

Оценки величины спонтанной поляризации в карбиде кремния

© С.Ю. Давыдов, А.В. Трошин*

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

* Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ),
197376 Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 26 июня 2006 г.
В окончательной редакции 14 июля 2006 г.)

Обсуждаются различные подходы к расчету величины спонтанной поляризации P_{sp} для различных поли-типов карбида кремния. Приведенные оценки наряду в данными других авторов показывают значительный разброс значений P_{sp} для политаипа 2H-SiC от -1.11 до $-4.32 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$. Сделан вывод о необходимости дальнейших исследований.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 04-02-16632).

PACS: 61.50.Ah, 81.05.Hd, 77.84.Bw.

1. Монокристаллы всех некубических политаипов карбида кремния обладают спонтанной поляризацией P_{sp} . Причиной появления P_{sp} является наличие в таких кристаллах выделенного направления [0001] (совпадающего с направлением [111] для кубической структуры). Для чисто гексагонального политаипа 2H-SiC (симметрия C_{6v}^4 , к этому же типу симметрии относятся политаипы 4H, 6H и 8H) постоянная решетки вдоль этого направления равна c , причем для идеальной вюрцитной структуры $c/a = (8/3)^{1/2}$, где a — значение постоянной решетки в плоскости, перпендикулярной оси c [1,2]. В результате появления такого выделенного направления эквивалентность sp^3 -орбиталей, имеющая место в кубическом политаипе 3C-SiC (симметрия T_d^2), нарушается, происходит перераспределение электронной плотности и релаксация ионов кремния и углерода, вследствие чего элементарная ячейка приобретает дипольный момент.

В соответствии с классическим определением [3], за величину P_{sp} (как и поляризации вообще) принимают дипольный момент единицы объема образца. Воспользовавшись методом связывающих орбиталей Харрисона [4], можно показать [5], что дипольный момент \mathbf{p}_b связи Si—C имеет вид

$$\mathbf{p}_b = e\gamma\alpha_p \left(1 - \frac{9}{16} \alpha_m^2 \alpha_c^4 \right) \mathbf{d}. \quad (1)$$

Здесь e — величина заряда электрона, α_p — полярность связи, $\alpha_c = \sqrt{1 - \alpha_p^2}$ — ковалентность связи, α_m — металличность связи, d — длина связи Si—C, γ — безразмерный подгоночный параметр (подробнее см. в [4]).

Как показано в работе [2], в 2H-политаипе SiC длина продольной связи d_L вдоль оси c превышает на 0.60% длину связи в 3C-политаипе $d_0 = 1.89 \text{ \AA}$, тогда как три поперечных связи имеют длину d_T , на 0.51% меньше d_0 . При этом изменением углов между связями можно пренебречь [2]. Расчет по формуле (1) для

четырёх связей, проведенный в работе [6] в рамках такой структурной модели, дал дипольный момент $p_{\text{dip}} = \gamma \cdot 0.24 \times 10^{-2} e \cdot \text{Å}$. Без учета металличности,¹ т.е. при $\alpha_m = 0$, получим $p_{\text{dip}} = \gamma \cdot 0.34 \times 10^{-2} e \cdot \text{Å}$. Деля найденное значение p_{dip} на объем элементарной ячейки, получим $|P_{sp}| = \gamma \cdot 0.74 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$ с учетом металличности и $|P_{sp}| = \gamma \cdot 1.05 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$ без учета металличности. Полагая $\gamma = 1.43$ [7], получим соответственно 1.06×10^{-2} и $1.50 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$. Отметим, что дипольный момент \mathbf{p}_b связи Si—C направлен от отрицательно заряженного атома углерода к положительно заряженному атому кремния [6], тогда как в стандартной ориентации ось c направлена в противоположную сторону. Поэтому значения спонтанной поляризации отрицательны.

В работе [8] показано, что величину поляризации политаипов можно аппроксимировать выражением

$$P_{sp}(NH) = DP_{sp}(2H), \quad (2)$$

где D — степень гексагональности. Результаты расчета представлены в таблице.

2. Классическое определение поляризации как дипольного момента единицы объема затрудняет квантово-механические расчеты этой величины. Конечность образца исключает возможность использования условий цикличности Борна—Кармана и приводит к необходимости учета состояния поверхностных граней кристалла.² В работах [9–13] это затруднение было преодолено. Так, например, в работах [9,10] рассматривалась периодическая структура, состоящая из гексагональных и

¹ Без учета металличности задача сводится к дипольному моменту „молекулы“, содержащей одну L - и три T -связи. Именно учет металличности переводит такую „молекулу“ в кристалл.

² В макроскопической электродинамике [3] влияние границ кристалла исключают на том основании, что усреднение по физическим бесконечно малым объемам должно включать и усреднение по граням образца. В таком подходе поляризация не зависит от огранки пирро-электрика.

