

# Примеси титана, ванадия и никеля в 3С-SiC: электронная структура и эффекты релаксации решетки

© Н.И. Медведева<sup>¶</sup>, Э.И. Юрьева, А.Л. Ивановский

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

(Получена 25 октября 2001 г. Принята к печати 23 ноября 2001 г.)

В рамках полнопотенциального варианта метода линейных „muffin-tin“ орбиталей проведено теоретическое изучение вариаций химического связывания и решеточной релаксации в кубическом карбиде кремния в присутствии примесных атомов 3*d*-ряда ( $M = \text{Ti, V, Ni}$ ). Замещение атома кремния на  $M$  приводит к сдвигу ближайших атомов углерода в направлении от атома примеси, наибольший эффект наблюдается для атома Ti. Проводящие свойства допированного материала варьируются от полупроводникового для атома титана (электронный проводник) и никеля (дырочный), до металлического в случае ванадия. Особенности химического связывания анализируются на основе значений энергии когезии и зарядовых плотностей.

Карбид кремния широко используется при поиске новых материалов для элементной базы экстремальной полупроводниковой электроники. На функциональные свойства монокристаллов, эпитаксиальных слоев и пленок SiC критическое действие могут оказывать различные примеси, направленное введение которых позволяет регулировать диэлектрические характеристики материала [1,2]. В последние годы в качестве допантов, эффективных для модификации свойств SiC-матрицы, рассматривают металлы 3*d*-ряда [3,4]. Энергетические состояния единичных 3*d*-примесей в 3С-SiC: $M$  ( $M = \text{Ti, V} \dots \text{Ni, Cu}$ ) изучены в рамках метода линейных *muffin-tin* орбиталей (ЛМТО) — функций Грина в работе [5]. Сделан вывод о возможности образования стабильной системы SiC:Ti, тогда как легирование матрицы остальными 3*d*-атомами — энергетически невыгодно. Методом ЛМТО–сильной связи (СС) в модели суперячейки проведены расчеты [6,7] SiC: $M$ , где  $M = \text{Ti, V}$  [6] и Cr, Fe, Co, Mn [7]. Согласно [7], более вероятно замещение атомами Cr, Fe, Co позиций углерода, а атомы Mn должны преимущественно замещать кремний ( $\text{Mn} \rightarrow \text{Si}$ ).

В настоящей работе в рамках полнопотенциального метода ЛМТО проведены расчеты электронной структуры кубического (3С) SiC с примесями замещения (3С-SiC: $M$ ;  $M \rightarrow \text{SiC}$ ), где в качестве  $M$  рассмотрены атомы металлов начала (Ti, V) и конца (Ni) 3*d*-ряда. Предметом анализа явились эффекты: 1) структурных изменений (локальная релаксация решетки вблизи примесного центра); 2) модификация зонной структуры и 3) изменений энергетического состояния (энергии когезии) SiC в зависимости от типа легирующего центра.

Моделирование систем 3С-SiC: $M$  ( $M = \text{Ti, V, Ni}$ ) проведено с использованием суперячеек  $M\text{Si}_7\text{C}_8\text{E}_8$  (в ГЦК структуре SiC,  $a = 4.358 \text{ \AA}$ ), в состав которых (для достижения условия плотной упаковки структуры) введены 8 „пустых“ сфер ( $E$ ). Примесный атом ( $M$ ) имеет в ближайшем окружении 4 атома углерода и 12 атомов кремния. В нерелаксированной матрице расстояния  $M\text{—C}$  и  $M\text{—Si}$  равны 1.89 и 3.08 Å. При оптимизации геометрии

систем SiC: $M$  координаты этих атомов варьировались (с сохранением общей симметрии кристалла), их равновесные значения определялись из условия минимума полной энергии ( $E_{\text{tot}}$ ). Расчеты проведены самосогласованным спин-неограниченным полнопотенциальным методом *muffin-tin* орбиталей (ПЛМТО) [8] с учетом скалярно-релятивистских эффектов и с обменно-корреляционным потенциалом, предложенным в работе [9]. Результатами расчетов явились энергетические зоны, полные и парциальные плотности состояния (ПС), атомные магнитные моменты (ММ). Для анализа влияния примесей на систему связей в матрице вычислялись энергии когезии (сцепления —  $E_{\text{coh}}$ ) как разность полной энергии фазы и суммы энергий входящих в ее состав свободных атомов. Для иллюстрации отдельных межатомных взаимодействий использованы карты зарядовых плотностей (КЗП).

