

## О влиянии вакансий в подрешетках кремния и углерода на формирование барьера Шоттки на контакте металл–SiC

© С.Ю. Давыдов<sup>¶</sup>, О.В. Посредник\*

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

\* Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ),  
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 19 мая 2005 г. Принята к печати 5 июля 2005 г.)

В приближении поверхностной молекулы рассмотрено взаимодействие уровней кремниевых и углеродных вакансий с состояниями металла. Показано, что определяющая роль кремниевых вакансий в формировании барьера Шоттки на контакте Si–SiC объясняется высокой плотностью состояний на антисвязывающем уровне.

PACS: 73.30.+y, 71.20.Nr

Хорошо известно, что кристаллы карбида кремния образуют большое число политипов, отличающихся друг от друга соотношением кубических  $N_c$  и гексагональных  $N_h$  узлов, что может быть охарактеризовано степенью гексагональности  $D = N_h/(N_c + N_h)$  [1]. В настоящее время установлено [1–3], что отношение Si/C меняется от политипа к политипу, а именно уменьшается с увеличением  $D$  и составляет 1.046, 1.022 и 1.001 для политипов 3C, 6H и 4H соответственно. Логично предположить, что изменение концентрации углеродных  $[V_C]$  и кремниевых  $[V_{Si}]$  вакансий должно влиять на характеристики контактов SiC с металлами. Действительно, в работе [4] было обнаружено, что на контакте хрома с различными поли типами SiC высота барьера Шоттки  $\Phi_b^n$  растет с увеличением  $D$ . В работе [5] анализ экспериментальных данных [4] был проведен на основе модели поверхностного дефекта [6–8], в рамках которой рассматривается взаимодействие локального уровня дефекта, лежащего в запрещенной зоне полупроводника, с континуумом металлических состояний. Анализ показал, что величина  $\Phi_b^n$  пропорциональна концентрации  $[V_{Si}]$ . Так как  $[V_{Si}] \propto D$  [3], выводы работ [4] и [5], по сути, совпадают (см. подробнее Приложение I).

Возникает, однако, вопрос, почему именно кремниевые вакансии играют определяющую роль. Имеет место также и чисто теоретическая проблема. Модель поверхностного дефекта [5–8] основана на использовании гамильтониана Андерсона–Ньюнса [9] в приближении бесконечно широкой зоны проводимости металла и аналогична соответствующим моделям теории адсорбции. В такой аппроксимации уровень дефекта  $E_d$  не испытывает сдвига за счет гибридизации с состояниями металла. Известно, однако, что учет конечности ширины зоны весьма существенно сказывается на электронном спектре системы, вызывая не только сдвиг  $E_d$ , но и его расщепление на состояния связь–антисвязь [10] (см. Приложение II). Ясно, что такая трансформация уровня  $E_d$  весьма существенна для моделей [5–8], предполагающих, что лишь состояния, лежащие в запрещен-

ной зоне полупроводника, играют роль при формировании барьера Шоттки.

В предельном случае зону проводимости металла можно аппроксимировать одним локальным уровнем  $E_M$  и рассматривать взаимодействие этого уровня с дефектным состоянием  $E_d$ , что полностью аналогично так называемой поверхностной молекуле в теории адсорбции [11]. В настоящей работе мы используем именно это приближение. В применении к задаче о барьере Шоттки модель поверхностной молекулы впервые была использована в работе [12].

Рассмотрим простую задачу о взаимодействии уровня вакансии  $E_V$  с уровнем металла  $E_M$ . Если потенциал взаимодействия равен  $V$ , то результирующие уровни системы  $\omega_{1,2}$  даются выражением

$$\omega_{1,2} = \frac{1}{2} [(E_V + E_M) \pm R],$$

$$R \equiv \sqrt{\Delta + 4V^2}, \quad \Delta \equiv E_V - E_M. \quad (1)$$

Здесь  $\omega_{1,2}$  отвечает соответственно антисвязывающему и связывающему состояниям. Энергетические плотности состояний на уровне вакансии  $\rho_V$  и металлическом атоме  $\rho_M$  равны:

$$\rho_{V,M}(\omega) = \frac{1}{2} [A_{1V,M} \delta(\omega - \omega_1) + A_{2V,M} \delta(\omega - \omega_2)],$$

