

# Schottky 势垒高度理论计算中的平均键能方法

李书平 王仁智

(厦门大学物理系, 厦门 361005)

(2002 年 4 月 17 日收到, 2002 年 6 月 15 日收到修改稿)

以平均键能  $E_m$  作为参考能级, 计算了 10 种不同半导体的 Schottky 接触势垒高度, 计算值与实验值符合较好. 计算值与实验值的符合程度与 Tersoff 的电中性能级  $E_B$  方法相当, 优于 Harrison 和 Cardona 等人采用  $sp^3$  平均杂化能  $\overline{\epsilon_h}$  和介电函数隙中能级  $E_D$  的计算结果.

关键词: 势垒高度, 平均键能方法, 费米能级

PACC: 3120A, 7115A, 7125

## 1. 引 言

金属-半导体(MS)接触在技术上十分重要, 在各种半导体器件和集成电路中都广泛地利用不同性质的 MS 接触, 主要是肖特基(Schottky 势垒)二极管和欧姆接触. 早期 Schottky<sup>[1]</sup>提出的接触势垒模型如图 1(a)所示, 他认为金属-n 型半导体接触中的电子势垒高度  $\phi_{Bn}$  为

$$\phi_{Bn} = \phi_m - \chi_s, \quad (1)$$

其中  $\phi_m$  为金属的功函数,  $\chi_s$  为半导体的亲和势, 而空穴的势垒高度  $\phi_{Bp} = E_g - \phi_{Bn}$ ,  $E_g$  为半导体的禁带宽度. 显然该势垒模型的  $\phi_{Bn}$  或  $\phi_{Bp}$  与金属的功函数  $\phi_m$  密切相关, 然而, 实验结果表明, 许多半导体的 Schottky 势垒高度几乎与金属的功函数  $\phi_m$  无关, 与 (1) 式不符. Bardeen 提出<sup>[2]</sup>, 如果在半导体界面的禁带中存在带隙态(GS), 半导体界面处费米能级“钉扎”于 GS 的高能态密度  $D_{GS}$  的位置, Schottky 势垒高度就不受金属功函数的影响. 此后, 所谓的费米能级“钉扎”成为接触势垒高度研究中的惯用模型. Cowley 和 Sze<sup>[3]</sup>基于 Bardeen 表面态的费米能级“钉扎”模型, 根据半导体界面处带隙态中电荷  $Q_{GS}$ 、半导体势垒区电荷  $Q_{SC}$  和界面处金属面电荷  $Q_m$  相互平衡条件(即根据  $Q_m + Q_{GS} + Q_{SC} = 0$ ), 推导出金属-n 型半导体接触高度的计算公式, 表示演算结果的势垒模型如图 1(b)所示. 近期, Tung<sup>[4]</sup>基于 MS 界面化学键极化与费米能级“钉扎”模型, 也导出类似图 1(b)的势垒模型.

电子(空穴)的接触势垒高度  $\phi_{Bn}$ ( $\phi_{Bp}$ )通常指的是接触界面处半导体导带底(价带顶)与金属费米能级的能距离  $E_c - E_F$ ( $E_F - E_v$ ), 因为在零偏压下的接触势垒中金属费米能级  $E_F^m$  与半导体费米能级  $E_F$  处于同一能量水平线上(见图 1(a)或(b)), 即  $E_F = E_F^m$ , 所以空穴的接触势垒高度  $\phi_{Bp}$  和电子的接触势垒高度  $\phi_{Bn}$  可表示为

$$\phi_{Bp} = E_F - E_v, \quad (2a)$$

$$\phi_{Bn} = E_c - E_F = E_g - \phi_{Bp}, \quad (2b)$$

其中  $E_c$ ,  $E_v$  和  $E_F$  分别为接触界面处半导体的导带底、价带顶和费米能级. (2) 式表明, 如何确定接触界面附近的半导体  $E_F$  值是 Schottky 势垒高度计算中的一个关键问题.

