

07.1

## Барьер Шоттки на контакте магнитного 3d-металла с полупроводником

© С.Ю. Давыдов<sup>1</sup>, О.В. Посредник<sup>2</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergei\_Davydov@mail.ru

Поступило в Редакцию 9 декабря 2020 г.

В окончательной редакции 9 марта 2021 г.

Принято к публикации 10 марта 2021 г.

С помощью модели Фриделя для  $d$ -зоны переходного металла и модели локального дефекта для полупроводника получены аналитические выражения для перехода заряда (электронов или дырок) между металлом и полупроводником и высоты барьера Шоттки. Показано, что учет намагниченности металла ведет к увеличению перехода заряда и связанного с этим вклада в высоту барьера Шоттки. Численные оценки представлены для контактов Co и Ni с 6H- и 4H-политипами SiC.

**Ключевые слова:** магнитный металл, полупроводник, локальный дефект, переход заряда, высота барьера Шоттки.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.11.51006.18650

Несмотря на восьмидесятилетнюю историю теоретического изучения контакта металл–полупроводник, единой общепринятой модели барьера Шоттки (БШ) до сих пор не существует [1–3]. Среди подходов к расчету высоты БШ популярны модели, в которых положение уровня Ферми на интерфейсе связывается с локальными дефектными состояниями полупроводника (дефектные модели). В работах Людеке и др. [4,5] была предложена модель, основанная на теории адсорбции Андерсона–Ньюнса [6,7]. Модифицированный вариант модели [4,5] был затем использован для расчетов высоты БШ на контакте металлов с политипами карбида кремния [8,9]. В настоящей работе мы применим модель [8,9] к описанию ситуации, когда металлическими компонентами БШ являются магнитные 3d-металлы Fe, Co и Ni.

Согласно [4,5,8,9], контактная поверхность полупроводника описывается локальным уровнем дефекта  $\varepsilon_{def}$ . При этом предполагается, что поверхностная концентрация дефектов  $N_{def} \ll N_{surf}$ , где  $N_{surf} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  — поверхностная концентрация атомов. По аналогии с [6,7] запишем плотности состояний уровней дефекта в виде

$$\rho_{def}^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{\sigma}(\omega)}{\pi(\omega - \varepsilon_{def} - \Lambda_{\sigma}(\omega))^2 + \Gamma_{\sigma}^2(\omega)}. \quad (1)$$

Здесь  $\sigma = \uparrow, \downarrow$  — спиновый индекс,  $\Gamma_{\sigma}(\omega) = \pi V^2 \rho_{met}^{\sigma}(\omega)$  и  $\Lambda_{\sigma}(\omega) = V^2 P \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{met}^{\sigma}(\omega') d\omega' / (\omega - \omega')$  — функции уширения и сдвига уровня  $\varepsilon_{def}$ ,  $V$  — матричный элемент взаимодействия металл–полупроводник,  $\rho_{met}^{\sigma}(\omega)$  — плотность состояний металла,  $P$  — символ главного значения интеграла. Для описания  $\rho_{met}^{\sigma}(\omega)$  воспользуемся моделью Фриделя [10], описывающей магнетизм

Стонера [11]:

$$\rho_{met}^{\sigma}(\omega) = \begin{cases} 5/W_d, & |\omega - \omega_{0\sigma}| \leq W_d/2, \\ 0, & |\omega - \omega_{0\sigma}| > W_d/2, \end{cases} \quad (2)$$

где  $\omega$  — энергетическая переменная,  $W_d$  — ширина  $d$ -зоны,  $\omega_{0\sigma}$  — центр подзоны для спиновой проекции  $\sigma$ . Полагая  $\Gamma = 5\pi V^2/W_d$ , легко показать, что

$$\Lambda_{\sigma}(\omega) = (\Gamma/\pi) \ln \left| \frac{\omega - \omega_{0\sigma} + W_d/2}{\omega - \omega_{0\sigma} - W_d/2} \right|. \quad (3)$$

Здесь, как и в большинстве работ, основанных на модельном подходе к проблеме, мы игнорируем наличие  $s$ -зоны 3d-металлов, так как, во-первых, ширина  $s$ -зоны  $W_s \gg W_d$ , так что  $1/W_s \ll 5/W_d$ . Во-вторых, в соответствии с методом связывающих орбиталей Харрисона [12,13] матричный элемент связи  $d$ -орбитали металла с  $s p^3$ -орбиталью дефекта в 2 раза больше, чем для связи  $s$ -орбитали.

