

13,3

Механизм образования углеродно-вакансионных структур в карбиде кремния при его росте методом замещения атомов

© С.А. Кукушкин^{1,2,3}, А.В. Осипов²

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 19 марта 2018 г.)

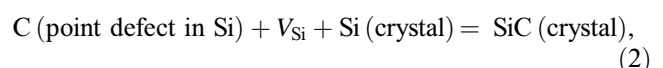
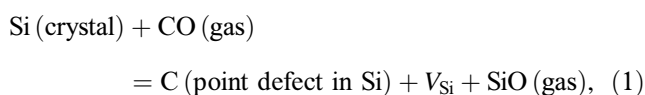
Изучен механизм образования углеродно-вакансионных структур в карбиде кремния SiC из кремниевых вакансий, которые неизбежно возникают при синтезе SiC из Si методом замещения атомов. Показано, что одному из 4 ближайших атомов углерода C выгодно переместиться на место кремниевой вакансии с понижением общей энергии на 1.5 eV в случае политипа 3C и 0.9–1.4 eV в случае политипа 4H. При этом атому C необходимо преодолеть активационный барьер величиной 3.1 eV в случае политипа 3C и 2.9–3.2 eV в случае политипа 4H. Данный переход осуществляется при синтезе SiC за счет тепловых флуктуаций, поскольку температура синтеза $T \approx 1200\text{--}1300^\circ\text{C}$. Таким образом, углеродно-вакансионная структура представляет собой почти плоский кластер из 4 атомов C и связанную с ним углеродную вакансию с характерным диаметром $\sim 4 \text{ \AA}$ на расстоянии 2.4 \AA от него. Методом упругих лент рассчитаны все характеристики данного превращения, а именно: энергетический профиль, путь превращения, переходное состояние, его частотный спектр, собственный вектор, отвечающий единственной отрицательной собственной частоте. Рассчитаны инфракрасный спектр (ИК) и диэлектрическая проницаемость SiC, содержащего углеродно-вакансионные структуры. Обнаруженная недавно новая линия 960 cm^{-1} ИК спектра SiC, выращенного методом замещения атомов, на основании проведенных расчетов однозначно отождествлена с колебаниями атомов C в углеродно-вакансионных структурах. Сделан вывод о том, что углеродно-вакансионные структуры стабилизируют кубический политип SiC–3C.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-29-03149-2016-офи). Работа выполнена при использовании оборудования Уникального стенда (УНО) „Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок“ ФГУП ИПМаш РАН.

DOI: 10.21883/FTT.2018.09.46408.083

1. Введение

Как известно, карбид кремния SiC является одним из перспективных широкозонных полупроводников из-за различных уникальных свойств этого материала, таких как политипизм, высокая температура плавления, очень высокие твердость, теплопроводность, подвижность носителей заряда и т.д. [1,2]. Для интеграции карбида кремния и других широкозонных полупроводников, которые отлично сопрягаются с ним (таких как GaN, AlN, AlGaIn), в кремниевую электронику необходимо получать качественные эпитаксиальные слои SiC на кремниевых подложках [1–3]. Для решения этой задачи в работах [4–6] был разработан принципиально новый метод эпитаксии SiC на Si методом химического замещения атомов. Пленка SiC формируется на подложке Si за счет согласованного замещения каждого второго атома Si на атом C с помощью двухстадийной химической реакции



где V_{Si} — кремниевая вакансия. Она образуется за счет того, что продукт реакции SiO выводит часть атомов Si из системы. Квантово-химическая модель реакции (1)–(2) развита в работе [7].