Значения спонтанной поляризации P_{sp} (в ед. 10^{-2} C/m^2) в политапах SiC

Политип	8H	6H	4H	2H
D	0.25	0.33	0.50	1
$-P_{sp}$, расчет по формуле (1) с учетом металличности	0.40	0.53	0.79	1.59
$-P_{sp}$, расчет по формуле (1) без учета металличности	0.57	0.75	1.13	2.26
$-P_{sp}$, по данным [9] с учетом релаксации решетки	—	—	—	4.32
$-P_{sp}$, по данным [9,10] без учета релаксации решетки	0.69	0.95	—	2.80 [10] (экстраполяция по D) 3.33 [9] (расчет)
$-P_{sp}^{(1)}$, расчет по формуле (3)	0.84	1.11	1.68	3.35
$-P_{sp}^{(2)}$, расчет по формуле (3)	0.28	0.36	0.55	1.11

кубических слоев, перпендикулярных c -оси.³ Результаты соответствующих расчетов приведены в таблице. Из таблицы, в частности, следует, что, по данным [9,10], вклад решетки в спонтанную поляризацию политапа 2H-SiC увеличивает значение $|P_{sp}|$ приблизительно на 20%. С другой стороны, в рамках метода связывающих орбиталей Харрисона [4] показано, что вклад решетки в поляризацию понижает значение приблизительно на 30% (см. таблицу). Причина такого расхождения остается неясной.

В [11–13] спонтанная поляризация вычислялась как разность поляризаций ΔP в одном и том же кристалле при его трансформации от структуры сфалерита к структуре вюрцита. При этом рассматривалось соответствующее адиабатическое преобразование гамильтониана кристалла, оставляющее ширину запрещенной зоны неизменной. В частности, в работе [11] показано, что

электронный вклад в ΔP можно оценить по формуле

$$\Delta P = (e/\Omega)Z^* \mathbf{u}, \quad (3)$$

где Ω — объем элементарной ячейки, \mathbf{u} — смещение электронной плотности вследствие адиабатической трансформации гамильтониана, Z^* — эффективный заряд. Если просто положить величину смещения \mathbf{u} равной изменению длины продольной (вдоль оси c) связи Si–C между ближайшими соседями ($\sim 0.01 \text{ \AA}$), то для политапа 2H-SiC получим $|P_{sp}|^{(1)} \equiv |\Delta P| \approx 3.35 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$. Если же (в рамках метода Харрисона) считать, что длина диполя l_D , отвечающего связи Si–C, равна $\gamma \alpha_p d/2$, где d — длина связи [4], и положить $|\mathbf{u}|$ равным изменению l_D при переходе от 3C- к 2H-политипу, то, воспользовавшись результатами работы [6], получим $|\mathbf{u}| \approx 3.3 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ и $|P_{sp}|^{(2)} \approx 1.11 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$. Результаты расчета приведены в таблице.

Таким образом, различные оценки приводят к довольно сильному (в 4 раза) разбросу значений спонтанной поляризации. Можно, конечно, полагать, что наиболее точными являются результаты расчетов из первых принципов [9,10]. Для окончательного вывода, однако, требуются дополнительные (в первую очередь, экспериментальные) исследования.

Отметим в заключение, что, по данным работы [13], где рассчитывались значения спонтанной поляризации вюрцитных структур AlN, GaN, InN, ZnO и BeO, величина P_{sp} меняется от $-2.9 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$ для GaN до $-8.1 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$ для AlN.

Список литературы

- [1] C. Cheng, V. Heine, I.L. Jones. J. Phys.: Condens. Matter **2**, 5097 (1990).
- [2] C. Cheng, V. Heine, R.J. Needs. J. Phys.: Condens. Matter **2**, 5115 (1990).
- [3] Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц. Электродинамика сплошных сред. Наука, М. (1982). 661 с.
- [4] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М. (1983). 382 с.
- [5] С.Ю. Давыдов, Е.И. Леонов. ФТТ **29**, 2890 (1987).
- [6] С.Ю. Давыдов. ФТТ **10**, 1748 (2006).
- [7] С.Ю. Давыдов. ФТТ **8**, 1407 (2006).
- [8] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник. ФТП **39**, 1440 (2005).
- [9] A. Qteich, V. Heine, R.J. Needs. Phys. Rev. B **45**, 6534 (1992).
- [10] A. Qteich, V. Heine, R.J. Needs. Phys. Rev. B **45**, 6576 (1992).
- [11] R.D. King-Smith, D. Vanderbilt. Phys. Rev. B **47**, 1651 (1993).
- [12] R. Resta. Rev. Mod. Phys. **66**, 899 (1994).
- [13] F. Bernardini, V. Fiorentini, D. Vanderbilt. Phys. Rev. B **56**, R10024 (1997).

³ В этих работах было, в частности, показано, что направление поля в гексагональном слое противоположно направлению спонтанной поляризации, откуда вновь следует, что $P_{sp} < 0$.