Число электронов в  $d\sigma$ -состоянии равно  $N_{met}^{\sigma} = 5(E_F - \omega_{0\sigma} + W_d/2)/W_d$ , где  $E_F$  — уровень Ферми. В дальнейшем в качестве компонентов БШ будем рассматривать Co и Ni. Воспользовавшись данными по числам заполнения, приведенными в [11] (см. табл. 2.1 в указанной работе), для кобальта получаем  $w_d \equiv \omega_{0\downarrow} - \omega_{0\uparrow} = 0.4W_d(\text{Co})$ , для никеля имеем  $w_d \equiv \omega_{0\downarrow} - \omega_{0\uparrow} = 0.2W_d(\text{Ni})$ , где мы для простоты округлили числа заполнения, положив  $N_{met}^{\uparrow}(\text{Co}) = N_{met}^{\uparrow}(\text{Ni}) = 5$ ,  $N_{met}^{\downarrow}(\text{Co}) = 3$ ,  $N_{met}^{\downarrow}(\text{Ni}) = 4$ . Отметим, что по данным [14] намагниченности на поверхности и в объеме образцов никеля практически совпадают.

Согласно данным, приведенным в [1,15], работы выхода никеля  $\phi(\text{Ni})$  для граней (100), (110) и (111) равны соответственно 4.89–5.22, 5.04 и 5.35 eV, справочник [15] дает значения 5.22, 5.04 и 5.35 eV. Для монокристаллов кобальта данные по работе выхода в [1,15] отсутствуют, однако для поликристалла в [15] приводится значение  $\phi(\text{Co}) = 4.41$  eV. Отметим, что для поликристалла никеля имеем  $\phi(\text{Ni}) = 4.5$  eV [15]. Двухпроцентная разница  $\phi(\text{Co})$  и  $\phi(\text{Ni})$  для поликристаллов позволяет предположить, что значения работ выхода для граней (100), (110) и (111) кобальта близки к соответствующим значениям для никеля.

Поскольку  $W_d(\text{Co}) = 4.35$  eV и  $W_d(\text{Ni}) = 3.78$  eV, на один электрон приходятся энергетические интервалы  $\delta(\text{Me})$ , равные соответственно 1.11 и 0.84 eV. Тогда энергии центров  $d$ -зон относительно вакуума имеют вид

$$\omega_0(\text{Me}) = -[\phi(\text{Me}) + N_{\text{Me}}\delta(\text{Me})],$$

где  $N_{\text{Co}} = 1.43$  и  $N_{\text{Ni}} = 1.98$ . Следовательно, потолок (дно)  $d$ -зоны отвечает энергии  $\omega_{\pm}(\text{Me}) = \omega_0(\text{Me}) \pm W_d(\text{Me})/2$  относительно вакуума. В настоящей работе мы намерены получить лишь качественные результаты, поэтому, полагая для кобальта и никеля  $\phi = 5$  eV, приближенно получим  $\omega_{+} \approx -4$  eV  $\omega_0 \approx -6$  eV и  $\omega_{-} \approx -8$  eV для обоих металлов. При наличии магнитного момента имеем  $\omega_{0,\pm\uparrow} = \omega_{0,\pm} + w_d/2$  и  $\omega_{0,\pm\downarrow} = \omega_{0,\pm} - w_d/2$ , где  $w_d = 1.6$  и 1.2 eV для Co и Ni соответственно. Тогда в случае кобальта  $d$ -зона (относительно вакуума) занимает интервал энергий от  $E_{\text{met}}^{\text{top}} = -3.2$  eV до  $E_{\text{met}}^{\text{bot}} = -8.8$  eV, для никеля  $d$ -зона простирается от  $E_{\text{met}}^{\text{top}} = -3.4$  eV до  $E_{\text{met}}^{\text{bot}} = -8.6$  eV.

