересмотра результатов работы [13], где был проведен самосогласованный расчет высоты барьеров Шоттки на контактах серебра и золота с 3С- и 6Н-политипами карбида кремния. Как и ранее, полагаем $\Gamma = 0.5 \text{ eV}$, $\lambda = 2 \text{ \AA}$ для обоих политипов² (значение λ близко как к расстоянию между ближайшими соседями в карбиде кремния, равному 1.88 \AA [14], так и к половине постоянных решетки монокристаллов серебра и золота [15]) и $q_n = -n_d$. Значения E_g брались из [16], ϕ_m — из [12] ($\phi_m = 4.26$ и 5.10 eV для Ag и Au соответственно). Далее в отличие от [13] принимаем концентрацию дефектов N_d равной N_{Si}^s , т.е. для 3С- и 6Н-политипов имеем соответственно $3.42 \cdot 10^{13}$ и $4.20 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Рассмотрим два варианта расчета: а) $\chi = 4.4 \text{ eV}$ для 3С- и 6Н-SiC; б) $\chi = 4.0 \text{ eV}$ для 3С-SiC и 3.5 eV для 6Н-SiC [6]. Значение энергии E_d определим путем подгонки расчетного значения Φ_b^n для системы Ag/3С-SiC к экспериментальной величине 0.4 eV [2], откуда получим $E_d = 2.1 \text{ eV}$. Далее, исходя из результатов работы [17], будем полагать, что и во всех других политипах соответствующие уровни вакансий (т.е. уровни вакансий, находящихся в одинаковом зарядовом состоянии) расположены на том же удалении от потолка валентной зоны. Поскольку в моделях [9,10,13] сдвиг уровня E_d вследствие взаимодействия с металлом игнорируется, будем считать в дальнейшем $E_d = 2.1 \text{ eV}$ для всех систем металл/политип SiC. Результаты расчетов представлены в табл. 1, откуда следует, что вариант а дает по сравнению с вариантом б более адекватное описание экспериментальных данных. Поэтому в дальнейшем примем $\chi = 4.4 \text{ eV}$ для всех рассматриваемых политипов.

Рассчитаем барьер Шоттки для систем Pd, Pt/6Н-, 15R-, 4H-SiC, исследовавшихся в работе [18]. Как и раньше, принимаем $\lambda = 2 \text{ \AA}$, что близко к половине постоянных решетки массивных палладия и платины, равных соответственно 3.89 и 3.92 \AA [15], $\Gamma = 0.5 \text{ eV}$ и полагаем, что изначально уровень вакансии пуст, т.е. $q_d = -n_d$. В соответствии с данными [8] для 15R- и 4H-политипов имеем соответственно $6.30 \cdot 10^{13}$ и $8.11 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. В табл. 2 результаты расчетов сопоставляются с экспериментальными данными. Там же приведены значения барьеров и для системы Pd/3С-SiC, исследовавшейся в [2].

² Для зависимости величины параметра λ от политипа нет веских оснований. Действительно, по оценкам [9] $\lambda \approx 2-3 \text{ \AA}$. Поскольку все политипы отличаются друг от друга только расположением третьих соседей, нет основания полагать, что толщины дипольного слоя будут заметно различаться. Полуширина квазиуровня $\Gamma \propto \exp(-2\gamma\lambda)$, где $\gamma \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$; следовательно, и этот параметр можно считать одинаковым для различных политипов. Отметим, что в [9] $\lambda = 3 \text{ \AA}$. Если положить $\lambda = 2 \text{ \AA}$, то величины, приведенные в таблице, необходимо пересчитать: величину N_d нужно умножить на 1.5, а следующие за N_d отношения следует поделить на 1.5.

