

金属-半导体超晶格中的金属费米能级 和半导体平均键能*

李书平[†] 王仁智

(厦门大学物理学系, 半导体光子学研究中心, 理论物理与天体物理研究所, 厦门 361005)

摘要: 为了进一步了解在金属-半导体接触势垒高度计算中采用半导体平均键能 E_m 作为参考能级的合理性, 本文在金属-半导体超晶格的 LMTO-ASA 能带计算中, 引用“冻结势”方法, 计算了 $(\text{Ge}_2)_4(2\text{Al})_6(001)$, $(\text{Ge}_2)_4(2\text{Au})_6(001)$, $(\text{Ge}_2)_4(2\text{Ag})_6(001)$, $(\text{GaAs})_4(2\text{Al})_6(001)$, $(\text{GaAs})_4(2\text{Au})_6(001)$ 和 $(\text{GaAs})_4(2\text{Ag})_6(001)$ 等超晶格金属-半导体界面两侧的金属费米能级 $E_F(M)$ 和半导体平均键能 $E_m(S)$. 研究发现, 在超晶格的金属-半导体界面两侧, 金属的费米能级 $E_F(M)$ 与半导体的平均键能 $E_m(S)$ 几乎处于同一能量水平线上, $E_m(S) \approx E_F(M)$, 也就是 $E_F(M)$ 与 $E_m(S)$ 在界面两侧相互“对齐”. 因此, 在理想金属-半导体接触的势垒高度理论计算中, 采用半导体平均键能 E_m 作为参考能级, 可以获得比较可靠的计算结果.

关键词: 金属-半导体超晶格; 金属-半导体接触势垒; 半导体平均键能; 金属费米能级

PACC: 7110; 7125C

中图分类号: TN365

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)05-0834-06

1 引言

平均键能 E_m 是半导体异质结带阶研究中^[1~4]以及金属-半导体(M-S)接触势垒(也称 Schottky 势垒)高度计算中^[5]采用的一种参考能级. 我们在“半导体平均键能 E_m 的物理内涵”研究中^[6]了解到: 如果原胞中包含 8 个价电子, 其自由电子能带中的平均键能 E_m 值与根据自由电子费米球半径计算得到的费米能级 E_F 值极其接近; 同时还发现, 对于一些原胞中包含 8 个价电子的金属(如 Ti, Zr, Hf, Fe 和 Sn 等)晶体, 金属能带中平均键能 E_m 值也和根据最高占有态确定的金属费米能级 E_F 值相当接近的; 另外, 在半导体超晶格理论计算的早期研究中已经发现^[1~3], 对于 A, B 两种不同半导体构成的半导体超晶格, A/B 异质结界面两侧的半导体的平均键能 $E_m(A)$ 与 $E_m(B)$ 基本上处于同一能量水平线上, 也称异质结界面两侧平均键能 $E_m(A)$ 与 $E_m(B)$ 相互“对齐”, 据此, 建立了以平均键能作为参考能级的异质结带阶理论计算方法. 半导体平均键能可能在金属-半导体接触系统中起什么作用, 还是有待进一步探讨的问题. 在李书平等^[5]新建立的金属-半导体(M-S)接触势垒高度“平均键能 E_m 方法”的计算

中, 采用费米能级“钉扎”模型, 假设 M-S 系统中费米能级 $E_F(M)$ 与平均键能 $E_m(S)$ 数值相同(即假设 $E_F(M) = E_m(S)$), 由 $Q = E_m(S) - E_v$ (E_v 是半导体价带顶能量)计算空穴势垒高度 Q , 获得比较准确的计算结果. 本文着重探讨 M-S 接触系统中金属费米能级 $E_F(M)$ 与半导体平均键能 $E_m(S)$ 的数值关系, 了解“平均键能 E_m 方法”中基本假设 ($E_F(M) = E_m(S)$) 的真实性.

