

PACS: 31.15.Es, 61.50.Ks, 62.50.-p, 71.15.Mb, 71.15.Nc, 73.90.+f, 81.40.Vw

В.В. Токій, Д.Л. Савіна, Н.В. Токій

## ВПЛИВ ТИСКУ НА МІГРАЦІЮ КИСНЮ ПОБЛИЗУ КРЕМНІЄВОЇ ПОВЕРХНІ (100) SiC

Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України  
вул. Р. Люксембург, 72, м. Донецьк, 83114, Україна

Стаття надійшла до редакції 13 грудня 2012 року

*Побудовано атомну модель осередку поверхні карбиду кремнію з дефектами. Застосовано пакет програм ABINIT-інструменту папоHUB з використанням теорії функціонала густини. Встановлено: зі зростанням всебічного тиску найбільшою мірою змінюється внесок локальної електрон-іонної взаємодії у повну енергію осередку; контролюючим механізмом впливу всебічного тиску на міграцію кисню є нелокальна псевдопотенціальна взаємодія валентних електронів з іонним остовом усіх атомів осередку. Передбачено, що збільшення всебічного стиснення призводить: до зміни напрямку процесу оксидизації приповерхневого C-прошарку кремнієвої поверхні карбиду на протилежний – його деоксидизацію; до уповільнення міграції кисню як при оксидизації, так і при деоксидизації приповерхневого C-прошарку кремнієвої поверхні карбиду.*

**Ключові слова:** карбід кремнію, кисень, ABINIT, папоHUB, поверхня, високий тиск, теорія функціонала густини, повна енергія

*Построена атомная модель ячейки поверхности карбида кремния с дефектами. Применен пакет программ ABINIT-инструмента папоHUB с использованием теории функционала плотности. Установлено: наиболее изменяется вклад локального электрон-ионного взаимодействия в полную энергию ячейки с ростом всестороннего давления; контролирующим механизмом влияния всестороннего давления на миграцию кислорода является нелокальное псевдопотенциальное взаимодействие валентных электронов с ионным остовом всех атомов ячейки. Предсказано, что увеличение всестороннего сжатия приводит: к изменению направления процесса оксидизации приповерхностного C-слоя кремниевой поверхности карбида на противоположный – его деоксидизацию; к замедлению миграции кислорода как при оксидизации, так и при деоксидизации приповерхностного C-слоя кремниевой поверхности карбида.*

**Ключевые слова:** карбид кремния, кислород, ABINIT, папоHUB, поверхность, высокое давление, теория функционала плотности, полная энергия

### Вступ

Придатність карбід-кремнієвих пристроїв для роботи при високих температурах і напругах з більшою ефективністю та зниженням впливу на навколишнє середовище, ніж пристроїв на основі кремнію, робить SiC матеріалом

для електроніки великих потужностей та оптоелектроніки. Ще більш важливо, що SiC може стати шаблоном для виготовлення графена й матеріалом для наступного покоління наноапіпровідникових приладів. Таким чином, цілком зрозуміло, що SiC-електронні системи будуть домінувати в нових технологіях, енергетиці й транспорті XXI ст. [1].

