

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ УГЛЕРОДА С ПОВЕРХНОСТЬЮ КРИСТАЛЛА КРЕМНИЯ

© 2014 Б. М. Даринский, Ю. Г. Сафонова

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: darinskii@mail.ru

Поступила 02.06.2014 г.

Аннотация. В ходе работы был проведен квантово-химический анализ взаимодействия атомов углерода с поверхностью кристалла кремния в рамках теории функционала плотности (DFT). Определен энергетический минимум нахождения атомов С в кристаллической структуре Si, проведен орбитальный анализ.

Ключевые слова: карбид кремния, адсорбция, энергия, замещение, молекулярные орбитали.

ВВЕДЕНИЕ

Карбид кремния является одним из наиболее используемых в микроэлектронике широкозонных полупроводников. Будучи высокопрочным, химически и радиационно-стойким соединением, SiC идеально подходит в качестве материала для высокотемпературной и высокочастотной электроники и может эффективно эксплуатироваться в сложных условиях (энергетика, атомная промышленность, авиакосмическая и военные сферы). В течение последних 10 лет наблюдается значительный прогресс в практических и теоретических исследованиях SiC, в частности были выявлены и изучены различные поверхностные реконструкции карбида кремния.

Цель работы — компьютерное моделирование электронного механизма взаимодействия атомов углерода с поверхностью кристалла кремния в процессе адсорбирования из газовой фазы и квантово-механический расчет наиболее выгодного положения атомов С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Моделирование взаимодействия атомов С с поверхностью кристалла Si проводилось с помощью программного пакета GaussView 5.0, квантово-механические расчеты осуществлялись в программе Gaussian 09W. Структурные и энергетические изменения исследовались методом b3lyp в рамках теории функционала плотности (DFT).

Для анализа исходной структуры был сформирован кремниевый трехслойный кластер из 24 атомов (рис. 1). Энергетический расчет данной структуры проводился методом b3lyp с применением сер-4g основных наборов.

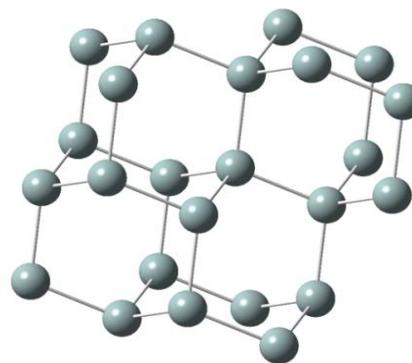


Рис. 1. Кремниевый кластер из 24 атомов

Для рассмотрения взаимодействия атомов С с поверхностью кремниевого кристалла было произведено замещение атомов Si атомами С в положениях топ (рис. 2) и холл (рис. 3) и произведен расчет энергий полученных структур методом b3lyp с применением сер-4g основных наборов.

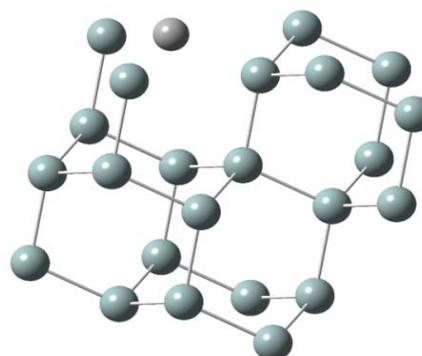
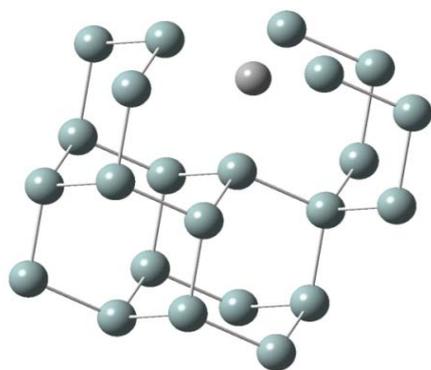