目前, 在异质结带阶和 Schottky 势垒高度理论计算中采用的参考能级主要是: 电中性能级  $E_B$ <sup>[5]</sup>、 $sp^3$  平均杂化能  $\overline{\epsilon_h}$ <sup>[6]</sup>、介电函数隙中能级  $E_D$ <sup>[7]</sup> 等, 其中 Tersoff 首先提出的电中性能级  $E_B$  为典型. Tersoff<sup>[5]</sup>认为, MS 接触的在半导体界面处存在所谓的金属诱生能隙态(MIGS), 而半导体界面处费米能级  $E_F$  “钉扎”于 MIGS 的电中性能级  $E_B$ (即  $E_F = E_B$ ), 因此接触势垒高度表达式((2) 式)可以表示为

$$\phi_{BP} = E_B - E_v. \quad (3)$$

此后, Harrison<sup>[6]</sup>和 Cardona<sup>[7]</sup>相继说明他们用于在异质结带阶计算的参考能级( $sp^3$  平均杂化能  $\overline{\epsilon_h}$  和介电函数隙中能级  $E_D$ )与 Tersoff 的电中性能级  $E_B$  类似, 假设费米能级“钉扎”于该参考能级(即  $E_F = \overline{\epsilon_h}$  或  $E_F = E_D$ ), 可以由  $\overline{\epsilon_h} - E_v$  或  $E_D - E_v$  表示接触势

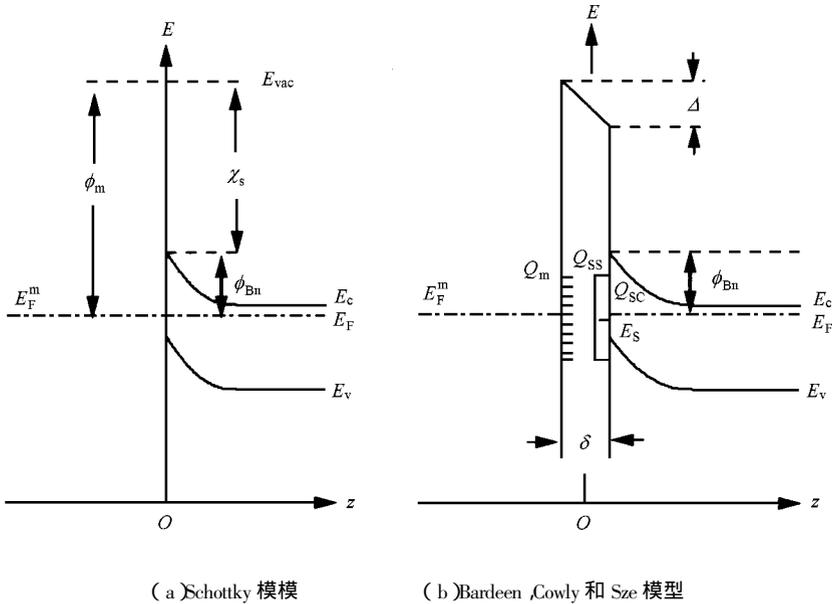


图 1 金属-半导体接触势垒高度模型

垒的高度。

我们在平均键能物理内涵的探讨中<sup>[8]</sup>,研究了在异质结带阶计算中采用的平均键能  $E_m$ <sup>[9]</sup>,发现在自由电子能带中的平均键能  $E_m$  相当于由费米球半径确定的费米能级  $E_F$ ,金属能带中的平均键能  $E_m$  也相当于该金属的费米能级  $E_F^m$ ,类似于上述 Tersoff 等人的做法,认为半导体界面处的  $E_F$ “钉扎”于  $E_m$ ,将计算  $\phi_{Bp}$  的(2a)式写为

$$\phi_{Bp} = E_m - E_v, \quad (4)$$

先计算半导体的平均键能  $E_m$ ,再由(4)式得到接触势垒高度,即计算 Schottky 势垒高度的“平均键能方法”。采用平均键能方法对不同半导体接触势垒高度的实际计算结果表明,其计算值与实验值的符合程度不亚于目前已经建立的其他计算方法<sup>[5-7]</sup>,平均键能  $E_m$  方法与其中最典型的电中性能级  $E_B$ <sup>[5]</sup>方法一样,可作为 MS 接触势垒高度的一种理论计算方法.本文介绍我们的计算工作与研究成果。