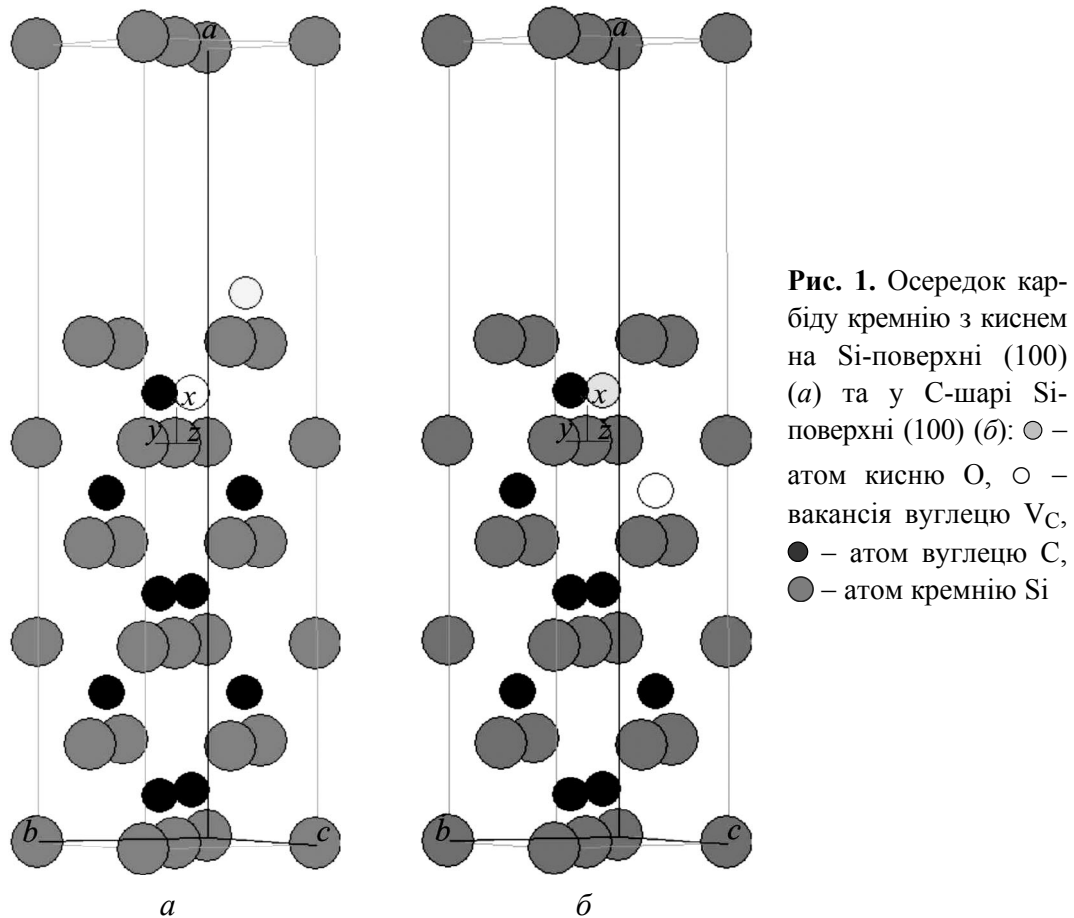
У той же час аналіз попередніх робіт з моделювання електронної структури й властивостей дефектів у карбіді кремнію показав, що механізми утворення кристалічних дефектів, також як і властивості цих дефектів у ковалентних матеріалах на основі вуглецю, на сьогодні не відомі [2–5]. Отже, проблема опису електронних станів кристалічних дефектів і формованих ними функціональних властивостей нових перспективних наноматеріалів на основі карбиду кремнію – одна з найважливіших як з фундаментальної, так і з практичної точок зору.

Метою цієї роботи було з'ясування фізичних причин, що контролюють формування дефектної структури й властивостей нанокристалічних порошків при їх одержанні й подальших процесах обробки та корозії. Для цього потрібно було визначити зміну повної енергії кристала при переміщенні атомів кисню у приповерхневих прошарках кремнієвої поверхні карбиду за вакансійним механізмом при збільшенні всебічного тиску.

Для розгляду достатньо великих систем, таких як наночастинки, найбільш зручним розрахунково-теоретичним підходом для дослідження їхніх мікроскопічних властивостей нами була обрана теорія функціонала густини [6–9]. Для реалізації методів було освоєно пакет програм ABINIT-інструменту nanoHUB [8–13] (один з найбільш популярних і доступних інструментів для розрахунку електронного спектра, просторової структури й макроскопічних властивостей різних систем з використанням теорії функціонала густини).

