

13,03

Квантово-механическая модель дилатационных диполей при топохимическом синтезе карбида кремния из кремния

© С.А. Кукушкин¹⁻³, А.В. Осипов^{1,2}

¹ Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

(Поступила в Редакцию 29 ноября 2016 г.)

С помощью метода функционала плотности рассчитано взаимодействие между кремниевой вакансией и атомом углерода в кремнии, образовавшимися при топохимическом синтезе карбида кремния из кремния. Показано, что кремниевая вакансия и атом углерода притягиваются друг к другу, причем притяжение в направлении $\langle 111 \rangle$ наиболее сильное. Установлено качественное соответствие между квантово-механической теорией и теорией на основе метода функции Грина для точечных дефектов. Делается вывод о том, что кремниевая вакансия и атом углерода образуют в кремнии связанное состояние. Эффективный коэффициент жесткости данной связи в направлении $\langle 111 \rangle$ оценивается как 5 eV/\AA^2 .

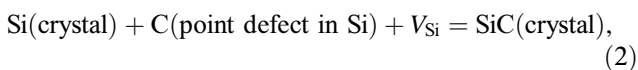
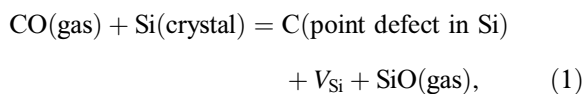
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 15-0306155, 16-29-03149-офи).

DOI: 10.21883/FTT.2017.06.44495.432

1. Введение

Одним из актуальных механизмов эпитаксии пленки на кристаллической подложке является гетерогенная химическая реакция между газом и подложкой [1,2]. Такой механизм иногда называют топохимическим, поскольку в нем участвует не менее одного твердого исходного вещества и образуется не менее одного твердого продукта реакции [3]. В частности, этим способом можно синтезировать пленки карбидов таких веществ, как кремний [4], железо [3], тантал [5], ниобий [6] и некоторых других. Механизмы топохимического синтеза для этих случаев совершенно разные. Например, синтез карбида кремния (SiC) из кремния с газообразным монооксидом углерода (CO) характеризуется важной ролью, которую играет ансамбль точечных дефектов, неизбежно сопровождающих данную реакцию [7,8]. Кроме того, объем образующегося SiC в 2 раза меньше объема исходного Si, что также играет важную роль в синтезе [1,2].

В работах [7,8] было показано, что реакция топохимического синтеза SiC из Si протекает через промежуточное состояние и состоит из двух стадий



где V_{Si} — кремниевая вакансия. Этим промежуточным состоянием является так называемый „предкарбидный“

кремний, т.е. кремний, насыщенный парами дефектов $\text{C} + V_{\text{Si}}$. Как следует из (1), (2), точечные дилатационные дефекты C и V_{Si} образуются и исчезают всегда парами. Взаимодействие между ними определяет кинетику итоговой топохимической реакции, которая получается суммированием стадий (1), (2)



„Предкарбидный“ кремний фактически представляет собой кремний, где каждый второй атом Si замещен в результате реакции (1) атомом C. Таким образом, одна ячейка Si содержит четыре пары дилатационных дефектов $\text{C} + V_{\text{Si}}$, т.е. в „предкарбидном“ кремнии уже все готово для превращения в карбид кремния по механизму (2). Очень важно подчеркнуть, что фазовый переход первого рода (2) протекает без разрыва связей между атомами и образования новых связей, что фактически и обеспечивает высокое кристаллическое совершенство пленки карбида кремния. Такое превращение всегда сопровождается образованием пустот, так как объем ячейки Si в 2 раза больше объема ячейки SiC. Длина всех связей уменьшается на 20%, а именно с 2.35 до 1.88 nm. Фазовый переход первого рода (2) протекает послойно, т.е. одновременно в SiC превращается несколько слоев предкарбидного кремния со сдвигом пленки перпендикулярно поверхности подложки. Константа химической реакции (2) примерно на два порядка выше константы химической реакции (1), поэтому стадия (2) протекает заметно позже стадии (1) и намного быстрее ее. Этим можно объяснить тот факт, что пленка SiC образуется