Однако реальный рост эпитаксиальной пленки SiC по механизму (1)–(2) резко осложняется тем, что по мере роста пленки существенно нарастают механические деформации, несмотря на имеющиеся механизмы релаксации [5,8]. Карбид кремния, образующийся на первой стадии синтеза, сильно растянут, так как кубическая ячейка SiC размером 4.36 \AA образуется из кубической ячейки Si размером 5.43 \AA . Затем происходит усадка и отрыв SiC от подложки кремния [5]. Согласно [5–7], когерентное сопряжение между решетками Si и SiC в этот момент нарушается и осуществляется только там, где каждая пятая ячейка SiC совпадает с четвертой ячейкой Si. Происходит резкое изменение деформации, что вызывает сильный механохимический эффект [9], в результате которого часть атомов Si, которые занимают больший

объем по сравнению с атомами С, удаляется из пленки SiC, образуя в кремниевой подрешетке вакансии. Кроме того, скорость химической реакции взаимодействия ансамбля точечных дефектов в кремнии (2) с образованием SiC, как показано в [10], существенно зависит от типа и степени легирования исходного кремния. В частности, в кремнии (111) *p*-типа проводимости будет выгодно образование структуры, в которой углерод, участвующий в реакции (2), не соединится полностью с кремниевой вакансией, а будет незначительно смещен относительно ее центра. Не вставший на свое место углеродный атом, незначительно смещенный в межузельное пространство, обладает свойством донорной примеси. В результате он будет иметь некоторый положительный заряд. Кремниевая вакансия будет обладать свойствами акцептора, т.е. получит отрицательный заряд. В результате возникнет электрический диполь, а в слое SiC возникнет электрическое поле [11]. Данная ситуация неустойчива, поскольку возникнет механохимический эффект, который приводит к тому, что часть атомов кремния будет смещаться по направлению к поверхности пленки. Это приведет к возникновению внутреннего электрического поля, которое будет направлено против электрического поля диполя, что ведет к дополнительному удалению атомов Si. Иными словами, карбид кремния, полученный из кремния методом согласованного замещения атомов, всегда будет содержать кремниевые вакансии [9]. Наличие кремниевых вакансий в SiC косвенно подтверждается анализом эллипсометрических спектров, которые однозначно свидетельствуют об избытке пиролитического графита и об избытке пустот примерно в одинаковых количествах [12]. Эллипсометрический анализ карбида кремния, выращенного другими способами, никогда не обнаруживал избытка графита.

Недавно анализ инфракрасных (ИК) спектров образцов SiC/Si, полученных методом согласованного замещения атомов, выполненный в двух экспериментальных группах, выявил новую линию 960 см^{-1} как в спектрах поглощения, так и в спектрах пропускания [13–16]. Естественно, была высказана гипотеза, что данная линия связана с кремниевыми вакансиями, однако доказательства однозначной связи представлены не были.

В данной работе методом функционала плотности исследуется кристалл SiC политипов 3С и 4Н, содержащий кремниевые вакансии. Показано, что после прыжка одного из 4 соседних атомов углерода на место кремниевой вакансии образуется более выгодная структура, состоящая из 4 атомов углерода и углеродной вакансии. Теоретический анализ ИК спектра полученной углеродно-вакансионной структуры показал, что за счет колебаний С–С связей в такой структуре должна появиться новая линия 970 см^{-1} , что очень хорошо соответствует экспериментальным данным. Поэтому на основании расчетов методом функционала плотности в настоящей работе делается вывод, что наблюдаемая новая линия 960 см^{-1} действительно связана с кремниевыми вакансиями, образующимися в SiC за счет механохимического эффекта [9].

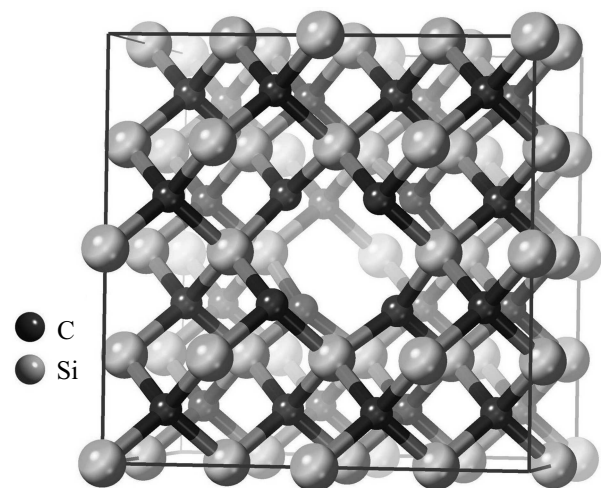


Рис. 1. Кремниевая вакансия в исследуемой суперъячейке из 31 атома Si и 32 атомов C. Длина ребра кубической суперъячейки равна 0.872 nm.

