

# SiC 多型体几何结构与电子结构研究 \*

姜振益<sup>1,2)</sup> 许小红<sup>2)</sup> 武海顺<sup>2)</sup> † 张富强<sup>2)</sup> 金志浩<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> (西安交通大学材料科学与工程学院, 西安 710000)

<sup>2)</sup> (山西师范大学材料化学研究所, 临汾 041004)

(2001 年 9 月 19 日收到; 2001 年 11 月 19 日收到修改稿)

采用平面波超软赝势法和范数不变赝势法对几种 SiC 多型体的几何结构、能带结构等进行了系统的研究。结果表明: 6H SiC 导带最低点在  $ML$  线上  $U$  点, 用平面波超软赝势法计算时  $U$  点在  $(0.000, 0.500, 0.176)$  点附近; 而用范数不变赝势法计算时在导带最低点附近能带呈现不连续点, 不连续点出现在  $(0.000, 0.500, 0.178)$  点附近。两种赝势法计算结果相比, 用平面波超软赝势法得到的导带最低点位置更靠近布里渊区  $M(0, 0.5, 0)$  点。在平面波超软赝势下, 随着六角度的增加,  $c/p, c/pa$  增大的趋势较为明显, 能隙和价带宽度变宽的趋势也较为明显。在计算极限内, 绝对零度下 4H SiC 系统能量最低、最稳定, 而 Ewald 能量显示 3C SiC 最稳定。

**关键词:** 密度泛函理论, 电子结构, SiC

PACC: 7115M, 7125T, 7850G

## 1. 引言

SiC 是一种很有应用前景的高温、高频、大功率的功能和结构材料, 其代表性的多型体有 3C SiC, 4H SiC, 6H SiC, 2H SiC 等。随着计算方法和条件的进步, 对 SiC 的理论研究热点转移到这几种多型体的几何结构和电子结构上来。为了弄清这些多型体之间的内在关系, 研究它们的几何结构和能带特征非常重要。近年来, 人们采用局域密度近似下密度泛函理论的从头算范数不变赝势<sup>[1-7]</sup> 等方法对 SiC 等材料的能带和光学性能进行了研究。本文采用平面波超软赝势法<sup>[8]</sup> 和范数不变赝势法<sup>[9]</sup> (Lin 方案) 对这几种多型体的几何结构和电子结构进行了系统的对比研究, 进一步揭示了不同赝势下 SiC 多型体之间晶胞参数、禁带宽度等物理量的联系。

## 2. 计算方法

本文是在 SGI 工作站上使用 Cerius<sup>2</sup> 程序中的 CASTEP 模块完成的。采用密度泛函方法在局域密度近似下的从头算平面波超软赝势法 (Vanderbilt 方案) 和范数不变赝势法 (Lin 方案) 计算了 SiC 晶体的

系统能量和电子结构。系统能量和电荷密度在布里渊区的积分计算使用 Monkhorst-Pack 方案来选择  $K$  空间网格点。基态能量的计算采用电荷密度混合 (density mixing) 方案和全波 (all-band) 方案优化。2H SiC, 3C SiC, 4H SiC, 6H SiC 分别选用 84, 56, 54, 54 个对称网格点, 平面波的截止能量为 700eV。采用范数不变赝势法时, Si 原子芯半径  $R_c = 1.6$ , 最大半径  $R_{max} = 3.0$ ; C 原子芯半径  $R_c = 1.4$ ,  $R_{max} = 3.0$ , 能量计算在实空间进行。为了得到稳定精确的结果, 我们先优化晶胞的结构, 得到晶胞参数后, 再优化其内坐标, 在此基础上再计算单点能。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 几何构型

表 1 列出绝对零度下几种 SiC 多型体的晶格常数、键长、系统能量及 Ewald 能量等。3C SiC 及 pH SiC ( $p = 6, 4, 2$ ) 的六角度分别为 0%, 33%, 50% 和 100%。从表 1 可以看出: 采用平面波超软赝势法时, 随着六角度的增大, 晶格常数  $a$  减小及六度轴方向晶格常数  $c$  的  $c/p, c/pa$  增大的趋势较为明显,

