

## РАДИАЦИОННОЕ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В БЕТА-ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕ НА КАРБИДЕ КРЕМНИЯ

*А. В. Гурская*<sup>а, 1</sup>, *М. В. Долгополов*<sup>а, б, 2</sup>, *М. В. Елисов*<sup>б, 3</sup>,  
*В. И. Чепурнов*<sup>б, 4</sup>

<sup>а</sup> Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

<sup>б</sup> Самарский национальный исследовательский университет им. С. П. Королева, Самара, Россия

Рассматриваются подходы к моделированию дефектов в полупроводниковом материале с использованием компьютерных вычислений, в частности, в рамках приложений, реализующих теорию функционала плотности (DFT). Предложен подход к исследованию вакансионного механизма подвижности атомов легирующей примеси на основании зависимости энергии связности от доли примеси. На примере кубической фазы карбида кремния 3С-SiC исследована термодинамическая стабильность полупроводника.

The paper discusses approaches to modeling defects in a semiconductor material using computer calculations, in particular, within the framework of applications implementing the density functional theory (DFT). An approach to the study of the vacancy mechanism of the atoms mobility based on the dependence of the binding energy on the impurity fraction is proposed. The thermodynamic stability of a semiconductor is studied using the 3C-SiC silicon carbide cubic phase.

PACS: 07.05.Tr; 31.15.es; 61.72.Vv

### ВВЕДЕНИЕ

Становятся популярными и доступными методы квантово-механического моделирования (DFT) [1]. В частности, структуры SiC также исследуются [2] не только лишь с целью моделирования новых структурных особенностей с заданными свойствами, но и для изучения формирования самой структуры и моделирования процессов, происходящих в ней [3]. Бета-вольтаические материалы мало исследовались в рамках методов DFT, но имеются некоторые работы [4, 5].

Известная проблема DFT-расчетов связана с тем, что расчетам могут быть подвергнуты только упорядоченные идеальные структуры — кристаллы. На практике

---

<sup>1</sup>E-mail: a-gurska@yandex.ru

<sup>2</sup>E-mail: mvdolg@yandex.ru

<sup>3</sup>E-mail: maksimelisov2003@gmail.com

<sup>4</sup>E-mail: chvi44@yandex.ru

проще всего реализовать точечные дефекты в суперъячейках [6]. Задачи миграции дефектов находят решение методом NEB [7,8] в молекулярной динамике (МД). В рамках МД доступно моделирование дислокаций [9].

К сожалению, теоретические модели бета-преобразователей чаще всего не рассматриваются на структурном уровне (на уровне атомов), и все перечисленные выше современные методы исследования структур не охватывают интересующих нас полупроводников. А если рассматривается вопрос эффективности бета-преобразования, то привлекаются методы Монте-Карло, например, в рамках программ Geant4, MCNP6, SRIM [10]. В рамках этих методов модель бета-преобразователя представляет собой блоки с заранее заданными свойствами, предустановленной программой. Она позволяет получить картину распределения излучения внутри блоков, но не дает представления о структуре бета-преобразователя и детализации процессов внутри нее.

В целом складывается понимание, что на структурном уровне моделирование бета-преобразователей почти не производилось, но, вообще говоря, для бетавольтаики такое исследование необходимо. Исследование в рамках DFT дает полезную информацию на структурном и атомарном уровне.

## ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ КАК РЕЗУЛЬТАТ РАСПАДА РАДИОИЗОТОПА

В исследовании радиационных дефектов в полупроводниках в большей степени преобладают экспериментальные работы, где полупроводник специально подвергается облучению, например, электронами, протонами и ядрами гелия, но понять структурные преобразования таким подходом невозможно. Мы можем только делать предположения на основе исследуемых нами влияний радиационных дефектов на свойства полупроводника [11]. И уже давно складывается понимание необходимости численного моделирования структурных эффектов для объяснения механизмов дефектообразования [12], без которого дискуссии о диффузии и самодиффузии в полупроводниках сводятся только лишь к возможности менять плотность диффундирующих дефектов, коэффициент миграции или химический потенциал. DFT же позволяет исследовать термодинамическую стабильность фаз и дает возможность по-новому взглянуть на происходящие в структуре процессы. Например, в работе [13] были подробно проанализированы пути перемещения дефектов с оценкой энергии миграции. В том числе были рассмотрены механизмы диффузий примесных атомов, что представляет наибольший интерес в нашем исследовании [14] бета-преобразователя на углероде-14 (C-14).

