

УДК 621.315.592

Электронная структура кубического карбида кремния с 3d-примесями в Si- и C-позициях замещения

© Н.И. Медведева[†], Э.И. Юрьева, А.Л. Ивановский

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

(Получена 20 января 2003 г. Принята к печати 25 января 2003 г.)

Полнопотенциальным методом линейных muffin-tin-орбиталей исследованы особенности электронной структуры и когезионные свойства кубического карбида кремния, легированного примесями переходных 3d-металлов ($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), замещающих узлы C- или Si-подрешетки матрицы. Установлено, что все 3d-примеси локализуются преимущественно в позициях кремния. При замещении $\text{Ti} \rightarrow \text{Si}$ примесные уровни попадают в область зоны проводимости SiC, введение остальных 3d-примесей приводит к созданию дополнительных уровней донорного или акцепторного типа в запрещенной зоне карбида кремния. Изучено влияние примеси на параметр решетки 3C-SiC (замещения $M \rightarrow \text{Si}$) и величины локальных магнитных моментов примесей (замещения $M \rightarrow \text{Si}, \text{C}$).

Карбид кремния (SiC) является перспективным материалом экстремальной электроники. Направленное легирование атомами 3d-металлов (M) позволяет в значительной мере варьировать его электрические, магнитные и прочностные свойства [1–6]. Например, введение атомов ванадия компенсирует неконтролируемое присутствие атомов кислорода и азота, обуславливая улучшение диэлектрических характеристик материала [1]. Введение атомов титана и никеля приводит к усилению его прочностных характеристик [2,3], тогда как атомы железа и кобальта являются катализаторами процесса получения тонких проволок из кристаллов кубического карбида кремния [4]. Примеси хрома и марганца могут рассматриваться как перспективные при создании магнитных материалов на основе легированного карбида кремния [5,6].

Механизм влияния элементов 3d-ряда на свойства системы SiC:M может быть исследован в результате изучения влияния примесных состояний на электронный спектр матрицы и последующего определения их типа (донорные или акцепторные) в зависимости от возможных позиций в решетке, занимаемых примесью. Тесно связаны с этим и проблемы прогноза изменения решеточных и когезионных свойств матрицы: эффекты структурных релаксаций, изменение устойчивости системы при легировании и т.д.

Решению данных вопросов для ряда примесных систем на основе кубического карбида кремния (3C-SiC) с участием атомов металлов 3d-ряда в последнее время уделялось большое внимание [7–13]. Так, энергетические состояния изолированных 3d-примесей в позициях подрешетки кремния в 3C-SiC:M ($M = \text{Ti}, \text{V}, \dots, \text{Ni}, \text{Cu}$) рассмотрены в рамках метода линейных muffin-tin-орбиталей (ЛМТО) и функций Грина [7,8]. Сделан вывод [7] о минимальной дестабилизации системы атомами начала и конца

3d-ряда. Спин-поляризационные расчеты [9] полнопотенциальным методом присоединенных плоских волн (ПП-ППВ) показали, что для состояний изолированного атома Ti в 3C-SiC релаксационные явления играют важную роль в формировании параметров сверхтонких взаимодействий, при этом дефект замещения ($\text{Ti} \rightarrow \text{Si}$) более стабилен, чем дефект внедрения. Методом ЛМТО и сильной связи (СС) проведены расчеты [10,11] систем SiC:M, где $M = \text{Ti}, \text{V}$, [10] и $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ [11]. Согласно [11], более вероятно замещение атомами Cr, Fe, Co позиций углерода, а атомами Mn — позиций кремния. Эффекты релаксации атомов углерода при легировании SiC Ti, V и Ni рассмотрены в [12]. Установлено, что замещение $M \rightarrow \text{Si}$ сопровождается радиальным смещением атомов углерода в направлении от примесного центра, а энергия замещения имеет положительный знак, минимальна для титана и возрастает с ростом атомного номера примеси. Рассматривалась также [13] возможность образования в SiC двойных дефектов (M и решеточная вакансия) на основе неэмпирических расчетов в рамках кластерной модели.

Цель настоящей работы заключается в анализе полученных закономерностей изменения структурных, электронных и энергетических свойств кубического карбида кремния при его легировании 3d-металлами в зависимости от типа примеси и позиции замещения. В качестве примесей рассмотрены металлы $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; их возможными позициями являлись узлы как Si-, так и C-подрешетки матрицы.

