

05.3;08.2;13.1

**Взаимодействие кремниевых вакансий в карбиде кремния**

© С.А. Кукушкин, А.В. Осипов

Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия

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

Поступило в Редакцию 19 июня 2024 г.

В окончательной редакции 11 июля 2024 г.

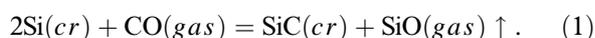
Принято к публикации 11 июля 2024 г.

Методом функционала плотности показано, что отрицательно заряженные кремниевые вакансии в карбиде кремния, получаемом из кремния по вакансионному механизму согласованного замещения атомов, притягиваются друг другу во всех трех эквивалентных направлениях  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ . Природа притяжения состоит в том, что атомы углерода с оборванными связями, отталкиваясь от вакансий, сближаются друг с другом, образуя новые связи С–С. В результате кремниевые вакансии выстраиваются в вакансионные нити в направлениях семейства  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ , что существенно понижает общую энергию. Установлено также, что уменьшение длины растянутых связей С–С при локализации электронов приводит к эффекту отрицательной корреляционной энергии электронов (negative-U), локализованных на вакансиях. Перечисленные эффекты ответственны за аномальное поведение магнитной восприимчивости данного материала.

**Ключевые слова:** карбид кремния, кремниевые вакансии, отрицательная корреляционная энергия, магнитный момент.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.21.58953.20027

Карбид кремния (SiC) — широкозонный полупроводник, обладающий рядом уникальных физико-механических свойств, таких как высокая термическая, радиационная и химическая стойкость, высокая твердость и др. [1,2]. Кремниевые вакансии в SiC обладают уникальными электрическими, магнитными, спинтронными свойствами, а также свойствами кубитов [3]. Эти качества делают SiC перспективным материалом для создания сильноточных и высокочастотных электронных приборов [4]. Кроме того, SiC вызывает в настоящее время значительный интерес в связи с использованием его в качестве подложек для роста других широкозонных полупроводников [5]. В работах [6,7] был разработан принципиально новый механизм роста карбида кремния из кремния путем согласованного замещения атомов кремния атомами углерода с помощью химической реакции



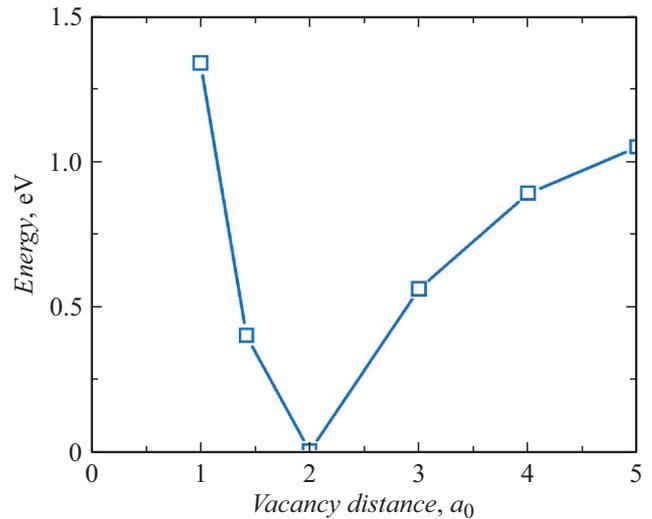
Необычной оказалась зависимость толщины слоя выращенного SiC от давления монооксида углерода (CO) [8]. Исследования показали, что она имеет куполообразный вид [8], т.е. сначала растет до некоторого максимального значения, а затем спадает практически до нуля. В работе [8] была разработана теоретическая дрейфовая модель, объясняющая данную зависимость тем, что газообразный продукт реакции SiO мешает течению газообразного реагента CO по каналам кристаллической решетки, уменьшая их гидравлический диаметр. В рамках предложенной дрейфовой модели вычислены зависимости толщины пленки как от давления газа, так и от времени. Позже выяснилось, что ключевую роль в переносе молекул CO к зоне реакции и молекул

