

06.5;07.4;08.3;13.1

## Спинтронные свойства границы раздела между Si(111) и 3C-SiC(111), выращенным методом согласованного замещения атомов

© С.А. Кукушкин<sup>1</sup>, А.В. Осипов<sup>2</sup>, Е.В. Осипова<sup>2</sup><sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: andrey.v.osipov@gmail.com

Поступило в Редакцию 13 июля 2022 г.

В окончательной редакции 13 июля 2022 г.

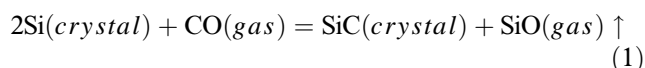
Принято к публикации 5 сентября 2022 г.

Методом функционала плотности в спин-поляризованном приближении изучены свойства границы раздела между Si(111) и 3C-SiC(111), выращенным методом согласованного замещения атомов. Найдена наиболее выгодная конфигурация атомов на границе раздела. Показано, что SiC обращен к Si углеродной плоскостью, причем SiC отрывает три атома Si из 16 от второго слоя атомов подложки. В результате три атома Si в подложке имеют по три связи вместо четырех и три атома C в нижнем слое пленки SiC также имеют три связи. Именно эти атомы обладают магнитным моментом за счет неспаренных *p*-электронов. Установлено, что по электрону со спином вверх данная граница раздела является обычным полупроводником, а по электрону со спином вниз — двумерным ферромагнитным металлом.

**Ключевые слова:** карбид кремния, ферромагнитные полуметаллы, терагерцевое излучение, метод функционала плотности, спинтроника.

DOI: 10.21883/0000000000

Карбид кремния (SiC) является одним из наиболее перспективных широкозонных полупроводников [1–3], поскольку его механические, электрические и теплофизические свойства близки к рекордным. Использование карбида кремния в отлично отлаженной кремниевой электронике считается чрезвычайно актуальным [4], поэтому особую значимость приобретают методы эпитаксиального роста SiC на кремнии [1]. Эпитаксия пленок SiC на Si за счет согласованного замещения половины атомов Si атомами C (method of coordinated substitution of atoms, MCSA) [5] при отсутствии дислокаций несоответствия решеток обеспечивает очень высокое качество пленок SiC, что делает этот метод весьма перспективным. Термин „согласованный“ означает, что удаление атома Si из решетки и встраивание атома C на его место за счет химической реакции

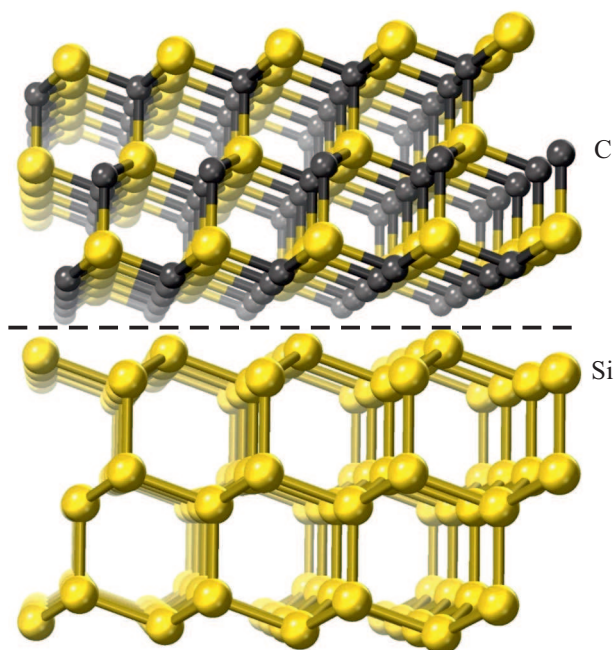


происходят одновременно [5]. Атом кислорода при этом играет роль катализатора реакции замещения. Переходное состояние реакции (1), отвечающее максимуму энергии вдоль пути реакции, представляет собой почти равносторонний треугольник с атомами Si, C, O в вершинах [6]. После преодоления этого барьера высотой 1.2 eV молекула SiO покидает систему. Такой механизм согласованного замещения сохраняет строение исходной кубической решетки Si, что обеспечивает рост именно кубического политапа 3C-SiC [5]. Данный механизм реализуется на поверхности Si с любой ориентацией, но особенно высокое качество границы раздела между Si и SiC обнаруживается на поверхности (111). Многочис-

ленные микроскопические исследования показали, что граница раздела 3C-SiC(111)/Si(111) при использовании метода MCSA не содержит дислокаций несоответствия решеток [5,7], поскольку пять ячеек 3C-SiC практически идеально согласуются с четырьмя ячейками Si. Образуются лишь различные дефекты упаковки, в частности двойники [5], что принципиально отличает метод MCSA от традиционных методов роста, таких как CVD (chemical vapor deposition), где образуются многочисленные дислокации несоответствия решеток [1].