Системы SiC:M (формальной стехиометрии $\text{Si}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{C}$ и $\text{SiC}_{0.875}\text{M}_{0.125}$ при типах замещений $M \rightarrow \text{Si}$ и $M \rightarrow \text{C}$ соответственно) моделировали 16-атомными суперячейками $\text{MSi}_7\text{C}_8\text{E}_8$ и $\text{MSi}_8\text{C}_7\text{E}_8$, в их состав для достижения условия плотной упаковки введены по 8 „пустых“ сфер (E). Выбор такой ячейки является оптимальным, поскольку позволяет рассмотреть эффекты структурной релаксации ближайших атомов без существенного увеличения

[†] E-mail: medvedeva@ihim.uran.ru

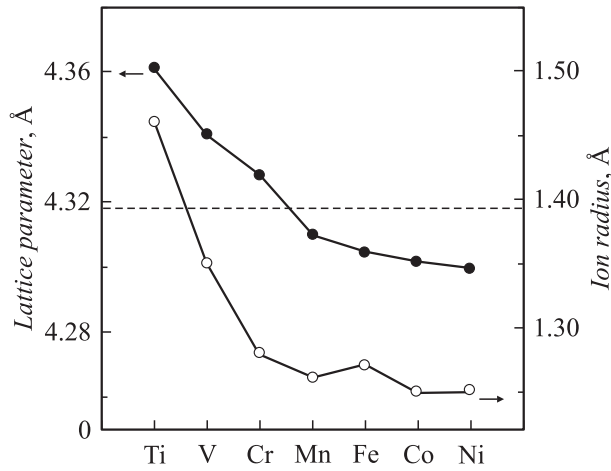


Рис. 1. Зависимость рассчитанных значений параметра решетки системы $3C\text{-SiC:M}$ и ионных радиусов [16] от типа атома примеси. Штриховая линия — теоретическое значение параметра решетки $3C\text{-SiC}$.

времени расчета. Использование модели суперячейки предполагает упорядочение примесей в расчете, тогда как в легированном материале эффекты их разупорядочения могут повлиять на свойства матрицы. Однако для малых концентраций примесных атомов

взаимодействие примесь–примесь является слабым, и влияние разупорядочения примесей на электронный спектр незначительно. Расчеты выполнены самосогласованным спин-неограниченным скалярно-релятивистским полнопотенциальным методом (ПЛМТО) [14], использована форма обменно-корреляционного потенциала, предложенная в работе [15].

Результатами расчетов явились полные и частичные плотности электронных состояний (ПС), магнитные моменты атомов (ММ), полные энергии (E_t) и энергии когезии (E_c). Эффекты структурной релаксации оценивали по значениям равновесных параметров решетки (a), получаемых из условия минимума E_t для оптимизированной системы SiC:M , в которой координаты ближайших к примеси атомов варьировались с сохранением общей симметрии кристалла (результаты по локальной релаксации приведены в нашей работе [12]). Выводы о предпочтительности типа позиции замещения ($M \rightarrow \text{Si}$ или $M \rightarrow \text{C}$) делали на основе сопоставления соответствующих величин E_c (E_c^{Si} , E_c^{C}), определяемых как разность E_t SiC:M и суммы энергий соответствующих свободных атомов.

Полученные результаты приводятся на рис. 1, 2 и в таблице. Параметры электронного спектра — полные ПС на уровне Ферми $N(E_F)$, величины запрещенной

