

03,11

Микроскопическое описание механизма перехода между политипами 2H и 4H карбида кремния

© 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 20 сентября 2018 г.
В окончательной редакции 5 октября 2018 г.)

Ab initio методами изучен механизм перемещения одного плотноупакованного слоя SiC из одного положения минимума в другое на примере политипного перехода SiC 2H → 4H. Показано, что промежуточное состояние с моноклинной симметрией *Cm* сильно облегчает такое перемещение, разбивая его на две стадии. Вначале перемещается в основном атом Si, лишь затем в основном атом C. При этом связь Si–C заметно наклоняется по сравнению с исходным положением, что позволяет уменьшить сжатие связей SiC в плоскости (11 $\bar{2}$ 0). Рассчитаны два переходных состояния этого процесса, они также обладают симметрией *Cm*. Найдено, что высота активационного барьера процесса перемещения плотноупакованного слоя SiC из одного положения в другое равна 1.8 eV. Рассчитан энергетический профиль данного перемещения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-12-01102). Работа выполнена при использовании оборудования Уникального стенда (УНО) „Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок“ ФГУП ИПМаш РАН.

DOI: 10.21883/FTT.2019.03.47230.262

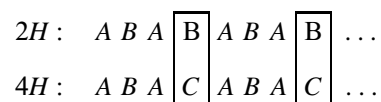
1. Введение

Хорошо известно, что некоторые кристаллические материалы обладают большим количеством полиморфных фаз. В частности, такие материалы как кремний Si и углерод C имеют десятки метастабильных полиморфных фаз [1,2]. Для соединений со слоистой структурой, таких как карбид кремния SiC или сульфид цинка ZnS, характерен частный случай полиморфизма — политипизм [3,4]. В этом случае фазы отличаются между собой лишь порядком чередования атомных слоев. В частности, SiC обладает более чем 100 политипами с примерно одинаковой энергией на атом [4]. Свойства политипов могут значительно отличаться друг от друга, что может быть использовано для работы различных приборов [4]. Например, ширина запрещенной зоны кубического политипа SiC-3C равна 2.4 eV, а гексагонального политипа SiC-4H — 3.3 eV, поэтому и диоды, и НЕМТ-транзисторы на основе гетероперехода 3C/4H считаются весьма перспективными [5].

Поскольку политипы соответствуют минимумам на поверхности энергии Гиббса, то при определенных условиях возможны как прямые, так и обратные переходы из одного политипа в другой. Например, при повышении температуры в кристаллах SiC-2H наблюдаются переходы 2H → 4H → 6H [6]. В работе [7] установлено, что кристаллы SiC-2H медленно переходят в структуру с

одномерным разупорядочением по оси *z* начиная уже с 400°C, то есть при этой температуре слои SiC начинают хаотично менять свое положение. Обратные переходы 6H → 4H → 2H наблюдаются при высоком давлении и высокой концентрации бора или алюминия [3,8], которые, очевидно, делают политип 2H более выгодным, а политип 6H — менее выгодным.

Для описания переходов из одного политипа в другой было предложено несколько моделей [3,9,10] как чисто твердофазных, так и с использованием газообразной или жидкой фазы. Однако в карбиде кремния, как показывают экспериментальные данные [3,11], реализуется в основном твердофазный механизм смещения слоев (layer displacement fault). В частности, самый простой переход между политипами SiC по этому механизму имеет место при переходе 2H → 4H [3]



Здесь буквами *A*, *B* и *C* обозначены все три возможных положения плотноупакованных слоев SiC [3,4]. Для того чтобы произошел переход 2H → 4H необходимо, чтобы один слой из каждых четырех перешел из положения *B* в положение *C* (эти слои выделены прямоугольником).