SiO из зоны реакции играют кремниевые вакансии  $V_{\text{Si}}$  в SiC, которые образуются из кремниевых вакансий в Si-подложке при химическом превращении (1). В частности, в работах [9,10] был предложен вакансионный механизм согласованного замещения атомов (VMCSA), в котором перед проведением реакции (1) подложка Si выдерживается 1–5 min в вакууме при температурах 1200–1300°C. При этом вблизи ее поверхности образуется определенное количество вакансий, часть из которых при протекании реакции (1) превращается в кремниевые вакансии в SiC, который образуется из Si. Данный механизм образования вакансий  $V_{\text{Si}}$  в SiC является очень эффективным и обеспечивает концентрацию  $V_{\text{Si}}$  порядка  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  [9,10], т.е. на много порядков большую, чем концентрация  $V_{\text{Si}}$ , получаемая при облучении SiC высокоэнергетическими пучками электронов [11]. В результате возникает вопрос о взаимодействии кремниевых вакансий в SiC между собой, а также о том, как именно это взаимодействие влияет на оптические, электрические и магнитные свойства SiC, содержащего кремниевые вакансии. Изучению этого вопроса и посвящено данное исследование. В разных ситуациях вакансии могут приобретать различные электрические заряды от  $-2e$  до  $+2e$  [12,13], что приводит к очень большому числу различных вариантов. Поэтому в настоящей работе изучается лишь наиболее простой и актуальный вариант, когда исходный кремний был несильно легирован фосфором, что приводит к тому, что все вакансии имеют одинаковый заряд  $-e$  [12].

Взаимодействие отрицательно заряженных вакансий  $V_{\text{Si}}^-$  в карбиде кремния кубического политаипа (3C-SiC), который почти всегда получается методом VMCSA, изучалось методом функционала плотности (density

functional theory) в обобщенном градиентном приближении (generalized gradient approximation) с применением псевдопотенциалов, использующих метод проекционных присоединенных волн Блоха (PAW) [14]. Для вычисления обменно-корреляционной энергии использовался функционал PBE [15]. Расчеты проводились в программном пакете MedeA-VASP [16] в базе плоских волн и в спин-поляризованном приближении [15]. Энергия обрезания плоских волн во всех расчетах равна 400 eV. Для интегрирования по зоне Бриллюэна использовалась генерируемая по схеме Монхорста–Пака сетка  $k$ -точек, расстояние между которыми было менее  $0.24 \text{ \AA}^{-1}$ , что соответствует разбиению  $2 \times 2 \times 2$  [15]. Функционал PBE был выбран потому, что он адекватно учитывает обменно-корреляционные эффекты, очень хорошо оптимизирует геометрию и лучше всех рассчитывает магнитные моменты в кристаллах, которые в данном случае очень важны. Температурные эффекты не учитывались. В качестве начальной исследуемой системы была выбрана суперъячейка из 300 атомов (150 атомов Si и 150 атомов C) размером  $15.41 \times 15.41 \times 15.10 \text{ \AA}$ , имеющая структуру кубического политапа. Ось  $z$  выбиралась в направлении  $\langle 111 \rangle$ , по всем трем измерениям накладывались периодические граничные условия. Затем два атома Si удалялись из суперъячейки всеми возможными способами. Теоретико-групповой анализ получившейся системы показал, что она может иметь одну из следующих групп симметрий:  $P3m1$ ,  $Cm$ ,  $Cc$ ,  $P1$ . Основные симметрично-независимые системы оптимизировались, т. е. находилась геометрия, соответствующая минимуму энергии с учетом магнитного момента в спин-поляризованном приближении (в систему добавлялся заряд  $-2e$ ). Цель этих вычислений — найти взаимное расположение вакансий  $V_{\text{Si}}^{-e}$ , соответствующее минимуму энергии.