### Атомна модель осередку кремнієвої поверхні

Для вивчення особливостей міграції кисню на кремнієвій поверхні карбиду за вакансійним механізмом нами була побудована атомна модель осередку поверхні карбиду кремнію з дефектами заміщення вуглецю киснем і вакантним вузлом. Як осередок обрано прямокутний паралелепіпед з ребрами  $\mathbf{a} \times \mathbf{b} \times \mathbf{c}$ , довжина яких складає  $a = 32.9536 \text{ Bohr}$ ,  $b = 8.2384 \text{ Bohr}$ ,  $c = 8.2384 \text{ Bohr}$  ( $1 \text{ Bohr} = 0.5291772108 \text{ Angströms}$ ). Для розгляду впливу високого тиску використовувалися осередки з параметрами  $0.95a \times 0.95b \times 0.95c$  та  $0.9a \times 0.9b \times 0.9c$ . Базисний вектор для ядра атому  $s$  в осередку можна записати у вигляді  $\boldsymbol{\tau}_s = \tau_a^s \mathbf{a} + \tau_b^s \mathbf{b} + \tau_c^s \mathbf{c}$ . Для моделювання міграції кисню, що заміщує вуглець, на кремнієвій поверхні карбиду за вакансійним механізмом осередок А (рис. 1,а) складається з 22 атомів (12 Si, 9 C та 1 O), а осередок В (рис. 1,б) – з 21 атома (12 Si, 8 C та 1 O). Координати ядер атомів осередків А і В наведено в таблиці.



### Теорія функціонала густини у програмному пакеті ABINIT

Теорія функціонала густини (альтернативний підхід до теорії електронної структури, в якому головну роль відіграє не багатоелектронна хвильова функція, а розподіл електронної густини  $\rho(r)$ ), була розроблена Хоенбергом і Коном [6] та Коном і Шемом [7]. Хоенберг і Кон довели, що повна енергія, в тому числі обміну й кореляції, електронного газу навіть за наявності зовнішнього статичного потенціалу є унікальним функціоналом електронної густини. Енергія основного стану системи має мінімальне значення повного функціонала енергії. Густина, що дає це мінімальне значення, є точною густиною одночасткового основного стану.

У програмі ABINIT, крім того, використовується метод псевдопотенціалу, що дозволяє замінити частину базисних функцій на деякий ефективний потенціал. Така заміна проводиться автоматично під час розрахунку. Далі ми будемо користуватися псевдопотенціалами Траулера–Мартинса [14].

Майже всі граткові динамічні властивості твердих тіл можуть бути отримані зі знань про повну енергію  $E_{tot}$  твердих тіл у залежності від атомних позицій. (Термін «повна енергія», використаний тут, відноситься до загальної енергії системи заморожених ядер. Кінетичною енергією ядер нехтуємо.)

Таблиця

Координати ядер атомів осередків А та В

Атом	$\tau_a$		$\tau_b$		$\tau_c$	
	А	В	А	В	А	В
Si	0		0		0	
	1/8		1/2		0	
	2/4		0		0	
	1/4		0		0	
	3/8		1/2		0	
	5/8		1/2		0	
	0		1/2		1/2	
	1/8		0		1/2	
	1/4		1/2		1/2	
	3/8		0		1/2	
	5/8		0		1/2	
2/4		1/2		1/2		
V <sub>C</sub>	9/16	7/16	1/4	3/4	1/4	
C	7/16		3/4		1/4	
	5/16		1/4		1/4	
	3/16		3/4		1/4	
	1/16		1/4		1/4	
	1/16		3/4		3/4	
	9/16		3/4		3/4	
	3/16		1/4		3/4	
	7/16		1/4		3/4	
5/16		3/4		3/4		
O	11/16–9/16	9/16–7/16	3/4–1/4	1/4–3/4	1/4	

Для розрахунку  $E_{tot}$  з перших принципів використовуємо три наближення:

1) адіабатичне (Борна–Оппенгеймера), в якому електрони передбачаються в основному стані по відношенню до миттєвої позиції ядер, а енергія основного стану є ефективним потенціалом для ядерних рухів;

2) наближення локального функціонала густини, в якому електронні обмінно-кореляційні взаємодії апроксимуються локальним функціоналом густини;

3) наближення псевдопотенціалу, в якому взаємодії між валентними електронами й атомним іонним остовом моделюються псевдопотенціалами.