В настоящее время механизм перемещения слоев при политипных переходах совершенно не изучен, поэтому в

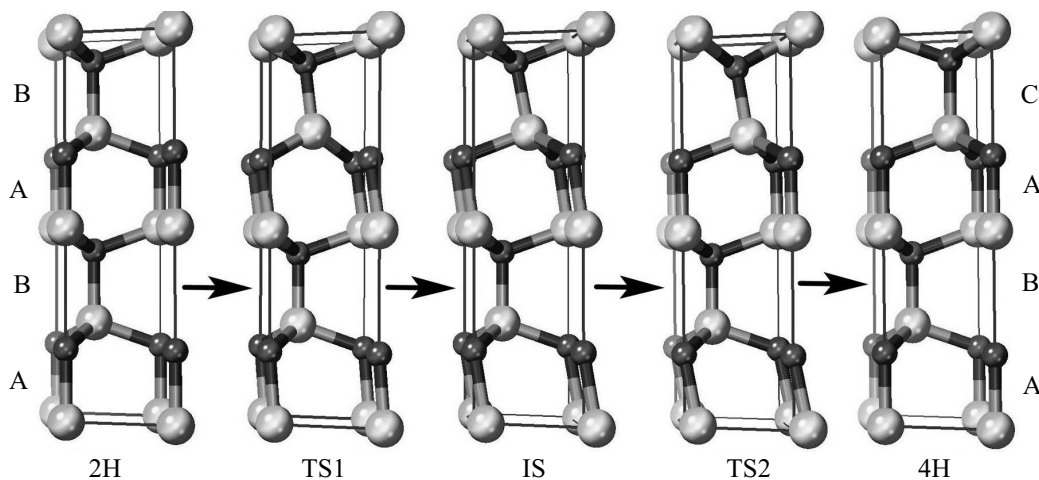


Рис. 1. Превращение политипа SiC-2H в политип SiC-4H путем перемещения одного плотноупакованного слоя, рассчитанное методами *ab initio*. Большие светлые шарики — атомы Si, маленькие темные — атомы C. Начальную 2H и конечную фазу 4H перехода разделяет метастабильная промежуточная фаза IS, сильно облегчающая данное превращение. Седловым точкам с наибольшей энергией отвечают переходные фазы TS1 и TS2.

настоящей работе этот механизм детально исследуется методами *ab initio* на примере перехода SiC 2H → 4H.

2. Постановка задачи и методы исследования

Для описания процесса перемещения одного слоя атомов SiC из положения B в положение C при переходе SiC 2H → 4H достаточно рассмотреть всего одну ячейку кристаллической решетки SiC-4H (или две ячейки SiC-2H по оси z), то есть всего 8 атомов (4 атома Si и 4 атома C). Для простоты будем считать размеры рассматриваемой системы в процессе перехода неизменными и равными размерам ячейки SiC-4H, а именно, $a = b = 3.08 \text{ \AA}$, $c = 10.08 \text{ \AA}$. По всем трем осям накладываются периодические граничные условия. На рис. 1 исходная система из 2 ячеек SiC-2H изображена слева, а конечная система из 1 ячейки SiC-4H — справа. Для наглядности показаны все 24 атома, принадлежащие кристаллическим ячейкам, а не только 8 независимых. Вертикальная связь Si–C, соответствующая плотноупакованному слою SiC, перемещается из положения B в положение C (см. рис. 1).

В квантовой химии такое перемещение лучше всего описывается методом упругих лент (Nudged Elastic Band (NEB)) [12,13]. Идея данного метода заключается в том, что, зная начальное и конечное положение, можно заморозить систему и ввести в нее дополнительные силы, которые направят частицы от начального состояния к конечному. Если выполнить определенные условия, то система пойдет по пути с минимальным перепадом энергии (Minimal Energy Pathway (MEP)) [13]. 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, то есть наиболее вероятный путь перехода. В теории фазовых переходов первого рода [14,15] 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. Несомненным достоинством метода упругих лент является то, что все промежуточные и переходные фазы могут быть найдены, если известны лишь начальная и конечная конфигурация системы [13].

