

## Пути политипных превращений в карбиде кремния

© С.А. Кукушкин<sup>1,2,3</sup>, А.В. Осипов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем машиноведения РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет  
информационных технологий, механики и оптики,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого,  
Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в Редакцию 10 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 11 апреля 2019 г.

Принята к публикации 11 апреля 2019 г.

Методами *ab initio* изучены два основных политипных превращения в карбиде кремния, а именно,  $2H \rightarrow 6H$  и  $3C \rightarrow 6H$ . Показано, что промежуточные фазы с тригональной симметрией  $P3m1$  и моноклинной симметрией  $Cm$  сильно облегчают перемещения плотноупакованных слоев при таких переходах, разбивая их на отдельные стадии. Обнаружено, что два данных политипных превращения протекают совершенно по-разному. При переходе  $2H \rightarrow 6H$  перемещаемые связи заметно наклоняются по сравнению с исходным положением, что позволяет уменьшить сжатие связей SiC в плоскости  $(11\bar{2}0)$ . Переход  $3C \rightarrow 6H$  осуществляется посредством образования вспомогательных связей Si–Si и C–C, живущих короткое время и помогающих плотноупакованным слоям поменяться местами. В результате активационный барьер превращения  $2H \rightarrow 6H$  (1.7 eV/atom) существенно меньше активационного барьера превращения  $3C \rightarrow 6H$  (3.6 eV/atom), что означает, что второй переход должен протекать при температурах на 750–800°C выше, чем первый. Рассчитаны энергетические профили данных политипных превращений, а также геометрии всех промежуточных и переходных фаз. Показано, что все переходные состояния имеют моноклинную симметрию.

**Ключевые слова:** фазовые переходы, политипы, карбид кремния, метод упругих лент, метод функционала плотности.

DOI: 10.21883/FTT.2019.08.47967.452

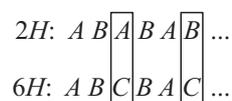
### 1. Введение

Хорошо известно, что плотноупакованные слоистые кристаллические соединения, такие как карбид кремния SiC, сульфид цинка ZnS, иодид кадмия CdI<sub>2</sub>, сульфид молибдена MoS<sub>2</sub> обладают большим количеством фаз, отличающихся друг от друга порядком чередования атомных слоев [1]. Например, SiC обладает более чем 100 политипами с примерно одинаковой энергией на атом [2]. Свойства политипов могут значительно отличаться друг от друга, что может быть использовано для работы различных приборов [3]. В частности, ширина запрещенной зоны кубического политипа SiC-3C равна 2.4 eV, гексагонального политипа SiC-4H — 3.3 eV, причем подвижность электронов в этих политипах очень высокая, поэтому приборы на основе гетероперехода 3C/4H считаются очень перспективными [3]. С этой точки зрения важно понять, каким образом один политип превращается в другой.

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  $2H \rightarrow 6H$  [4], причем самые первые признаки перехода появляются уже при 400°C. Обратные переходы

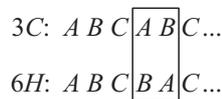
$6H \rightarrow 2H$  наблюдаются при высоком давлении и высокой концентрации бора или алюминия [1,5], которые, очевидно, делают политип 2H более выгодным, а политип 6H — менее выгодным. Превращения неоднократно наблюдались при температурах 1600–2100° [1,5–7]. Обратные переходы  $6H \rightarrow 3C$  наблюдаются при температуре порядка 1200–1400°C и давлении 30–70 kbar [8].

Для описания переходов из одного политипа в другой было предложено несколько моделей [1,5,9] как чисто твердофазных, так и с использованием газообразной или жидкой фазы. Однако, в карбиде кремния, как показывают экспериментальные данные [1,10], реализуется в основном твердофазный механизм смещения слоев (layer displacement fault). В настоящей работе методами квантовой химии исследуются два наиболее актуальных, но совершенно разных по своему характеру превращения политипов карбида кремния, а именно,  $2H \rightarrow 6H$  и  $3C \rightarrow 6H$ . При переходе  $2H \rightarrow 6H$  2 слоя из каждых 6 должны изменить свое положение в кристалле



Здесь буквами A, B и C обозначены все три возможных положения плотноупакованных слоев SiC [1]. Один слой

атомов в положении  $A$  должен переместиться в положение  $C$ , и один слой атомов в положении  $B$  также должен переместиться в положение  $C$  (эти слои выделены прямоугольником). При переходе  $3C \rightarrow 6H$  2 соседних слоя из каждых 6 должны поменяться местами:



Слой атомов в положении  $A$  должен перейти в положение  $B$ , а соседний с ним слой  $B$ , наоборот, должен переместиться в положение  $A$  (эти слои выделены прямоугольником). Второй случай, очевидно, должен реализовываться значительно сложнее первого, поскольку, когда два соседних слоя меняются местами, некоторые атомы мешают перемещаться друг другу.

