

Об оценках электронного сродства политипов карбида кремния и разрывов зон в гетеропереходах на их основе

© С.Ю. Давыдов

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

E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 8 октября 2018 г.
В окончательной редакции 10 декабря 2018 г.
Принята к публикации 17 декабря 2018 г.)

Обсуждаются две различные схемы оценок электронного сродства политипов SiC и их связь с результатами расчетов из первых принципов. Предложены простые поправки к правилам Шокли–Андерсона для построения зонных диаграмм гетеропереходов.

DOI: 10.21883/FTP.2019.05.47568.8995

Несмотря на более полувека интенсивного изучения, карбид кремния по-прежнему привлекает внимание исследователей как широкозонный материал с повышенной стойкостью к температурным, механическим и радиационным воздействиям [1–3]. В последнее десятилетие карбид кремния обрел новую область применения: было показано, что с помощью термодесорбции атомов кремния на поверхности SiC могут быть созданы слои графена [4]. Характерной особенностью карбида кремния является наличие большого числа политипов с кубической (3C), гексагональной (NH, N = 2, 4, 6, 8, ...) и ромбоэдрической (NR, N = 15, 21, 27, ...) структурами. При этом различие ширин запрещенных зон E_g наиболее часто используемых политипов SiC составляет величину ~ 1 эВ. Это дает возможность создавать гетеропереходы между химически одинаковыми компонентами контакта, избежав размывающей переход встречной диффузии приконтактных атомов и дислокаций несоответствия на интерфейсе.

Для составления энергетической диаграммы контакта, образованного политипами 1 и 2, необходимо знать ширины запрещенных зон E_{g1} , E_{g2} и величины электронного сродства χ_1 , χ_2 [5,6]. Расчетам значений E_g для политипов SiC посвящена обширная литература (см., например, [1,2,7–9]), чего нельзя сказать о расчетах χ . Более того, в популярных справочниках [10,11], где присутствует большой объем данных по политипам SiC, об электронном сродстве даже не упоминается.

В качестве характеристик конкретных гетеропереходов удобно использовать разрывы зон проводимости и валентных зон на контакте, равные, в соответствии с моделью Шокли–Андерсона, соответственно

$$\Delta E_C = \chi_1 - \chi_2, \quad \Delta E_V = \phi_2 - \phi_1, \quad (1)$$

где $\phi_{1,2} = \chi_{1,2} + E_{g1,2}$ — энергии ионизации полупроводников 1 и 2 [5,12]. Для гетероконтактов политипов SiC некоторая разрозненная экспериментальная информация по величинам ΔE_C и ΔE_V имеется [3,6], но какая-либо систематизация таких данных отсутствует.

Насколько известно автору, первая попытка оценки величин χ для политипов SiC была предпринята в работах [13,14]. Предполагалось, что

$$\chi(D) = \chi_{3C} - aD, \quad (2)$$

где $D = n_{\text{hex}} / (n_{\text{hex}} + n_{\text{cube}})$ — степень гексагональности политипа [15] (см. таблицу, строка 1), n_{cube} и n_{hex} — числа занятых атомами кубических и гексагональных

Степень гексагональности D , ширина запрещенной зоны E_g и электронное сродство χ политипов карбида кремния*

№	Политип	3C	8H	21R	6H	15R	27R	4H	2H
1	D	0	0.25	0.29	0.33	0.40	0.44	0.50	1
2	E_g , эВ	2.40	2.86	2.96	3.00	3.06	3.13	3.23	3.33
3	χ , эВ								
	СВОА	4.00	3.58	3.52	3.45	3.33	3.27	3.17	2.33
	VBOA	4.00	3.57	3.48	3.44	3.39	3.33	3.24	3.20
	[14], теория								
4	χ , эВ	3.97	3.55	3.50	3.33	3.30	3.22	3.09	3.02
	[16], теория								
5	χ , эВ	3.83			3.34			3.08	
	[17], эксперимент								
6	χ , эВ				4.0			3.4–3.6	
	[18], эксперимент								
7	χ , эВ	3.83						3.24	
	[21], теория								
8	χ , эВ							3.47	
	[22], эксперимент								

Примечание. * Значения D взяты из работы [15], E_g — из работы [10], χ для политипа 3C-SiC — из работы [23].

позиций в решетке, $\chi_{3C} = \chi^{(0)}$ — электронное сродство кубического политипа 3C-SiC, a — константа. Величина a определялась по экспериментальным значениям ΔE_C для гетероперехода 3C/6H-SiC: согласно данным работы [14] имеем $\Delta E_C = aD = 0.55$ эВ, так что $a = 1.67$ эВ. Такая аппроксимация $\chi(D)$ обозначалась в работе [14] аббревиатурой CBOA (conduction band offset approximation). Аппроксимация VBOA (valence band offset approximation) строилась на основе соотношения $\Delta E_V = bD$ и теоретической оценки $\Delta E_V = 0.13$ эВ для гетероперехода 3C/2H, так что $b = 0.13$ эВ [14]. Результаты расчета χ представлены в таблице (строка 3).

