

# Расчет энергии замещения атомов кремния и углерода элементами III и V групп в карбиде кремния

© С.Ю. Давыдов

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

(Поступила в Редакцию 24 июня 2003 г.)

Методом связывающих орбиталей Харрисона рассчитана энергия замещения  $\delta E$  атомов Si и C в карбиде кремния элементами III и V групп. Рассмотрены два положения атома замещения: в объеме SiC и на его поверхности. С учетом сил изображения дана оценка выигрыша в энергии при замещении поверхностного атома карбида кремния по сравнению с замещением объемного атома. Обсуждается роль релаксации примесной связи.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 03-02-16054, INTAS-01-0603 и NATO Sfr N978011.

Проблема вычисления энергии замещения, т.е. энергии, необходимой для удаления из кристаллической матрицы „родного“ атома и замены его на атом „чужеродный“, не нова, трудоемка и в определенной степени спекулятивна, так как поставить прямой эксперимент, подтверждающий или опровергающий результаты расчета, возможным пока не представляется. Даже такая стандартная характеристика, как энтальпия растворения одного полупроводника в другом, почти не изучена, так как полупроводники, к сожалению, практически нерастворимы друг в друге. Задача эта, однако, обрела актуальность в последние годы, когда было установлено [1–4], что некоторые элементы, добавляемые в процессе роста полупроводникового кристалла, могут изменить характер последнего, а именно: подавить образование трехмерных островков, заставив тем самым пленку расти layer-by-layer по механизму Франка–Ван дер Мерве. Для того чтобы подобный эффект имел место, необходимо, чтобы привнесенный в процесс роста атом X оставался на поверхности, а не диффундировал в глубь кристалла. Задача теории, таким образом, состоит в том, чтобы выяснить, где атому X выгоднее находиться — в объеме кристалла или на его поверхности.

Для решения этой задачи в данной работе использован метод связывающих орбиталей (МСО) Харрисона [5]. Как и любой вариант приближения сильной связи, МСО в настоящее время представляется чрезмерно упрощенным в тех случаях, когда речь идет о расчете какой-либо конкретной характеристики для какой-либо конкретной системы. Однако, если задача состоит в выявлении закономерности (т.е. функциональной зависимости некоторой физической величины от тех или иных параметров задачи), метод МСО представляется вполне адекватным. В настоящей работе этот метод применен к карбиду кремния и атомам замещения, принадлежащим к III и V группам Периодической системы.

## 1. Энергия когезии карбида кремния

Начнем с вычисления энергии когезии  $E_{\text{coh}}$  карбида кремния, следуя при этом работам [6,7]. Условимся отмечать в дальнейшем все параметры, относящиеся к подрешетке кремния, верхним индексом „+“, а к подрешетке углерода — индексом „–“. Для образования двухцентровой связи в карбиде кремния необходимо затратить так называемую энергию перехода

$$E_{\text{pro}} = (\varepsilon_p^+ - \varepsilon_s^+) + (\varepsilon_p^- - \varepsilon_s^-), \quad (1)$$

где  $\varepsilon_{s(p)}^{+(-)}$  — энергия атомных  $s(p)$ -термов. В результате образования связи (на два атома приходится восемь электронов) имеем выигрыш в энергии

$$E_{BF} = -8(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}. \quad (2)$$

Здесь ковалентная и полярная энергии равны соответственно

$$V_2 = 3.22 \frac{\hbar^2}{md^2}, \quad V_3 = (\varepsilon_h^+ - \varepsilon_h^-)/2, \quad (3)$$

где  $\varepsilon_h^\pm = (\varepsilon_s^\pm + 3\varepsilon_p^\pm)/4$  — энергия гибридных  $|sp^3\rangle$ -орбиталей для атомов кремния и углерода соответственно,  $\hbar$  — приведенная постоянная Планка,  $m$  — масса электрона,  $d$  — расстояние между ближайшими соседями в объеме SiC. Одной из основных характеристик связи является ее полярность, определяемая как

$$\alpha_p = |V_3|/(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}. \quad (4)$$

Соответственно ковалентность связи задается выражением  $\alpha_c = V_2/(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}$ , так что  $\alpha_c^2 + \alpha_p^2 = 1$ .

Следующий вклад в энергию когезии карбида кремния — так называемая энергия отталкивания  $E_{\text{rep}}$ , т.е. тот избыток кинетической энергии, который возникает при образовании из двух изолированных атомов взаимодействующей пары (связи). Как показано в [7], энергия

отталкивания, приходящаяся на пару атомов, имеет вид

$$E_{\text{rep}} = 8(SV_2 + \Delta E_{\text{rep}}),$$

$$S = [S_0(n^+)S_0(n^-)]^{1/2}(a_0/d),$$

$$\Delta E_{\text{rep}} = (\hbar^2/2ma_0^2)[C(n^+)C(n^-)]^{1/2}(a_0/d)^{12}. \quad (5)$$

Здесь  $S_0(n^\pm), C(n^\pm)$  — безразмерные коэффициенты, зависящие от периода  $n$  в периодической системе (для кремния  $n^+ = 3$ , для углерода  $n^- = 2$  [7]),  $a_0$  — борковский радиус.