Таблица 1. Результаты расчета чисел заполнения вакансии n_d и высоты барьера Шоттки Φ_b^n для контактов Ag, Au/3С-SiC и Ag, Au/6Н-SiC (а — $\chi = 4.4 \text{ eV}$ для 3С- и 6Н-SiC; б — $\chi = 4.0 \text{ eV}$ для 3С-SiC и 3.5 eV для 6Н-SiC)

	Параметр	3С-SiC		6Н-SiC	
		Ag	Au	Ag	Au
Расчет а	n_d	0.44	0.21	0.545	0.32
	$\Phi_b^n, \text{ eV}$	0.40	0.96	0.93	1.32
Расчет б	n_d	0.31	0.15	0.30	0.16
	$\Phi_b^n, \text{ eV}$	0.64	1.29	1.36	1.91
Эксперимент	$\Phi_b^n, \text{ eV}$	0.40	0.87	0.97	1.14

Таблица 2. Результаты расчета чисел заполнения вакансии n_d и высоты барьера Шоттки Φ_b^n для контактов Pd, Pt/3С-, 6Н-, 15R-, 4H-SiC

Металл	Параметр	Политип			
		3С	6Н	15R	4H
Pd	n_d	0.27	0.39	0.35	0.35
	$\Phi_b^n, \text{ eV}$ (расчет)	1.07	1.17	1.21	1.42
	$\Phi_b^n, \text{ eV}$ (эксперимент)	0.95	1.27	1.22	1.56
Pt	n_d	—	0.27	0.245	0.25
	$\Phi_b^n, \text{ eV}$ (расчет)	—	1.45	1.48	1.66
	$\Phi_b^n, \text{ eV}$ (эксперимент)	—	1.34	—	1.58

Примечание. В качестве экспериментальных данных взяты значения Φ_b^n из работы [18], наиболее близкие к расчетным.

Таблица 3. Результаты расчета чисел заполнения вакансии n_d и высоты барьера Шоттки Φ_b^n для контактов Ti, Al/3С-, 6Н-SiC

Параметр	3С-SiC		6Н-SiC	
	Ti	Al	Ti	Al
n_d	0.41	0.44	0.525	0.55
$\Phi_b^n, \text{ eV}$ (расчет)	0.44	0.40	0.96	0.925
$\Phi_b^n, \text{ eV}$ (эксперимент)	0.53 [2]	0.16 [3]	0.98 [2]	0.98 [19]

Примечание. В качестве экспериментальной величины Φ_b^n на контакте Ti/6Н-SiC из [3] взята средняя высота барьера для отожженных образцов.

В табл. 3 представлены результаты расчетов для систем Ti, Al/3С- и 6Н-SiC, исследовавшихся в работах [2,3,19]. Для Ti принимали $\phi_m = 4.33 \text{ eV}$ [2], для Al $\phi_m = 4.25 \text{ eV}$ [12]; как и выше, считаем $\lambda = 2 \text{ \AA}$, $\Gamma = 0.5 \text{ eV}$, $q_d = -n_d$. Отметим, что здесь мы впервые рассмотрели барьер, возникающий на границе простого (а не переходного) металла Al с карбидом кремния, и получили для системы Al/3С-SiC значение Φ_b^n , в 2.5 раза превышающее экспериментальное. Для Mn ($\phi_m = 3.83 \text{ eV}$), находящегося в контакте с 6Н-SiC, получаем $\Phi_b^n = 0.725 \text{ eV}$ ($n_d = 0.66$), тогда как экспериментальная высота барьера равна $0.79-0.96 \text{ eV}$ [3]. Для системы Mg/6Н-SiC ($\phi_m = 3.64 \text{ eV}$) при

Таблица 4. Результаты расчета чисел заполнения вакансии n_d и высоты барьера Шоттки Φ_b^n для контактов хрома с политипами SiC.

Параметр	Политип					
	3C	8H	6H	15R	27R	4H
$N_{Si}^s, 10^{13} \text{ cm}^{-2}$	3.42	4.78	5.70	6.87	7.27	7.96
n_d	0.33	0.40	0.42	0.37	0.39	0.40
$\Phi_b^n, \text{ eV}$ (расчет)	0.59	0.87	1.05	1.10	1.18	1.33
$\Phi_b^n, \text{ eV}$ (эксперимент)	0.40	0.80–0.95	1.1–1.2	1.1–1.2	1.20–1.35	1.4–1.6

Примечание. Значение Φ_b^n для Cr/3C-SiC в [1] получено экстраполяцией.