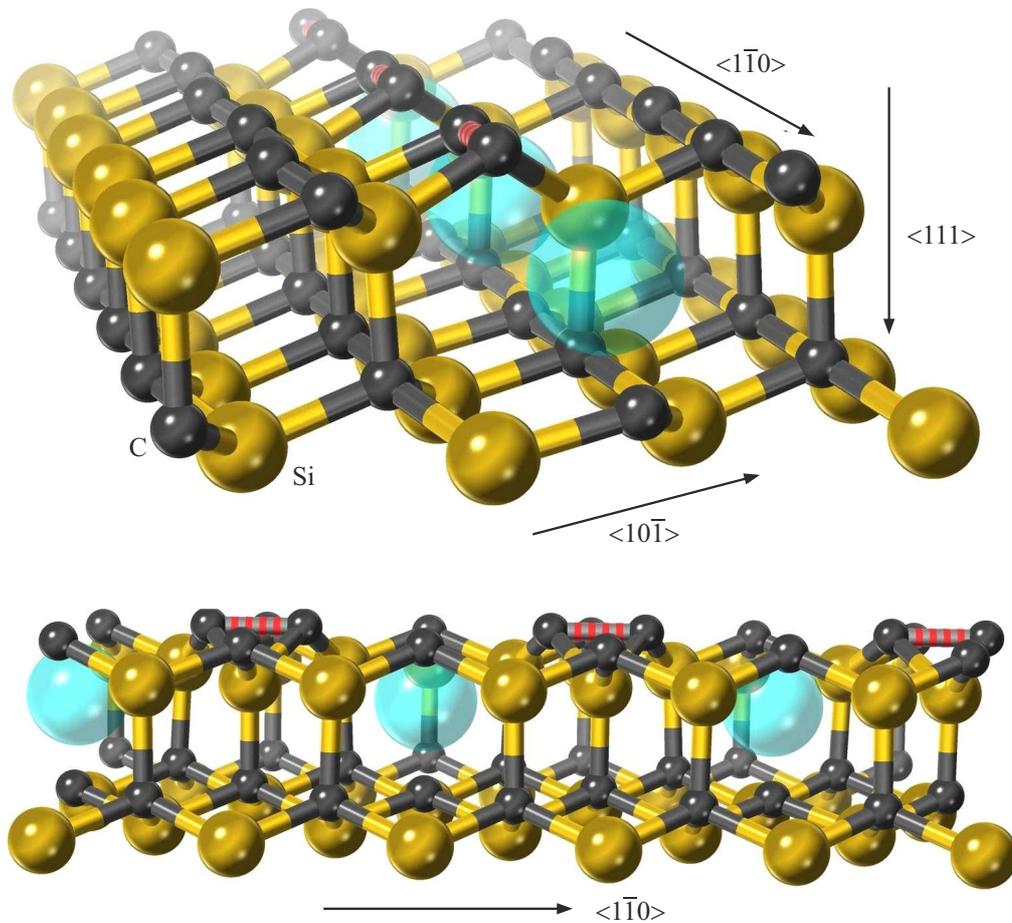
Расчеты показали, что в большинстве случаев вакансии  $V_{\text{Si}}^{-e}$  отталкиваются друг от друга, т. е. при увеличении расстояния между ними энергия уменьшается. Это, очевидно, объясняется кулоновским отталкиванием одноименно заряженных вакансий. Исключение составило все семейство направлений  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ . Если две вакансии  $V_{\text{Si}}^{-e}$  в кристалле 3C-SiC лежат на любой из трех эквивалентных линий  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ , то они сильно притягиваются друг к другу, несмотря на кулоновское отталкивание. Для более точного изучения этого притяжения использовалась другая суперъячейка (размером  $10.8 \times 12.4 \times 40.5 \text{ \AA}$ ) с 510 атомами (254 атомов Si и 256 атомов C), вытянутая вдоль одного из направлений семейства  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ . Расстояние между  $k$ -точками в обратном пространстве по схеме Монхорста–Пака всегда выбиралось менее  $0.24 \text{ \AA}^{-1}$ , что гарантировало точность вычислений. На рис. 1 представлена энергия системы с двумя вакансиями  $V_{\text{Si}}^{-e}$  в зависимости от расстояния между ними в направлении  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ . Расстояние измеряется в размерах примитивной ячейки SiC  $a_0 = 3.08 \text{ \AA}$  (оно равно расстоянию между атомами Si в направлении  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ ), энергия отсчитывается от минимально возможной. Для полноты информации



**Рис. 1.** Зависимость энергии взаимодействия двух кремниевых вакансий  $V_{\text{Si}}^{-e}$  в карбиде кремния от расстояния между ними в любом из направлений семейства  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ .  $a_0 = 3.08 \text{ \AA}$  — размер примитивной ячейки SiC.