Последняя добавка — так называемая энергия металлизации. Все, что учитывалось до сих пор, относится к двухцентрковой связи, т.е. к „молекуле“ SiC. Для того чтобы превратить „молекулу“ в кристалл, нужно добавить матричный элемент взаимодействия  $|s\rangle$ - и  $|p\rangle$ -орбиталей одного и того же атома, сцепив таким образом данные связи со всеми остальными связями кристалла. Соответствующий матричный элемент имеет вид

$$V_1^\pm = (\varepsilon_s^\pm - \varepsilon_p^\pm)/4. \quad (6)$$

Тогда энергию металлизации, рассматриваемую как возмущение, можно представить в виде

$$E_{\text{met}} = -3\alpha_c^2[(V_1^+)^2 + (V_1^-)^2]/(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}. \quad (7)$$

Энергия когезии есть

$$E_{\text{coh}} = -(E_{\text{pro}} + E_{BF} + E_{\text{rep}} + E_{\text{met}}). \quad (8)$$

Численный расчет с использованием таблиц атомных термов Манна [8] (см. также [6]) и значения  $d = 1.88 \text{ \AA}$  дал следующие результаты:<sup>1</sup>  $\alpha_p = 0.26$ ,  $E_{\text{pro}} = 15.51 \text{ eV}$ ,  $E_{BF} = -57.52 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{rep}} = 28.15 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{met}} = -2.94 \text{ eV}$ . В результате имеем  $E_{\text{coh}} = 16.80 \text{ eV}$ . По данным, приведенным в [6,7], экспериментальное значение энергии когезии для карбида кремния равно  $E_{\text{coh}} = 12.68 \text{ eV}$ . Такое различие экспериментальных и расчетных результатов типично, как отмечалось выше, для приближения сильной связи.

Для последующих расчетов нужно определить также положение потолка валентной зоны  $E_V$ , куда может сбрасываться или откуда может заимствовать электроны атом примеси, вступивший в  $|sp^3\rangle$ -связь с атомами матрицы. По Харрисону эта энергия определяется следующим образом:

$$E_V = E_V^{TB} + (1.28/3.22)^2(E_{\text{over}}/8),$$

$$E_V^{TB} = (\varepsilon_p^+ + \varepsilon_p^-)/2 - \{[(\varepsilon_p^+ - \varepsilon_p^-)/2]^2 + (1.28\hbar^2/md^2)^2\}^{1/2}. \quad (9)$$

<sup>1</sup> Здесь мы рассчитываем энергию отталкивания по схеме работы [7], но расстояние между ближайшими соседями  $d$  берем из эксперимента, как в работе [6].

## 2. Энергия замещения атома в объеме

Оценим теперь, каковы будут затраты энергии, если вместо кремния или углерода встраивать в решетку SiC атомы III или V группы. В дальнейшем параметрам, относящимся к атому замещения  $X$ , будем приписывать верхний индекс  $s$ . Таким образом, нужно вычислить энергию замещения

$$\Delta E_B^\pm = E^{s\pm} - (-E_{\text{coh}}), \quad (10)$$

где  $E^{s\pm}$  — энергия системы при замещении примесью  $X$  атома Si или C соответственно, т.е.  $\delta E_B^+$  относится к связи C–X, а  $\delta E_B^-$  — к связи Si–X.

Предположим, что длины связей Si–X и C–X равны расстоянию между ближайшими соседями в карбиде кремния, т.е.  $d = 1.88 \text{ \AA}$  [5], не учитывая при этом релаксацию связей атома замещения с его ближайшими соседями. Тогда изменение энергии перехода  $\delta E_{\text{pro}}$  для двух атомов имеет вид

$$\delta E_{\text{pro}}^\pm = (\varepsilon_p^s - \varepsilon_s^s) + (4 - Z^s)(\varepsilon_p^s - E_V) - (\varepsilon_p^\pm - \varepsilon_s^\pm). \quad (11)$$

По-прежнему индекс „+“ относится к замещению атома кремния, индекс „–“ — атома углерода,  $Z^s = 3$  (5) для атомов III (V) групп. Изменение энергии образования связи  $\delta E_{BF}$  (на пару атомов) определяется выражением

$$\delta E_{BF}^+ = 8\{(V_2^2 + V_3^2)^{1/2} - [V_2^2 + (V_3^{\mp})^2]^{1/2}\}, \quad (12)$$

где  $V_3^{s\pm} = (\varepsilon_h^s - \varepsilon_h^\pm)/2$ ,  $\varepsilon_h^s$  — энергия  $|sp^3\rangle$ -орбиталей примесного атома.

Изменение энергии отталкивания  $\delta E_{\text{rep}}$  определяется следующим образом:

$$\delta E_{\text{rep}}^\pm = E_{\text{rep}}^{s\pm} - E_{\text{rep}}. \quad (13)$$

Здесь  $E_{\text{rep}}^{s\pm}$  дается выражением (5) с заменой  $n$  на  $n^s$  — номер периода, занимаемого примесью в периодической системе.

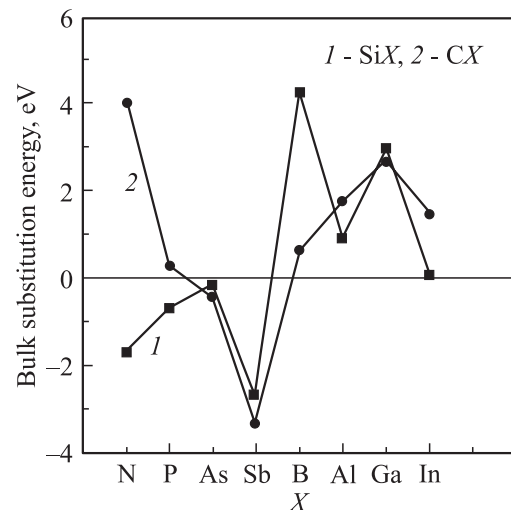


Рис. 1. Объемная энергия замещения  $\delta E_B^\pm$ .

Выражение для изменения энергии металлизации  $\delta E_{\text{met}}$  приведено в Приложении.

При расчете значения энергии атомных термов брались из работы [9]. Для атомов X, встраивающихся в подрешетку кремния или в подрешетку углерода, энергия замещения атома в объеме карбида кремния  $\delta E_B$  равна

$$\delta E_B^\pm = \delta E_{\text{pro}}^\pm + \delta E_{BF}^\pm + \delta E_{\text{rep}}^\pm + \delta E_{\text{met}}^\pm. \quad (14)$$

Результаты расчетов представлены на рис. 1. Расчеты показывают, что замещение в SiC атомов углерода (кривая 1) энергетически выгодно для элементов V группы, тогда как при замещении атомов кремния выигрыш в энергии имеет место лишь для атомов As и Sb. Напомним, что данные результаты получены без учета релаксации примесных связей.