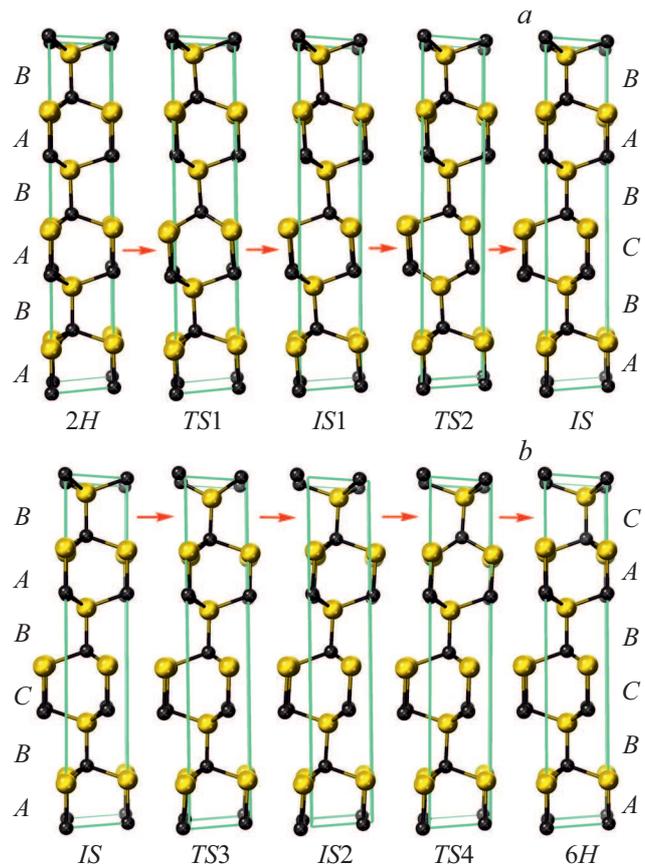
В настоящей работе оба превращения исследуются методами *ab initio*, что позволяет детально проанализировать механизм перемещения слоев и сравнить их между собой.

## 2. Постановка задачи и методы исследования

В обоих случаях для описания процесса перемещения слоев атомов SiC достаточно рассмотреть всего одну ячейку кристаллической решетки SiC-6H (или три ячейки SiC-2H по оси  $z$  и две ячейки SiC-3C в проекции (111)), т.е. всего 12 атомов (6 атомов Si и 6 атомов C). Для простоты будем считать размеры рассматриваемой системы в процессе перехода неизменными и равными размерам ячейки SiC-6H, а именно,  $a = b = 3.08 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.12 \text{ \AA}$ . По всем трем осям накладываются периодические граничные условия.

На рис. 1, *a* исходная система из 3 ячеек SiC-2H изображена слева, а конечная система из 1 ячейки SiC-6H — справа на рис. 1, *b*. Для наглядности показаны все 28 атомов, принадлежащие кристаллическим ячейкам, а не только 12 независимых. Вертикальная связь Si–C, соответствующая плотноупакованному слою SiC, перемещается из положения  $A$  в положение  $C$  (см. рис. 1, *a*) и из положения  $B$  в положение  $C$  (рис. 1, *b*). Исходная система из 2 ячеек SiC-3C изображена слева на рис. 2, а конечная система из 1 ячейки SiC-6H — справа на рис. 2. Соседние связи в положениях  $A$  и  $B$  меняются местами (рис. 2).