Дальнейшие экспериментальные исследования показали, что граница раздела 3C-SiC(111)/Si(111), полученная методом MCSA, обладает аномальными магнитными свойствами [8], которые можно использовать как для поглощения, так и для излучения электромагнитных волн в терагерцевом диапазоне [8,9]. Более того, обнаружены особенности поведения продольного электрического сопротивления данной системы при тех же температурах, при которых регистрируются скачки теплоемкости [9]. Это интерпретируется в работе [9] как фазовые переходы в электронной подсистеме. Все эти экспериментальные результаты требуют теоретического обоснования. С этой целью в настоящей работе свойства границы раздела 3C-SiC(111)/Si(111), полученной методом MCSA, описаны с помощью метода функционала плотности [10] с использованием спин-поляризованного приближения [10,11], позволяющего обнаружить и изучить магнитные свойства системы.

Для описания свойств границы раздела 3C-SiC(111)/Si(111) прежде всего необходимо установить геометрическую конфигурацию атомов, соответствующую минимуму энергии, включая вклад маг-

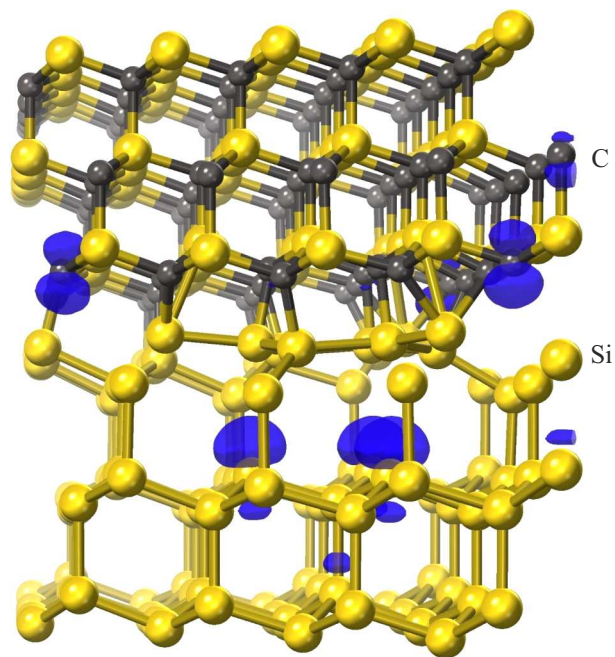


**Рис. 1.** Исходная конфигурация атомов, где кластер SiC размером  $15.39 \times 15.39 \times 7.551 \text{ \AA}$ , содержащий 75 атомов Si и 75 атомов C, находится на большом расстоянии от кластера Si размером  $15.39 \times 15.39 \times 9.407 \text{ \AA}$ , содержащего 96 атомов Si.

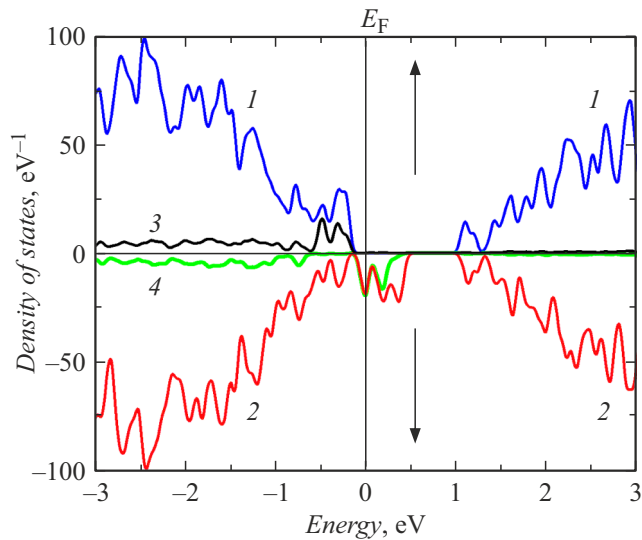
нитного поля. Энергия системы вычисляется методом функционала плотности с использованием функционала PBE [12] в спин-поляризованном приближении [11]. Для нахождения энергии применялся пакет Medea-Vasp [13], который использует псевдопотенциалы и базис плоских волн. Во всех расчетах применялись псевдопотенциалы, использующие метод проекционных присоединенных волн (PAW) [13], энергия обрезания волн равна 400 eV. Для интегрирования по зоне Бриллюэна использовалась генерируемая в обратном пространстве по схеме Монхорста–Пака сетка  $k$ -точек, расстояние между которыми составляет менее  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$ . Зонная структура и плотность электронных состояний рассчитывались с использованием метафункционала MBJLDA [14], который обеспечивает весьма высокую точность в вычислениях ширины запрещенной зоны и, кроме того, адекватно описывает магнитный момент. Для поиска вариантов границы раздела 3C-SiC(111)/Si(111) Medea-Vasp перебирает большое количество конфигураций поверхностей (111) как Si, так и SiC, которые являются кратными по отношению к базисной ячейке и получают различными трансляциями и поворотами, и выбирает такие поверхности, которые обеспечивают минимальное несоответствие друг другу. Было установлено, что наилучшее соответствие решеток имеет место в том случае, когда четыре ячейки Si согласуются с пятью ячейками SiC, поскольку параметры решеток Si и SiC отличаются друг от друга как раз на 20%. При этом решетки можно

