

## Об адсорбции газов на карбиде кремния: простые оценки

© С.Ю. Давыдов<sup>1</sup>, О.В. Посредник<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ),  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergei\_Davydov@mail.ru

Поступила в Редакцию 19 марта 2019 г.

В окончательной редакции 19 марта 2019 г.

Принята к публикации 2 апреля 2019 г.

В рамках двух физически различных подходов (твердотельном и квантово-химическом) рассмотрена адсорбция атомарного азота и молекул азота и аммиака на карбиде кремния. В твердотельном подходе с использованием модели Халдейна–Андерсона для плотности состояний  $4H$  и  $6H$  политипов SiC показано, что энергии связи атомов N и молекулы  $N_2$  с подложкой равны 6 и 3 eV соответственно. В квантово-химическом подходе в модели двухатомной поверхностной молекулы для энергии связи атомарного азота получены величины, равные 6 eV для адсорбции на C-границе и 4 eV для адсорбции на Si-границе. Установлено, что во всех рассмотренных случаях переходом заряда между адсорбатом и подложкой можно пренебречь. Высказано предположение, что, как и в случае адсорбции аммиака на Si(100), для карбида кремния имеет место диссоциация молекулы с последующей пассивацией оборванных  $sp^3$ -орбиталей карбида кремния атомами водорода.

**Ключевые слова:** модель Халдейна–Андерсона, модель поверхностной молекулы, переход заряда, энергия адсорбции.

DOI: 10.21883/FTT.2019.08.47985.429

### 1. Введение

Карбид кремния привлекает внимание исследователей, прежде всего, как широкозонный материал с повышенной стойкостью к температурным, механическим и радиационным воздействиям, что позволяет использовать приборы на его основе в экстремальных условиях [1–3]. В последнее десятилетие карбид кремния обрел новую область применения в качестве исходного объекта для получения углеродных наноструктур [4,5]. Недавно предложен также оригинальный способ получения SiC из кремния (метод сборки) [6]. В свете сказанного, представляет интерес вопрос об адсорбционной способности карбида кремния. В настоящей работе мы приведем теоретические оценки перехода заряда и энергии связи некоторых атомов и молекул с поверхностью карбида кремния. Отметим, что помимо популярных и широко применяемых в настоящее время расчетов из первых принципов (в основном, в рамках различных вариантов функционала плотности), к задаче об адсорбции существуют и модельные подходы. Здесь наиболее последовательным является приближение, основанное на модели Халдейна–Андерсона [7–9]. Идеологически близкий, но упрощенный подход состоит в использовании модифицированной модели Андерсона [10,11]. И, наконец, рассматривая адсорбцию в режиме поверхностной молекулы [7], можно получить простые оценки, воспользовавшись методом связывающих орбиталей Харрисона [12]. В настоящей работе используются первый и третий

подходы. В качестве адсорбатов рассмотрены  $N_2$  и  $NH_3$  и атомы N. Отметим, что проблема взаимодействия газов  $N_2$  и  $NH_3$  с поверхностью SiC возникла в связи с изучением интерфейса  $SiO_2/SiC$  [13–17]. При этом имеет место диссоциация молекул. Найти какие-либо работы непосредственно по адсорбции  $N_2$ , N и  $NH_3$  на SiC не удалось. Поэтому ниже мы будем основываться на косвенных данных и некоторых предположениях, так как экстраполировать на случай поверхности результаты работ [13–17], полученные для объема, не корректно.

### 2. Модель Халдейна–Андерсона

#### 2.1. Общие соотношения

Из самых общих соображений [7–9] функция Грина  $G_a(\omega)$  для адсорбированной частицы (адчастицы) может быть записана в виде

$$G_a^{-1}(\omega) = \omega - \varepsilon_a - \Lambda_a(\omega) + i\Gamma_a(\omega). \quad (1)$$

Здесь  $\omega$  — энергетическая переменная,  $\varepsilon_a$  — энергия одноэлектронного уровня адчастицы;  $\Gamma_a(\omega) = \pi V_a^2 \rho_{sub}(\omega)$  — функция уширения квазиуровня адчастицы, где  $\rho_{sub}(\omega)$  — плотность состояний (ПС) субстрата,  $V_a$  — матричный элемент взаимодействия адчастица–подложка;  $\Lambda_a(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma_a(\omega') d\omega'}{\omega - \omega'}$  — функция сдвига квазиуровня, где  $P$  — символ главного значения. Плотность состояний (ПС) на адчастице. Плотность