Рассмотрим в качестве полупроводниковых компонентов контакта политипы карбида кремния. Для положений центра  $E_{g0}$  и верхнего (нижнего) края  $E_{g\pm}$  запрещенной зоны для 6H (4H)-политипов получим относительно вакуума

$$\begin{aligned} E_{g+} &= -\chi = -3.45(-3.17) \text{ eV}, \\ E_{g0} &= -(\chi + E_g/2) = -4.95(-4.74) \text{ eV}, \\ E_{g-} &= -(\chi + E_g) = -6.45(-6.30) \text{ eV}, \end{aligned}$$

где  $\chi$  — электронное сродство,  $E_g$  — ширина запрещенной зоны [16,17]. Таким образом, уровень Ферми металла располагается вблизи центра запрещенной зоны полупроводника, т.е.  $E_F \approx E_{g0}$  или  $\phi_m \approx \chi + E_g/2$ . Еще одно обстоятельство, которое следует отметить, состоит в том, что  $d$ -зона металла практически перекрывает всю запрещенную зону политипов 6H- и 4H-SiC (здесь мы пренебрегаем узкой энергетической щелью ( $E_{g+} - \omega_{+}$ ), равной 0.03 eV в верхней части запрещенной зоны 4H-политипа при контакте с кобальтом и 0.23 eV при контакте с никелем).

Оценим теперь значение энергии дефекта  $\varepsilon_{\text{def}}$ . В дальнейшем под дефектами будем понимать нестехиометрические вакансии в подрешетках кремния и углерода политипов SiC [16,17]. Согласно простым оценкам в рамках теории сильной связи [7,18], уровень вакансии лежит вблизи центра запрещенной

зоны. В этой области энергий можно положить  $\varepsilon_{\text{def}} + \Lambda_{\sigma}(\omega) \approx \varepsilon_{\text{def}} + \Lambda_{\sigma}(\varepsilon_{\text{def}}) \equiv \varepsilon_{\text{def}}^{\sigma}$ .

При температуре  $T = 0$  число заполнения  $d\sigma$ -состояния  $n_{\text{def}}^{\sigma} = \int_{E_{\text{met}}^{\text{bot}}}^{E_F} \rho_{\text{def}}^{\sigma}(\omega) d\omega$ . Полагая  $\omega_0 = E_{g0} = 0$ ,  $|\varepsilon_{\text{def}}|$ ,  $\Gamma \ll E_g/2 < |E_{\text{met}}^{\text{bot}}|$ , получим приближенно

$$n_{\text{def}}^{\sigma} = \frac{1}{\pi} \arccot \frac{\varepsilon_{\text{def}}^{\sigma} - E_F}{\Gamma}, \quad (4)$$

где в правой части уравнения (4) мы пренебрегли слагаемым  $\pi^{-1} \arccot[(E_{\text{met}}^{\text{bot}} - \varepsilon_{\text{def}}^{\sigma})/\Gamma]$ .

Уровень Ферми системы металл–полупроводник, отсчитываемый от центра запрещенной зоны, определяется самосогласованным уравнением

$$E_F = \chi + E_g/2 - \phi_m - \Phi_{\text{def}} Z_{\text{def}}. \quad (5)$$

Здесь  $\Phi_{\text{def}} = -4\pi e^2 l N_{\text{def}}$ ,  $N_{\text{def}}$  — поверхностная концентрация дефектов,  $2l$  — толщина двойного электрического слоя, образованного заряженными дефектами и их изображениями в металле,  $e$  — величина заряда электрона,  $Z_{\text{def}} = 1 - n_{\text{def}}$  — заряд дефекта,  $n_{\text{def}} = \sum_{\sigma} n_{\text{def}}^{\sigma}$ .

