

13,03

## Теоретическое изучение термодинамической стабильности и электронной структуры тонких пленок 3С-, 2Н-, 2D-карбида кремния

© А.А. Кузубов, Н.С. Елисеева, П.О. Краснов, Ф.Н. Томилин, А.С. Федоров, А.В. Толстая

Сибирский федеральный университет,  
Красноярск, Россия

E-mail: natasha.eliseeva90@gmail.com

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 23 января 2014 г.)

Карбид кремния — один из самых распространенных материалов полупроводниковой техники. Тонкие пленки карбида кремния привлекательны с точки зрения создания приборов на основе гетеропереходов. Это связано с такой характерной особенностью данного соединения, как политипизм, приводящий к различию по физическим свойствам, а также осложняющий получение образцов материала высокого качества. В настоящей работе проводилось исследование термодинамической стабильности и электронной структуры ряда тонких пленок порядка нескольких нанометров на основе политипов 3С, 2Н и 2D.

Карбид кремния существует в двух модификациях — кубической ( $\beta$ -SiC) и гексагональной ( $\alpha$ -SiC). Одна из особенностей этого соединения — полиморфизм. На данный момент известно свыше 250 его политипов, отличающихся характером упаковки атомов. Наиболее распространенные из них 3С ( $\beta$ -SiC), 6Н, 15R, 4Н и 2Н ( $\alpha$ -SiC) [1].

Как известно, политипизм приводит к тому, что у кристаллов одного и того же химического состава, в том числе и SiC, наблюдаются вполне ощутимые различия физических параметров: количество основных и неосновных носителей заряда [2], ширина запрещенной зоны [3–5], подвижность электронов [6], теплопроводность [7]. Следовательно, огромное значение будет иметь качественный состав синтезированного образца SiC.

Политип 3С обычно получают в форме объемных кристаллов, но довольно низкого качества (со значительным количеством дефектов по сравнению с массивными кристаллами  $\alpha$ -SiC) [8,9]. Кубический карбид кремния существует и в виде тонких пленок, выращенных на кремниевых подложках [10–12]. Эти пленки являются монокристаллическими, имеют достаточно высокое качество и могут достигать толщины нескольких микрометров и диаметра порядка 100 мм. К тонким пленкам можно отнести и слоистые структуры, аналогичные графену — двумерный карбид кремния (2D) [13,14], который был получен из  $\alpha$ -SiC [15].

Среди всех форм существования карбида кремния именно тонкие пленки занимают особое место. Благодаря своим электрофизическим свойствам они делают карбид кремния перспективным материалом с точки зрения создания различных типов гетероструктур [16–18], применяемых в электронных приборах на основе гетеропереходов. Здесь немаловажным является качество получаемого образца, а именно, четкость границы между политипами.

За счет своих уникальных свойств, таких как радиационная и химическая стойкость, механическая проч-

ность, высокая напряженность поля пробоя, превышающая  $2 \cdot 10^6$  В/см, температура Дебая  $\sim 1200$  К [19], карбид кремния находит широкое применение в различных областях. Пленки 3С-политипа используются при производстве полевых и СВЧ-транзисторов, для изготовления мембран и тензодатчиков. Пленки 6Н-политипа используются в производстве светодиодов различных областей спектра, выпрямительных диодов, полевых и биполярных транзисторов, тиристоров, а также в фотоприемниках и фотодетекторах УФ-диапазона, которые практически не деградируют с течением времени [20]. Такое широкое применение в полупроводниковой технике объясняется различием физических свойств у политипов SiC и гетероструктур на его основе.

В связи с возможностью структурного перехода между различными политипами [21,22] в получаемом материале, существует проблема создания пленок определенного политипа карбида кремния. Ключевым вопросом в данном случае является выбор условий, при которых образуется тонкая пленка заданного политипа. Одним из параметров, влияющих на структурный состав пленки, может быть ее толщина. Как показано авторами в работе [23], существует теоретическая возможность перехода тонких пленок из структуры типа вюрцита с полярной поверхностью в неполярную графитоподобную пленку.