Бета-преобразователи по принципу работы схожи с фотопреобразователями, однако стимуляция  $p-n$ -перехода происходит за счет облучения бета-электронами. Последние, в свою очередь, являются результатом бета-распада радиоактивных ядер. В различных технологиях радиоизотопы пытаются разместить на поверхности полупроводника в так называемых ямках и канавках. В нашем случае атомы радионуклида C-14 являются частью структуры карбида кремния, которая формируется в процессе эндотаксии [15]. Положение атомов C-14 в такой структуре бета-преобразователя показано на рис. 1 и 2.

Карбид кремния формируется на подложке кремния в CVD-реакторе. Там же в процессе легирования формируется и  $p-n$ -переход. При росте фазы  $3C-SiC$  в состав

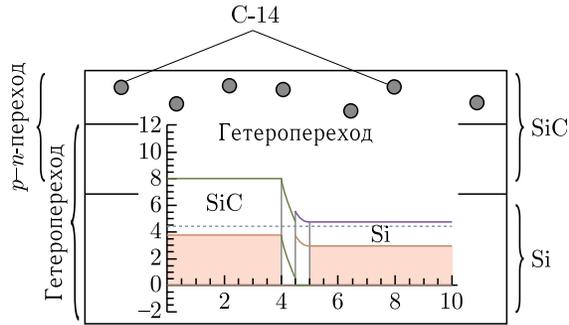


Рис. 1. Положение атомов C-14 в структуре бета-преобразователя на гетероструктуре тонкой пленки карбида кремния на кремнии, полученного по технологии [15]

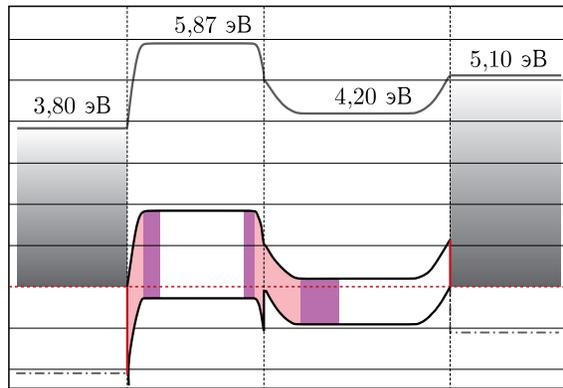


Рис. 2 (цветной в электронной версии). Вариант инжекции отмечен цветом с двух сторон тонкой пленки карбида кремния на кремнии

структуры входит, помимо стабильного атома C-12, также и радиоактивный C-14. Распадаясь, C-14 облучает  $p-n$ -переход непосредственно из структуры. И нам дальше интересно поведение атома азота после распада:  $^{14}\text{C} \rightarrow ^{14}\text{N} + e^- + \bar{\nu}_e$ . Кроме того, интересен также вопрос в целом, касательно поведения атомных примесей, так как  $p-n$ -переход формируется, в частности, допированием структуры  $3\text{C-SiC}$  атомами галлия и фосфора. Поскольку в рамках DFT лучше всего моделируются точечные дефекты, то мы остановим внимание именно на них.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ $3\text{C-SiC}$ С ПРИМЕСЯМИ

Упомянутая выше работа [13] детально описывает механизмы в карбиде кремния, однако внимание уделяется энергетическим барьерам конкретного атома, который может передвигаться по вакансиям внутри структуры. С точки зрения энергетического подхода важно было бы понять, откуда у атома берется энергия для движения, в общем случае.