Рис. 2. Кремниевый кластер с замещением в положении топ

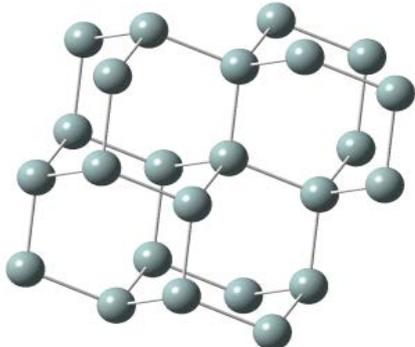
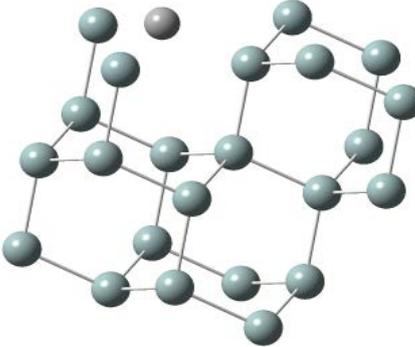
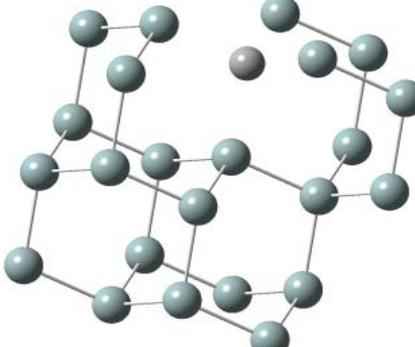


Расчеты показали, что энергетически выгодной конфигурацией является структура с замещенным атомом Si в положении топ, что соответствует минимуму энергии кластера (табл. 1).

В работе было проведено сравнение энергий кластеров с атомом углерода в объеме и положении холл. Полученное значение энергии -2527.8903 эВ для кластера с атомом углерода в объеме выше, чем энергия кремниевого кластера с замещением в положении холл (табл. 1).

Рис. 3. Кремниевый кластер с замещением в положении холл

Таблица 1.

Структурные модификации	Энергия, эВ
	<p>-2481.5778</p>
	<p>-2527.8549</p>
	<p>-2528.7296</p>

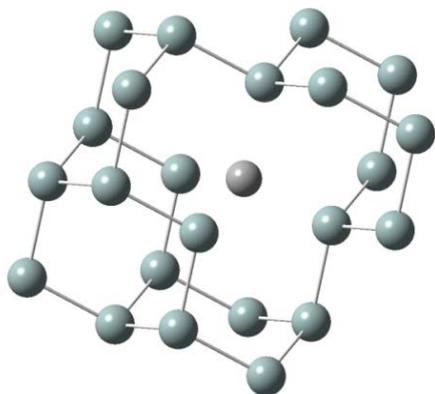


Рис. 4. Кремниевый кластер с замещением в объеме

В нашей работе также рассчитаны энергии следующих кремниевых кластеров:

1. С вакансией в кристаллической решетки Si в положении холл.

2. С вакансией в кристаллической решетки Si в объеме (рис. 4).

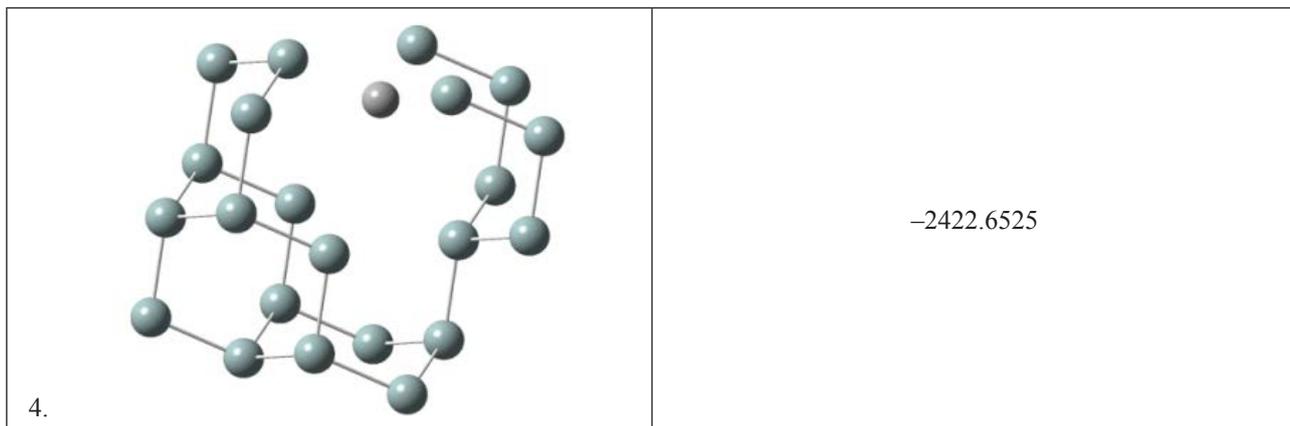
3. С вакансией в кристаллической решетки Si в положении холл и замещением атомом C в объеме.