$E_g = 3.1 \text{ eV}$ [16] находим $\Phi_b^n = 0.61 \text{ eV}$ ($n_d = 0.70$), что почти в 2 раза превышает экспериментальное значение $0.30\text{--}0.34 \text{ eV}$ [3]. Если, как и в [3], принять $E_g = 2.86 \text{ eV}$, получим $\Phi_b^n = 0.51 \text{ eV}$ ($n_d = 0.65$), что несколько ближе к эксперименту. Мы попытались также рассчитать высоту барьера в системе Cs/6H-SiC, изучавшейся в работе [20], и получили отрицательное значение Φ_b^n (экспериментальное значение $\Phi_b^n = 0.57 \text{ eV}$). Приходится признать, что предложенная здесь модель описывает барьеры, возникающие при контактах SiC с простыми металлами, гораздо хуже, чем в случае переходных металлов.

Для дополнительной проверки модели мы рассчитали барьеры для Co, Tb/3C-SiC и Ru, Ni/6H-SiC, экспериментальные данные для которых приведены в [2–5]. Положив величину ϕ_m для кобальта равной 4.41 eV [12], находим $\Phi_b^n = 0.49 \text{ eV}$ ($n_d = 0.385$), а приняв $\phi_m = 5 \text{ eV}$ [2], получим $\Phi_b^n = 0.88 \text{ eV}$ ($n_d = 0.225$), тогда как экспериментальное значение высоты барьера равно 0.69 eV [2]. Расчет для тербия ($\phi_m = 3.15 \text{ eV}$) дает отрицательное значение Φ_b^n , тогда как, согласно экспе-

рименту [2], $\Phi_b^n = 0.35 \text{ eV}$.³ Для рутения ($\phi_m = 4.60 \text{ eV}$) при $E_g = 3.1 \text{ eV}$ находим $\Phi_b^n = 1.08 \text{ eV}$, что значительно превышает экспериментальное значение 0.67 eV [21]. Если вновь принять $E_g = 2.86 \text{ eV}$, получим $\Phi_b^n = 0.95 \text{ eV}$ ($n_d = 0.38$), что несколько лучше согласуется с экспериментом. В случае никеля ($\phi_m = 4.50 \text{ eV}$) расчет дает значение 1.04 eV , а эксперимент [4,5] — $1.17\text{--}1.68 \text{ eV}$.

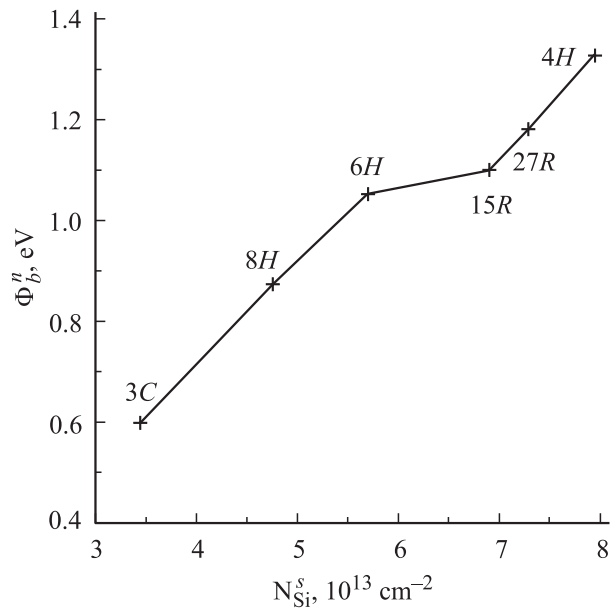


Рис. 2. Зависимость высоты барьера Шоттки Φ_b^n в системе Cr/политипы SiC от поверхностной концентрации кремниевых вакансий N_{Si}^s .