на рис. 1 приведена также точка с расстоянием  $1.4a_0$  (вторая слева), которая отвечает единственному случаю притяжения вакансий, не соответствующему семейству направлений  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ , а именно направлению  $\langle 2\bar{1}2 \rangle$ .

Из рис. 1 видно, что самое выгодное расположение вакансий  $V_{\text{Si}}^{-e}$  в 3C-SiC соответствует одномерным „нитям“ в любом из эквивалентных направлений  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ . Оптимальное расстояние между двумя вакансиями в нити равно  $2a_0$ . Физически притяжение одноименно заряженных вакансий объясняется следующим образом. Каждая вакансия  $V_{\text{Si}}^{-e}$  создает вокруг себя протяженные поля: упругое, электрическое и магнитное. Магнитное поле связано с неспаренными  $p$ -электронами атомов углерода с оборванными связями. Эти поля сильно взаимодействуют друг с другом. Если вакансии находятся на одной из линий семейства  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ , то взаимодействие упругих полей понижает общую энергию за счет притяжения атомов углерода с оборванными связями, которые образуются при удалении атомов Si. Атом C отталкивается от вакансии  $V_{\text{Si}}^{-e}$ , и при сближении вакансий атомы C могут сблизиться настолько, что образуют новую связь C–C. Минимальная энергия соответствует расстоянию между вакансиями  $2a_0$ . Новая связь C–C приводит к спариванию неспаренных электронов в атомах C с разными спинами, упругое поле при этом существенно уменьшается, а магнитное поле исчезает полностью (но оно остается вблизи других атомов с оборванными связями). Магнитный момент при образовании углеродных связей уменьшается с  $3\mu_B$  до  $1\mu_B$  на одну вакансию, где  $\mu_B$  — магнетон Бора. На рис. 2 в разных плоскостях изображена структура 3C-SiC с вакансионной нитью в направлении  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ , вакансии  $V_{\text{Si}}^{-e}$  обозначены как полупрозрачные сферы, образовавшиеся связи C–C помечены цветными кольцами (см. элек-