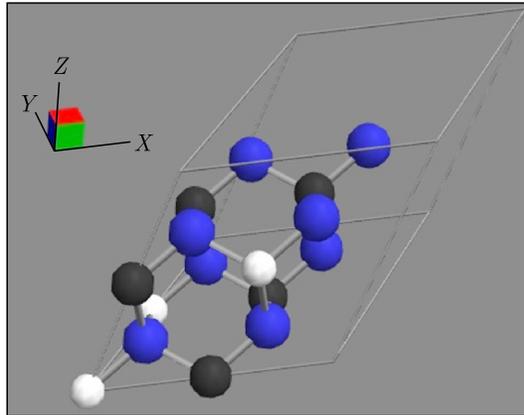


Рис. 3. Пример замещения атомов углерода атомами исследуемой примеси, например C-14, (показано белым цветом) в одной ячейке в структуре бета-преобразователя на карбиде кремния

Мы произвели собственные расчеты структуры кубического кремния  $3C\text{-SiC}$  с помощью пакета VASP [16] и исследовали термодинамическую стабильность методом выпуклых оболочек. Были выбраны псевдопотенциалы и обменно-корреляционный функционал PBE в обобщенном градиентном приближении и использован базовый набор плоских волн. Предельное значение кинетической энергии волн было выбрано на уровне 600 эВ. Длина разбиения обратного пространства составляет 15 Å. Дефекты были смоделированы на основе случайного положения вакансии, и было выстроено пространство неэквивалентных состояний структуры. В моделировании мы заменяли позиции атома углерода (рис. 3, пример замещения для одной модельной ячейки). На месте вакансий помещались атомы легирования: Ga, P, N.

Энергия образования  $E$  модельной ячейки (чистой и с примесями) имеет отрицательные значения, как и должно быть, если мы говорим, что структура вообще

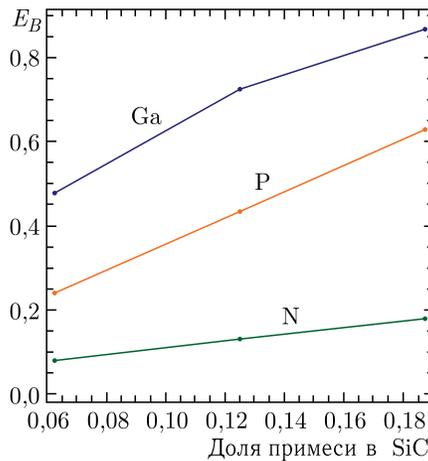


Рис. 4. Графики зависимости энергии связности от доли легирующих атомов примеси в модельной ячейке карбида кремния по методу выпуклой оболочки

существует. Смысл отрицательных значений мы понимаем как необходимость дать системе дополнительную (нехватящую) энергию, чтобы атомы перестали образовывать структуру. Но в работах часто не рассматривают так называемую энергию связности  $E_b$  — энергию, приходящуюся на один атом внутри модельной ячейки. Формула расчета данной величины:

$$E_b = \frac{E - NE_{X_1} - ME_{X_2}}{N + M}, \quad (1)$$

где  $E_{X_1}$ ,  $E_{X_2}$  — энергия одного атома в ячейке чистого (собственного) вещества;  $E$  — полная энергия модельной ячейки;  $N$  и  $M$  — число атомов. Формула (1) диверсифицируется дополнительными индексами и слагаемыми в числителе и знаменателе соответственно замещающей примеси.

Наши результаты вычисления энергии связности в зависимости от числа замещающих атомов в модельной ячейке показаны на рис. 3 и 4.

## ОБСУЖДЕНИЕ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Энергия связности показывает, сколько нужно передать энергии одному атому, чтобы вырвать его из состава вещества. Но, будучи положительным, как следует из приведенных графиков, большее положительное значение энергии связности означает большую степень подвижности атомов примеси, т. е. атомам примеси с большим положительным значением энергии связности не требуется дополнительной энергии для их перемещения из модельной ячейки.