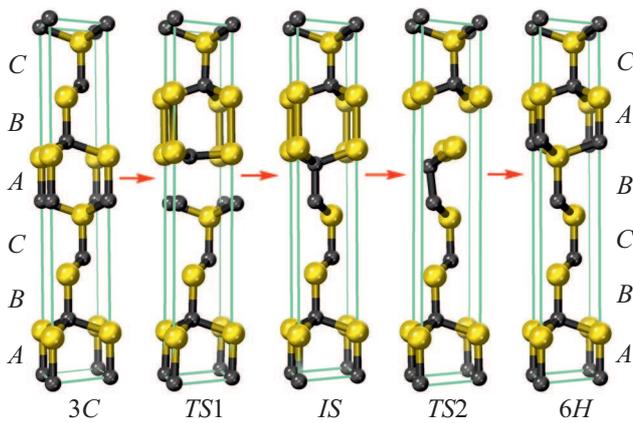
В квантовой химии подобные перемещения атомных слоев лучше всего описываются методом упругих лент (Nudged Elastic Band (NEB)) [11,12]. Идея данного метода заключается в том, что, зная начальное и конечное положения атомов, можно заморозить систему и ввести в неё дополнительные силы, которые направят атомы от начального состояния к конечному. При выполнении определенных условий система пойдет по пути с минимальным перепадом энергии (Minimal Energy Pathway (MEP)) [12]. Это такой путь превращения, что



**Рис. 1.** Превращение политапа SiC-2H в политап SiC-6H путем перемещения в другое положение по очереди двух независимых плотноупакованных слоев, рассчитанное методами *ab initio*. Большие светлые шарики — атомы Si, маленькие темные — атомы C. Начальную 2H и конечную фазу 6H перехода разделяет метастабильная промежуточная фаза IS с тригональной симметрией, сильно облегчающая данное превращение. Часть *a* показывает первую половину превращения, т.е. из 2H в IS, часть *b* — вторую половину, т.е. из IS в 6H. Седловым точкам с наибольшей энергией отвечают переходные фазы TS1, TS2 и TS3.

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 [13,14] 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 [12].

Энергия системы в каждой точке пути (энергия так называемых изображений системы [12]) в данной работе вычислялась методом функционала плотности [15,16]

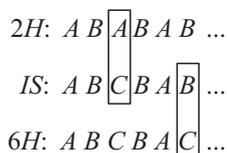


**Рис. 2.** Превращение политипа SiC-3C в политип SiC-6H путем обмена положениями двух соседних плотноупакованных слоев, рассчитанное методами *ab initio*. Большие светлые шарики — атомы Si, маленькие темные — атомы C. Начальную 3C и конечную фазу 6H перехода разделяет метастабильная промежуточная фаза IS с моноклинной симметрией, сильно облегчающая данное превращение. Седловым точкам с наибольшей энергией отвечают переходные фазы TS1 и TS2.

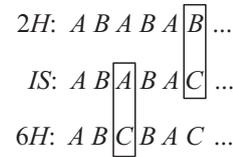
в базисе плоских волн. Для моделирования использовался пакет Medea-Vasp, использующий псевдопотенциалы проекционных присоединенных волн (Projector Augmented Waves, PAW) [17]. Обменно-корреляционная энергия рассчитывалась в рамках функционала PBE [18], соответствующему обобщенно-градиентному приближению (Generalized Gradient Approximation, GGA). Энергия обрезания плоских волн во всех расчетах была равна 400 eV. В обратном пространстве вычисления проводились по сетке Монхорста–Пака из  $7 \times 7 \times 3$  точек, отвечающей расстоянию между точками 0.3 1/Å.

### 3. Обсуждение результатов и выводы

Применение метода NEB к микроскопическому описанию переходов между политипами карбида кремния с использованием метода функционала плотности выявило наличие нескольких четко выраженных промежуточных минимумов в зависимости энергии системы от пути превращения МЕР. При переходе 2H → 6H таких минимумов три (рис. 3). Существование центрального минимума (промежуточного состояния IS) связано с тем, что две связи, которые меняют свои положения, делают это не одновременно, а по очереди. В частности, на рис. 1, a и 1, b изображена ситуация, когда вначале слой A переходит в C, лишь затем B переходит в C. Этот переход иллюстрируется схемой