2. Анализ углеродно-вакансионной структуры методом функционала плотности

Для того чтобы проанализировать свойства карбида кремния различных политипов, содержащего кремниевые вакансии, были использованы суперъячейки, содержащие достаточно большое количество атомов Si и C. В частности, в случае кубического политипа SiC–3C использовалась суперъячейка $2 \times 2 \times 2$ кубического SiC, состоящая из 64 атомов. Атом Si, находящийся в центре суперъячейки (в кубическом SiC все атомы Si идентичны), удаляется, таким образом, ячейка исследуемой системы состоит из 31 атома кремния и 32 атомов углерода (см. рис. 1). По всем трем измерениям на систему накладываются периодические граничные условия. Расстояние между соседними вакансиями в такой модели составляет 0.87 nm, что должно гарантировать очень слабое взаимодействие между ними. В случае гексагонального политипа 4Н исследуемая суперъячейка состояла из $3 \times 3 \times 1$ элементарных ячеек SiC–4Н и содержала 36 атомов кремния и 36 атомов углерода. После удаления одного атома Si среднее расстояние между соседними вакансиями составляет примерно 0.95 nm.

Результат оптимизации геометрии системы при постоянном параметре решетки суперъячейки кубического SiC изображен на рис. 1. Вычисление проводилось методом функционала плотности в базе плоских волн с использованием приближения псевдопотенциалов. Для этого использовался код Quantum Espresso [17]. Обменно-корреляционные эффекты вычислялись в рамках градиентного функционала PBESOL [18]. Для расчетов использовались нормосохраняющие псевдопотенциалы, приводящие к погрешности порядка 0.5 meV/atom . Энергия обрезания плоских волн составляла 45 Ha. В обратном пространстве использовалась сетка по схеме

Монхорста–Пака из $4 \times 4 \times 4$ точек, отвечающая расстоянию между точками 0.06 \AA^{-1} .

Расчеты показывают, что этот минимум является всего лишь локальным. Если один из 4 атомов углерода, соседних с кремниевой вакансией, прыгнет на ее место, то после оптимизации геометрии системы ее энергия станет меньше на 1.5 eV . Фрагмент оптимизированной системы изображен на рис. 2, перемещение атома углерода в направлении $\langle 111 \rangle$ показано стрелкой. Видно, что в плоскости (111) образуется симметричный, почти плоский кластер из 4 атомов углерода, длина связи C–C равна 1.57 \AA . Снизу на расстоянии 2.4 \AA в направлении $\langle 111 \rangle$ находится углеродная вакансия, неразрывно связанная с углеродным кластером, поэтому такие образования мы называем углеродно-вакансионными структурами. Данная структура обладает симметрией $R3m$. Для вычисления энергетического профиля образования углеродно-вакансионной структуры, переходного состояния и активационного барьера применялся метод упругих лент (Nudged Elastic Band (NEB)) [18]. Данный метод позволяет определить так называемый путь с минимальным перепадом энергии (Minimal Energy Pathway (MEP)) [18]. Это такой путь превращения, при котором любое локальное изменение пути приводит к увеличению энергии системы в окрестности данной точки пути. Иными словами, это путь наискорейшего спуска из исходной конфигурации в конечную конфигурацию, т. е. наиболее вероятный путь перехода. В теории фазовых переходов первого рода [8,19–21] координата вдоль такого пути из исходной фазы в конечную является параметром порядка данного фазового перехода. Соответственно, сечение поверхности потенциальной энергии вдоль пути превращения является энергетическим профилем данного превращения.