\* 山西省青年科技基金 (批准号: 20011011)、国家教育部骨干教师基金及山西省归国学者基金资助的课题。

† 通讯联系人。

与实验值<sup>[10]</sup>变化趋势一致. 除 2H SiC 外, 其他几个多型体晶胞体积  $V$  的  $V/p$  逐渐减小的趋势也与实验值一致.  $a, c$  与实验值误差在 1.3%—1.4% 之间,  $V/p$  的误差在 3.9%—4.1% 之间, 这可能是由于早期实验所测数据不准所致; 采用 Lin 方案的范数不变赝势法时, 随着六角度的增大,  $a, c/pa$  变化的趋势不明显.  $a, c$  与实验值误差在 0.8%—1.4% 之间,  $V/p$  的误差在 2.7%—2.9% 之间. 与平面波超软赝

势法计算结果相比, 采用范数不变赝势法计算时, 晶格常数更趋于实验值. 进一步的计算机实验表明, 在同样数目的  $K$  空间点情况下, 截止能量对最终结果有一定的影响. 用平面波超软赝势法计算时, 截止能量从 500 到 700eV 增大过程中, 晶格常数已能保持 6 位有效数字不变; 而采用 Lin 方案的范数不变赝势法计算时, 晶格常数能保持 3 位有效数字不变, 且  $a, c$  均在逐渐变小.

表 1 绝对零度下 3C SiC 和  $p$ H SiC ( $p=6, 4, 2$ ) 多型体的晶格常数、键长、系统能量及 Ewald 能量

| 名称     |   | $a/\text{nm}$          | $(c/p)/\text{nm}$      | $c/pa$ | $(V/p)/\text{nm}^3$ | $(E_{\text{total}}/p)/\text{eV}$ | $(E_{\text{Ewald}}/p)/\text{eV}$ | C—Si 键长/nm   |
|--------|---|------------------------|------------------------|--------|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|--|
| 3C SiC | 1 | 0.3083 <sup>[10]</sup> | 0.2517 <sup>[10]</sup> | 0.8164 | 0.020720            |                                  |                                  |  |
|        | 2 | 0.3040                 | 0.2482                 | 0.8164 | 0.019870            | - 264.5041                       | - 288.6600                       | 0.1862   |
|        | 3 | 0.3053                 | 0.2493                 | 0.8164 | 0.020121            | - 264.0232                       | - 287.4529                       | 0.1870   |
| 6H SiC | 1 | 0.3081 <sup>[10]</sup> | 0.2520 <sup>[10]</sup> | 0.8179 | 0.020710            |                                  |                                  |  |
|        | 2 | 0.3039                 | 0.2484                 | 0.8174 | 0.019866            | - 264.5065                       | - 288.5372                       | $a_1 = 0.1869, a_2 = 0.1859$                                 |
|        | 3 | 0.3051                 | 0.2496                 | 0.8181 | 0.020128            | - 264.0257                       | - 287.3216                       | $a_3 = 0.1864, a_4 = 0.1860$<br>$a_5 = 0.1864, a_6 = 0.1862$ |
| 4H SiC | 1 |                        |                        |        |                     |                                  |                                  | $a_1 = 0.1877, a_2 = 0.1867$                                 |
|        | 2 | 0.3038                 | 0.2485                 | 0.8180 | 0.019863            | - 264.5070                       | - 288.4831                       | $a_3 = 0.1864, a_4 = 0.1861$                                 |
|        | 3 | 0.3051                 | 0.2496                 | 0.8181 | 0.020114            | - 264.0260                       | - 287.2780                       | $a_1 = 0.1877, a_2 = 0.1866$                                 |
| 2H SiC | 1 | 0.3076 <sup>[10]</sup> | 0.2524 <sup>[10]</sup> | 0.8205 | 0.020690            |                                  |                                  | $a_3 = 0.1872, a_4 = 0.1869$                                 |
|        | 2 | 0.3036                 | 0.2490                 | 0.8202 | 0.019880            | - 264.5001                       | - 288.1900                       | $a_1 = 0.1873, a_2 = 0.1858$                                 |
|        | 3 | 0.3048                 | 0.2503                 | 0.8212 | 0.020139            | - 264.0180                       | - 286.9549                       | $a_1 = 0.1881, a_2 = 0.1866$                                 |

注: 1 为实验值; 2 为平面波超软赝势法计算值; 3 为范数不变赝势法计算值.

