

# 3d-примеси замещения в кубическом карбиде кремния

© И.И. Парфенова<sup>†</sup>

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,  
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 11 марта 2003 г. Принята к печати 26 июня 2003 г.)

Полуэмпирическим методом сильной связи исследованы примеси переходных металлов в карбиде кремния, замещающие атомы кремния. Показано, что обменное расщепление изменяет порядок следования уровней и приводит к выполнению правила Гунда для основных примесей. Получена слабая зависимость эффективного заряда примеси от ее зарядового состояния. Расчетные энергии хорошо согласуются с экспериментальными данными.

## 1. Введение

Поведение примесей 3d-ряда переходных металлов (ТМ) в полупроводниках, в частности в кремнии и в соединениях A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> (Si [1-3], GaP [2,4], GaAs [3,5,6], InP [4]), интенсивно изучалось в 80-х годах, что отражено в подробных обзорах [7,8]. В карбиде кремния ТМ-примеси теоретически исследовались лишь в нескольких работах [9–12], авторы которых расходятся как в понимании позиции, занимаемой примесью, так и в представлении об энергетической структуре примесных состояний. Кроме того, эти работы не рассматривали зарядовые состояния примесей, что затрудняет интерпретацию экспериментальных данных. В настоящей работе 3d-примеси замещения в карбиде кремния исследовались в рамках полуэмпирической модели сильной связи.

## 2. Модель расчета

Рассматривался небольшой кластер, состоящий из примесного атома, 4 ближайших атомов углерода и 12 следующих соседей — атомов кремния. Процесс образования такого кластера представлялся как удаление центрального атома кремния с образованием вакансии и помещение в этот узел атома примеси. В этой простой схеме d-состояния с симметрией *e* не взаимодействуют с вакансией и имеют энергию  $E_d$ . Энергии остальных состояний примеси определялись путем диагонализации матрицы вида

$$\begin{bmatrix} E_s & 0 & V_{2s} & 0 \\ 0 & E_d & 0 & V_{2d} \\ V_{2s} & 0 & E_{va} & 0 \\ 0 & V_{2d} & 0 & E_{vt} \end{bmatrix}, \quad (1)$$

где  $E_s$  и  $E_d$  — энергии *s*- и *d*-орбиталей ТМ-атома,  $E_{va}$  и  $E_{vt}$  — энергии состояний вакансии с симметрией  $a_1$  и  $t_2$  соответственно, тогда как  $V_{2s}$  и  $V_{2d}$  представляют их взаимодействие. Предполагалось, что перераспределение электронного заряда лигандов и изменение электронной заселенности *d*-орбиталей примеси ведут

к линейному сдвигу энергий вакансии и *d*-орбиталей. Предполагалась линейная зависимость этого сдвига от электронной заселенности. С учетом многоэлектронных взаимодействий и в соответствии с подходом [13] энергии этих состояний записывались в виде

$$\begin{aligned} E_{d\uparrow} &= E_{d0} + U_d(n_d - n_{d0}) - J(n_{d\uparrow} - n_{d\downarrow})/2, \\ E_{d\downarrow} &= E_{d0} + U_d(n_d - n_{d0}) + J(n_{d\uparrow} - n_{d\downarrow})/2, \\ E_v &= E_{v0} + U_v(n_v - n_{v0}), \end{aligned} \quad (2)$$

где  $n_d$  и  $n_v$  — заселенности *d*-орбиталей и состояний вакансии,  $U_d$  и  $U_v$  — средняя кулоновская энергия для *d*-электронов и оборванных связей вакансии соответственно,  $J$  — средний обменный интеграл между двумя различными *d*-орбиталями [3], стрелки обозначают состояния с противоположными спинами.

Эффекты экранирования для незаряженного дефекта учитывались в предположении о нейтральности кластера. Для примеси в зарядовом состоянии *q* предполагалась сетевой заряд  $q/\epsilon$  в этом кластере, где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость.

Задача решалась самосогласованно методом сильной связи с параметрами Харрисона [14] для межатомных компонент матрицы (1). Атомные энергии соответствовали схеме Хермана–Скилмана, и предполагалась конфигурация электронов  $s^1 d^{n-1}$ . Величина  $U_v$  оценивалась по данным [15] для вакансии Si в карбиде кремния и была равна 0.2 эВ, что намного меньше величины  $U_d$ , составляющей 5–6 эВ [14].

Оценка релаксации решетки вокруг атома примеси показала, что смещения ближайших соседей для Ti (0.095 Å), V (0.055 Å) и Cr (0.080 Å) положительны, а для Mn (–0.008 Å), Fe (–0.06 Å) и Co (–0.002 Å) отрицательны. По величине они менее 0.01 нм, а соответствующие изменения энергий меньше точности расчета. Поэтому эффектом релаксации кристаллической решетки и эффектом Яна–Теллера пренебрегали.