Для детального описания процесса формирования углеродно-вакансионных структур также использовался метод функционала плотности в приближении PBESOL

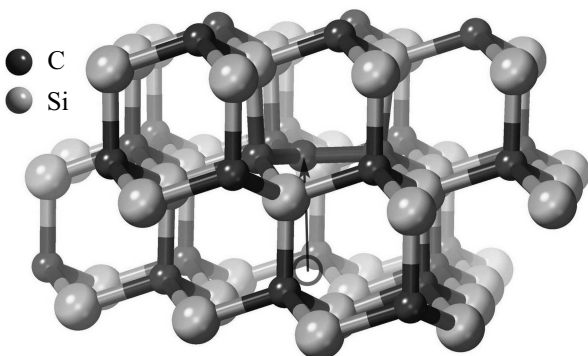


Рис. 2. Фрагмент суперъячейки с углеродно-вакансионной структурой. После прыжка атома C на место кремниевой вакансии образуется почти плоский кластер из 4 атомов C с длиной связи C–C, равной 1.57 \AA . Снизу на расстоянии 2.4 \AA от этого кластера находится углеродная вакансия (пустота) с характерным размером 4 \AA , неразрывно связанная с углеродным кластером.

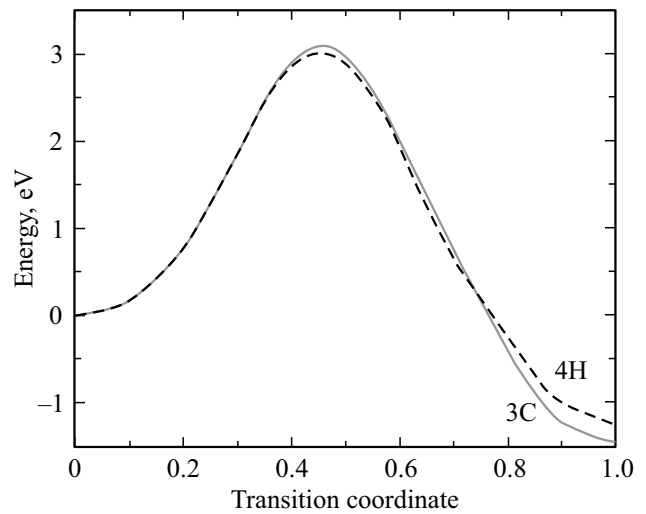


Рис. 3. Энергетический профиль превращения кремниевой вакансии в углеродно-вакансионную структуру, рассчитанный методом NEB [22] для двух политипов SiC: 3C (сплошная линия) и 4H (пунктирная линия). Для политипа 4H построен средний профиль для двух несимметричных (т. е. более выгодных) углеродно-вакансионных структур.

с использованием псевдопотенциалов и базиса плоских волн. Расчет методом NEB дает энергетический профиль образования углеродно-вакансионной структуры в кубическом SiC, изображенный на рис. 3. Высота активационного барьера для кубического SiC равна 3.1 eV . Для того чтобы силы, действующие на атомы, были меньше 0.1 eV/\AA , потребовалось 4 итерации при 12 изображениях (images) в методе NEB. Переходное состояние данного процесса, соответствующее максимуму энергии в процессе формирования углеродно-вакансионной структуры, изображено на рис. 4. Оно, так же как и углеродно-вакансионная структура, обладает симметрией $R3m$. Отметим, что в работе [23] методами симметричного теоретико-группового анализа также была показана возможность образования тригональной фазы $R3m$ в процессе превращения Si в SiC. Стрелкой показано направление собственного вектора, отвечающего единственной отрицательной собственной частоте, равной -580 cm^{-1} . Именно в этой точке собственный вектор совпадает с путем превращения MEP. Сравнительно небольшая величина отрицательной собственной частоты объясняется тем, что атом углерода не образует химической связи с соседними атомами (рис. 4) (расстояние до ближайших атомов Si равно 2.39 \AA).