Основная идея нашей работы заключалась в изучении влияния числа слоев в соединении на возможность перехода из одной модификации в другую. Целью представляемой работы являлось теоретическое исследование термодинамической стабильности и электронной структуры ряда тонких пленок (порядка нескольких нанометров) на основе политипов 3С, 2Н и 2D.

Моделирование исследуемых объектов проводилось с использованием квантово-химического пакета VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [24–26] в рамках формализма функционала плотности (DFT) [27,28], основанного на приближении локальной плотности (LDA). В расчетах применялись базис плоских волн и ультрамягкие псевдопотенциалы Вандербиля [29].

На начальном этапе работы были смоделированы элементарные ячейки политипов 3С, 2Н и 2D. Из всех гексагональных структур карбида кремния был выбран именно 2Н, потому что его элементарная ячейка обладает малым периодом трансляции вдоль нормали к поверхности, что позволяет постепенно увеличивать число слоев в данном направлении. Это дает возможность заметить малейшие изменения свойств тонких пленок рассматриваемых политипов при возрастании числа слоев. При этом разница между полными энергиями большинства политипов гексагонального SiC достаточно мала и составляет  $\sim 0.004$  eV/атом [30], а это означает равную вероятность образования любого из них. Таким образом, из всего многообразия пленок на основе ( $\alpha$ -SiC) достаточно рассмотреть стабильность одной из них, в нашем случае 2Н.

Для моделирования пленок политипов 3С и 2Н вначале были рассчитаны объемные кубическая и гексагональная элементарные ячейки соответственно. Обратное пространство в первой зоне Брюллюэна автоматически разбивалось на сетку по схеме Монхорста–Пака [31], количество  $k$ -точек вдоль каждого из направлений составляло  $12 \times 12 \times 12$ . Далее элементарные ячейки тонких пленок обоих политипов были получены путем трансляции объемной элементарной ячейки вдоль направления (001) периодического кристалла 3С и (0001) для 2Н.

В процессе моделирования элементарных ячеек тонких пленок всех трех рассматриваемых политипов задавался вакуумный промежуток вдоль нормали к поверхности. Его величина подбиралась исходя из требования, чтобы соседние поверхности не взаимодействовали друг с другом. При расчете структуры тонких пленок во всех случаях количество  $k$ -точек вдоль каждого из направлений составляло  $12 \times 12 \times 1$ .

Энергия обрезания плоских волн в расчетах составляла 287 eV. При моделировании всех исследуемых структур проводилась оптимизация геометрии с максимальным значением сил — 0.01 eV/Å.

Как известно [32,33], поверхность (001) кубического карбида кремния подвержена реконструкции, заключающейся в образовании димеров. Поэтому в работе для 3С-политипа была проведена оптимизация структур с реконструированной поверхностью (001). Для этого были рассмотрены структуры с совместной реконструкцией ( $4 \times 2$ ) и ( $2 \times 2$ ) для обеих поверхностей, одна из которых образована атомами Si, другая — атомами С соответственно [32,33]. Димеризация поверхностей приводит к стабилизации структуры за счет понижения ее полной энергии, это связано с уменьшением числа оборванных связей на поверхностях.

В ходе оптимизации геометрии рассматриваемых политипов с различным числом слоев были получены значения их полных энергий. Для сравнения термодинамической стабильности тонких пленок исследуемых политипов была рассчитана энергия, приходящаяся на

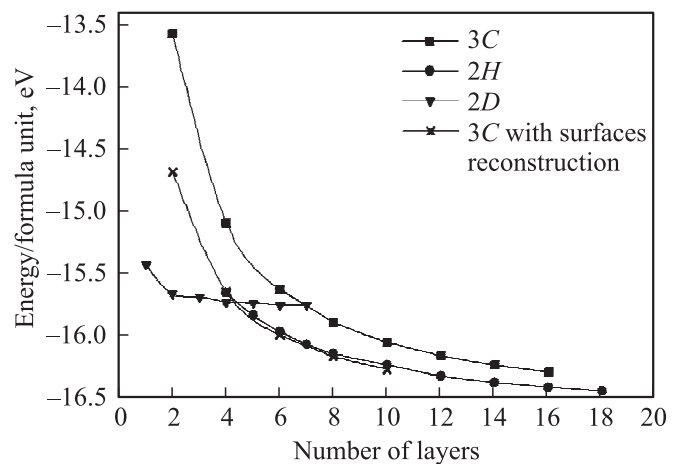


Рис. 1. Зависимость энергии, приходящейся на одну формульную единицу SiC, от числа слоев.

