

## К расчету величины спонтанной поляризации политипа 2H-SiC

© С.Ю. Давыдов

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

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

(Поступила в Редакцию 19 декабря 2005 г.)

В рамках метода связывающих орбиталей Харрисона для гексагонального 2H-политипа SiC предложено выражение для дипольного момента тетраэдрической связи, позволившее получить значение поляризации, вполне удовлетворительно согласующееся с результатами предшествующих расчетов методом псевдопотенциала.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 03-02-16054 и 04-02-16632.

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

**1.** Если в тетраэдрических кристаллах с кубической симметрией все четыре  $sp^3$ -связи эквивалентны, то в случае некубической структуры такая эквивалентность нарушается. В гексагональных и ромбоэдрических кристаллах, например, появляется выделенное направление  $z$ , совпадающее с направлением [111] для кубической симметрии, вдоль которого постоянная решетки равна  $c > a$ , где  $a$  — значение постоянной решетки в плоскости (111) [1,2]. Вследствие появления такого выделенного направления происходят перераспределение электронной плотности и релаксация ионов, в результате чего возникает спонтанная поляризация (СП), направленная вдоль оси  $c$ . Нахождение значения СП — задача сложная как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения [3]. Для экспериментального определения СП необходимо измерить разность потенциалов (вдоль оси поляризации  $c$ ) между двумя концевыми гранями образца, которая критическим образом зависит от состояния поверхности этих граней (адсорбция, миграция собственных носителей к (или от) поверхности, реконструкция грани, ее дефектность и т.д.).

По определению, макроскопическая поляризация  $P$  единицы объема кристалла может быть вычислена в виде

$$P = \Omega^{-1} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}n(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где  $n(\mathbf{r})$  — концентрация электронов,  $\Omega$  — объем образца. К сожалению, введенная таким образом поляризация существенным образом зависит от выбора поверхности, ограничивающей объем  $\Omega$  [3]. С теоретической точки зрения сложность задачи заключается в том, что для ее решения нельзя непосредственно использовать граничные условия Борна–Кармана. Это затруднение можно, однако, преодолеть, построив „элементарную ячейку“ вдоль оси  $c$  путем состыковки по грани (111) кубического и некубического слоев и вводя циклические условия для этой новой сверхячейки [4]. При таком подходе учитывается, естественно, что СП кубического слоя равна нулю. Именно этим способом

в работе [1] в приближении псевдопотенциала, полученного из первых принципов, была рассчитана СП чисто гексагонального политипа 2H-SiC. Расчет показал, что электронная составляющая СП, т.е. поляризация, возникающая вследствие перераспределения электронной плотности,  $P_e = 3.33 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$ . Если учесть также ионную составляющую поляризации  $P_i$ , связанную с релаксацией длин  $sp^3$ -связей и углов между ними, то полное значение СП есть  $P_{sp} = 4.32 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$ . Таким образом, вклад решеточной релаксации в СП составляет величину менее 25%.

Существует и другой подход к проблеме. В [1,2] было установлено, что электрические диполи, возникающие вследствие перераспределения электронной плотности между продольными ( $L$ ) и поперечными ( $T$ ) связями, локализованы на дефектах упаковки, представляющих собой антифазные границы. Если такие границы достаточно далеко отстоят друг от друга (как это имеет место в политипах с большими периодами  $c$ ), т.е. являются изолированными границами, возможен прямой расчет СП политипа. В рамках такого подхода в [2] была рассчитана величина электронной составляющей СП политипов 6H- и 8H-SiC. Расчет показал, что  $P_e = 9.49 \cdot 10^{-3}$  и  $6.91 \cdot 10^{-3} \text{ C/m}^2$  для 6H- и 8H-SiC соответственно. Отсюда непосредственно следует, что по крайней мере  $P_e$  линейно зависит от степени гексагональности политипа  $D$  [2].

**2.** В настоящей работе СП для 2H-SiC рассчитана с помощью методов квантовой химии. При этом в общем случае в кристалле выделяется кластер, для которого вычисляется результирующий дипольный момент  $p_{\text{dip}}$ . Деля его значение на объем, занимаемый кластером, находим величину  $P_{sp}$ . В качестве такого кластера возьмем тетраэдр, в вершинах которого находятся ближайшие соседи (БС) центрального атома. Изменения длин продольных (вдоль оси  $c$ )  $L$ - и поперечных  $T$ -связей, т.е. расстояний между БС, при переходе от 3C- к 2H-SiC приведены в [4]: длина  $L$ -связи увеличивается на 0.60%, а длины  $T$ -связей уменьшаются на 0.51%. При этом изменением углов между связями можно пренебречь [5].