Энергия системы в каждой точке пути (энергия так называемых изображений системы [13]) в настоящей работе вычислялась методом функционала плотности [16,17] в базисе плоских волн с использованием приближения псевдопотенциалов [16]. Для этого применялся код Quantum Espresso [18]. Обменно-корреляционные эффекты вычислялись в рамках градиентного функционала PBESOL [19]. В расчетах использовались нормосохраняющие псевдопотенциалы (www.pseudo-dojo.org), приводящие к погрешности порядка 0.1 meV/atom . Энергия обрезания плоских волн составляла 50 Ha . В обратном пространстве вычисления проводились по сетке Монхорста–Пака из $6 \times 6 \times 2$ точек, отвечающей расстоянию между точками 0.06 \AA . Для сходимости итераций с погрешностью 0.2 eV/\AA лент с 25 изображениями системы было достаточно 100 итераций.

3. Обсуждение результатов и выводы

Использование метода NEB к микроскопическому описанию перехода 2H → 4H с использованием метода функционала плотности выявило четко выраженный промежуточный минимум в зависимости энергии си-

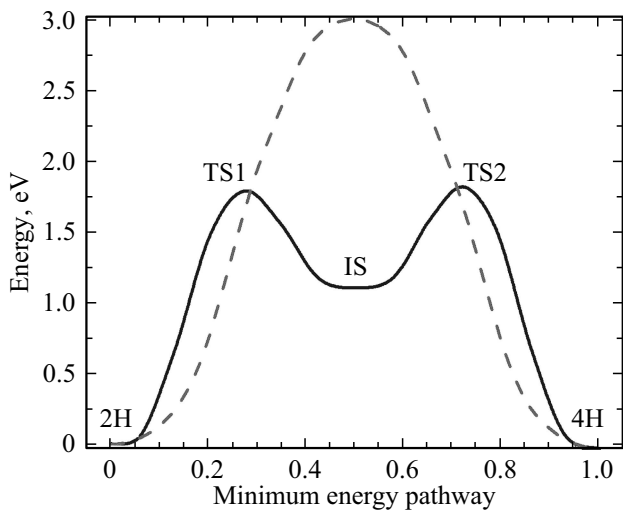


Рис. 2. Энергетический профиль превращения политипа SiC-2H в политип SiC-4H, рассчитанный методом NEB [12,13]. Пунктирная линия — энергетический профиль „прямого“ перехода, то есть без участия промежуточной метастабильной фазы IS.

стемы от пути превращения МЕР. Это промежуточное состояние IS является метастабильным и обладает симметрией C_m (2H и 4H имеют симметрию $P6_3mc$). Геометрия данного промежуточного состояния изображена на рис. 1 в центре. Примитивная ячейка фазы IS содержит 4 атома Si и 4 атома C и имеет параметры $a = 5.33 \text{ \AA}$, $b = 3.08 \text{ \AA}$, $c = 11.4 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 117^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. Промежуточная фаза IS отделена от исходной фазы 2H и конечной фазы 4H двумя максимумами, то есть переходными фазами TS1 и TS2 соответственно (см. рис. 1). Симметрия и параметры примитивных ячеек TS1 и TS2 совпадают с симметрией и параметрами ячейки IS. Энергетический профиль всего превращения изображен на рис. 2. Высота активационного барьера перемещения одного плотноупакованного слоя совпадает с разницей энергий состояний TS2 и 4H и равна 1.8 eV. В рамках указанных приближений (градиентный функционал PBESOL, плоские волны с энергией обрезания 50 Ha, псевдопотенциалы

(www.pseudo-dojo.org) сетка по схеме Монхорста–Пака из $6 \times 6 \times 2$ точек) был выполнен анализ собственных частот состояний TS1 и TS2. Помимо положительных собственных частот фаза TS1 имеет единственную отрицательную (мнимую) частоту -400 cm^{-1} , а фаза TS2 имеет единственную отрицательную (мнимую) частоту -410 cm^{-1} . Данный факт доказывает, что фазы TS1 и TS2 являются переходными и соответствуют седловым точкам поверхности энергии Гиббса [17,20].