### 3. Энергия замещения атома на поверхности

Энергия связи атома с поверхностью в рамках МСО вычислялась в работах [10,11]. Мы, однако, поступим проще. Будем считать, что поверхностный атом карбида кремния (Si или C) связан с  $N < 4$  атомами подложки (C или Si соответственно). Пусть теперь этот атом замещается атомом X, являющимся в данном случае адатомом. При этом считаем, что длина связи Si-X (C-X) по-прежнему равна  $d$ . С учетом того, что на два атома приходится четыре связи, энергия замещения атома C или Si на поверхности  $\delta E_S$  равна

$$\delta E_S^\pm = \frac{N}{4} [E^{s\pm} - (-E_{\text{coh}})] = \frac{N}{4} \delta E_B^\pm. \quad (15)$$

Введем параметр

$$\Delta_0^\pm = \delta E_S^\pm - \delta E_B^\pm = -\frac{4-N}{4} \delta E_B^\pm, \quad (16)$$

характеризующий различие в энергиях замещения поверхностного и объемного атомов карбида кремния.

Учтем теперь силы изображения, возникающие в том случае, когда на поверхности подложки адатом обладает зарядом. Соответствующую ионную энергию адсорбционной связи  $E_i$  можно оценить с помощью классического выражения (см., например, [12])

$$E_i = -Z^2 e^2 / 4a, \quad (17)$$

где  $2a$  — плечо диполя, образованного зарядом и его изображением в подложке,  $Z$  — заряд адсорбированного атома. Здесь мы пренебрегли малой диэлектрической поправкой  $(\epsilon_0 - 1)/(\epsilon_0 + 1) \sim 1$  [13], так как статическая диэлектрическая проницаемость карбида кремния  $\epsilon_0 \sim 10$  [14]. Для вычисления заряда  $Z$  воспользуемся моделью Андерсона–Ньюнса [15–17], полагая, что на адсорбцию „работает“ лишь один электрон из внешней оболочки адатома. Тогда для атомов III группы, являющихся донорами, т.е. отдающих свой электрон

**Таблица 1.** Исходные параметры и результаты расчета заряда адатомов  $Z_\pm$  и ионной энергии связи  $E_i$  (eV) в модели Андерсона–Ньюнса

	X					
	Al	Ga	In	P	As	Sb
$a, \text{ \AA}$	1.43	1.39	1.66	1.30	1.48	1.61
$\epsilon_a$	0.93	0.99	0.78	0.88	1.17	1.07
$Z_\pm$	0.84	0.85	0.82	0.16	0.18	0.14
$-E_i$	2.49	1.82	1.74	0.07	0.08	0.04

подложке и становящихся при этом положительными ионами, заряд  $Z_+$  вычисляется по формуле

$$Z_+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctg(\epsilon_a/\Gamma), \quad (18)$$

где  $\epsilon_a$  — положение наивысшего, первоначально заполненного квазиуровня адатома относительно уровня сродства подложки  $\chi = 4.4 \text{ eV}$  [18],  $\Gamma$  — полуширина квазиуровня адатома. Энергия  $\epsilon_a$  может быть представлена в виде [19]

$$\epsilon_a = \chi - (I - e^2/4a), \quad (19)$$

где  $I$  — энергия ионизации атома III группы. Последний член в круглых скобках отвечает энергии кулоновского отталкивания электрона адатома и электронов подложки.

Для атомов V группы, являющихся акцепторами и захватывающих электрон подложки на вакантную орбиталь, заряд  $Z_-$  определяется выражением

$$Z_- = \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \arctg(\epsilon_a/\Gamma), \quad (20)$$

где  $\epsilon_a = \chi - (A + e^2/4a)$  ( $A$  — энергия сродства к электрону атома V группы).

Для грубой оценки величины заряда положим  $\Gamma = 0.5 \text{ eV}$  для всех адатомов независимо от того, с каким атомом поверхности (Si или C) адатом непосредственно связан. Тогда, используя значения  $A$  и  $I$  из [20] и полагая  $a$  равным атомным радиусам адатомов, величины которых брались из [21], получим значения зарядов  $Z_\pm$  и ионных энергий  $E_i$ , представленные в табл. 1, где, однако, не приведены результаты для бора и азота: для бора уровень адатома попадает в запрещенную зону, а не перекрывается с зоной проводимости, как во всех остальных случаях, для которых выражения (16)–(19) только и справедливы; для азота уровень сродства  $A$  неизвестен. Результаты расчета параметра

$$\Delta^\pm = \Delta_0^\pm + E_i^\pm \quad (21)$$

представлены на рис. 2 для случая  $N = 1$ . Если  $\Delta^\pm < 0$ , то атому примеси выгодно располагаться на поверхности, а если  $\Delta^\pm > 0$ , то в объеме. Отметим, что в теории

адсорбции (см., например, [22]) принято снабжать позицию адатома при  $N = 1$  индексом  $a$  (ator), при  $N = 2$  — индексом  $b$  (bridge), при  $N = 3$  — индексом  $c$  (center).

Заряд адатома можно определить, и воспользовались МСО. Если в качестве адатома выступает атом металла, то одна его  $|sp^3\rangle$ -орбиталь содержит  $n_{\pm}^{\pm} = (1 - \alpha_p^{s\pm})/2$ , а соответствующий заряд определяется выражением

$$Z_{\pm}^{\pm} = 1 - n_{\pm}^{\pm} = (1 + \alpha_p^{s\pm})/2. \quad (22)$$

Аналогично для неметаллического адатома имеем  $n_{\pm}^{\pm} = (1 + \alpha_p^{s\pm})/2$  и

$$Z_{\pm}^{\pm} = 1 - n_{\pm}^{\pm} = (1 - \alpha_p^{s\pm})/2. \quad (23)$$

Подставляя найденные заряды в выражение (16) и полагая длину адсорбционной связи  $a = d/2$ , получим ионную составляющую энергии связи адатома. Результаты расчетов зарядов и ионных энергий представлены в табл. 2, а величины  $\Delta^{\pm}$  — на рис. 3 (для случая  $N = 1$ ).