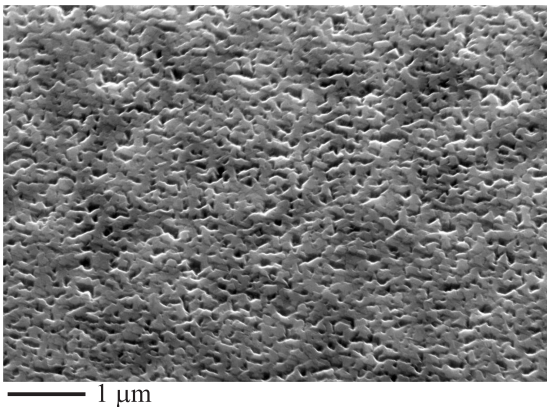


Рис. 1. Поверхность образца SiC толщиной 150 nm, синтезированного на Si(111) за счет топохимической реакции с CO (3).

достаточно однородной по толщине и без заметных пустот (рис. 1). Все пустоты оказываются в кремнии под пленкой SiC [1–3].

Таким образом, взаимодействие пар дилатационных дефектов $C + V_{Si}$ во многом определяет кинетику и термодинамику реакции (3) и особенно ее первой стадии (1). Более того, релаксация упругих напряжений в пленке SiC также во многом определяется взаимодействием точечных дефектов C и V_{Si} . Чем сильнее притяжение между C и V_{Si} , тем меньше общая энергия промежуточного состояния, т.е. тем выгоднее стадия (1) и менее выгодна стадия (2). Поэтому в работах [3,9,10] была сделана попытка оценить энергию взаимодействия C и V_{Si} в кремнии с помощью методов классической механики и теории точечных дефектов. Для этого использовались как аналитические методы на основе функции Грина для точечного дефекта в кубическом кристалле, так и численные методы (метод конечных элементов). Первоначально использовалась классическая функция Грина, выведенная Лифшицем и Розенцвейгом в 1947 г. [11], затем — более точная функция Остапчука [12]. Было показано, что в силу кубической симметрии кристалла Si основное значение имеет взаимодействие дефектов в направлении $\langle 111 \rangle$, поскольку в этом случае притяжение между дефектами более сильное. Энергия притяжения разноименных (т.е. вызывающих сжатие и растяжение кристалла) дилатационных дефектов C и V_{Si} в направлении $\langle 111 \rangle$ на основе данных [10] можно оценить как $E \sim 1.1$ eV. Такой энергии достаточно для успешного протекания стадии (1) и почти полной релаксации упругих напряжений. Энергия притяжения приводит к тому, что разноименные дефекты C и V_{Si} все время находятся вместе и формируют в кристалле Si устойчивые образования, которые по аналогии с электрическими диполями называют дилатационными диполями [1,2,4,9–12].

Однако очевидно, что метод функции Грина, разработанный для сплошной среды, применим для таких

сложных и наномасштабных систем лишь с очень большими оговорками. Например, замена реального точечного дефекта эффективной мощностью, которая считается константой [10], является очень грубым приближением. В частности, атом C , находясь в одном месте решетки Si , расширяет ее, а в другом месте может сжимать ее, т.е. мощность дефекта не только не является постоянной величиной, но даже может менять знак. Следует отметить, что использовать функцию Грина, выведенную в работах [11,12], можно только в том случае, если дефекты являются точечными и могут быть математически представлены в виде δ -функции Дирака. Реальные дефекты, а именно атом углерода и кремниевая вакансия, на масштабах порядка 1 \AA и менее вообще не являются сферическими. Они вносят возмущения в сплошную среду и приводят к эффектам упругой поляризации. Для исследования подобного рода эффектов необходимо использовать модель силовых диполей [13]. В этой модели предполагается, что действие точечного дефекта на упругую среду эквивалентно действию поля объемных сил, состоящего из силовых диполей, квадрупольей, октупольей и т.д. Таким образом, модель силовых диполей предполагает, что упругое поле точечного дефекта полностью характеризуется его мультипольными моментами. Отметим, что нахождение значений мультипольных моментов для большинства кристаллов не всегда является простой задачей. Однако самым важным моментом является то, что понятие сплошной среды на атомных масштабах теряет реальный смысл. Анализ упругого взаимодействия на таких масштабах необходимо вести с учетом так называемой тензорной локальной неоднородности [1,10]. Тензорная локальная неоднородность является функцией отношения упругих констант основного материала и находящегося внутри него материала дефекта. Эти константы зависят от концентрации внедренных точечных дефектов и, как правило, для большинства материалов неизвестны.