Повна енергія кристала в теорії псевдопотенціалів може бути вираженою таким чином:

$$E_{tot} = E_{kin} + E_{loc} + E_{nonloc} + E_{corr-core} + E_H + E_{xc} + E_{Ew},$$

де  $E_{kin} = \sum_l n_l \int d\mathbf{r} R_l^{*PP}(\mathbf{r}) (-\nabla^2) R_l^{PP}(\mathbf{r})$  – кінетична енергія валентних електронів.

Енергію взаємодії валентних електронів з іонним остовом складають:

$$- \text{локальна енергія } E_{loc} = \sum_s \int d\mathbf{r} \rho_v^{PP}(\mathbf{r}) V_{s-ion,loc}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_s),$$

$$\begin{aligned}
 & - \text{нелокальна енергія } E_{\text{nonloc}} = \sum_{l,s} n_l \int d\mathbf{r} R_l^{*PP}(\mathbf{r}) V_{\text{nonloc},l}^s(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_s) R_l^{PP}(\mathbf{r}), \\
 & - \text{енергія корекції іонного остову } E_{\text{corr-core}} = \sum_s \int d\mathbf{r} \rho_v^{PP}(\mathbf{r}) \left[ V_{xc} \left( \left[ \rho_v^{PP} \right] \mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_s \right) - \right. \\
 & \left. - V_{xc} \left( \left[ \rho_v^{PP} + \rho_{s\text{-core}}^{AE} \right] \mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_s \right) \right].
 \end{aligned}$$

Енергію взаємодії валентних електронів між собою складають:

$$\begin{aligned}
 & - \text{енергія Хартрі } E_H \left[ \rho_v^{PP} \right] = \frac{1}{2} \int \rho_v^{PP}(\mathbf{r}) V_H^{PP}(\rho_v^{PP}(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \\
 & - \text{обмінно-кореляційна енергія } E_{xc} \left[ \rho_v^{PP} \right] = \int \rho_v^{PP}(\mathbf{r}) V_{xc}(\rho_v^{PP}(\mathbf{r})) d\mathbf{r}.
 \end{aligned}$$

Нарешті, класичну електростатичну кулонівську взаємодію іонних остовів атомів осередку один з одним позначено як енергія Евальда  $E_{\text{Ew}} = \sum_{s,t} \frac{Z_s Z_t}{|\boldsymbol{\tau}_s - \boldsymbol{\tau}_t|}$ .

У наведених формулах прийнято такі позначення:  $\boldsymbol{\tau}_s$  – базисний вектор для атома  $s$  в осередку;  $V_{s\text{-ion,loc}}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_s)$  – локальний псевдопотенціал іонного остову цього атома;  $\rho_v^{PP}(\mathbf{r}) = \sum_l n_l \left| R_l^{PP}(\mathbf{r}) \right|^2$  – валентна псевдогустина;  $n_l$  і  $R_l^{PP}(\mathbf{r})$  – відповідно заповненість і псевдохвильова функція для одноелектронного стану  $l$ ;  $V_{\text{nonloc},l}^s(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_s)$  – залежний від кутового моменту  $l$  і нелокальний псевдопотенціал іонного остову атома  $s$  в осередку;  $\rho_{\text{core}}^{AE}$  – всеелектронна густина іонного остову цього атома;  $V_{xc}$  – обмінно-кореляційний псевдопотенціал;  $V_H^{PP}$  – валентний псевдопотенціал Хартрі;  $Z_s$  і  $Z_t$  – електричні заряди іонного остову атомів  $s$  і  $t$  відповідно.