## 3. Обсуждение

Результаты расчетов приведены на рисунке для нейтральной примеси и в таблице для других зарядовых состояний. Так же, как в Si и A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, уровни *e* и  $t_{2b}$

<sup>†</sup> E-mail: SiC.Me@eltech.ru, iparf@hotmail.ru

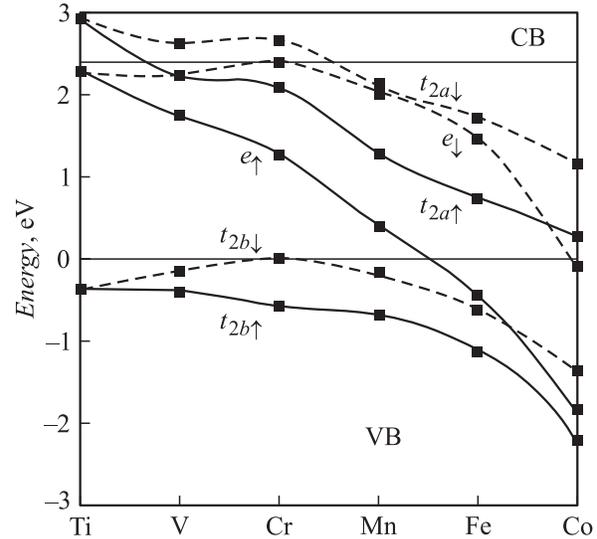
представляют собой возмущенные кристаллическим полем атомные орбитали (сильная локализация), тогда как уровни  $t_{2a}$  происходят из состояний вакансии (слабая локализация). В пределе малых атомных номеров уровни  $t_{2b}$  стабилизируются в валентной зоне, а уровень  $e$  проникает в запрещенную зону не после Fe, как в Si, а после Co, как в  $A^{III}B^V$ , однако он не заселен. Начиная с Cr уровни  $t_{2a}$  проникают в зону проводимости, что противоречит утверждениям [8] о пиннинге этих состояний в запрещенной зоне.

Обменное взаимодействие достигает максимума в центре 3d-серии. Уровень  $e_{\downarrow}$  пересекает уровень  $t_{2a\uparrow}$  дважды — вблизи V и между Fe и Co, приводя к выполнению правила Гунда для основных примесей. Необходимо отметить, что у ванадия практически имеет место вырождение уровней  $e_{\downarrow}$  и  $t_{2a\uparrow}$ . При изменении за-

Энергии примесных уровней и полный спин  $S$  для примесей переходных металлов в кубическом карбиде кремния

TM	S		Energy, eV			
			$e_{\uparrow}$	$e_{\downarrow}$	$t_{2a\uparrow}$	$t_{2a\downarrow}$
Ti <sup>2+</sup>	*	1	1.195	1.745	2.316	2.593
Ti <sup>+</sup>	*	1/2	1.798	2.027	2.645	2.761
Ti <sup>0</sup>	*	0	2.283	2.283	2.937	2.937
Ti <sup>-</sup>	*	1/2	3.163	3.685	3.597	3.860
Ti <sup>2-</sup>	*	1	4.421	5.466	4.718	5.246
V <sup>2+</sup>	*	1/2	0.501	0.818	1.710	1.870
V <sup>+</sup>	*	0	1.070	1.070	1.977	1.977
V <sup>0</sup>	*	1/2	1.742	2.251	2.374	2.631
V <sup>-</sup>	*	1	2.505	3.524	2.930	3.443
V <sup>2-</sup>	max	3/2	3.378	4.821	3.670	4.397
Cr <sup>2+</sup>	*	0	-0.080	-0.080	1.403	1.403
Cr <sup>+</sup>	*	1/2	0.619	1.190	1.709	1.996
Cr <sup>0</sup>	*	1	1.274	2.417	2.085	2.660
Cr <sup>-</sup>	max	3/2	1.784	3.305	2.426	3.192
Cr <sup>2-</sup>	max	2	2.533	4.561	3.014	4.036
Mn <sup>2+</sup>	*	1/2	-0.587	0.076	0.857	1.190
Mn <sup>+</sup>	*	1	0.053	1.380	1.110	1.776
Mn <sup>0</sup>	max	3/2	0.400	2.036	1.287	2.108
Mn <sup>-</sup>	max	2	0.813	2.873	1.520	2.554
Mn <sup>2-</sup>	max	5/2	1.382	4.061	1.901	3.246
Fe <sup>2+</sup>	*	1	-1.072	0.377	0.495	1.222
Fe <sup>+</sup>	max	3/2	-0.771	0.873	0.617	1.442
Fe <sup>+</sup>	min	1/2	-0.270	0.454	0.781	1.145
Fe <sup>0</sup>	max	2	-0.441	1.466	0.754	1.710
Fe <sup>0</sup>	min	0	0.422	0.422	1.122	1.122
Fe <sup>-</sup>	max	5/2	-0.063	2.227	0.921	2.069
Fe <sup>-</sup>	min	1/2	0.823	1.282	1.373	1.603
Fe <sup>2-</sup>	max	2	0.958	3.121	1.491	2.576
Co <sup>2+</sup>	min	1/2	-1.352	-0.599	0.208	0.586
Co <sup>+</sup>	min	0	-0.569	-0.569	0.479	0.479
Co <sup>0</sup>	min	1/2	-0.253	0.075	0.634	0.799
Co <sup>-</sup>	max	2	-0.375	1.205	0.613	1.405
Co <sup>2-</sup>	*	3/2	0.592	2.056	1.133	1.867

Примечание. \* — возможна только одна конфигурация, max (min) — реализуется конфигурация с максимальным (минимальным) спином.



