

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.1,544.4

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ВАКАНСИЙ И АДАТОМОВ В МОНОСЛОЕ
ГЕКСАГОНАЛЬНОГО SiC

© 2012 г. А. А. Кузубов^{*,**,*}, Н. С. Елисеева^{*}, П. О. Краснов^{*,**,*},
Ф. Н. Томилин^{*,**}, А. С. Федоров^{**}, А. В. Толстая^{*}

^{*}Сибирский федеральный университет, Красноярск

^{**}Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики им. Л.В. Киренского, Красноярск

^{***}Сибирский государственный технологический университет, Красноярск

E-mail: alex_xx@rambler.ru, nataxa1.09@mail.ru

Поступила в редакцию 21.07.2011 г.

Отмечено, что развитию полупроводниковой SiC-электроники препятствует низкое качество выращиваемых монокристаллов карбида кремния. Установлено, что структурные дефекты подложки, проникающие при последующем гомоэпитаксиальном росте в эпитаксиальный слой, способны значительно ухудшить характеристики приборов. Проведено исследование влияния деформации монослоя гексагонального SiC на стабильность вакансий и свойства материала, а также изучение процессов миграции адатомов кремния и углерода по поверхности SiC.

Ключевые слова: карбид кремния, дефекты, адатомы, метод функционала плотности.

Карбид кремния — единственное бинарное соединение элементов четвертой группы, существующее в твердом состоянии. Этот материал нашел широкое применение в полупроводниковой технике, на его основе изготавливают электролюминесцентные приборы, детекторы видимого и ультрафиолетового излучения [1, 2], а также детекторы ядерного излучения [3].

Это соединение известно в двух модификациях — α и β ; α -карбид кремния имеет слоистую структуру с гексагональной кристаллической решеткой, образуя большое число политипов; β -карбид кремния имеет гранецентрированную кубическую решетку [4, 5]. Данный материал может также существовать в виде тонких пленок [4, 6]. Образование пленок карбида кремния той или иной модификации напрямую зависит от параметров синтеза [7].

Подобно углероду, карбид кремния с гексагональной кристаллической решеткой способен существовать в виде отдельных плоскостей, образуя так называемый двумерный карбид кремния (2D SiC) [8, 9]. В литературе описан ряд 2D-материалов на основе гексагонального SiC, отличающихся друг от друга проводящими свойствами. Плоская структура монослоя SiC, периодичная в двух направлениях, является полупроводником. Однако электронная структура ленты, вырезанной из монослоя, меняется в зависимости от расположения шестиугольников на краях. Ленты карбида кремния с зубчатой структурой — немагнитные полупроводники, а зигзагообразные — магнитные проводники [10].

В монослоях карбида кремния возможно существование дефектов различного рода, наиболее часто встречающиеся из них — вакансионные дефекты и адатомы. В случае больших концентраций вакансионные дефекты способны существенно менять свойства материала. В исследуемой структуре возможны как вакансии одного типа атомов (углерода или кремния), так и бивакансии углерода и кремния одновременно. Расчет стабильности моновакансий проводился в работе [11, 12]. Согласно данной работе энергия образования вакансии углерода и кремния соответственно составляют -2.57 и 6.98 эВ. Полученные результаты вызывают сомнения, поскольку вакансия углерода оказалась стабильна. Возможно это связано с малым размером ячейки монослоя SiC, выбранной для расчета.

Монослой гексагонального SiC выращивается на подложке, что должно приводить к деформации его кристаллической решетки. Это может изменить термодинамическую стабильность вакансий и, как следствие, концентрацию вакансионных дефектов. На концентрацию вакансий также существенно влияет их рекомбинация с адатомами углерода или кремния. В этом случае важным фактором будет являться скорость перемещения адатомов по поверхности монослоя. Ранее нами были выполнены подобные работы, в которых в качестве объекта исследования были выбраны графен и h-BN [13, 14]. В данных работах было показано существенное влияние деформации кристаллической решетки на стабильность вакансий и свойства материала.

