

13

## Адсорбция атомов бария на карбиде кремния

© 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

Поступило в Редакцию 24 сентября 2019 г.

В окончательной редакции 24 сентября 2019 г.

Принято к публикации 1 октября 2019 г.

Адсорбция атомов бария на С- и Si-гранях политипов 3С-, 6Н- и 4Н-SiC рассмотрена в рамках модели Халдейна–Андерсона. Переход заряда с адатома бария на подложку проанализирован с учетом зонных и локальных состояний адсорбционной системы. Оценены ионный и металлический вклады в энергию адсорбции. Для проверки некоторых результатов использована модель поверхностной молекулы.

**Ключевые слова:** зонные и локальные состояния, переход заряда, металлическая и ионная составляющие энергии адсорбции.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.01.48857.18050

Многочисленные политипы карбида кремния, являющиеся широкозонными полупроводниками и характеризующиеся высокой стойкостью к температурным, механическим и радиационным воздействиям, представляют большой интерес для создания различных приборных структур [1–4], а в последнее время используются и как подложки для получения слоев графена [5]. Несмотря на указанную популярность карбида кремния, его адсорбционные свойства изучены весьма слабо. В работах [6,7] мы приступили к модельному описанию адсорбции атомов и молекул на SiC при низких степенях покрытия, когда адчастицу можно рассматривать как изолированную. В настоящей работе мы рассмотрим адсорбцию атомов бария на С- и Si-гранях политипов карбида кремния. Интерес именно к этой адсорбционной системе не в последнюю очередь вызван результатами работы [8], где экспериментально исследовалась гетероструктура Ba/SiC/Si(111)-8° и было продемонстрировано возникновение новой углеродной наноструктуры.

Модельный подход к проблеме адсорбции изложен в [9,10]. Необходимо отметить, что свободный атом бария содержит на внешней *s*-оболочке два электрона, между которыми действует внутриаомное кулоновское отталкивание. Поскольку на переход заряда между адатомом и подложкой „работает“ только один электрон, можно свести задачу к одноэлектронной (по аналогии с работой [11], где рассматривалась адсорбция ванадия на рутиле). Тогда плотность состояния на адатоме имеет вид

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

Здесь  $\omega$  — энергетическая переменная;  $\varepsilon_a$  — энергия одноэлектронного уровня адчастицы;  $\Gamma(\omega) = \pi V^2 \rho_{sub}(\omega)$  — функция уширения квазиуровня адчастицы, где  $\rho_{sub}(\omega)$  — плотность состояний субстрата,  $V$  — матричный элемент взаимодействия адчастица–подложка;

$\Lambda(\omega) = V^2 \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{sub}(\omega')(\omega - \omega')^{-1} d\omega'$  — функция сдвига квазиуровня. Для описания плотности состояний полупроводниковой подложки весьма удобна простая модель Халдейна–Андерсона [6,7,9,10], 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  $E_0 = \chi + E_g/2$  — энергия центра запрещенной зоны относительно вакуума, принимаемая за начало отсчета,  $\chi$  — электронное сродство политипа карбида кремния [12]. Тогда  $\Gamma \equiv \pi V^2 \rho_s = \text{const}$  и  $\Lambda(\omega) = (\Gamma/\pi) \ln |(\omega - E_g/2)/(\omega + E_g/2)|$ .

Энергия квазиуровня адатома относительно центра запрещенной зоны карбида кремния равна  $\varepsilon_a = -I + e^2/4d + E_0$ , где  $I = 5.21$  eV [13] — энергия ионизации атома Ba;  $d$  — длина адсорбционной связи;  $e$  — заряд электрона [6,7,9,10]. Для адсорбции на С-границе  $d = r_a(\text{Ba}) + r_a(\text{C}) = 3.01$  Å, так как атомные радиусы бария и углерода равны соответственно 2.24 и 0.77 Å [13]; для адсорбции на Si-границе  $d = r_a(\text{Ba}) + r_a(\text{Si}) = 3.42$  Å, так как  $r_a(\text{Si}) = 1.18$  Å [13]. Энергетические характеристики для 3С-, 6Н- и 4Н-политипов SiC сведены в табл. 1, там же приведены значения  $\varepsilon_a$ .