### Аналіз впливу тиску на вклади в повну енергію осередку

Що є контролюючим механізмом впливу всебічного тиску на міграцію кисню поверхнею карбиду? Це потребує аналізу індивідуальних внесків енергій до повної енергії.

На рис. 2 показано зміни різних внесків енергії до повної енергії приповерхневого осередку SiC з киснем в положенні  $\boldsymbol{\tau}_O = \left( \frac{8}{16} \mathbf{a} + \frac{2}{4} \mathbf{b} + \frac{1}{4} \mathbf{c} \right)$  при зменшенні обсягу осередку, викликаному всебічним тиском.

Внесок локальної електрон-іонної взаємодії  $E_{\text{loc}}$  у повну енергію осередку набагато більший, ніж інших взаємодій. Коли обсяг осередку зменшується, локальної енергії стає менше, також зменшується обмінно-кореляційна енергія валентних електронів  $E_{xc}$ .

З іншого боку, при зменшенні об'єму осередку збільшуються електрон-електронна кулонівська енергія Хартрі  $E_H$ , кінетична енергія валентних електронів  $E_{\text{kin}}$ , кулонівська енергія Евальда іонних остовів  $E_{\text{Ew}}$ , нелокальна псевдопотенціальна енергія електрон-іонної взаємодії  $E_{\text{nonloc}}$  та енергія корекції іонного остову усіх атомів осередку  $E_{\text{corr-core}}$ .

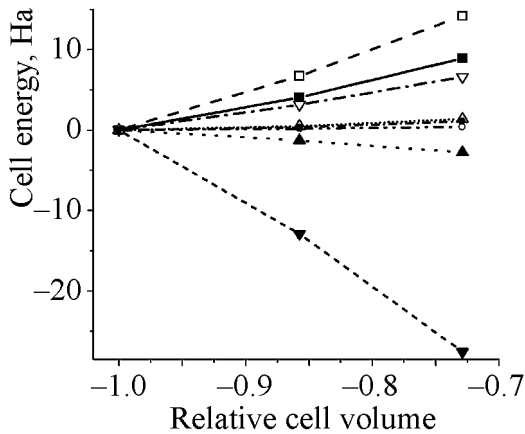


Рис. 2. Різні внески в повну енергію в SiC: ■ – кінетична енергія  $E_{kin}$ , ▼ – локальна псевдопотенціальна енергія  $E_{loc}$ , Δ – нелокальна псевдопотенціальна енергія  $E_{nonloc}$ , □ – енергія Хартрі  $E_H$ , ▲ – обмінно-кореляційна енергія  $E_{xc}$ , ▽ – енергія Евальда  $E_{Ew}$ , ○ – енергія корекції іонного кістяка  $E_{core-core}$ , ● – повна енергія  $E_{tot}$

Ми бачимо, що при підвищенні всебічного тиску зменшуючі внески локальної електрон-іонної взаємодії та обмінно-кореляційної енергії валентних електронів компенсуються збільшуваними внесками енергій  $E_H$ ,  $E_{kin}$ ,  $E_{Ew}$  і  $E_{core-core}$ .

Таким чином, контролюючим механізмом впливу всебічного тиску на міграцію кисню поверхнею карбиду та в глиб приповерхневого прошарку є нелокальна псевдопотенціальна взаємодія валентних електронів з іонним остовом усіх атомів осередку.

### Вплив тиску на енергетичний бар'єр міграції кисню

Тепер перейдемо до розгляду змін повної енергії осередку при зміні позиції кисню  $O_p$ , яка в залежності від координат базисного вектору кисню  $\tau_O = \tau_a^O \mathbf{a} + \tau_b^O \mathbf{b} + \tau_c^O \mathbf{c}$  буде позначатися:

в осередку А:

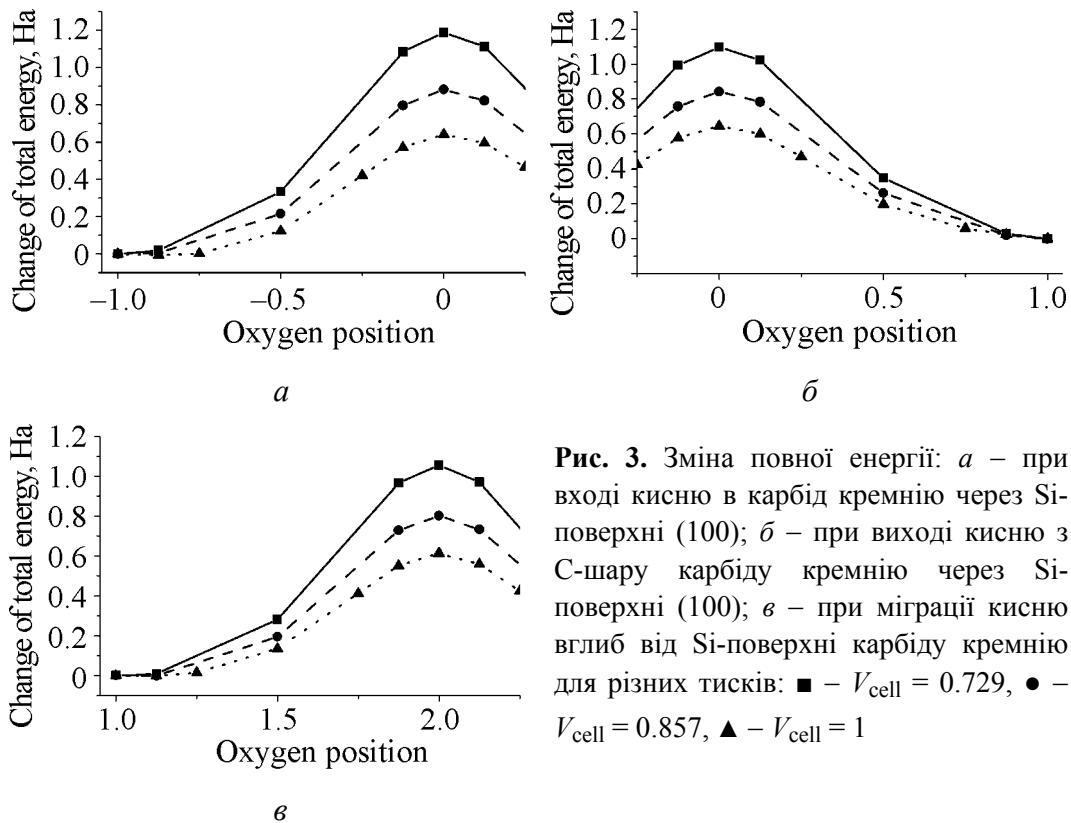
$$O_p = -\sqrt{\left(\tau_a^O - \frac{10}{16}\right)^2 + \left(\tau_b^O - \frac{2}{4}\right)^2} \quad \text{при } \tau_a^O > \frac{10}{16}, \tau_b^O > \frac{2}{4},$$

$$O_p = \sqrt{\left(\tau_a^O - \frac{10}{16}\right)^2 + \left(\tau_b^O - \frac{2}{4}\right)^2} \quad \text{при } \tau_a^O < \frac{10}{16}, \tau_b^O < \frac{2}{4};$$

в осередку В

$$O_p = \sqrt{\left(\tau_a^O - \frac{10}{16}\right)^2 + \left(\tau_b^O - \frac{2}{4}\right)^2} \quad \text{при } \tau_a^O < \frac{10}{16}.$$

На рис. 3 показано зміну повної енергії осередку А при вході кисню з початкового положення  $\tau_O = \left(\frac{11}{16} \mathbf{a} + \frac{3}{4} \mathbf{b} + \frac{1}{4} \mathbf{c}\right)$  у карбід кремнію (а) та при виході кисню з початкового положення  $\tau_O = \left(\frac{9}{16} \mathbf{a} + \frac{1}{4} \mathbf{b} + \frac{1}{4} \mathbf{c}\right)$  із карбиду кремнію (б) через Si-поверхню (100) для різних всебічних тисків.