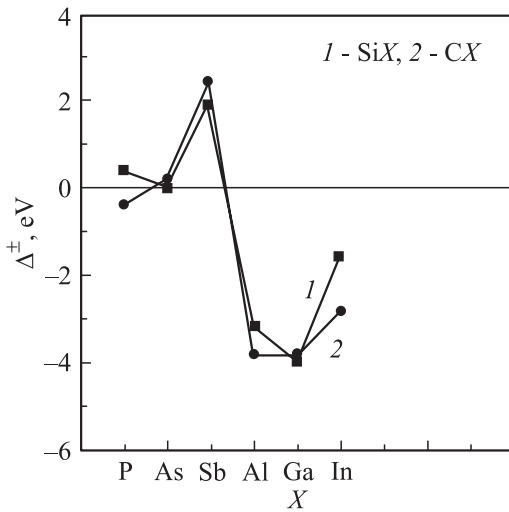


Рис. 2. Результаты расчета  $\Delta^{\pm}$  в модели Андерсона–Ньюенса ( $N = 1$ ).

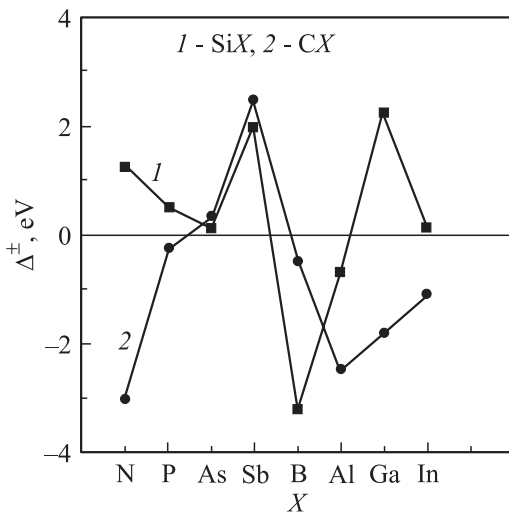


Рис. 3. Результаты расчета  $\Delta^{\pm}$  методом связывающих орбиталей ( $N = 1$ ).

Таблица 2. Результаты расчета заряда адатомов  $Z_{\pm}$  и ионной энергии связи  $E_i$  (eV) методом связывающих орбиталей Харрисона

	X							
	B	Al	Ga	In	N	P	As	Sb
$Z_{\pm}^{C-X}$	0.62	0.70	0.70	0.71	0.37	0.45	0.44	0.40
$Z_{\pm}^{Si-X}$	0.51	0.59	0.58	0.60	0.26	0.41	0.43	0.47
$-E_i^{C-X}$	1.47	1.88	1.88	1.93	0.52	0.78	0.74	0.61
$-E_i^{Si-X}$	1.00	1.33	1.29	1.38	0.26	0.64	0.71	0.85

Сопоставление данных рис. 2 и 3 показывает, что в качественном отношении расчеты  $\Delta^{\pm}$  по Андерсону–Ньюенсу и по Харрисону приводят практически к одним и тем же результатам. Так, при замещении атома углерода (кривая 1) атомами Al, Ga и In последним выгоднее располагаться на поверхности SiC по данным обеих расчетных схем. Расчет по Харрисону указывает на то, что к этому ряду следует добавить также атомы P, As и B. В случае замещения атома кремния (кривая 2) примесным атомам P, Al, Ga и In по данным обеих схем расчета ионной энергии выгоднее располагаться на поверхности SiC. При расчете по Харрисону добавляются также атомы N и B. С другой стороны, атомам N и Sb всегда выгоднее находиться в объеме SiC. Отметим, что результаты, представленные на рис. 2 и 3, являются как бы зеркальным отражением данных рис. 1, что не удивительно, так как они следуют из соотношений (15) и (21).

#### 4. Учет релаксации примесной связи в объеме

Расчет релаксации связей в дефектном кристалле достаточно сложен, так как требует минимизации полной энергии кристалла. Однако, поскольку при вычислении энергии когезии карбида кремния мы не проводили процедуру минимизации, а приняли экспериментальное значение  $d = 1.88 \text{ \AA}$  (минимизация, проведенная в работе [7], дает  $d = 2.22 \text{ \AA}$ ), воспользуемся в настоящей работе упрощенной оценкой роли релаксации. Будем считать, как и авторы работ [6,7], что изменяется только длина примесной связи ( $d \rightarrow \tilde{d} = d + \Delta d$ ), тогда как все остальные связи в кристалле остаются неизменными. Найдем первую поправку к энергии замещения атома в объеме кристалла — энергию релаксации, которую можно представить в виде

$$\Delta \delta E_B^{\pm} = C_B^{\pm} (\Delta d / d),$$

$$C_B^{\pm} = C_{BF}^{\pm} + C_{\text{rep}}^{\pm} + C_{\text{met}}^{\pm}. \quad (24)$$

Здесь  $C_B^{\pm} = d(\partial \delta E_B^{\pm} / \partial d)$ , а  $(\Delta d / d)$  — относительное изменение длины примесной связи. В соответствии с

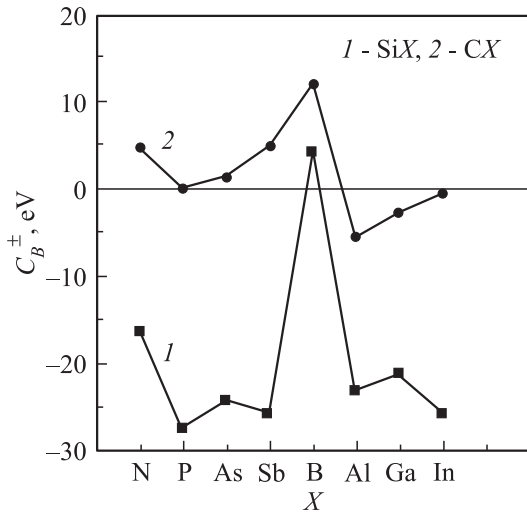


Рис. 4. Результаты расчета  $C_B^\pm$ .