состояний на адчастице  $\rho_a(\omega)$ , отвечающая функции Грина (1), имеет вид

$$\rho_a(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_a(\omega)}{[\omega - \varepsilon_a - \Lambda_a(\omega)]^2 + \Gamma_a^2(\omega)},$$

а число заполнения  $n_a$  уровня  $\varepsilon_a$  адчастицы при нулевой температуре равно

$$n_a = \int_{-\infty}^{E_F} \rho_a(\omega) d\omega, \quad (2)$$

где  $E_F$  — уровень Ферми подложки.

Энергия адсорбции —  $E_{ads} = E_{ads}^{met} + E_{sub}^{ion}$ , где первое слагаемое есть металлическая составляющая энергии адсорбции, вторая — ионная составляющая. Можно показать [7,8], что

$$E_{ads}^{met} = \int_{-\infty}^{E_F} (\omega - E_F) \Delta\rho_{sys}(\omega) d\omega, \quad (3)$$

где  $\Delta\rho_{sys} = \rho_{sys} - \rho_{sys}^0$  и  $\rho_{sys}^0$  и  $\rho_{sys}$  есть ПС системы до и после адсорбции. Ионная составляющая может быть оценена выражением

$$E_{abs}^{ion} = -\frac{(Z_a e)^2}{4d}, \quad (4)$$

где  $Z_a$  — заряд адчастицы, равный  $1 - n_a$ , если изначально орбиталь была заполнена, и  $(-n_a)$ , если орбиталь пуста,  $d$  — длина адсорбционной связи.

Отметим, что здесь и далее мы рассматриваем одноэлектронную (или однодырочную) частицу, которая в силу внутриатомного кулоновского отталкивания может содержать на внешней орбитали лишь один электрон (одну дырку) [7–9].

Для описания полупроводниковой подложки весьма удобна простая модель Халдейна–Андерсона [7–9], в которой  $\rho_{sub}(\omega) = \rho_s$  для  $|\omega - E_0| \geq E_g/2$  и  $\rho_{sub}(\omega) = 0$  для  $|\omega - E_0| < E_g/2$ , где  $E_0 = \chi + E_g/2$  — центр запрещенной зоны относительно вакуума,  $\chi$  — электронное сродство политипа карбида кремния. Тогда  $\Gamma_s = \pi V_a^2 \rho_s = \text{const}$ ,  $\Lambda(\omega) = (\Gamma/\pi) \ln |(\omega - E_0 - E_g/2)/(\omega - E_0 + E_g/2)|$ . При этом, в отсутствии вырождения для полупроводниковой подложки, число заполнения адчастицы  $n_a = n_v + n_l$  [7–9], где вклад валентной зоны, согласно (2), есть

$$n_v = \int_{-\infty}^{-E_g/2} \rho_a(\omega) d\omega, \quad (5)$$

а вклад локального состояния

$$n_l = \left(1 + \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_s E_g}{(E_g/2)^2 - \omega_l^2}\right)^{-1} \cdot \Theta(E_F - \omega_l), \quad (6)$$

где  $\omega_l$  — энергия лежащего в запрещенной зоне локального состояния, являющаяся корнем уравнения  $\omega - \varepsilon_a - \Lambda_a(\omega) = 0$  в интервале  $|\omega| < E_g/2$ ,  $\Theta(\dots)$  — функция Хэвисайда.

## 2.2. Адсорбция молекулы $N_2$

Рассмотрим адсорбцию молекулы  $N_2$  на SiC. Согласно [18], для политипов 4H- и 6H-SiC электронное сродство  $\chi$  и ширина запрещенной зоны  $E_g$  равны соответственно 3.17, 3.23 eV и 3.45, 3.00 eV. В дальнейшем за нуль энергии примем положение центра запрещенной зоны относительно вакуума:  $E_0 = \chi + E_g/2$ . Энергия ионизации молекулы  $N_2$  равна  $I = 15.58$  eV [19]. Энергия квазиуровня  $\varepsilon_a = -I + e^2/4d + E_0$ , где второе слагаемое описывает кулоновский сдвиг квазиуровня адчастицы [7,8]. Полагая  $d = 1$  Å (порядка межатомного расстояния в молекуле  $N_2$  [20]), получим  $\varepsilon_a = -7.20$  eV (4H-SiC) и  $\varepsilon_a = -7.03$  eV (6H-SiC). Ясно, что столь глубоко залегающие уровни содержат 1 электрон, так что заряд у адмолекулы практически отсутствует, и ионная составляющая (4) энергии адсорбции  $E_{ads}^{ion} \sim 0$ .