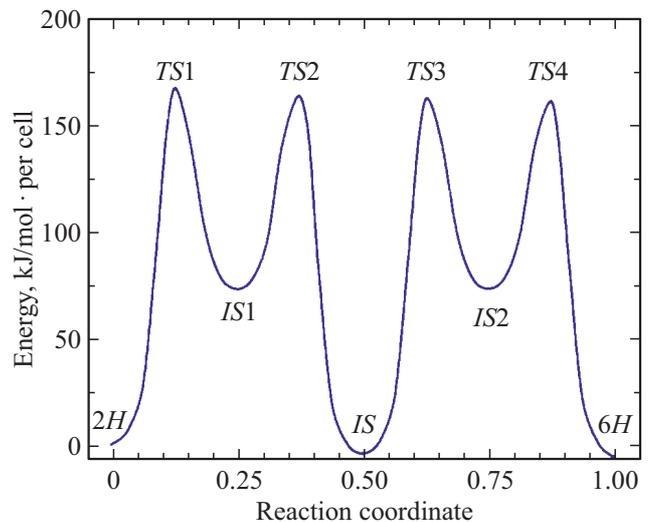


Кроме этого перехода возможен переход, когда вначале слой B переходит в C, и лишь затем слой A переходит в C:



Расчеты показывают, что с энергетической точки зрения оба варианта почти тождественны, но первый вариант все же чуть предпочтительнее. Подчеркнем, что в обоих случаях промежуточное состояние IS имеет симметрию  $P3m1$ , что ниже чем исходная и конечная симметрии  $P6_3mc$ . Параметры решетки фазы IS совпадают с параметрами решетки конечной фазы. Интересно отметить, что в первом случае структура промежуточного состояния IS (ABCBABA...) очень похожа на политип 4H, поскольку первые 6 слоев IS совпадают с 4H (ABCBABC...), отличия начинаются лишь с седьмого слоя.

Расчеты методом NEB показывают, что переходы 2H → IS и IS → 6H также содержат по одному промежуточному состоянию IS1 (рис. 1, a) и IS2 (рис. 1, b) соответственно. Эти промежуточные метастабильные состояния имеют еще меньшую симметрию  $Cm$ . Прimitивная ячейка фаз IS1 и IS2 содержит 6 атомов Si и 6 атомов C и имеет параметры  $a = b = 3.08 \text{ \AA}$ ,  $x = 16.03 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 106.75^\circ$ ,  $\gamma = 60^\circ$ . Промежуточные фазы IS1 и IS2 отделены от исходной фазы 2H, промежуточной фазы IS и конечной фазы 6H тремя максимумами, то есть переходными фазами TS1, TS2, TS3 и TS4 соответственно (см. рис. 3). Симметрия примитивных ячеек TS1, TS2, TS3 и TS4 совпадают с симметрией ячеек IS1 и IS2. Параметры решеток примитивных ячеек TS1, TS2, TS3 и TS4 оказались равны



**Рис. 3.** Энергетический профиль превращения политипа SiC-2H в политип SiC-6H, рассчитанный методом упругих лент NEB [11,12].

$a = b = 3.08 \text{ \AA}$ ,  $c = 16.03 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 106.75^\circ$ ,  $\gamma = 60^\circ$ , т.е. они совпадают с  $IS1$  и  $IS2$ . Энергетический профиль всего превращения  $2H \rightarrow 6H$  изображен на рис. 3. Высота активационного барьера перемещения одного плотноупакованного слоя совпадает с разницей энергий состояний  $TS3$  и  $IS$  и равна  $165 \text{ kJ/mol}$  ( $1.7 \text{ eV/atom}$ ). Если бы промежуточных состояний  $IS1$  и  $IS2$  не существовало, то высота активационного барьера перехода  $2H \rightarrow 6H$  была бы значительно больше и равна примерно  $3.0 \text{ eV/atom}$ . Это связано с тем, что при „прямом“ переходе приходится очень сильно сжимать связи перемещаемых атомов с ближайшими неподвижными атомами. Поэтому атомы Si и C используют другой, более выгодный путь перехода с участием промежуточных фаз  $IS1$  и  $IS2$ . Первым начинает перемещаться атом Si (рис. 1), при этом вертикальная связь Si–C наклоняется. Наклон перемещаемых связей позволяет уменьшить сжатие соседних связей в плоскости  $(11\bar{2}0)$  почти в 2 раза. Затем основное перемещение совершает атом C (рис. 1). Анализ собственных частот состояний  $TS1$ ,  $TS2$ ,  $TS3$  и  $TS4$  показал, что помимо положительных собственных частот переходные фазы  $TS1$ ,  $TS2$ ,  $TS3$  и  $TS4$  имеют единственную отрицательную (мнимую) частоту, которая лежит в интервале  $400\text{--}415 \text{ cm}^{-1}$ . Данный факт доказывает, что фазы  $TS1$ ,  $TS2$ ,  $TS3$  и  $TS4$  являются переходными и соответствуют седловым точкам поверхности энергии Гиббса [19].