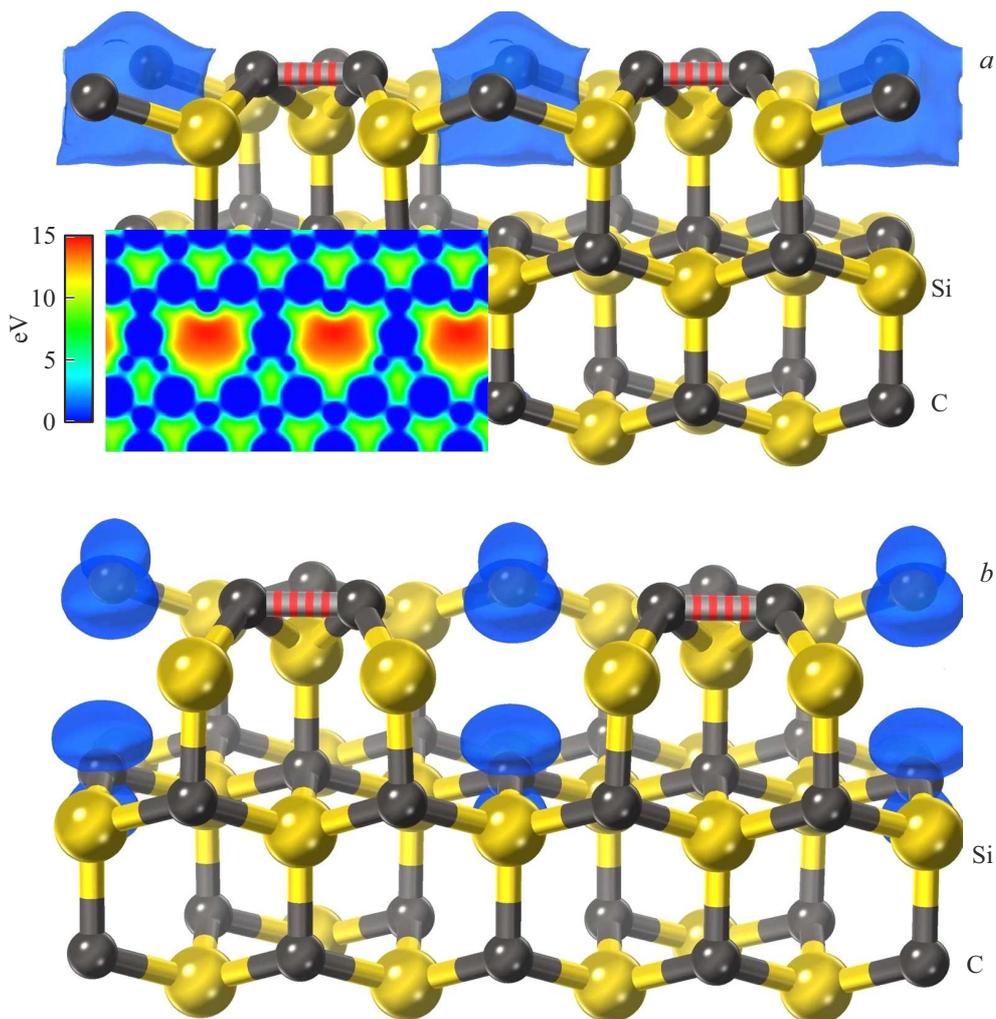
**Рис. 2.** Нить, состоящая из кремниевых вакансий  $V_{Si}^{-e}$ , соответствующая минимуму энергии. Вакансии показаны полупрозрачными сферами, образовавшиеся связи C–C, понижающие энергию, помечены красными кольцами. Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

тронную версию статьи). На рис. 3 показано распределение электрического заряда и магнитного момента в вакансионных нитях. На вставке к рис. 3, *a* показана проекция распределения электрического потенциала на плоскость (111) примерно на уровне центра вакансий. Зоны положительного потенциала и отрицательного заряда примерно соответствуют вакансиям.

Очевидно, что кроме образования одномерных нитей возможно формирование и других вакансионных структур, образованных семейством направлений  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ , например правильный шестиугольник из шести вакансий  $(0,0,0)$ ,  $(2,0,\bar{2})$ ,  $(2,2,\bar{4})$ ,  $(0,4,\bar{4})$ ,  $(\bar{2},4,\bar{2})$ ,  $(\bar{2},2,0)$ . Изучению таких структур будет посвящена отдельная работа. Здесь лишь отметим, что методом фотоэлектронной спектроскопии очень похожие шестиугольники были зарегистрированы в образцах  $3C\text{-SiC}(111)\text{-}8^\circ$ , обедненных кремнием [17]. Вполне возможно, что террасы вицинальной поверхности, отклоненной от (111) на  $8^\circ$ , способны образованию подобных вакансионных и углеродных структур [17].

Отметим еще одно очень важное свойство вакансионных нитей в SiC, а именно притяжение Хаббар-

да или отрицательную корреляционную энергию электронов, локализованных на месте вакансий (negative-U) [18]. Расчеты энергии локализации электронов в нити показывают, что в области заряда на одну вакансию от  $-e$  до  $-2e$  локализация очередного электрона в некоторых случаях выгоднее, чем предыдущего, примерно на величину  $0.1\text{ eV}$ . Поскольку магнитный момент системы уменьшается при локализации электрона на  $1\mu\text{B}$ , пару образуют электроны с противоположными спинами. Данный эффект происходит потому, что при локализации электрона общий объем системы увеличивается, а длина связи C–C уменьшается примерно с  $1.72$  до  $1.71\text{ \AA}$  (для сравнения равновесная длина связи C–C в алмазе  $1.54\text{ \AA}$ ), что приводит к существенному снижению упругой энергии кристалла с нитью. Кроме того, при локализации электрона уменьшается энергия магнитного поля. Таким образом, снижение упругой и магнитной энергий кристалла при образовании пары электронов уменьшает общую энергию системы, несмотря на кулоновское отталкивание. Именно этот эффект, скорее всего, ответствен за аномальное поведение магнитной восприимчивости данного материала [19].