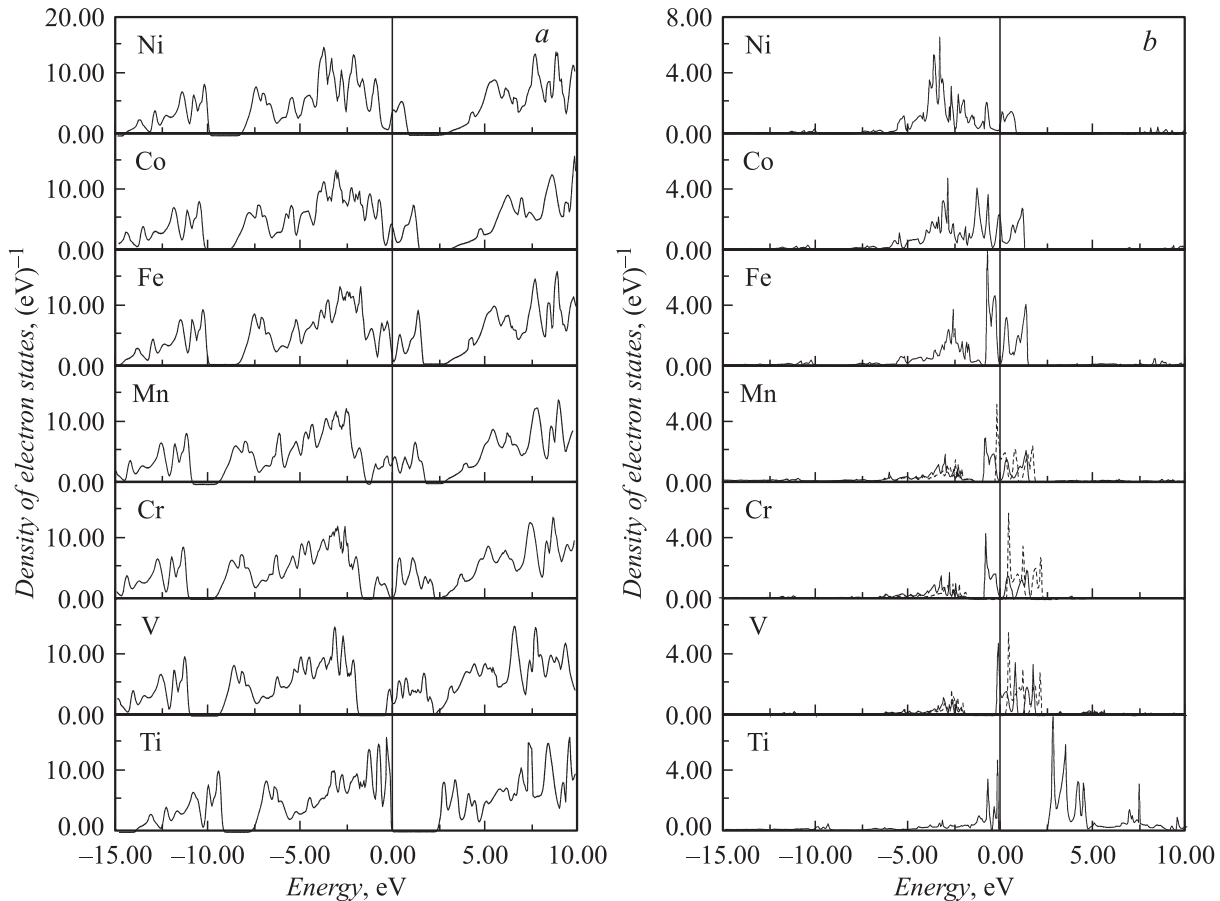


Рис. 2. Полная (а) и частичные (б) плотности $3d$ -состояний в $3C\text{-SiC:M}$.

Энергия когезии E_c , плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$, (ширина запрещенной зоны E_g), магнитный момент 3d-примеси ММ

| 3C-SiC:M | E_c , эВ/атом | $N(E_F)$, эВ ⁻¹ | ММ |
|----------|-----------------|-----------------------------|-----|
| 3C-SiC | 7.39 | ($E_g = 2.4$ эВ) | 0 |
| Ti → Si | 7.30 | ($E_g = 2.4$ эВ) | 0 |
| Ti → C | 5.88 | 9.07 | 0 |
| V → Si | 7.19 | 4.17 | 0.9 |
| V → C | 6.07 | 4.84 | 0 |
| Cr → Si | 6.90 | 0.11 | 2.0 |
| Cr → C | 6.61 | 10.78 | 1.3 |
| Mn → Si | 6.95 | 4.05 | 1.1 |
| Mn → C | 6.66 | 7.87 | 1.0 |
| Fe → Si | 7.02 | 0.41 | 0 |
| Fe → C | 6.75 | ($E_g = 0.08$ эВ) | 0 |
| Co → Si | 7.03 | 8.16 | 0 |
| Co → C | 6.63 | 3.23 | 0 |
| Ni → Si | 7.04 | 4.40 | 0 |
| Ni → C | 6.51 | 3.24 | 0 |

Примечание. Значения ММ даны в единицах магнетона Бора μ_B .

щели E_g , а также E_c и магнитные моменты 3d-атомов в SiC:M (таблица) оказываются существенно различными в зависимости от типа замещения.

Поскольку $E_c(M \rightarrow Si) > E_c(M \rightarrow C)$ для всех примесных атомов (см. таблицу), то рассмотренные примеси должны замещать преимущественно атомы кремния. Это основное отличие от выводов работы [11], где для Cr, Fe и Co в качестве наиболее вероятных указаны позиции углерода. Максимальные значения E_c^{Si} при замещении кремния соответствуют примесям Ti и V, для которых при замещении углерода энергия (E_c^C) минимальна. Для этих примесей энергия предпочтения ΔE , определяемая как разность E_c^{Si} и E_c^C , максимальна. Напротив, величина ΔE минимальна для Cr, Mn и Fe. Следовательно, при определенных условиях можно ожидать локализации примесей Cr, Mn и Fe как в Si-, так и в C-узлах, что маловероятно для атомов Ti и V.