одну формульную (структурную) единицу SiC, по формуле:  $E = E_{\text{SiC}}/n_{\text{SiC}}$ , где  $E_{\text{SiC}}$  — полная энергия системы;  $n_{\text{SiC}}$  — число формульных единиц SiC, приходящихся на ячейку.

Зависимость энергии одной формульной единицы SiC от числа слоев для рассматриваемых политипов карбида кремния представлена на рис. 1. Показано, что до четырех слоев включительно наиболее стабильной является структура 2D, в которую при данном числе слоев переходит политип 2Н. Это объясняется тем, что в тонкой пленке со структурой 2Н-политипа атомы углерода и кремния располагаются на поверхности в разных плоскостях, в результате чего наблюдается поляризация (образование дипольного момента) из-за частичного разделения зарядов между атомами Si и С. При этом полная энергия системы увеличивается, а значит, наиболее стабильной оказывается плоская структура, т.е. 2D.

Следует отметить, что пленки 2Н-политипа и реконструированного 3С-политипа очень близки по энергии (рис. 1), и с точки зрения термодинамики могут образовываться равновероятно. В то же время пленки на основе политипа 3С без реконструкции поверхности на всем протяжении исследуемой толщины оставались менее выгодными по энергии в сравнении с их аналогами 2Н-политипа. Следовательно, учет реконструкции поверхности кубического карбида кремния позволяет объяснить тот факт, что в синтезируемых образцах присутствуют как  $\beta$ -SiC, так и  $\alpha$ -SiC (2Н, 4Н, 6Н) [34].

В ходе работы была замечена интересная особенность 2D-политипа. Начиная с четырех слоев происходит их разделение по парам, связанное с происходящим на границе политипа искажением  $\pi$ -сопряженной системы между соседними слоями. Следовательно, система неразрывно связанных между собой слоев энергетически менее выгодна, чем система, состоящая из нескольких отдельных подструктур в виде двух 2D плоскостей с более слабым взаимодействием между подструктурами,