Аналогичные расчеты были выполнены и для гексагонального политипа 4H, причем сетка по схеме Монхорста–Пака выбиралась из $3 \times 3 \times 2$ точек. Ключевое различие между политипами 3C и 4H заключается в том, что в SiC–4H с точки зрения симметрии атомы как Si, так и C бывают двух типов, условно обозначаемые как Si1, Si2, C1, C2. Поэтому в SiC–4H существуют 4 типа неэквивалентных углеродно-вакансионных структур. Если прыжок атома C совершается в на-

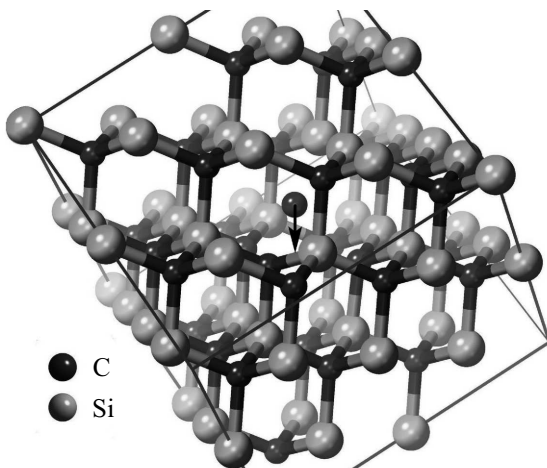


Рис. 4. Переходное состояние превращения в случае кубического SiC, отвечающее максимуму энергии на рис. 3, с величиной энергетического барьера 3.1 eV. Стрелкой показан путь превращения (МЕР) данной системы в углеродно-вакансионную структуру.

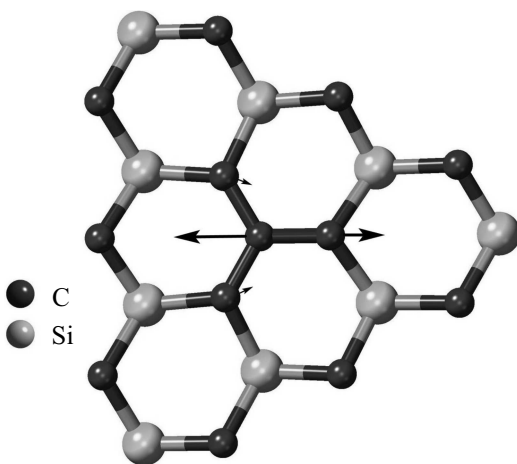


Рис. 5. Колебания углеродно-вакансионной структуры, соответствующие теоретической частоте ИК спектра 970 cm^{-1} . Наибольшее движение совершает одна C–C связь длиной 1.57 Å.

правлении $\langle 0001 \rangle$, то углеродно-вакансионная структура обладает симметрией P3M1. В противоположном случае симметрия структуры полностью исчезает, т.е. остается минимальная симметрия P1, соответствующая периодическим граничным условиям. Расчеты показали, что несимметричная структура заметно выгоднее симметричной (примерно на 0.4 eV). Результаты расчетов примерно совпадают с результатами по 3C, главное отличие заключается в том, что выгода в образовании углеродно-вакансионной структуры несколько меньше и в среднем для 2 разных несимметричных углеродно-вакансионных структур равна 1.3 eV. Потенциальный барьер образования углеродно-вакансионной структуры для политипа 4H чуть ниже и в среднем для несим-

метричных случаев равен примерно 3.0 eV. Средний энергетический профиль для 2 разных несимметричных углеродно-вакансионных структур в SiC–4H изображен на рис. 3.