Постоянная решетки кубического политипа карбида кремния  $a_0 = 4.36 \text{ \AA}$  [6], а длина связи  $d_0 = a_0\sqrt{3}/4$ , т.е.  $1.89 \text{ \AA}$  (здесь и далее нижний индекс нуль относится к кубическому политипу 3C-SiC). Тогда для 2H-политипа длина L-связи  $d_L = 1.90 \text{ \AA}$ , а для T-связей  $d_T = 1.88 \text{ \AA}$ . Теперь необходимо вычислить длины соответствующих дипольных моментов и их заряды. Воспользуемся для этих целей методом связывающих орбиталей Харрисона [7,8]. Тогда матричные элементы  $V_2$  (ковалентная энергия), описывающие  $\sigma$ -связь между  $sp^3$ -орбиталями БС, равны  $V_{20} = 6.87 \text{ eV}$ ,  $V_{2L} = 6.83 \text{ eV}$  и  $V_{2T} = 6.94 \text{ eV}$ . Полярная энергия  $V_3 = (\varepsilon_h(\text{Si}) - \varepsilon_h(\text{C})) = 1.93 \text{ eV}$ , где  $\varepsilon_h(\text{C})$  и  $\varepsilon_h(\text{Si})$  — энергии гибридных  $sp^3$ -орбиталей, центрированных соответственно на атомах углерода и кремния (при вычислении значений  $\varepsilon_h(\text{C})$  и  $\varepsilon_h(\text{Si})$  величины атомных термов  $\varepsilon_s$  и  $\varepsilon_p$  для  $s$ - и  $p$ -орбиталей брались из работы [9]). Тогда полярность связи имеет вид

$$\alpha_p = V_3/(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}, \quad (2)$$

а ее ковалентность

$$\alpha_c = V_2/(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}. \quad (3)$$

Можно также показать [10], что ионность по шкале Филлипса [11]  $f_i$  связана с ковалентностью  $\alpha_c$  по Харрисону соотношением

$$f_i = 1 - \alpha_c^3. \quad (4)$$

Тогда для 3C-SiC получим  $\alpha_{p0} = 0.271$ ,  $\alpha_{c0} = 0.963$ ,  $f_{i0} = 0.108$ . В случае 2H-SiC для L-связи получим  $\alpha_{pL} = 0.272$ ,  $\alpha_{cL} = 0.962$ ,  $f_{iL} = 0.109$ , а для T-связей  $\alpha_{pT} = 0.268$ ,  $\alpha_{cT} = 0.963$ ,  $f_{iT} = 0.106$ . Определим длину диполя  $l_D$  в виде произведения ионности связи  $f_i$  на ее длину  $d$ , т.е. положим

$$l_D = f_i d. \quad (5)$$

В соответствии с определением (5) для чисто ковалентной связи ( $f_i = 0$ ) длина диполя  $l_D = 0$ , что вполне разумно, так как в данном случае максимум электронного распределения расположен точно посередине связи. В гипотетическом случае чисто ионного кристалла ( $f_i = 1$ ) длина диполя равна длине связи, что также вполне естественно. Таким образом, дипольный момент связи  $p_b$  равен

$$p_b = Ze l_D = Z e f_i d, \quad (6)$$

где  $Z$  — положительный заряд иона кремния,  $e$  — величина заряда электрона. Как показано в [7], для атомов IV группы, образующих тетраэдрический кристалл с кубической симметрией,  $Z(3C) = 4\alpha_p$ . Для гексагонального политипа 2H-SiC логично представить заряд в виде

$$Z(2H) = \alpha_{pL} + 3\alpha_{pT}. \quad (7)$$

Отсюда находим  $Z(3C) = 1.084$ ,  $Z(2H) = 1.076$ . Тогда дипольные моменты равны  $p_{b0} = 0.221 e \cdot \text{\AA}$ ,

$p_{bL} = 0.223 e \cdot \text{\AA}$ ,  $p_{bT} = 0.214 e \cdot \text{\AA}$ . Результирующий дипольный момент тетраэдра  $p_{\text{dip}}$  с учетом неизменности угла  $\theta$  между связями равен

$$p_{\text{dip}} = p_{bL} - 3p_{bT} \cos(\pi - \theta) = p_{bL} - p_{bT}. \quad (8)$$