Следующий шаг в этом направлении был сделан в работе [16]: значение электронного сродства вычислялось из соотношения $\chi = \bar{\phi} - E_g$, где под $\bar{\phi}$ понималось среднее экспериментальное значение энергии ионизации для политипов 3C, 4H и 6H, равное 6.35 эВ [17] (в работе [18] приводится значение $\bar{\phi} = 6.9$ эВ), а величины E_g рассчитывались из первых принципов. Результаты такой оценки χ , приведенные в таблице (строка 4), хорошо согласуются со значениями, полученными в работе [14]. Дело в том, что предпринятая в работе [16] замена энергий ионизации различных политипов ϕ на среднее значение $\bar{\phi}$ эквивалентна условию $\Delta E_V = 0$. Согласно оценкам [14], $b \ll 1$ эВ и, следовательно, $\Delta E_V \ll 1$ эВ, так что согласие результатов работ [14] и [16] не удивительно. То обстоятельство, что значения ΔE_V действительно малы для любой пары политипов SiC, образующих гетеропереход, подтверждается расчетами [19,20]. Тогда, приняв для всех политипов $\phi = \bar{\phi}$, из (2) получим $E_g(D) = \bar{\phi} - \chi_{3C} + aD$. Для сравнения с результатами работ [14] и [16] в таблицу включены данные экспериментальных и теоретических работ [17,18,21–23] (строки 5–8).

Недавние расчеты из первых принципов [20,24,25] показали, что в полупроводниках имеются так называемые плавающие состояния (floating states), волновые функции которых не центрированы на узлах решетки, а делокализованы в пространстве межузельных каналов. По мнению авторов работ [20,24,25], эти состояния определяют энергию дна зоны проводимости политипов SiC (т.е. χ), тогда как за энергию потолка валентной зоны отвечают локализованные атомные состояния. Последнее обстоятельство приводит к малым различиям ϕ , так как все политипы карбида кремния обладают идентичной структурой вплоть до третьей координатной сферы. С другой стороны, как следует из соотношения неопределенностей, средняя кинетическая энергия электронов в зоне проводимости имеет порядок $\hbar^2/2m_e(\Delta r)^2$, где Δr — неопределенность координаты электрона, m_e — эффективная масса электрона, \hbar — приведенная постоянная Планка. Так как по данным работы [20] значения Δr в гексагональных политипах SiC меньше, чем в кубическом политипе, получаем неравенства $E_g(3C) < E_g(NH)$ и $\chi(3C) > \chi(NH)$.

Соотношения (1) модели Шокли–Андерсона не учитывают взаимовлияния контактирующих полупроводни-

ков на их электронные спектры, что может приводить к значимым ошибкам при определении разрывов зон. Здесь имеется известная параллель с теорией адсорбции, где для оценки направления перехода заряда между адатомом и подложкой используют соотношение работы выхода подложки и энергии ионизации атома, а гибридизационный сдвиг квазиуровня адатома игнорируют [26].

Для оценки взаимовлияния контактирующих политипов вместо характеристик $\chi_{1(2)}$ и $\phi_{1(2)}$ введем

$$\tilde{\chi}_{1(2)} = \chi_{1(2)} + \Delta\chi_{1(2)}, \quad \tilde{\phi}_{1(2)} = \phi_{1(2)} + \Delta\phi_{1(2)}, \quad (3)$$

где поправки $\Delta\chi_{1(2)}$ и $\Delta\phi_{1(2)}$ учитывают влияние политипа 2 (1) на значения $\chi_{1(2)}$ и $\phi_{1(2)}$ политипа 1 (2). В приближении линейного отклика представим $\Delta\chi_{1(2)}$ и $\Delta\phi_{1(2)}$ в виде

$$\Delta\chi_{1(2)} = \Lambda_{1(2)}(\chi_{1(2)}), \quad \Delta\phi_{1(2)} = \Lambda_{1(2)}(\phi_{1(2)}), \quad (4)$$

где

$$\Lambda_{1(2)}(\varepsilon) = V^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_{2(1)}(\varepsilon') d\varepsilon'}{\varepsilon' - \varepsilon}, \quad (5)$$