近年来, 在 Schottky 势垒高度及有关性质的研究中, 已出现不少借助于金属-半导体超晶格理想模型的理论计算研究工作^[7~9]. 本文借助类似的金属-半导体超晶格模型, 采用第一原理能带计算方法继续研究半导体平均键能的有关行为. 金属-半导体超晶格由金属晶体层(势阱区)与半导体晶体层(势垒区)交替排列而成, 它的最小重复单元(超晶格原胞)包含着一个金属晶体层和与之相邻的半导体晶体层. 我们把超晶格原胞中金属晶体层的金属费米能级 $E_F(M)$ 和半导体晶体层的半导体平均键能 $E_m(S)$ 简称为“金属-半导体超晶格中的金属费米能级和半导体平均键能”. 也就是说, 这里超晶格中的金属费米能级 $E_F(M)$ 指的是金属晶体层(势阱区)的金属费米能级, 超晶格中的半导体平均键能 $E_m(S)$ 指的是半导体晶体层(势垒区)的半导体平均

*国家重点基础研究发展规划(批准号:001CB610505), 国家自然科学基金(批准号:90206030, 60376015, 60336020, 10134030)和福建省自然科学基金(批准号:E0410007, 2004H054)资助项目

[†] 通信作者. Email: lsp@yanan.xmu.edu.cn

2005-09-28 收到, 2005-12-14 定稿

键能. 本项研究工作就是对于由 Al, Au 和 Ag 三种金属晶体与 Ge 和 GaAs 两种半导体晶体所构成的 6 种金属-半导体超晶格, 采用 LMTO-ASA^[10] 能带计算方法计算它们的能带结构, 同时运用“冻结势”方法^[11] 计算这些超晶格中金属层的金属费米能级 $E_F(M)$ 和半导体层的半导体平均键能 $E_m(S)$, 探讨 $E_F(M)$ 和 $E_m(S)$ 的数值关系. 下面介绍具体的计算方法和研究结果.

2 四面体键半导体在不同原胞设置情况下的平均键能 E_m 计算公式

对于金刚石结构 Ge 和闪锌矿结构 GaAs 面心立方 (fcc) 半导体晶体, 在它们的能带计算中原胞通常设置为图 1 (a) 虚线所示的六面体 (简称 fcc 的“常规原胞”), 原胞 3 个基矢为立方体顶点至最近邻的面心 (见图 1 (a) 虚线或表 1). 四面体键半导体属于开结构晶体, 采用 LMTO-ASA 方法的能带计算时需要在原子球为顶点的四面体中心添加空原子球以提高占空比^[12], 空原子球与原子球采用相同体积. 半导体“常规原胞”中包含 A, B 2 个原子球和 2 个空原子球, 共包含 8 个价电子, 原胞的基矢、原子球位置和空原子球位置列于表 1 “常规原胞”栏中. 在半导体沿 (001) 面生长的超晶格能带计算中, 采用图 1 (a) 四方原胞 (实线) 比较方便. 四方原胞的高是半导体的晶格常数 a_0 , 正方形底的边长为 $a_0/\sqrt{2}$, 原胞基矢、原胞体积、原胞中原子球和空原子球的位置见表 1. 从表 1 可以看到, 四方原胞中有 4 个原子球 (2 组 A, B 原子) 和 4 个空原子球, 共包含 16 个价电子. 四方原胞的体积、原子球和空原子球的数目以及价电子的数都是 fcc “常规原胞”的一倍. 因此, 按四方原胞设置计算得到的能带本征值 $E_n(k)$ 的个数 (能带数目) 正好是常规原胞的一倍. 也就是说, 对于“常规原胞”半导体能带, 价电子填满 4 个价带, 对于四方原胞半导体能带, 价电子应该填满 8 个价带. 考虑到上述差别, 在根据能带本征值 $E_n(k)$ 计算它们的平均键能 E_m 时, 对应于两种不同原胞, 应该采用不同的计算公式. “常规原胞”能带的 E_m 计算式为^[6]:

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

四方原胞能带的 E_m 计算式是:

$$E_m = \int_{k \text{ BZ}} (k) \left\{ \frac{1}{2} \times \left[\frac{1}{8} \sum_{n=1}^8 E_n(k) + \frac{1}{10} \sum_{n=9}^{18} E_n(k) \right] \right\} \quad (2)$$

其中 n 是能带标号; (k) 是特殊 k 点的权重. (1)

式与 (2) 式之间的差别是, 将对价带求和平均的数目由 $\frac{1}{4} \sum_{n=1}^4$ 改为 $\frac{1}{8} \sum_{n=1}^8$, 对导带求和平均的计算由 $\frac{1}{5} \sum_{n=5}^9$ 改为 $\frac{1}{10} \sum_{n=9}^{18}$.