4. С вакансией в кристаллической решетки Si в объеме и замещением атомом C в положении холл (рис. 5).

Данные по энергетическим расчетам представлены в табл. 2.

Таблица 2.

Структурные модификации	Энергия, эВ
<p>1.</p>	-2377.4779
<p>2.</p>	-2376.6104
<p>3.</p>	-2423.1053



По полученным данным энергии видно, что наиболее выгодной конфигурацией является структура с атомом С в объеме кремниевой кристаллической решетки и вакансией в положении холл.

В нашей работе был исследован путь продвижения атомов Si и С из объема в положение холл в незамещенном и замещенном атомом С кристал-

лах соответственно. Для этого мы пошагово изменяли координаты от начальной точки (объем кристалла) до конечной (положение холл). При прохождении данного пути в безуглеродном кластере был замечен энергетический минимум (график 1), а в кластере с замещением атомом С — седловая позиция с высотой барьера 1.9 эВ (график 2) (рис. 6).

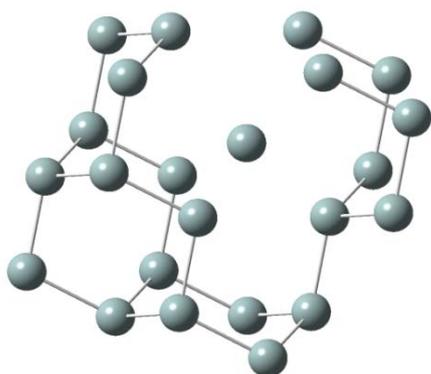


Рис. 5. Положение атома Si в кластере с вакансией в положении холл, соответствующее энергетического минимуму

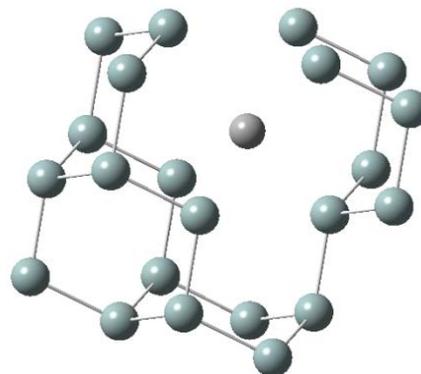


Рис. 6. Седловая позиция атома С в кластере с вакансией в положении холл

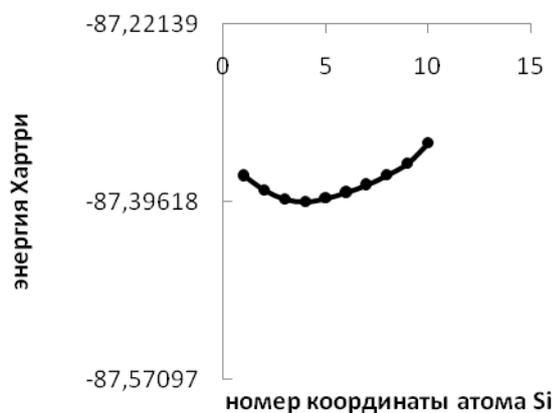


График 1. Минимальное значение энергии для кремниевое кластера с вакансией в положении холл