Здесь в последнем равенстве учтено, что  $\cos(\pi - \theta) = -\cos\theta = \frac{1}{3}$ . Отметим, что из выражения (8) ясно видно, что для кубического тетраэдрического кристалла  $p_{\text{dip}} = 0$ . Для политипа 2H-SiC расчет дает  $p_{\text{dip}} = 0.84 \cdot 10^{-2} e \cdot \text{\AA}$ . Величину  $P_{sp}$  получим, поделив  $p_{\text{dip}}$  на объем тетраэдра  $\Omega_t$ . Объем правильного тетраэдра с длиной ребра  $b$  равен  $\Omega_t = b^3\sqrt{2}/12$  [12]. С учетом того обстоятельства, что объемы 3C- и 2H-тетраэдров практически одинаковы, получим при  $b = 3.08 \text{ \AA}$  для 2H-политипа  $P_{sp} = 3.90 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$ , что вполне удовлетворительно согласуется с вычисленным в [1] значением  $P_{sp} = 4.32 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$ . Мы сравниваем наш результат именно с полным значением СП, так как в расчете учитывались и перераспределение электронной плотности, и ионная релаксация.

3. В предыдущем разделе мы вычисляли длину диполя  $p_b$  по формуле (6). По Харрисону [7], длина диполя  $\bar{l}_D$  есть

$$\bar{l}_D = \gamma \alpha_p d / 2, \quad (9)$$

где  $\gamma$  — безразмерный масштабный множитель (см. обсуждение в [7]). При этом, как показано в работе [13], дипольный момент на связи  $p_b$  имеет вид

$$\bar{p}_b = e \gamma \alpha_p d \xi,$$

$$\xi = \left( 1 - \frac{9}{16} \alpha_m^2 \alpha_c^4 \right), \quad (10)$$

где  $\alpha_m = \sqrt{2}[(V_1^{\text{C}})^2 + (V_1^{\text{Si}})^2]^{1/2}/V_2$  — степень металличности,  $V_1 = (\varepsilon_p - \varepsilon_s)/4$ . Расчет по формуле (8) при  $d_L = 1.90 \text{ \AA}$  и  $d_T = 1.88 \text{ \AA}$  дает значение  $p_{\text{dip}} = \gamma \cdot 0.24 \cdot 10^{-2} e \cdot \text{\AA}$ . Без учета металличности  $p_{\text{dip}} = \gamma \cdot 0.34 \cdot 10^{-2} e \cdot \text{\AA}$ . Следовательно, значения спонтанного дипольного момента тетраэдра по Харрисону  $p_{\text{dip}}$  в  $(3.50/\gamma)$  раза с учетом и в  $(2.47/\gamma)$  раза без учета металличности меньше значения  $p_{\text{dip}}$ , полученного нами в разделе 2. То же, естественно, можно сказать и о соотношении значений спонтанных поляризаций  $P_{sp}$  и  $\bar{P}_{sp}$ :  $\bar{P}_{sp} = \gamma \cdot 1.11 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$  с учетом и  $\bar{P}_{sp} = \gamma \cdot 1.58 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$  без учета металличности. В работах Харрисона множитель  $\gamma$  рассматривался как подгоночный параметр, причем во всех проанализированных случаях оказалось, что  $1.13 < \gamma < 1.72$  (см. таблицу 4.1 в [7]). В нашем случае, если считать наиболее близким к истине полученное в [1] значение  $P_{sp} = 4.32 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$ , то  $\gamma = 3.89$  с учетом и 2.73 без учета металличности. Такие значения  $\gamma$  представляются сильно завышенными.

Можно показать, что различия между подходами, примененными в разделах 2 и 3, сводятся к определениям (6) и (10) дипольных моментов на связи  $p_b$  и  $\bar{p}_b$ .

Полагая  $p_b = \bar{p}_b$ , получим

$$\gamma = 4f_i/\xi, \quad (11)$$

т.е. с учетом металличности  $\gamma = 0.61$ , а без учета  $\gamma = 0.43$ . Оба эти значения представляются сильно заниженными. Отсюда можно сделать вывод, что предложенная нами в разделе 2 схема расчета спонтанной поляризации представляется более адекватной, чем классический подход Харрисона [7]. Отметим, однако, что если приписывать моменты  $p_{\text{dip}}$  и  $\bar{p}_{\text{dip}}$  не тетраэдру, а соответствующему кубу с объемом  $V_c = b^3/4\sqrt{2}$ , то значения  $P_{sp}$  уменьшатся в 1.5 раза.