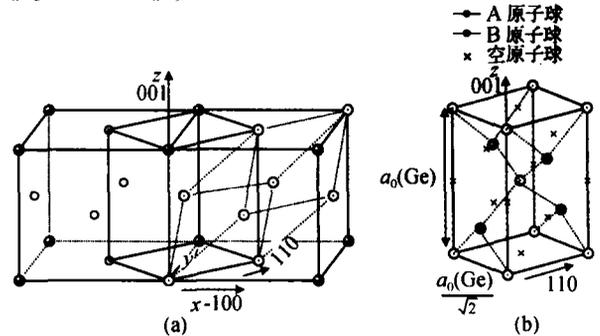


图 1 (a) 立方半导体在能带计算中的“常规原胞”(虚线)和“四方原胞”(实线)设置示意图; (b) 四方原胞中的原子球和空原子球的位置

Fig. 1 (a) Sketch map of “general primitive-cell” (broken line) and “tetragonal primitive-cell” (real line) in bandstructure calculation of cubic semiconductor; (b) Position of atomic ball and empty atomic ball in tetragonal primitive-cell

表 1 半导体晶体“常规原胞”与“四方原胞”的有关参数及其平均键能 E_m 的计算结果

Table 1 Calculation results of average bond energy E_m and relative parameters of “general primitive-cell” and “tetragonal primitive-cell” in cubic semiconductor

	fcc 常规原胞 (见图 1(a) 虚线)	四方原胞 (见图 1(a) 实线)
原胞基矢	$a_1(1, 1, 0) a_0/2$ $a_2(1, 0, 1) a_0/2$ $a_3(1, 1, 0) a_0/2$	$a_1(1, 1, 0) a_0/2$ $a_2(-1, 1, 0) a_0/2$ $a_3(0, 0, 1) a_0$
原子位置	$(0, 0, 0) a_0$ $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) a_0$	$(0, 0, 0) a_0, (-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) a_0$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) a_0, (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}) a_0$
空球位置	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) a_0$ $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}) a_0$	$(0, \frac{1}{2}, 0) a_0, (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) a_0$ $(0, 0, \frac{1}{2}) a_0, (-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}) a_0$
原胞体积	$= a_0^3/4$	$= a_0^3/2$
原胞中价电子数	8	16
Ge (3d 芯) 的 E_m	- 0.83eV	- 0.84eV
Ge (3d 价) 的 E_m	- 0.20eV	- 0.21eV
GaAs (3d 芯) 的 E_m	- 0.97eV	- 0.97eV
GaAs (3d 价) 的 E_m	- 0.84eV	- 0.84eV

在 Ge, GaAs 的 LMTO-ASA 能带计算中, 基函数均取 s, p, d 态, 空原子球的 d 态是没有填充价电子的“空 d 态”; 对于 Ge 原子球或 GaAs 晶体中 Ga 原子球的 3d 电子, 计算中可有两种设置方法: 一是把 3d 电子作为芯电子处理 (简称 3d 芯), 所计算的能带中不包含 d 能带; 另一种是把 3d 电子作为价

电子处理(简称“3d价”),所计算的能带包含着d能带,但是d能带单独出现在 sp^3 杂化的半导体价带的下方,扣除d带之后剩下的才是半导体的 sp^3 杂化能带.因此,对于由“3d价”得到的能带,需先扣除d能带之后,再由(1)式或(2)式计算其平均键能 E_m 值.

对于Ge,GaAs两种半导体,我们同时采用“常规原胞”和“四方原胞”两种设置,由LMTO-ASA能带计算方法分别计算了它们的“3d芯”和“3d价”两种能带结构(能带本征值 $E_m(k)$),在能带自洽计算中,对应于常规原胞采用10个特殊k点,四方原胞采用12个特殊k点.不同设置计算最终得到的平均键能 E_m 计算值都在表1中列出.表1的计算结果表明,在4种不同设置的 E_m 计算值中,采用“常规原胞”和“四方原胞”两种计算值都是非常接近的,其偏差在0.01eV之内,也就是说,采用两种不同的原胞设置,都可以得到平均键能 E_m 值的准确结果.在下面的金属-半导体超晶格的半导体平均键能计算中,我们采用的是四方原胞设置,而在以往的异质结带阶研究中和Schottky势垒高度计算中^[5]采用的是常规原胞设置.