Число заполнения адчастицы  $n_a$  равно сумме зонного  $n_v$  и локального  $n_l$  вкладов [6,7,9,10]. Как показано в [9], вклад валентной зоны  $n_v$  может быть вычислен по следующей приближенной формуле:

$$n_v = \frac{1}{\pi} \arctg \frac{\varepsilon_a + R}{\Gamma}, \quad R = \frac{E_g}{2} \sqrt{1 + \frac{4\Gamma}{\pi E_g}}. \quad (2)$$

Полуширина квазиуровня адатома  $\Gamma$  рассматривается обычно как подгоночный параметр. При  $\Gamma = E_g/8$  получаем значения  $n_v$ , приведенные в табл. 1. Далее проанализируем, как величина  $\Gamma$  влияет на результаты.

Энергия локального состояния  $\omega_l$ , где  $|\omega_l| < E_g/2$ , находится из решения уравнения  $\omega - \varepsilon_a - \Lambda(\omega) = 0$ , а

**Таблица 1.** Характеристики системы Ba/SiC: ширина запрещенной зоны  $E_g$ , сродство к электрону  $\chi$ , энергия квазиуровня адатома бария относительно центра запрещенной зоны  $\varepsilon_a$ , зонный вклад в числа заполнения  $n_v$  (все энергетические величины приведены в eV)

Параметр	Политип		
	3C	6H	4H
$E_g$	2.40	3.00	3.23
$\chi$	4.00	3.45	3.17
$E_0$	5.20	4.95	4.785
С-грань			
$\varepsilon_a$	1.19	0.94	0.77
$n_v$	0.04	0.05	0.05
Si-грань			
$\varepsilon_a$	1.04	0.79	0.63
$n_v$	0.04	0.05	0.05

**Таблица 2.** Энергия локального уровня  $\omega_l$  и число его заполнения  $\bar{n}_l$  при  $\omega_l < E_F$ , ионная составляющая  $E_{ads}^{ion}$  и полная энергия адсорбции  $E_{ads}$  для системы Ba/SiC ( $E_{ads}^{ion} >$  соответствует случаю  $\omega_l > E_F$ ,  $E_{ads}^{ion} <$  — случаю  $\omega_l < E_F$ , все энергетические величины приведены в eV)

Параметр	Политип		
	3C	6H	4H
$\omega_l$			
С-грань	0.97	0.82	0.68
Si-грань	0.86	0.69	0.56
$\bar{n}_l$			
С-грань	0.69	0.83	0.81
Si-грань	0.75	0.85	0.85
С-грань			
$-E_{ads}^{ion} >$	0.09	0.02	0.02
$-E_{ads}^{ion} <$	1.10	1.08	1.08
$-E_{ads} >$	0.28	0.21	0.21
$-E_{ads} <$	1.29	1.27	1.27
Si-грань			
$-E_{ads}^{ion} >$	0.09	0.02	0.02
$-E_{ads}^{ion} <$	0.97	0.95	0.95
$-E_{ads} >$	0.28	0.21	0.21
$-E_{ads} <$	1.16	1.14	1.14

число заполнения этого состояния равно

$$n_l = \bar{n}_l \Theta(E_F - \omega_l), \quad \bar{n}_l = \left(1 + \frac{\Gamma}{\pi} \frac{E_g}{(E_g/2)^2 - \omega_l^2}\right)^{-1}, \quad (3)$$

где функция Хэвисайда  $\Theta(E_F - \omega_l)$  гарантирует, что учитываются вклады только от тех уровней, которые лежат ниже уровня Ферми  $E_F$  [9,10]. Значения  $\bar{n}_l$  приведены в табл. 2.

Энергию адсорбции  $E_{ads}$  можно представить в виде суммы ионной  $E_{ads}^{ion}$  и металлической  $E_{ads}^{met}$  состав-

ляющих [9,10], первую из которых можно оценить по формуле

$$E_{ads}^{ion} = -\frac{(Ze)^2}{4d}, \quad (4)$$

где  $Z = (1 - n)$  — заряд адатома (или переход заряда между адатомом и подложкой). В табл. 2 приведены значения  $E_{ads}^{ion}$  для случаев, когда локальные уровни лежат выше фермиевского уровня и поэтому пусты ( $E_{ads}^{ion} >$ ) и когда эти уровни находятся под уровнем Ферми и поэтому заполнены ( $E_{ads}^{ion} <$ ).

