

УДК 544.4+548.3+538.9

РЕЛАКСАЦИЯ УПРУГОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ ПРОТЕКАНИИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ С МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ КРЕМНИЕМ В ПРОЦЕССЕ СОГЛАСОВАННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ

© 2024 г. С. А. Кукушкин^{а, *}, А. В. Осипов^а^аИнститут проблем машиноведения РАН, Большой пр-т, 61, Санкт-Петербург, 198905 Россия

*e-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

Поступила в редакцию 15.09.2023 г.

После доработки 20.10.2023 г.

Принята к публикации 08.11.2023 г.

Дано микроскопическое описание химического превращения кристалла кремния в кристалл карбида кремния в результате реакции с газом монооксида углерода через поверхность (111). Для этого использован метод функционала плотности в спин-поляризованном приближении PBE. Методом NEB установлены все промежуточные (адсорбционные) состояния и единственное переходное состояние. Показано, что переходное состояние представляет собой треугольник Si–O–C со связями длиной 1.94, 1.24, 2.29 Å. Рассчитан энергетический профиль данного химического превращения. Обнаружено, что оборванные связи приводят в процессе превращения к появлению как электрических, так и магнитных полей. Установлено, что релаксация упругой энергии обеспечивает эффективное упорядочивание растущего кристалла вследствие ослабления связей у нужных атомов. Именно поэтому поверхность (111) является оптимальной для роста карбида кремния данным методом для полупроводниковых приложений.

Ключевые слова: химическая эпитаксия, карбид кремния, метод функционала плотности, метод упругих лент, широкозонные полупроводники, химическая конверсия

DOI: 10.31857/S0044457X24030065 EDN: YEOUXE

ВВЕДЕНИЕ

Одним из путей интеграции в кремниевую электронику новых полупроводниковых материалов, таких как карбид кремния (SiC), нитрид галлия (GaN), нитрид алюминия (AlN), нитрид бора (BN), оксид галлия (Ga₂O₃), оксид цинка (ZnO), является синтез эпитаксиальных пленок этих материалов на кремнии [1]. Поскольку кристаллические решетки указанных материалов не соответствуют кремнию, вырастить их качественные слои непосредственно на кремнии традиционными методами невозможно. Поэтому вначале на кремний наносят тонкий буферный слой какого-либо материала с подходящей кристаллической решеткой и лишь затем основную пленку. Практика показала, что одним из лучших и универсальных буферных слоев на кремнии является карбид кремния, решетка которого вполне соответствует всем перечисленным материалам [2]. Однако если вырастить буферный слой карбида кремния на кремнии стандартными методами MBE или MOCVD, он будет содержать слишком большое количество дислокаций несоответствия, так как параметр несоответствия решеток SiC и Si равен ~20%. Несколько лет назад был разработан новый метод эпитаксии пленок SiC на Si за счет химиче-

ской реакции монооксида углерода (CO) с самой кристаллической подложкой Si [3, 4], т.е. за счет химической конверсии кристалла Si в кристалл SiC. В этом методе, который называется методом согласованного замещения атомов (MCSA), кристаллическая пленка SiC растет не на поверхности подложки, как обычно, а изнутри. Было показано, что дислокаций несоответствия решеток в тонких пленках SiC практически нет, а пленки других полупроводниковых материалов очень хорошо растут на гибридных подложках Si с полученным таким образом буферным слоем SiC [3, 4].

В работах [5, 6] было дано термодинамическое и кинетическое объяснение гетерогенного синтеза SiC из Si за счет взаимодействия с CO. В частности, было показано, что если давление CO ниже критического (в условиях равновесия при температуре 1250°C оно равно 70 Па), то SiO₂ не образуется, а реакция между Si и CO идет по следующему пути:



Результаты Оже- и ИК-спектроскопии полученных образцов полностью подтвердили отсутствие атомов кислорода как внутри образцов, так и на их поверхности [5, 6].

Анализ показал, что упорядочивание SiC идет совершенно по-разному на разных поверхностях Si. В частности, дифракция рентгеновских лучей одно-значно показывает, что наиболее качественные пленки SiC растут на поверхности Si(111) [7], так как в этом случае имеются только пики кубического поли типа SiC-3C, соответствующие направлениям (111) и (222). Для других ориентаций подложки Si, например (001) и (011), пик (111) кубического поли типа SiC-3C также достаточно заметен и выделяется на рентгеновских дифрактограммах как один из основных пиков. Это связано с тем, что плоскости (001) и (011) Si конвертируются при росте именно в плоскости (111) SiC-3C, а плоскости (001) и (011) образуются как дефекты этих плоскостей [8, 9]. Данное обстоятельство объясняется тем, что именно в направлении (111) релаксация упругой энергии, возникающей в кремнии при протекании химической реакции замещения (1), наиболее эффективна, так как атом углерода, замесивший атом кремния в кристалле, смещается под действием упругой энергии в направлении (111) [8]. Такая конструкция атома углерода и кремниевой вакансии получила название дилатационного диполя [10] из-за сильной дилатации в кристалле, вызванной этими точечными дефектами. Подробная теория упругих полей, возникающих в таких системах, была создана в работах [10, 11]. При этом не учитывались квантово-механические эффекты, эффекты, связанные с магнитным полем (и атомы, и вакансии в некоторых случаях приобретают спин), а также симметричные эффекты, возникающие из-за конкретных групп симметрий исходного кристалла, переходного состояния и продукта реакции.