3 金属-半导体超晶格中的金属费米能级 $E_F(M)$ 和半导体平均键能 $E_m(S)$

Ge,GaAs的晶格常数 $a_0 = 0.565\text{nm}$,它们的四方原胞(见图1(b))底边长($a_0/\sqrt{2}$)为0.400nm,很接近Al,Au,Ag面心立方的晶格常数(a_0 分别为

0.405,0.408和0.409nm),设想将面心立方Al(或Au,Ag)金属晶体(001)面上的[001]晶轴取为半导体(001)面上的[110]方向(也就是将金属(001)面与Ge(001)面相对转动45°),就可以构成 $(\text{Ge}_2)_4(2\text{Al})_6(001)$, $(\text{Ge}_2)_4(2\text{Au})_6(001)$, $(\text{Ge}_2)_4(2\text{Ag})_6(001)$, $(\text{GaAs})_4(2\text{Al})_6(001)$, $(\text{GaAs})_4(2\text{Au})_6(001)$ 和 $(\text{GaAs})_4(2\text{Ag})_6(001)$ 等6种金属-半导体超晶格.下面以 $(\text{Ge}_2)_4(2\text{Al})_6(001)$ 超晶格为例,说明超晶格原胞(简称“超原胞”)的设置、超晶格的能带计算以及超晶格中M-S界面两侧的金属费米能级 $E_F(M)$ 和半导体平均键能 $E_m(S)$ 的计算方法.

图2是 $(\text{Ge}_2)_4(2\text{Al})_6(001)$ 金属-半导体超晶格结构示意图,它与Schottky势垒界面电荷成因研究^[13]中采用的 $(\text{Ge}_2)_3(2\text{Al})_6(001)$ 超晶格结构类似,只是增加了2个半导体原子层,这样可以按半导体分子层(包括A,B两个原子层)处理半导体的(001)界面.在说明图2中金属-半导体超晶格 $(\text{Ge}_2)_4(2\text{Al})_6(001)$ 的原胞结构之前,先看一视图1(b)半导体四方原胞,该四方原胞中有5个(001)原子平面(也称原子层),其中底面和顶面(第1和第5)表示的是同一个原子面,因此,1个四方原胞包含着4个原子层,每个原子层包含1个原子球和1个空原子球.在图2超原胞 $(\text{Ge}_2)_4(2\text{Al})_6(001)$ 中,第1到4相当于半导体四方原胞中的4个原子层(图中空原子球的位置没有标出),5至8又是重复排列的4个半导体原子层;第9至14是Al原子层(犹如3个Al面心立方晶胞叠在一起),其中每个原子层都有2个Al原子;第15是第1(半导体原子层)的重复.在1~8的Ge原子层中,1,2和7,8是Ge的

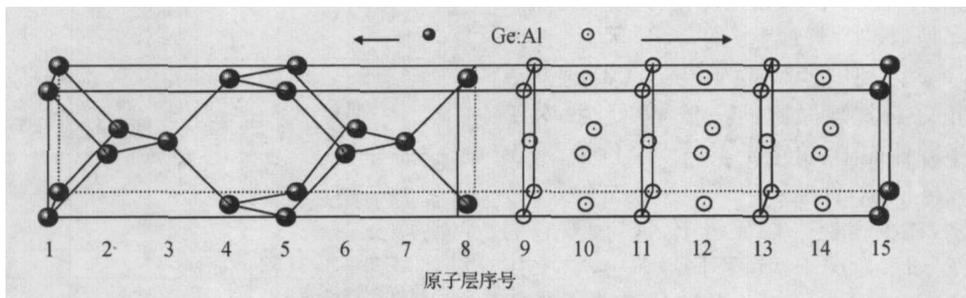


图2 $(\text{Ge}_2)_4(2\text{Al})_6(001)$ 超原胞示意图

Fig. 2 Sketch map of $(\text{Ge}_2)_4(2\text{Al})_6(001)$ supercell

半导体在界面处的分子层,与7,8(或1,2)相邻的9(或14)是Al的界面原子层.对于超晶格原胞中的半导体晶体层,扣除1,2和7,8两个Ge界面分子层之后,剩下的4个(3至6)原子层是Ge体内具有完整四体键半导体晶体的4个原子层(对应1个半导体四方原胞);对于金属,图2的9~14的6个原子层中,扣除9和14两个Al界面原子层,剩下的4