$$A_{1,2V} = 1 \pm \Delta/2R, \quad A_{1,2M} = 1 \mp \Delta/2R, \quad (2)$$

где  $\omega$  — энергия,  $\delta(\dots)$  —  $\delta$ -функция Дирака. Оценим положение уровня вакансии в кремниевой  $E_V(\text{Si})$  и углеродной  $E_V(\text{C})$  подрешетках по энергии  $|sp^3$  орбитали, центрированной соответственно на атоме кремния или углерода. При этом мы пренебрегаем расщеплением вакансионного уровня (частичным снятием вырождения), возникающим из-за взаимодействия вторых соседей [13]. Воспользовавшись методом связывающих орбиталей (МСО) Харрисона [14,15] и энергетическими термами, приведенными там же, получим  $E_V(\text{Si}) = -9.39$  эВ и  $E_V(\text{C}) = -13.15$  эВ (энергия отсчитывается от уровня

<sup>¶</sup> E-mail: Sergei.Davydov@mail.ioffe.ru

вакуума). Отметим, что, как и в работе [16], энергия  $4s^1$  состояния атома хрома  $E_M$  принималась равной взятой с отрицательным знаком энергии ионизации  $I = 6.766$  эВ („адсорбционное“ приближение) [17].

Для нахождения матричного элемента  $V$  вновь воспользуемся МСО, считая  $V$  равным ковалентной энергии  $V_2$  в обозначениях Харрисона [14,15]. Тогда получим (см. [12,16]):

$$V = (V_{ss\sigma} - \sqrt{3}V_{sp\sigma})/2, \quad (3)$$

где  $V_{ss\sigma}$  ( $V_{sp\sigma}$ ) — матричные элементы  $\sigma$ -взаимодействия  $|s\rangle$  орбитали металлического атома и  $s(p)$ -компоненты  $|sp^3\rangle$  орбитали атома кремния или углерода. Величина  $V_{ss\sigma}$ ,  $V_{sp\sigma} \propto d^{-2}$ , где  $d$  — расстояние между непосредственно контактирующими атомами кремния или углерода и атомом хрома. В качестве  $d$  выберем среднее арифметическое расстояние между ближайшими атомами Si и C (1.88 Å [14]) и атомами хрома (2.50 Å [18]) в массивных образцах. Тогда  $d = 2.19$  Å и  $V = 3$  эВ.

Подставляя найденные значения параметров в выражения (1) и (2), получим:

1) вакансия в подрешетке кремния

$$\begin{aligned} \omega_1 &= -4.80 \text{ эВ}, \quad A_{1V} = 0.30, \\ \omega_2 &= -13.23 \text{ эВ}, \quad A_{2V} = 0.70; \end{aligned} \quad (4)$$

2) вакансия в подрешетке углерода

$$\begin{aligned} \omega_1 &= -5.58 \text{ эВ}, \quad A_{1V} = 0.14, \\ \omega_2 &= -14.34 \text{ эВ}, \quad A_{2V} = 0.86. \end{aligned} \quad (5)$$

Так как сродство к электрону  $\chi$  кристаллов SiC по разным данным колеблется в пределах 3.5–4.4 эВ [5,19], уровни  $\omega_1$  кремниевой и углеродной вакансий попадают в запрещенную зону, тогда как уровни  $\omega_2$  перекрываются с валентной зоной. Следовательно, в соответствии с моделью поверхностного дефекта [5] именно уровни  $\omega_1$  влияют на формирование барьера Шоттки. Вероятность перехода электрона с уровня металла на уровень вакансий пропорциональна произведению  $\Sigma \equiv \rho_{iV}\rho_{iM} = \rho_{iV}(1 - \rho_{iV})$ , ( $i = 1, 2$ ). Тогда для кремниевой вакансии  $\Sigma = 0.21$ , а для вакансии в углеродной подрешетке  $\Sigma = 0.12$ . Поэтому логично предположить, что уровень Ферми системы будет „прикрепляться“ к уровню  $\omega_1$  кремниевой вакансии (пиннинг). Именно поэтому концентрация  $[V_{Si}]$  и определяет свойства контакта Cг-политипы SiC. Отметим также разумное согласие полученного здесь (в соответствии с (4)) числа заполнения уровня вакансии  $n = 0.3$  с принятым в [5] значением  $n = 0.5$ .