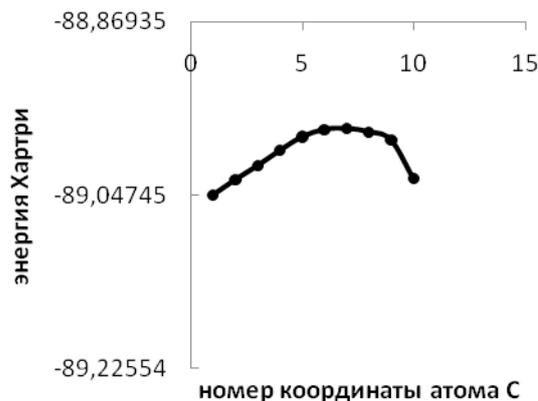
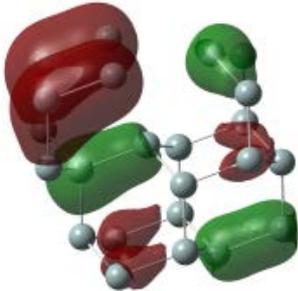
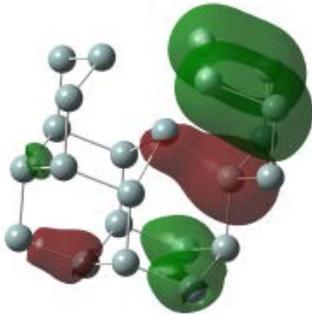
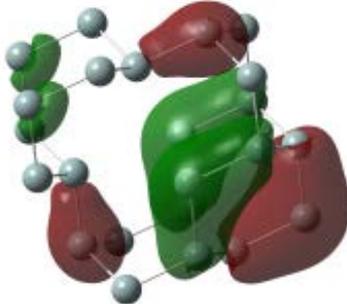
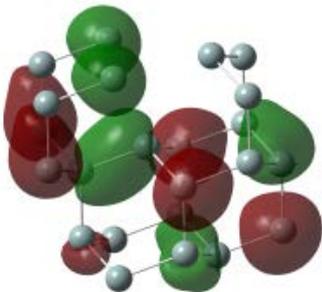
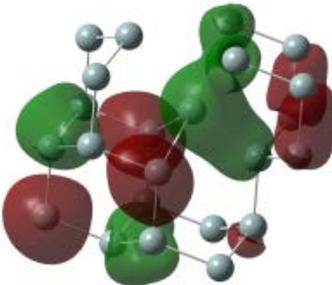
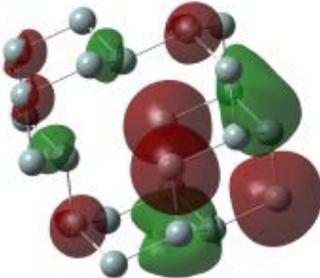
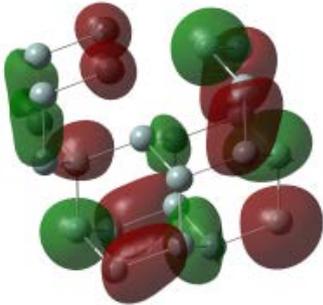
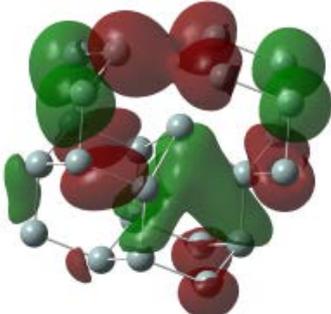
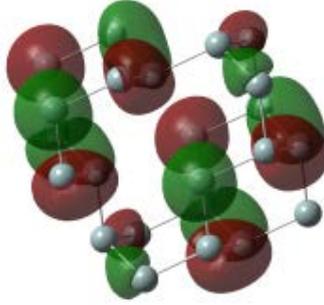
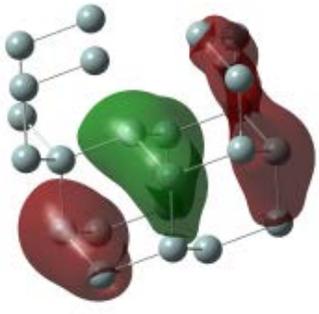
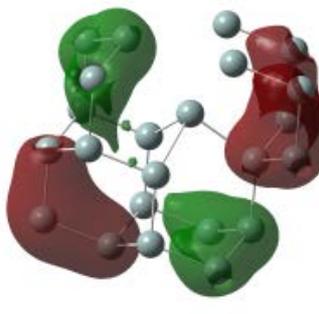
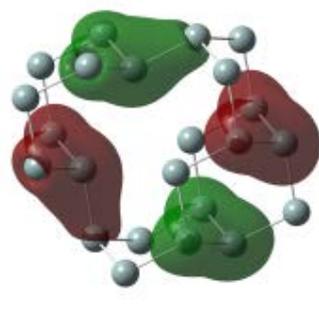
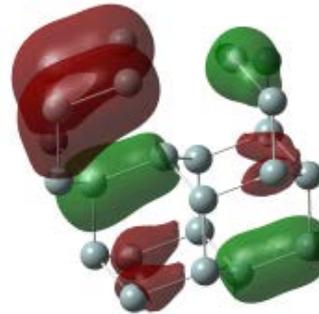
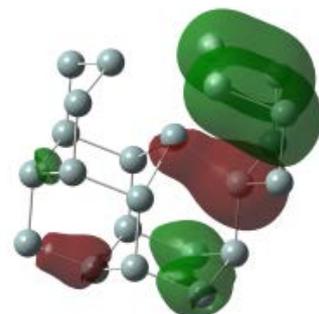
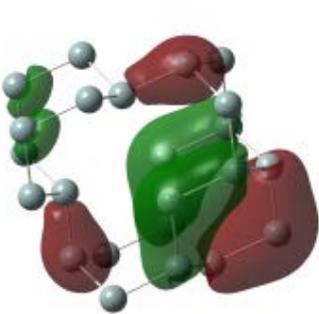
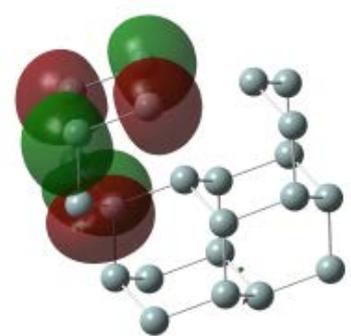
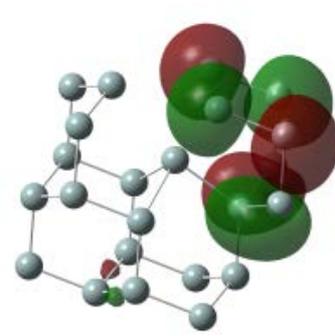
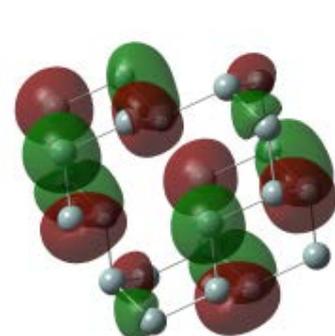