Необходимо подчеркнуть, что если модели протекания химических реакций в газах и жидкостях достаточно хорошо разработаны [12], то теоретические модели, описывающие химические превращения одного кристалла в другой, практически отсутствуют [13]. В данной работе методом функционала плотности дано микроскопическое описание химической реакции (1) согласованного замещения атомов, протекающей на поверхности Si(111), т.е. превращения слоя Si(111) в слой SiC-3C(111). Вычислен энергетический профиль данного превращения, найдены все промежуточные адсорбционные состояния, переходное состояние и рассчитана их энергия. Показано, как именно и почему поверхность (111) ориентирует растущий карбид кремния кубического поли типа SiC-3C.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Исследуемая система была построена следующим образом. Вначале из элементарной ячейки кремния с кубической симметрией $Fd\bar{3}m$ создали поверхность с направлением (111) по оси z и толщиной $\sim 15 \text{ \AA}$. Затем из нее сделали суперъячейку размером 4×4 по осям x и y , т.е. размером $15.36 \times 15.36 \text{ \AA}$. После этого над поверхностью добавили слой вакуума толщиной $\sim 15 \text{ \AA}$. Нижняя часть поверхности была терминирована атомами водорода, чтобы частично экранировать нежелательное взаимодействие по оси z через граничные условия [14]. Полученная таким образом суперъячейка размером $15.36 \times 15.36 \times 30 \text{ \AA}$, содержащая 160 атомов кремния и 16 атомов водорода, представлена на рис. 1. Все атомы зациклены через периодические граничные условия по всем трем направлениям. В дальнейшем для простоты изображения атомы водорода, играющие вспомогательную роль, на рисунках не показаны. Приведенная техника создания поверхности кристалла является стандартной [14].

Для описания состояния исходных реагентов, т.е. поверхности Si(111) и молекулы CO, в середину слоя вакуума исследуемой системы помещали молекулу CO, центр тяжести которой оставался неподвижным, после чего геометрию системы оптимизировали, т.е. находили минимум полной энергии системы в зависимости от координат всех атомов при постоянстве размеров самой суперъячейки. Подчеркнем, что искусственно поверхность Si(111) не подвергали реконструкции, так как при указанных условиях в экспериментах реконструкцию поверхности никогда не наблюдали ни для Si(111), ни для SiC-3C(111). Процедуру оптимизации геометрии выполняли методом функционала плотности (Density Functional Theory (DFT)) в обобщенном градиентном приближении (Generalized Gradient Approximation (GGA)) с использованием псевдопотенциалов, использующих метод проекционных присоединенных волн (PAW) [15]. Для вычисления обменно-корреляционной энергии использовали функционал PBE [16]. Расчеты проводили в программном пакете Medea-Vasp [16] в базисе плоских волн и в спин-поляризованном приближении [15]. Энергия обрезания плоских волн во всех расчетах составляла 400 эВ. Для интегрирования по зоне Бриллюэна использовали сетку k -точек, генерируемую по схеме Монхорста–Пака, расстояние между которыми было $\sim 0.24^{-1}$, что соответствовало разбиению $2 \times 2 \times 1$ [15]. Функционал PBE был выбран потому, что он адекватно учитывает обменно-корреляционные эффекты, очень хорошо оптимизирует геометрию и лучше всех рассчитывает магнитные