Результаты расчета бездефектного 3С-SiC приведены на рис. 1. Электронный спектр плотности со-

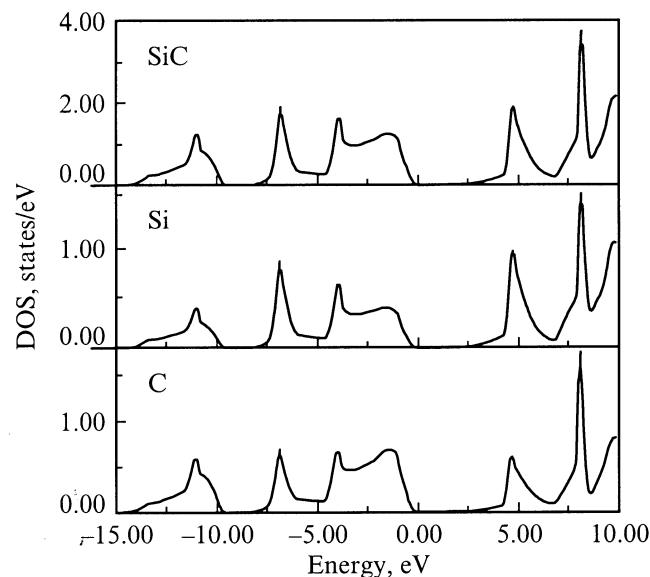
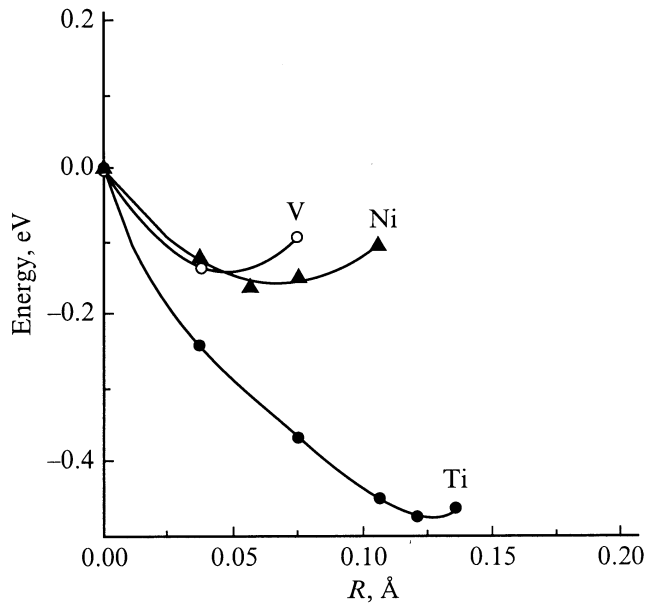


Рис. 1. Полная (вверху) и парциальные плотности состояний 3С-SiC.

<sup>¶</sup> E-mail: medvedeva@ihim.uran.ru

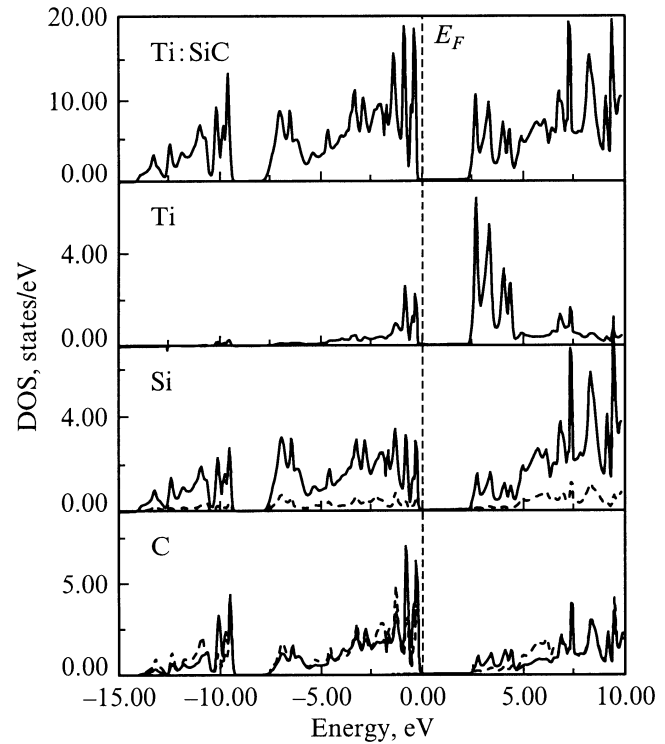


**Рис. 2.** Зависимость полной энергии систем  $\text{SiC}:M$  от смещения  $R$  атомов С от  $M$ -центров относительно равновесного расстояния  $R_{\text{Si-C}}$ .