В проведенном выше расчете мы полагали  $E_M = -I$ , что отвечает „адсорбционному“ приближению к расчету высоты барьера Шоттки. Рассмотрим „твердотельное“ приближение, положив  $E_M = -\phi$ , где  $\phi$  — работа выхода металла, равная для поликристаллического хрома 4.58 эВ [17] (здесь, таким образом, рассматривается взаимодействие уровня вакансии с уровнем Ферми

металла). Тогда получим для вакансии в подрешетке кремния  $\omega_1 = -3.26$  эВ,  $A_{1V} = 0.19$ ,  $\omega_2 = -10.95$  эВ,  $A_{2V} = 0.81$ , а для вакансии в подрешетке углерода  $\omega_1 = -3.63$  эВ,  $A_{1V} = 0.09$ ,  $\omega_2 = -14.10$  эВ,  $A_{2V} = 0.91$ . Так как  $\chi = 3.5$ –4.4 эВ, уровни  $\omega_1$  могут перекрываться с зоной проводимости полупроводника, превращаясь тем самым в резонансные квазиуровни, и, строго говоря, модель поверхностного дефекта в этом случае неприменима. Отметим, однако, что и здесь плотность состояний на кремниевой вакансии в 2 раза больше, чем на углеродной. При этом для кремниевой вакансии  $\Sigma = 0.15$ , а для углеродной  $\Sigma = 0.08$ . Следовательно, и в этом случае доминирующую роль в формировании характеристик барьера Шоттки будет играть кремниевая вакансия.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 04-02-16632.

## Приложение I

Здесь следует обсудить один важный момент. Авторы работы [4], основываясь на модели поверхностной вакансии [20], предполагали, что не кремниевые, а углеродные вакансии ответственны за зависимость высоты барьера Шоттки от степени гексагональности. Однако из современных данных (см. таблицу в [3]) о связи политипизма SiC с собственными дефектами следует, что рост концентрации именно кремниевых вакансий  $[V_{Si}]$  совпадает с ростом степени гексагональности  $D$ , тогда как увеличение  $[V_C]$  приводит к уменьшению  $D$ . В работе [5] в рамках обобщенной модели Людеке [6–8] и с использованием экспериментальных значений высоты барьера Шоттки  $\Phi_b^n$  было показано, что концентрация модельных дефектов  $N_d$  пропорциональна концентрации кремниевых вакансий на поверхности политипов карбида кремния  $[V_{Si}]^S$ , на основании чего был сделан вывод о том, что дефект модели Людеке как раз и соответствует кремниевой вакансии, а соответствующий уровень вакансии изначально (до контакта с металлом) пуст, т.е. является акцептором. Наличие таких уровней у кремниевых вакансий подтверждается результатами расчетов [21,22]. Предложенная модель была проверена также в самосогласованных расчетах для систем Ag, Au/3C-, 6H-SiC [23]. Таким образом, за пропорциональность  $\Phi_b^n$  степени гексагональности ответственны именно кремниевые вакансии на поверхности политипов SiC.

## Приложение II

Без учета корреляции бесспиновый гамильтониан Андерсона–Ньюна Н, описывающий взаимодействие уровня дефекта (или адатома)  $E_d$  с континуумом состо-

яний  $\varepsilon_k$  зоны проводимости металла, имеет вид

$$H = \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k + E_d d^\dagger d + \sum_k (V_{kd} c_k^\dagger d + h.c.),$$

где  $c_k^\dagger (c_k)$  — оператор рождения (уничтожения) электрона в состоянии  $|k\rangle$  с энергией  $\varepsilon_k$ ,  $d^\dagger (d)$  — оператор рождения (уничтожения) электрона в состоянии  $|d\rangle$  с энергией  $E_d$ ,  $V_{kd}$  — матричный элемент взаимодействия между  $|k\rangle$  и  $|d\rangle$  состояниями,  $h.c.$  означает эрмитово сопряжение. Рассмотрим два предельных случая: 1)  $V_{kd} = V$  и не зависит от значения квазиволнового вектора  $\mathbf{k}$  (т.е. матричный элемент  $V_{kd}$  одинаков для любого состояния зоны проводимости), причем  $V/W \ll 1$ , где  $W$  — ширина зоны проводимости металла; 2)  $V_{kd} = V \cdot \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$ , причем  $V/W \gg 1$ .

Первый случай отвечает приближению бесконечно широкой зоны [24,25], в рамках которого в системе реализуется одно квазилокальное (резонансное) состояние с энергией  $\omega^* \approx E_d$  и полушириной  $\Gamma = \pi V^2 \rho_m$ , где плотность состояний металла  $\rho_m = 2/W$ . Такое приближение, отвечающее слабой связи между дефектом и матрицей, было и использовано в моделях барьера Шоттки [6–8].