**Рис. 3.** Зміна повної енергії: *a* – при вході кисню в карбід кремнію через Si-поверхні (100); *б* – при виході кисню з С-шару карбїду кремнію через Si-поверхні (100); *в* – при міграції кисню вглиб від Si-поверхні карбїду кремнію для різних тисків: ■ –  $V_{\text{cell}} = 0.729$ , ● –  $V_{\text{cell}} = 0.857$ , ▲ –  $V_{\text{cell}} = 1$

На рис. 3,в показано зміну повної енергії осередку В при вході кисню з початкового положення  $\tau_0 = \left( \frac{9}{16} \mathbf{a} + \frac{1}{4} \mathbf{b} + \frac{1}{4} \mathbf{c} \right)$  у карбід кремнію для різних всебічних тисків.

З ростом всебічного тиску енергетичні бар'єри як входу кисню в приповерхневий прошарок кремнієвої поверхні карбїду, так і виходу з нього в обох напрямках (зворотному на Si-поверхню та в глиб від Si-поверхні) зростають. При цьому в нормальних умовах бар'єр входу менший, ніж бар'єр виходу, тому за таких умов приповерхневий С-прошарок повинен насичуватися киснем, тобто процес взаємодії кисню з Si-поверхнею карбїду має йти в напрямку оксидзації приповерхневого С-прошарку. При розглянутих величинах всебічного тиску співвідношення бар'єрів входу та виходу кисню змінюється на протилежне, тобто процес взаємодії кисню з кремнієвою поверхнею карбїду повинен йти в протилежному напрямку – деоксидзації приповерхневого С-прошарку. З іншого боку, всебічний тиск буде утруднювати як оксидзацію (при відносно малих тисках) приповерхневого С-прошарку кремнієвої поверхні карбїду, так і його деоксидзацію (при збільшенні тиску), уповільнюючи обидва процеси.

### Висновки

Застосування першопринципних розрахунків складових повної енергії осередку приповерхневого прошарку кремнієвої поверхні карбїду SiC дозволило отримати наступні важливі результати:

1. Зі зростанням всебічного тиску найбільшою мірою змінюється внесок локальної електрон-іонної взаємодії у повну енергію осередку.

2. При підвищенні всебічного тиску внески локальної електрон-іонної взаємодії та обмінно-кореляційної енергії валентних електронів зменшують повну енергію осередку, а внески електрон-електронної кулонівської енергії Хартрі, кінетичної енергії валентних електронів, кулонівської енергії Евальда іонних остовів й енергії корекції іонного остову усіх атомів осередку її збільшують.

3. Контролюючим механізмом впливу всебічного тиску на міграцію кисню є нелокальна псевдопотенціальна взаємодія валентних електронів з іонним остовом усіх атомів осередку.

Крім того, можливо передбачити, що збільшення всебічного стиснення карбиду кремнію викликає:

1) зміну напрямку процесу оксидизації приповерхневого С-прошарку кремнієвої поверхні карбиду на протилежний – його деоксидизацію;

2) уповільнення міграції кисню незалежно від напрямку процесу як при оксидизації, так і при деоксидизації приповерхневого С-прошарку кремнієвої поверхні карбиду.