График 2. Максимальное значение энергии для кремниевое кластера с замещением атомом С и вакансией в положении холл

Для качественного рассмотрения орбиталей при перемещении атомов Si и C в кремниевых кластерах с вакансией из объема в положение холл был проведен орбитальный анализ. Рассматривались изменения орбиталей при переходе объем-холл. Полученные данные представлены в табл. 3.

Таблица 3.

Безуглеродный кремниевый кластер		
атом Si в объеме	атом Si в минимуме	атом Si в холле
10 орбиталь	10 орбиталь	10 орбиталь
		
15 орбиталь	15 орбиталь	15 орбиталь
		
20 орбиталь	20 орбиталь	20 орбиталь
		

Кремниевый кластер с замещением атомом С		
атом С в объеме	атом С в минимуме	атом С в холле
5 орбиталь	5 орбиталь	4 орбиталь
		
10 орбиталь	10 орбиталь	10 орбиталь
		
21 орбиталь	21 орбиталь	20 орбиталь
		

Т.к. при переходе объем-холл наблюдается увеличение энергии кластера, то из 46 орбиталей были выбраны те, разница энергий объем-холл которых максимальна. С помощью орбитального

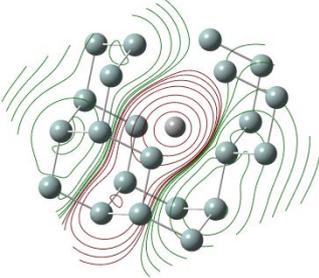
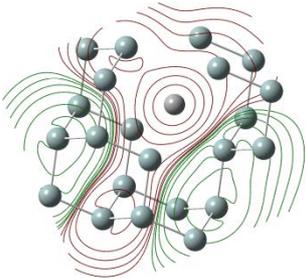
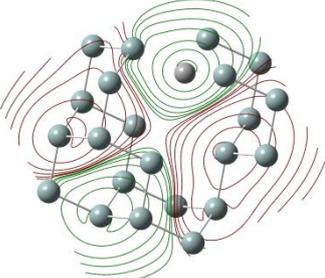
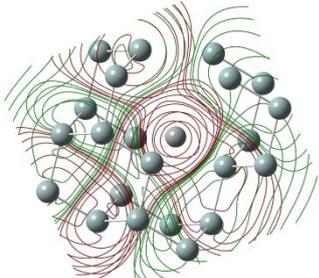
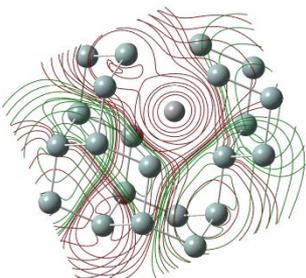
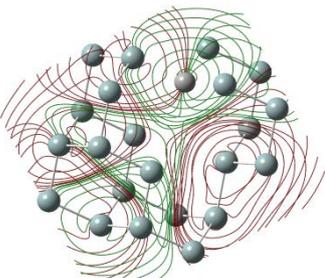
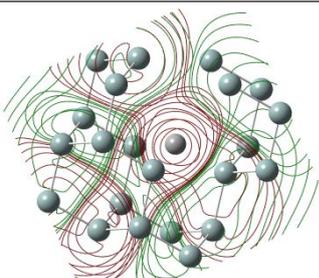
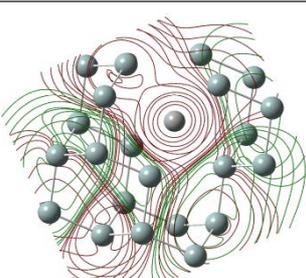
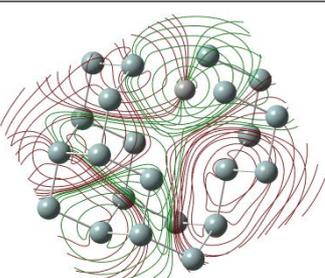
анализа можно понять, как происходит перестройка кремниевого кластера, какие орбитали деформируются и вносят наибольший вклад в значение энергии.