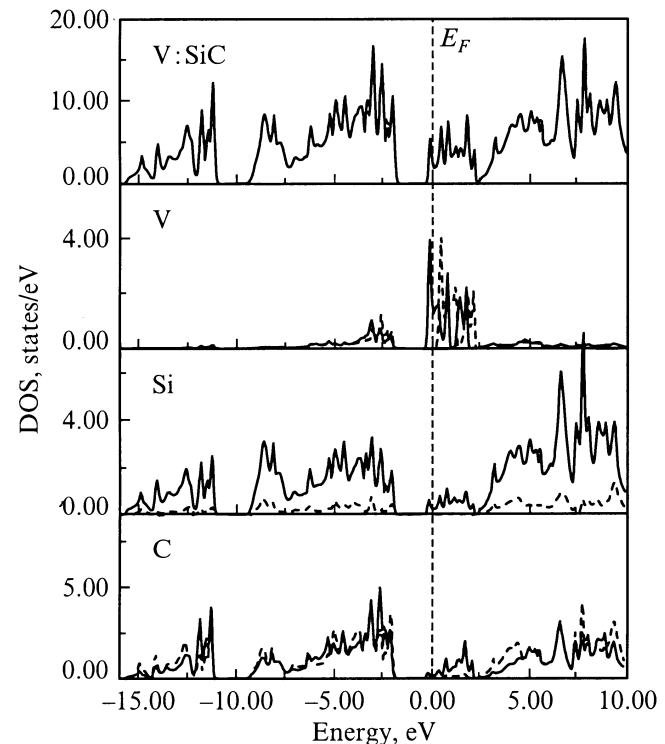
стояний содержит две полосы (от  $-15$  до  $-10$  эВ и от  $-8$  до  $0$  эВ), разделенные щелью около  $2$  эВ. Низкоэнергетическая полоса включает вклады  $\text{C}-2s$ - и  $\text{Si}-3s$ -состояний, в области ее потолка имеется также вклад  $\text{Si}-3p$ -состояний. Верхняя занятая полоса содержит гибридные  $\text{Si}-3s$ -,  $\text{Si}-3p$ - и  $\text{C}-2p$ -состояния. Пик вблизи дна этой полосы составлен в основном  $\text{Si}-3s$ - $\text{C}-2p$ -состояниями, верх этой полосы обусловлен  $\text{Si}-3p$ -,  $\text{C}-2p$ -состояниями. Зона проводимости образована  $\text{Si}-3s$ -,  $3p$ -,  $3d$ - и антисвязывающими  $\text{C}-2p$ -состояниями. Запрещенная щель (ЗЩ, непрямой переход наблюдается в направлении  $\Gamma$ - $X$ -зоны Бриллюэна) составляет  $\approx 2.4$  эВ. Полученные результаты разумно согласуются с предшествующими расчетами [10–12] и данными рентгеновской эмиссионной и фотоэлектронной спектроскопии [13]. Так, согласно [13], ЗЩ составляет  $\approx 2.39$  эВ. Энергия когезии кристалла  $3\text{C}-\text{SiC}$  равна  $7.39$  эВ/атом, что также согласуется с экспериментальной величиной  $6.50$  эВ/атом [14]. Оценки  $E_{\text{coh}}$  в рамках псевдопотенциального метода Хартри–Фока дают величину  $4.51$ , с учетом корреляционной поправки —  $6.40$  эВ/атом [12].

Для анализа локальных искажений решетки в  $3\text{C}-\text{SiC}:M$  рассмотрена зависимость полной энергии  $E_{\text{tot}}$  от положения ближайших к примеси  $M$  атомов углерода (от расстояния  $M$ – $\text{C}$  ( $R_{M-C}$ )) (рис. 2). Видно, что легирование  $\text{SiC}$  атомами  $\text{V}$  и  $\text{Ni}$  приводит к весьма слабым релаксационным эффектам: атомы  $\text{C}$  сдвинуты (относительно равновесного значения  $R_{\text{Si-C}} = 1.89$  Å) на  $0.04$  и  $0.05$  Å соответственно, при этом энергия системы изменяется менее чем на  $0.2$  эВ. Для  $\text{SiC}:\text{Ti}$  сдвиг атомов  $\text{C}$  ( $\sim 0.12$  Å) гораздо больше и происходит с более значительным понижением энергии