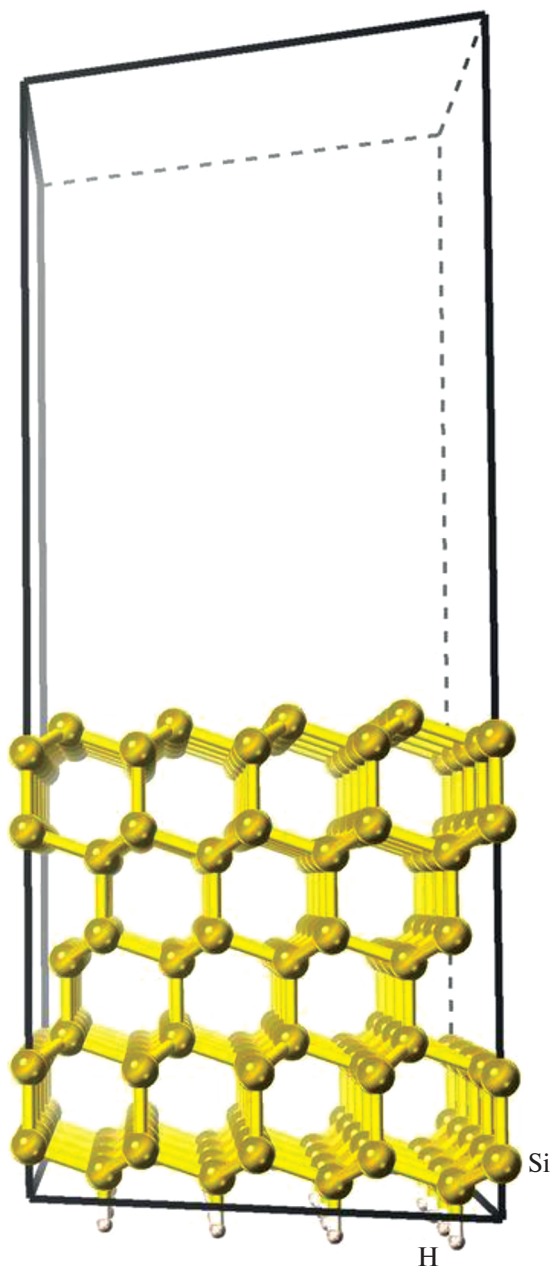


Рис. 1. Исследуемая суперъячейка с периодическими граничными условиями, описывающая поверхность Si(111).

моменты в кристаллах, которые в данном случае очень важны. Аналогично описывали продукты реакции, т.е. поверхность Si(111) с одним атомом Si, замещенным на атом C, и молекулу SiO.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты оптимизации геометрии для реагентов R и продуктов реакции P приведены на рис. 2 (здесь и далее показана лишь часть суперъячейки, для того чтобы дать более крупный план). Важно подчеркнуть, что поверхность Si(111) оказалась очень “мягкой” по отношению к замещению атома Si на атом C. Следует

отметить, что отнюдь не произвольный атом Si может быть замещен на атом C, а только тот атом поверхности, у которого не хватает одной связи. Тот факт, что именно эти атомы поверхности подвержены химическому воздействию, отмечался еще в монографии [17]. Замещение других атомов C менее выгодно на величину порядка ≥ 1 эВ. После того как произошло замещение, атом C смещается вниз по оси z, т.е. в направлении (111), в полном соответствии с концепцией дилатационных диполей [10]. Кроме того, шесть других атомов Si поверхности, наоборот, поднимаются по оси z, чтобы уменьшить упругую энергию, возникшую из-за того, что укоротились три химические связи (Si–Si заменились на Si–C) (рис. 2). После этого сразу шесть атомов Si оказываются еще более слабо связанными с поверхностью, и именно они будут замещены на атомы C следующими. Энергетическая выгода при этом также составляет >1 эВ. Полученная при этом “предкарбидная” структура поверхности представлена на рис. 3. Ее характерной особенностью является почти плоская структура верхнего слоя атомов Si и C. Теперь ослаблена часть атомов Si уже во втором ряду сверху, так как длина их связей Si–Si равна ~ 2.45 Å вместо 2.35 Å. И следующими будут замещены именно они. Далее окажутся ослабленными уже другие атомы Si, в частности незамещенные атомы Si в верхнем ряду, и именно они будут вступать в химическую реакцию. Во всех случаях разница в энергии замещения между ослабленными и неослабленными атомами Si составляет 1.0–1.5 эВ, т.е. эта разница очень велика и “неправильные” атомы не могут вступить в реакцию замещения. Таким образом, релаксация упругой энергии в кристалле после замещения очередного атома определяет, какие атомы будут замещены следующими. Самое главное, что тем самым определяется ориентация кристалла SiC, растущего в направлении (111), т.е. ориентация исходной подложки обеспечивает ориентированный рост пленки продукта реакции, сводя к минимуму количество ориентационных дефектов.

После того как в “предкарбидной” структуре заместятся оставшиеся атомы Si, она превращается в собственно слой карбида кремния. На этой стадии (стадия “усадки”) все атомы согласованно смещаются таким образом, что каждая пятая ячейка карбида кремния точно “стыкуется” с каждой четвертой ячейкой кремния (различия в их параметрах не более 0.1%). Именно это свойство и позволяет получить упорядоченную, без дислокаций несоответствия пленку SiC. Химические связи в остальных ячейках разрываются, и на их месте образуются поры. В результате формируется эпитаксиальный слой SiC, висящий над порами, как “мост на сваях” [18]. При

