

07.1

Роль кулоновского взаимодействия в дефектной модели барьера Шоттки

© С.Ю. Давыдов¹, О.В. Посредник²¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

Поступило в Редакцию 23 октября 2020 г.

В окончательной редакции 21 ноября 2020 г.

Принято к публикации 22 ноября 2020 г.

Предложена модель барьера Шоттки, в которой на интерфейсе присутствуют димеры, состоящие из полупроводниковых дефектов и ближайших к ним атомов металла. Между электронами дефектов и металлических атомов включено короткодействующее кулоновское отталкивание. Получены аналитические выражения для чисел заполнения атомов и дефектов и высоты барьера Шоттки.

Ключевые слова: интерфейсный полупроводниковый дефект, интерфейсный атом металла, кулоновское отталкивание, числа заполнения.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.05.50673.18594

Задача о расчете высоты барьера Шоттки (БШ), несмотря на свой „почтенный возраст“, по-прежнему является актуальной [1–3]. Более того, в послеграфеновый период естественным образом возник интерес к БШ в низкоразмерных структурах (см., например, работы [4–8] и ссылки, приведенные в них). В трехмерном случае существуют различные схемы расчета высоты БШ и различные модели контакта металл–полупроводник, среди которых довольно популярна дефектная модель [1–3]. В работах [9,10] была предложена простая схема расчета высоты БШ на контакте металл–политип SiC, основанная на модификации дефектной модели, предложенной в работах [11,12] и базирующейся на теории адсорбции Андерсона–Ньюнса [13,14]. В основе модели [11,12] лежит допущение, что в задаче о БШ полупроводник можно охарактеризовать локальным дефектным состоянием, лежащим внутри запрещенной зоны. При этом предполагается, что дефекты возникают на начальной стадии формирования интерфейса. В работах [9,10] в качестве дефектов рассматривались вакансии, связанные с присущей политипам SiC нестехиометричностью [15,16]. Эта схема позволила определить характеристики ряда контактов металлов с политипами SiC.

В [9,10] использовался одночастичный подход. В настоящей работе мы рассмотрим кулоновскую связь между металлическими и полупроводниковыми дефектными состояниями на интерфейсе. Насколько известно авторам, в существующих моделях кулоновское взаимодействие электронов металла и полупроводника никогда явно не учитывалось, хотя по аналогии с теорией адсорбции [13,14] логично предположить, что включение такой связи существенно влияет на переход заряда между металлом и полупроводником и, следовательно, на высоту БШ.

Рассмотрим для начала короткодействующее кулоновское отталкивание G электрона дефекта, находящегося в состоянии $|d\rangle$ с энергией ε_d , и электрона ближайшего к дефекту атома металла, находящегося в состоянии $|m\rangle$ с энергией ε_m . Гамильтониан такой двухуровневой системы

$$H_0 = \varepsilon_m \hat{n}_m + \varepsilon_d \hat{n}_d + G \hat{n}_m \hat{n}_d, \quad (1)$$

где $\hat{n}_m = c_m^+ c_m$ и $\hat{n}_d = d^+ d$ — операторы чисел заполнения атома металла и дефекта, $c_m^+(c_m)$ и $d^+(d)$ — соответствующие операторы рождения (уничтожения). При температуре $T = 0$ энергия двухуровневой системы $E_0 = \varepsilon_m n_m^0 + \varepsilon_d n_d^0 + G n_m^0 n_d^0$, где $n_m^0 = \langle \hat{n}_m \rangle$, $n_d^0 = \langle \hat{n}_d \rangle$; $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по основному состоянию гамильтониана H_0 . Поскольку $n_m^0 + n_d^0 = n^0 = \text{const}$, ясно, что минимальное значение энергии E_0 есть $\varepsilon_m n^0$ при $\varepsilon_m < \varepsilon_d$ и $\varepsilon_d n^0$ при $\varepsilon_m > \varepsilon_d$. Таким образом, учет кулоновского отталкивания ведет к переходу заряда. Отметим, что гамильтониан (1) представляет собой простейший вариант модели Фаликова–Кимболла [17].