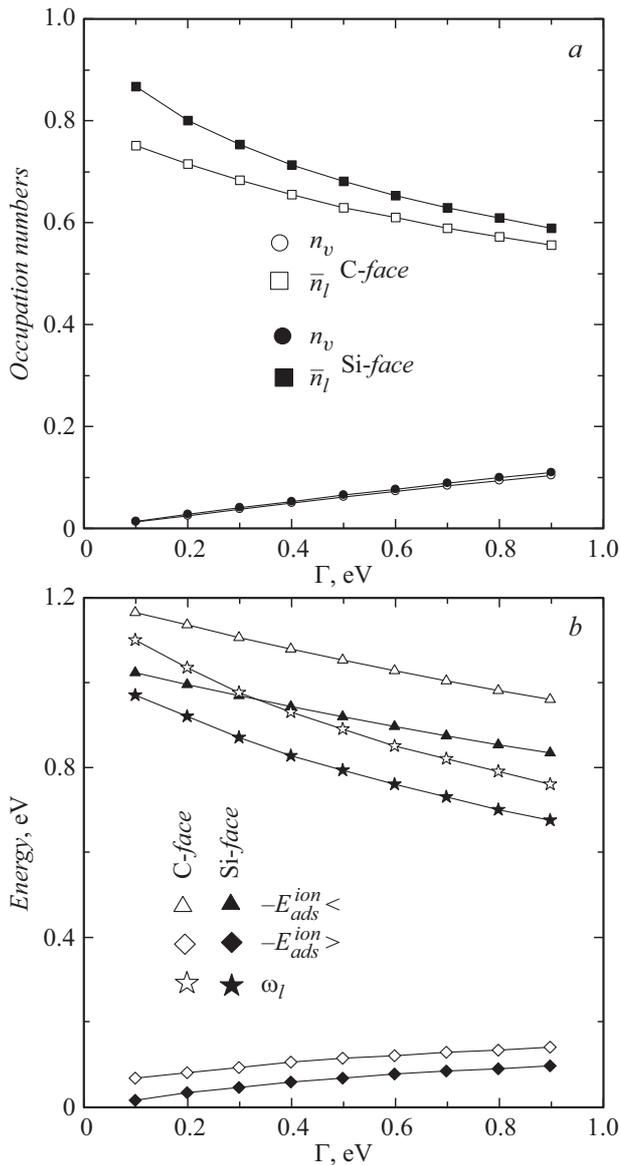
Для оценки металлической составляющей энергии адсорбции  $E_{ads}^{met}$  воспользуемся соотношением неопределенностей Гейзенберга  $\Delta x \Delta p \sim \hbar$ . Полагая, что в изолированном атоме  $\Delta x \sim r_a(\text{Ba})$ , а в адсорбированном состоянии  $\Delta x \sim d$ , получим выигрыш в кинетической энергии  $\Delta E_{kin} \sim (\hbar^2/2md^2)[1 - (r_a/d)^2]$ , где  $m$  — масса свободного электрона. Как и в [9], принимаем эту величину за простейшую порядковую оценку металлической составляющей энергии адсорбции

$$E_{ads}^{met} = -\frac{\hbar^2}{2md^2} \left(1 - \frac{r_a^2}{d^2}\right). \quad (5)$$

Для обеих граней получаем  $E_{ads}^{met} = -0.19$  eV. Теперь легко найти значения суммарной энергии адсорбции  $E_{ads}$  (табл. 2).

Проанализируем полученные результаты. В ряду политипов  $3C \rightarrow 6H \rightarrow 4H$  уровень  $\varepsilon_a$  сдвигается к центру запрещенной зоны политипа, оставаясь при этом в верхней ее половине. Такой сдвиг уровня  $\varepsilon_a$  ведет к увеличению зонного вклада  $n_v$  в число заполнения  $n$ . В том же ряду локальные уровни  $\omega_l$  и числа их заполнения  $\bar{n}_l$  ведут себя аналогично  $\varepsilon_a$  и  $n_v$ . Разница, однако, состоит в том, что  $n_v \ll 1$ , тогда как значение  $\bar{n}_l$  близко к единице. Если уровень Ферми лежит вблизи потолка валентной зоны ( $p$ -SiC), заряд адатома бария  $Z$  близок к  $+1$ . Когда же уровень Ферми расположен вблизи дна зоны проводимости ( $n$ -SiC), имеем  $Z \sim 0$ . Отсюда следует, что в первом случае ионная составляющая энергии адсорбции  $E_{ads}^{ion} \sim 1$  eV, что приблизительно в 5 раз превосходит по модулю металлическую составляющую  $E_{ads}^{met}$ , во втором случае  $E_{ads}^{ion} \sim 0$  и  $E_{ads} \approx E_{ads}^{met}$ . На рисунке представлены зависимости рассчитанных величин от полуширины квазиуровня. Из рисунка следует, что вклады в числа заполнения  $n_v$  и  $\bar{n}_l$  монотонно и достаточно слабо зависят от  $\Gamma$  ( $a$ ). То же относится и к энергиям  $\omega_l$  и  $E_{ads}^{ion}$ . Поэтому сравнительно произвольное задание  $\Gamma$  качественно не меняет полученных результатов.