## 2. Schottky 势垒高度的计算方法

Tersoff<sup>[5]</sup>提出的计算 MICS 的电中性能级  $E_B$  方法是,先采用 LAPW 能带计算方法计算半导体材料的能带本征值  $E_n(k)$ ,再由  $E_n(k)$  构成实空间格林函数:

$$G(\mathbf{R}, E) = \int d^3r \sum_{n,k} \frac{\psi_{nk}^*(\mathbf{r})\psi_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R})}{E - E_n(k)}$$

$$= \sum_{n,k} \frac{e^{ik \cdot R}}{E - E_n(k)}, \quad (5)$$

其中  $k$  为布里渊区中的波矢,  $n$  为能带序号,  $R$  为格矢量,  $\psi_{nk}$  为能带本征值  $E_n(k)$  的布洛赫波函数. Tersoff 考虑到第一性原理能带计算中采用局域密度泛函交换关联势所引起带隙计算值比实验值偏小的问题,先根据带隙实验值对能带  $E_n(k)$  计算值进行修正,然后代入(5)式,由  $G(\mathbf{R}, E) = 0$  计算出电中性能级  $E_B$  值. Tersoff 假设半导体界面处费米能级“钉扎”于电中性能级  $E_B$  位置,  $E_F = E_B$ ,采用(3)式计算接触势垒高度  $\phi_{Bp}$  值.各种不同半导体的接触势垒高度  $\phi_{Bp}$  计算结果见表 1.

表 1 平均键能方法的接触势垒高度  $E_m - E_v$  的计算结果(计及自旋-轨道分裂作用)和其他方法( $E_B - E_v$ <sup>[5,13]</sup>,  $\overline{\epsilon_h} - E_v$ <sup>[6]</sup>,  $E_D - E_v$ <sup>[7]</sup>)的计算结果,以及文献[13]所引用 Au-p 型半导体势垒高度  $\phi_{Bp}^{exp}$  实验值(单位: eV)

半导体	本文 PM	本文 LMTO	$E_B - E_v$	$\overline{\epsilon_h} - E_v$	$E_D - E_v$	p 型势垒 $\phi_{Bp}^{exp}$ (Au)
	$E_m - E_v$	$E_m - E_v$				
Si	0.30	0.35	0.36	-0.03	0.23	0.32
Ge	-0.05	-0.01	0.18	-0.32	0.03	0.07
GaP	0.86	0.80	0.81	0.66	0.73	0.94
InP	0.83	0.77	0.86	0.77	0.87	0.77
AlAs	1.00	1.00	1.05	0.46	0.92	0.96
GaAs	0.57	0.59	0.50	0.34	0.55	0.52
InAs	0.56	0.54	0.50	0.47	0.62	0.47
AlSb	0.42	0.44	0.45	0.23	0.41	0.55
GaSb	0.03	0.05	0.07	0.14	0.06	0.07
InSb	-0.01	0.02	0.01	0.28	0.2	0.00

对于四面体键半导体, Harrison<sup>[6]</sup>在他建立的紧束缚近似能带计算方法中,设计了一套普适的计算其能带的紧束缚参量,利用这些参量可以求得阳离子  $c$  与阴离子  $a$  组成的半导体价带顶的能量

$$E_v = \frac{\epsilon_p^c + \epsilon_p^a}{2} - \sqrt{\frac{(\epsilon_p^c - \epsilon_p^a)^2}{4} + (4E_{xx})^2}, \quad (6)$$

其中  $E_{xx} = \frac{1}{3}V_{pp\sigma} + \frac{1}{3}V_{pp\pi}$ ,  $\epsilon_p^c$  和  $\epsilon_p^a$  为阳离子  $c$  与阴离子  $a$  的  $p$  轨道价电子能量,  $E_{xx}$  由紧束缚参量计算. 如果将第  $i$  个原子的  $sp^3$  杂化能为  $\epsilon_n^i = (\epsilon_s + 3\epsilon_p)/4$ , 半导体原胞中的  $A$  和  $B$  原子  $sp^3$  杂化能的平均值即为

$$\bar{\epsilon}_h = (\epsilon_h^A + \epsilon_h^B)/2, \quad (7)$$

与 Tersoff 电中性能级方法类似, Harrison 也假定半导体界面处的费米能级  $E_F$  “钉扎”于  $\bar{\epsilon}_h$ , 由  $\phi_{bp} = \bar{\epsilon}_h - E_v$  计算接触势垒高度. 对于不同半导体接触势垒高度的计算结果列于表 1.