ε — энергия, V — матричный элемент взаимодействия политипов 1 и 2, $\rho_{1(2)}(\varepsilon)$ — энергетическая плотность состояний политипов 1 (2). Выражения (3)–(5) написаны по аналогии с моделями Андерсона–Ньюнса и Халдейна–Андерсона [27]. Для плотностей состояний политипов 4H и 6H примем модель из работы [28], использованную нами ранее в работе [29]. В упрощенном варианте [30] можно записать

$$\rho_{1(2)}(\varepsilon) = A_{1(2)} \begin{cases} \sqrt{\varepsilon - E_{g1(2)}/2}, & \varepsilon > E_{g1(2)}/2, \\ \sqrt{-\varepsilon - E_{g1(2)}/2}, & \varepsilon < -E_{g1(2)}/2, \\ 0, & |\varepsilon| \leq E_{g1(2)}/2, \end{cases} \quad (6)$$

где A — коэффициент [28,29]. Так как за нуль энергии в (6) принято положение центров запрещенных зон, $\phi_{1(2)}$ переходит в $-E_{g1(2)}/2$, а $\chi_{1(2)}$ — в $E_{g1(2)}/2$. Подставляя (6) в (5), получаем

$$\Lambda_{1(2)}(\varepsilon) = A_{2(1)} V^2 \begin{cases} F_-^{2(1)}(\varepsilon), & \varepsilon < -E_{g2(1)}/2, \\ F_-^{2(1)}(\varepsilon) - F_+^{2(1)}(\varepsilon), & |\varepsilon| \leq E_{g2(1)}/2, \\ -F_+^{2(1)}(\varepsilon), & \varepsilon > E_{g2(1)}/2, \end{cases} \quad (7)$$

где $F_{\pm}^{2(1)}(\varepsilon) = \pi \sqrt{\pm\varepsilon + E_{g2(1)}/2}$. В таком упрощенном варианте мы свели различия политипов к разнице значений E_g и A . Подчеркнем, что здесь, как и в [27,28], мы для простоты не делаем различия между коэффициентами A_C и A_V для проводящей и валентной зон [28], полагая $A_C = A_V = A$.

Будем считать, что $E_{g2} > E_{g1}$, $\chi_2 < \chi_1$, $\phi_1 = \phi_2 = \bar{\phi}$, и рассмотрим влияние широкозонного компонента гетероперехода на узкозонный. Примем за нуль энергию центра запрещенной зоны E_{g2} , т.е. положим $\chi_2 + E_{g2}/2 = 0$.

При этом

$$\chi_2 = E_{g2}/2, \quad \phi_2 = -E_{g2}/2, \quad \chi'_1 = E_{g2} - \chi_1, \quad \phi'_1 = -E_{g2}/2.$$

Получим

$$\Delta\chi_1 = -\pi A_2 V^3 \left(\sqrt{3E_{g2}/2 - \chi_1} - \sqrt{\chi_1 - E_{g2}/2} \right)$$

и

$$\Delta\phi_1 = -\pi A_2 V^2 \sqrt{E_{g2}},$$

где мы положили для простоты $\phi_i = \phi_2 = \bar{\phi}$. Поменяв индексы 1 на индексы 2 и наоборот, получим поправки $\Delta\chi_2$ и $\Delta\phi_2$, описывающие результат воздействия узкозонного компонента на широкозонный.

По оценкам работы [30], для политипа 6H $A \approx 0.2 \text{ эВ}^{-3.2}$; тот же порядок множителя A характерен и для других политипов (см., например, [26]). Таким образом, имеем $\pi A \sqrt{E_g} \sim 1 \text{ эВ}^{-1}$. Сложнее оценить матричный элемент V [26,27]. Однако если даже предположить, что V не превосходит 1 эВ, сдвиги $\Delta\chi_1$ и $\Delta\phi_1$ будут иметь порядок 1 эВ. Здесь следует, однако, учесть, что сдвиги $\Delta\chi_{1,2}$ и $\Delta\phi_{1,2}$ имеют одинаковые знаки и порядок величины, так что значения разрывов зон ΔE_C и ΔE_V изменяются на величину, существенно меньшую, чем $|\Delta\chi_{1,2}|$ и $|\Delta\phi_{1,2}|$.

Таким образом, сделанные нами оценки показали, во-первых, что два различных подхода к оценкам электронного сродства ([14] и [16]) дали почти идентичные результаты. Во-вторых, проведенный нами анализ взаимовлияния компонентов гетероконтакта продемонстрировал, что привлекательную своей простотой схему Шокли–Андерсона можно использовать для объемных образцов политипов SiC, хотя и с известной осторожностью. Отметим, что сходная задача о влиянии подложки на электронную структуру графеноподобных соединений (ГПС), адсорбированных на полупроводниковой подложке, рассматривалась нами в работе [31]. Было показано, что в отличие от рассмотренного здесь случая учет взаимодействия ГПС — подложка может качественно изменить зонную диаграмму контакта, построенную по схеме Шокли–Андерсона. В отличие от объемных полупроводников, однако, для ГПС теоретические значения электронного сродства известны [32,33].