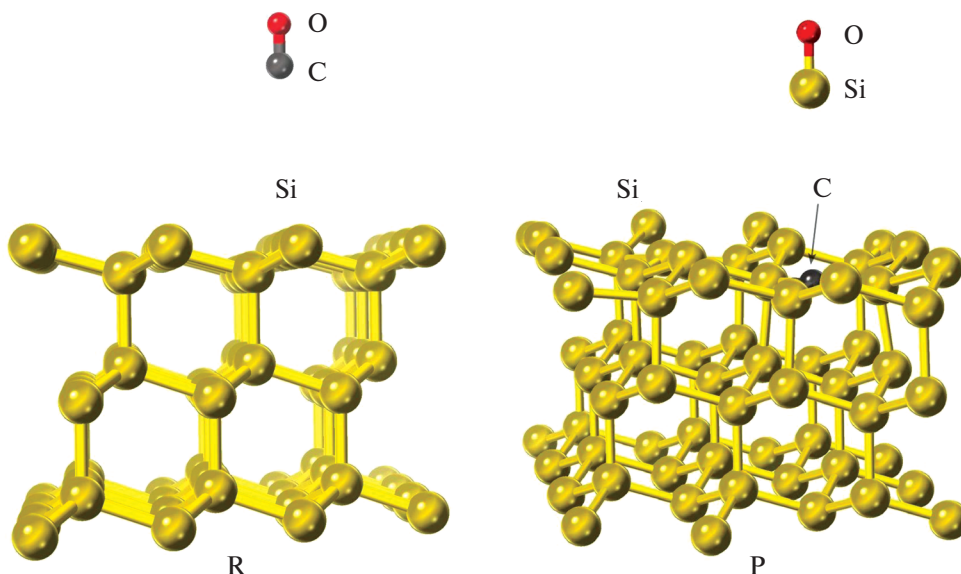


Рис. 2. Исходные реагенты R и конечные продукты реакции P после оптимизации геометрии.

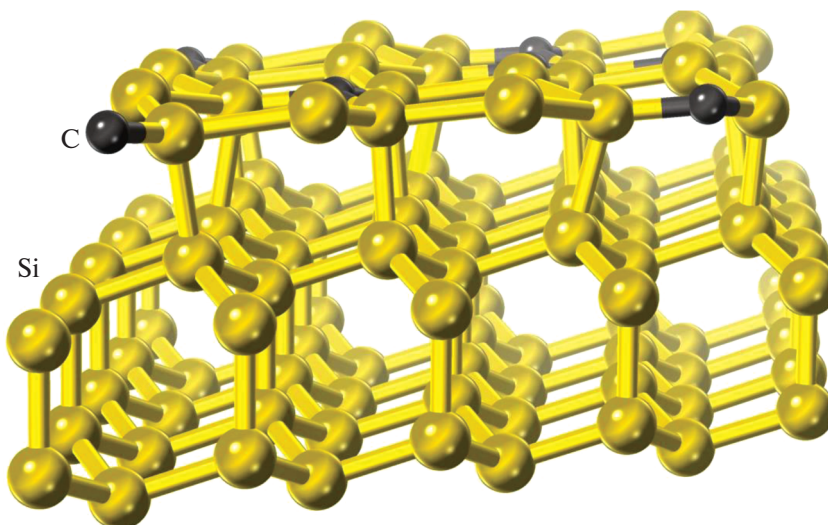


Рис. 3. “Предкарбидная” структура поверхности Si после замещения половины возможных атомов верхнего слоя на атомы C.

этом площадь контакта пленки карбида кремния с поверхностью кремния становится меньше на величину площади пор, над поверхностью которых лежит пленка карбида кремния. Часть атомов Si на гранях (111) на межфазной границе подвергается кратковременному сжатию с давлением порядка 100 ГПа, возникающему в процессе усадки материала. Отделяясь от кремниевой матрицы, кремний подвергается аномально сильному сжатию со стороны карбида кремния. “Схлопывание” соответствует фазовому переходу из метастабильного состояния с растянутыми связями, в котором четыре ячейки SiC согласуются с четырьмя ячейками Si, в стабильную фазу SiC, в которой уже пять ячеек SiC согласуются с четырьмя ячейками Si, а связи Si–C искажены го-

раздо меньше ($\sim 0.1\%$). В результате подобной усадки каждая пятая химическая связь SiC полностью согласуется с каждой четвертой связью Si, остальные связи либо рвутся (отсюда и возникают кремниевые вакансии), либо подвергаются сжатию [19].

Важную роль в релаксации энергии системы в данном случае играют электрические и магнитные поля. Расчеты методом функционала плотности показывают, что атомы углерода, участвовавшие в замещении, приобретают положительный заряд. На рис. 4 в “предкарбидной” структуре кремния красным цветом выделены зоны положительного заряда с плотностью $\sim 0.6 e/\text{\AA}^3$, где e — заряд электрона. Поэтому легирование исходного кремния бором или фосфором может сильно повлиять на рас-

