

К расчету величины спонтанной поляризации политипа 2H-SiC

© С.Ю. Давыдов

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

E-mail: Sergei.Davydov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 19 декабря 2005 г.)

В рамках метода связывающих орбиталей Харрисона для гексагонального 2H-политипа SiC предложено выражение для дипольного момента тетраэдрической связи, позволившее получить значение поляризации, вполне удовлетворительно согласующееся с результатами предшествующих расчетов методом псевдопотенциала.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 03-02-16054 и 04-02-16632.

PACS: 61.50.Ah, 81.05.Hd, 77.84.Bw

1. Если в тетраэдрических кристаллах с кубической симметрией все четыре sp^3 -связи эквивалентны, то в случае некубической структуры такая эквивалентность нарушается. В гексагональных и ромбоэдрических кристаллах, например, появляется выделенное направление z , совпадающее с направлением [111] для кубической симметрии, вдоль которого постоянная решетки равна $c > a$, где a — значение постоянной решетки в плоскости (111) [1,2]. Вследствие появления такого выделенного направления происходят перераспределение электронной плотности и релаксация ионов, в результате чего возникает спонтанная поляризация (СП), направленная вдоль оси c . Нахождение значения СП — задача сложная как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения [3]. Для экспериментального определения СП необходимо измерить разность потенциалов (вдоль оси поляризации c) между двумя концевыми гранями образца, которая критическим образом зависит от состояния поверхности этих граней (адсорбция, миграция собственных носителей к (или от) поверхности, реконструкция грани, ее дефектность и т.д.).

По определению, макроскопическая поляризация P единицы объема кристалла может быть вычислена в виде

$$P = \Omega^{-1} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}n(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где $n(\mathbf{r})$ — концентрация электронов, Ω — объем образца. К сожалению, введенная таким образом поляризация существенным образом зависит от выбора поверхности, ограничивающей объем Ω [3]. С теоретической точки зрения сложность задачи заключается в том, что для ее решения нельзя непосредственно использовать граничные условия Борна–Кармана. Это затруднение можно, однако, преодолеть, построив „элементарную ячейку“ вдоль оси c путем состыковки по грани (111) кубического и некубического слоев и вводя циклические условия для этой новой сверхъячейки [4]. При таком подходе учитывается, естественно, что СП кубического слоя равна нулю. Именно этим способом

в работе [1] в приближении псевдопотенциала, полученного из первых принципов, была рассчитана СП чисто гексагонального политипа 2H-SiC. Расчет показал, что электронная составляющая СП, т.е. поляризация, возникающая вследствие перераспределения электронной плотности, $P_e = 3.33 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$. Если учесть также ионную составляющую поляризации P_i , связанную с релаксацией длин sp^3 -связей и углов между ними, то полное значение СП есть $P_{sp} = 4.32 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$. Таким образом, вклад решеточной релаксации в СП составляет величину менее 25%.

Существует и другой подход к проблеме. В [1,2] было установлено, что электрические диполи, возникающие вследствие перераспределения электронной плотности между продольными (L) и поперечными (T) связями, локализованы на дефектах упаковки, представляющих собой антифазные границы. Если такие границы достаточно далеко отстоят друг от друга (как это имеет место в политипах с большими периодами c), т.е. являются изолированными границами, возможен прямой расчет СП политипа. В рамках такого подхода в [2] была рассчитана величина электронной составляющей СП политипов 6H- и 8H-SiC. Расчет показал, что $P_e = 9.49 \cdot 10^{-3}$ и $6.91 \cdot 10^{-3} \text{ C/m}^2$ для 6H- и 8H-SiC соответственно. Отсюда непосредственно следует, что по крайней мере P_e линейно зависит от степени гексагональности политипа D [2].