个(10至13)原子层相当于2个重叠、稍微形变的Al面心晶胞.这里稍微形变指的是,如果以Ge为衬底外延生长Al的 $(\text{Ge}_2)_4(2\text{Al})_6(001)$ 超晶格,衬底Ge晶格常数 $a_0(\text{Ge}) = 0.565\text{nm}$ 应该保持不变,而Al(001)面上的晶格常数0.405nm必需压缩为0.400nm,使其满足 $a(\text{Al}) = a_0(\text{Ge})/\sqrt{2}$ 的关系.也就是说,在Ge衬底生长的是Al的应变层,根据弹

性能最小原理, Al 应变层垂直于 (001) 面的晶格常数 a (Al) 采用下式计算^[14]:

$$a = a_0 [1 - 2 \times \frac{C_{12}}{C_{11}} \times (\frac{a}{a_0} - 1)] \quad (3)$$

其中 a_0 是 Al 晶体的晶格常数, 为 0.405nm; a (Al) 取值为 0.400nm; C_{11} 和 C_{12} 是 Al 的弹性系数 (取值见表 2). 由 (3) 式计算得到 a (Al) 为 0.4112nm; 界面 Ge 原子层与 Al 原子层 (8 与 9 之间) 距离取为 $(\frac{a(Al)}{2} + \frac{a_0(Ge)}{4}) / 2 = 0.1734$ nm. 上述计算中用到的晶格常数、弹性模量的数值取自表 2, Al 应变层的 a 和 a 的最终计算值也列于表 2. 根据 Ge 的 a_0 值和 Al 的 a 和 a 这些计算值, 最后确定了 $(Ge_2)_4(2Al)_6(001)$ 超原胞的几何尺寸和原子球、空原子球的位置 (图 2 没有标出空球的位置, 需要时可参考图 1(b)), 然后进行 $(Ge_2)_4(2Al)_6(001)$ 超晶格的能带计算.

表 2 金属-半导体超原胞设置中采用的弹性模量与晶格常数
Table 2 Elastic modulus and lattice parameter in metal semiconductor supercell

材料	弹性模量 / $(10^{10} N \cdot cm^{-3})$		体心立方的 晶格常数/nm	金属应变层 晶格常数/nm	
	C_{11}	C_{12}	a_0	a	a
Al	10.82	6.13	0.405	0.400	0.4112
Au	18.6	15.7	0.408	0.400	0.4223
Ag	12.40	9.34	0.409	0.400	0.4233

在 LMTO-ASA 能带计算方法中, 晶体结构常数和原子球势参数 (或势) 是决定晶体能带结构的两个要素. 其中, 晶体结构常数由原胞几何尺寸和原胞中原子球、空原子球位置确定, 它在能带自洽迭代过程中保持不变; 原子球势参数 (或势) 在能带自洽迭代计算中不断改变, 直至能带自洽时才最后确定下来. 最后确定的原子球势参数 (或势) 是按逐个原子球和空原子球 (ASA) 给出的, 因此可以根据需要取出来应用. 针对 LMTO-ASA 能带计算方法采用原子球近似 (ASA) 的特点, Christensen^[11] 在超原胞的 LMTO 能带计算中, 采用所谓的“冻结势”方法计算了异质结带阶 E_v . 本文采用该“冻结势”方法研究金属-半导体超原胞中的半导体平均键能 E_m (S) 与金属费米能级 E_F (M) 的关系.

下面进一步说明 $(Ge_2)_4(2Al)_6(001)$ 能带计算、半导体平均键能 E_m (S) 和金属费米能级 E_F (M) 计算中的有关问题: 首先, 采用 LMTO-ASA 能带计算方法, 对于 $(Ge_2)_4(2Al)_6(001)$ 超原胞进行能带自洽计算, 计算中采用 12 个特殊 k 点, 基函数取 s, p, d 态, d 态是没有填充价电子的“空 d 态” (Ge 的 3d 态作为芯电子态处理). 然后, 从超原胞能带自洽后得到的原子球和空原子球的势参数中取出第 3 至 6 四

