

03,13

Механизм диффузии монооксидов углерода и кремния в кристалле кубического карбида кремния

© С.А. Кукушкин¹, 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

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

Поступила в Редакцию 16 июля 2019 г.

В окончательной редакции 16 июля 2019 г.

Принята к публикации 25 июля 2019 г.

Описаны основные процессы, протекающие при диффузии газов монооксидов углерода CO и кремния SiO через слой монокристаллического карбида кремния SiC кубического политипа. Данная задача возникает при выращивании слоя монокристаллического SiC методом согласованного замещения атомов за счет химической реакции кристаллической подложки кремния с газом CO. Продуктами реакции являются эпитаксиальный слой SiC и газ SiO. Показано, что молекулы CO и SiO распадаются в кристалле SiC на отдельные атомы. Диффузия атомов кислорода осуществляется по междоузлиям только в направлении [110] с энергией активации 2.6 eV. Перемещение атомов Si и C происходит по вакансионному механизму в соответствующих подрешетках SiC с энергиями активации 3.6 eV и 3.9 eV соответственно и также лишь в направлении [110].

Ключевые слова: карбид кремния, диффузия, *ab initio* моделирование, эпитаксия.

DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48594.50ks

1. Введение

Получение высококачественных пленок широкозонных полупроводников, таких как карбид кремния (SiC), нитрид алюминия (AlN), нитрид галлия (GaN), на подложках кремния (Si) является одной из важнейших задач микро- и оптоэлектроники. В работах [1–3] была разработана принципиально новая методика роста таких слоев с использованием промежуточного буферного слоя карбида кремния толщиной 50–150 nm. Сам карбид кремния выращивался из кристалла кремния (Si) методом согласованного замещения атомов за счет химической реакции



Транспорт газа-реагента монооксида углерода (CO) и газа продукта реакции монооксида кремния (SiO) через слой SiC играет ключевую роль для определения скорости роста SiC. В настоящее время неизвестны ни механизмы диффузии CO и SiO через SiC, ни соответствующие значения коэффициентов диффузии, ни энергии активации диффузии. Не известно даже, какая стадия лимитирует скорость роста SiC. Чтобы исследовать эти вопросы в настоящей работе методами *ab initio* смоделированы все основные процессы транспорта газов CO и SiO через слой SiC. Для моделирования применялся пакет Medea-Vasp, использующий псевдопотенциалы проекционных присоединенных волн (Projector Augmented

Waves, PAW) [4]. Во всех расчетах использовался метод функционала плотности с базисом плоских волн, а обменно-корреляционная энергия рассчитывалась в рамках приближения мета-функционала SCAN [5], существенным образом уточняющего обобщенно-градиентное приближение (Generalized Gradient Approximation, GGA). Энергия обрезания плоских волн во всех расчетах была равна 400 eV.

2. *Ab initio* моделирование

Для моделирования использовалась суперячейка карбида кремния кубического политипа SiC-3C, имеющая размеры $8.72 \times 6.17 \times 9.25 \text{ \AA}$ и состоящая из 48 независимых атомов (рис. 1). Суперячейка была ориентирована так, что ось x направлена по [001], ось y — по $[\bar{1}10]$, ось z — по [110]. Размер суперячейки в направлении [110] специально выбран наибольшим и равным 3 периодам в этом направлении, поскольку основное движение атомов осуществляется именно по [110]. Интегрирование в первой зоне Бриллюэна проводилось по k -точкам, выбранным в виде сетки $3 \times 4 \times 3$, полученной с помощью схемы Монхорста–Пака. Исследования показали, что молекулы CO и SiO, оказавшись внутри кристалла SiC, сразу же распадаются на отдельные атомы, поскольку размер пустот в SiC слишком мал для них. Атом кислорода, в принципе, может двигаться в разных направлениях, однако энергия активации миграции в

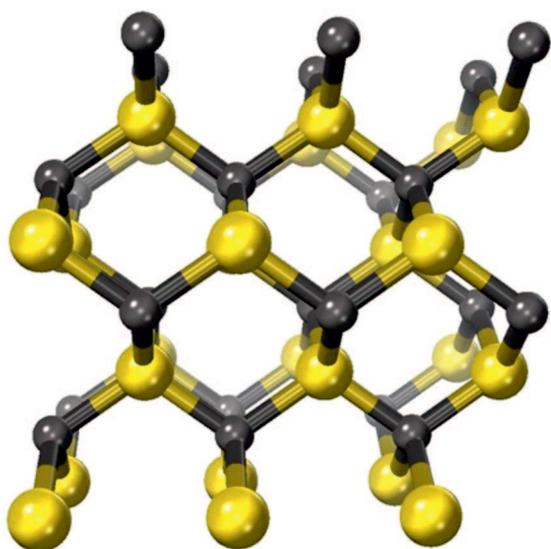


Рис. 1. Суперъячейка карбида кремния SiC-3C из 48 атомов, используемая при *ab initio* моделировании. Темные шарики — атомы C, светлые шарики — атомы Si.