Из таблицы видно, что при переходе атома Si из объема в положение холл наибольшие изменения происходят у орбиталей под номерами 10, 15 и 20. У орбиталей под номером 10 у диффундирующего атома Si в позиции холл появляется s-орбиталь, объединенная с s-орбиталью соседнего атома Si, в результате чего происходит повышение энергии связи. У орбиталей под номером 15 происходит перераспределение и уменьшение электронной плотности s-орбитали у диффундирующего атома Si и разрыв связей с соседними атомами Si. У орбитали под номером 20 происходит переход s-орбитали в р-орбиталь, что соответствует повышению энергии кластера.

При переходе атома C из объема в положение холл наибольшие изменения происходят у орбиталей под номерами 5, 10 и 21. У орбиталей под номерами 5, 10 и 21 наблюдается образование s-орбитали, объединенной с орбиталями соседних атомов Si, при переходе через седловую позицию. Такая орбитальная перестройка соответствует повышению энергии системы, что подтверждено вычислениями.

Результаты орбитального анализа для кремниевого кластера с замещением атомом C подтверждает контурное рассмотрение трансформации орбиталей, представляющих собой в данном случае проекцию электронной плотности на плоскость рисунка (табл. 4).

Таблица 4.

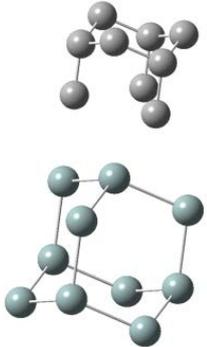
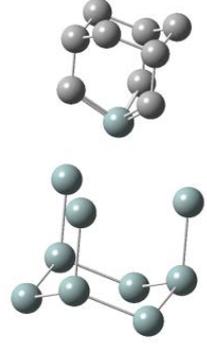
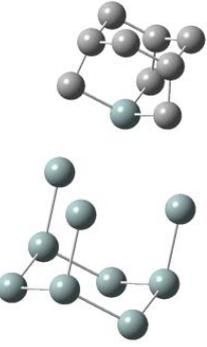
Кремниевый кластер с замещением атомом C		
атом C в объеме	атом C в минимуме	атом C в холле
5 орбиталь	5 орбиталь	4 орбиталь
		
10 орбиталь	10 орбиталь	10 орбиталь
		
21 орбиталь	21 орбиталь	20 орбиталь
		

Результаты практических исследований демонстрируют ситуацию, когда атом Si внедряется в напыляемую углеродную решетку. Для подтверждения таких результатов нами была смоделирована структура, состоящая из кремниевого кластера из 10 атомов и углеродного кластера из 9 атомов с вакансией в узле углеродной решетки. Предполагается, что вакансия в углеродной решетки сформирована в процессе напыления углерода на кремниевую подложку. При формировании данной структуры принимались расстояния между соседними

атомами, равными межатомным в соответствующих кристаллах: C—C 1.54 Å, Si-Si 2.35161 Å, C-Si 1.88 Å.

Далее в работе был исследован маршрут продвижения атома Si из узла кремниевого кристалла в вакантную позицию в углеродной решетке. Для этого пошагово изменялись координаты от начальной точки (атома Si в узле кремниевого кристалла) до конечной (вакансия в углеродной решетке). Результаты энергетических вычислений представлены в табл. 5.