Поскольку для электронного полупроводника высота БШ, отсчитываемая от потолка валентной зоны, равна

$$\Phi_b^n = \phi_m - \chi + \Phi_{\text{def}} Z_{\text{def}}, \quad (6)$$

для ее вычисления требуется найти решения системы двух самосогласованных уравнений (4) и (5), что в общем случае можно сделать только численно. Здесь рассмотрим лишь частный случай, позволяющий, однако, понять, к каким результатам приводит учет намагнитченности металлического компонента контакта.

Положив  $E_F = E_{g0} = 0$  или  $\phi_m = \chi + E_g/2$ , перепишем уравнения (4) и (5) в виде

$$n_{\text{def}} = \frac{1}{\pi} \sum_{\sigma} \arccot \frac{\varepsilon_{\text{def}} + \Lambda_{\sigma}(\varepsilon_{\text{def}}) + \Phi_{\text{def}} Z_{\text{def}}}{\Gamma}. \quad (7)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \Lambda_{\uparrow,\downarrow}(\varepsilon_{\text{def}}) &= (\Gamma/\pi) \ln |f_{\pm}^{\mp}/f_{\mp}^{\pm}|, \\ f_{\pm}^{\mp} &= W_d/2 \mp w_d/2 \pm \varepsilon_{\text{def}}/2, \end{aligned}$$

где верхние (нижние) индексы соответствуют знакам перед вторым (третьим) слагаемым. Считая  $|\varepsilon_{\text{def}}| \ll \Gamma$ ,  $(W_d - w_d)/2$ , получим

$$Z_{\text{def}} \approx \frac{2\varepsilon_{\text{def}}}{\pi\Gamma} \left( 1 - \frac{2\Phi_{\text{def}}}{\pi\Gamma} + \frac{4\Gamma W_d}{\pi(W_d^2 - w_d^2)} \right). \quad (8)$$

В рамках тех же приближений магнитный момент  $m_{\text{def}} = n_{\text{def}}^{\uparrow} - n_{\text{def}}^{\downarrow}$ , наведенный металлом на дефекте, равен

$$m_{\text{def}} \approx \frac{8\varepsilon_{\text{def}} W_d}{\pi^2 (W_d^2 - w_d^2)}. \quad (9)$$

Отметим прежде всего, что  $Z_{\text{def}} \propto \varepsilon_{\text{def}}/\Gamma$ . Тот же результат при  $|\varepsilon_{\text{def}}| \ll \Gamma$  можно получить и в стандартной

задаче об адсорбции одиночного атома (в нашем случае дефекта) на металлической подложке [6,7]. С учетом (9) выражение (8) может быть переписано как

$$Z_{def} = Z_{def}^{nm} + m_{def},$$

где  $Z_{def}^{nm} \approx (2\varepsilon_{def}/\pi\Gamma)(1 - 2\Phi_{def}/\pi\Gamma)$  — немагнитный вклад в заряд дефекта. Из формулы (9) следует также, что с ростом намагниченности металла  $M_{met} = N_{met}^{\uparrow} - N_{met}^{\downarrow}$  растут величины  $w_d$  и  $m_{def}$ . Так, например, полагая, как и выше,  $W_d(\text{Co}) = W_d(\text{Ni})$ , получим  $m_{def}(\text{Co})/m_{def}(\text{Ni}) \approx 1.1$ . Перепишем теперь выражение (6) в виде суммы немагнитного  $(\Phi_b^n)_{nonmag} = E_g/2 + \Phi_{def}Z_{def}^{nm}$  и магнитного  $(\Phi_b^n)_{mag} = \Phi_{def}m_{def}$  вкладов в высоту БШ. Так как знак  $m_{def}$  совпадает со знаками  $\varepsilon_{def}$  и  $Z_{def}^{nm}$ , намагниченность металла увеличивает переход заряда и вызванное этим переходом изменение высоты БШ. Таким образом, изменение высоты барьера Шоттки пропорционально наведенной намагниченности на дефекте. Легко показать, что отношение  $m_{def}/Z_{def}^{nm} \sim \Gamma/W_d \sim 0.1$ , так что  $(\Phi_b^n)_{nonmag} \sim E_g/2 + 1.1\Phi_{def}Z_{def}^{nm}$  и  $(\Phi_b^n)_{mag} \sim E_g/2 - 1.1\Phi_{def}Z_{def}^{nm}$  для электронного и дырочного полупроводников соответственно. Таким образом, намагниченность металла приводит к изменению высоты барьера Шоттки на  $\sim 0.1\Phi_{def}$  (оценка по максимуму). Отметим, что величина параметра  $\Gamma$  во многом определяется технологией формирования барьера Шоттки. То же можно сказать и о реальных концентрациях  $N_{def}$ , определяющих значение  $\Phi_{def}$  полупроводниковых дефектов (не только нестехиометрических, но и внесенных при формировании контакта).