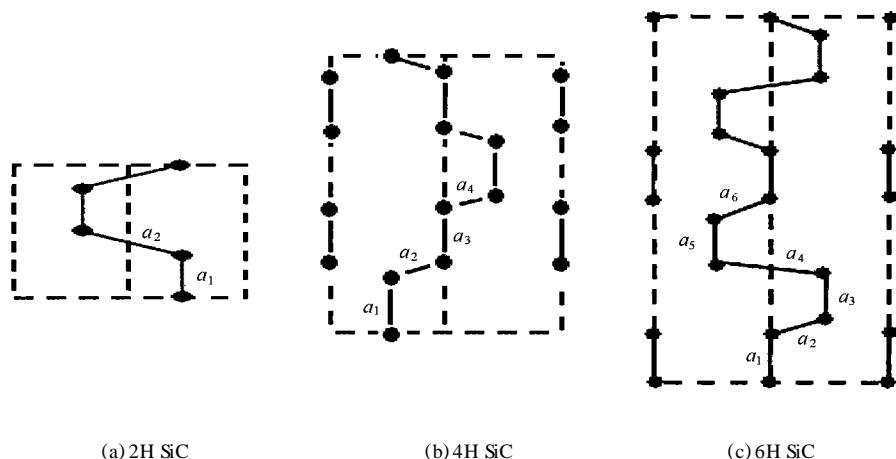


图 1 2H SiC, 4H SiC, 6H SiC 原子几何位置图

图 1 为晶胞中原子几何位置图. 采用平面波超软赝势法和范数不变赝势法优化内坐标后得到的几种多型体 C—Si 键的键长理论值如表 1 所示. 对于 3C SiC 和  $pH$  SiC ( $p = 6, 4, 2$ ) 多型体, 其理想晶格结构键长为  $3c/4p$  ( $c$  为六度轴方向的晶格常数), 而且每一种多型体只有这一个键长值. 采用这两种赝势法计算出的键长值与理想晶格结构键长值均不一致, 并且对于  $pH$  SiC ( $p = 6, 4, 2$ ) 具有不止一个键长值. 平行于六度轴方向的键长始终大于其他方向的键长, 同时也大于同样晶格常数下的理想晶格结构键长  $3c/4p$ , 这是六角晶体场作用的结果, 与文献 [10] 的结论一致. 两种赝势法计算出的平行于六度轴方向的键长与其他方向的键长之差几乎相等.

### 3.2. 能量

如表 1 所示, 采用平面波超软赝势法计算时, 从系统总能量  $E_{\text{total}}$  可以看出: 在绝对零度下, 4H SiC 最为稳定, 依次为 4H SiC, 6H SiC, 3C SiC, 2H SiC. 4H SiC, 6H SiC, 2H SiC 与 3C SiC 的  $E_{\text{total}}/p$  之差依次为 -2.9, -2.4, 4.0 meV. 仅考虑 Ewald 能量  $E_{\text{Ewald}}$  时, 3C SiC 最为稳定, 依次为 3C SiC, 6H SiC, 4H SiC, 2H SiC. 4H SiC, 6H SiC, 2H SiC 与 3C SiC 的  $E_{\text{Ewald}}/p$  之差依次为 176.9, 122.8, 470.0 meV; 采用范数不变赝势法计算时, 几种多型体的系统能量和 Ewald 能量高低顺序与用平面波超软赝势法计算时的顺序一致. 4H SiC, 6H SiC, 2H SiC 与 3C SiC 的  $E_{\text{total}}/p$  之差依次为 -2.8, -2.5, 5.2 meV,  $E_{\text{Ewald}}/p$  之差依次为 174.9, 131.3, 498.0 meV. 两种方法及两种能量计算均表明 2H SiC 能量最高, 能量高低顺序及这几种多型体之间能量差的数量级与 Park<sup>[2]</sup> 用范数不变赝势法报道的结果相同. 由于能量相差甚小, 因此这几种多型体的稳定性显著地受到温度和晶体生长条件的影响.