2. В настоящей работе СП для 2H-SiC рассчитана с помощью методов квантовой химии. При этом в общем случае в кристалле выделяется кластер, для которого вычисляется результирующий дипольный момент p_{dip} . Деля его значение на объем, занимаемый кластером, находим величину P_{sp} . В качестве такого кластера возьмем тетраэдр, в вершинах которого находятся ближайшие соседи (БС) центрального атома. Изменения длин продольных (вдоль оси c) L - и поперечных T -связей, т.е. расстояний между БС, при переходе от 3C- к 2H-SiC приведены в [4]: длина L -связи увеличивается на 0.60%, а длины T -связей уменьшаются на 0.51%. При этом изменением углов между связями можно пренебречь [5].

Постоянная решетки кубического политипа карбида кремния $a_0 = 4.36 \text{ \AA}$ [6], а длина связи $d_0 = a_0\sqrt{3}/4$, т.е. 1.89 \AA (здесь и далее нижний индекс нуль относится к кубическому политипу 3C-SiC). Тогда для 2H-политипа длина L-связи $d_L = 1.90 \text{ \AA}$, а для T-связей $d_T = 1.88 \text{ \AA}$. Теперь необходимо вычислить длины соответствующих дипольных моментов и их заряды. Воспользуемся для этих целей методом связывающих орбиталей Харрисона [7,8]. Тогда матричные элементы V_2 (ковалентная энергия), описывающие σ -связь между sp^3 -орбиталями BC, равны $V_{20} = 6.87 \text{ eV}$, $V_{2L} = 6.83 \text{ eV}$ и $V_{2T} = 6.94 \text{ eV}$. Полярная энергия $V_3 = (\varepsilon_h(\text{Si}) - \varepsilon_h(\text{C})) = 1.93 \text{ eV}$, где $\varepsilon_h(\text{C})$ и $\varepsilon_h(\text{Si})$ — энергии гибридных sp^3 -орбиталей, центрированных соответственно на атомах углерода и кремния (при вычислении значений $\varepsilon_h(\text{C})$ и $\varepsilon_h(\text{Si})$ величины атомных термов ε_s и ε_p для s - и p -орбиталей брались из работы [9]). Тогда полярность связи имеет вид

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

а ее ковалентность

$$\alpha_c = V_2/(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}. \quad (3)$$

Можно также показать [10], что ионность по шкале Филлипса [11] f_i связана с ковалентностью α_c по Харрисону соотношением

$$f_i = 1 - \alpha_c^3. \quad (4)$$

Тогда для 3C-SiC получим $\alpha_{p0} = 0.271$, $\alpha_{c0} = 0.963$, $f_{i0} = 0.108$. В случае 2H-SiC для L-связи получим $\alpha_{pL} = 0.272$, $\alpha_{cL} = 0.962$, $f_{iL} = 0.109$, а для T-связей $\alpha_{pT} = 0.268$, $\alpha_{cT} = 0.963$, $f_{iT} = 0.106$. Определим длину диполя l_D в виде произведения ионности связи f_i на ее длину d , т.е. положим

$$l_D = f_i d. \quad (5)$$

В соответствии с определением (5) для чисто ковалентной связи ($f_i = 0$) длина диполя $l_D = 0$, что вполне разумно, так как в данном случае максимум электронного распределения расположен точно посередине связи. В гипотетическом случае чисто ионного кристалла ($f_i = 1$) длина диполя равна длине связи, что также вполне естественно. Таким образом, дипольный момент связи p_b равен

$$p_b = Ze l_D = Z e f_i d, \quad (6)$$

где Z — положительный заряд иона кремния, e — величина заряда электрона. Как показано в [7], для атомов IV группы, образующих тетраэдрический кристалл с кубической симметрией, $Z(3C) = 4\alpha_p$. Для гексагонального политипа 2H-SiC логично представить заряд в виде

$$Z(2H) = \alpha_{pL} + 3\alpha_{pT}. \quad (7)$$

Отсюда находим $Z(3C) = 1.084$, $Z(2H) = 1.076$. Тогда дипольные моменты равны $p_{b0} = 0.221 e \cdot \text{\AA}$,

$p_{bL} = 0.223 e \cdot \text{\AA}$, $p_{bT} = 0.214 e \cdot \text{\AA}$. Результирующий дипольный момент тетраэдра p_{dip} с учетом неизменности угла θ между связями равен

$$p_{\text{dip}} = p_{bL} - 3p_{bT} \cos(\pi - \theta) = p_{bL} - p_{bT}. \quad (8)$$