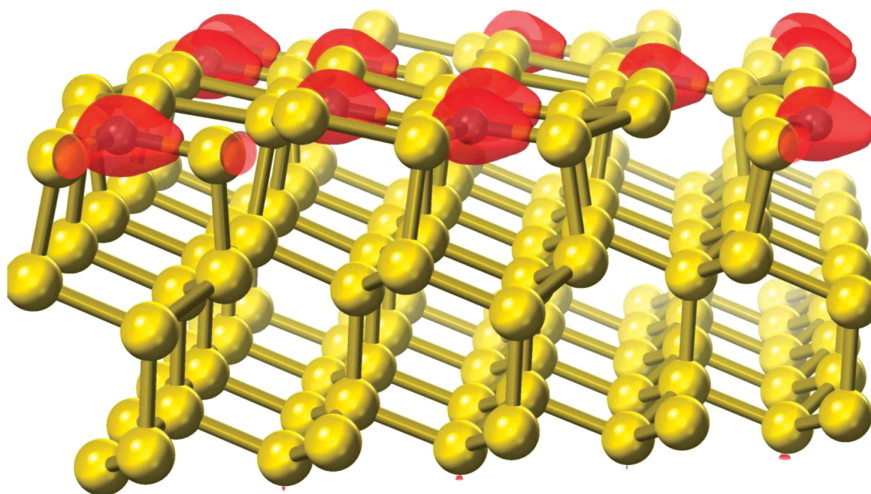


Рис. 4. Зоны положительного заряда в “предкарбидной” структуре кремния с плотностью $>0.6 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

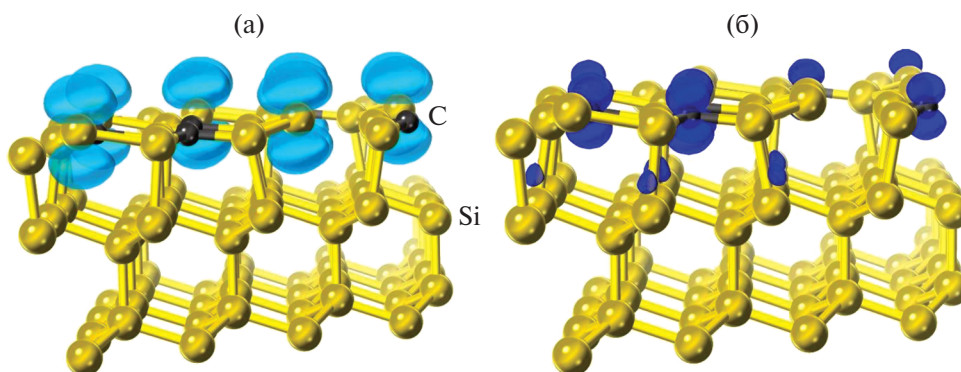


Рис. 5. Разница в плотности электронов со спином вверх и спином вниз в “предкарбидной” структуре кремния. Граница области светло-синего цвета соответствует разности $0.03 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (а), граница области темно-синего цвета – разности $-0.01 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (б).

пределение электрических полей в зоне реакции замещения и, следовательно, на ориентацию пленки SiC и скорость ее роста [19].

Во многих случаях магнитный момент веществу обеспечивают лишь d -электроны. Но данный случай является редчайшим исключением. Неспаренные p -электроны как атомов Si, так и атомов C с оборванными связями обеспечивают достаточно сильный магнитный момент в процессе реакции замещения. На рис. 5 представлена разница в плотности электронов со спином вверх и спином вниз в “предкарбидной” структуре кремния, рассчитанная методом функционала плотности в спин-поляризованном приближении. Граница области светло-синего цвета соответствует разности $0.03 \text{ e}/\text{\AA}^3$, граница области темно-синего цвета – разности $-0.01 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Общий магнитный момент суперъядейки в данном случае равен $2.5 \mu_B$, где μ_B – магнетон Бора, т.е. магнитный момент электронов кремния сильнее. Уже по форме областей со спином можно заключить, что они в основном связаны с p -электронами соот-

ветствующих атомов, которые имеют оборванные связи. Таким образом, релаксация полной энергии системы, которая прежде всего определяется упругой энергией кристалла, приводит к появлению оборванных связей и нарушению sp^3 -гибридизации, характерной для чистых Si и SiC. В свою очередь, нарушение sp^3 -гибридизации приводит к появлению дополнительных электрических полей, магнитного момента и электрической проводимости (чистые Si и SiC являются диэлектриками). В работе [20] показано, что похожими аномальными электрическими и магнитными свойствами обладает также и граница раздела между Si(111) и SiC(111).

Перейдем теперь к описанию реакции замещения. Сближение молекулы CO с поверхностью Si(111) приводит к химическому взаимодействию между ними. В результате молекула CO поглощается кристаллом Si, после чего продукт реакции SiO выталкивается из кристалла. В настоящей работе рассмотрено взаимодействие CO лишь с первым атомом Si, наименее связанным с поверхностью. Для вычисления пути

реакции и ее энергетического профиля был применен метод упругих лент (Nudged Elastic Band (NEB)) [21]. Данный метод позволяет определить так называемый путь с минимальным перепадом энергии (Minimal Energy Pathway (MEP)) [21]. Это такой путь реакции, при котором любое локальное изменение пути приводит к увеличению энергии системы в окрестности данной точки пути. Иными словами, это путь наискорейшего спуска из исходной конфигурации реагентов в конечную конфигурацию продуктов реакции, т.е. наиболее вероятный путь реакции. В теории фазовых переходов первого рода координата вдоль такого пути из исходной фазы в конечную является параметром порядка данного фазового перехода. Соответственно, сечение поверхности потенциальной энергии вдоль пути реакции является энергетическим профилем реакции. В физике фазовых переходов первого рода это соответствует зависимости энергии системы от параметра порядка [22].