Если бы промежуточного состояния IS не существовало, то высота активационного барьера перехода $2H \rightarrow 4H$ была бы значительно больше и равна 3.0 eV (штриховая линия на рис. 2). Это связано с тем, что при „прямом“ переходе приходится очень сильно сжимать связи перемещаемых атомов с ближайшими неподвижными атомами вплоть до значения 1.63 \AA (длина недеформируемой связи Si–C равна 1.89 \AA). Поэтому атомы Si и C используют другой, более выгодный путь перехода с участием промежуточной фазы IS. Первым начинает перемещаться атом Si (рис. 1), при этом вертикальная связь Si–C наклоняется. В таком состоянии (то есть в состоянии TS1) минимальная длина связей Si–C в плоскости, перпендикулярной оси z , равна 1.74 \AA . Иными словами, наклон перемещаемых связей позволяет уменьшить сжатие соседних связей в плоскости $(11\bar{2}0)$ почти в 2 раза. Величина наклона связи в фазе IS достигает 14° . Затем основное перемещение начинает атом C. Наклон перемещаемой связи позволяет уменьшить сжатие связей в плоскости $(11\bar{2}0)$ до длины 1.76 \AA в фазе TS2. Величина сжатия чуть меньше, чем в фазе TS1, потому что атом C меньше, чем атом Si. Тем не менее барьер TS2 чуть выше и чуть шире, чем барьер TS1. Кристаллические структуры TS1, IS, TS2 с моноклинной симметрией C_m изображены на рис. 3.

Найденная величина активационного барьера перемещения одного слоя $E_a = 1.8 \text{ eV}$ прекрасно согласуется с экспериментальными данными работы [7] о том, что перемещения слоев в SiC-2H происходят, начиная с температуры $T = 400^\circ\text{C}$. Действительно, грубая оценка характерного времени одного перемещения дает значение $\exp(E_a/k_B T) 10^{-12} \text{ s} \sim 30 \text{ s}$, что при длительном нагреве образца вполне может обеспечить хаотичное расположение по оси z плотноупакованных слоев SiC.

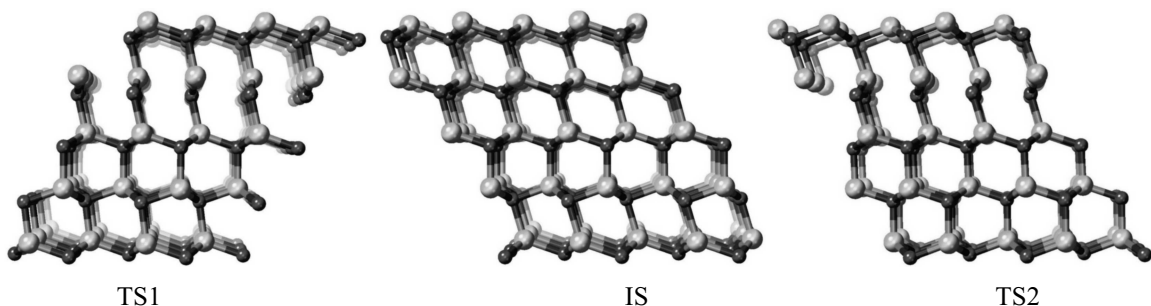
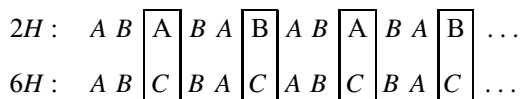


Рис. 3. Кристаллические решетки промежуточного состояния IS и двух переходных состояний TS1 и TS2 с моноклинной симметрией решетки C_m . Большие светлые шарики — атомы Si, маленькие темные — атомы C.