Спин-поляризованные энергетические уровни 3d-примесей в 3C-SiC. Начало отсчета — потолок валентной зоны. Линии проведены для удобства визуального восприятия: сплошные линии — состояния со спином вверх, штриховые — со спином вниз. Связывающие ( $\sim -5$  эВ) и антисвязывающие ( $\sim 11$  эВ) состояния, сформированные  $a_1$ -состояниями вакансии и  $4s$ -состояниями ТМ, на рисунке не показаны. СВ — зона проводимости, VB — валентная зона.

рядового состояния примеси от  $(2+)$  до  $(2-)$  уровень  $e_{\downarrow}$  последовательно пересекает уровни  $t_{2a\uparrow}$  и  $t_{2a\downarrow}$ , что ведет к предпочтительности низкоспиновых конфигураций для некоторых зарядовых состояний. В случае SiC такое становится возможным для Co и Fe.

При изменении формального заряда примеси на единицу эффективный заряд ТМ увеличивается только на 0.25–0.20. Например, при переходе от  $Cr^{2+}$  к  $Cr^{2-}$  электронная заселенность атома Cr изменяется незначительно — от 4.81 до 5.60, что согласуется с данными для GaP:Cr (0.2–0.3), GaAs:Cr (0.08–0.28). Это обеспечивается перераспределением электронной плотности с помощью резонансов в валентной зоне.

Энергии уровней (отсчет от потолка валентной зоны), определенные из экспериментальных данных, идентифицированы лишь для Ti ( $-/0$ , 3.09–3.13 эВ), ( $-/0$ , 2.27–2.31 эВ;  $0/+$ , 1.73–1.90 эВ), Cr ( $2-/-$ , 3.08–3.11 эВ;  $-/0$ , 2.47–2.49 эВ;  $+/2+$ , 0.53–0.63 эВ) [16–18]. Сравнение расчетных данных с этими величинами показывает достаточно хорошее согласие.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 01-03-33175.

## Список литературы

- [1] Л.К. Ермаков. ФТП, **12**, 1230 (1978).
- [2] V.A. Singh, A. Zunger. Phys. Rev. B, **31**, 3729 (1985).
- [3] C. Delerue, M. Lannoo, G. Allan. Phys. Rev. B, **39**, 1669 (1989).

- [4] Л.К. Ермаков, В.Ф. Мастеров, Б.Е. Саморуков. ФТП, **18**, 209 (1984).
- [5] М.П. Ильин, В.Ф. Мастеров. ФТП, **11**, 1470 (1977).
- [6] В.Ф. Мастеров. ФТП, **18**, 3 (1984).
- [7] В.Ф. Мастеров. ФТП, **12**, 625 (1978).
- [8] A. Zunger. Sol. St. Phys., **39**, 275 (1986).
- [9] P. Deak, A. Gali, J. Miro. Mater. Sci. Forum, **264-268**, 279 (1998).
- [10] K.O. Barbosa, W.V. Machado, L.V.C. Assali. Physica B, **308-310**, 726 (2001).
- [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] G. Picoli, A. Chomette, M. Lannoo. Phys. Rev. B, **30**, 7138 (1984).
- [14] W.A. Harrison. *Elementary Electronic Structure* (Singapore, World Scientific, 1999).
- [15] A. Zywietz, J. Furthmüller, F. Bechstedt. Phys. Rev. B, **59**, 15 166 (1999).
- [16] А.А. Лебедев. ФТП, **33**, 129 (1999).
- [17] K.F. Dombrowski, U. Kaufmann, M. Kunzer, K. Maier, J. Schneider, V.B. Shields, M.G. Spencer. Appl. Phys. Lett., **65**, 1811 (1994).
- [18] J. Grillenberger, N. Achtziger, G. Pasold. Mater. Sci. Forum, **389-393**, 573 (2002).

Редактор Л.В. Шаронова

## Substitutional 3d impurities in cubic silicon carbide

I.I. Parfenova

St. Petersburg State Electrotechnical University,  
197376 St. Petersburg, Russia

**Abstract** A semiempirical tightbinding description of substitutional transition-metal ions in silicon carbide is presented. Gap levels energies and their evolution with the change of impurity atomic number have been obtained. It is shown that the exchange splitting leads to reverse order of the levels and the main impurities obey Hund's rules. The effective charge on the impurity remains almost constant when the charge state of the defect is changed. Determined energy levels are being compared with experimental data.