системы ( $\sim 0.5$  эВ). Полученные величины атомных смещений в ряду примесей ( $\text{Ti} \rightarrow \text{V}$ ) коррелируют с отношением атомных радиусов  $R_{\text{at}}(M) > R_{\text{at}}(\text{Si})$  [15]. Для  $\text{Ni}$ , исходя из соотношения атомных радиусов



**Рис. 3.** Полная (вверху) и парциальные плотности состояний  $\text{SiC}:\text{Ti}$ .



**Рис. 4.** Полная (вверху) и парциальные плотности состояний  $\text{SiC}:\text{V}$ .

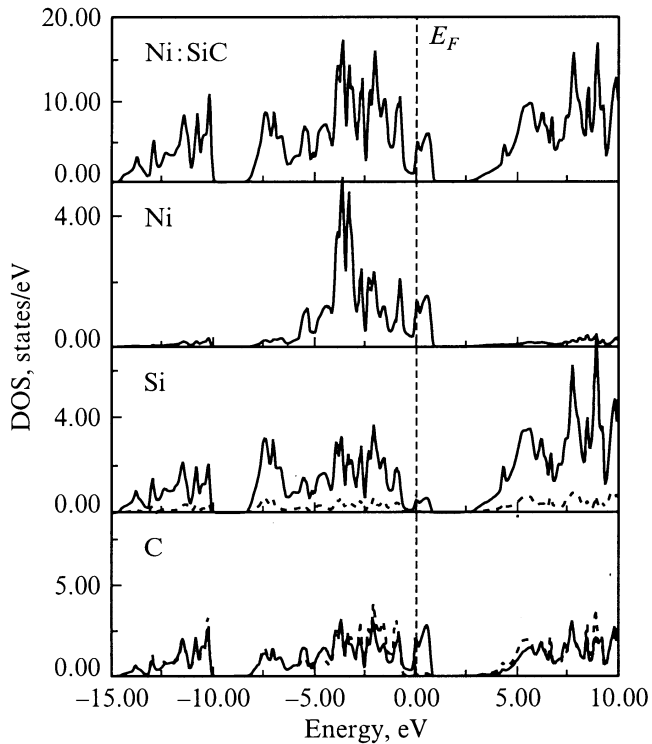


Рис. 5. Полная (вверху) и парциальные плотности состояний SiC:Ni.

$R_{at}(\text{Ni}) \leq R_{at}(\text{Si})$  [15], можно предполагать смещения ближайших атомов по направлению к примеси, что противоречит результатам численных расчетов. Наоборот, полученная закономерность (радиальные смещения  $C$  от  $M$ -центров) коррелирует с величинами ковалентных радиусов ионов  $Si$  и  $M$  [15], указывая на существенную роль электронных взаимодействий в эффектах локальных релаксаций.

Для анализа изменений в электронной структуре в системах  $3C\text{-SiC}:M$  рассмотрим их полные и парциальные ПС, (рис. 3–5). Видно, что в области высокоэнергетического края нижней валентной полосы возникает дополнительный интенсивный пик (рис. 3) за счет гибридизации  $M4s$ ,  $3d$ -,  $Si-3p$ - и  $C-2p$ -состояний. Для примесей  $Ti$  и  $V$  их  $3d$ -состояния определяют структуру края зоны проводимости, образуя почти локализованную подполосу, отделенную от состояний кремния и углерода для  $SiC:Ti$  псевдощелью, а для  $SiC:V$  — узкой ( $\approx 0.1$  эВ) запрещенной щелью. Характер проводимости систем с этими допантами будет различен. Изоэлектронные замещения  $Ti \rightarrow Si$  не изменяют полупроводниковые свойства матрицы: все связывающие состояния заполнены, зона проводимости — пустая, при этом ЗЩ увеличивается до значения 2.45 эВ. При замещении  $V \rightarrow Si$  уровень Ферми расположен в области дна зоны проводимости (рис. 4), т.е. следует ожидать металлического типа проводимости. Величина ЗЩ между валентной и зоной проводимости уменьшается до значения 1.42 эВ. Примесь ванадия в отличие от примесей  $Ti$  и  $Ni$  является

магнитной:  $MM$  на атоме ванадия  $\approx 0.9 \mu_B$  ( $\mu_B$  — магнетон Бора). Для  $SiC:V$  уровень Ферми находится на склоне резкого пика  $V-3d$ -состояний со спином вверх, ПС на уровне Ферми  $N(E_F) = 4.17$  сост./эВ. Пик  $V-3d$ -состояний со спином вниз расположен на  $\approx 0.5$  эВ выше  $E_F$  и вклада в  $N(E_F)$  не дает. Потолок валентной полосы для  $SiC:Ti$  ( $SiC:V$ ) обусловлен в основном  $Si-3p$ - и  $C-2p$ -состояниями с примесью  $3d$ -состояния титана (ванадия).