Поэтому актуальной задачей является реальный квантово-механический расчет взаимодействия атома углерода и кремниевой вакансии V_{Si} в кремнии, представленный в настоящей работе.

2. Постановка задачи и метод расчета

Как известно, основные методы решения подобных квантово-механических задач можно условно разбить на два основных типа: метод кластеров и метод ячеек [14,15]. В методе кластеров бесконечный кристалл заменяется на достаточно большой кластер из этого кристалла. Химические связи, которые приходится обрывать при формировании кластера, насыщаются либо другими атомами (в большинстве случаев используется водород), либо псевдоатомами. Если кластер достаточно большой, то влияние его границы на изучаемые свойства может быть сведено к минимуму. В методе ячеек рассматривается одна или несколько элементарных ячеек кристалла,

на которые налагаются периодические граничные условия. Недостатком данного метода является то, что из-за периодических граничных условий дефект, вносимый в одну ячейку, оказывается периодическим в пространстве и между ним и его образами происходит определенное взаимодействие, искажающее результаты расчетов.

В настоящей работе использована модель кластеров, которая позволяет применять высокоточные методы функционала плотности [16]. Выберем в бесконечной периодической системе атомов кристалла Si какой-либо атом и удалим его. Образует кластер из всех атомов Si, которые расположены по отношению к получившейся вакансии ближе чем 5.9 \AA , т.е. учтем четыре ближайших от удаленного атома оболочки соседей, всего 34 атома Si (четыре атома в первой оболочке соседей, двенадцать во второй, двенадцать в третьей, шесть в четвертой). 34 оборванные связи дополним водородом для минимизации влияния границы кластера и поместим атом углерода на место вакансии. Окончательно кластер будет состоять из 71 атома (рис. 2). Перемещая атом углерода в направлении $\langle 111 \rangle$ и вычисляя энергию системы в каждой точке (рис. 2), можно рассчитать энергию дилатационного диполя, образуемого кремниевой вакансией V_{Si} и атомом углерода. При этом очень важно учесть, что V_{Si} и C вносят искажения в кристаллическую решетку. Эти искажения в настоящей работе рассматриваются путем минимизации энергии системы по координатам шестнадцати атомов Si, наиболее близко расположенных к V_{Si} и C (т.е. первая и вторая оболочки соседей). По терминологии *ab initio* моделирования это мягкое сканирование (*relaxed scan*). Искажения решетки видны, в частности, по тому, что некоторые водородные связи не параллельны друг другу.

Для вычисления энергии системы в настоящей работе использовался метод функционала плотности [16], в

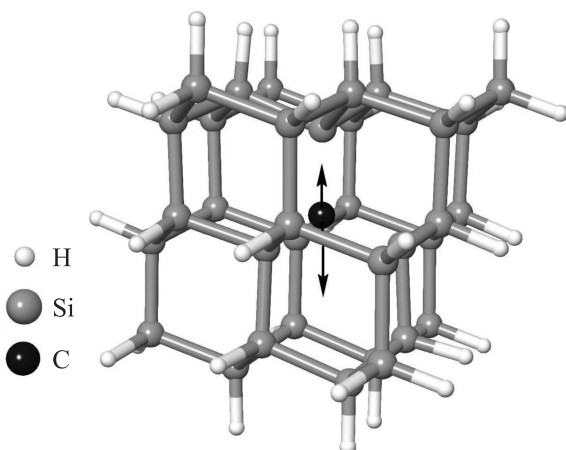


Рис. 2. Кластер из 71 атома, с помощью которого моделируется дилатационный диполь $C + V_{\text{Si}}$. Стрелками показано направление $\langle 111 \rangle$, вдоль которого перемещается атом C. 16 атомов Si, ближайших к диполью, занимают положения, соответствующие минимуму энергии, остальные 54 атома Si и H неподвижны.