Судя по положительным значениям, конечно, нельзя сказать, что атомы примеси не принадлежат кристаллу, поскольку химические связи присутствуют. И наличие атома примеси не нарушает термодинамическую стабильность всей ячейки в целом. При этом для движения атомов примеси не нужна дополнительная энергия. Движение атомов будет осуществляться вакансионным механизмом. Такое понимание обоснования и последовательности рассмотрения роли энергии связности позволяет рассматривать ситуации разрыва химических связей, а также образование комплексов молекул. Исходя из представленных графиков можно отметить, что подвижность галлия будет наибольшей по сравнению с атомами азота и фосфора. Это интересно с точки зрения технологии последовательного и управляемого легирования. Отметим здесь, как хорошо известно, что донорные примеси (N, P) имеют низкий коэффициент диффузии в SiC по сравнению с акцепторной примесью Ga, что качественно соответствует приведенным выводам.

Отметим, что при проведении экспериментов необходимо контролировать толщину пленок карбида кремния конечной толщины и конечного размера, так как тонкие пленки образуются после образования зародышевой островковой структуры на дефектных центрах на следующем этапе в процессе твердофазной диффузии за счет встречного градиента концентраций углерода и кремния. Полученные выводы относятся к первому этапу образования зародышевой фазы. В расчеты закладывались функциональные зависимости от геометрических характеристик, соответственно, на первом этапе образования островковой пленки.

А. В. Гурская выражает благодарность Министерству науки и высшего образования за предоставленную стипендию Президента РФ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jones R. O. Density Functional Theory: Its Origins, Rise to Prominence, and Future // *Rev. Mod. Phys.* 2015. V. 87, No. 3. P. 897–923.
2. Cicero G. Towards SiC Surface Functionalization: An Ab Initio Study // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. P. 214716.
3. Jiang M. et al. Ab Initio Molecular Dynamics Simulation of the Effects of Stacking Faults on the Radiation Response of 3C-SiC // *Sci. Rep.* 2005. V. 6. P. 20669.
4. Ardakani Y. S., Moradi M. Electronic and Optical Properties of Te-Doped GaN Monolayer before and after Adsorption of Dimethylmercury – DFT + U/TDDFT and DFT-D2 Methods // *J. Mol. Graph. Model.* 2021. V. 104. P. 107837.
5. Liu N. et al. Superconductivity in Nitrogen-Doped 3C-SiC from First-Principles Calculations // *Mod. Phys. Lett. B.* 2017. V. 31, No. 12. P. 1750116.
6. Gong Y. et al. Temperature Dependence of the Gibbs Energy of Vacancy Formation of fcc Ni // *Phys. Rev. B.* 2018. V. 97. P. 214106.
7. Jonsson H., Mills G., Jacobsen K. W. Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations // *Proc. of the Intern. School of Physics, Lerici, Italy, July 7–18, 1997.* 1998. P. 385–404.
8. Sheppard D. et al. A Generalized Solid-State Nudged Elastic Band Method // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 136. P. 074103.
9. Zhang Z. et al. Interaction of Dislocations and Interfaces in Crystalline Heterostructures: A Review of Atomistic Studies // *Crystals.* 2019. V. 9, No. 11. P. 584.
10. Prelas M. et al. Nuclear Batteries and Radioisotopes. Springer Intern. Publ., 2016. 335 p.
11. Бару В. Г., Волькенштейн В. В. Влияние облучения на поверхностные свойства полупроводников. М.: Наука, 1978. 285 с.
12. Вавилов В. С., Кив А. Е., Ниязова О. Р. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. М.: Наука, 1981. 368 с.
13. Blockstedte M., Mattausch A., Pankratov O. Ab Initio Study of the Migration of Intrinsic Defects in 3C-SiC // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 68, No. 20. P. 205201-1–205201-17; arXiv:cond-mat/0309704v1.
14. Gurskaya A. V., Dolgopолов M. V., Chepurнов V. I. C-14 Beta Converter // *Phys. Part. Nucl.* 2017. V. 48, No. 6. P. 914–944.
15. Патент РФ 2653398. Способ получения пористого слоя гетероструктуры карбида кремния на подложке кремния / Гурская А. В., Чепурнов В. И., Долгополов М. В., Латухина Н. В. 2018.
16. Kresse G., Furthmüller G. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54. P. 11169.

Получено 31 января 2023 г.