个半导体原子层的原子球势参数和空原子球势参数 (这是一组超晶格原胞中对应于 Ge 晶体四方原胞的势参数) 作为图 1(b) 四方原胞能带计算的输入势参数, 由这组势参数与四方原胞晶体结构常数结合在一起得到能带本征值 $E_n(k)$, 最后由 (2) 式计算得到半导体平均键能 E_m (S) 值 (计算结果为 -0.62 eV), 这就是“冻结势”方法得出的 $(Ge_2)_4(2Al)_6(001)$ 超晶格中半导体晶体层的半导体平均键能 E_m (S) 值. 该计算值列入表 3 的“M-S 超原胞中” E_m (S) 值栏中. 表 3 在“单独晶体”半导体 E_m 栏中列入的是尚未构成金属-半导体接触之前 (单独存在的半导体晶体) 的半导体 E_m 计算值 (即表 1 的 E_m 值为 -0.84 eV); 另一方面, 我们针对应变层 Al 金属晶体, 根据表 2 中 Al 晶格常数的计算值, 设置一个底面积为 a^2 高为 $2a$ 包含 4 个 Al 原子层 (每个原子层包含 2 个 Al 原子) 的“Al 四方原胞” (犹如图 1(b), 但是把半导体原子和空原子都换成 Al 金属原子). 采用 LMTO-ASA 方法计算 Al 四方原胞能带结构的同时, 按价电子在能带中的最高占有态确定其金属 E_F 值 (结果是 -0.40 eV), 这就是表 3“单独晶体”栏中列出的金属 Al 晶体单独存在时的金属 E_F 值. $(Ge_2)_4(2Al)_6(001)$ 中 Al 晶体层中金属费米能级 E_F (M) 的“冻结势”方法的计算过程是: 从超原胞能带自洽计算得到的 Al 原子球 (ASA) 势参数中, 扣除两个表面层 (9 和 14) 的 ASA 势参数, 将 10 至 13 四个原子层中的 Al 原子球势参数作为上述“Al 四方原胞”能带计算的输入势参数, 计算其能带结构, 并按能带中价电子的最高占有态确定出金属的费米能级 E_F (M) 值为 -0.63 eV, 这就是“冻结势”方法对于 $(Ge_2)_4(2Al)_6(001)$ 超晶格中 Al 晶体层的金属 E_F (M) 的计算值. 计算结果列在表 3“M-S 超原胞中”的 E_F (M) 栏中. 比较表 3“M-S 超晶格中”的半导体 E_m (S) 值和金属的 E_F (M) 值, 可以看到两者只相差 0.01eV.

表 3 金属晶体的费米能级 E_F (M)、半导体晶体的平均键能 E_m ; 金属-半导体超原胞中的金属 E_F (M) 与半导体 E_m 的计算结果

Table 3 Calculation results of Fermi level E_F (M), average bond energy E_m in metal crystal and semiconductor crystal respectively, Fermi level E_F (M), average bond energy E_m in metal-semiconductor supercell

金属-半导体 (M-S) 超原胞	单独晶体		M-S 超原胞中	
	金属 E_F /eV	半导体 E_m /eV	金属 E_F (M) /eV	半导体 E_m (S) /eV
$(Ge_2)_4(2Al)_6(001)$	-0.40	-0.84	-0.63	-0.62
$(Ge_2)_4(2Au)_6(001)$	-1.59	-0.21	-0.89	-0.93
$(Ge_2)_4(2Ag)_6(001)$	-1.88	-0.21	-1.14	-1.13
$(GaAs)_4(2Al)_6(001)$	-0.40	-0.97	-0.68	-0.66
$(GaAs)_4(2Au)_6(001)$	-1.59	-0.84	-1.21	-1.23
$(GaAs)_4(2Ag)_6(001)$	-1.88	-0.84	-1.41	-1.41