Включим теперь взаимодействие V состояний ε_m и ε_d с блоховскими состояниями металла $|k\rangle$. Игнорируя спин, представим соответствующий гамильтониан в виде

$$H = H_0 + \sum_k \varepsilon_k \hat{n}_k + V N_k^{-1} \sum_k [c_k^+(c_m + d) + (c_m^+ + d^+)c_k], \quad (2)$$

где ε_k — закон дисперсии электронов в металле, $\hat{n}_k = c_k^+ c_k$, $c_k^+(c_k)$ — операторы рождения (уничтожения) электрона металла, N_k — число состояний $|k\rangle$ в зоне Бриллюэна металла. В рамках теории Хартри–Фока [13,14] гамильтониан (2) можно преобразовать

зовать к виду

$$H^{\text{HF}} = \sum_k \varepsilon_k \hat{n}_k + w_m \hat{n}_m + w_d \hat{n}_d + VN_k^{-1} \sum_k (c_k^+ d + d^+ c_k) - Gn_m n_d, \quad (3)$$

где $w_{m,d} = \varepsilon_{m,d} + Gn_{d,m}$, $n_{m,d} = \langle \hat{n}_{m,d} \rangle$; $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по основному состоянию гамильтониана (2). Отметим, во-первых, что выделенный атом металла, взаимодействующий с дефектом, рассматривается здесь как адатом. Во-вторых, в (3) мы считаем для простоты, что матричный элемент взаимодействия с металлом V один и тот же для адатома и дефекта, хотя обобщение типа $V_d \neq V_m$ тривиально.

Легко показать [18,19], что гамильтониану (3) отвечают функции Грина

$$G_{m,d}(\omega) = (\omega - w_{m,d} - \Lambda(\omega) + i\Gamma(\omega))^{-1}, \quad (4)$$

где $\Gamma(\omega) = \pi V^2 \rho_{\text{met}}(\omega)$ — полуширина квазиуровней дефекта и адатома металла ($\rho_{\text{met}}(\omega)$ — плотность состояний металла), $\Lambda(\omega)$ — гильберт-трансформанта функции $\Gamma(\omega)$ [13,14]. Соответствующие функциям Грина (4) плотности состояний имеют вид

$$\rho_{m,d}(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\omega)}{(\omega - w_{m,d} - \Lambda(\omega))^2 + \Gamma(\omega)^2}. \quad (5)$$

Для дальнейшего рассмотрения необходимо конкретизировать плотность состояний металла $\rho_{\text{met}}(\omega)$. В простейшем случае (модель Андерсона) можно положить $\rho_{\text{met}}(\omega) = \text{const}$, откуда получаем $\Gamma(\omega) = \Gamma = \text{const}$ и $\Lambda(\omega) = 0$ [13,14]. Такое приближение приемлемо в том случае, когда перенормированные уровни металлического адатома w_m и дефекта w_d лежат вдали от дна зоны проводимости металла и $\Gamma \ll W$, где W — ширина зоны проводимости. Подобная ситуация легко реализуется для простых sp -металлов (типа Al) и переходных металлов с широкой d -зоной. Для Cu, Ag и Au, имеющих сравнительно узкую d -зону [18], больше подходит модель типа „пьедестал“ или модель Фриделя: $\rho'_{\text{met}}(\omega) = \rho = \text{const}$ при $|\omega| \leq W/2$ и $\rho_{\text{met}}(\omega) = 0$ при $|\omega| > W/2$ (за нуль энергии принят центр зоны). Тогда $\Gamma(\omega) = \pi V^2 \rho = \Gamma = \text{const}$ при $|\omega| \leq W/2$, $\Gamma(\omega) = 0$ при $|\omega| > W/2$ и $\Lambda(\omega) = (\Gamma/\pi) \ln |(\omega + W/2)/(\omega - W/2)|$. Отметим, что в приведенных выкладках предполагается, что „изъятие“ одного поверхностного атома металла не сказывается на плотности состояний $\rho_{\text{met}}(\omega)$.

Оставаясь в рамках простейшей модели Андерсона, при $T = 0$ получим систему двух самосогласованных уравнений для чисел заполнения

$$n_{m,d} = \frac{2}{\pi} \text{arccot} \frac{w_{m,d} - \varepsilon_F}{\Gamma}, \quad (6)$$

где ε_F — уровень Ферми (множитель 2 появился из-за учета спина). Таким образом, на интерфейсе БШ имеем димер с зарядами $Z_{m,d} = 1 - n_{m,d}$.