формулами (5), (12) и (13) имеем

$$C_{BF}^\pm = -16V_2(\alpha_c - \alpha_c^{s\mp}), \quad (25)$$

$$C_{rep}^\pm = -3(S^{s\mp}V_2 + 4\Delta E_{rep}^{s\mp}). \quad (26)$$

Выражение для  $C_{met}^\pm$  дано в Приложении. Результаты расчета  $C_B^\pm$  представлены на рис. 4. Прежде всего, отметим, что качественно кривые 1 и 2 на рис. 4, отвечающие соответственно релаксации связей Si-X и C-X, подобны. Для связей Si-X, однако,  $C_B^- < 0$  для всех примесных атомов, кроме B, тогда как для связей C-X параметр  $C_B^+ < 0$  лишь для Al, Ga и In.

В работе [7] было установлено, что, как правило, атом примеси, расположенный в периодической системе ниже замещаемого атома матрицы, вызывает релаксацию „наружу“ ( $\Delta d > 0$ ), тогда как атом примеси, находящийся выше замещаемого, — релаксацию „внутри“ ( $\Delta d < 0$ ). Если атом примеси принадлежит к тому же ряду, что и замещаемый, то для атома примеси, находящегося слева, имеем  $\Delta d < 0$ , справа —  $\Delta d > 0$ . Тогда для связи Si-X, когда замещается атом углерода, только примесный атом бора будет релаксировать „внутри“, а все остальные примеси будут релаксировать „наружу“. В дальнейших расчетах релаксационных поправок будем придерживаться этого эмпирического правила.

По данным работы [7] среднее значение  $(\Delta d/d)$  для примесных атомов Al, Ga, In, P, As и Sb в кремнии составляет величину менее 0.04 и лишь для углерода  $(\Delta d/d) \approx -0.15$ . Если предположить, что и для бора, замещающего углерод в карбиде кремния,  $(\Delta d/d) \approx -0.15$ , то релаксационная поправка  $\Delta\delta E_B^- \approx -0.62$  eV ( $C_B^- \approx 4.15$  eV), что недостаточно для изменения знака энергии замещения углерода кремнием  $\delta E_B^- \approx 4.27$  eV (рис. 1). Следовательно, бору по сравнению невыгодно встраиваться в решетку SiC, замещая атом C. С другой стороны, для In, имеющего  $\delta E_B^- \approx 0.12$  eV и  $C_B^- \approx -25.60$  eV, знак энергии замещения с учетом релаксации, т.е.  $\delta\tilde{E}_B^+ = \delta E_B^+ + \Delta\delta E_B^+$ ,

будет отрицательным. У алюминия  $\delta E_B^- \approx 0.95$  eV,  $C_B^- \approx -23.09$  eV, и знак  $\delta\tilde{E}_B^+$  станет отрицательным при значении  $(\Delta d/d)$ , превышающем 0.04, что, вообще говоря, возможно, хотя, согласно данным работы [7], при замене атома Si в кристалле кремния на Al величина  $(\Delta d/d)$  равна нулю. Для атома Ga имеем  $\delta E_B^- \approx 2.95$  eV и  $C_B^- \approx -21.08$  eV, знак  $\delta\tilde{E}_B^+$  станет отрицательным при  $(\Delta d/d) > 0.14$ , что представляется маловероятным. Что же касается остальных атомов, то учет релаксационной поправки лишь увеличивает (по модулю) отрицательное значение их энергии замещения (рис. 1). Таким образом, замещать атомы углерода выгодно атомам N, P, As, Sb, In и, возможно, Al. Для сравнения отметим, что согласно [7], из этого ряда встраивание в решетку кремния энергетически выгодно для атомов P, As и Sb, тогда как для атомов In и Al это невыгодно. Последнее относится и к атомам Ga, что согласуется с нашими данными.

Для связи C-X, когда замещается атом кремния, „внутри“ будут релаксировать только атомы B, N и Al. Сопоставление данных, представленных кривыми 2 на рис. 1 и 4, позволяет сделать следующие выводы. Если для бора вновь предположить, что  $(\Delta d/d) \approx -0.15$ , то  $\Delta\delta E_B^+ \approx -1.79$  eV ( $C_B^+ \approx 11.94$  eV). Поскольку для бора  $\delta E_B^+ \approx 0.68$  eV, поправка изменит знак энергии замещения, что соответствует выигрышу в энергии при вхождении бора в решетку SiC. Если, однако, считать, что  $(\Delta d/d) \approx -(0.05-0.06)$ , то  $\Delta\delta E_B^+ \approx -(0.6-0.7)$  eV и знак  $\delta\tilde{E}_B^+ = \delta E_B^+ + \Delta\delta E_B^+$  может быть как положительным, так и отрицательным, а величина  $|\delta\tilde{E}_B^+| \approx 0$ . Аналогичная оценка для N при  $(\Delta d/d) \approx -0.15$  дает значение поправки  $\Delta\delta E_B^+ \approx -0.69$  eV ( $C_B^+ \approx 4.58$  eV), что недостаточно для изменения знака энергии замещения  $\delta E_B^+$ , имеющей (без учета релаксации) значение 4.02 eV. Для Al  $\Delta\delta E_B^+ > 0$  ( $\Delta d < 0$ ,  $C_B^+ < 0$ ) и  $\delta E_B^+ > 0$ .