согласовать восемью различными способами. В четырех случаях SiC обращен к Si углеродной плоскостью, в четырех случаях — кремниевой. Для того чтобы установить, какой из восьми способов самый выгодный, решалась следующая задача. Сначала вычислялась энергия исходной системы  $E_0$ , где кластер Si размером  $15.39 \times 15.39 \times 9.407 \text{ \AA}$ , содержащий 96 атомов Si, находится на большом расстоянии от кластера SiC размером  $15.39 \times 15.39 \times 7.551 \text{ \AA}$ , содержащего 75 атомов Si и 75 атомов C (рис. 1). Затем Si и SiC сближали друг с другом так, чтобы ближайшие атомы начинали взаимодействовать, и находили такую конфигурацию атомов, которая соответствовала минимуму энергии взаимодействующей системы  $E_{\text{Si-SiC}}$ . После этого вычислялась энергия границы раздела  $E_{\text{int}} = E_0 - E_{\text{Si-SiC}}$ , т.е. энергия разделения Si(111) и 3C-SiC(111). Эта энергия была вычислена для всех восьми способов сопряжения Si(111) и 3C-SiC(111), и была найдена наиболее выгодная конфигурация атомов, которая соответствует максимуму энергии границы раздела  $E_{\text{int}}$ . Она обладает симметрией  $P3m1$ . Эта конфигурация изображена на рис. 2. Следует подчеркнуть, что для уменьшения поверхностных эффектов и взаимодействия через граничные условия по оси  $z$  внешние поверхности SiC и Si терминировались водородом, но на рис. 1 и 2 атомы водорода для простоты не показаны.

Расчеты показали следующее. Две конфигурации из восьми обладают магнитным моментом. Конфигурации SiC, которые обращены к Si углеродной плоскостью,



**Рис. 2.** Наиболее выгодная конфигурация атомов на границе раздела 3C-SiC(111)/Si(111). Синим цветом помечены области, где плотность электронов со спином вверх отличается от плотности электронов со спином вниз на  $0.05 \text{ \AA}^{-3}$ . Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.



**Рис. 3.** Плотность электронных состояний со спином вверх (верхняя половина рисунка) и со спином вниз (нижняя половина на рисунке) границы раздела 3C-SiC(111)/Si(111). Линиями 1 и 2 обозначена общая плотность состояний, линиями 3 и 4 — вклад  $p$ -электронов трех атомов C в нижнем слое SiC с тремя связями, у которых имеется магнитный момент. При энергии Ферми ( $E_F$ ) этот вклад является определяющим.

являются заметно более выгодными по сравнению с теми конфигурациями, которые обращены к Si кремниевой плоскостью. Самая выгодная конфигурация обладает самым большим магнитным моментом, равным  $5.3\mu_B$ , где  $\mu_B$  — магнетон Бора. На рис. 2 синим цветом (цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи) обозначены области, где разница в плотности электронов со спином вверх и спином вниз соответствует величине  $0.05 \text{ \AA}^{-3}$ . Если у этой же конфигурации границы раздела рассчитать энергию без учета магнитного поля, то она будет больше на  $0.285 \text{ eV}$ , т.е. энергия магнитного поля границы раздела равна  $0.24 \text{ eV/nm}^2$ . Подчеркнем, что энергия следующей по выгодности конфигурации на  $0.14 \text{ eV}$  больше, и она не обладает магнитным моментом. Таким образом, именно магнитный момент обеспечивает выбор данной конфигурации границы раздела. Происхождение магнитного момента связано с тем, что SiC притягивает к себе три атома Si из второго ряда атомов подложки, отрывая их от других атомов Si (рис. 2). Эти атомы с тремя связями вместо четырех имеют неспаренные электроны, которые и обеспечивают свою часть магнитного момента. Другая часть магнитного момента связана с тремя атомами C в нижнем слое SiC. Они также имеют лишь три связи и один неспаренный  $p$ -электрон в форме гантели (рис. 2). Расчеты зонной структуры и плотности электронных состояний показывают, что данная конфигурация границы раздела является магнитным полуметаллом. По электрону с одним состоянием спина она является обычным полупроводником, а по электрону с другим

состоянием спина — металлом (рис. 3). Подвижными являются неспаренные  $p$ -электроны трех атомов C с тремя связями (рис. 2), так как именно они вносят решающий вклад в плотность электронных состояний на уровне Ферми (рис. 3), причем подвижными они являются только в плоскости границы раздела.