Анализ рассчитанных эффектов решеточных релаксаций (зависимость параметра решетки a систем SiC:M от типа примеси в Si-позиции, рис. 1) показывает, что замещение кремния на титан, ванадий и хром должно приводить к росту параметра решетки по сравнению с нелегированным 3C-SiC, а замещение на Fe, Co, Ni — к незначительному уменьшению параметра, что коррелирует с ионными радиусами М. Общая тенденция проявляется в уменьшении a с ростом атомного номера (N) примеси: в начале ряда (атомы Ti, V, Cr) наклон кривой a/N более значителен, чем в конце ряда (атомы Mn, Fe, Co, Ni).

Рассмотрим изменения в электронной структуре, обусловленные эффектами замещения. Значения электронной плотности на уровне Ферми для примесных атомов Ti, Cr, Co в значительной мере определяются позицией замещения, тогда как для атомов V, Mn, Fe, Ni эта зависимость не столь существенна.

На рис. 2 приведены полные (а) и парциальные (b) плотности M3d-состояний в SiC:M с примесями М в подрешетке кремния. Как известно (см., например, [12]), спектр „чистого“ 3C-SiC включает две заполненные полосы C2s-, Si3s- и Si3s-, Si3p-, C2p-состояний шириной ~ 5 и ~ 8 эВ соответственно, которые разделены энергетической щелью ~ 2 эВ. Запрещенная щель между валентной зоной и зоной проводимости (образована Si3s-, Si3p-, Si3d- и антисвязывающими C2p-состояниями) составляет ~ 2.4 эВ, что согласуется с предшествующими расчетами [17–19]. Из рис. 2 видно, что только примесь титана не изменяет основные особенности спектра SiC: уровни Ti3d примешиваются к краям валентной и зоны проводимости, новых примесных зон в области запрещенной щели матрицы не возникает, а ее величина остается практически неизменной.

Иная ситуация возникает при легировании SiC ванадием. Для данной системы полоса примесных V3d-уровней ванадия отщепляется от дна зоны проводимости на 0.1 эВ и оказывается наполовину заполненной. В результате в SiC:V практически в середине запрещенной зоны реализуется заполненное донорное состояние, тогда как основная часть вакантных V3d-состояний расположена вблизи дна зоны проводимости. Частичное заполнение состояний (типа e со спином вверх) приводит к возникновению на атомах ванадия локальных магнитных моментов $\sim 1\mu_B$. Величина запрещенной щели между валентной зоной и зоной проводимости уменьшается до ~ 1.42 эВ.

Примеси хрома и марганца также являются магнитными. В системе SiC:Cr состояния e -типа со спином вверх заполнены полностью, а состояния со спином вниз расположены на ~ 1.2 эВ выше и являются вакантными, ММ на атомах хрома составляет $\sim 2\mu_B$. Уровень Ферми расположен в псевдощели между подполосами типа e и t_2 со спином вверх, и значение $N(E_F)$ близко к нулю. Для SiC:Mn полностью заполнены e -состояния со спином вверх и наполовину e -состояния со спином вниз, t_2 -состояния остаются пустыми. Магнитный момент марганца равен $1\mu_B$, и величина $N(E_F)$ близка к таковой для SiC:V. С ростом атомного номера примеси (по периоду) энергия связи примесных уровней возрастает, и для Cr и Mn эти состояния расположены вблизи середины запрещенной щели матрицы.

Примесные Fe3d-уровни находятся вблизи потолка валентной зоны. Примесь железа является немагнитной: все e -уровни заполнены, а t_2 -уровни пустые. Уровень Ферми находится в псевдощели между e и t_2 -уровнями, $N(E_F)$ мала. Примеси кобальта и никеля также являются немагнитными. Их 3d-уровни сдвинуты в глубь валентной зоны: например, наиболее интенсивный Ni3d-пик расположен почти на 4 эВ ниже уровня Ферми. Для данных систем реализуется ряд акцепторных уровней вблизи потолка валентной зоны. Запрещенная щель увеличивается от 1.1 эВ для SiC:Fe до 1.7 эВ для SiC:Ni.

В целом проведенные расчеты позволяют сделать следующие выводы.

1) При введении в состав SiC металлов 3d-ряда в равновесных условиях примесные атомы будут локализованы преимущественно в позициях Si-подрешетки матрицы. Частичное заполнение узлов C-подрешетки можно ожидать для примесей Cr, Mn и Fe. Замещения по этому типу наименее вероятны для Ti и V.