Для остальных атомов, замещающих кремний,  $\Delta d > 0$ . Следовательно, поправки  $\Delta\delta E_B^+$  будут положительными для P ( $\approx 0$ ), As и Sb. Поскольку для фосфора  $\delta E_B^+ > 0$ , учет релаксационной поправки лишь увеличит положительное значение  $\delta E_B^+$ . Для мышьяка  $\delta E_B^+ \approx -0.40$  eV, а  $C_B^+ \approx 1.29$  eV. Следовательно, при разумном значении  $(\Delta d/d) < 0.2$  знак энергии замещения останется отрицательным. Это относится и к сурьме, где  $\delta E_B^+ \approx -3.30$  eV, а  $C_B^+ \approx 4.90$  eV. Таким образом, встраивание в подрешетку кремния энергетически выгодно для атомов As, Sb и, возможно, B.

### 5. Учет релаксации примесной связи на поверхности

Рассмотрим, как вследствие релаксации изменяется ионная составляющая энергии связи адатома с подложкой. Из выражения (17) следует, что

$$\Delta E_i^\pm = |E_i^\pm|(\Delta a/a). \quad (27)$$

Теперь нужно пересчитать энергетическую разность  $\Delta^\pm$  с учетом релаксации. Исходя из формул (16), (21), (24)

**Таблица 3.** Отношение  $\eta^+ = \tilde{\Delta}^+/\Delta^+$  при  $|\Delta d/d| = 0.05$ , рассчитанное для связи C–X в модели Андерсона–Ньюнса (строки 1–3) и методом связывающих орбиталей (строки 4–6) для позиций адатома  $a$  ( $N = 1$ ),  $b$  ( $N = 2$ ),  $c$  ( $N = 3$ )

№ п/п	Позиция адатома	X							
		B	Al	Ga	In	N	P	As	Sb
1	$a$	–	1.09	0.95	0.96	–	0.99	0.80	0.93
2	$b$	–	1.08	0.95	0.96	–	0.99	0.76	0.92
3	$c$	–	1.07	0.95	0.95	–	0.98	0.40	0.92
4	$a$	0.81	1.09	0.95	0.96	0.96	0.96	1.03	0.92
5	$b$	0.88	1.07	0.95	0.95	0.97	0.96	0.99	0.91
6	$c$	0.95	1.06	0.95	0.95	0.98	0.95	0.97	0.86

**Таблица 4.** Отношение  $\eta^- = \tilde{\Delta}^-/\Delta^-$  при  $|\Delta d/d| = 0.05$ , рассчитанное для связи Si–X в модели Андерсона–Ньюнса (строки 1–3) и методом связывающих орбиталей (строки 4–6) для позиций адатома  $a$  ( $N = 1$ ),  $b$  ( $N = 2$ ),  $c$  ( $N = 3$ )

№ п/п	Позиция адатома	X							
		B	Al	Ga	In	N	P	As	Sb
1	$a$	–	0.69	0.78	0.36	–	3.51	–	1.50
2	$b$	–	0.76	0.81	0.69	–	3.75	–	1.50
3	$c$	–	0.85	0.86	0.80	–	4.84	–	1.52
4	$a$	0.97	0.54	0.76	0.19	1.62	–5.61	–0.57	1.90
5	$b$	0.98	0.64	0.79	0.64	1.72	–1.24	–0.02	2.45
6	$c$	1.00	0.77	0.84	0.77	2.34	0.22	0.50	2.91

и (27), получим

$$\tilde{\Delta}^\pm = \Delta^\pm - \left( \frac{4-N}{4} C_B^\pm + E_i^\pm \right) (\Delta d/d), \quad (28)$$

где мы положили для простоты  $(\Delta a/a) = (\Delta d/d)$ .

В табл. 3 и 4 представлены результаты расчета параметра  $\eta^\pm = \tilde{\Delta}^\pm/\Delta^\pm$  при  $|\Delta d/d| = 0.05$  и  $N = 1, 2, 3$ . При  $\eta^\pm > 0$  знаки  $\Delta^\pm$  и  $\tilde{\Delta}^\pm$  одинаковы. Это означает, что вывод безрелаксационной теории относительно выгодности (или невыгодности) расположения примеси на поверхности подложки по сравнению с объемом остается в силе. При  $\eta^\pm < 0$  знаки  $\Delta^\pm$  и  $\tilde{\Delta}^\pm$  различны. Следовательно, учет релаксации приводит в этом случае к качественно новому результату: поверхность и объем с точки зрения энергетики замещения меняются местами.

Из табл. 3 следует, что параметр  $\eta^+$  положителен для всех рассмотренных нами примесей замещения. Более того,  $\eta^+$  имеет величину порядка единицы (что свидетельствует о малости релаксационной поправки) и очень слабо меняется как при переходе от атома к атому, так и при увеличении числа адсорбционных связей. Отметим еще одно обстоятельство, связанное с конкретным выбором относительного удлинения связи  $|\Delta d/d|$ . Если  $\eta^+ > 1$ , то любое произвольное увеличение значения  $|\Delta d/d|$  не изменит качественно вывод о предпочтительном нахождении примеси. Если же  $\eta^+ < 1$ , то увеличение  $|\Delta d/d|$  может в принципе изменить результат на противоположный, т.е. „поменять местами“ поверхность и объем. Из табл. 3, однако, следует, что

если даже увеличить относительное удлинение в 5 раз, т.е. положить  $|\Delta d/d| = 0.25$  (совершенно невероятная релаксация связи!), то и тогда во всех случаях параметр  $\eta^+$  останется положительным. Следовательно, в соответствии с рис. 2 и 3 атомам N, P, B, Al, Ga и In энергетически выгодно замещать поверхностный атом кремния, тогда как атому Sb выгоднее замещать объемный. Относительно мышьяка однозначный вывод сделать трудно, так как в модели адсорбции Андерсона–Ньюнса  $\Delta^+ > 0$ , тогда как при расчете заряда по методу МСО  $\Delta^+ < 0$ .