Достоинством метода NEB является то, что он уверенно выявляет промежуточные минимумы и переходные состояния на пути реакции от реагентов к продуктам реакции. Применение метода NEB к оптимизированным реагентам и продуктам реакции (рис. 2) позволяет определить все промежуточные и переходные состояния на пути реакции замещения (1). Расчет методом NEB с использованием функционала PBE [15] в тех же приближениях, что и ранее, дает энергетический профиль реакции (1), изображенный на рис. 6, где буквами обозначены основные состояния системы. Для того чтобы силы, действующие на атомы, были меньше $0.5 \text{ эВ/\text{Å}}$, потребовалось 40 итераций при 10 изображениях. Затем для увеличения точности геометрию каждого экстремума оптимизировали отдельно. Как видно из рис. 6, реагенты и продукты реакции не отвечают локальным минимумам энергии из-за того, что они притягиваются к поверхности Si(111), так как энергия кристаллической поверхности весьма велика. После адсорбции молекул поверхностная энергия уменьшается и общая энергия понижается. Это типичная ситуация для химических реакций с участием поверхности кристалла. Стоит еще раз отметить, что столь большая величина $0.5 \text{ эВ/\text{Å}}$ (обычно для похожих систем удается достичь значения $0.1 \text{ эВ/\text{Å}}$) обусловлена тем, что данная система является очень “мягкой”, т.е. незначительное перемещение атома С приводит к весьма значительным перемещениям большого количества атомов Si. В частности, шесть атомов Si довольно сильно перемещаются вверх, что вызвано сложной релаксацией упругой энергии кристаллической поверхности (111). Такая ситуация характерна только для поверхности (111), поверхности (001) и (011) таким свойством “мягкости” не обладают.

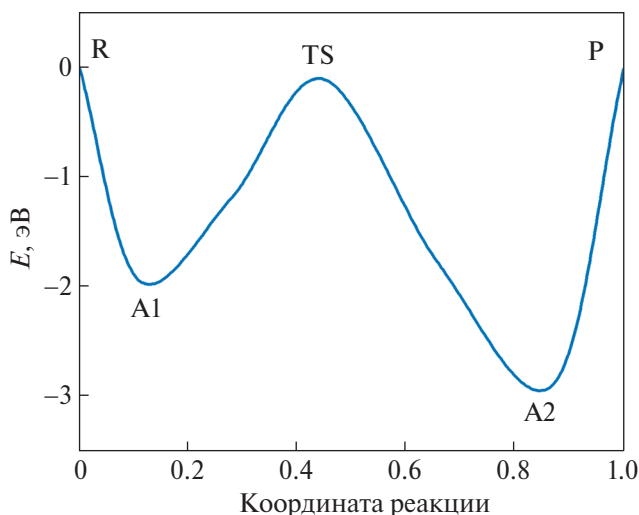


Рис. 6. Энергетический профиль реакции замещения (1) на поверхности (111). R – реагенты, P – продукты реакции, TS – переходное состояние, A1 и A2 – состояния адсорбции молекул CO и SiO на поверхности соответственно.

Из рис. 6 видно, что метод NEB обнаруживает два дополнительных энергетических минимума, которые соответствуют состояниям адсорбции молекул CO и SiO на поверхности. Эти состояния представлены на рис. 7.

Состояние A2 обеспечивает более глубокий минимум, так как в этом случае образуется большее количество связей по сравнению с A1. Переходное состояние реакции (1) на поверхности (111), т.е. барьер, который нужно преодолеть, представлено на рис. 8. Характерной особенностью данной реакции на поверхности (111) оказалось то, что с точки зрения термодинамики она протекает полностью безбарьерно, так как энергия промежуточного состояния равна -0.1 эВ . За нулевой уровень энергии принята энергия исходного состояния реагентов R. На самом деле кинетика протекания химической реакции определяется не только термодинамикой, т.е. внутренней энергией, но и кинетикой, в данном случае процессами диффузии, которые в кристалле протекают по вакансиям. Основной барьер – это энергия образования вакансии в исходном кристалле кремния, которая по порядку величины равна 3 эВ (или $\sim 290 \text{ кДж/моль}$). Поэтому с заметной скоростью данная реакция идет начиная только с температуры $\sim 1100^\circ\text{C}$. Энергия продуктов реакции P равна -0.02 эВ (или $\sim 1.9 \text{ кДж/моль}$), что вполне достаточно для протекания этой реакции. Аналогичные расчеты показывают, что энергетические барьеры этой же реакции на поверхностях (001) и (011) несопоставимо больше и равны ~ 1.2 и $\sim 1.0 \text{ эВ}$ соответственно. Это связано с тем, что данные поверх-