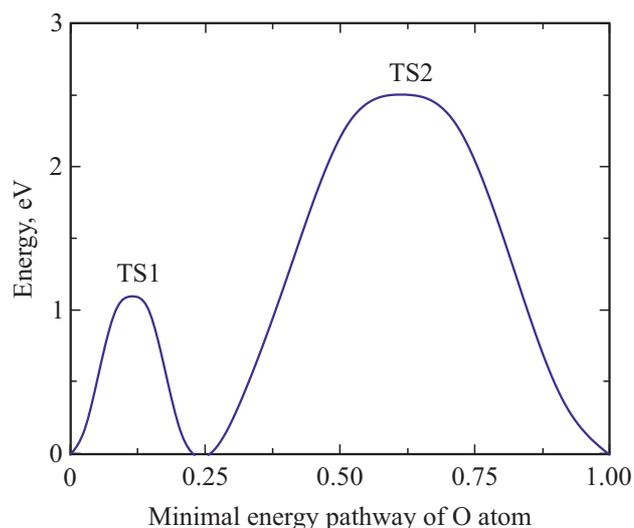


Рис. 2. Энергетический профиль процесса миграции атома кислорода в SiC-3C в направлении [110] на один период решетки. Величина энергетических барьеров, соответствующих двум переходным состояниям TS1 и TS2, равна 1.1 eV и 2.5 eV соответственно.

направлении [110] оказалась значительно меньше, чем в других направлениях. В квантовой химии процесс миграции лучше всего описывается методом упругих подталкивающих связей (Nurged Elastic Bands, NEB) [6]. Идея данного метода заключается в том, что зная начальное и конечное положение атомов, можно заморозить систему и ввести в нее дополнительные силы, которые направят атомы от начального состояния к конечному. Если выполнить определенные условия, то система пойдет по пути с минимальным перепадом энергии (Minimal

Energy Pathway, MEP) [6]. Это такой путь превращения системы, что любое локальное изменение пути приводит к увеличению энергии системы в окрестности данной точки пути. Иными словами, это путь наискорейшего спуска из исходной конфигурации атомов в конечную конфигурацию, то есть в данном случае наиболее вероятный путь миграции атома. Соответственно, сечение поверхности потенциальной энергии вдоль пути превращения является энергетическим профилем данного процесса. Расчет методом NEB дает энергетический профиль перемещения атома кислорода в кубическом SiC на один период 3.08 \AA в направлении [110], изображенный на рис. 2. Высота активационного барьера для миграции атома O в кубическом SiC в направлении [110] равна 2.5 eV. Для того чтобы силы, действующие на атомы, были меньше 0.05 \AA , потребовалось 50 итераций при 15 изображениях (images) в методе NEB.

3. Результаты исследования

Конфигурации атомов, соответствующие исходному, конечному, промежуточному и двум переходным состояниям TS1 и TS2, изображены на рис. 3. Наивысший барьер для миграции атома O соответствует состоянию TS2, в котором атом O образует единственную связь с атомом Si (рис. 3). Длина данной связи равна 1.58 \AA , то есть она растянута примерно на 5%, что и обеспечивает барьер миграции. Анализ спектра собственных частот данной конфигурации TS2 показывает, что он содержит единственную отрицательную (мнимую) частоту, равную 600 cm^{-1} . Это доказывает, что конфигурация TS2 действительно является переходным состоянием в процессе миграции атома O в направлении [110]. В других направлениях энергия активации миграции заметно выше, поэтому наиболее вероятна миграция только в направлении [110], а таких эквивалентных направлений в кристалле SiC-3C всего 6.