Таким образом, расчеты методом функционала плотности показали, что наиболее выгодная конфигурация границы раздела 3C-SiC(111)/Si(111) имеет симметрию  $P3m1$  и является весьма экзотическим двумерным магнитным полуметаллом. Магнитный момент границы раздела равен  $4.6 \mu_B/\text{nm}^2$ , а энергия магнитного поля равна  $0.24 \text{ eV/nm}^2$ . В приближении среднего поля это дает оценку температуры Кюри  $T_C \sim 2000^\circ\text{C}$  [15]. Вполне возможно, что необычные электрические, оптические и магнитные свойства, включая аномальную магнитную восприимчивость, наблюдаемые у данных образцов именно в плоскости границы раздела [8,9], связаны со спинтронными свойствами границы раздела 3C-SiC(111)/Si(111).

### Финансирование работы

А.В. Осипов и Е.В. Осипова выполняли свою часть работы при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ФГУП ИПМаш РАН № FFNF-2021-0001. С.А. Кукушкин выполнял свою часть работы при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания по контракту СПбГУ № 75746688.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] T. Kimoto, J.A. Cooper, *Fundamentals of silicon carbide technology: growth, characterization, devices and applications* (Wiley–IEEE Press, Singapore, 2014), p. 75–180.
- [2] N.T. Son, C.P. Anderson, A. Bourassa, K.C. Miao, Ch. Babin, M. Widmann, M. Niethammer, J.U. Hassan, N. Morioka, I.G. Ivanov, F. Kaiser, J. Wrachtrup, D.D. Awschalom, *Appl. Phys. Lett.*, **116**, 190501 (2020). DOI: 10.1063/5.0004454
- [3] A. Boretti, *Nat. Photon.*, **8**, 88 (2014). DOI: 10.1038/nphoton.2013.375
- [4] H.J. von Bardeleben, S.A. Zargaleh, J.L. Cantin, W.B. Gao, T. Biktagirov, U. Gerstmann, *Phys. Rev. Mater.*, **3**, 124605 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.3.124605
- [5] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **47**, 313001 (2014). DOI: 10.1088/0022-3727/47/31/313001
- [6] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **50**, 464006 (2017). DOI: 10.1088/1361-6463/aa8f69

- [7] Л.М. Сорокин, Н.В. Веселов, М.П. Щеглов, А.Е. Калмыков, А.А. Ситникова, Н.А. Феоктистов, А.В. Осипов, С.А. Кукушкин, Письма в ЖТФ, **34** (22), 88 (2008). [L.M. Sorokin, N.V. Veselov, M.P. Shcheglov, A.E. Kalmykov, A.A. Sitnikova, N.A. Feoktistov, A.V. Osipov, S.A. Kukushkin, Tech. Phys. Lett., **34**, 992 (2008). DOI: 10.1134/S1063785008110278].
- [8] Н.Т. Баграев, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, В.В. Романов, Л.Е. Клячкин, А.М. Маляренко, В.С. Хромов, ФТП, **55** (2), 103 (2021). DOI: 10.21883/FTP.2021.02.50493.9538 [N.T. Bagraev, S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, V.V. Romanov, L.E. Klyachkin, A.M. Malyarenko, V.S. Khromov, Semiconductors, **55**, 137 (2021). DOI: 10.1134/S106378262102007X].
- [9] Н.Т. Баграев, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, В.Л. Уголков, ФТП, **56** (7), 715 (2022). DOI: 10.21883/FTP.2022.07.52766.24
- [10] T. Tsuneda, *Density functional theory in quantum chemistry* (Springer, Tokyo, 2014), p. 65–124.
- [11] U. von Barth, L. Hedin, J. Phys. C, **5**, 1629 (1972). DOI: 10.1088/0022-3719/5/13/012
- [12] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., **77**, 3865 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
- [13] J. Hafner, J. Comput. Chem., **29**, 2044 (2008). DOI: 10.1002/jcc.21057
- [14] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett., **102**, 226401 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.226401
- [15] J. Kudrnovsky, I. Turek, V. Drchal, F. Maca, J. Masek, P. Weinberger, P. Bruno, J. Supercond., **16**, 119 (2003). DOI: 10.1023/A:1023257306608