Воспользовавшись результатами [9–12], положение уровня Ферми относительно потолка валентной зоны полупроводника определим из уравнения

$$\varepsilon_F = I_{sc} - \phi_m - \Delta\phi, \quad \Delta\phi = -4\pi e^2 \lambda N_d Z_d, \quad (7)$$

где I_{sc} и χ — энергия ионизации и электронное сродство полупроводника, ϕ_m — работа выхода металла, λ — плечо димера, N_d — поверхностная концентрация дефектов. Здесь предполагается, что значение N_d много меньше концентрации поверхностных атомов металла $N_{\text{met}}^{\text{surf}} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. При этом дефекты можно считать не взаимодействующими друг с другом. Поэтому представление состояний дефектов в виде изолированного локального уровня, а не дефектной подзоны остается в силе. То же можно сказать и о выделенных из подложки поверхностных атомах металла, представляемых как адатомы. При этом мы по-прежнему считаем, что приведенные выше аппроксимации для плотностей состояний металла $\rho_{\text{met}}(\omega)$ и $\rho'_{\text{met}}(\omega)$ остаются неизменными.

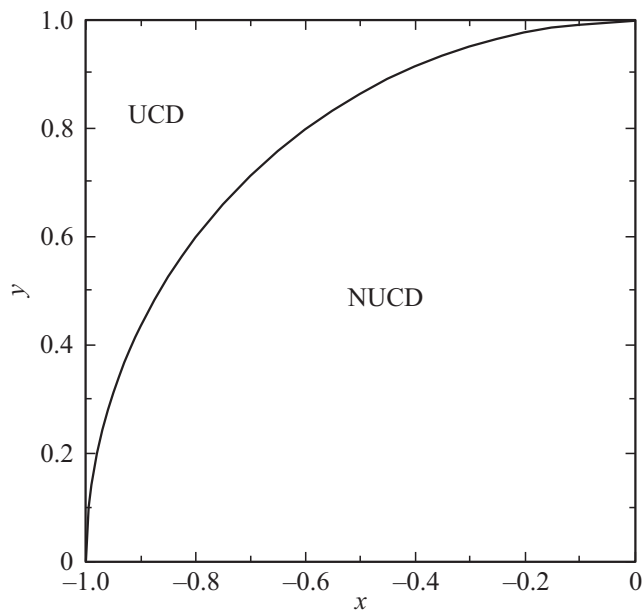
Высоты барьеров Шоттки на контакте металла с электронным (Φ_b^n) и дырочным (Φ_b^p) полупроводниками равны соответственно

$$\Phi_b^n = \phi_m - \chi + \Delta\phi, \quad \Phi_b^p = -\phi_m + \chi + E_g - \Delta\phi. \quad (8)$$

Таким образом, решая уравнение (6) с учетом (7), по формуле (8) можно вычислить значения высоты БШ $\Phi_b^{n,p}$. В настоящей работе мы, однако, не будем проводить расчеты для конкретных БШ, а рассмотрим простой, но интересный с точки зрения теории частный случай.

Положим для простоты $\varepsilon_m = \varepsilon_d = \varepsilon$. Такое упрощение задачи вполне допустимо: так, например, для целого ряда полупроводников (Si, Ge, GaAs, GaSb) энергии центров запрещенных зон $E_c = \chi + E_g/2 \sim 4.5 \text{ eV}$ ($\sim \varepsilon_d$) относительно уровня вакуума [1], что почти совпадает с работами выхода ϕ ($\sim \varepsilon_m$) таких металлов, как W, Mo, Ta, Nb, Cu, Ag [19]. Далее пренебрежем для начала зависимостью ε_F от Z_{dim} , считая $|I_{sc} - \phi_m| \gg |\Delta\phi|$. Выполнение такого неравенства справедливо при концентрации поверхностных дефектов $N_d \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, когда при $\lambda \sim 3 \text{ \AA}$ и $|Z_{\text{dim}}| \sim 1$ получаем $|\Delta\phi| \sim 0.05 \text{ eV}$. Для выбранных нами полупроводников и металлов $|I_{sc} - \phi_m| \sim E_g/2$, так что предполагаемое неравенство выполняется. При таких условиях систему уравнений (6) можно свести к задаче Андерсона о магнитном моменте примеси в металле (см. уравнения (18.95) и (18.96) в [20], где E , Δ , U и $n_{d\uparrow,\downarrow}$ нужно заменить на ε , Γ , G и $n_{m,d}$). Аналогично [20] мы представили на рисунке области однородного (UCD, $n_d = n_m$) и неоднородного (NUCD, $n_d \neq n_m$) распределения заряда на димере. Найдя в нулевом приближении ($\Delta\phi = 0$) значения чисел заполнения из системы уравнений (6), мы можем затем вычислить поправки к ним, пропорциональные малому параметру $\Delta\phi/(I_{sc} - \phi_m)$.