Действительно, оценим значения вкладов валентной зоны  $n_v$  (5) в числа заполнения по формуле  $n_a$  (см. [9]):

$$n_v = \frac{1}{\pi} \arctg \frac{\varepsilon_a + R}{\Gamma_s}, \quad R = \frac{E_g}{4} \sqrt{1 + \frac{8\Gamma_s}{\pi E_g}}. \quad (7)$$

При  $\Gamma_s = 0.5$  eV из (7) получим  $n_v \sim 1$  как для 4H-SiC, так и для 6H-SiC. С другой стороны,  $n_l \sim 0$  (см. (6) и рис. 1 в [9]), так что  $n_a \sim 1$  и  $Z_a \sim 0$ .

Для оценки металлической (или ковалентной) составляющей энергии адсорбции  $E_{ads}^{met}$  (3) воспользуемся соотношением неопределенности  $\Delta x \cdot \Delta p \sim \hbar$ . Полагая, что в изолированной молекуле  $\Delta x \sim d$ , а в адсорбированном состоянии  $\Delta x \sim 2d$ , получим выигрыш в кинетической энергии  $\Delta E_{kin} \sim 3\hbar^2/8md^2 \approx 3$  eV  $\sim |E_{ads}^{met}|$ , где  $m$  — масса свободного электрона.

Отметим, что при использовании модели Халдейна–Андерсона различия в адсорбции на Si- и C-гранях входят только через матричный элемент  $V_a$ , и, следовательно,  $\Gamma_s$ . Если в рамках твердотельного подхода считать, что длины адсорбционной связи для Si- и C-граней одинаковы, то различия вообще исчезают (см., однако, ниже раздел 2).

Как уже отмечалось, нам, к сожалению, не удалось отыскать в литературе данных по энергии адсорбции молекулы  $N_2$  на SiC. По данным [21] молекула  $N_2$  не диссоциирует на W(110). Мы в приведенных оценках также предполагали, что на SiC адсорбируется именно молекула, а не атомы азота.

## 2.3. Адсорбция молекулы $NH_3$ и атома N

В случае адсорбции молекул  $NH_3$  на Si(100) имеет место диссоциация молекулы [21]. Возникающие при этом атомы водорода пассивируют оборванные  $sp^3$ -орбитали кремния, прекращая реакцию. Нет каких-либо оснований полагать, что на Si- и C-гранях карбида кремния дело обстоит иначе. Таким образом, адсорбция аммиака в молекулярном виде на карбиде кремния не происходит.

Рассмотрим теперь адсорбцию атомарного азота на карбиде кремния. Энергия ионизации атома азота

$I = 14.53 \text{ eV}$  [19], что мало отличается от энергии ионизации молекулы  $\text{N}_2$ . Вновь полагая  $d = 1 \text{ \AA}$  (порядка межатомного расстояния в молекуле  $\text{N}_2$  [20]), получим  $\varepsilon_a = -6.15 \text{ eV}$  (4Н–SiC) и  $\varepsilon_a = -5.98 \text{ eV}$  (6Н–SiC). Это, также как и в случае  $\text{N}_2/\text{SiC}$ , глубокие уровни, так что переходом заряда можно пренебречь. Таким образом, ионная составляющая энергии адсорбции  $E_{ads}^{ion} \sim 0$ . Для выигрыша в кинетической энергии вновь имеем выражение  $\Delta E_{kin} \sim 3\hbar^2/8md^2$ , где  $d$  можно положить равным атомному радиусу азота  $r_N = 0.71 \text{ \AA}$ . Тогда получаем  $\Delta E_{kin} \sim 6 \text{ eV} \sim |E_{ads}^{met}|$ .