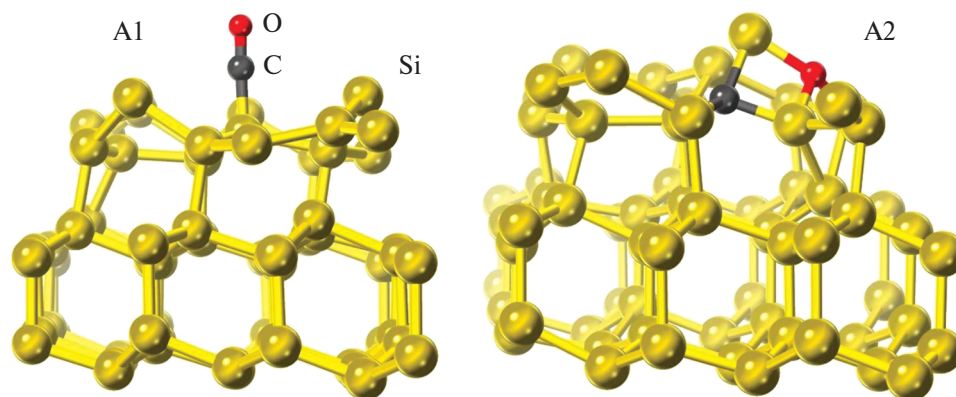


Рис. 7. Адсорбционные состояния A1 и A2 молекул CO и SiO на поверхности (111).

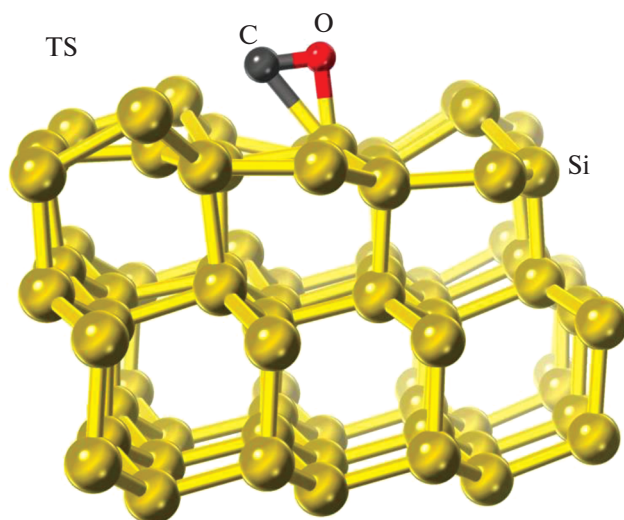


Рис. 8. Переходное состояние реакции (1) на поверхности (111).

ности заметно жестче, и релаксация упругой энергии там протекает не так эффективно, т.е. атомы кремния перемещаются меньше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе разработана микроскопическая модель, описывающая химическое превращение кристалла Si в кристалл SiC-3C через поверхность (111). С помощью методов функционала плотности показано, что релаксация упругих напряжений, которая протекает после замещения очередного атома Si на атом C, приводит к значительному перемещению большого числа атомов Si того же слоя, в том числе и тех атомов, которые находятся довольно далеко, до $\sim 10 \text{ \AA}$ (поэтому приходится рассматривать большое количество атомов в суперъячейке). Это является характерной особенностью поверхности (111), очевидно, из-за слабой связи между двойными слоями и сильной связи внутри одного двойного слоя атомов. Другие поверхности, в частности (001) и

(011), такими особенностями не обладают. Таким образом, релаксация упругой энергии при замещении атома происходит весьма эффективно, что обеспечивает очень хорошее упорядочивание растущего кристалла. Упорядочивание происходит следующим образом. Замещение очередного атома приводит к существенному ослаблению связей определенных атомов (атомы выталкиваются вверх), которые только и могут заместиться следующими в полном соответствии с группой симметрии растущего кристалла, т.е. “неправильные атомы” вообще не могут заместиться. В результате различные участки поверхности Si(111) превращаются в SiC(111) согласованным образом. Когда они встречаются, на границах не образуются дефекты упаковки, в частности двойники. На практике их количество сводится к минимуму. Основные дефекты (дефекты упаковки) возникают на стадии усадки, поскольку именно на этой стадии происходит разрыв всех основных связей с “материнской” фазой. В любом случае экспериментальные данные показывают, что при росте на поверхности (111) степень кристалличности SiC-3C гораздо выше, чем на поверхностях (001) и (011).