Cardona 和 Christensen<sup>[7]</sup>在能带阶计算中采用计入自旋-轨道作用的 LMTO 能带计算方法计算半导体的能带结构, 然后计算布里渊区的一个特殊  $k$  点 ( $k_B = (2\pi a_0)^{-1}(0.622, 0.295, 0)$ ) 的价带  $E_v(k_B)$  和导带  $E_c(k_B)$  的能量平均值

$$E_D = \frac{E_v(k_B) + E_c(k_B)}{2}, \quad (8)$$

$E_D$  为介电函数隙中能级. 他们认为  $E_D$  相当于 Tersoff 的电中性能级, 根据费米能级  $E_F$  “钉扎”于  $E_D$ , 由  $\phi_{bp} = E_D - E_v$  接触势垒高度. 对于不同半导体接触势垒高度的计算结果列于表 1.

我们在异质结能带阶计算中曾采用所谓的平均键能  $E_m$  作为参考能级<sup>[9]</sup>. 平均键能  $E_m$  是根据半导体能带本征值  $E_n(k)$  的计算结果, 采用特殊  $k$  点方法<sup>[10]</sup>由下式计算得到:

$$E_m = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{k \in \text{BZ}} \alpha(k) \left[ \frac{1}{4} \sum_{n=1}^4 E_n(k) + \frac{1}{5} \sum_{n=5}^9 E_n(k) \right] \right\}, \quad (9)$$

其中  $k \in \text{BZ}$  指在简约布里渊区中选取的特殊  $k$  点,  $\alpha(k)$  为特殊  $k$  点的权重,  $E_n(k)$  为半导体晶体的能带本征值. 我们着重探讨了平均键能的物理内涵<sup>[8]</sup>, 发现采用(9)式计算平均键能  $E_m$  时, 由自由电子能带本征值得到的  $E_m$  值与其费米能级  $E_F$  值极其接近, 由金属的能带本征值得到的  $E_m$  值也和金属的  $E_F$  值非常接近. 对于 Schottky 势垒高度的计算, 我们先计算半导体的能带本征值  $E_n(k)$ , 然后根据(9)

式计算半导体的平均键能  $E_m$ , 最后由(4)式计算 Schottky 势垒高度.

### 3. 平均键能方法对 Schottky 势垒高度的计算结果

对于在金刚石和闪锌矿结构的 Si, Ge, GaP, InP, AlAs, GaAs, InAs, AlSb, GaSb 和 InSb 等面心立方半导体, 采用第一性原理赝势带计算方法<sup>[11]</sup>, 计算它们的能带结构  $E_n(k)$  值. 计算中用到的晶格常数如表 2 所示, 采用“Ceperley-Alder”交换-关联势, 模守恒赝势直接由 Bachelet 等人的 BHS 表<sup>[12]</sup>得到. 对于平面波最高截断能量  $E_{\text{cut}}$  值, 除 AlSb, GaSb 和 InSb 三种晶体取 20.5 Ryd 外, 其他晶体都取 22.5 Ryd, 该取值确保所计算的能带很好收敛. 因为在我们采用的能带计算程序尚未计及自旋-轨道分裂作用, 应该进一步考虑自旋-轨道分裂的影响. 自旋-轨道的价带分裂将使价带顶  $E_v$  上移  $\Delta_0/\chi \Delta_0$  为自旋-轨道裂距 (取值见表 2). 表 2 (LDA 栏) 列出根据能带计算得到的价带顶  $E_v(\Gamma_{15})$  并计入自旋-轨道价带分裂作用所得到的直接带隙  $E_{g, \text{dir}}$ 、间接带隙  $E_{g, \text{ind}}$  的计算结果. 表 2 实验值栏中同时列出直接带隙  $E_{g, \text{dir}}$ 、间接带隙  $E_{g, \text{ind}}$  值.