Методом функционала плотности в приближении PBEsol с использованием псевдопотенциалов и базиса плоских волн был вычислен инфракрасный спектр системы с углеродно-вакансионными структурами. Его отличие от спектра чистого SiC для обоих политипов состоит в появлении новой линии 970 cm^{-1} и незначительном изменении частот основных линий. Колебания атомов, соответствующих частоте 970 cm^{-1} , показаны на рис. 5, сделанном в плоскости $\langle 111 \rangle$ для SiC–3C. Полученный результат полностью соответствует экспериментальным данным [13–16] по ИК спектрам карбида кремния, выращенного на кремнии методом химического замещения атомов. В частности, на рис. 6 приведены инфракрасные спектры на пропускание и на отражение образца SiC толщиной 80 nm, выращенного на Si(111) при температуре $T = 1250^\circ\text{C}$. Новая линия 960 cm^{-1} , которой нет на ИК

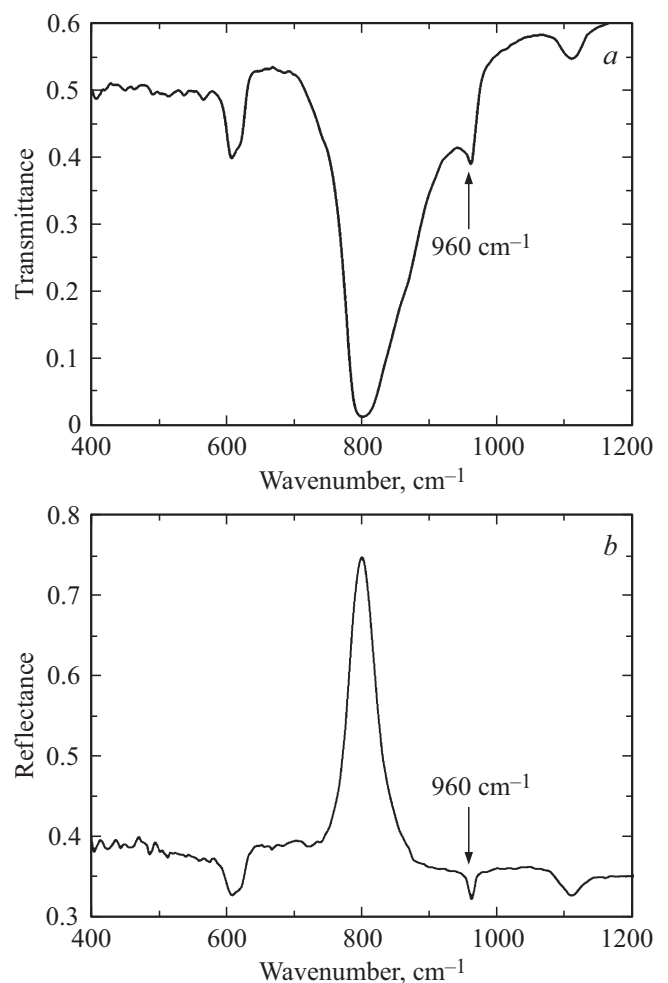


Рис. 6. ИК спектры на прохождение (a) и отражение (b) образца SiC толщиной 80 nm, выращенного на Si(111) методом замещения атомов. Линия 960 cm^{-1} отождествляется в данной работе с колебаниями атомов углерода в углеродно-вакансионной структуре (рис. 5).

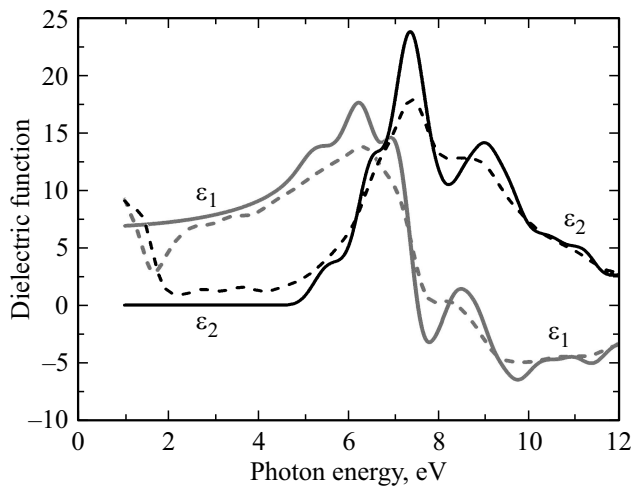


Рис. 7. Зависимость вещественной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 частей диэлектрической проницаемости чистого SiC-3C (сплошная линия) и SiC-3C, содержащего 2% (по объему) углеродно-вакансионных структур (штриховая линия), от энергии фотонов.