1. *Silicon Carbide Materials, Processing and Applications in Electronic Devices*, Moumita Mukherjee (ed.), InTech (2011).
2. *F. Gao, E.J. Bylaska, W.J. Weber, and L.R. Corrales*, Phys. Rev. **B64**, 245208 (2001).
3. *F. Gao, G.H. Roger*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **B202**, 1 (2003).
4. *J.M. Lento, L. Torpo, T.E.M. Staab, and R.M. Nieminen*, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 1053 (2004).
5. *G. Lucas and L. Pizzagalli*, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 086208 (2007).
6. *P. Hohenberg, W. Kohn*, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
7. *W. Kohn and L.J. Sham*, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
8. *N.V. Tokiy, D.L. Savina, V.V. Tokiy*, Тезиси міжнародної конференції «Нано-біофізика: фундаментальні і прикладні аспекти», Київ (2011), с. 157.
9. *N.V. Tokiy, D.L. Savina, V.V. Tokiy*, Materials of Mediterranean-East-Europe Meeting «Multifunctional Nanomaterials (NanoEuroMed 2011)», Uzhgorod (2011), p. 165–166.
10. <http://www.abinit.org>.
11. *G. Klimeck, M. McLennan, S.P. Brophy, G.B. Adams III, and M.S. Lundstrom*, Computing in Science and Engineering **10**, 17 (2008).
12. *Nanohub tools at <http://www.nanohub.org>*.
13. *A. Palaria, X. Wang, B. Haley, M. Mannino, G. Klimeck*, ABINIT on nanoHUB, Режим доступу: <http://nanohub.org/resources/ABINIT>.
14. *N. Troullier and J.L. Martins*, Phys. Rev. **B43**, 1993 (1991).



*N.V. Tokiy, D.L. Savina, V.V. Tokiy*

## PRESSURE EFFECT ON OXYGEN MIGRATION NEAR THE (100) SILICON SURFACE OF SiC

The study was aimed at ascertainment of physical causes that control defect structure formation and properties of nanocrystalline silicon carbide powders. An atomic model of a cell of silicon carbide surface with defects was built. Software package ABINIT–nanoHUB tool was applied with using density functional theory. The changes in total energy at motion of the oxygen atoms in the surface layers of silicon covering of carbide by the vacancy mechanism with increasing hydrostatic pressure were evaluated.

It was established that:

1. The contribution of the local electron-ion interaction to the total energy of the cell was changed most of all with increasing hydrostatic pressure.
2. The contributions of the local electron-ion interaction and the exchange-correlation energy of the valence electrons reduced the total energy of the cell with increasing hydrostatic pressure. The contributions of the electron-electron Coulomb Hartree energy, the kinetic energy of the valence electrons, Ewald energy and the energy correction of the ion core of all atoms increased it.
3. The controlling mechanism of the influence of hydrostatic pressure on the migration of oxygen was a non-local pseudopotential interaction of valence electrons with the ionic core of all the atoms in a cell.

It was predicted that increase in hydrostatic pressure results in the following:

- 1) change of the direction of oxidation of the surface layer of the silicon carbide to the opposite one, i.e. deoxidation;
- 2) retardation of the oxygen migration at oxidation and deoxidation of the C-layer of silicon carbide surface.

**Keywords:** silicon carbide, oxygen, ABINIT, nanoHUB, surface, high pressure, density functional theory, total energy

**Fig. 1.** Cell of silicon carbide with oxygen on Si-surface (100) (*a*) and in the C-layer of Si-surface (100) (*b*): ○ – oxygen atom O, ○ – carbon vacancy  $V_C$ , ○ – carbon atom C, ○ – silicon atom Si

**Fig. 2.** Various contributions to the total energy in SiC: ■ – the kinetic energy  $E_{kin}$ , ▼ – the local pseudopotential energy  $E_{loc}$ , △ – the nonlocal pseudopotential energy  $E_{nonloc}$ , □ – the Hartree energy  $E_H$ , ▲ – the exchange-correlation energy  $E_{xc}$ , ▽ – the Ewald energy  $E_{Ew}$ , ○ – the correction core energy  $E_{corr-core}$ , ● – the total energy  $E_{tot}$

**Fig. 3.** Total energy changes: *a* – at the entrance of oxygen to silicon carbide through Si-surface (100); *b* – at the release of oxygen from the C-layer of silicon carbide through Si-surface (100); *c* – at the downward migration of oxygen from Si-surface of silicon carbide for different pressures: ■ –  $V_{cell} = 0.729$ , ● –  $V_{cell} = 0.857$ , ▲ –  $V_{cell} = 1$