Аналогичные расчеты, выполненные методом NEB, показывают, что атомы Si и C практически не могут мигрировать по междоузлиям SiC, так как энергия миграции превышает 8 eV. Поэтому основной механизм миграции этих атомов — вакансионный. Вакансии в подрешетках как Si, так и C имеются при данном механизме синтеза SiC в достаточно больших количествах по следующим причинам. Во-первых, химическая адсорбция молекулы CO на изломе ступени SiC приводит к образованию кремниевой вакансии V_{Si} , которая сразу же начинает мигрировать к границе раздела SiC/Si, где у нее сток. Во-вторых, замещение атома Si на атом C в кремнии на границе раздела SiC/Si приводит к образованию углеродной вакансии в SiC, поскольку атом C уходит из SiC, а вошедший атом Si рано или поздно попадет в кремниевую вакансию. Углеродная вакансия мигрирует от границы SiC/Si к поверхности SiC, где в нее рано или поздно попадет атом C из молекулы CO. В-третьих, после того как часть атомов Si в кремнии

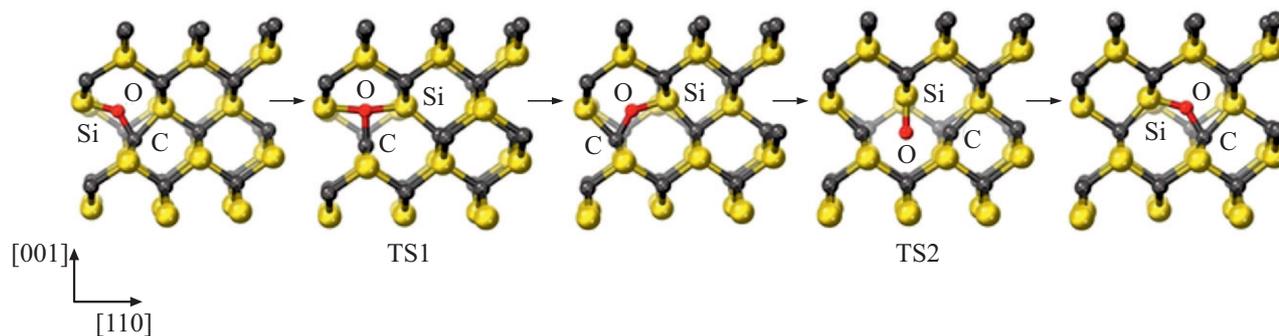


Рис. 3. Геометрическая конфигурация атомов, соответствующая 5 основным состояниям (3 энергетическим минимумам и 2 седловым точкам TS1 и TS2) при миграции атома кислорода в SiC-3C в направлении [110] на один период решетки 3.08 Å. Атомы Si, C, O подписаны буквами.

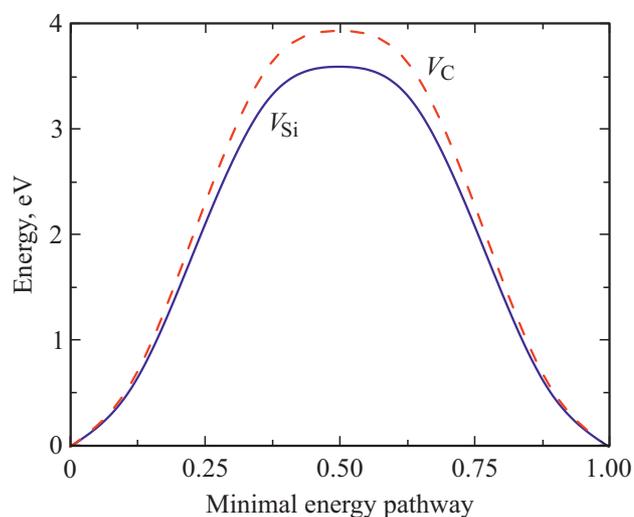


Рис. 4. Энергетический профиль процесса миграции кремниевой V_{Si} и углеродной V_C вакансий в SiC-3C в направлении [110] на один период решетки. Величины энергетических барьеров для V_{Si} и V_C равны 3.6 eV и 3.9 eV соответственно.

заместится на C, решетка кремния „схлопнется“, так как объем ячейки SiC-3C в два раза меньше объема ячейки Si. Возникающие при этом в SiC сильнейшие сжимающие напряжения за счет эффекта восходящей диффузии приводят к образованию дополнительных кремниевых вакансий [7,8]. Кроме того, в работе [9] показано, что кремниевой вакансии выгодно трансформироваться в углеродную вакансию плюс антисайт C_{Si} , то есть атом углерода, находящийся на месте атома кремния. Однако для этого необходимо преодолеть барьер 3.1 eV. Антисайт является неподвижной структурой, а углеродная вакансия после превращения продолжает движение к поверхности SiC. Таким образом, существует два газа вакансий, кремниевых V_{Si} и V_C углеродных, которые взаимодействуют между собой.