спектрах SiC, полученного другим способом, отчетливо видна и там, и там.

Методом функционала плотности в приближении PBESOL с использованием псевдопотенциалов и базиса плоских волн также была вычислена диэлектрическая проницаемость SiC-3C с углеродно-вакансионной структурой. На рис. 7 представлена вещественная ϵ_1 и мнимая ϵ_2 части диэлектрической проницаемости суперъчейки кубического SiC с углеродно-вакансионной структурой, занимающей объемную долю 2%, ориентированной по плоскости (111). Направление падения ординарного луча поляризованного света на кристалл было также по оси $\langle 111 \rangle$. В случае гексагонального поли типа 4H разница диэлектрической проницаемости SiC с углеродно-вакансионной структурой и без нее аналогична случаю с SiC-3C, но меньше по абсолютному значению.

3. Обсуждение результатов и выводы

Таким образом, в настоящей работе методом функционала плотности в приближении функционала PBESOL изучен процесс формирования углеродно-вакансионных структур в карбиде кремния. При выращивании SiC из Si методом замещения атомов образующийся SiC на первой стадии формирования сильно растянут, так как кубическая ячейка SiC размером 4.36 \AA образуется из кубической ячейки Si размером 5.43 \AA . Затем происходит усадка и отрыв SiC от подложки кремния. Согласно [5–7], когерентное сопряжение между решетками Si и SiC в данном случае нарушается и осуществляется только в местах, в которых каждая пятая ячейка SiC почти совпадает с четвертой ячейкой Si. В этот момент происходит резкое изменение деформации, что приводит к сильному механохимическому эффекту [10], в

результате которого часть атомов Si, которые занимают больший объем по сравнению с атомами C, удаляется из пленки SiC, образуя в кремниевой подрешетке вакансии. Расчеты показывают, что на место кремниевой вакансии в SiC выгодно попасть одному из 4 соседних атомов C. При этом в случае кубического поли типа SiC экономится энергия 1.5 eV , но необходимо преодолеть достаточно высокий активационный барьер 3.1 eV (рис. 3). В случае гексагонального поли типа 4H выигрыш энергии падает до $0.9\text{--}1.4 \text{ eV}$, причем несимметричная структура всегда выгоднее симметричной. Этот результат позволяет сделать вывод о том, что углеродно-вакансионные структуры стабилизируют именно кубический поли тип SiC. Отметим, что данный вывод совпадает с выводом о влиянии углеродных вакансий на стабильность поли типа 3C-SiC при гетерополи типной эпитаксии пленок карбида кремния методом сублимации на поверхности объемных кристаллов SiC, сделанный А.А. Лебедевым и С.Ю. Давыдовым в работе [24].

Простейшие оценки показывают, что для преодоления активационного барьера достаточно нагреть систему примерно до 1100°C . Поскольку рост SiC методом замещения атомов протекает при температурах $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ [4–6], то этого достаточно, чтобы в SiC образовались углеродно-вакансионные структуры, состоящие из почти плоского кластера из 4 атомов C и кремниевой вакансии на расстоянии 2.4 \AA от него (рис. 2 и рис. 5). Переходное состояние, отвечающее максимуму энергии на рис. 3, также рассчитано и изображено на рис. 4. Расчет инфракрасного спектра получившейся углеродно-вакансионной структуры показал, что связи C–C длиной 1.57 \AA (для сравнения длина связи C–C в алмазе равна 1.54 \AA) колеблются с частотой 970 cm^{-1} (рис. 5), причем интенсивность этой линии достаточно велика. Полученный результат прекрасно совпадает с экспериментальными данными по инфракрасному спектру образцов SiC/Si (рис. 6), в которых зарегистрирована новая линия 960 cm^{-1} [13–16], которой нет в SiC, полученном другими способами. Поэтому мы однозначно отождествляем данную линию 960 cm^{-1} с колебаниями C–C связей в углеродно-вакансионных структурах, неизбежно возникающих при трансформации решетки Si в решетку SiC при замещении каждого второго атома Si на атом C.