Таблица 5.

Структурные модификации	Энергия, эВ
 <p data-bbox="271 1108 678 1142">атом Si в узле кремниевой решетки</p>	<p data-bbox="1045 918 1189 952">-2375.7666</p>
 <p data-bbox="311 1534 630 1568">атом Si в седловой позиции</p>	<p data-bbox="1045 1344 1189 1377">-2374.3941</p>
 <p data-bbox="271 1948 678 1982">атом Si в узле углеродной решетки</p>	<p data-bbox="1045 1758 1189 1792">-2375.8741</p>

При прохождении данного пути была обнаружена седловая позиция с высотой барьера 2.9 эВ (график 3).

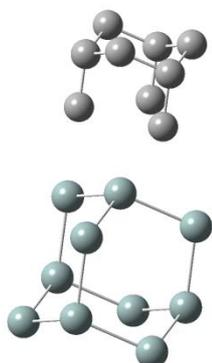


Рис. 7. Кластер из 10 атомов Si и 9 атомов C

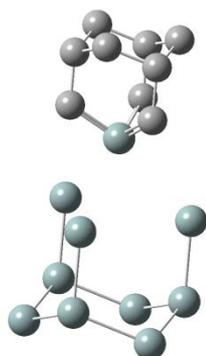


Рис. 8. Седловая позиция атома Si

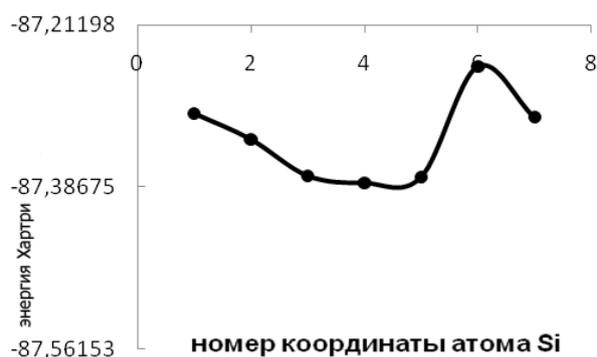


График 3. Максимальное значение энергии для кластера из 10 атомов Si и 9 атомов C

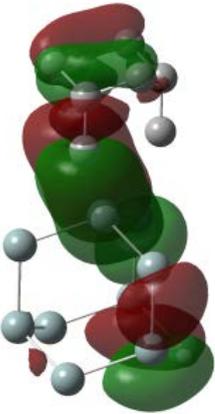
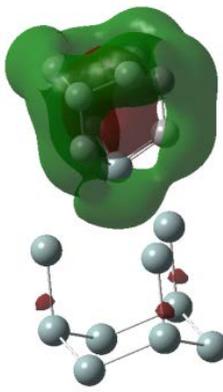
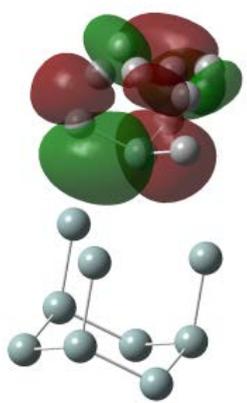
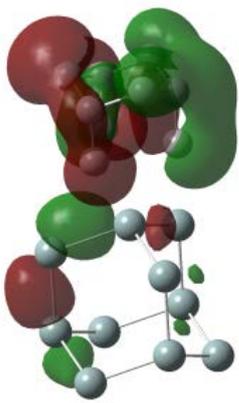
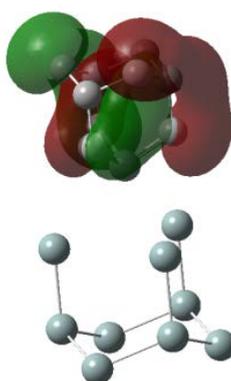
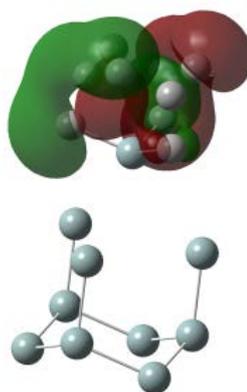
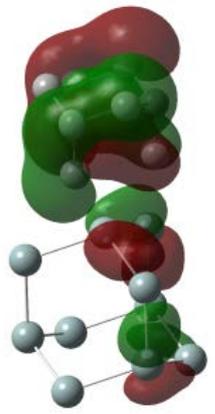
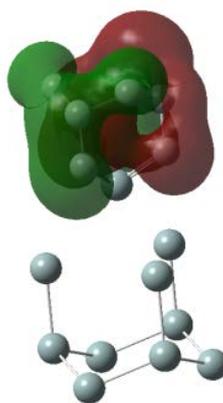
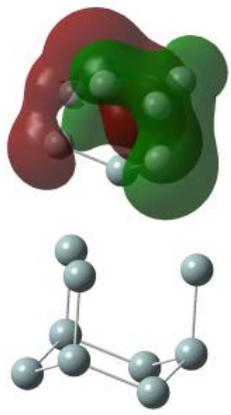
Вычисления показали, что внедрение атома Si в вакантную позицию углеродной решетки энергетически более выгодно. При продвижении атома Si из узла кремниевой решетки в вакансию в углеродной атом проходит локальный максимум. Результаты вычислений подтверждаются орбитальным анализом (табл. 6).