Здесь в последнем равенстве учтено, что $\cos(\pi - \theta) = -\cos\theta = \frac{1}{3}$. Отметим, что из выражения (8) ясно видно, что для кубического тетраэдрического кристалла $p_{\text{dip}} = 0$. Для политипа 2H-SiC расчет дает $p_{\text{dip}} = 0.84 \cdot 10^{-2} e \cdot \text{\AA}$. Величину P_{sp} получим, поделив p_{dip} на объем тетраэдра Ω_t . Объем правильного тетраэдра с длиной ребра b равен $\Omega_t = b^3\sqrt{2}/12$ [12]. С учетом того обстоятельства, что объемы 3C- и 2H-тетраэдров практически одинаковы, получим при $b = 3.08 \text{ \AA}$ для 2H-политипа $P_{sp} = 3.90 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$, что вполне удовлетворительно согласуется с вычисленным в [1] значением $P_{sp} = 4.32 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$. Мы сравниваем наш результат именно с полным значением СП, так как в расчете учитывались и перераспределение электронной плотности, и ионная релаксация.

3. В предыдущем разделе мы вычисляли длину диполя p_b по формуле (6). По Харрисону [7], длина диполя \bar{l}_D есть

$$\bar{l}_D = \gamma \alpha_p d / 2, \quad (9)$$

где γ — безразмерный масштабный множитель (см. обсуждение в [7]). При этом, как показано в работе [13], дипольный момент на связи p_b имеет вид

$$\bar{p}_b = e \gamma \alpha_p d \xi,$$

$$\xi = \left(1 - \frac{9}{16} \alpha_m^2 \alpha_c^4 \right), \quad (10)$$

где $\alpha_m = \sqrt{2}[(V_1^{\text{C}})^2 + (V_1^{\text{Si}})^2]^{1/2}/V_2$ — степень металличности, $V_1 = (\varepsilon_p - \varepsilon_s)/4$. Расчет по формуле (8) при $d_L = 1.90 \text{ \AA}$ и $d_T = 1.88 \text{ \AA}$ дает значение $p_{\text{dip}} = \gamma \cdot 0.24 \cdot 10^{-2} e \cdot \text{\AA}$. Без учета металличности $p_{\text{dip}} = \gamma \cdot 0.34 \cdot 10^{-2} e \cdot \text{\AA}$. Следовательно, значения спонтанного дипольного момента тетраэдра по Харрисону p_{dip} в $(3.50/\gamma)$ раза с учетом и в $(2.47/\gamma)$ раза без учета металличности меньше значения p_{dip} , полученного нами в разделе 2. То же, естественно, можно сказать и о соотношении значений спонтанных поляризаций P_{sp} и \bar{P}_{sp} : $\bar{P}_{sp} = \gamma \cdot 1.11 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$ с учетом и $\bar{P}_{sp} = \gamma \cdot 1.58 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$ без учета металличности. В работах Харрисона множитель γ рассматривался как подгоночный параметр, причем во всех проанализированных случаях оказалось, что $1.13 < \gamma < 1.72$ (см. таблицу 4.1 в [7]). В нашем случае, если считать наиболее близким к истине полученное в [1] значение $P_{sp} = 4.32 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$, то $\gamma = 3.89$ с учетом и 2.73 без учета металличности. Такие значения γ представляются сильно завышенными.

Можно показать, что различия между подходами, примененными в разделах 2 и 3, сводятся к определениям (6) и (10) дипольных моментов на связи p_b и \bar{p}_b .

Полагая $p_b = \bar{p}_b$, получим

$$\gamma = 4f_i/\xi, \quad (11)$$

т.е. с учетом металличности $\gamma = 0.61$, а без учета $\gamma = 0.43$. Оба эти значения представляются сильно заниженными. Отсюда можно сделать вывод, что предложенная нами в разделе 2 схема расчета спонтанной поляризации представляется более адекватной, чем классический подход Харрисона [7]. Отметим, однако, что если приписывать моменты p_{dip} и \bar{p}_{dip} не тетраэдру, а соответствующему кубу с объемом $V_c = b^3/4\sqrt{2}$, то значения P_{sp} уменьшатся в 1.5 раза.