Следует, однако, отметить, что для политипов карбида кремния предложенное упрощение задачи не работает,



Области однородного (UCD, $n_d = n_m$) и неоднородного (NUCD, $n_d \neq n_m$) распределения заряда на димере при $\varepsilon_m = \varepsilon_d = \varepsilon$: $x = (\varepsilon_F - \varepsilon - G/2)/G$, $y = \pi\Gamma/G$. Сплошной линией представлена граница между областями. Изображена только левая половина диаграммы, симметричной относительно $x = 0$.

так как, например, для $4H$ -SiC концентрация нестехиометрических кремниевых вакансий составляет величину порядка 10^{14} cm^{-2} . В этом случае требуется самосогласованный численный расчет.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ф. Бехштедт, Р. Эндерлайн, *Поверхности и границы раздела полупроводников* (Мир, М., 1990), гл. 4.
- [2] W. Mönch, Rep. Prog. Phys., **53** (3), 221 (1990). DOI: 10.1088/0034-4885/53/3/001
- [3] R.T. Tung, Appl. Phys. Rev., **1** (1), 011304 (2014). DOI: 10.1063/1.4858400
- [4] И.В. Антонова, ФТП, **50** (1), 67 (2016). [Пер. версия: 10.1134/S106378261601005X0].
- [5] I. Shteplyuk, J. Eriksson, V. Khranovsky, T. Iakimov, A.I. Spetz, R. Yakimova, Beilstein J. Nanotechnol, **7**, 1800 (2016). DOI: 10.3762/bjnano.7.173
- [6] H.-M. Chang, K.-L. Fan, A. Charnas, P.D. Ye, Y.-M. Lin, C.-I Wu, C.-H. Wu, J. Phys. D: Appl. Phys., **51** (13), 135306 (2018). DOI: 10.1088/1361-6463/aab063
- [7] G.-S. Kim, S.-H. Kim, J. Park, K.H. Han, J. Kim, H.-Y. Yu, ACS Nano, **12** (6), 6292 (2018). DOI: 10.1021/acsnano.8b03331
- [8] S. Wang, J.-P. Chou, C. Ren, H. Tian, J. Yu, C. Sun, Y. Xu, M. Sun, Sci. Rep., **9**, 5208 (2019). DOI: 10.1039/C9CP07009E
- [9] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник, Ю.М. Таиров, ФТП, **35** (12), 1437 (2001). [Пер. версия: 10.1134/1.1427974].
- [10] С.Ю. Давыдов, ФТП, **46** (12), 2135 (2004). [Пер. версия: 10.1134/1.1841381].
- [11] R. Ludeke, G. Jezequel, A. Taleb-Ibrahimi, Phys. Rev. Lett., **61** (5), 601 (1988). DOI: 10.1103/PhysRevLett.61.601
- [12] R. Ludeke, Phys. Rev. B., **40** (3), 1947 (1989). DOI: 10.1103/PhysRevB.40.1947
- [13] С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин, ФТП, **49** (8), 1508 (2007). [Пер. версия: 10.1134/S1063783407080318].
- [14] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник, *Элементарное введение в теорию наносистем* (Лань, СПб., 2014), гл. 8 и 9. DOI: <https://lanbook.fdo.tusur.ru/book/44757?category=43738>
- [15] А.А. Лебедев, ФТП, **33** (7), 769 (1999). [Пер. версия: 10.1134/1.1187764].
- [16] А.И. Гусев, УФН, **184** (9), 905 (2014). DOI: 10.3367/UFNr.0184.201409a.0905
- [17] J.K. Freericks, V. Zlatić, Rev. Mod. Phys., **75** (4), 1333 (2003). DOI: 10.1103/RevModPhys.75.1333
- [18] В.Ю. Ирхин, Ю.П. Ирхин, *Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в d- и f-металлах* (УрО РАН, Екатеринбург, 2004), гл. 2. DOI: https://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o_71426
- [19] *Физические величины. Справочник*, под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова (Энергоатомиздат, М., 1991).
- [20] Ч. Киттель, *Квантовая теория твердых тел* (Наука, М., 1967), гл. 18. DOI: <https://ikfia.ysn.ru/wp-content/uploads/2018/01/Kittel1967ru.pdf>