我们采用与 $(\text{Ge}_2)_4(2\text{Al})_6(001)$ 相同的原胞设置和计算方法计算了 $(\text{GaAs})_4(2\text{Al})_6(001)$ 中 M-S 界面两侧的 GaAs 的平均键能 $E_m(S)$ 和 Al 的费米能级 $E_F(M)$, 计算结果在表 3 中列出; 对于由金属 Au, Ag 与半导体 Ge, GaAs 构成的 $(\text{Ge}_2)_4(2\text{Au})_6(001)$, $(\text{Ge}_2)_4(2\text{Ag})_6(001)$, $(\text{GaAs})_4(2\text{Au})_6(001)$ 和 $(\text{GaAs})_4(2\text{Ag})_6(001)$ 4 种超晶格, 它们的超原胞结构类似于图 2. 在原胞设置中, 先采用表 2 给出的 Au 或 Ag 平衡晶格常数 a_0 和弹性系数, 根据 (2) 式计算得到金属 Au, Ag 应变层的 a 和 a 值, 计算结果见表 2. 由半导体的晶格常数 a_0 和金属的 a 和 a 值确定了超原胞的几何尺寸、原子球和空原子球位置之后, 采用 LMTO-ASA 能带计算方法计算这些超晶格的能带结构并采用“冻结势”方法最后得到金属-半导体界面两侧的半导体平均键能 $E_m(S)$ 和金属费米能级 $E_F(M)$ 值. 在这 4 种超晶格的超原胞设置中, 除 Au(或 Ag) 与 Al 在晶格常数 a 和 a 方面的取值不同外(见表 2), 其他方面处理方法与前面的 $(\text{GaAs})_4(2\text{Ag})_6(001)$ 相同; 但是在 LMTO-ASA 能带计算方面, 考虑到超原胞中的 Au(或 Ag) 价电子中多数是 d 电子, 所以在超晶格的能带计算时, 将半导体 Ge 中的 3d 电子或 GaAs 中 Ga 的 3d 电子作为价电子态(3d 价)处理, 因而在采用“冻结势”方法计算半导体平均键能 $E_m(S)$ 时, 需要先在半导体能带中扣除 d 能带后再计算其 $E_m(S)$ 值. 表 3 “M-S 超原胞中”栏列出这 4 种金属-半导体超晶格界面两侧的半导体平均键能 $E_m(S)$ 和金属费米能级 $E_F(M)$ 的最终计算结果, 表中同时给出金属和半导体单独存在时的半导体 E_m 和金属 E_F 的计算值.

4 结果

(1) 对于面心立方的 Al, Au 和 Ag 3 种金属与 Ge, GaAs 半导体构成的 6 种金属-半导体超晶格(见表 3), 根据 LMTO-ASA 能带自洽计算结果, 采用“冻结势”方法计算其金属-半导体(M-S)界面两侧的金属费米能级 $E_F(M)$ 和半导体平均键能 $E_m(S)$. 从表 3 的最后研究结果可以看到: 金属晶体和半导体晶体各自单独存在时, 金属费米能级 E_F 与半导体平均键能 E_m 两者的数值差别很大(见表 3 “单独晶体”栏); 在构成金属-半导体超晶格之后, 金属-半导体接触界面两侧的半导体平均键能 $E_m(S)$ 值与金属的费米能级 $E_F(M)$ 值非常接近($E_F(M)$ $E_m(S)$), 在表 3 “M-S 超晶格中”界面两侧的半导体 $E_m(S)$ 值与金属 $E_F(M)$ 值最大偏差不超过 0.04eV), 也就是 $E_F(M)$ 和 $E_m(S)$ 基本上处于同一能量水平线上.

(2) 引言中已经提到, 在 Schottky 势垒高度理

论计算方法中, “平均键能 E_m 方法^[5]”的基本假设是: 金属-半导体接触系统中, 金属费米能级 $E_F(M)$ 与半导体平均键能 $E_m(S)$ 数值相同, 也就是假设 $E_F(M) = E_m(S)$. 表 3 数值计算结果表明, 对于所研究的 6 种不同的金属-半导体超晶格, M-S 界面两侧的半导体平均键能 $E_m(S)$ 数值与金属费米能级 $E_F(M)$ 数值都是非常接近的. 证实理想的金属-半导体接触系统中, “平均键能 E_m 方法^[5]”中的基本假设是符合事实的, 因此, 如果采用“平均键能 E_m 方法”计算它们的 Schottky 势垒的高度, 可以得到比较可靠的计算结果.