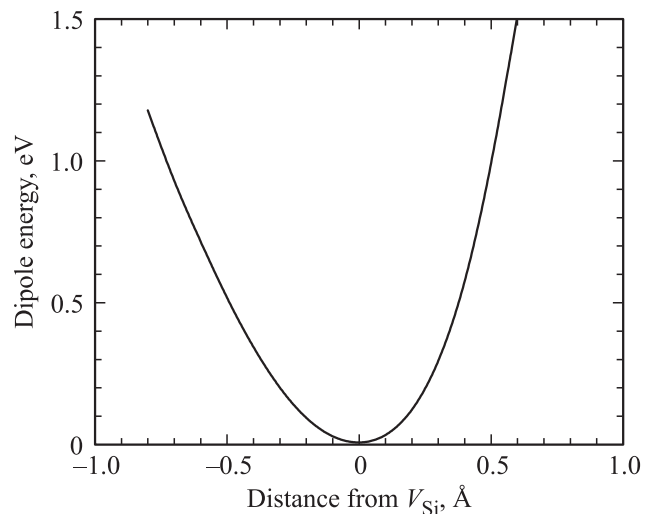


Рис. 3. Зависимость потенциальной энергии системы от размера диполя, т.е. от расстояния между C и V_{Si} , полученная в результате мягкого сканирования.

частности гибридный функционал B3LYP [17], зарекомендовавший себя как один из самых высокоточных для задач подобного типа. Минимизация функционала выполнялась в базисе 6-311G++ [16]. Для исследуемого кластера из 71 атома данный базис состоит из 1118 функций. Результаты мягкого сканирования энергии в направлении $\langle 111 \rangle$, которое выполнялось в пакетах ORCA (<https://orcaforum.ccc.mpg.de/>) и Firefly (<http://classic.chem.msu.su>), приведены на рис. 3. Отсчет значений энергии начинается от самого нижнего состояния, когда атом C находится точно в положении удаленного атома Si.

3. Обсуждение результатов

Итак, результаты расчетов показывают, что атом углерода C и кремниевая вакансия притягиваются друг к другу в направлении $\langle 111 \rangle$, что находится в полном соответствии с результатами, полученными методом функции Грина [10] и методом конечных элементов [9]. Энергия, которая высвобождается при притяжении C к V_{Si} с расстояния, равного половине длины связи CO, т.е. 0.57 \AA , может быть оценена как полусумма соответствующих энергий справа и слева от минимума, т.е. $(1.3 + 0.7)/2 = 1 \text{ eV}$. Это значение также находится в хорошем согласии с оценкой энергии дилатационного диполя, полученной на основе уточненной функции Грина [10]

$$E = \frac{(c_{11} + 2c_{12})\Omega_{\text{Si}}}{4\pi} \frac{(c_{11} + 2c_{12})(c_{12} - c_{11} + 2c_{44})}{(c_{12} + 2c_{44})^2}, \quad (4)$$

где c_{11} , c_{12} , c_{44} — модули упругости кремния, Ω_{Si} — объем, занимаемый одним атомом в кремнии. Здесь уже учтено, что минимальное значение выражения с

направляющими косинусами, достигаемое при $\langle 111 \rangle$, равно $-4/15$, а эффективный объем вакансии (мощность вакансии) равен $(2/3)\Omega_{\text{Si}}$. Подставляя значения модулей упругости в (4), получим оценку $E \approx 1.1 \text{ eV}$.