### 3.3. 能隙和价带宽度

图 2 为 4 种多型体禁带宽度实验值和理论值随六角度变化的曲线. 在六角度从 0—50% 变化过程中, 能隙随六角度呈现线性增长, 与 Backes 等人<sup>[11]</sup> 用范数不变赝势法计算的结果一致. 由于密度泛函理论使用的 Kohn-Sham 本征值与实验测量的准粒子激发能不一致, 在计算能隙时与实验结果的误差达到了 32%—46% 的水平. 其中平面波超软赝势法计算所得结果误差略小于范数不变赝势法计算所得结

果. 图 3 为价带宽度随六角度变化的规律, 两种赝势法计算所得价带宽度随六角度的变化均呈现线性增长, 其中平面波超软赝势法计算所得价带宽度较宽.

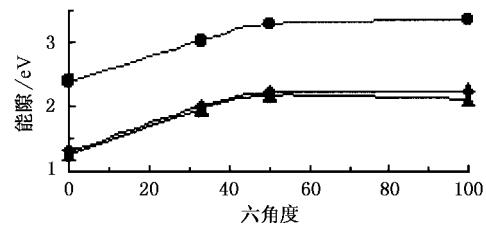


图 2 能隙随六角度的变化 为实验值, 为用平面波超软赝势法计算值, 为用范数不变赝势法计算值

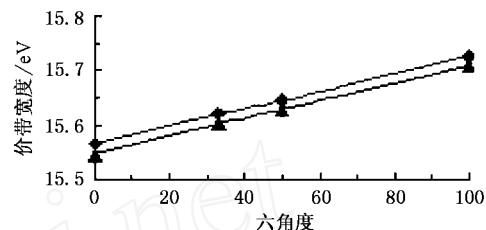


图 3 价带宽度随六角度的变化 为用平面波超软赝势法计算值, 为用范数不变赝势法计算值

### 3.4. 能带结构

平面波超软赝势法计算所得 4 种 SiC 多型体的能带如图 4(a) —(d) 所示, 类似于 Bechstedt<sup>[12]</sup> 所得能带图. 图 4 中导带相对于价带的距离没有使用剪刀操作(使导带相对于价带上移), 以便使能带图反映计算所得真实禁带宽度. 除 2H SiC 外, 其他三个 SiC 多型体的导带最低点均在布里渊区  $ML$  线上. 4H SiC 导带最低点在  $M$  点. 在布里渊区  $AH$  和  $LH$  线上, 能带是二重简并的, 这是由于沿  $c$  轴方向存在六度轴及时间反演对称性所导致的结果<sup>[12]</sup>. 从几种多型体的能带图上看它们是间接禁带半导体. 用范数不变赝势法计算所得能带, 与图 4 类似, 限于篇幅不再画出.

6H SiC 能带中导带最低点位置一直是人们关注的对象. 理论计算所得确切位置与计算方法有关<sup>[12, 13]</sup>. Lambrecht<sup>[14]</sup> 计算的结果表明 6H SiC 导带最低点在  $ML$  线上  $U(0, 0.500, 0.060)$  点附近. 本文使用平面波超软赝势法计算时, 在导带最低点区域无显著的鞍点出现. 导带最低点在  $ML$  线上  $U(0, 0.500, 0.176)$  点附近, 如图 5(a) 所示. 在同样晶胞结构参数下使用范数不变赝势法计算的 6H SiC 导带