参考文献

- [1] Wang R Z, Huang M C. A theoretical calculation of valence-band offsets at heterojunctions. *Acta Physica Sinica*, 1991, 40: 1683 (in Chinese) [王仁智, 黄美纯. 异质结价带边不连续 E_v 的理论计算. *物理学报*, 1991, 40: 1683]
- [2] Wang R Z, Huang M C. On bonding energy and average bonding energy in superlattice molecular layer. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1992, 13(4): 253 (in Chinese) [王仁智, 黄美纯. 超晶格分子层中的键能和平均键能的研究. *半导体学报*, 1992, 13(4): 253]
- [3] Wang R Z, Huang M C, Ke S H. Ab initio calculations of valence-band offsets for lattice-matched heterojunctions. *Science in China*, 1993, A36: 319
- [4] Li S P, Wang R Z, Zheng Y M, et al. Applications of average-bond-energy method in strained-layer heterojunction band offset. *Acta Physica Sinica*, 2000, 49: 1441 (in Chinese) [李书平, 王仁智, 郑永梅, 等. 平均键能方法在应变层异质结带阶研究中的应用. *物理学报*, 2000, 49: 1441]
- [5] Li S P, Wang R Z. Average-bond-energy method in Schottky barrier height calculation. *Acta Physica Sinica*, 2003, 52: 542 (in Chinese) [李书平, 王仁智. Schottky 势垒高度理论计算中的平均键能方法. *物理学报*, 2003, 52: 542]
- [6] Wang R Z, Zheng Y M, Li S P. Study on physical connotation of average bond energy E_m . *Acta Physica Sinica*, 2001, 50: 273 (in Chinese) [王仁智, 郑永梅, 李书平. 平均键能 E_m 的物理内涵探讨. *物理学报*, 2001, 50: 273]
- [7] Lazzarino M, Scarelli G, Rubini S, et al. Al/ZnSe(100) Schottky-barrier height versus initial ZnSe surface reconstruction. *Phys Rev*, 1998, B57: R9431
- [8] Rubini S, Pelucchi E, Lazzarino M, et al. Ideal unreactive metal/semiconductor interfaces: The case of Zn/ZnSe(001). *Phys Rev*, 2001, B63: 235307
- [9] Berthod C, Binggeli N, Baldereachi A. Schottky barrier heights at polar metal/semiconductor interfaces. *Phys Rev*, 2003, B68: 085323
- [10] Andersen O K. Linear methods in band theory. *Phys Rev*, 1975, B12: 3060
- [11] Christensen N E. Dipole effects and band offsets at semiconductor interfaces. *Phys Rev*, 1988, B37: 4528
- [12] Jarborg T, Freeman A J. Self-consistent LMTO to the electronic structure of semiconductors: GaAs. *Phys Lett*, 1979, 74A(5): 349
- [13] Li S P, Wang R Z. Formation mechanism of interface charges in the metal-semiconductor superlattices. *Acta Physica*

Sinica, 2004, 53:2925 (in Chinese) [李书平, 王仁智. 金属-半导体超晶格中界面电荷的生成机理. 物理学报, 2004, 53: 2925]

[14] Van de Walle C G. Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory. Phys Rev, 1989, B39:1871

Average-Bond Energy and Fermi Level on Metal-Semiconductor Contacts^{*}

Li Shuping[†] and Wang Renzhi

(Department of Physics, Semiconductor Photonics Research Center, Institute of Theoretical Physics and Astrophysics, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract : To further understand the average-bond-energy E_m , which can be taken as the reference energy level in the calculation of metal-semiconductor contacts, the E_m of the semiconductor and the Fermi level $E_F(M)$ of the metal on both sides of the metal-semiconductor interface in $(\text{Ge}_2)_4(2\text{Al})_6(001)$, $(\text{Ge}_2)_4(2\text{Au})_6(001)$, $(\text{Ge}_2)_4(2\text{Ag})_6(001)$, $(\text{GaAs})_4(2\text{Al})_6(001)$, $(\text{GaAs})_4(2\text{Au})_6(001)$, and $(\text{GaAs})_4(2\text{Ag})_6(001)$ superlattices are investigated by the calculation of the LMTO-ASA energy band structure with the frozen-potential method. The results show that E_m of the semiconductor and $E_F(M)$ of the metal are almost on the same horizontal energy level, i. e. $E_m = E_F(M)$. In other words, E_m and $E_F(M)$ on both sides of the metal-semiconductor interface are mutually aligned. This indicates that reliable calculation results can be obtained by taking E_m as the reference energy level in the calculation of the barrier height of ideal metal-semiconductor contacts.

Key words : metal-semiconductor superlattice; Schottky barrier; average-bond-energy; Fermi level

PACC : 7110; 7125C

Article ID : 0253-4177(2006)05-0834-06

^{*} Project supported by the state Key Development Program for Basic Research of China (No. 001CB610505), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 90206030, 60376015, 60336020, 10134030), and the Natural Science Foundation of Fujian Province (Nos. E0410007, 2004H054)

[†] Corresponding author. Email: lsp@yanan.xmu.edu.cn

Received 28 September 2005, revised manuscript received 14 December 2005

©2006 Chinese Institute of Electronics