Радикальные отличия наблюдаются для ПС  $SiC:Ni$  (рис. 5). Примесные состояния локализованы в основном ниже  $E_F$ , а ширина примесной зоны близка к

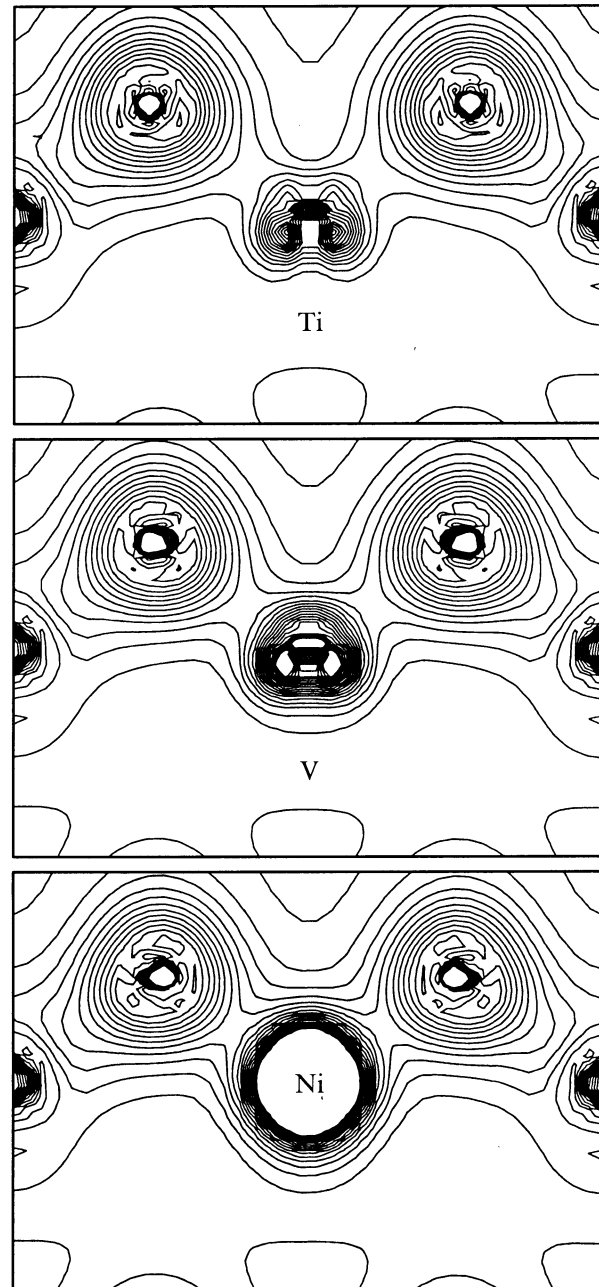


Рис. 6. Карты зарядовых плотностей валентных состояний (в сечении вдоль линий связи  $M-C$ ) в SiC ( $Ti$ ,  $V$ ,  $Ni$ ).

ширине верхней занятой полосы матрицы. Полуметаллические свойства SiC:Ni связаны с наличием пика плотности Ni-3d-C-2p-Si-3p-состояний выше  $E_F$ ,  $N(E_F) = 4.42$  сост./эВ. Для данной системы следует ожидать дырочного характера проводимости, связанного с переходами электронов из валентной зоны в пустую подполосу (рис. 5). В отличие от SiC:(Ti, V) дно зоны проводимости SiC:Ni определяется исключительно Si-3p-и C-2p-состояниями, ЗЩ составляет величину 1.67 эВ.

Изменение межатомных взаимодействий в системах 3C-SiC:M проанализировано сравнением их энергии сцепления. Получено, что  $E_{\text{coh}}$  равны 7.34 (7.31 — без учета релаксации), 7.25 и 7.04 эВ/атом для систем с участием Ti, V и Ni соответственно. Поскольку  $E_{\text{coh}}$  отражает силу химической связи, можно заключить, что M-C связь в системах SiC:M уменьшается в ряду примесей Ti > V > Ni. Данная тенденция наглядно видна при сравнении их зарядовой плотности (ЗП) (рис. 6), а также коррелирует с известными закономерностями изменений  $E_{\text{coh}}$  для бинарных карбидов рассмотренных металлов: 7.17 (TiC) > 6.95 (VC) > 5.65 (NiC) эВ/атом [16].