Список литературы

- [1] *Silicon Carbide: recent major advances*, ed. by W.J. Choyke, H. Matsunami, G. Pensl (Berlin–Heidelberg, Springer, 2004). E-address: <http://www.springer.de>
- [2] *Advances in Silicon Carbide. Processing and Applications*, ed. by S.E. Saddow, A. Agarwal (Boston–London, Artech House, 2004). E-address: www.artechhouse.com
- [3] A.A. Lebedev. *Semicond. Sci. Technol.*, **21**, R17 (2006).
- [4] H. Hibino, H. Kagoshima, M. Nagase. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 374005 (2010).
- [5] Ф. Бехштедт, Р. Эндерлейн. *Поверхности и границы раздела полупроводников* (М., Мир, 1990).
- [6] A. Fissel. *Phys. Reports*, **379**, 149 (2003).
- [7] W.R.L. Lambrecht, S. Limpijumnong, S.N. Rashkeev, B. Segall. *Phys. Status Solidi B*, **202**, 5 (1997).
- [8] F. Bechstedt, P. Käckell, A. Zywietz, K. Karch, B. Adolph, K. Tenelsen, J. Furthmüller. *Phys. Status Solidi B*, **202**, 35 (1997).
- [9] G. Wellenhofer, U. Rossler. *Phys. Status Solidi B*, **202**, 107 (1997).
- [10] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников*. Справочник (Киев, Наук. думка, 1987).
- [11] M. Shur, S. Rumyantsev, M. Levinshtein. *Properties of advanced semiconductor materials. GaN, AlN, InN, BN, SiC* (N.Y., Wiley, 2001).
- [12] E.T. Yu, J.O. McCaldin, T.S. McGill. *Sol. St. Phys.*, **46**, 1 (1992).
- [13] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник. *ФТП*, **39**, 1440 (2005).
- [14] С.Ю. Давыдов. *ФТП*, **41**, 718 (2007).
- [15] Н.Д. Сорокин, Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков, М.А. Чернов. *Кристаллография*, **28**, 910 (1983).
- [16] V.N. Brudny, A.V. Kosobutsky. *Superlat. Microstruct.*, **111**, 499 (2017).
- [17] J. Kuriplach, M. Sob, G. Brauer, W. Anwand, E.-M. Nicht, P.G. Coleman, N. Wagner. *Phys. Rev. B*, **59**, 1948 (1999).
- [18] M. Wiets, M. Weinelt, T. Fauster. *Phys. Rev. B*, **68**, 125321 (2003).
- [19] W. van Haeringen, P.A. Bobbert, W.H. Backes. *Phys. Status Solidi B*, **202**, 63 (1997).
- [20] Y. Matsushita, S. Furuya, A. Oshiyama. *J. Phys. Soc. Jpn*, **83**, 094713 (2014).
- [21] A. Arvanitopoulos, N. Lophitis, S. Perkins, K.N. Gyfrakis, G. Belanche, M. Guadas, M. Antoniou. *IEEE Int. Symp. on Diagnostics for Electric Machines, Power Electronics and Drives* (2017). E-address: <http://dx.doi.org/10.1109/DEMPED.2017.8062411>
- [22] N. Fujimura, A. Ohta, K. Makihara, S. Miyazaki. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 08PC06 (2016).
- [23] M. Rejhon, J. Franc, V. Dedic, P. Hlidek, J. Kunc. arXiv: 1712.02563
- [24] Y. Matsushita, S. Furuya, A. Oshiyama. *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 246404 (2012).
- [25] Y. Sugihara, K. Uchida, A. Oshiyama. *J. Phys. Soc. Jpn*, **84**, 084709 (2015).
- [26] С.Ю. Давыдов. *Теория адсорбции: метод модельных гамма-тономанианов* (СПб., Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, 2013). twirpx.com/file/1596114/
- [27] С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин. *ФТТ*, **49**, 1508 (2007).
- [28] C. Persson, U. Lindefelt. *Mater. Sci. Forum*, **264–268**, 275 (1998).
- [29] С.Ю. Давыдов. *ЖТФ*, **84** (4), 155 (2014).
- [30] С.Ю. Давыдов. *ФТП*, **48**, 49 (2014).
- [31] С.Ю. Давыдов. *ФТТ*, **58**, 1182 (2016).
- [32] C.-J. Tong, H. Zhang, Y.-N. Zhang, H. Liu, L.-M. Liu. *J. Mater. Chem. A*, **2**, 17971 (2014).
- [33] И.В. Антонова. *ФТП*, **50**, 67 (2016).

Редактор А.Н. Смирнов

On the estimates of the electron affinity for silicon carbide polytypes and band offsets in heterojunctions on their bases

S.Yu. Davydov

Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Two different schemes for estimates of SiC polytypes and their relation with the ab initio calculated results are discussed, Simple corrections to the Shockley–Anderson rules for the construction of heterojunction band diagram are proposed.