Для того чтобы более наглядно продемонстрировать орбитальные изменения, были выбраны те орбитали, энергия которых вносит наибольший вклад в энергию системы в целом.

Из таблицы видно, что при переходе атома Si из кремниевого кристалла в вакантное положение в углеродной решетке наибольшие изменения происходят у орбиталей под номерами 4, 21, 25 и 26.

Таблица 6.

атом Si в кремниевой структуре	атом Si в седловой позиции	атом Si в вакансии углеродной структуры
4 орбиталь	4 орбиталь	4 орбиталь

21 орбиталь	21 орбиталь	21 орбиталь
		
25 орбиталь	24 орбиталь	23 орбиталь
		
26 орбиталь	25 орбиталь	24 орбиталь
		

Переход через седловую позицию для орбиталей 25 и 26 проходит с изменением номера орбитали. Очевидно, что при переходе атома Si в вакантную позицию в углеродной решетке вся электронная плотность с кремниевого кристалла смещается на углеродную решетку. Наиболее ярко это выражено для глубоких уровней. Такое перераспределение электронной плотности соответствует понижению энергии системы, что подтверждено вычислениями.

ВЫВОДЫ

Было установлено, что в бездефектном кремниевом кластере энергетически наиболее выгодно замещение атомом C на поверхности в узле кристаллической решетки в положение холл. Полученные данные согласуются с тем, что в положение холл атом C имеет 4 связи с соседними атомами Si, а как известно, связь C-Si более прочная чем Si-Si. Энергия атома C в объеме кристалла оказывается больше, чем в положении холл, и меньше, чем в позиции топ. Поэтому следует полагать, что атомы углерода будут адсорбироваться из объема в позиции холл поверхности кристалла кремния.

Для кремниевого кластера с вакансией в позиции холл наблюдается обратная тенденция. Наиболее энергетически выгодным является расположение атома C в объеме кристалла, по мере продвижения атома C в позицию холл энергия

системы повышается и проходит локальный максимум (седловая позиция) с барьером 1.9 эВ. Полученные данные прокомментированы орбитальным анализом.

В кремниевом кластере, содержащем вакансию на поверхности, наиболее энергетически выгодным является положение ближайшего атома Si, смещенное в сторону вакантного узла. По мере продвижения атома Si в положение холл энергия системы уменьшается и достигает минимума при смещении 0.1 Å из исходного узла в объеме.

При образовании углеродного слоя на кремниевой подложке возможно образование вакансий в кремниевой структуре. Это происходит за счет перемещения атома Si в вакантные позиции углеродной решетки. Данные выводы подтверждены вычислениями и проиллюстрированы орбитальным анализом, показывающим изменение орбиталей при перемещении атома углерода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dissertation von Frank Zirkelbachaus Berlin. Atomistic simulation study on silicon carbide precipitation in silicon. Augsburg, September 2011.
2. Фок В. А. // УФН. 1936. № 7. С. 943—954.
3. Бутырская Е. В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и Gaussview. М.: СОЛОН-ИРЕСС, 2011. 224 с.
4. Stephens P. J., Devlin F. J., Stephens P. J., et al. // J. Phys. Chem. V. 98. 1994. P. 11623—11627.

Даринский Борис Михайлович — д. ф.-м. н., профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; e-mail: darinskii@mail.ru

Сафонова Юлия Геннадьевна — магистрант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет

Darinskii Boris M. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor of the Department of Material Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; e-mail: darinskii@mail.ru

Safonova Yuliya G. — graduate student of the Department of Material Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University