Энергию замещения  $E_{\text{sub}}$  атомов кремния можно оценить как разность  $E_{\text{coh}}$  примесных систем и 3C-SiC. В результате  $E_{\text{sub}}$  равны -0.05 (Ti), -0.14 (V) и -0.35 эВ (Ni). Видно, что примесь титана имеет наименьшую (по модулю)  $E_{\text{sub}}$ , величина которой сопоставима с энергией kT (0.02 эВ для комнатной температуры). Проведенные расчеты позволяют сделать следующие выводы.

1) Замещение атома кремния на атомы титана, ванадия и никеля сопровождается радиальным смещением ближайших атомов углерода в направлении от примесного центра, для атома титана данный эффект выражен наиболее заметно.

2) Проводящие свойства допированного материала варьируются от полупроводникового для атома титана (электронный проводник) и никеля (дырочный), до металлического в случае ванадия.

3) Энергия замещения атомов кремния на атомы титана, ванадия и никеля отрицательна, она минимальна для атома титана и возрастает по абсолютной величине в ряду рассмотренных примесей замещения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 01-03-33175).

## Список литературы

- [1] А.А. Лебедев. ФТП, **33**, 129 (1999).
- [2] T.P. Chow, V. Klemka, J. Fedison, N.R. Ramungul, K. Matsusha, Y. Tang, R.J. Gutman. Sol. St. Electron., **44**, 277 (2000).
- [3] С.А. Решанов. Автореф. канд. дис. (СПб., СПГЭУ, 2000).
- [4] В.В. Илясов, Т.П. Жданова, И.Я. Никифоров, А.В. Илясов. ЖСХ, **42**, 120 (2001).
- [5] Р.Ф. Сибирянов, А.Л. Ивановский, Г.П. Швейкин. ЖНХ, **38**, 1572 (1993).

- [6] Н.И. Медведева, Ж.И. Гертнер, В.В. Красковская, В.М. Жуковский, А.Л. Ивановский, Г.П. Швейкин. Неорг. матер., **31**, 55 (1995).
- [7] V.A. Gubanov, C. Boekema, C.Y. Fong. Appl. Phys. Lett., **78**, 216 (2001).
- [8] M. Methfessel, M. Scheffler. Physica B, **172**, 175 (1991).
- [9] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. Canadian J. Phys., **58**, 1200 (1980).
- [10] A.R. Lubinsky, D.E. Ellis, G.S. Painter. Phys. Rev. B, **11**, 1537 (1975).
- [11] K.J. Chang, M.L. Cohen. Phys. Rev. B, **35**, 8196 (1987).
- [12] M. Causa, R. Dovesi, C. Roetti. Phys. Rev. B, **43**, 937 (1991).
- [13] G. Weich. In: *Soft X-ray Band Spectra and Electron Structures of Metallic Materials*, ed. by D.J. Fabian (London, Academic, 1968) p. 59.
- [14] И.Н. Гнесин, Г.Г. Францевич, Г.Г. Гнесин. *Карбид кремния* (Киев, Наук. думка, 1975).
- [15] И.И. Корнилов, Н.М. Матвеева, А.И. Пряхина, Р.С. Полякова. *Металлохимические свойства элементов периодической системы* (М., Наука, 1966).
- [16] J. Haglund, G. Grimvall, T. Jarlborg, A.F. Guillermet. Phys. Rev. B, **43**, 14 400 (1991).

Редактор Л.В. Беляков

## Titanium, vanadium and nickel impurities in a 3C-SiC: electronic structure and effects of lattice relaxation

N.I. Medvedeva, E.I. Yuryeva, A.L. Ivanovskii

Institute of Solid State Chemistry,  
Ural Branch of Russian Academy of Sciences,  
620219 Ekaterinburg, Russia

**Abstract** In the present paper an attempt was made to estimate chemical bonds and lattice distortions caused by 3d-atom impurities (M = Ti, V, Ni) in silicon carbide. The substitution Si atoms for M leads to the outward shift of the nearest carbon atoms and the largest effect was found for Ti atom. The conducting properties in doped compounds vary from the semiconducting (Ti, Ni) to metallic ones (V). The peculiarities of the chemical bonds are being analysed taking into account the cohesive energies and the charge densities.