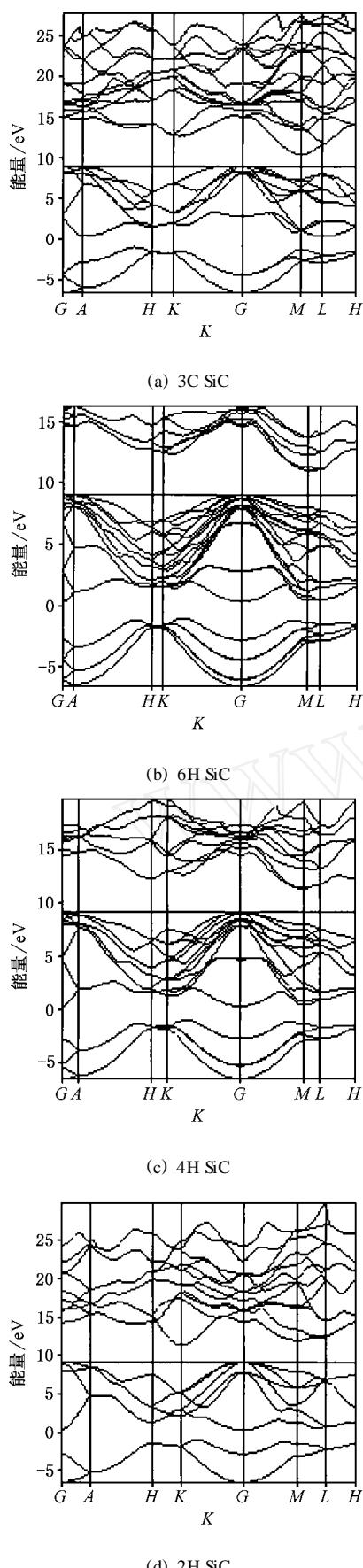


图4 4种SiC多型体的能带图

最低点在  $ML$  线上  $U(0, 0.500, 0.185)$  点附近, 并且在  $(0, 0.500, 0.178)$  点附近能带出现了不连续, 如图 5(b) 所示. 如果使用范数不变赝势法优化结构, 再分别用两种赝势法计算能带, 在导带最低点区域不连续点出现的规律同上, 而最低点位置不同. 其中用平面波超软赝势法计算时最低点在  $(0, 0.500, 0.190)$  点附近, 而用范数不变赝势法计算时最低点在  $(0, 0.500, 0.195)$  点附近. 显然, 用平面波超软赝势法计算时导带最低点位置更靠近布里渊区  $M(0, 0.5, 0)$  点.

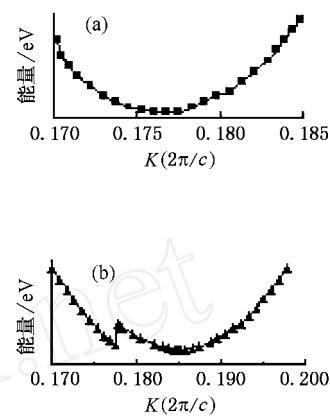


图5 6H SiC局部能带图

#### 4. 结 论

6H SiC 导带最低点在布里渊区  $ML$  线上  $U$  点. 用平面波超软赝势法计算时,  $U$  点在  $(0, 0.500, 0.176)$  点附近; 而用范数不变赝势法计算时, 在导带最低点附近出现不连续点, 不连续点出现在  $(0, 0.500, 0.178)$  点附近. 用平面波超软赝势法计算时, 导带最低点位置更靠近布里渊区  $M(0, 0.5, 0)$  点. 用平面波超软赝势法计算时, 随六角度的增加,  $c/p, c/pa$  增大的趋势较为明显, 能隙和价带宽度变宽的趋势也较为明显. 与平面波超软赝势法计算结果相比, 用 Lin 方案的范数不变赝势法计算时, 晶胞参数更趋于实验值. 在计算极限内, 绝对零度下 4H SiC 系统能量最低、最稳定, 而 Ewald 能量显示 3C SiC 最稳定.