### 3. Метод связывающих орбиталей

Подход к задаче об адсорбции, рассмотренный в предыдущем разделе, можно назвать твердотельным, эквивалентным задаче о примеси в твердотельной матрице. В этом разделе мы используем квантово-химическое приближение к проблеме, в рамках которого рассматривается кластер, состоящий из адсорбированной частицы и ближайших к ней атомов подложки. В предельном случае такой кластер можно свести к двухатомной молекуле, состоящей из адатома и связанного непосредственно с ним атома подложки (модель поверхностной молекулы) [7].

Начнем с рассмотрения адсорбции атома азота на С-границе SiC. В рамках метода связывающих орбиталей (МСО) [12], получим длину связи С–N равной  $d_{CN} = r_N + r_C = 1.48 \text{ \AA}$ , где атомный радиус углерода  $r_C = 0.77 \text{ \AA}$  [19]. Для  $\sigma$ -связи  $sp^3$ -орбитали углерода с  $p$ -орбиталью азота ковалентная энергия связи равна  $V_2 = (\hbar^2/md_{CN}^2)(\eta_{sp\sigma} + \sqrt{3}\eta_{pp\sigma})/2$  [22], где  $\eta_{sp\sigma} = 1.42$ ,  $\eta_{pp\sigma} = 2.22$  [12,23], откуда получаем  $V_2(\text{CN}) = 9.16 \text{ eV}$ . Энергия гибризованной  $sp^3$ -орбитали углерода равна  $-\varepsilon_h(\text{C}) = (\varepsilon_s + 3\varepsilon_p)/4 = 13.15 \text{ eV}$ , а энергия  $p$ -орбитали азота есть  $\varepsilon_p = -13.84 \text{ eV}$  (таблицы атомных термов Манна [12,24]). Отсюда полярная энергия связи С–N, определяемая как  $V_3(\text{CN}) = (\varepsilon_h(\text{C}) - \varepsilon_p(\text{N}))/2 = 0.35 \text{ eV}$ . Тогда ковалентность связи  $\alpha_c = V_2/\sqrt{V_2^2 + V_3^2} \approx 1$ . В простейшем виде энергию связи можно представить в виде

$$E_b \approx \frac{2V_2}{\alpha_c} \left( 1 - \frac{2}{3}\alpha_c^2 \right)$$

(см., например, формулу (3) работы [25], где, однако, мы поменяли знак  $E_b$ ), откуда находим  $E_b(\text{CN}) \approx 2V_2/3 \approx 6 \text{ eV}$ . Отметим, что в данной модели мы считаем  $E_b = -E_{ads}$ , так что полученное нами значение  $E_b(\text{CN})$  совпадает с результатом раздела 2. То же относится и к переходу заряда, который, в рамках МСО, оценивается величиной полярности связи  $\alpha_p = \sqrt{1 - \alpha_c^2} \ll 1$ .

Перейдем теперь к адсорбции атомов азота на Si-границе SiC. Так как  $r_{Si} = 1.18 \text{ \AA}$ , имеем  $d_{SiN} = r_N + r_{Si} = 1.89 \text{ \AA}$  и  $V_2(\text{SiN}) = 5.62 \text{ eV}$ . Так как  $-\varepsilon_h(\text{Si}) = (\varepsilon_s + 3\varepsilon_p)/4 = 9.39 \text{ eV}$ , получаем  $V_3(\text{SiN}) = (\varepsilon_h(\text{Si}) - \varepsilon_p(\text{N}))/2 = 2.23 \text{ eV}$ ,  $\alpha_c \approx 0.97$  и  $E_b(\text{SiN}) \approx 4 \text{ eV}$ . Таким

образом, энергия связи атома азота с С-гранью в полтора раза больше, чем с Si-гранью. В обоих случаях связь практически гомополярная.

### 4. Заключительные замечания

Итак, в настоящей работе для оценок перехода заряда между адчастицей и SiC-подложкой и значений энергии адсорбции использованы две принципиально различные модели: 1) твердотельная модель, в которой явным образом учитывается наличие запрещенной зоны подложки, но игнорируются природа адсорбирующей грани (С или Si) и геометрия адсорбционного комплекса, и 2) модель поверхностной молекулы, где зонная структура подложки вообще не учитывается, но принимается во внимание различие длин адсорбционной связи на С- и Si-гранях. Сопоставление полученных в различных моделях результатов показывает хорошее соответствие. Помимо близких значений энергий адсорбции, следует указать на совпадение оценок для практически нулевого перехода заряда между адсорбатом и адсорбентом. Интересно отметить, что при адсорбции газов на  $d$ -металлах переход заряда также крайне мал [26]. Стоит подчеркнуть также, что оба использованных здесь простых приближения достаточно легко могут быть модифицированы для более строгого учета особенностей адсорбционной системы (см., например, [27,28]).