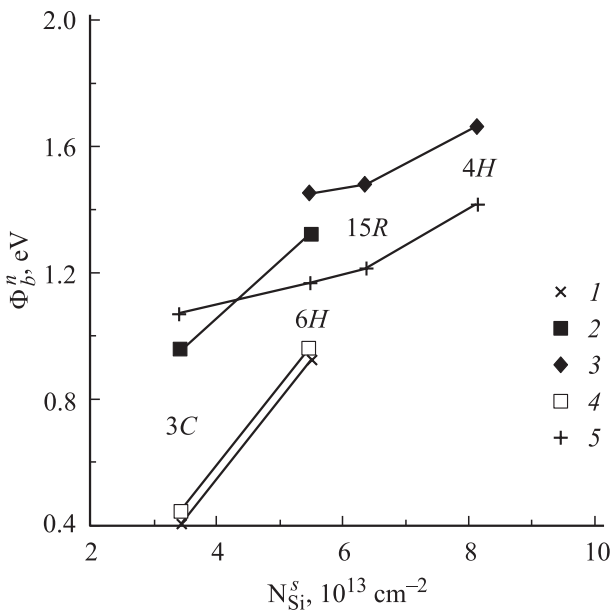


Рис. 1. Зависимость высоты барьера Шоттки Φ_b^n для контактов металл-политип карбида кремния от поверхностной концентрации кремниевых вакансий N_{Si}^s . 1 — Ag и Al, 2 — Au, 3 — Pt, 4 — Ti, 5 — Pd.

Перейдем к расчетам высоты барьера Шоттки для контакта политипов карбида кремния с хромом. Вновь считаем $\lambda = 2 \text{ \AA}$, $\Gamma = 0.5 \text{ eV}$, $q_d = -n_d$. Воспользовавшись значениями E_g и N_{Si}^s из [1] и положив $\phi_m = 4.58 \text{ eV}$, получим результаты, представленные в табл. 4. Отметим, что величина $E_g = 3.125 \text{ eV}$ для политипа 27R-SiC взята из теоретической работы [22].

3. Результаты расчетов, представленные в таблицах, следует признать вполне удовлетворительными, так как подгонка осуществлялась всего лишь для одной конкрет-

³ Похоже, что настоящая модель не подходит для описания контакта карбида кремния с редкоземельными металлами, хотя на основании одной оценки строгий вывод сделать невозможно.

ной системы Ag/3C-SiC. Можно, таким образом, считать, что определяющую роль в формировании барьера Шоттки изначально (до контакта с металлом) играют незаполненные электронами кремниевые вакансии с энергией $E_d = E_V + 2.1 \text{ eV}$ (E_V — энергия потолка валентной зоны), одинаковой для всех политипов, обладающих одним и тем же электронным сродством $\chi = 4.4 \text{ eV}$.

На рис. 1 и 2 представлена зависимость расчетных значений Φ_b^n от поверхностной концентрации кремниевых вакансий N_{Si}^s . Видно, что везде наблюдается увеличение Φ_b^n с ростом N_{Si}^s , что подтверждается экспериментом во всех случаях, кроме одного, а именно: в ряду Pd/3C-, 6H-, 15R- и 4H-SiC высота барьера Шоттки для политипа 15R меньше, чем для 6H [18]. Таким образом, выводы о доминирующем влиянии кремниевых вакансий, сделанные в работах [9,13] подтверждаются.

Как показано в [5] на примере контактов Pd, Ni, Au, Ag, Mg, Ti и Al с 6H-SiC (см. также работу [20], где исследовался контакт Cs/6H-SiC), если образцы n - и p -типа изготовлены с помощью одной и той же технологии, то соотношение Шоттки $\Phi_b^n + \Phi_b^p = E_g$ выполняется с точностью до 10%. Следовательно, представленная нами модель подходит и для расчета Φ_b^p . Отметим также следующее обстоятельство. В [5] даны значения Φ_b^n и Φ_b^p при контактах приведенного выше ряда металлов с поверхностью (0001), на которой находятся атомы Si, и с (000 $\bar{1}$), содержащей атомы C. При этом оказалось, что разность соответствующих значений высот барьеров $\delta = \Phi_b^n(\text{Si}) - \Phi_b^n(\text{C})$ отрицательна для всего ряда металлов, кроме Au. В рамках нашей модели можно предположить, что знак δ связан с уменьшением параметра λ при переходе от поверхности (0001) к (000 $\bar{1}$), так как атомные радиусы кремния и углерода равны соответственно 0.77 и 1.18 Å [12]. Полагая $\Gamma \propto \exp(-2\gamma\lambda)$, где $\gamma \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ [23], получим

$$\frac{d\Phi_b^n}{d\lambda} [1 + 4\pi e^2 N_d \lambda \rho_d] = A, \quad (5)$$

$$A = 4\pi e^2 N_d n_d - 2\gamma \rho_d \Phi_b^n,$$

где плотность состояний ρ_d дается выражением (4). Расчет с использованием теоретических значений n_d и Φ_b^n (при $N_d = N_{\text{Si}}^s$) дает для всех переходных металлов $A < 0$. Следовательно, с увеличением λ высота барьера Φ_b^n должна уменьшаться, что и наблюдается в эксперименте [5] (причины отличия знака A для золота неясны). Для Al также получаем $A < 0$, тогда как для Mg имеем $A > 0$.