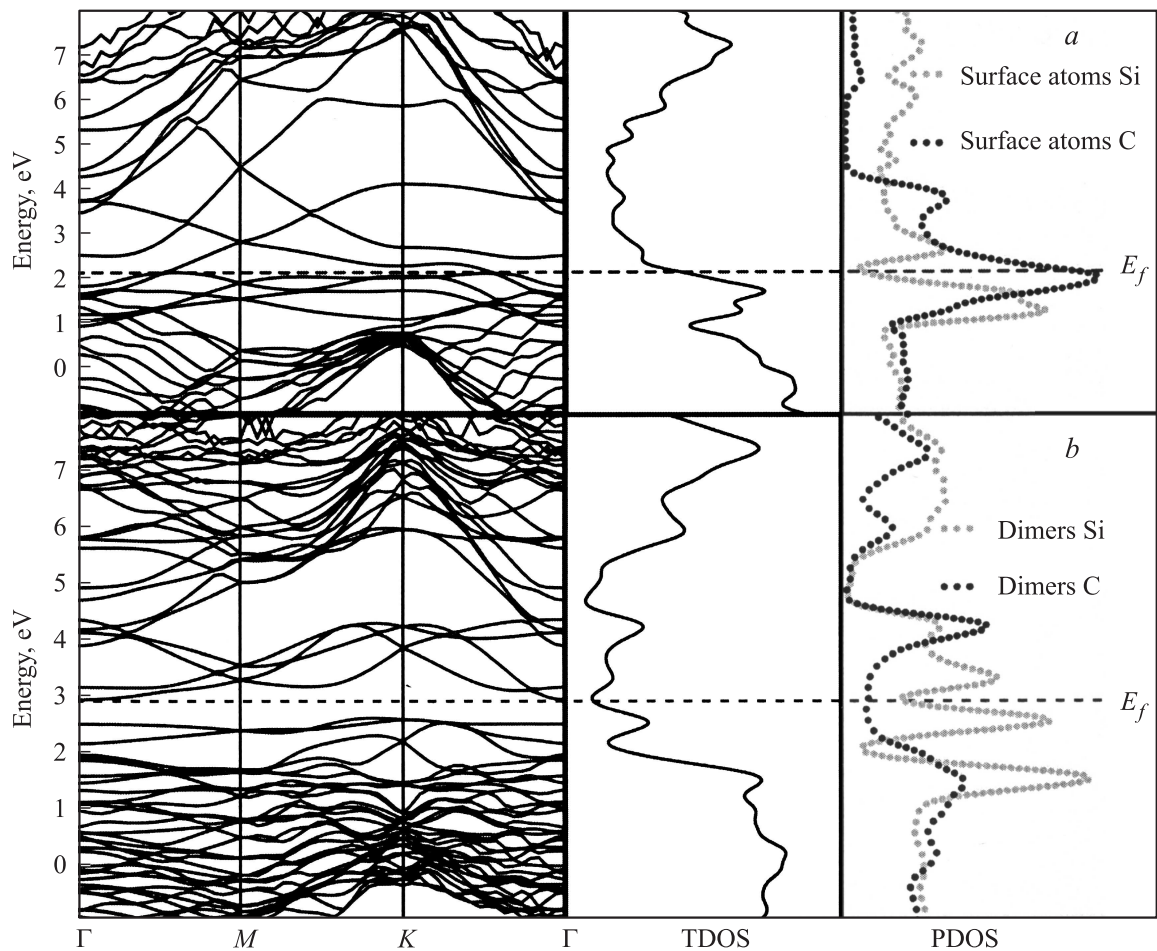


Рис. 2. Зонная структура и DOS шестислойного 3C-политипа: *a* — нереконструированного, *b* — реконструированного.

чем между входящими в подструктуру плоскостями (расстояние между слоями составляет 2.15–2.18 Å, между подструктурами — 2.40–2.68 Å). Данная особенность объясняет вид зависимости на рис. 1 — энергия, приходящаяся на формульную единицу SiC, для 2D-политипа практически не изменяется после четырех слоев, поскольку система состоит из одинаковых подструктур, слабо взаимодействующих между собой.

Далее в работе были изучены электронные свойства тонких пленок 3C, 2H и 2D-карбида кремния. С этой целью были построены парциальные (PDOS) и полные (TDOS) плотности состояний (DOS) и зонные структуры для двух- и шестислойных структур, а также плоского гексагонального монослоя SiC и объемных 3C- и 2H-кристаллов. Количество *k*-точек вдоль каждого из направлений составляло 12 × 12 × 1 для двумерных и 12 × 12 × 12 для трехмерных структур соответственно. В расчете зонной структуры гексагональной и кубической (прямоугольной) ячеек число промежуточных точек вдоль исследуемых направлений в первой зоне Бриллюэна равнялось 20.

В таблице представлены значения ширины запрещенной зоны в зависимости от политипа карбида кремния и

числа слоев. Согласно работе [35] при расчете с помощью обменно-корреляционного функционала PBE происходит занижение ширины запрещенной зоны. Объемный кубический карбид кремния является полупроводником, что согласуется с известными экспериментальными и теоретическими данными [35,36]. При переходе к тон-

Ширина запрещенной зоны в зависимости от политипа карбида кремния и числа слоев

Политип		Ширина запрещенной зоны, eV
Нереконструированный 3C	2 слоя	0.00
	6 слоев	0.00
	объемный	1.30
Реконструированный 3C	2 слоя	0.26
	6 слоев	0.33
2H	2 слоя	—
	6 слоев	0.00
	объемный	2.13
2D	монослой	2.54
	2 слоя	1.86
	6 слоев	0.71