Рассмотрим теперь данные табл. 4, соответствующие замещению атома углерода. Здесь значительные изменения параметра  $\eta^-$  наблюдаются как при переходе от атома к атому, так и при изменении числа адсорбционных связей. Для атомов B, Al, Ga, In и Sb значения  $\eta^-$  положительны и, следовательно, не меняют общей картины энергетических соотношений: если  $\Delta^- > 0$  ( $< 0$ ), то и  $\tilde{\Delta}^- > 0$  ( $< 0$ ). Следует, однако, подчеркнуть, что релаксационные поправки отнюдь не малы, так как (за исключением бора) параметр  $\eta^-$  значительно отличается от единицы. Для примесей азота и сурьмы это не приводит к дополнительным осложнениям, поскольку для этих атомов  $\eta^- > 1$ . Следовательно, атомам N и Sb выгоднее находиться в объеме SiC (кривые 1 на рис. 2 и 3). Поскольку для бора величина параметра  $\eta^-$  отличается от единицы не более чем на 3%, можно утверждать (см., кривую 1 на рис. 3), что бору выгодно находиться на поверхности SiC независимо от конкретного значения относительного удлинения примесной связи. Совсем

другая ситуация наблюдается для индия. Так, например, для  $a$ -типа связи ( $N = 1$ ) при расчете заряда адатома по Харрисону увеличение  $|\Delta d/d|$  до 0.062 приведет уже к отрицательному значению  $\eta^-$ . Аналогичная ситуация имеет место и для алюминия ( $N = 1$ , расчет по Харрисону): при  $|\Delta d/d| = 1$  параметр  $\eta^- < 0$ . Отметим, однако, что с ростом числа адсорбционных связей значения  $\eta^-$  во всех случаях возрастают. Поэтому можно утверждать, что нахождение атомов Al, Ga и In на поверхности SiC в  $b$ - и  $c$ -позициях энергетически выгодно при  $|\Delta d/d| \leq 0.2$ .

Рассмотрим теперь поведение примеси мышьяка. Поскольку при оценке заряда в модели Андерсона–Ньюнса величина параметра  $\Delta^- \approx 0$ , соответствующие значения  $\eta^-$  в табл. 4 не приводятся. Однако, так как  $C_B^- < 0$  (рис. 4) и  $(\Delta d/d) > 0$ , ясно, что  $\tilde{\Delta}^- > 0$ . При расчете заряда по Харрисону оказывается, что находиться на поверхности SiC атомам As выгодно только в  $c$ -положении и только в том случае, если  $(\Delta d/d) < 0.1$ . Таким образом, вероятнее всего, что атомы мышьяка предпочитают замещать атомы углерода в объеме кристалла. Как видно из данных табл. 4, неоднозначно ведет себя и примесь фосфора. В рамках модели Андерсона–Ньюнса параметр  $\eta^- > 1$ , и в соответствии с рис. 2 фосфору всегда выгодно располагаться в объеме SiC. При использовании МСО тот же вывод справедлив, если адатом P может образовать только одну или две связи с поверхностными атомами кремния (кривая 1 на рис. 3). В случае образования трех поверхностных связей Si–P ( $c$ -позиция) атому фосфора выгодно находиться на поверхности, но лишь при условии, что  $(\Delta d/d) < 0.06$ . Следовательно, как и случае мышьяка, наиболее вероятно вхождение фосфора в объем.

Таким образом, по нашим расчетам получается, что атомам B, Al, Ga, In и N всегда выгодно находиться на поверхности карбида кремния (независимо от того, какой атом — C или Si — они замещают). Также энергетически выгодно нахождение на поверхности атома P при условии, что он замещает атом кремния. В работах [1–4] такие вещества называются surfactants, или поверхностно-активными веществами (ПАВ). К сожалению, нам известны только две работы, с данными которых могут быть сопоставлены результаты наших расчетов. Так, из экспериментальных данных [23] следует, что при выращивании эпитаксиальных слоев  $6H$ -SiC алюминий является поверхностно-активной примесью. В теоретической работе [24] атомы Al и B также рассматриваются как ПАВ по отношению к SiC(111). Гораздо большее число работ посвящено кремниевой подложке (см., например, [1–4]). В связи с полученными здесь результатами интересно упомянуть работу [25] (см. также ссылки, приведенные в ней), в соответствии с которой Al, Ga и In являются поверхностно-активными примесями по отношению к Si(100), тогда как атомы C, B, P, As и Sb предпочитают встраиваться в решетку, причем эти результаты довольно существенно зависят от позиции адсорбированного атома и геометрии поверхности подложки. Так, например, при эпитаксии кремния на

поверхности Si(111) по данным работы [4] примеси As и Sb (а также Ga и In) являются ПАВ. По-видимому, для карбида кремния следует ожидать и влияния политипизма и учитывать это при ответе на вопрос о том, является ли данная примесь  $X$  поверхностно-активной.

Автор признателен В.В. Зеленину и А.А. Лебедеву за полезное обсуждение.

## Приложение

Изменение энергии металлизации  $\delta E_{\text{met}}$  имеет вид

$$\begin{aligned} \delta E_{\text{met}}^{\pm} = & -3(V_1^s)^2 \cdot (\alpha_c^{s\mp})^2 / [V_2^2 + (V_3^{s\mp})^2]^{1/2} \\ & - 6(V_1^{\mp})^2 (1 + \alpha_p^{s\mp})(1 - \alpha_p) / I_{\pm}^{\pm} \\ & - 6(V_1^{\mp})^2 (1 - \alpha_p^{s\mp})(1 + \alpha_p) / I_{\pm}^{\pm}. \end{aligned} \quad (\text{П1})$$

Здесь

$$\alpha_p^{s\pm} = |V_3^{s\pm}| / [V_2^2 + (V_3^{s\pm})^2]^{1/2}, \quad (\alpha_c^{s\pm})^2 = 1 - (\alpha_p^{s\pm})^2, \quad (\text{П2})$$

$$I_{\pm}^{\pm} = (V_2^2 + V_3^2)^{1/2} + [V_2^2 + (V_3^{s\mp})^2]^{1/2} \pm |V_3^{s\pm}|. \quad (\text{П3})$$

В формулах (П3) нижние индексы указывают знак последнего слагаемого.