Во втором случае в системе реализуются два локальных состояния  $\omega_{1,2}$ , лежащие соответственно выше и ниже зоны проводимости металла и определяемые уравнением (1), где вместо  $E_V$  стоит  $E_d$ , а вместо  $E_M$  —  $\varepsilon_{k_0}$ . Это случай сильной связи, именуемый в теории адсорбции приближением поверхностной молекулы. Такой подход для расчета высоты барьера Шоттки использовался в работах [12,16]. Отметим, что в работе [9] в пределе сильной связи полагали  $V^2 = \sum_k |V_{kd}|^2$ , а  $\varepsilon_{k_0} = \varepsilon_c$ , где  $\varepsilon_c$  — энергия центра зоны проводимости металла. Мы здесь принимаем энергию  $\varepsilon_{k_0}$  равной энергии верхнего заполненного уровня металла  $E_M$ , так как рассматриваем переход электрона с металла на незаполненный уровень вакансии  $E_V$ . Матричный элемент  $V$  рассматриваем по методу Харрисона.

## Список литературы

- [1] Н.Д. Сорокин, Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков, М.А. Чернов. Кристаллография, **28** (5), 910 (1983).
- [2] Ю.А. Водаков, Г.А. Ломакина, Е.Н. Мохов. ФТТ, **24** (5), 1377 (1983).
- [3] А.А. Лебедев. ФТП, **33** (7), 769 (1999).
- [4] Р.Г. Веренчикова, В.И. Санкин, Е.И. Радованова. ФТП, **17** (10), 1757 (1983).
- [5] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник, Ю.М. Таиров. ФТП, **32** (12), 1437 (2001).
- [6] R. Ludeke, G. Jezequel, A. Tabel-Ibrahimi. Phys. Rev. Lett., **61** (5), 601 (1989).
- [7] R. Ludeke. Phys. Rev. B, **40** (3), 1947 (1989).
- [8] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, С.К. Тихонов. ФТП, **31** (5), 597 (1997).
- [9] D.M. Newns. Phys. Rev., **178** (1), 1123 (1969).
- [10] С.Ю. Давыдов. ЖТФ, **68** (4), 15 (1998).

- [11] Теория хемосорбции, под ред. Дж. Смит (М., Мир, 1983).
- [12] W. Mönch. Europhys. Lett., **7** (3), 275 (1989).
- [13] М. Ланно, Ж. Бургуэн. Точечные дефекты в полупроводниках. Теория (М., Мир, 1984).
- [14] Н. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел (М., Мир, 1983) т. 1.
- [15] W.A. Harrison. Phys. Rev. B, **31** (4), 2121 (1985).
- [16] С.Ю. Давыдов, С.К. Тихонов. ФТТ, **37** (9), 2749 (1995).
- [17] Физические величины. Справочник, под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова (М., Энергоатомиздат, 1991).
- [18] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела (М., Наука, 1978).
- [19] А.А. Лебедев, А.М. Стрельчук, Д.В. Давыдов, Н.С. Савкина, А.Н. Кузнецов, Л.М. Сорокин. Письма ЖТФ, **28** (18), 89 (2002).
- [20] M.S. Daw, D.L. Smith. Phys. Rev. B, **20** (12), 5150 (1979).
- [21] P. Deak, A. Gali, J. Miro, R. Guiterrez, A. Sieck, Th. Frauenhaim. Mater. Sci. Forum (Trans. Tech. Publications. Switzerland), **264–268**, 279 (1998).
- [22] F. Bechstedt, A. Fissel, J. Furtmüller, U. Grossner, A. Zywiets. J. Phys.: Condens. Matter, **13**, 9027 (2001).
- [23] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник, Ю.М. Таиров. ФТП, **36** (6), 690 (2002).
- [24] P.W. Anderson. Phys. Rev., **124** (1), 41 (1961).
- [25] Ч. Киттель. Квантовая теория твердых тел (М., Наука, 1967).

Редактор Л.В. Беляков

## On the vacancy influence in sublattices of silicon and carbon and the Schottky barrier formation at the metal–SiC contact

S.Yu. Davydov, O.V. Posrednic\*

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

\* St. Petersburg Electrotechnical University,  
197376 St. Petersburg, Russia

**Abstract** In approximation of a surface molecule considered is the interaction of the levels of silicon and carbon vacancies with metal states. Shown is the determining role of the states at the Cr–SiC contact.