Некоторые другие переходы между политипами могут протекать аналогично, поскольку требуют независимого перемещения слоев по одному. Например, прямой переход $2H \rightarrow 6H$ требует перемещения каждого третьего слоя



В некоторых более сложных случаях требуется одновременное перемещение нескольких слоев. Например, при переходе $3C \rightarrow 6H$ два соседних слоя (из шести) должны поменяться местами, а при переходе $4H \rightarrow 8H$ три соседних слоя (из восьми) должны поменяться местами. Такие переходы, хоть и протекают похожим образом, но требуют отдельного рассмотрения.

Таким образом, в настоящей работе методами *ab initio* описан механизм перемещения плотноупакованного слоя SiC из одного положения в другое на примере превращения $2H \rightarrow 4H$. Показано, что такое перемещение осуществляется за счет наклона перемещаемых связей Si–C. Наклон связей в сторону перемещения приводит к появлению промежуточного метастабильного состояния кристаллической решетки SiC с моноклинной симметрией *Cm*. Рассчитаны переходные состояния с этой же симметрией *Cm*, соответствующие седловым точкам поверхности энергии Гиббса, которые разделяют исходную и конечную фазы $2H$ и $4H$ и найденное промежуточное состояние. Методом NEB доказано, что никаких других промежуточных или переходных состояний нет. Найдено, что высота активационного барьера процесса перемещения плотноупакованного слоя SiC из одного положения в другое равна 1.8 eV.

Список литературы

- [1] S. Wipperman, Y. He, M. Voros, G. Galli. *Appl. Phys. Rev.* **3**, 040807 (2016).
- [2] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. *ФТТ* **55**, 1640 (2013).
- [3] M.T. Sebastian, P. Krishna. *Random, non-random and periodic faulting in crystals*. Routledge. Taylor & Francis Group, London–N. Y. (2014). 383 p.
- [4] J. Fan, P.K. Chu. *Silicon Carbide Nanostructures. Fabrication, Structure, and Properties*. Springer, Cham (2014). 330 p.
- [5] R.A. Minamisawa, A. Mihaila, I. Farkas, V.S. Teodorescu, V.V. Afanas'ev, C.-W. Hsu, E. Janzen, M. Rahimo. *Appl. Phys. Lett.* **108** 143502 (2016).
- [6] T. Tagai, S. Sueno, R. Sadanaga. *Mineral. J.* **6**, 340 (1971).
- [7] J.A. Powell, H.A. Will. *J. Appl. Phys.* **43**, 1400 (1972).
- [8] N.W. Jepps, T.F. Page. *Prog. Cryst. Growth Charact.* **7**, 259 (1983).
- [9] А.А. Лебедев, С.Ю. Давыдов, Л.М. Сорокин, Л.В. Шахов. *Письма в ЖТФ* **41**, 23, 89 (2015).
- [10] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев. *ФТП* **41**, 641 (2007).
- [11] D. Pandey, S. Lele, P. Krishna. *Proc. R. Soc. Lond. A* **369**, 463 (1980).
- [12] G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jonsson. *J. Chem. Phys.* **113**, 9901 (2000).
- [13] K.J. Caspersen, E.A. Carter. *PNAS* **102**, 6738 (2005).
- [14] A.V. Osipov. *J. Phys. D* **28** 1670 (1995).
- [15] A.V. Osipov. *Thin Solid Films* **261**, 173 (1995).
- [16] J.G. Lee. *Computational Materials Science. An introduction*. CRS Press, Taylor & Francis Group, Boca Baton (2017). 351 p.
- [17] D.S. Sholl, J.A. Steckel. *Density functional theory. A practical introduction*. J. Wiley & Sons, Hoboken (2009). 238 p.
- [18] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al. *J. Phys.: Condens. Mater.* **21**, 395502 (2009).
- [19] 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).
- [20] P. Atkins, J. de Paula. *Atkins' Physical Chemistry*. Univ. Press, Oxford (2006). 1067 p.

Редактор Ю.Э. Кутаев