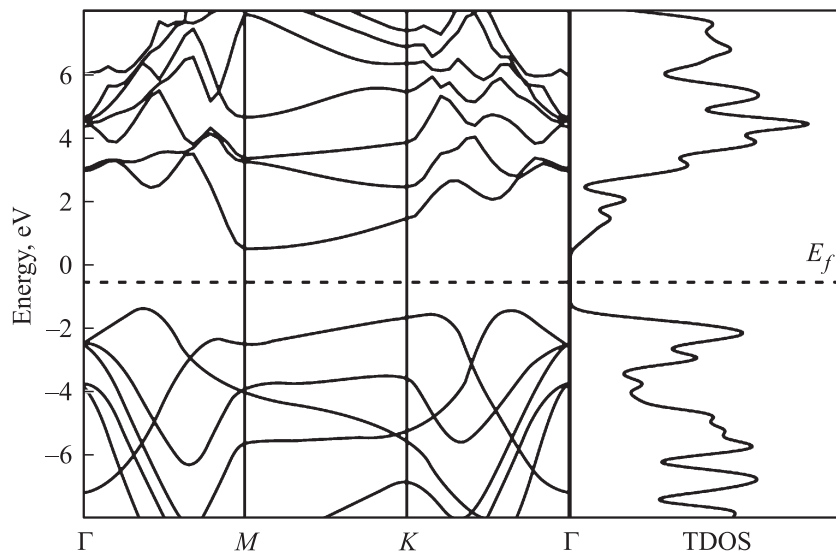


Рис. 3. Зонная структура и TDOS двухслойного 2D-политипа.

ким пленкам 3С-политип становится проводником, что обусловлено наличием оборванных связей на поверхности. Именно поверхностные атомы вносят наибольший вклад в плотности состояний для области перекрытия зон (рис. 2). Электронные состояния, расположенные на уровне Ферми в нереконструированной пленке, при димеризации поверхности расщепляются, что приводит к появлению небольшой щели между зонами.

2H-политип ведет себя аналогично 3С — при переходе от объемного кристалла к тонким пленкам полупроводниковые свойства [35,36] сменяются проводниковыми.

Независимо от числа рассматриваемых слоев 2D-политип сохраняет полупроводниковые свойства (рис. 3). При этом с увеличением толщины пленки наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны, вызванное искажением  $\pi$ -сопряженной системы на границе разделения слоев и, как следствие, появлением дополнительных электронных вкладов на уровне Ферми.

В результате проведенных исследований установлено, что до четырех слоев наиболее стабильной структурой является 2D-политип. При увеличении числа слоев энергетически выгоднее становятся 3С-политип с учетом реконструкции поверхностей и 2H-политип. Данный факт объясняет совместное присутствие гексагональной и кубической фаз в синтезируемых образцах тонких пленок карбида кремния.

Согласно проделанным расчетам, электронные свойства рассматриваемых объектов зависят не только от качественного состава политипа, но и от числа слоев в структуре. При переходе от объемных кристаллов 2H- и 3С-политипов к их тонким пленкам наблюдается изменение свойств электронной проводимости — полупроводники становятся проводниками. В случае 2D-политипа подобный факт не наблюдается, и он остается полупроводником.

Авторы выражают благодарность Институту компьютерного моделирования СО РАН (Красноярск), Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (Москва), компьютерному центру СФУ, а также НИВЦ МГУ Лаборатории параллельных информационных технологий (система СКИФ МГУ „Чебышев“) [37] за предоставление возможности использования вычислительных кластеров, на которых были проведены все расчеты.