Подчеркнем, что сходимость итераций в методе упругих лент NEB для данного превращения очень хорошая. При этом она существенно улучшается, если в качестве начального приближения выбрать кривую, проходящую через состояние  $IS$ . В этом случае энергетический профиль перехода  $2H \rightarrow 6H$  (рис. 3) вычисляется методом NEB с 25 изображениями при сходимости с точностью  $0.1 \text{ eV/\AA}$  за 70–100 итераций. В противном случае требуется более 200 итераций при точности  $0.2 \text{ eV/\AA}$ .

Переход  $3C \rightarrow 6H$  описывается методом NEB несомненно сложнее. Начальное приближение в виде линейной зависимости между исходной и конечной конфигурацией вообще не сходится к решению из-за того, что, когда соседние слои пытаются поменяться местами, некоторые атомы мешают друг другу. В результате метод упругих лент самостоятельно не может найти решение. Поэтому, путем оптимизации геометрии систем, близких к промежуточному, вначале находится промежуточная фаза  $IS$ , изображенная в середине на рис. 2, и лишь затем в качестве начального приближения выбирается путь, проходящий через начальное состояние  $3C$ , промежуточное  $IS$  и конечное  $6H$ . Даже в этом случае сходимость итераций не очень хорошая, но за 100–150 итераций при 25 изображениях системы можно добиться сходимости с точностью  $0.5 \text{ eV/\AA}$ . Результаты расчетов показаны на рис. 2 и 4.

Ключевым результатом данных расчетов является то, что для осуществления перехода  $3C \rightarrow 6H$  требуется разрыв Si–C связей, образование вместо них новых

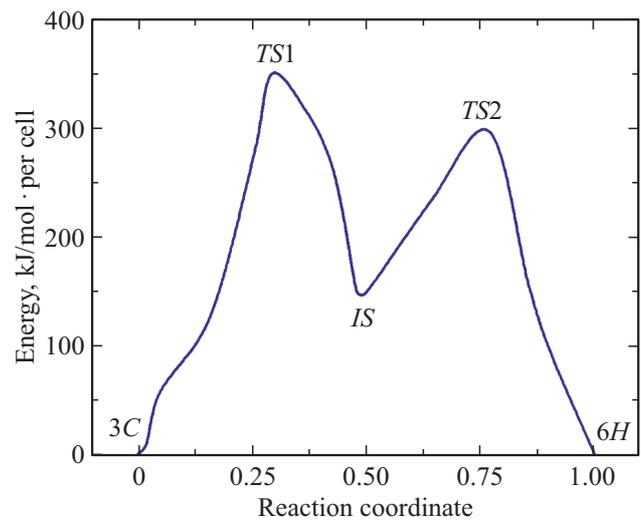


Рис. 4. Энергетический профиль превращения политипа SiC-3C в политип SiC-6H, рассчитанный методом упругих лент NEB [11,12].

Si–Si и C–C связей, затем их разрыв, и лишь затем образование новых Si–C связей (см. рис. 2). Образование Si–Si и C–C связей в SiC требует больших затрат энергии, поэтому высота барьера данного перехода заметно больше высоты перехода  $2H \rightarrow 6H$  и равна  $350 \text{ kJ/mol}$  ( $3.6 \text{ eV/atom}$ ) (см. рис. 4). Если начало политипного превращения  $2H \rightarrow 6H$  примерно соответствует  $400^\circ\text{C}$ , то политипное превращение  $3C \rightarrow 6H$  начинается примерно при  $1150^\circ\text{C}$ .

Фаза  $IS$  для перехода  $3C \rightarrow 6H$  обладает тригональной симметрией  $P3m1$ , что ниже чем симметрия исходной фазы  $F43m$  и симметрия конечной фазы  $P6_3mc$ . Параметры решетки фазы  $IS$  совпадают с параметрами решетки конечной фазы. Примитивные ячейки переходных фаз  $TS1$  и  $TS2$  обладают симметрией  $Cm$  и имеют параметры  $a = b = 3.08 \text{ \AA}$ ,  $c = 16.03 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 106.75^\circ$ ,  $\gamma = 60^\circ$ . Анализ собственных частот состояний  $TS1$  и  $TS2$  показал, что помимо положительных собственных частот переходные фазы  $TS1$  и  $TS2$  имеют единственную отрицательную (мнимую) частоту, а именно,  $-460$  и  $-230 \text{ cm}^{-1}$ , соответственно. Данный факт доказывает, что фазы  $TS1$  и  $TS2$  являются переходными и соответствуют седловым точкам поверхности энергии Гиббса [19].