Сравнение диэлектрической проницаемости SiC с углеродно-вакансионной структурой (с объемной долей 2%) и без нее, т. е. чистого SiC (рис. 7), показывает, что углеродно-вакансионная структура делает SiC менее прозрачным, что также совпадает с экспериментальными данными [12]. Величина ϵ_2 в области энергий меньше 6 eV становится заметно больше 0, а при энергиях света меньше 2 eV нарастает особенно сильно. Такое поведение ϵ_2 очень напоминает ϵ_2 монокристаллического пиролитического графита [25]. Именно этим объясняется тот факт, что эллипсометрические спектры реального SiC, выращенного методом замещения атомов, требуют при моделировании включения пиролитического графита в SiC в рамках приближения эффективной среды [12].

Иными словами, SiC, выращенный методом замещения атомов, всегда менее прозрачен, чем чистый SiC, причем именно так, как будто он содержит пиролитический графит [12].

Авторы выражают глубокую благодарность С.А. Грудинкину за получение инфракрасных спектров пленок SiC/Si (рис. 6).

Список литературы

- [1] K. Takahashi, A. Yoshikawa, A. Sandhu. *Wide Bandgap Semiconductors*. Springer, Berlin (2007). 481 p.
- [2] J. Fan, P.K. Chu. *Silicon Carbide Nanostructures*. Springer, Cham (2014). 336 p.
- [3] T. Kimoto, J.A. Cooper. *Fundamentals of SiC Technology*. J. Wiley & Sons, Singapore (2014). 551 p.
- [4] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *J. Appl. Phys.* **113**, 024909 (2013).
- [5] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *J. Phys. D* **47**, 313001 (2014).
- [6] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. *ФТТ* **56**, 1457 (2014).
- [7] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *J. Phys. D* **50**, 464006 (2017).
- [8] A.V. Osipov. *J. Phys. D* **28**, 1670 (1995).
- [9] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. Письма в *ЖТФ* **43**, 13, 81 (2017).
- [10] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, I.P. Soshnikov. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **52**, 29 (2017).
- [11] А.С. Гращенко, Н.А. Феоктистов, А.В. Осипов, Е.В. Калинина, С.А. Кукушкин. *ФТП* **51**, 651 (2017).
- [12] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. Письма в *ЖТФ* **42**, 4, 16 (2016).
- [13] С.А. Грудинкин, В.Г. Голубев, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов, С.А. Кукушкин. *ФТТ* **57**, 182 (2015).
- [14] С.А. Грудинкин, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. *ФТТ* **59**, 2403 (2017).
- [15] С.А. Кукушкин, К.Х. Нусупов, А.В. Осипов, Н.Б. Бейсенханов, Д.И. Бакранова. *ФТТ* **59**, 986 (2017).
- [16] S.A. Kukushkin, K.Kh. Nussupov, A.V. Osipov, N.B. Beisenkhanov, D.I. Bakranova. *Superlattices and Microstructures* **111**, 899 (2017).
- [17] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al. *J. Phys.: Condens Mater* **21**, 395502 (2009).
- [18] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
- [19] A.V. Osipov. *Thin Solid Films* **261**, 173 (1995).
- [20] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *J. Chem. Phys.* **107**, 3247 (1997).
- [21] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ЖЭТФ* **113**, 2193 (1998).
- [22] G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jonsson. *J. Chem. Phys.* **113**, 9901 (2000).
- [23] Ю.Э. Китаев, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ* **59**, 30 (2017).
- [24] А.А. Лебедев, С.Ю. Давыдов. *ФТП* **39**, 296 (2005).
- [25] G.E. Jellison, J.D. Hunn Jr., Ho Nyung Lee. *Phys. Rev.* **B76**, 085125 (2007).

Редактор Ю.Э. Китаев