Таблица 1. Значение магнитного момента в зависимости от относительной величины деформации (σ) и типа вакансии (Si, C, SiC)

σ		μ, μ_B
	Si	
0.98		1.16
0.99		1.16
1.00		1.18
1.01		1.50
1.02		1.50
	C	
0.98		0.00
0.99		0.00
1.00		0.00
1.01		0.00
1.02		0.00
	SiC	
0.98		0.00
0.99		0.00
1.00		0.00
1.01		0.00
1.02		1.99

В нашей работе проведен расчет энергии вакансий и бивакансий монослоя гексагонального SiC при одноосной деформации структуры (на 1 и 2% вдоль одного из векторов трансляции), а также исследованы параметры миграции адатомов углерода и кремния по поверхности монослоя.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Вычисления проводились с помощью квантово-химического пакета VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [15–17] в рамках формализма функционала плотности (DFT) [18, 19] с использованием базиса плоских волн и ультрамягких псевдопотенциалов Вандербиля (Vanderbilt ultrasoft pseudopotential) [20]. Электрон-электронное взаимодействие рассмотрено в пределах обобщенного градиентного приближения (GGA) с применением обменно-корреляционного функционала PW91. Для нахождения переходного состояния и потенциальных барьеров при перескоке адатома углерода (кремния) по поверхности использовался метод упругой ленты (nudged elastic band).

На начальном этапе работы смоделирована суперячейка, содержащая $7 \times 7 \times 1$ элементарных ячеек карбида кремния. Для отделения плоскостей, находящихся в соседних ячейках, в расчетах с периодическими условиями задавался вдоль нормали к плоскости вакуумный промежуток 15 Å. Ве-

личина, которого подбиралась исходя из предположения, что на данном расстоянии соседние плоскости не будут взаимодействовать друг с другом. Обратное пространство в первой зоне Бриллюэна автоматически разбивалось на сетку по схеме Монхорста–Пака [21], количество k -точек вдоль каждого из направлений составляло $2 \times 2 \times 1$. Энергия обрезания плоских волн в расчетах равнялась 287 эВ. При моделировании всех исследуемых структур проводилась оптимизация геометрии, с максимальным значением сил – 0.01 эВ/атом.

Для оценки стабильности одиночной вакансии в данной работе рассчитывалась энергия образования вакансий $E(V_x)$ по формуле:

$$E(V_x) = E_{\text{total}}(\text{Si}_{49}\text{C}_{49} + V_x) - E_{\text{total}}(\text{Si}_{49}\text{C}_{49}) + \mu_x,$$

где $x = \text{Si}, \text{C}$, $E_{\text{total}}(\text{Si}_{49}\text{C}_{49} + V_x)$ – полная энергия монослоя SiC с вакансией, $E_{\text{total}}(\text{Si}_{49}\text{C}_{49})$ – полная энергия монослоя, μ_x – химический потенциал углерода (кремния).

Химический потенциал рассчитывался по формуле:

$$\mu_{\text{Si}} = E_{\text{total}}(\text{SiC}) - E_{\text{C}},$$

$$\mu_{\text{C}} = E_{\text{total}}(\text{SiC}) - E_{\text{Si}},$$

где $E_{\text{total}}(\text{SiC})$ – полная энергия элементарной ячейки карбида кремния политипа 2H, E_{C} – энергия атома углерода в ячейке графита, E_{Si} – энергия атома кремния в кристаллической решетке.

Расчет энергии образования бивакансии проводился по формуле:

$$E(V_{\text{SiC}}) = E_{\text{total}}(\text{Si}_{48}\text{C}_{48}) - E_{\text{total}}(\text{Si}_{49}\text{C}_{49}) + E_{\text{total}}(\text{SiC}),$$

где $E_{\text{total}}(\text{Si}_{48}\text{C}_{48})$ – полная энергия монослоя SiC с бивакансией, $E_{\text{total}}(\text{SiC})$ – полная энергия элементарной ячейки SiC.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ходе работы изучено влияние дефектов и деформации на свойства монослоя SiC, а также исследована стабильность дефектов под воздействием деформации. Для этого рассматривались структуры монослоя SiC без дефектов, с вакансией углерода (кремния) и бивакансией углерода и кремния. Моделирование деформации осуществлялось с помощью уменьшения или увеличения вектора трансляции вдоль одной из осей на 1 и на 2%.