Найденная энергия не является симметричной по отношению к расстоянию между С и V_{Si} в направлении $\langle 111 \rangle$ (рис. 3), так как при движении С в одну сторону на расстоянии длины связи Si (2.35 \AA) находится другой атом Si (рис. 2). Иными словами, на этом расстоянии энергия будет бесконечной. При движении атома С в противоположную сторону атом Si находится гораздо дальше. Вычислив производную от кривой на рис. 3, можно найти силу взаимодействия С и V_{Si} в зависимости от расстояния между ними. В малой окрестности вблизи точки „нуль“ эту силу можно аппроксимировать прямой линией, что будет соответствовать закону Гука. Коэффициент жесткости дилатационного диполя в направлении $\langle 111 \rangle$ при этом оказывается равен $k_{\langle 111 \rangle} \approx 5 \text{ eV/\AA}^2$. Аналогичные расчеты были выполнены и в направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$. Как и ожидалось на основании оценок, сделанных методом функции Грина [10], взаимодействие между С и V_{Si} будет по этим направлениям слабее. Коэффициенты жесткости дилатационных диполей в этих направлениях примерно равны $k_{\langle 100 \rangle} \approx 4 \text{ eV/\AA}^2$, $k_{\langle 110 \rangle} \approx 4.5 \text{ eV/\AA}^2$.

4. Заключение

Таким образом, квантово-механические расчеты обосновывают гипотезу об образовании связанного состояния $\text{C} + V_{\text{Si}}$ в кремнии при топохимическом синтезе карбида кремния. Действие силовых полей в кристалле кремния аналогично пружине, связывающей атом углерода и кремниевую вакансию. В направлении $\langle 111 \rangle$, где взаимодействие наиболее сильное, эффективный коэффициент жесткости такой пружины равен $k_{\langle 111 \rangle} \approx 5 \text{ eV/\AA}^2$. Образующиеся дилатационные диполи „живут“ в течение всей стадии (1) и подготавливают кремний к переходу в карбид кремния по реакции (2). Значение коэффициента жесткости дилатационной связи определяет время жизни диполя, оценка которого сделана в работе [1]. Это время в свою очередь определяет оптимальное время обработки кремния монооксидом углерода [1]. На основании оценок работы [1] и рассчитанного эффективного коэффициента жесткости дилатационной связи оптимальное время обработки оценивается как 10^3 s , что неплохо согласуется с экспериментальными данными [2,4], дающими значение вдвое большее.

Список литературы

- [1] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. J. Phys. D **47**, 313001 (2014).
- [2] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феокистов. ФТТ **56**, 1457 (2014).
- [3] А.Я. Розовский. Кинетика топохимических реакций. Химия, М. (1974). 221 с.

- [4] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. J. Appl. Phys. **113**, 024909 (2013).
- [5] T. Naiki, M. Ninomiya, M. Ihara. Jpn. J. Appl. Phys. **11**, 1106 (1972).
- [6] G. Horz, K. Lindenmaier. J. Less Common Met. **35**, 85 (1974).
- [7] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **58**, 725 (2016).
- [8] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **56**, 761 (2014).
- [9] С.В. Кузьмичев, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. Изв. РАН. МТТ **4**, 88 (2013).
- [10] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Р.С. Телятник. ФТТ **58**, 941 (2016).
- [11] И.М. Лифшиц, Л.Н. Розенцвейг. ЖЭТФ **17**, 783 (1947).
- [12] П.Н. Остапчук. ФТТ **54**, 92 (2012).
- [13] К. Теодосиу. Упругие модели дефектов в кристаллах. Мир, М. (1985). 352 с.
- [14] R. Orlando, P. Azavant, M.D. Towler, R. Dovesi, C. Roetti. J. Phys.: Condens. Mater **8**, 1123 (1996).
- [15] R.A. Evarestov. Quantum chemistry of solids. Springer, Heidelberg (2012). 734 p.
- [16] T. Tsuneda. Density functional theory in quantum chemistry. Springer, Tokio (2014). 200 p.
- [17] A.D. Becke. J. Chem. Phys. **98**, 1372 (1993).