В соответствии с определением (24) и формулами (П1)–(П3) выражение для  $C_{\text{met}}$  может быть представлено в виде

$$\begin{aligned} C_{\text{met}}^{\pm} = & -6 \frac{(V_1^s)^2}{V_2} (\alpha_c^{s\mp})^3 [3(\alpha_c^{s\mp})^2 - 2] \\ & - 12 \frac{(V_1^{\mp})^2}{I_{\pm}^{\pm}} [(1 - \alpha_p)(\alpha_p^{s\mp})(\alpha_c^{s\mp})^2 - (1 + \alpha_p^{s\mp})\alpha_p\alpha_c^2] \\ & - 12 \frac{V_2(V_1^{\mp})^2}{(I_{\pm}^{\pm})^2} (1 + \alpha_p^{s\mp})(1 - \alpha_p)(\alpha_c + \alpha_c^{s\mp}) \\ & - 12 \frac{(V_1^{\mp})^2}{I_{\pm}^{\pm}} [-(1 + \alpha_p)(\alpha_p^{s\mp})(\alpha_c^{s\mp})^2 + (1 - \alpha_p^{s\mp})\alpha_p\alpha_c^2] \\ & - 12 \frac{V_2(V_1^{\mp})^2}{(I_{\pm}^{\pm})^2} (1 - \alpha_p^{s\mp})(1 + \alpha_p)(\alpha_c + \alpha_c^{s\mp}). \end{aligned} \quad (\text{П4})$$

В силу громоздкости (П4) и с учетом того обстоятельства, что мы стремимся лишь оценить роль релаксации, сделаем ряд упрощений. Во-первых, положим  $\alpha_p \approx \alpha_p^{s\pm} \approx 0$ ,  $\alpha_c \approx \alpha_c^{s\pm} \approx 1$ . Во-вторых, так как последнее слагаемое в (П3) гораздо меньше суммы первых двух, пренебрежем им и, положив  $(V_3^{s\pm})^2 \approx V_3^2$  (наиболее радикальное упрощение), получим  $I_{\pm}^{\pm} \approx (V_2^2 + V_3^2)^{1/2}$ . И наконец, учитывая, что матричные элементы  $V_1^+ = -1.80$  eV и  $V_1^- = -2.08$  eV, заменим их на  $\tilde{V}_1 = (V_1^+ + V_1^-)/2$ . Тогда получим

$$C_{\text{met}} = -6 \frac{(V_1^s)^2}{V_2} - 12 \frac{V_2 \tilde{V}_1^2}{V_2^2 + V_3^2} + 9 \frac{\tilde{V}_1^2}{(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}}. \quad (\text{П5})$$

Отметим, что коэффициент  $C_{\text{мет}}$ , как правило, гораздо меньше по величине, чем  $C_{BF}$  и  $C_{\text{тер}}$ , и напомним, что в методе МСО выражение для энергии металлизации получают в рамках теории возмущений [5–7]. Таким образом, сделанные нами упрощения не вносят существенной ошибки.

## Список литературы

- [1] M. Copel, M.C. Reuter, E. Kaxiros, R.M. Tromp. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 6, 632 (1989).
- [2] Y.W. Mo, J. Kleiner, M.B. Webb, M.G. Lagally. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 15, 1998 (1991).
- [3] J. Massies, N. Grandjean. *Phys. Rev. B* **48**, 11, 8502 (1993).
- [4] B. Voigtlander, A. Zinner, T. Weber, H.P. Bonzel. *Phys. Rev. B* **51**, 12, 7583 (1995).
- [5] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М. (1983).
- [6] W.A. Harrison, E.A. Kraut. *Phys. Rev. B* **37**, 14, 8244 (1988).
- [7] F. Bechstedt, W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **39**, 8, 5041 (1989).
- [8] J.B. Mann. Atomic structure calculations. I. Hartree-Fock energy results for elements Hydrogen to Laurencium. National Technical Information Service, Springfield, V.A. (1967).
- [9] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **31**, 4, 2121 (1985).
- [10] J.E. Klepeis, W.A. Harrison. *J. Vac. Sci. Technol. B* **6**, 4, 1315 (1988).
- [11] J.E. Klepeis, W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **40**, 8, 5810 (1989).
- [12] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **19**, 11, 3376 (1977).
- [13] Д.В. Сивухин. Общий курс физики. Электричество. Наука, М. (1996).
- [14] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. Оптические свойства полупроводников. Наук. думка, Киев (1987).
- [15] P.W. Anderson. *Phys. Rev.* **124**, 1, 41 (1961).
- [16] D.M. Newns. *Phys. Rev.* **178**, 3, 1123 (1969).
- [17] Л.А. Большов, А.П. Напартович, А.Г. Наумовец, А.Г. Федорус. *УФН* **122**, 1, 125 (1977).
- [18] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник, Ю.М. Таиров. *ФТП* **35**, 12, 1437 (2001).
- [19] J.W. Gadzuk. *Phys. Rev. B* **1**, 5, 2110 (1970).
- [20] А.А. Радциг, Б.М. Смирнов. Параметры атомов и атомных ионов. Справочник. Энергоатомиздат, М. (1986).
- [21] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991).
- [22] T.L. Einstein, J.R. Schrieffer. *Phys. Rev. B* **7**, 8, 3629 (1973).
- [23] В.В. Зеленин, М.Л. Корогодский, А.А. Лебедев. *ФТП* **35**, 10, 1172 (2001).
- [24] U. Grossner, J. Furthmuller, F. Bechstedt. *Surf. Sci.* **454–456**, 127 (2000).
- [25] M. Ramamoorthy, E.L. Briggs, J. Bernholc. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 8, 1642 (1998).