**Рис. 3.** *a* — области локализации электрического заряда в вакансионной нити. Синим цветом обозначены границы областей с плотностью отрицательного заряда  $0.05 e/\text{\AA}^3$ . На вставке показана проекция распределения электрического потенциала на плоскость (111). Красные области соответствуют вакансиям. *b* — области локализации магнитного момента в вакансионной нити. Синим цветом обозначены границы областей с плотностью магнитного момента  $0.03 e/\text{\AA}^3$ . Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

Таким образом, в данном исследовании установлено, что отрицательно заряженные кремниевые вакансии в SiC притягиваются друг к другу в любом из трех направлений  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  (рис. 1), образуя вакансионные нити, которые определяют оптические, электрические и магнитные свойства карбида кремния, содержащего кремниевые вакансии. Природа этого притяжения состоит в том, что при формировании нитей образуются новые растянутые связи C–C, уменьшающие упругую энергию SiC. Обнаружено также, что уменьшение длины растянутых связей C–C при локализации электрона ответственно за отрицательную корреляционную энергию электронов, локализованных на месте вакансий.

#### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ

в ИГМаш РАН (номер учредителя FFNF-2021-0001, регистрационный номер темы 121112500383-9).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] J. Fan, P.K. Chu, *Silicon carbide nanostructures: fabrication, structure, and properties* (Springer, Heidelberg, 2014).
- [2] T. Kimoto, J.A. Cooper, *Fundamentals of silicon carbide technology* (Wiley, Singapore, 2014).
- [3] L. Gordon, A. Janotti, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev. B*, **92**, 045208 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevB.92.045208
- [4] K. Mochizuki, *Vertical GaN and SiC power devices* (Artech House, Norwood, 2018).

- [5] *Wide bandgap semiconductors*, ed. by K. Takahashi, A. Yoshikawa, A. Sandhu (Springer, Berlin, 2007).
- [6] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, *ЖОХ*, **92** (4), 547 (2022). DOI: 10.31857/S0044460X22040023 [S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, *Russ. J. Gen. Chem.*, **92**, 584 (2022). DOI: 10.1134/S1070363222040028].
- [7] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, *Конденсированные среды и межфазные границы*, **24** (4), 407 (2022). DOI: 10.17308/kcmf.2022.24/10549
- [8] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, *Physica B*, **512**, 26 (2017). DOI: 10.1016/j.physb.2017.02.018
- [9] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, *Materials*, **15**, 4653 (2022). DOI: 10.3390/ma15134653
- [10] A.S. Grashchenko, S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, A.V. Redkov, *Catal. Today*, **397-399**, 375 (2022). DOI: 10.1016/j.cattod.2021.08.012
- [11] N. Iwamoto, B.G. Svensson, *Semicond. Semimet.*, **91**, 369 (2015). DOI: 10.1016/bs.semsem.2015.02.001
- [12] M. Bockstedte, A. Mauttausch, O. Pankratov, *Phys. Rev. B*, **68**, 205201 (2003). DOI: 10.1103/PhysRevB.68.205201
- [13] E.M.Y. Lee, A. Yu, J.J. de Pablo, G. Galli, *Nature Commun.*, **12**, 6325 (2021). DOI: 10.1038/s41467-021-26419-0
- [14] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B*, **59**, 1758 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1758
- [15] J.G. Lee, *Computational materials science* (CRS Press, Boca Raton, 2017).
- [16] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, **54**, 11169 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11169
- [17] Г.В. Бенеманская, П.А. Дементьев, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, С.Н. Тимошнев, *Письма в ЖТФ*, **45** (5), 17 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.05.47390.17621 [G.V. Benemanskaya, P.A. Dement'ev, S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, S.N. Timoshnev, *Tech. Phys. Lett.*, **45**, 201 (2019). DOI: 10.1134/S1063785019030039].
- [18] P.W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 953 (1975). DOI: 10.1103/PhysRevLett.34.953
- [19] 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].