Из полученных результатов (табл. 1) видно, что при наличии вакансий кремния у монослоя SiC появляется магнитный момент. Он обусловлен наличием оборванных связей у атомов углерода, окружающих достаточно большого размера вакансию кремния. Аналогичная ситуация проявляется при наличии бивакансии, когда прикладывается сильное растяжение. При образовании вакансии углерода расстояние между соседними атомами кремния сравнительно невелико, что приводит к возникновению между ними кратных связей. Соответственно в этом случае магнитного

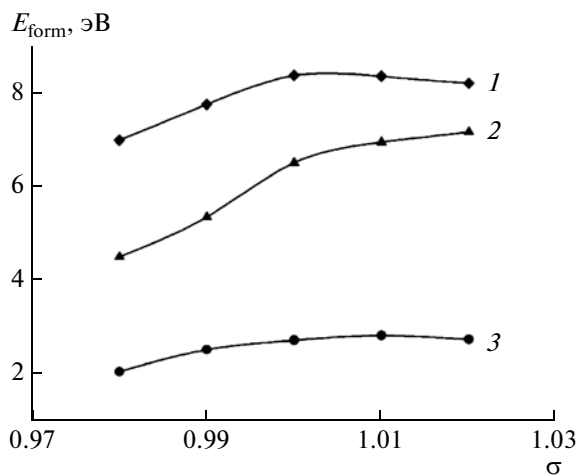


Рис. 1. Зависимости энергии образования дефекта от величины относительной деформации (σ): 1 – вакансия Si, 2 – бивакансия, 3 – вакансия C.

момента не наблюдается, как и при наличии в структуре бивакансии.

Далее в работе рассчитана энергия образования дефекта. Ее зависимость от величины относительной деформации представлена на рис. 1. Согласно графику наиболее стабильна вакансия углерода, обладающая наименьшей энергией образования. Самой неустойчивой является вакансия кремния, стабилизирующаяся при сильном растяжении либо сжатии подобно вакансии угле-

рода. В отличие от вакансии кремния бивакансия стабилизируется только при большом сжатии. Наибольшую стабилизацию вакансии кремния и бивакансии при большом сжатии, можно объяснить образованием связи между атомами углерода, способствующей понижению энергии дефектной структуры (рис. 2).

Концентрацию вакансий можно оценить по формуле:

$$N(V_x) = \exp(-E(V_x)/kT).$$

Концентрация вакансий углерода, обладающих минимальной энергией образования, при стандартной температуре 298 К равна 6.74×10^{-47} . Концентрации вакансий атомов кремния и бивакансий будут существенно ниже, поскольку они обладают более высокой энергией образования.

Кроме этого на число вакансий влияет подвижность адатомов углерода и кремния на поверхности слоя, и как следствие, возможность их рекомбинации с вакансиями. Для оценки вероятности данных процессов в работе проводилось моделирование движения адатомов, при этом рассчитывались энергетические барьеры перескока по поверхности монослоя SiC.

В ходе изучения процесса миграции адатомов углерода и кремния найдены их наиболее выгодные положения на поверхности монослоя SiC (рис. 3). Энергия наиболее выгодного положения принималась за начало отсчета, а энергия адсорбции в других положениях рассчитывалась относительно него (табл. 2).