表 2 晶格常数  $a_0$  ( $\mu\text{m}$ ) 和自旋-轨道裂距  $\Delta_0$  的实验值 (eV)、直接带隙  $E_{g, \text{dir}}$ 、间接带隙  $E_{g, \text{ind}}$  的实验值和本文 (计及自旋-轨道分裂作用) 的计算值 (LDA) (单位: eV)

半导体	晶格常数 $a_0$	自旋-轨道裂距 $\Delta_0$		直接带隙 $E_{g, \text{dir}}$		间接带隙 $E_{g, \text{ind}}$	
		(计算值)	实验值*	(计算值)	实验值*	(计算值)	实验值*
Si	0.543	0.04		2.51		0.63	1.12 <sup>a)</sup>
Ge	0.565	0.29		-0.02		0.09	0.66 <sup>a)</sup>
GaP	0.545	0.08		1.95		1.63	2.27 <sup>a)</sup>
InP	0.587	0.11		0.80	1.34 <sup>b)</sup>	1.54	2.03 <sup>a)</sup>
AlAs	0.565	0.28		1.94		1.29	2.15 <sup>a)</sup>
GaAs	0.565	0.34		0.50	1.43 <sup>b)</sup>	0.94	1.71 <sup>a)</sup>
InAs	0.606	0.39		-0.17	0.36 <sup>b)</sup>	0.93	1.52 <sup>a)</sup>
AlSb	0.614	0.70		1.36		0.96	1.63 <sup>b)</sup>
GaSb	0.608	0.75		0.03	0.70 <sup>b)</sup>	0.26	0.80 <sup>b)</sup>
InSb	0.648	0.98		-0.33	0.18 <sup>b)</sup>	0.34	0.62 <sup>b)</sup>

a) 为文献 [13], b) 为转引自文献 [14] 引用的实验值.

从表 2 可以看到, 半导体直接带隙  $E_{g, \text{dir}}$  及间接带隙  $E_{g, \text{ind}}$  的计算值 (LDA) 比实验值小得多. 这是能带计算中采用局域密度泛函交换-关联势 (LDA) 的必然结果. Tersoff<sup>[5]</sup> 在计算  $E_B$  值时, 考虑到能带计算中采用局域密度泛函交换-关联势 (LDA) 所得到

带隙  $E_{g,dir}, E_{g,ind}$  偏小,先对导带本征值  $E_n(k)$  的计算值进行修正(称带隙修正),然后计算其中性能级  $E_B$ 。他在对比采用直接带隙  $E_{g,dir}$  实验值与间接带隙  $E_{g,ind}$  实验值进行带隙修正的研究中还发现<sup>[15]</sup>,对于直接带隙的半导体(如 GaAs),采用间接带隙  $E_{g,ind}$  实验值对  $E_B$  值的修正将使接触势垒高度  $E_m - E_v$  计算值更加接近实验值。根据 Tersoff 的这个研究结果,对于本文所研究的半导体材料,均采用间接带隙的修正方法,即根据表 2 间接带隙  $E_{g,ind}$  中计算值(LDA)与实验值之间的差值,将第一性原理赝势能带计算得到的  $E_n(k)$  中 5 个导带的本征值刚性上移,使其带隙等于实验值,然后再采用(9)式计算平均键能  $E_m$  值。上述能带自洽计算和平均键能计算均采用 60 个  $k$  点。表 1“本文 PM”栏中给出平均键能方法的接触势垒高度  $E_m - E_v$  的计算结果,其中  $E_v$  值即为上面直接带隙  $E_{g,dir}$  和间接带隙  $E_{g,ind}$  计算中计及自旋-轨道的价带分裂作用后得到的  $E_v$  值,所以表 1 的接触势垒高度  $E_m - E_v$  值是考虑自旋-轨道作用的计算结果。

为进一步了解不同能带计算方法  $E_n(k)$  值计算结果对接触势垒高度  $E_m - E_v$  值的影响,我们同时采用基于局域密度泛函理论的线性 Muffin-Tin 轨道(LMTO)<sup>[16]</sup>能带计算方法计算表中 10 种不同半导体的能带结构  $E_n(k)$ 。LMTO 能带计算中,在四面体键“开结构”的半导体原胞中添加两个空球,并将空球与原子球取相同的体积,原子球的基函数取  $s, p, d, f$  态,空球取  $s, p, d$  态,以确保能带计算的收敛性。考虑到采用局域密度泛函交换-关联势的能带计算结