4. Отметим, что в нашем подходе перехода заряда между  $L$ - и  $T$ -связями не происходит, так как связи насыщены. Можно, однако, показать (без учета металличности), что энергии связывающих состояний  $\varepsilon_{bL}$  и  $\varepsilon_{bT}$  имеют вид

$$\varepsilon_{bL,T} = \bar{\varepsilon} - \sqrt{V_{2L,T}^2 + V_3^2}, \quad (12)$$

где  $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_h(\text{Si}) + \varepsilon_h(\text{C}))/2$ . Поскольку  $V_{2T} > V_{2L}$ , уровень  $\varepsilon_{bT}$  расположен ниже уровня  $\varepsilon_{bL}$  и щель между ними  $\Delta = \varepsilon_{bL} - \varepsilon_{bT}$  равна 0.106 eV. Таким образом, если бы в нашей модели переход заряда между орбиталями был возможен, то он осуществлялся бы путем передачи электронов с  $L$ -связи на  $T$ -связь, как и было установлено в работах [1,2].

Теперь обратимся к ионностям связей. В работе [14] в рамках концепции Гарсиа-Коэна [15] было показано, что ионность  $L$ -связи выше, чем ионность  $T$ -связи, что соответствует полученному нами результату. С другой стороны, в [14] утверждается, что ионность 2H-SiC является наивысшей среди рассмотренных 4H-, 6H- и 3C-политипов, хотя способ усреднения ионности по связям не приводится. В нашем случае, если представить ионность 2H-SiC в виде  $f_i = (f_{iL} + 3f_{iT})/4$ , получим  $f_i = 0.107$ , что ниже ионности кубического кристалла на 0.9%. Отметим, что полученные в [14] разности ионностей для различных политипов оказались меньше 0.1%.

Таким образом, в настоящей работе показано, что спонтанную поляризацию 2H-SiC можно рассчитать в рамках метода связывающих орбиталей Харрисона, если учесть релаксацию  $sp^3$ -связей и принять для дипольного момента на связи выражение (6). Аналогичный подход может в принципе быть распространен и на другие политипы карбида кремния.

Автор признателен В.П. Афанасьеву и А.В. Соломонову за стимулирующую дискуссию.

## Список литературы

- [1] A. Qteich, V. Heine, R.J. Needs. Phys. Rev. B **45**, 12, 6534 (1992).
- [2] A. Qteich, V. Heine, R.J. Needs. Phys. Rev. B **45**, 12, 6376 (1992).
- [3] R. Resta. Rev. Mod. Phys. **66**, 3, 899 (1994).
- [4] M. Posternak, A. Baldereschi, A. Catellani, R. Resta. Phys. Rev. Lett. **64**, 15, 1777 (1990).
- [5] C. Cheng, V. Heine, R.J. Needs. J. Phys.: Cond. Matter **2**, 23, 5115 (1990).
- [6] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. Оптические свойства полупроводников. Справочник. Наук. думка, Киев (1987).
- [7] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М. (1983).
- [8] W.A. Harrison. Phys. Rev. B **27**, 6, 3592 (1983).
- [9] W.A. Harrison. Phys. Rev. B **31**, 4, 2121 (1985).
- [10] W.A. Harrison. Phys. Rev. B **8**, 10, 4487 (1973).
- [11] J.C. Phillips. Bonds and bands in semiconductors. Academic, N.Y. (1973).
- [12] Г. Корн, Т. Корн. Справочник по математике для научных работников и инженеров. Наука, М. (1984).
- [13] С.Ю. Давыдов, Е.И. Леонов. ФТТ **29**, 10, 2890 (1987).
- [14] G. Wellenhofer, K. Karch, P. Pavonet, U. Rössler, D. Strauch. Proc. 6<sup>th</sup> Int. Conf. on Silicon Carbide and Related Materials. Kyoto, Japan (1995). Inst. Phys. Conf. Ser. **142** (Ch. 2), 301 (1995).
- [15] A. Garcia, M. Cohen. Phys. Rev. B **47**, 8, 4215 (1993).