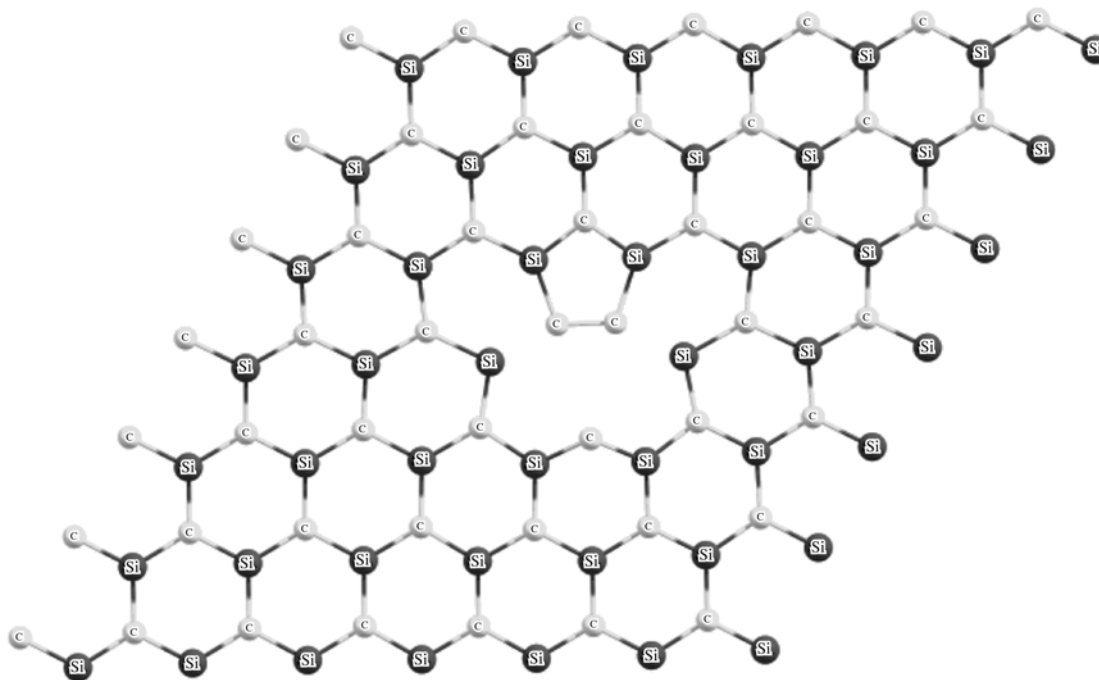


Рис. 2. Структура монослоя SiC, содержащая вакансию кремния.

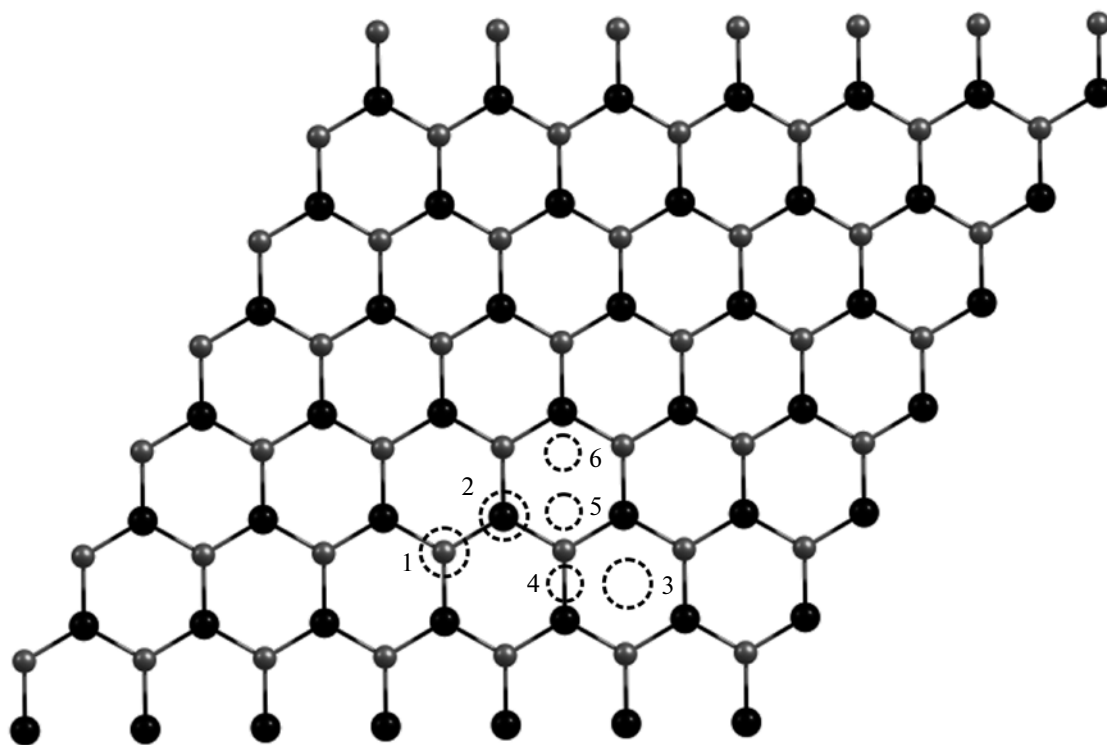


Рис. 3. Положения адатома на поверхности монослоя SiC (серый – C, черный – Si).