果存在带隙偏小的问题,与上面采用第一性原理赝势法的能带计算相同,先进行带隙修正,再由(9)式计算半导体的  $E_m$  值,能带自洽计算和平均键能计算都采用 60 个特殊  $k$  点。表 1“本文 LMTO”栏中列出采用 LMTO 能带计算方法得到的接触势垒高度  $E_m - E_v$  的计算值,其中价带顶  $E_v$  值也是考虑自旋-轨道价带分裂的计算结果。

## 4. 讨 论

表 1 的计算结果表明,本文根据从头算赝势法和 LMTO 计算的能带本征值最后得到相当接近的接触势垒高度  $E_m - E_v$  计算值,表明能带计算方法和平均键能方法的  $E_m - E_v$  计算值影响很小,平均键能方法可以用于不同的能带计算方法;从表 1 本文的接触势垒高度  $E_m - E_v$  的计算值与实验值  $\phi_{Bp}^{exp}$  的比较中看到,对于“本文 PM”方法的计算值,除 Ge 和 AlSb 计算值与实验值的差别稍大于 0.1eV 外,其他半导体材料的接触势垒高度计算值与实验值的差别均小于 0.05eV,计算结果与实验结果符合较好。“本文 LMTO”的  $E_m - E_v$  计算值也较接近  $\phi_{Bp}^{exp}$  实验值;将本文以及其他三种方法的计算值与实验值  $\phi_{Bp}^{exp}$  进行比较可以看到,本文的两组  $E_m - E_v$  计算值与其中的电中性能级  $E_B - E_v$  计算值较接近,它们与实验值的接近程度明显好于  $\overline{\epsilon_b} - E_v$  和  $E_D - E_v$  计算值。因此平均键能方法与 Tersoff<sup>[5]</sup>的电中性能级方法一样,可能得到较准确的 Schottky 势垒高度的计算结果。

- [1] Schottky W 1939 *Z. Phys.* **113** 367  
Schottky W 1942 *Z. Phys.* **118** 539
- [2] Bardeen J 1947 *Phys. Rev.* **71** 717
- [3] Cowley A M and Sze S M 1965 *J. Appl. Phys.* **36** 3212
- [4] Tung R T 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 6078
- [5] Tersoff J 1984 *Phys. Rev. Lett.* **B 52** 465  
Tersoff J 1984 *Phys. Rev.* **B 30** 4874
- [6] Harrison W A and Tersoff J 1986 *J. Vac. Sci. Technol.* **B 4** 1068
- [7] Cardona M and Christensen N E 1988 *Phys. Rev.* **B 35** 6182
- [8] Wang R Z, Zheng Y M and Li S P 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 273  
(in Chinese) 王仁智、郑永梅、李书平 2001 物理学报 **50** 273]
- [9] Wang R Z and Huang M C 1991 *Acta Phys. Sin.* **40** 1683 (in Chinese) 王仁智、黄美纯 1991 物理学报 **40** 1683]
- [10] Chadi D J and Cohen M L 1973 *Phys. Rev.* **B 8** 5747
- [11] Hamann D R, Schlüter M and Chiang C 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 1494
- [12] Bachelet G B, Hamann D R and Schlüter M 1982 *Phys. Rev.* **B 26** 4199
- [13] Bornstein L 1982 *New Series, Group III* vol **22** ed by O Madelung (New York: Springer)
- [14] Tersoff J 1985 *Phys. Rev.* **B 32** 6968
- [15] Tersoff J 1986 *Surf. Sci.* **168** 275
- [16] Andersen O K 1975 *Phys. Rev.* **B 12** 3060

# Average-bond-energy method in Schottky barrier height calculation

Li Shu-Ping Wang Ren-Zhi

( *Department of Physics , Xiamen University , Xiamen 361005 , China* )

( Received 17 April 2002 ; revised manuscript received 15 June 2002 )

## Abstract

Ten barrier heights of metal-semiconductor contacts are calculated by taking the average-bond-energy as the reference level. The coincidence degree of the calculational values and the experimental values is as good as that of Tersoff 's charge-neutrality point method in theoretical calculation of metal-semiconductor contacts. The calculational results are much better than that of Harrison 's tight-binding method and Cardona 's dielectric midgap energy method.

**Keywords** : barrier height , average-bond-energy method , Fermi level

**PACC** : 3120A , 7115A , 7125