Для альтернативной оценки перехода заряда и энергии связи атома бария с подложкой воспользуемся моделью поверхностной двухатомной молекулы (BaC, BaSi) и методом связывающих орбиталей Харрисона [14,15]. Энергии  $sp^3$ -орбиталей  $\varepsilon_h = (\varepsilon_s + 3\varepsilon_p)/4$  (где  $\varepsilon_s$  и  $\varepsilon_p$  — энергии  $s$ - и  $p$ -состояний) атомов C и Si равны соответственно  $\varepsilon_h(\text{C}) = -11.11$  eV и  $\varepsilon_h(\text{Si}) = -8.28$  eV, так как  $\varepsilon_s(\text{C}) = -17.52$  eV,  $\varepsilon_p(\text{C}) = -8.97$  eV,  $\varepsilon_s(\text{Si}) = -13.55$  eV,  $\varepsilon_p(\text{Si}) = -6.52$  eV (таблицы атомных



Адсорбция атома бария на C- и Si-гранях 3C-политипа карбида кремния. *a* — зависимости зонных  $n_v$  (кружки) и локальных  $\bar{n}_l$  (квадраты) вкладов в суммарное число заполнения от полуширины квазиуровня адатома  $\Gamma$ ; *b* — зависимости взятых с обратным знаком ионных вкладов  $-E_{ads}^{ion} <$  (треугольники) и  $-E_{ads}^{ion} >$  (ромбы, значения увеличены в 10 раз) и энергии локального уровня  $\omega_l$  (звездочки) от полуширины квазиуровня адатома  $\Gamma$ . Светлые символы соответствуют адсорбции на C-границы, темные — адсорбции на Si-границы;  $E_{ads}^{ion} >$  соответствует случаю  $\omega_l > E_F$ ,  $E_{ads}^{ion} <$  — случаю  $\omega_l < E_F$ . Энергетический интервал на части *b* совпадает с верхней половиной запрещенной зоны 3C-SiC.

термов Хермана—Скиллмана [14]). Рассмотрим  $\sigma$ -связь  $s$ -орбитали атома Ba с  $sp^3$ -орбиталью атомов C и Si. Поскольку  $\varepsilon_s(\text{Ba}) = -4.45$  eV [14], получим полярные энергии

$$V_3(\text{Ba}-\text{C}) = (\varepsilon_h(\text{C}) - \varepsilon_s(\text{Ba}))/2 = 3.33 \text{ eV},$$

$$V_3(\text{Ba}-\text{Si}) = (\varepsilon_h(\text{Si}) - \varepsilon_s(\text{Ba}))/2 = 1.92 \text{ eV}.$$

Ковалентная энергия связи равна  $V_2 = [(\eta_{ss\sigma} + \eta_{sp\sigma}\sqrt{3})/2](\hbar^2/md^2)$  [16], где  $m$  — масса электрона,  $\hbar_{ss\sigma} = 1.32$ ,  $\hbar_{sp\sigma} = 1.42$  [15], так что  $V_2(\text{Ba}-\text{C}) = 1.59$  eV и  $V_2(\text{Ba}-\text{Si}) = 1.23$  eV. Полярность связи определяется как  $\alpha_p = V_3/\sqrt{V_2^2 + V_3^2}$ , откуда  $\alpha_c(\text{Ba}-\text{C}) = 0.90$  и  $\alpha_c(\text{Ba}-\text{Si}) = 0.84$ . Переходя к задаче об адсорбции и полагая  $Z = \alpha_p$ , из (4) получим  $E_{ads}^{ion}(\text{Ba}-\text{C}) = -0.97$  eV и  $E_{ads}^{ion}(\text{Ba}-\text{Si}) = -0.74$  eV, что достаточно хорошо согласуется со значениями  $E_{ads}^{ion} <$ , приведенными в табл. 2. Таким образом, в рамках двух различных подходов мы установили, что в случае  $p$ -SiC связь адатома бария с подложкой носит ярко выраженный ионный характер.