Последнее расхождение не удивительно, так как расчетное значение барьера в 2 раза превышает экспериментальное (см. выше).

4. Хорошо известно, что в модели, учитывающей взаимодействие $|s p^3\rangle$ -орбиталей вторых соседей, четырехкратно вырожденный уровень вакансии в тетраэдрическом кристалле расщепляется на один невырожденный уровень s -типа и три вырожденных уровня p -типа, лежащих выше s -уровня [24]. Поэтому в нашей модели, где для простоты рассматривается лишь один уро-

вень E_d , логично первоначально незаполненный уровень сопоставить уровням p -типа, а первоначально заполненный — уровням s -типа. Уровни p -типа испытывают также спиновое расщепление, не зависящее от политипа для однократно положительно заряженной, нейтральной и однократно отрицательно заряженной кремниевых вакансий [17]. Так, например, расположение уровней кремниевых вакансий в запрещенной зоне политипов 3C- и 4H-SiC относительно потолка валентной зоны весьма близко, причем энергия этих уровней в 4H-SiC не зависит от того, в каком узле (гексагональном или кубическом) расположена вакансия. Эти соображения также подтверждают использованное нами приближение $E_d = \text{const}$.

Список литературы

- [1] П.Г. Веренчикова, В.И. Санкин, Е.И. Радованова. ФТП **17**, 10, 1757 (1983).
- [2] J.R. Waldrop, R.W. Grant. Appl. Phys. Lett. **56**, 6, 557 (1990).
- [3] J.R. Waldrop, R.W. Grant, Y.C. Wang, R.F. Davis. J. Appl. Phys. **72**, 10, 4757 (1992).
- [4] J.R. Waldrop, R.W. Grant. Appl. Phys. Lett. **62**, 21, 2685 (1993).
- [5] J.R. Waldrop. J. Appl. Phys. **75**, 9, 4548 (1994).
- [6] M.J. Bazack. Phys. Stat. Sol. (b) **202**, 3, 549 (1997).
- [7] Н.Д. Сорокин, Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков, М.А. Чернов. Кристаллография **28**, 5, 910 (1983).
- [8] А.А. Лебедев. ФТП **33**, 7, 769 (1999).
- [9] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник, Ю.М. Таиров. ФТП **35**, 12, 1437 (2001).
- [10] R. Ludeke. Phys. Rev. B **40**, 3, 1947 (1989).
- [11] А.Н. Андреев, А.С. Трегубова, М.П. Щеглов, В.П. Растегаев, С.И. Дорожкин, В.Е. Челноков. ФТП **29**, 10, 1828 (1995).
- [12] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1994).
- [13] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник, Ю.М. Таиров. ФТП **36**, 6, 690 (2002).
- [14] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М. (1983). Т. 1.
- [15] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978).
- [16] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. Оптические свойства полупроводников. Справочник. Наук. думка, Киев (1987).
- [17] F. Bechstedt, A. Fissel, J. Furtmuller, U. Grossner, A. Zywiets. J. Phys.: Cond. Matter **13**, 15, 9027 (2001).
- [18] H.-J. Im, B. Kaczer, J.P. Pelz, W.J. Choyke. Mater. Sci. Forum **264–268**, 813 (1998).
- [19] C.-M. Zetterling, F. Dahlquist, N. Lundberg, M. Östling, K. Rottner, L. Ramberg. Solid-State Electron. **42**, 9, 1757 (1998).
- [20] V. Van Elsbergen, T.U. Kampen, W. Mönch. J. Appl. Phys. **79**, 1, 316 (1996).
- [21] M.E. Samiji, E. van Wyk. Mat. Sci. Forum **353–356**, 607 (2001).
- [22] Г.Б. Дубровский, А.А. Лепнева. ФТП **19**, 5, 1252 (1977).
- [23] R. Brako, D.M. Newns. Rep. Prog. Phys. **52**, 3, 655 (1989).
- [24] М. Ланно, Ж. Бургуэн. Точечные дефекты в полупроводниках. Теория. Мир, М. (1984).