### Благодарности

Авторы признательны С.А. Кукушкину за предложение темы и полезные обсуждения.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

### Список литературы

- [1] Silicon Carbide: recent major advances / Ed. W.J. Choyke, H. Matsunami, G. Pensl. Berlin–Heidelberg, Springer (2004). <http://www.springer.de>.
- [2] Advances in Silicon Carbide. Processing and Applications / Ed. S.E. Saddow, A. Agarwal. Boston–London, Artech House (2004). [www.artechhouse.com](http://www.artechhouse.com).
- [3] A.A. Lebedev. Semicond. Sci. Technol. **21**, R17 (2006).
- [4] Y.H. Woo, T. Yu, Z.X. Chen. Appl. Phys. Rev. **108**, 071301 (2010).
- [5] Г.В. Бенеманская, П.А. Дементьев, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, С.Н. Тимошнев. Письма в ЖТФ **45**, 5, 17 (2019).
- [6] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. ФТТ **56**, 1457 (2014).
- [7] С.Ю. Давыдов. Теория адсорбции: метод модельных гамилтонианов. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“ (2013). 235 с. [twirpx.com/file/1596114/](http://twirpx.com/file/1596114/).

- [8] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник. Элементарное введение в теорию наносистем. Изд-во „Лань“, СПб (2014).
- [9] С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин. ФТТ **49**, 1508 (2007).
- [10] С.Ю. Давыдов, А.В. Павлык. ФТП **35**, 831 (2001).
- [11] С.Ю. Давыдов, А.В. Павлык. Письма в ЖТФ **29**, 12, 33 (2003).
- [12] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. Метод связывающих орбиталей в теории полупроводников. Учеб. пособие. Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, СПб (2007). 96 с. ([twirpx.com/file/1014608/](http://twirpx.com/file/1014608/)).
- [13] J.P. Xu, P.T. Lai, C.L. Chan, Y.C. Cheng. Appl. Phys. Lett. **76**, 372 (2000).
- [14] Y.S. Liu, S. Hashimoto, K. Abe, R. Hayashibe, T. Yamakami, M. Nakaо, K. Kamimura. Jap. J. Appl. Phys. **44**, 673 (2005).
- [15] Y. Iwasaki, H. Yano, T. Hatayama, Y. Uraoka, T. Fuyuki. Appl. Phys. Express **3**, 026201 (2010).
- [16] F. Liu, C. Carraro, A.P. Pisano, R. Maboudian. J. Micromech. Microeng. **20**, 035011 (2010).
- [17] E. Pitthan, A.L. Gobbi, H.I. Boudinov, F.C. Stedile. J. Electronic Mater. **44**, 2823 (2009).
- [18] С.Ю. Давыдов. ФТП **53**, 706 (2019).
- [19] Физические величины. Справочник / Под ред. Е.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М (1991).
- [20] Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions / Ed. L.E. Sutton. The Chemical Society, London (1958).
- [21] M.D. Ramsier, J.T. Yates, Jr. Surf. Sci. Rep. **12**, 243 (1991).
- [22] С.Ю. Давыдов, С.К. Тихонов. ФТТ **37**, 2749 (1995).
- [23] W.A. Harrison. Phys. Rev. B **27**, 3552 (1983).
- [24] W.A. Harrison. Phys. Rev. B **31**, 2121 (1985).
- [25] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. ФТТ **57**, 819 (2015).
- [26] Л.А. Большов, А.П. Напартович, А.Г. Наумовец, А.Г. Федорус. УФН **122**, 125 (1977).
- [27] С.Ю. Давыдов. ЖТФ **84**, 4, 155 (2014).
- [28] С.Ю. Давыдов, А.В. Зубов, А.А. Лебедев. Письма в ЖТФ **45**, 9, 40 (2019).

Редактор Т.Н. Василевская