К сожалению, мы не имеем возможности сопоставить полученные нами результаты с экспериментальными данными по энергии адсорбции Ba на SiC. В отличие от адсорбции металлов на металлах [17] адсорбция металлов на полупроводниках изучена слабо, так что авторам не удалось найти данных даже по энергии адсорбции бария на кремнии и алмазе, хотя некоторые данные по этим (или близким) адсорбционным системам имеются (см. [18,19] и [20,21]). Обратимся поэтому для сравнения к адсорбции цезия. По результатам расчета из первых принципов для системы Cs/Si(001) при степени покрытия  $\Theta = 0.5$  значения энергии адсорбции для различных адсорбционных позиций лежат в интервале  $-(1.46-2.46)$  eV [22]. Аналогичные расчеты для атомов цезия на графите дают энергию адсорбции, равную  $-1.42$  eV [23]. В настоящее время приходится ограничиться лишь такой условной проверкой полученных нами результатов.

## Благодарности

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

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Silicon carbide: recent major advances / Eds W.J. Choyke, H. Matsunami, G. Pensl. Berlin—Heidelberg: Springer, 2004. 899 p.
- [2] Advances in silicon carbide. Processing and applications / Eds S.E. Saddow, A. Agarwal. Boston—London: Artech House, 2004. 228 p.
- [3] Lebedev A.A. // Semicond. Sci. Technol. 2006. V. 21. N 6. P. R17–R34.
- [4] Liu G., Tuttle B.R., Dhar S. // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2. N 2. P. 021307.
- [5] Wu Y.H., Yu T., Chen Z.X. // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. N 7. P. 071301.
- [6] Давыдов С.Ю., Посредник О.В. // ФТТ. 2019. Т. 61. В. 8. С. 1538–1541.

- [7] Давыдов С.Ю., Посредник О.В. // ФТТ. 2020. Т. 62. В. 2. С. 298–301.
- [8] Бенеманская Г.В., Дементьев П.А., Кукушкин С.А., Осипов А.В., Тимошнев С.Н. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 5. С. 17–20.
- [9] Давыдов С.Ю., Трошин С.В. // ФТТ. 2007. Т. 49. В. 8. С. 1508–1513.
- [10] Давыдов С.Ю., Лебедев А.А., Посредник О.В. Элементарное введение в теорию наносистем. СПб.: Лань, 2014. 191 с.
- [11] Давыдов С.Ю., Павлык А.В. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 12. С. 33–36.
- [12] Давыдов С.Ю. // ФТП. 2007. Т. 41. В. 6. С. 718–720.
- [13] Физические величины. Справочник / Под ред. Е.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [14] Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир, 1983. 381 с.
- [15] Harrison W.A. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 6. P. 3592–3604.
- [16] Давыдов С.Ю., Тихонов С.К. // ФТТ. 1995. Т. 37. В. 9. С. 2749–2754.
- [17] Браун О.М., Медведев В.К. // УФН. 1989. Т. 157. В. 4. С. 631–666.
- [18] Takeda Y., Urano T., Ohtani T., Tamiya K., Hongo S. // Surf. Sci. 1998. V. 402-404. P. 692–696.
- [19] Yao X., Hu X., Sarid D., Yu Z., Wang J., Marshall D.S., Droopad R., Abrokwah J.K., Hallmark J.A., Ooms W.J. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. N 7. P. 5115–5119.
- [20] O'Donnell K.M., Martin T.L., Allan N.L. // Chem. Mater. 2015. V. 27. N 4. P. 1306–1315.
- [21] O'Donnell K.M., Edmonds M.T., Tadich A., Thomsen L., Stacey A., Schenk A., Pakes C.I., Ley L. arXiv: 1505.06410.
- [22] Shaltaf R., Mete E., Ellialtıođlu Ş. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. N 20. P. 205415.
- [23] Luo X., Fang C., Li X., Lai W., Liang T. // J. Nucl. Mater. 2013. V. 441. N 1-3. P. 113–118.