- [1] Käckell P, Wenzien B and Bechstedt F 1994 *Phys. Rev. B* **50** 10761
- [2] Park C H, Cheong B H, Lee K H and Chang K J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 4485
- [3] Tong H Y, Gu M, Tang X F, Liang L and Yao M Z 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1545 (in Chinese) [童宏勇、顾 牡、汤学峰、梁 玲、姚明珍 2000 *物理学报* **49** 1545]
- [4] Ye X L, Yang X Y, Shi C S and Guo C X 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1923 (in Chinese) [叶小玲、杨啸宇、施朝淑、郭常新 1999 *物理学报* **48** 1923]
- [5] Lin Z S, Wang Z Z, Chen C T and Li M X 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1145 (in Chinese) [林哲帅、王志中、陈创天、李明宪 2001 *物理学报* **50** 1145]
- [6] Yao M Z, Gu M, Liang L, Duan Y and Ma X H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 125 (in Chinese) [姚明珍、顾 牡、梁 玲、段 勇、马
- 晓辉 2002 *物理学报* **51** 125]
- [7] Ding G Q 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 119 (in Chinese) [丁国庆 2000 *物理学报* **49** 119]
- [8] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [9] Lin J S 1993 *Phys. Rev. B* **47** 4174
- [10] Käckell P, Wenzien B and Bechstedt F 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17037
- [11] Backes W H, Bobbert P A and van Haeringen W 1994 *Phys. Rev. B* **49** 7564
- [12] Bechstedt F 1998 *Mater. Sci. Forum* **264-268** 265
- [13] Wenzien B, Käckell P and Bechstedt F 1995 *Phys. Rev. B* **52** 10897
- [14] Lambrecht W R L, Limpijumpong S and Segall B 1996 *Silicon Carbide and Related Materials* ed by S Nakashima et al Inst. Phys. Conf. Ser. No. 142 (IOP, Bristol) p263

## Studies on the geometric and electronic structures of SiC polytypes<sup>\*</sup>

Jiang Zhen-Yi<sup>1,2)</sup> Xu Xiao-Hong<sup>2)</sup> Wu Hai-Shun<sup>2)</sup> Zhang Fu-Qiang<sup>2)</sup> Jin Zhi-Hao<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> (School of Materials Science and Engineering, Xi 'an Jiaotong University, Xi 'an 710000, China)

<sup>2)</sup> (Institute of Materials Chemistry, Shanxi Normal University, Linfen 041004, China)

(Received 19 September 2001; revised manuscript received 19 November 2001)

### Abstract

By using the plane-wave ultrasoft and norm-conserving pseudopotential methods of density functional theory in the local density approximation, the lattice parameters and energy band structures of SiC polytypes are investigated. We found that the conduction band minimum in 6H SiC lies at  $U(0, 0.500, 0.176)$  point along the  $ML$  line in the Brillouin zone, according to the plane-wave ultrasoft pseudopotential method. While the conduction band, according to the norm-conserving pseudopotential method, displays discontinuity at  $(0, 0.500, 0.178)$  point along the  $ML$  line. The result obtained with plane-wave ultrasoft pseudopotential method does not show any marked camel-back, and its  $U$  point is closer to  $M(0, 0.500, 0)$  point than that with norm-conserving pseudopotential method. The lattice parameters  $c/p$ ,  $c/pa$  increase slightly with increasing hexagonality in the case of the plane-wave ultrasoft pseudopotential method. The band gap and valence-band width have the same trend. The calculated total energy of 4H SiC structure is the lowest in the four structures at zero temperature. However, the Ewald energy of the 3C SiC structure is the lowest among the polytypes.

**Keywords:** density functional theory, electronic structure, SiC

**PACC:** 7115M, 7125T, 7850G

<sup>\*</sup>Project supported by the Special Foundation for Youth Scientists of Shanxi Province, China (Grant No. 20011011), the Foundation for University Key Teachers by the Ministry of Education of China, and the Shanxi Provincial Foundation for Returned Scholars, China.