Методом NEB были рассчитаны энергетические профили процессов миграции кремниевых и углеродных

вакансий в SiC-3C в различных направлениях. Так же как и в случае с атомами O, наименьший барьер миграции оказался в направлении [110]. На рис. 4 показаны зависимости энергии системы от пути с минимальным перепадом энергии МЕР для вакансий V_{Si} и V_C в направлении [110]. Самый большой энергетический барьер миграции, равный 3.9 eV, соответствует миграции углеродной вакансии (рис. 4). Поэтому при низких температурах в чистом SiC именно углеродные вакансии лимитируют рост пленки SiC (энергетический барьер самой химической реакции равен 2.6 eV [10]). Однако для легированных материалов, а также при повышении температуры ситуация может измениться. Например, если исходный кремний был легирован бором, то барьер активации миграции кремниевой вакансии может повысится и уже кремниевые вакансии начнут лимитировать процесс роста SiC. Кроме того, при повышении температуры до значений 1100–1200°C значительная часть кремниевых вакансий перейдет в углеродные вакансии плюс неподвижные углеродные структуры (антисайты), представляющие собой почти плоский кластер из 4 атомов C (энергия активации этого процесса равна 3.1 eV [9]). В этом случае кремниевые вакансии будут лимитировать рост SiC, поскольку произведение концентрации кремниевых вакансий на их подвижность будет меньше, чем у углеродных вакансий. По-видимому, именно эта ситуация наиболее часто наблюдается на практике, поскольку данные углеродные структуры регистрируются как инфракрасной спектроскопией (они дают новую линию 960 cm^{-1}) [11], так и эллипсометрией, которая позволяет измерить их объемную концентрацию [9]. Обычно она оказывается в интервале 1–3% в зависимости от типа и степени легирования исходного кремния [9]. Если кремниевые вакансии лимитируют рост SiC, то в этом случае продукт реакции SiO скапливается внутри слоя SiC, оказываясь не в состоянии выйти наружу. Иногда это приводит к микровзрывам слоя SiC, напоминающим извержение вулкана. Такие „извержения“ регулярно регистрируются экспериментально при низких давлениях CO [1].

Таким образом, в настоящей работе методами квантовой химии было показано, что вакансии V_{Si} и V_C играют ключевую роль в кинетике реакции (1). Транспорт газа-реактанта CO в зону реакции и газа-продукта реакции SiO из зоны реакции осуществляется только в направлении [110] и эквивалентных ему, то есть в направлении каналов SiC. Миграция молекул CO и SiO эквивалентна миграции атома O и вакансий V_{Si} и V_C , поскольку атомам Si и C мигрировать необязательно, так как атом O легко образует химическую связь с любым атомом кристалла SiC. Энергетический барьер миграции вакансий более чем в 2 раза ниже, чем барьер миграции атомов, и равен в идеальном кристалле 3.6 eV для V_{Si} и 3.9 eV для V_C . Поэтому при низких температурах синтез SiC лимитируется миграцией V_C . В кристалле SiC-3C, содержащем границы двойников, барьеры миграции могут быть на 10–20% ниже. Начиная с температуры 1100–1200°C значительная часть кремниевых вакансий перейдет в углеродные вакансии плюс неподвижные углеродные структуры (энергия активации этого процесса равна 3.1 eV). Поэтому из-за недостатка кремниевых вакансий они могут лимитировать синтез SiC. В этом случае в SiC, синтезированном методом согласованного замещения атомов, будут находиться как углеродные кластеры, так и следы микровзрывов, вызванных скапливанием большого количества SiO внутри слоя SiC. И то и другое регистрируется экспериментально при низких давлениях CO.

Благодарности

А.В. Осипов выполнял свою часть работы в рамках проекта РФФ № 19-72-30004.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *J. Phys. D.*: **47**, 313001 (2014).
- [2] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. *ФТТ* **56**, 1457 (2014).
- [3] Ш.Ш. Шарофидинов, С.А. Кукушкин, А.В. Редьков, А.С. Гращенко, А.В. Осипов. *ПЖТФ* **45**, 24 (2019).
- [4] J. Hafner. *J. Comp. Chem.* **29**, 2044 (2008).
- [5] J. Sun, A. Ruzsinszky, J.P. Perdew. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 036402 (2015).
- [6] K.J. Caspersen, E.A. Carter. *PNAS* **102**, 6738 (2005).
- [7] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ПЖТФ* **43** (13), 81 (2017).
- [8] A.V. Osipov. *J. Phys. D.*: **28**, 1670 (1995).
- [9] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ* **60**, 1841 (2018).
- [10] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *J. Phys. D.*: **50**, 464006 (2017).
- [11] С.А. Грудинкин, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. *ФТТ* **59**, 2403 (2017).

Редактор Ю.Э. Китаев