4. Отметим, что в нашем подходе перехода заряда между L - и T -связями не происходит, так как связи насыщены. Можно, однако, показать (без учета металличности), что энергии связывающих состояний ε_{bL} и ε_{bT} имеют вид

$$\varepsilon_{bL,T} = \bar{\varepsilon} - \sqrt{V_{2L,T}^2 + V_3^2}, \quad (12)$$

где $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_h(\text{Si}) + \varepsilon_h(\text{C}))/2$. Поскольку $V_{2T} > V_{2L}$, уровень ε_{bT} расположен ниже уровня ε_{bL} и щель между ними $\Delta = \varepsilon_{bL} - \varepsilon_{bT}$ равна 0.106 eV. Таким образом, если бы в нашей модели переход заряда между орбиталями был возможен, то он осуществлялся бы путем передачи электронов с L -связи на T -связь, как и было установлено в работах [1,2].

Теперь обратимся к ионностям связей. В работе [14] в рамках концепции Гарсиа-Коэна [15] было показано, что ионность L -связи выше, чем ионность T -связи, что соответствует полученному нами результату. С другой стороны, в [14] утверждается, что ионность 2H-SiC является наивысшей среди рассмотренных 4H-, 6H- и 3C-политипов, хотя способ усреднения ионности по связям не приводится. В нашем случае, если представить ионность 2H-SiC в виде $f_i = (f_{iL} + 3f_{iT})/4$, получим $f_i = 0.107$, что ниже ионности кубического кристалла на 0.9%. Отметим, что полученные в [14] разности ионностей для различных политипов оказались меньше 0.1%.

Таким образом, в настоящей работе показано, что спонтанную поляризацию 2H-SiC можно рассчитать в рамках метода связывающих орбиталей Харрисона, если учесть релаксацию sp^3 -связей и принять для дипольного момента на связи выражение (6). Аналогичный подход может в принципе быть распространен и на другие политипы карбида кремния.

Автор признателен В.П. Афанасьеву и А.В. Соломонову за стимулирующую дискуссию.

Список литературы

- [1] A. Qteich, V. Heine, R.J. Needs. Phys. Rev. B **45**, 12, 6534 (1992).
- [2] A. Qteich, V. Heine, R.J. Needs. Phys. Rev. B **45**, 12, 6376 (1992).

- [3] R. Resta. Rev. Mod. Phys. **66**, 3, 899 (1994).
- [4] M. Posternak, A. Baldereshi, A. Catellani, R. Resta. Phys. Rev. Lett. **64**, 15, 1777 (1990).
- [5] C. Cheng, V. Heine, R.J. Needs. J. Phys.: Cond. Matter **2**, 23, 5115 (1990).
- [6] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. Оптические свойства полупроводников. Справочник. Наук. думка, Киев (1987).
- [7] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М. (1983).
- [8] W.A. Harrison. Phys. Rev. B **27**, 6, 3592 (1983).
- [9] W.A. Harrison. Phys. Rev. B **31**, 4, 2121 (1985).
- [10] W.A. Harrison. Phys. Rev. B **8**, 10, 4487 (1973).
- [11] J.C. Phillips. Bonds and bands in semiconductors. Academic, N.Y. (1973).
- [12] Г. Корн, Т. Корн. Справочник по математике для научных работников и инженеров. Наука, М. (1984).
- [13] С.Ю. Давыдов, Е.И. Леонов. ФТТ **29**, 10, 2890 (1987).
- [14] G. Wellenhofer, K. Karch, P. Pavonet, U. Rössler, D. Strauch. Proc. 6th Int. Conf. on Silicon Carbide and Related Materials. Kyoto, Japan (1995). Inst. Phys. Conf. Ser. **142** (Ch. 2), 301 (1995).
- [15] A. Garcia, M. Cohen. Phys. Rev. B **47**, 8, 4215 (1993).