## Список литературы

- [1] Е.А. Беленков, Э.Н. Агалямова. Вестн. Челябинского гос. ун-та. Физика **24**, 13 (2009).
- [2] J.B. Casady, R.W. Johnson. Solid State Electr. **39**, 1409 (1996).
- [3] Н.Д. Сорокин, Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков. Кристаллография **28**, 910 (1983).
- [4] В.И. Гавриленко. Оптические свойства полупроводников. Наук. думка, Киев (1987). 605 с.
- [5] W.R. Lambrecht, S. Limpijumnog, B. Segall. Inst. Phys. Conf. Ser. **142**, 263 (1996).
- [6] T.T. Mnatsakano, M.E. Levinshstein, L.I. Pomortseva. Semicond. Sci. Technol. **17**, 974 (2002).
- [7] D. Morelli, J. Hermans, C. Beetz. Institute of Physics Conference Series **137**, 313 (1993).
- [8] А.А. Лебедев. ФТП **33**, 769 (1999).
- [9] E. Kalinina, G. Kholujanov, A. Zubrilov. Appl. Phys. **90**, 5402 (2001).
- [10] M. Mynbaeva, S.E. Sadow, G. Melnychuk. Appl. Phys. Lett. **78**, 117 (2001).
- [11] J.E. Spanier, G.T. Dunne, L.B. Rowland. Appl. Phys. Lett. **76**, 3879 (2000).
- [12] J.K. Jeong, M.Y. Um, H.J. Na. Mater. Sci. Forum **389**, 267 (2002).
- [13] B. Baumeier, P. Kruger, J. Pollmann. Phys. Rev. B **76**, 085 407 (2007).
- [14] H. Sahin, S. Cahangirov, M. Topsakal. Phys. Rev. B **80**, 155 453 (2009).
- [15] S.S. Lin. J. Phys. Chem. C **116**, 3951 (2012).

- [16] A. Fissel. Phys. Rep. **379**, 149 (2003).
- [17] А.А. Лебедев, А.М. Стрельчук, Д.В. Давыдов. Письма ЖТФ **18**, 89 (2001).
- [18] А.А. Лебедев, А.М. Стрельчук, Н.С. Савкина. Письма ЖТФ **23**, 78 (2002).
- [19] А.А. Лебедев, В.Е. Челноков. ФТП **33**, 1096 (1999).
- [20] А.В. Лебедев, С.С. Сбруев. Наука, технология, бизнес **5**, 28 (2006).
- [21] J. Aguilar, L. Urueta, Z. Valdez. Journal of Microwave Power & Electromagnetic Energy **40**, 145 (2007).
- [22] S. Sugiyama, M. Togaya. J. Am. Ceram. Soc. **84**, 3013 (2001).
- [23] L. Freeman, F. Claeysens, N.L. Allan. Phys. Rev. Lett. **96**, 066 102 (2006).
- [24] G. Kresse, J. Hafner. Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
- [25] G. Kresse, J. Hafner. Phys. Rev. B **49**, 14 251 (1994).
- [26] G. Kresse, J. Furthmuller. Phys. Rev. B **54**, 11 169 (1996).
- [27] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev. **136**, 864 (1964).
- [28] W. Kohn, L.J. Sham. Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [29] D. Vanderbilt. Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [30] C.H. Park, Byoung-Ho Cheong, Keun-Ho Leel. Phys. Rev. B **49**, 4485 (1994).
- [31] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [32] J. Pollmann, P. Kruger. J. Phys.: Condens. Matter. **16**, S1659 (2004).
- [33] В.Ю. Аристов. УФН **171**, 801 (2001).
- [34] В.Ю. Куликовский, В. Ворличек, П. Богач. Наноструктурное материаловедение **1**, 42 (2008).
- [35] J.E. Moussa, P.A. Schultz, J.R. Chelikowsky. J. Chem. Phys. **136**, 204 117 (2012).
- [36] C. Persson, U. Lindefelt. J. Appl. Phys. **82**, 5496 (1997).
- [37] G.L. Harris / Properties of Silicon Carbide. INSPEC, London (1995). 120 p.
- [38] В.В. Воеводин, С.А. Жуматий, С.И. Соболев, А.С. Антонов, П.А. Брызгалов, Д.А. Никитенко, К.С. Стефанов, В.В. Воеводин. Открытые системы **7**, 36 (2012).