В заключение подчеркнем, что нам неизвестны работы по БШ, в которых обсуждалась бы роль намагниченности металлического компонента контакта. Поэтому здесь мы ограничились лишь качественными (порядковыми) оценками, не прибегая к расчетам, проведенным в [8,9]. Отметим, что магнитные состояния в барьерах Шоттки могут представлять интерес для приборных структур спинтроники (см., например, [19,20]).

## 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**, 221 (1990). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/53/3/001>
- [3] R.T. Tung, Appl. Phys. Rev., **1**, 011304 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4858400>
- [4] R. Ludeke, G. Jezequel, A. Taleb-Ibrahimi, Phys. Rev. Lett., **61**, 601 (1988). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.601>
- [5] R. Ludeke, Phys. Rev. B., **40**, 1947 (1989). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.1947>
- [6] С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин, ФТГ, **49** (8), 1508 (2007). [Пер. версия: <https://doi.org/10.1134/S1063783407080318>].
- [7] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник, *Элементарное введение в теорию наносистем* (Лань, СПб., 2014), гл. 8, 9.
- [8] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник, Ю.М. Таиров, ФТП, **35** (12), 1437 (2001). [Пер. версия: <https://doi.org/10.1134/1.1427974>].
- [9] С.Ю. Давыдов, ФТГ, **46** (12), 2135 (2004). [Пер. версия: <https://doi.org/10.1134/1.1841381>].
- [10] В.Ю. Ирхин, Ю.П. Ирхин, *Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в d- и f-металлах и их соединениях* (УрО РАН, Екатеринбург, 2004), гл. 2.
- [11] Дж. Займан, *Принципы теории твердого тела* (Мир, М., 1974), гл. 10.
- [12] У. Харрисон, *Электронная структура и свойства твердых тел* (Мир, М., 1983), т. 2.
- [13] W.A. Harrison, Phys. Rev. B, **27**, 3592 (1983). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.3592>
- [14] G. Bertoni, L. Calmels, A. Altibelli, V. Serin, Phys. Rev. B, **71**, 075402 (2004). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.075402>
- [15] *Физические величины. Справочник*, под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова (Энергоатомиздат, М., 1991).
- [16] А.А. Лебедев, ФТП, **33** (7), 769 (1999). [Пер. версия: <https://doi.org/10.1134/1.1187764>].
- [17] С.Ю. Давыдов, ФТП, **53** (5), 706 (2019). [Пер. версия: [10.1134/S106378261905004X](https://doi.org/10.1134/S106378261905004X)].
- [18] М. Ланно, Ж. Бургуэн, *Точечные дефекты в полупроводниках: Теория* (Мир, М., 1984), гл. 3.
- [19] A. Hirohata, K. Yamada, Y. Nakatani, I.-L. Prejbeanu, B. Dieny, P. Pirro, B. Hillebrands, J. Magn. Mater., **509**, 166711 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166711>
- [20] J. Puebla, J. Kim, K. Kondou, Y. Otani, Commun. Mater., **1**, 24 (2020). <https://doi.org/10.1038/s43246-020-0022-5>