Таким образом, моделирование политипных превращений в карбиде кремния методами квантовой химии показало, что если один плотноупакованный слой меняет свое положение, то такой переход протекает достаточно просто путем наклона перемещаемых связей. Высота активационного барьера такого перехода равна  $165 \text{ kJ/mol}$  ( $1.7 \text{ eV/atom}$ ), что соответствует температуре начала перехода  $400^\circ\text{C}$ . Если же несколько соседних плотноупакованных слоев одновременно меняют свое положение, например, меняются местами, то в этом случае переход протекает гораздо сложнее через образо-

вание вспомогательных Si–Si и C–C связей. В этом случае высота активационного барьера значительно выше, например, при переходе  $3C \rightarrow 6H$  она равна 350 kJ/mol (3.6 eV/atom), что соответствует температуре начала перехода 1150°C. Обе рассчитанные температуры неплохо согласуются с экспериментальными данными по данным политипным превращениям [1,4–8]. Во всех случаях промежуточные состояния играют очень важную роль в политипных превращениях, поскольку значительно снижают активационный барьер превращения. Более симметричные промежуточные метастабильные фазы в карбиде кремния имеют тригональную симметрию  $P3m1$ , менее симметричные — моноклинную симметрию  $Cm$ . Все переходные состояния также имеют моноклинную симметрию  $Cm$ .

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-29-03149-офи-м).

Работа выполнена при использовании оборудования Уникального стенда (УНО) „Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок“ ФГУП ИПМаш РАН.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] M.T. Sebastian, P. Krishna. *Random, non-random and periodic faulting in crystals*. Routledge, Taylor & Francis Group, London and N.Y. (2014). 383 p.
- [2] J. Fan, P.K. Chu. *Silicon Carbide Nanostructures. Fabrication, Structure, and Properties*. Springer, (2014). 330 p.
- [3] P.V. Bulat, A.A. Lebedev, Yu.N. Makarov. *Sci. Techn. J. Inform. Technol., Mech. Opt.* **3**, (91), (2014); ([https://openbooks.ifmo.ru/read\\_ntv/9619/9619.pdf](https://openbooks.ifmo.ru/read_ntv/9619/9619.pdf))
- [4] T. Tagai, S. Sueno, R. Sadanaga. *Mineralog. J.* **6**, 340 (1971).
- [5] N.W. Jepps, T.F. Page. *Prog. Cryst. Growth Charact.* **7**, 259 (1983).
- [6] H.N. Baumann. *J. Electrochem. Soc.* **99**, 109 (1952).
- [7] S.I. Vlaskina, G.N. Mishinova, V.I. Vlaskin, V.E. Rodionov, G.S. Svechnikov. *Semicond. Phys., Quantum Electron. & Optoelectron.* **14**, 432 (2011).
- [8] М.И. Сохор, В.Г. Кондаков, Л.И. Фельдгун. *Докл. АН СССР*, **175**, 4, 826 (1967).
- [9] А.А. Лебедев, С.Ю. Давыдов, Л.М. Сорокин, Л.В. Шахов. *Письма в ЖТФ* **41**, 23, 89 (2015).
- [10] D. Pandey, S. Lele, P. Krishna. *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **369**, 463 (1980).
- [11] G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jonsson. *J. Chem. Phys.* **113**, 9901 (2000).
- [12] K.J. Caspersen, E.A. Carter. *PNAS* **102**, 6738 (2005).
- [13] A.V. Osipov. *J. Phys. D*: **28**, 1670 (1995).
- [14] A.V. Osipov. *Thin Solid Films.* **261**, 173 (1995).
- [15] J.G. Lee. *Computational Materials Science. An introduction*. CRS Press, Taylor & Francis Group, Boca Baton (2017). 351 p.
- [16] D.S. Sholl, J.A. Steckel. *Density functional theory. A practical introduction*. J. Wiley & Sons, Hoboken (2009). 238 p.
- [17] J. Hafner. *J. Comp. Chem.* **29**, 2044 (2008).
- [18] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [19] P. Atkins, J. de Paula. *Atkins' Physical Chemistry*. Univ. Press, Oxford (2006). 1067 p.

Редактор Ю.Э. Кумаев