Нами смоделирован процесс перехода адатома между наиболее выгодными эквивалентными положениями соответственно для углерода 1-1 и кремния 5-5. Величины рассчитанных энергетических барьеров перехода адатома составили 0.16 эВ для кремния и 2.34 эВ для углерода. Малая величина энергетического барьера свидетельствует о значительной подвижности адатома кремния, следовательно, вероятность протекания процесса его рекомбинации с вакансией достаточно высо-

ка. В случае углерода наблюдается обратная ситуация.

Исходя из полученных результатов видно, что наиболее термодинамически стабильна вакансия углерода, адатом кремния за счет высокой подвижности по возможности будет рекомбинировать с вакансией. Следовательно, исследуемый материал в основном содержит вакансии углерода, оценочная концентрация которых в проведенной работе составила 6.74×10^{-47} .

Авторы выражают благодарность Институту компьютерного моделирования СО РАН (Красноярск), Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (Москва), а также компьютерному центру СФУ за предоставление возможности использования вычислительных кластеров, на которых и были проведены все расчеты.

Таблица 2. Зависимость относительной энергии адсорбции (E) от положения адатома (n)

n	E , эВ	
	C	Si
1	0.00	0.05
2	0.70 ¹	– ⁴
3	2.51	1.07
4	0.93 ²	0.03 ³
5	0.04	0.00
6	1.39	0.17

¹ Переходит в положение 4.

² Смещается от центра связи к углероду.

³ Переходит в положение 1.

⁴ Существенно отклоняется от изначального расположения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shi S.L., Xu S.J., Wang X.J., Chen G.H. // Thin Solid Films. 2006. V. 495. P. 404.
2. Fan J.Y., Wu X.L., Chu P.K. // Progress in Materials Science. 2006. V. 51. P. 983.
3. Калинина Е.В. // Физика и техника полупроводников. 2007. Т. 41. № 7. С. 771.
4. Аристов В.Ю. // Успехи физ. наук. 2001. Т. 171. № 3. С. 801.

5. Park C.H., Byoung-Ho Cheong, Keun-Ho Lee, Chang K.J. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 4485.
6. Ivashchenko V.I., Rusakova G.V., Shevchenko V.I., Klymenko A.S. // Applied Surface Science. 2001. V. 184. P. 214.
7. Куликовский В.Ю., Ворличек В., Богач П. // Наноструктурное материаловедение. 2008. № 1. С. 42.
8. Baumeier B., Krüger P., Pollmann J. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 085407.
9. Şahin H., Cahangirov S., Topsakal M. et al. // Ibid. 2009. V. 80. P. 155453.
10. Lian Sun, Yafei Li, Zhenyu Li et al. // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. P. 174114.
11. Xiujie He, Tao He, Zhenhai Wang, Mingwen Zhao // Physica E. 2010. V. 42. P. 2451.
12. Bekaroglu E., Topsakal M., Cahangirov S., Ciraci S. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 075433.
13. Фёдоров А.С., Ананьева Ю.Е., Кузубов А.А. и др. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2011. Т. 139. № 5. С. 938.
14. Кузубов А.А., Сержантова М.В., Федоров А.С. // Письма в ЖТФ. 2011. Т.93. № 6. С. 368.
15. Kresse G., Hafner J. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 558.
16. Kresse G., Hafner J. // Ibid. 1994. V. 49. P. 14251.
17. Kresse G., Hafner J. // Ibid. 1996. V. 54. P. 11169.
18. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. 1964. V. 136. P. 864.
19. Kohn W., Sham L.J. // Ibid. 1965. V. 140. P. 1133.
20. Vanderbilt D. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 7892.
21. Monkhorst H.J., Pack J.D. // Ibid. 1976. V. 13. P. 5188.