2) Изменение параметра решетки SiC:M коррелирует с величиной ионного радиуса примеси M.

3) Магнитное состояние ванадия обнаружено лишь при его локализации в узле кремния. Атомы Cr и Mn являются магнитными как в Si-, так и в C-позициях. При замещении Cr → Si ММ хрома в 2 раза больше, чем при замещении Cr → C, тогда как ММ марганца в обеих подрешетках близки. Атомы Ti, Fe, Co ни в одной из рассмотренных позиций не обнаруживают локализованных ММ.

4) В зависимости от типа занимаемой позиции (Si или C) величина $N(E_F)$ в 3C-SiC:M может изменяться почти на порядок (M = Cr) или оставаться постоянной (M = V, Ni). Для примеси Ti величина полупроводниковой щели сохраняется при замещении кремния. В остальных случаях в запрещенной зоне появляются донорные (начало M3d-ряда) или акцепторные (конец M3d-ряда) состояния.

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

Список литературы

- [1] S.A. Reshanov. *Diamond. Relat. Mater.*, **9**, 480 (2000).
- [2] R. Alexandrescu, E. Borsella, S. Botti, M. Cesile, S. Martelli, R. Giorgi, S. Turtu, G. Zappa. *J. Mater. Sci.*, **32**, 5629 (1997).
- [3] Y.T. Pei, J.H. Ouyang, T.C. Lei, Y. Zhou. *Mater. Sci. Eng. A: Struct. Mater. Prop. Microstruct. Processing*, **194**, 219 (1995).
- [4] Y.Q. Zhu, W.B. Hu, W.K. Hsu, M. Terrones, N. Grobert, J.P. Hare, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, H. Terrones. *J. Mater. Chem.*, **9**, 3173 (1999).
- [5] N.T. Son, A. Ellison, B. Magnusson, M.F. MacMillan, W.M. Chen, B. Monemar, E. Janzen. *J. Appl. Phys.*, **86**, 4348 (1999).
- [6] N. Theodoropoulou, A.F. Hebart, S.N.G. Chu, M.E. Oveberg, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, R.G. Wilson, J.M. Zavaga. *Electrochem. Sol. St. Lett.*, **4**, G119 (2001).
- [7] Р.Ф. Сабирянов, А.Л. Ивановский, Г.П. Швейкин. *Журн. неорг. химии*, **38**, 1572 (1993).
- [8] H. Overhof. *Mater. Sci. Forum*, **258**, 677 (1997).
- [9] K.O. Barbosa, W.V.M. Machado, L.V.C. Assali. *Physica B*, **308–310**, 726 (2001).
- [10] Н.И. Медведева, Ж.И. Гертнер, В.В. Красковская, В.М. Жуковский, А.Л. Ивановский, Г.П. Швейкин. *Неорг. матер.*, **31**, 55 (1995).
- [11] V.A. Gubanov, C. Boekema, C.Y. Fong. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 216 (2001).
- [12] Н.И. Медведева, Э.И. Юрьева, А.Л. Ивановский. *ФТП*, **36**, 805 (2002).
- [13] Э.И. Юрьева, А.Л. Ивановский. *ЖСХ*, **43**, 220 (2002).

- [14] M. Methfessel, M. Scheffler. *Physica B*, **172**, 175 (1991).
- [15] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. *Canadian J. Phys.*, **58**, 1200 (1980).
- [16] W.B. Pearson *Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys* (Wiley, 1972).
- [17] A.R. Lubinsky, D.E. Ellis, G.S. Painter. *Phys. Rev. B*, **11**, 1537 (1975).
- [18] K.J. Chang, M.L. Cohen. *Phys. Rev. B*, **35**, 8196 (1987).
- [19] M. Causa, R. Dovesi, C. Roetti. *Phys. Rev. B*, **43**, 937 (1991).

Редактор Л.В. Шаронова

Electronic structure of cubic silicon carbide with 3d-impurities in Si- and C-substitutional sites

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 Full potential linear „muffin-tin“ orbitals method calculations of electronic structure and cohesive energies have been performed for cubic silicon carbide doped with 3d-metal impurities (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in Si- and C-substitutional sites. It is shown that all 3d-impurities substitute for the Si-sites. For Ti → Si doping the impurity levels are within the conductivity band and introduction of M = V, . . . , Ni atoms leads to the appearance of either donor or acceptor levels in the band gap of SiC. The influence of impurity on the crystal structure parameters of 3C-SiC (M → Si substitutions) and impurities atom local magnetic moments (M → Si, C substitutions) is investigated.