Рассчитан энергетический профиль данного химического превращения. Рассчитаны два промежуточных адсорбционных состояния и единственное переходное состояние. Показано, что оно представляет собой треугольник Si–O–C с длинами связей $1.94 \text{ \AA}$ (Si–O), $1.24 \text{ \AA}$ (C–O), $2.29 \text{ \AA}$ (Si–C). Таким образом, установлено, что поверхность (111) приводит к наиболее качественному росту кристалла SiC-3C.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в ИПМаш РАН. Номер учредителя № FFNF-2021-0001. Регистрационный номер темы: 121112500383-9.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ferro G.* // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2015. V. 40. № 1. P. 56.
<https://doi.org/10.1080/10408436.2014.940440>
2. *Severino A., Locke C., Anzalone R. et al.* // ECS Trans. 2011. V. 35. № 6. P. 99.
<https://doi.org/10.1149/1.3570851>
3. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. № 2. <https://doi.org/10.1063/1.4773343>
4. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. № 4. P. 584.
<https://doi.org/10.1134/S1070363222040028>
5. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // Phys. Solid State. 2016. V. 58. № 4. P. 747.
<https://doi.org/10.1134/S1063783416040120>
6. *Kukushkin S.A., Osipov A.V., Feoktistov N.A.* // Phys. Solid State. 2019. V. 61. № 3. P. 456.
<https://doi.org/10.1134/S1063783419030193>
7. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // Materials (Basel). 2022. V. 15. № 13. P. 4653.
<https://doi.org/10.3390/ma15134653>
8. *Kukushkin S.A., Osipov A.V., Soshnikov I.P.* // Rev. Adv. Mater. Sci. 2017. V. 52. № 1–2. P. 29.
9. *Koryakin A.A., Kukushkin S.A., Osipov A.V. et al.* // Materials (Basel). 2022. V. 15. № 18. P. 6202.
<https://doi.org/10.3390/ma15186202>
10. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // Mech. Solids. 2013. V. 48. № 2. P. 216.
<https://doi.org/10.3103/S0025654413020143>
11. *Kukushkin S.A., Osipov A.V., Telyatnik R.S.* // Phys. Solid State. 2016. V. 58. № 5. P. 971.
<https://doi.org/10.1134/S1063783416050140>
12. *Ермакова Е.Н., Максимовский Е.А., Юшина И.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 2. С. 256.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601547>
13. *Воронцов Е.С.* // Успехи химии. 1965. Т. 34. № 11. С. 2020.
14. *Dovesi R., Civalleri B., Roetti C. et al.* Ab Initio Quantum Simulation in Solid State Chemistry in Rev. Comput. // ChemInform. V. 36. № 48. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/0471720895.ch1>
15. *Tuan Hung N., Nugraha A.R.T., Saito R.* Quantum ESPRESSO Course for Solid State Physics. N.Y.: Jenny Stanford Publishing, 2022. 372 p.
<https://doi.org/10.1201/9781003290964>
16. *Lee J.G.* Computational Materials Science: An Introduction, Boca Raton: CRC Press, 2016. 376 p.
<https://doi.org/10.1201/9781315368429>
17. *Сангвал К.* Травление кристаллов: Теория. Эксперимент. Применение: Пер. с англ. М.: Мир, 1990. 492 с.
18. *Kukushkin S., Osipov A., Redkov A.* // Adv. Struct. Mater. 2022. V. 164. P. 335.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-93076-9_18
19. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. V. 47. № 31.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/31/313001>
20. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // Materials (Basel). 2021. V. 14. № 1. P. 78.
<https://doi.org/10.3390/ma14010078>
21. *Henkelman G., Uberuaga B.P., Jónsson H.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. № 22. P. 9901.
<https://doi.org/10.1063/1.1329672>
22. *Tolédano P., Dmitriev V.* Reconstructive Phase Transitions, World Scientific, 1996. 416 p.
<https://doi.org/10.1142/2848>

ELASTIC ENERGY RELAXATION DURING THE CHEMICAL REACTION OF CO WITH SINGLE-CRYSTALLINE SILICON IN THE PROCESS OF COORDINATED SUBSTITUTION OF ATOMS

S. A. Kukushkin*, and A. V. Osipov

IPMe RAS, St. Petersburg, 198905 Russia

*e-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

This study focuses on providing a detailed microscopic description of the chemical transformation of a silicon crystal into a silicon carbide crystal through reaction with carbon monoxide gas on the (111) surface. To achieve this, we utilized the density functional theory in the spin-polarized PBE approximation. By employing the NEB method, we successfully established all intermediate (adsorption) states as well as a single transition state. Our results reveal that the transition state takes the form of a Si-O-C triangle, with bond lengths measuring 1.94 Å, 1.24 Å, and 2.29 Å. Additionally, we calculated the energy profile of this chemical transformation. Interestingly, we discovered that the formation of broken bonds generates both electric and magnetic fields during the transformation process. Furthermore, our findings indicate that the relaxation of elastic energy plays a significant role in facilitating the epitaxial growth of the crystal by weakening the bonds of necessary atoms. Consequently, we conclude that the (111) surface is highly suitable for silicon carbide growth via this method, particularly for semiconductor applications.

Keywords chemical epitaxy, silicon carbide, density functional theory, nudged elastic bands, wide-gap semiconductors, chemical conversion